

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7614720号
(P7614720)

(45)発行日 令和7年1月16日(2025.1.16)

(24)登録日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(51)国際特許分類	F I
B 2 8 B 1/30 (2006.01)	B 2 8 B 1/30
C 0 4 B 35/653 (2006.01)	C 0 4 B 35/653
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

請求項の数 40 (全27頁)

(21)出願番号	特願2019-220766(P2019-220766)	(73)特許権者	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和1年12月5日(2019.12.5)	(74)代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65)公開番号	特開2020-100141(P2020-100141 A)	(74)代理人	100223941 弁理士 高橋 佳子
(43)公開日	令和2年7月2日(2020.7.2)	(74)代理人	100159695 弁理士 中辻 七朗
審査請求日	令和4年11月30日(2022.11.30)	(74)代理人	100172476 弁理士 富田 一史
(31)優先権主張番号	特願2018-240158(P2018-240158)	(74)代理人	100126974 弁理士 大朋 靖尚
(32)優先日	平成30年12月21日(2018.12.21)	(72)発明者	齋藤 宏 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機材料粉末、および構造体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、Ti₂O₃、TiO、SiO、ZnO、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、インジウムドープ酸化スズ(ITO)、MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cu₂O、CuO、Cr₂O₃、CrO₃、NiO、V₂O₃、VO₂、V₂O₅、V₂O₄、Co₃O₄、CoOからなる群から選ばれる少なくとも一つの酸化物であり、

前記母材を含む粒子群の粒子径の中央値が、前記母材を含む粒子群よりも高い光吸収能を有し前記吸収体で構成される粒子群の粒子径の中央値よりも大きいことを特徴とする無機材料粉末。

【請求項2】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、Ti₂O₃、TiO、SiO、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、インジウムドープ酸化スズ(ITO)、MnO、Mn₂O₃、Mn₃O₄、FeO、Fe₂O₃、Cu₂O、CrO₃、NiO、V₂O₃、VO₂、V₂O₅、V₂O₄、Co₃O₄か

らなる群から選ばれる少なくとも一つの酸化物であることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 3】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 SiO であることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 4】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、 Nd:YAG レーザーまたは Yb ファイバーレーザーのレーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

10

前記吸収体が、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、ホウ化物、ケイ化物から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 5】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 TiC 、 ZrC のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 6】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

20

前記吸収体が、 NbC 、 VC 、 HfC 、 WC 、 Mo_2C 、 TaC 、 WC-TiC 、 WC-TaC 、 WC-TiC-TaC のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 7】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 TiN 、 ZrN のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 8】

30

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 VN 、 NbN 、 TaN 、 Cr_2N 、 HfN のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 9】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 TiB_2 、 ZrB_2 、 LaB_6 のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

40

【請求項 10】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 、 MoB 、 WB 、 HfB_2 のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 11】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前

50

記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 $MoSi_2$ のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 1 2】

レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

前記吸収体が、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 WSi_2 、 $FeSi_2$ 、 $HfSi_2$ のいずれかであることを特徴とする無機材料粉末。

【請求項 1 3】

前記吸収体は、0.5 vol%以上の量で前記無機材料粉末に含有されていることを特徴とする、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 4】

前記吸収体は、10 vol%以下の量で前記無機材料粉末に含有されていることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 5】

前記母材が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 6】

前記母材が、希土類酸化物および複合酸化物の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 7】

前記母材が共晶組成であることを特徴とする請求項 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 8】

前記吸収体が、単独で粒子を構成していることを特徴とする請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 1 9】

前記母材を含む粒子群の粒子径の中央値が、前記母材を含む粒子群よりも高い光吸収能を有し前記吸収体で構成される粒子群の粒子径の中央値の5倍以上であることを特徴とする、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 2 0】

前記吸収体が単独で構成する粒子群の粒子径の中央値が、 $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 2 1】

前記母材を含む粒子群の粒子径の中央値が、 $5\mu m$ 以上かつ $200\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から 2 0 のいずれか一項に記載の無機材料粉末。

【請求項 2 2】

構造体の製造方法であって、

請求項 1 から 2 1 のいずれか一項に記載の無機材料粉末を配置する工程と、

前記無機材料粉末にレーザー光を照射することにより、前記無機材料粉末を焼結、または溶融および凝固させる工程と、

を繰り返し行って構造体を製造することを特徴とする構造体の製造方法。

【請求項 2 3】

構造体の製造方法であって、

無機材料粉末を配置する工程と、

前記無機材料粉末にレーザー光を照射することにより、前記無機材料粉末を焼結、または溶融および凝固させる工程と、

を繰り返し行って構造体を製造し、

前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対

10

20

30

40

50

して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、
前記吸収体が、 SiO であることを特徴とする構造体の製造方法。

【請求項 24】

構造体の製造方法であって、
無機材料粉末を配置する工程と、
前記無機材料粉末にレーザー光を照射することにより、前記無機材料粉末を焼結、または
溶融および凝固させる工程と、
を繰り返し行って構造体を製造し、
前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に対
して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、
前記吸収体が、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、ホウ化物、ケイ化物から選択される少
なくとも一つの化合物であることを特徴とする構造体の製造方法。

10

【請求項 25】

構造体の製造方法であって、
無機材料粉末を配置する工程と、
前記無機材料粉末にレーザー光を照射することにより、前記無機材料粉末を焼結、また
は溶融および凝固させる工程と、
を有し、

前記無機材料粉末は、母材である無機化合物と、前記レーザー光に含まれる波長の光に
対して前記母材よりも高い光吸収能を有する吸収体と、を含み、

20

前記吸収体が、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SiO 、 ZnO 、アンチモンドープ酸化スズ (A
TO)、インジウムドープ酸化スズ (ITO)、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 NiO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 Co_3O_4 、 CoO からなる群から選ばれる少
なくとも一つの酸化物、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、 Si_3N_4 、 AlN 、ホウ化
物、ケイ化物の少なくともいずれかであり、

前記無機材料粉末において、前記母材を含む粒子群の粒子径の中央値が、前記母材を含
む粒子群よりも高い光吸収能を有し前記吸収体で構成される粒子群の粒子径の中央値より
も大きいことを特徴とする構造体の製造方法。

【請求項 26】

前記レーザー光は赤外線であることを特徴とする請求項 22 から 25 のいずれか一項に記
載の構造体の製造方法。

30

【請求項 27】

前記吸収体が前記レーザー光を吸収し発熱し、前記発熱によって前記母材が溶融するこ
とを特徴とする請求項 22 から 26 のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項 28】

前記吸収体は SiO であることを特徴とする請求項 22 から 27 のいずれか一項に記載
の構造体の製造方法。

【請求項 29】

前記吸収体はホウ化物であることを特徴とする請求項 22 から 27 のいずれか一項に記
載の構造体の製造方法。

40

【請求項 30】

前記母材が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の少なくともいずれかを含むことを特徴と
する請求項 22 から 29 のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項 31】

前記無機材料粉末において、前記吸収体が単独で構成する粒子群の粒子径の中央値が、
1 μm 以上 10 μm 以下であることを特徴とする請求項 22 から 30 のいずれか一項に記
載の構造体の製造方法。

【請求項 32】

前記無機材料粉末において、前記母材を含む粒子群の粒子径の中央値が、5 μm 以上か

50

つ200 μm以下であることを特徴とする請求項22から31のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項33】

前記レーザー光の照射により、前記吸収体の少なくとも一部が、前記レーザー光に含まれる波長の光に対する光吸収能が前記吸収体より低い化合物へと変化することを特徴とする請求項22から32のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項34】

前記光吸収能が前記吸収体より低い化合物の光吸収能は、前記吸収体の光吸収能の5/6倍以下であることを特徴とする請求項33に記載の構造体の製造方法。

【請求項35】

前記光吸収能が前記吸収体より低い化合物の光吸収能は、前記吸収体の光吸収能の1/2倍以下であることを特徴とする請求項33に記載の構造体の製造方法。

【請求項36】

前記配置する工程が、前記無機材料粉末を敷き均す工程であることを特徴とする請求項22から35のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項37】

前記配置する工程が、前記無機材料粉末を所定の箇所に噴出させる工程であることを行うことを特徴とする請求項22から35のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項38】

前記レーザー光の照射にはNd:YAGレーザーまたはYbファイバーレーザーを用いることを特徴とする請求項22から37のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項39】

前記構造体は、前記母材に含まれる化合物による共晶組織を有することを特徴とする請求項22から38のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【請求項40】

前記構造体はSiO₂を含むことを特徴とする請求項22から39のいずれか一項に記載の構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機化合物からなる構造体を付加製造技術にて製造する際の原料として好適な無機材料粉末、およびその無機材料粉末を用いた製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、付加製造技術が伸展し、樹脂粉末や金属粉末を原料とする粉末床熔融結合法（powder bed fusion）において、緻密で多様性のある構造体の実現されている。無機化合物を含む粉末を原料とする粉末床熔融結合法において、一般的に金属よりも融点が高い無機化合物を金属と同様に熔融させるためには、相応のエネルギーを投入する必要がある。また、無機化合物を含む粉末にレーザーを照射すると、金属粉末とは異なり無機化合物を含む粉末内で光拡散が生じるため、局所的に熔融することができず、高い造形精度で造形することが難しい。対策として、無機化合物を含む粉末を熔融させずに焼結に留めることで造形精度を確保する手法が用いられたため、緻密な構造体を得ることができなかった。

【0003】

このような状況において、非特許文献1では、Al₂O₃ ZrO₂共晶系を用いることで粉末の融点を下げ、無機化合物を含む粉末で構造体を得る手法が提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【文献】Physics Procedia 5 (2010) 587 - 594

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかし、非特許文献1の構造体の表面には多数の突起物（数百 μm ）が見られ、十分な造形精度は得られていない。さらに、面内方向および積層方向において、レーザー照射部周辺のレーザー照射による造形が完了した箇所が、再度レーザー光を吸収して加工されてしまうため、造形精度に悪影響を与えるという課題もある。

【0006】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、付加製造法、特に粉末床溶融結合法において、無機化合物を含む粉末を溶融させ、高い造形精度を実現するものである。

10

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明の一態様は、レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、吸収体と、を含み、前記吸収体が、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有し、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SiO 、 ZnO 、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、インジウムドープ酸化スズ（ITO）、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 NiO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 Co_3O_4 、 CoO のいずれか一つから選択されることを特徴とする。

20

【0008】

本発明の別の態様は、レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる無機材料粉末であって、前記無機材料粉末が、母材である無機化合物と、吸収体と、を含み、前記吸収体が、前記レーザー光に含まれる波長の光に対して前記母材よりも高い光吸収能を有し、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、 Si_3N_4 、 AlN 、ホウ化物、ケイ化物のいずれか一つから選択されることを特徴とする。

【0009】

本発明のさらに別の態様は、構造体の製造方法であって、工程(i)：上記に記載の無機材料粉末を前記レーザー照射部に配置する工程と、工程(ii)：前記無機材料粉末の所定の箇所に前記レーザー光を照射することにより、前記無機材料粉末を焼結、または溶融および凝固させる工程と、を繰り返し行って構造体を製造することを特徴とする。

30

【発明の効果】**【0010】**

本発明の無機材料粉末を用いれば、レーザー光に対する光吸収能が高い吸収体によってレーザー光の拡散を低減し、造形精度の高い造形を実現することができる。

【図面の簡単な説明】**【0011】**

【図1】吸収体を含有する無機材料粉末と吸収体を含有しない粉末それぞれの温度上昇過程を示す概念図である。

40

【図2】粉末床溶融結合法を用いた造形装置の概略図である。

【図3】クラディング法を用いた造形装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

以下、図面を参照して本発明を実施するための形態を説明する。

【0013】

まず、本発明を実施するための形態の一態様（以下、「本実施形態」と記述する。）における無機材料粉末（以下、単に「粉末」と記述する場合がある。）と、並びにそれを含まれる母材および吸収体について説明する。ただし、母材、および吸収体はいずれも無機化合物からなる。

50

【 0 0 1 4 】

無機材料粉末は、独立した粒と認識できる粒子の集合体であって、複数の化合物からなる。個々の粒子は、複数の粒子が焼結したものであってもよく、非晶質でも結晶質でも構わない。本実施形態において、粉末が複数の化合物からなるとは、1種類の化合物からなる粒子が複数混在している場合、或いは複数種の化合物からなる粒子が1種類、或いは複数混在している場合等を含む。吸収体は、粉末に含まれる他の化合物（ただし、含有率が1000ppm未満の、不純物レベルで含まれる化合物を除く）に比べ、構造体の製造プロセスにおいて照射されるレーザー光に対して相対的に高い光吸収能を有する化合物として規定される。吸収体は、構造体の製造プロセスにおいて照射されるレーザー光に含まれるある波長の光に対して、10%以上の光吸収能を有することが好ましく、光吸収能が40%以上であるとより好ましく、60%以上であるとさらに好ましい。

10

【 0 0 1 5 】

吸収体の光吸収能の計測には、一般的な分光計を用いることができる。試料皿に充填した吸収体の粉末に想定波長（製造プロセスにおいて照射されるレーザー波長および/またはその近傍の波長）を照射し、積分球を用いて反射を計測する。試料の無い場合の反射を参照データとし、その比率から光吸収能を算出することができる。

【 0 0 1 6 】

（無機材料粉末）

本実施形態の無機材料粉末は、複数の化合物を含み、吸収体である化合物を少なくとも1種類含む。具体的には、粉末に含まれる各粒子が1種類の化合物からなっても良いし、一つの粒子が複数の化合物からなっても良い。以下に場合分けをして、順に説明する。

20

【 0 0 1 7 】

まず、無機材料粉末に含まれる個々の粒子が1種類の化合物からなる場合である。無機材料粉末が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Ti_2O_3 （吸収体）の3種類の化合物を含んでいる場合は、例えば Al_2O_3 粒子、 ZrO_2 粒子、 Ti_2O_3 粒子の混合物として無機材料粉末が構成されている状態が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

次に、無機材料粉末に含まれる個々の粒子が複数の化合物で構成されている場合である。無機材料粉末が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Ti_2O_3 （吸収体）の3種類の化合物を含んでいる場合には、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、および Ti_2O_3 からなる粒子で構成されていてもよい。または、無機材料粉末が、 Al_2O_3 および ZrO_2 からなる粒子と Ti_2O_3 からなる粒子で構成されていてもよい。吸収体を他の化合物とともに同一の粒子に含有させる場合は、吸収体が高い光吸収能を示す状態で粒子に含有されることが好ましい。具体的には、吸収体が Ti_2O_3 の場合は Ti_2O_3 の状態を維持しているのが好ましい。すなわち、 Al_2O_3 と Ti_2O_3 からなる粒子を作製する過程で、 Ti_2O_3 がすべて Al_2O_3 と反応して、 Al_2TiO_5 等に変化した状態を生じさせないことが好ましい。

30

【 0 0 1 9 】

吸収体としての化合物は、無機材料粉末に含まれるその他の化合物がどのように含まれていようとも、単独で粒子を構成している状態が特に好ましい。これは、吸収体としての化合物が単独で粒子を構成することで、他の化合物とともに同一の粒子に含まれている状態よりも、相対的に高い光吸収能が得られるからである。また、吸収体が単独で粒子を構成することで、レーザー光が吸収体に到達しやすくなり、吸収体の光吸収能を効率的に利用することができるからである。

40

【 0 0 2 0 】

粉末床溶融結合法においてリコーターを用いて粉末ベッド層を形成する場面や、クラッキング法においてノズルからの粉末噴射をする場面では、無機材料粉末がそれらに適した流動性を有していることが重要となる。従って、本実施形態にかかる無機材料粉末は、流動性指標として40[sec/50g]以下を満たしていることが好ましい。このような流動性を確保するためには、各粒子が球形であることが好ましい。ただし、上記流動性

50

指標を満たすことができれば、粒子が球形である必要はない。

【0021】

吸収体以外の母材を含む化合物を含む個々の粒子の粒子径は、好ましい流動性を実現するという観点から、5 μm 以上かつ吸収体で構成される粒子よりも大きいことが好ましい。より好ましくは、5 μm 以上かつ吸収体で構成される粒子の5倍以上の粒子径である。さらに好ましくは、10 μm 以上かつ吸収体で構成される粒子の5倍以上の粒子径である。また、高い造形精度を得るという観点、および、焼結または溶融のしやすさという観点から、粒子径は200 μm 以下が好ましく、150 μm 以下がより好ましい。以下、吸収体を除く無機材料粉末を構成する吸収体以外の化合物をまとめて母材と呼ぶ。

【0022】

それに対して、吸収体単独で構成される粒子（以下、吸収体粒子と記述する場合がある）の粒子径は、10 μm 以下の範囲で、かつ、母材で構成される粒子の粒子径の1/5以下であることが好ましい。この範囲の吸収体単独で構成される粒子を用いることにより、吸収体がレーザー光を吸収することによって発生した熱が母材に効率的に伝わって、レーザー光が照射された部分の粉末が溶融しやすくなる。無機材料粉末中の吸収体の分散性や、高充填密度の観点から、吸収体単独で構成される粒子の粒子径は、できる限り小さい方が好ましい。一方で、吸収体単独で構成される粒子の粒子径が1 μm 以上であると、レーザー光の照射によって雰囲気中に飛散しにくくなり、無機材料粉末中に吸収体として必要な量を確実に維持することができる。そのため、吸収体単独で構成される粒子の粒子径は、1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上5 μm 未満であることがより好ましい。

【0023】

また、吸収体と母材を含む粒子の粒子径は、好ましい流動性を実現するという観点から、5 μm 以上であることが好ましい。より好ましくは、5 μm 以上かつ粒子中に含まれる吸収体からなる粒子の直径の5倍以上の粒子径を有する。さらに好ましくは、10 μm 以上かつ粒子中にある吸収体からなる粒子の直径の5倍以上の粒子径を有する。また、高い造形精度を得るという観点、および焼結または溶融のしやすさという観点から、吸収体と母材を含む粒子の粒子径は200 μm 以下が好ましく、150 μm 以下がより好ましい。

【0024】

吸収体と母材を含む粒子の粒子径において、吸収体からなる粒子の直径の算出方法は、走査電子顕微鏡（SEM）などによって吸収体からなる粒子の面積を計測し、前記面積の円相当径を算出することで得る。複数（100以上）の吸収体からなる粒子を計測して、その中央値を吸収体からなる粒子の直径とする。

【0025】

なお、本実施形態における粒子径（particle size）とは、個々の粒子の円相当径（Heywood径）を指す。無機材料粉末に含まれる粒子の粒子径とは、個々の粒子単独のものではなく、同一の組成を有している粒子群の中央値であり、粒子径として示したサイズ以外の粒子が粉末に含まれていないことを意味するものではない。また、粒子径の算出方法は、単結晶状態の粒子に対してだけでなく、多結晶状態や、凝集状態の個々の粒子にも適用される。

【0026】

本実施形態の無機材料粉末は、樹脂バインダーを含有していないことが好ましい。樹脂バインダーは、粉末に含まれる他の化合物に比べて融点が著しく低いため、レーザー光の照射によって爆発的に焼失して造形領域に空孔や欠陥を内在させる原因となる可能性があるからである。

【0027】

さらに、粉末が昇華性を有する炭素単体を含有していると、炭素が酸素と結合して気体となって抜けてしまい、炭素単体が占めていた体積が空孔となるおそれがある。さらに、炭素単体は、レーザー光の照射によって昇華して急激にガス化し、造形に悪影響を与える恐れがある。具体的には、急激なガス化によって無機材料の溶融/凝固部に応力が加わり

10

20

30

40

50

、凝固部が変形して造形されてしまう恐れがある。従って、粉末が含有する炭素単体の量は少ないほうが好ましく、粉末に含まれる複数の化合物の金属元素に対してモル比で1000ppm以下であることが特に好ましい。

【0028】

本実施形態にかかる無機材料粉末は、結晶あるいは非晶質状態であるか、それらの混合物であるかなどを一切問わない。また、粉末と造形された構造体との間で組成を完全に一致させる必要はなく、特に酸化状態や窒化状態などの違いがあってもよい。

【0029】

(吸収体)

吸収体は、無機材料粉末を含む母材に比べて、造形に使用される波長の光に対して相対的に高い光吸収能を有する。従って、本実施形態にかかる粉末を構造体の造形に用いると、粉末に含まれる吸収体がレーザー光を吸収し発熱する。その熱量によってレーザー光が照射された部分の母材の焼結または溶融が生じ、構造体が造形される。

【0030】

また、本実施形態の吸収体に対して、母材としての化合物には金属酸化物が含まれていることが望ましい。

【0031】

構造体の造形の際、吸収体の一部は、雰囲気中の気体や粉末に含まれる他の化合物との結合、或いは酸素が一部離脱して還元され、粉末状態の時とは異なる化合物へ変化して構造体の中に取り込まれる。吸収体としての化合物が酸化あるいは還元されると、レーザー光と相互作用する電子の数が減少し、光吸収能が低下する。そのため、レーザー光の照射によって造形された領域は、レーザー光が照射される前よりも、レーザー光に対する光吸収能が低くなる。

【0032】

ここで、本実施形態にかかる粉末に含まれる吸収体の作用効果について詳述する。

【0033】

吸収体の第一の作用効果は、製造時に使用されるレーザー光を効率よく吸収し、吸収体自身が高温になることによって、レーザー光の焦点サイズ相当の領域内に存在する他の化合物を含む粒子に熱を伝えて温度上昇をもたらすことである。これにより、効果的にレーザー光の焦点サイズ相当の局所加熱を実現することができ、造形領域(レーザー光を照射した領域)と非造形領域(レーザー光を照射していない領域)との界面部の明瞭化が図られ、造形精度を向上させることができる。

【0034】

吸収体の第二の作用効果は、レーザー光の照射による造形が完了した領域では、組成変化により吸収体の光吸収能が低下しているため、すでにレーザー光の照射による造形が完了した領域が、レーザー光を再吸収して変質することが抑制されることである。そのため、レーザー光を照射した粉末領域と同一の粉末層に隣接する、または粉末層の積層方向に隣接する、すでに造形が完了した領域に対するレーザー光の影響が抑えられ、レーザー光の照射条件などのプロセスマージンを広く取ることができる。その結果、照射条件の変動による造形精度への影響を低減することができる。

【0035】

このように、本実施形態にかかる粉末を用い、レーザー光の選択照射により造形を行うと、上述した第一の作用効果および第二の作用効果が得られ、精度の高い造形を実現することができる。これらの作用効果を図1に示す概念図を参照して説明する。

【0036】

図1において、横軸はレーザー光の照射時間、縦軸はレーザー光を照射した領域の温度である。ラインAは吸収体を含まない粉末の昇温、ラインBは吸収体を含む本実施形態の無機材料粉末の昇温を概念化したものである。吸収体を含まない粉末は、吸収体を含まないことを除いて本実施形態の無機材料粉末と同一である。あくまで図1は概念を説明する図であり、昇温過程は図示される線形的なものに制約を受けない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

ライン A で示されるように、吸収体を含まない粉末はレーザー光照射により温度上昇が始まる。一方、本実施形態の無機材料粉末は、ライン B で示されるように、レーザー光を照射すると、吸収体の光吸収効果により速やかに温度上昇が始まる。やがて吸収体の組成が変化することにより吸収能が低下すると、吸収体を含まない粉末の昇温を示すライン A と同じ傾きを示す。すなわち、同じの昇温速度となる。

【 0 0 3 8 】

ライン A の特性を示す吸収体を含まない粉末は、光吸収能が低いためレーザー光の散乱が生じ、局所加熱が実現できない。それ故に、加熱効率が悪く、レーザー光が照射された領域の粉末を、溶融あるいは焼結に必要な温度まで昇温させるには、単位体積当たりの投入エネルギーを高くする必要がある。そのため、レーザー光が照射された領域内で焼結、または溶融および凝固した部分とその周辺の粉末との温度差が明確でなく、レーザー光が照射された領域の周囲に、広い幅で低密度の焼結部が生じてしまう。このように、隣接する非造形部分（レーザー光非照射部分）の粉末にまで広く加熱され、空間的な造形精度が得られない。

【 0 0 3 9 】

一方、ライン B の特性を示す本実施形態の無機材料粉末は、加熱効率が良く、局所加熱が実現できる。従って、レーザー光が照射された領域と、隣接領域との温度差を十分に確保でき、焼結、または溶融および凝固した部分の近傍の粉末には、幅の狭い焼結部が生じるのみで、良好な造形精度が得られる。さらに、レーザー光照射による造形が完了した部分は、光吸収能が低下して吸収体を含まない粉末と同様の特性を示す。従って、プロセス条件の変動によりすでに造形が完了した領域にレーザー光が照射されてしまったとしても、温度上昇は相対的に小さく、その影響をほとんど受けない。なお、レーザー光が照射されている領域とレーザー光が照射された領域とは、両領域間での熱伝導による融着で結合されるため、先に造形した領域と後から造形した領域との間の接続や境界部の強度に問題は生じない。こうして、ライン B で示される特性を有する本実施形態の無機材料粉末を用いた造形では、前述の二つの作用効果を得ることができる。

【 0 0 4 0 】

以下、各種吸収体について詳しく説明する。

【 0 0 4 1 】

吸収体として好適な化合物は、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SiO 、 ZnO 、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、インジウムドープ酸化スズ（ITO）、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 NiO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 Co_3O_4 、 CoO などの金属酸化物である。また、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、 Si_3N_4 、 AlN 、ホウ化物、ケイ化物も好ましい。これらの中から、粉末に含まれる他の化合物との親和性が高い化合物を1種または複数を吸収体として選択するとよい。

【 0 0 4 2 】

（吸収体としての金属酸化物）

多くの金属酸化物は赤外線的光吸収能が低いが、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SiO 、 ZnO 、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、インジウムドープ酸化スズ（ITO）、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 NiO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 Co_3O_4 、 CoO は、赤外線的光吸収能が高いため、吸収体として好適である。

【 0 0 4 3 】

これらの化合物は、レーザー光を吸収して金属元素がより安定な状態の価数に変化し、レーザー光に対する光吸収能が相対的に低い金属酸化物となる。例えば、 Ti_2O_3 は、レーザー光を吸収してTiが3価から4価に変化し、準安定状態の Ti_2O_3 からより安定状態の TiO_2 へと変化し、レーザー光に対する光吸収能が低下する。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

粉末が母材として金属酸化物を含む場合、吸収体として金属酸化物を用いると、母材に含まれる酸化物が還元されにくく、得られた構造体に酸素欠損に起因する特性劣化が生じにくいので望ましい。また、吸収体としての金属酸化物は、レーザー光の照射による組成変化によって発生するガスの量が少ないため、無機材料粉末への添加量を増やして、無機材料粉末全体としての光吸収能を高めることが可能である。

【0045】

吸収体を含む粒子は、単一の化合物ではなく他の酸化物を含んでいてもよい。例えば、吸収体としてSiOを含む粒子が安定状態のSiO₂を含んでいても、SiOは吸収体として作用する。SiOを含む吸収体の酸素量は不活性ガス融解法を用いて測定することができる。また、SiO₂を含むSiOを含む吸収体は、SiOとSiO₂それぞれのX線回折のピーク比からその割合を算出することもできる。このような算出法は、2種類の化合物の混合物に限らず、3種類以上の混合物にも適用することができる。ただし、高い吸収効率を得るためには、吸収体としての金属酸化物の場合、吸収体の主成分(50モル%以上)が、SiO、Ti₂O₃、TiO、ZnO、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、インジウムドープ酸化スズ(ITO)、MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cu₂O、CuO、Cr₂O₃、CrO₃、NiO、V₂O₃、VO₂、V₂O₅、V₂O₄、Co₃O₄、CoOから選択されることが好ましい。

【0046】

(吸収体としての遷移金属炭化物)

遷移金属はd軌道またはf軌道が閉殻になっていないため、遷移金属炭化物はレーザー光と相互作用を持ちやすい。そのため、遷移金属炭化物は、レーザー光の光吸収能が高く、無機材料粉末内の光拡散を抑えることができるとともに、レーザー光の吸収によって発生した多くの熱を母材に伝え、少ない投入熱量で局所的な溶融が可能となる。即ち、製造プロセスにおいて、レーザー光の照射が低出力や高速スキャンで行われても、精密な構造体を造形することができる。また、レーザー光の光吸収能が高いため、少ない添加量であっても、吸収体として十分に機能する。

【0047】

さらに、吸収体としての遷移金属炭化物は、一部が酸化によって一酸化炭素や二酸化炭素などの気体へと変化する。しかし、炭素単体とは異なり、遷移金属炭化物は昇華性を有さないため、緩やかな反応で気化する。そのため、造形不良が生じにくく吸収体として好適である。なお、母材の一部がレーザー照射による炭化され、生じた炭化物が構造体に含まれても良い。

【0048】

吸収体として好適な遷移金属炭化物として、TiC、ZrC、NbC、VC、HfC、WC、Mo₂C、TaC、WC-TiC、WC-TaC、WC-TiC-TaCが挙げられる。

【0049】

(吸収体としての遷移金属窒化物、および吸収体としてのSi₃N₄またはAlN)

遷移金属はd軌道またはf軌道が閉殻になっていないため、遷移金属窒化物はレーザー光と相互作用を持ちやすい。そのため、遷移金属窒化物は、レーザー光の光吸収能が高く、粉末内の光拡散を抑えることができるとともに、レーザー光の吸収によって発生した多くの熱を母材に伝達し、少ない投入熱量で局所的な溶融が可能となる。即ち、製造プロセスにおいて、レーザー光の照射が低出力や高速スキャンで行われても、精密な構造体を造形することができる。また、レーザー光の光吸収能が高いため、少ない添加量であっても、吸収体として十分に機能する。さらに、遷移金属窒化物は、融点が高いため、母材が熔融するまで吸収体としての形状を維持でき、吸収体として機能するため、好ましい。

【0050】

吸収体として好適な遷移金属窒化物としては、TiN、ZrN、VN、NbN、TaN、Cr₂N、HfNが挙げられる。

【0051】

10

20

30

40

50

吸収体としての Si_3N_4 は、レーザー光を吸収して雰囲気中の酸素や母材と反応し、生じた酸化物が構造体に取り込まれるので望ましい。 AlN は、レーザー光を吸収して雰囲気中の酸素や母材と反応し、生じたアルミナが構造体に取り込まれるので好ましい。

【0052】

なお、遷移金属窒化物、 Si_3N_4 、および AlN のいずれも、窒素元素の一部が雰囲気中の酸素と結合して窒素酸化物などの気体へと変化しうる。しかし、遷移金属窒化物、 Si_3N_4 、および AlN のいずれも昇華性を有さないため、気体へと変化するとしても、緩やかな反応となり、造形不良が生じにくい。なお、母材の一部がレーザー照射過程で窒化され、生じた酸窒化物および/または窒化物が構造体に含まれても良い。

【0053】

(吸収体としてのケイ化物)

ケイ化物は、バンドギャップが狭く金属に近い特性を有しているため光吸収能が高く、吸収体として好適である。さらに、ケイ化物は、他の成分と結合してガス化する成分を含んでいないため、レーザー光の照射によって発生するガスがほとんどない。従って、レーザー光を吸収して雰囲気中の酸素や母材と反応し、生じた酸化物は構造体に取り込まれるので、造形不良が生じにくく好ましい。

【0054】

吸収体として好適なケイ化物として、 TiSi_2 、 ZrSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 FeSi_2 、 HfSi_2 が挙げられる。なお、ケイ化物とは、金属とケイ素からなる物質のことを指しており、前述の SiC 、 Si_3N_4 はケイ化物には含まれない。

【0055】

(吸収体としてのホウ化物)

ホウ化物は、他の成分と結合してガス化する成分が含まれていないため、レーザー光の照射によって発生するガスがほとんどない。そのため、レーザー光を吸収して雰囲気中の酸素や母材との反応により酸化物を生じる。さらに、生じた酸化物が溶融し、構造体に取り込まれるので、造形不良が生じにくく好ましい。

【0056】

また、非晶質の構造体や導電性の構造体を得る目的の場合、吸収体としてホウ化物を用いることが好ましい。吸収体として好適なホウ化物として、 TiB_2 、 ZrB_2 、 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 、 MoB 、 WB 、 LaB_6 、 HfB_2 が挙げられる。

【0057】

(吸収体の構成)

本実施形態の粉末に含まれる吸収体の構成元素比は、SEM-EDX、TEM-EDX、電子線回折、X線回折、ICP-AES、ICP-MS、蛍光X線分析、不活性ガス融解法などを組み合わせることで特定することができる。なお、SEM-EDXは走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光、TEM-EDXは透過電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光、ICP-AESは誘導結合プラズマ発光分析、ICP-MSは誘導結合プラズマ質量分析のことである。

【0058】

本実施形態における吸収体は、表記した化学量論比近傍の組成であることが好ましいが、金属元素で規格化した化学量論比から $\pm 30\%$ 以内の構成元素比の誤差は許容される。例えば、吸収体が SiO の場合、吸収体の構成元素比が $\text{Si}:\text{O} = 1:1.30$ であっても本実施形態に含まれる。十分な光吸収能を得るという観点において、より好ましい構成元素比は、化学量論比からのずれが $\pm 20\%$ 以内である。

【0059】

十分な造形精度を得るためには、レーザー光の照射前の吸収体の光吸収能が、レーザー光の照射後に組成変化した吸収体の光吸収能に対して1.2倍以上の差があることが好ましく、2倍以上の差があることが好ましい。即ち、吸収体にレーザー光を照射することにより、光吸収能がレーザー光の照射前の5/6倍以下に低下することが好ましく、1/2

10

20

30

40

50

倍以下に低下することがより好ましい。レーザー光の照射条件は、吸収体の光吸収能に合わせて設定されるため、レーザー光の照射前の5/6倍以下に光吸収能が低下すれば、造形が完了した領域に同じ照射条件でレーザー光が照射されても、造形精度が悪化するほどの影響を受けることはない。

【0060】

吸収体にレーザー光を照射する前の光吸収能は50%以上、レーザー光を照射した後に組成変化した吸収体の光吸収能は40%以下であることが好ましい。さらに、レーザー光の照射前の光吸収能が60%以上、レーザー光の照射後に組成変化した吸収体の光吸収能が20%以下であることがより好ましい。組成変化した吸収体は、構造体の少なくとも一部を構成する化合物となる。構造体を構成する化合物の粉末を試料皿に充填し、一般的な分光計にて、想定波長を照射して、積分球を用いて反射を計測することで、反射成分以外を吸収成分として光吸収能とできる。ここで、想定波長とは、製造プロセスにおいて照射されるレーザー波長および/またはその近傍の波長をいう。なお、光吸収能を測定する粉末は、構造体と同等の化合物であればよく、構造体から抽出したものである必要はない。

10

【0061】

なお、ここでいう「吸収体の光吸収能」とは、吸収体単独の光吸収能である。

【0062】

このような光吸収能の低下によって、レーザー光の照射によって一度焼結、または溶融および凝固した部分はその後にレーザー光が照射されても影響を受けにくくなり、凝固した部分の形状が維持される。これにより、設計通りの精密な三次元構造体が造形されやすくなる。

20

【0063】

吸収体の単独で構成される粒子は、レーザー光の焦点サイズ内に少なくとも1つ以上含まれている必要がある。レーザー光の焦点サイズが直径10 μ mである時、レーザー光による溶融領域は直径10 μ mの半球とみなせる。このとき、溶融領域に直径1 μ mの吸収体単独で構成される粒子が1つ存在すると、溶融領域に占める吸収体単独で構成される粒子の存在比は約0.5vol%である。従って無機材料粉末中における、吸収体の含有量は、0.5vol%以上であることが好ましい。なお、吸収体と母材を含む粒子において、粒子中の吸収体からなる粒子の直径が1 μ mの場合も同様に考えることができる。

【0064】

一方で、優れた造形精度を得る目的においては、無機材料粉末中における吸収体の含有量は、10vol%以下であることが好ましい。吸収体を無機材料粉末に多量に添加すると、造形精度が低下してしまう場合があるためである。これは、レーザー光を照射した部分の温度が急激に上昇し、溶融した材料が周囲に飛散してしまうためと考えられる。特に、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物またはSi₃N₄またはAlNを吸収体として用いる場合は、吸収体としての金属酸化物に比べてレーザー光の光吸収能が高いため、少ない光照射で局所的な溶融が可能となる。即ち、吸収体は、無機材料粉末中に0.5vol%以上10vol%以下という少ない添加量で含まれているにもかかわらず、吸収体としての機能を十分に発揮することができる。

30

【0065】

例えば、直径が1 μ mである吸収体粒子が、粉末に0.5vol%含まれており、製造プロセスにおいて形成される粉末層の重装嵩密度が真密度の50%である場合を考える。レーザー光の焦点サイズが10 μ mである場合、直径が1 μ mの吸収体粒子が粉末に0.5vol%含まれている状態は、上記のように加熱される領域(焦点サイズを直径とする半球の体積)内に、吸収体粒子が確率的に1つ含まれる状態に相当する。照射するレーザー光の焦点サイズが100 μ mである場合には、直径が10 μ mの吸収体粒子が、粉末に0.5vol%含まれている状態が、加熱する領域内に粒子が1つ含まれる状態に相当する。このように、照射するレーザー光が照射される領域に吸収体粒子が少なくとも1つ含まれる状態であれば、吸収体が赤外線を吸収し発熱する効果が得られる。つまり、製造プロセスにおいて粉末に照射するレーザー光の焦点サイズに応じ、吸収体の粒子径を選択す

40

50

ることが重要となる。なお、吸収体と母材を含む粒子において、粒子中の吸収体からなる粒子の直径が $1\ \mu\text{m}$ または $10\ \mu\text{m}$ である場合も上記と同様に考えることができる。

【0066】

熱均一性の観点からは、レーザー光の焦点サイズ内に吸収体粒子が確率的に2つ以上含まれる状態がより好ましい。無機材料粉末に含まれた状態における複数の吸収体粒子の間隔は確率的に $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、このような状況が実現できるように、レーザー光の焦点サイズを調整することも好ましい。造形精度の観点で、レーザー光の焦点サイズは $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましいことを考慮すると、前述したように、吸収体粒子の粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。照射するレーザー光の焦点サイズは、所望の造形精度に応じて決めればよく、要求される造形精度によっては $100\ \mu\text{m}$ 以上であっても良い。その場合、レーザー光の焦点サイズ内に吸収体粒子が2つ以上含まれる状態であれば、 $10\ \mu\text{m}$ より大きくとも良い。なお、吸収体と母材を含む粒子においても、粒子中の吸収体からなる粒子の直径を同様に考えることができる。

10

【0067】

金属酸化物以外の吸収体を吸収体として用いる場合、吸収体の表面に変質層を設けることで、光吸収能を調整することができる。変質層としては、金属酸化物層が好適である。遷移金属炭化物や遷移金属窒化物など、光吸収能がきわめて高い吸収体を用いると、粉末に入射したレーザー光が、レーザー光が照射された領域に近い側に存在する吸収体に強く吸収される。そのため、レーザー光が照射された領域から離れた位置の吸収体には吸収されにくくなる場合がある。その結果、粉末に入射したレーザー光を、粉末層内を一様に透過、あるいは拡散させること困難となる。そのような場合は、吸収体の表面に変質層を設けて光吸収能を調整するのも好ましい。

20

【0068】

(母材)

母材は、吸収体以外の、粉末の主成分をなす化合物であり、構造体の強度等の特性に大きく関与するため、用途に応じて適宜選択される。従って、母材として、構造体に求められる特性を達成するために必要な化合物を1種あるいは複数種選定し、製造に用いられるレーザー光の波長に対する母材の光吸収能に応じて、吸収体としての化合物を選択するとよい。製造する構造体に、特定の特性が求められない場合は、先に構造体の製造時に用いられるレーザー光の波長に適した吸収体の組成を選定し、相対的にレーザー光の波吸収効果が低い金属酸化物を、母材となる化合物として選択するのも好ましい。

30

【0069】

母材は、共晶をなす化合物を、共晶組成を成す比率で含有していることが好ましい。共晶組成とは、共晶状態図で示される共晶点における組成であるが、レーザー光を用いる製造プロセスは、非常に高速に加熱状態と冷却状態が繰り返されるため、共晶点からずれた組成であっても共晶組織が形成される。そのため、本実施形態における共晶組成は、共晶組織が形成される組成範囲と定義したほうが好ましく、共晶状態図で言うところの共晶組成に対して $\pm 10\text{mol}\%$ の範囲が含まれる。

【0070】

母材に適した無機材料としては、酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化ジルコニウム(ZrO_2) (安定化・部分安定化)を使用することができる。さらに、二酸化シリコン(SiO_2)を使用することもできる。さらに、コーズライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、ジルコン($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、酸化イットリウム、チタン酸アルミニウム等の無機材料も好適である。また、これらの中から選択した複数の化合物を混合して母材として用いることもできる。

40

【0071】

本実施形態の無機材料粉末は、複数の化合物からなり、少なくとも1成分の吸収体と、母材として酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、および二酸化シリコンからなる群から選ばれる少なくとも1成分を含むことが好ましい。さらに、共晶を成すと、構造体に微細

50

構造が発現して高い強度を実現し、製造プロセスにおいて母材の低融点化といった効果が得られる。そのため、本実施形態の粉末は、母材として酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、および二酸化シリコンからなる群から選ばれる少なくとも2成分を含むことが、さらに好ましい。母材は、共晶組成を成す比率のみならず、質量比 $Al_2O_3 : ZrO_2$ が85 : 15である母材や、 $Al_2O_3 : ZrO_2$ が70 : 30である母材などを用いることも可能である。

【0072】

共晶をなす母材として酸化アルミニウムを含んでいる場合、酸化アルミニウムの他に、酸化アルミニウムと希土類酸化物との複合酸化物からなる粒子を含むことが好ましい。例として、酸化アルミニウム(Al_2O_3)粒子と酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)の複合酸化物からなる粒子を含む粉末、酸化アルミニウム粒子と、酸化ガドリニウムと酸化アルミニウムとの複合酸化物($GdAlO_3$)からなる粒子とを含む粉末が挙げられる。複合酸化物の添加による効果は、これら2成分の共晶系のみならず、3成分以上の共晶系においても同様に得られる。

10

【0073】

二酸化シリコン(SiO_2)は、非晶質・結晶質問わず母材として好ましい。二酸化シリコンは、吸収体との2種の化合物を含む粉末として用いるだけでなく、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等とともに、3成分または4成分を含む粉末として用いることも好ましい。

【0074】

20

(構造体の製造方法)

本実施形態の無機材料粉末は、造形する構造体の三次元データに基づいて生成されたスライスデータに従って無機材料粉末にレーザー光を照射して造形する付加製造法に好適に用いられる。具体的には、粉末床溶融結合法やクラディング法を用いた製造方法において使用される。その製造プロセスは、下記の工程(i)と工程(ii)とを繰り返し行うことにより、構造体の製造を行う。

工程(i) 無機材料粉末をレーザー光照射部に配置する工程

工程(ii) 無機材料粉末にレーザー光を照射し、無機材料粉末を焼結、または溶融および凝固させる工程

【0075】

30

本実施形態における「焼結、または溶融および凝固」という表現は、粉末が一切溶融していない場合を焼結、粉末の溶け残りが無い場合を溶融という一義的なものではない。粉末どうしが結合している程度の焼結状態から、一部に未焼結部分を含む状態、粉末を取り囲むように溶融物が存在している液相焼結、さらに一部溶け残りの粉末が存在している溶融状態を含む。

【0076】

また、本実施形態の製造方法においては、必要に応じて、レーザー光の照射の後に、熱処理を行うことも好ましい。この場合、加熱手段に制限はなく、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、赤外線ランプ方式、レーザー方式、電子線方式など目的に応じて選択、利用することが可能である。熱処理は、構造体の緻密さや強度の向上などを目的として、構造体の結晶粒径の調整にも適している。また、熱処理に際し、釉薬として有機材料、無機材料問わず、含浸や塗布などを行うことも好ましい。

40

【0077】

粉末床溶融結合法を用いて造形する場合は、工程(i)と(ii)は、本実施形態の粉末を所定の厚さに敷き均した後に、レーザー光を照射することで行われる。クラディング法を用いて造形する場合は、工程(i)と(ii)は、本実施形態の粉末を所定の箇所に噴出させ、レーザー光を前記所定の箇所に照射することで行われる。

【0078】

造形に使用するレーザー光の波長には制限はないが、レンズやファイバーにおいて直径 $10\mu m \sim 2mm$ など所望の焦点サイズに調整したものをを用いることが好ましい。焦点サ

50

イズは、造形精度に影響するパラメータの一つであり、 $100\ \mu\text{m}$ ($0.1\ \text{mm}$) の造形精度を満たすためには、状況によるが、線幅が同程度であることが好ましく、直径 $100\ \mu\text{m}$ 以下の焦点サイズであることが好ましい。なお、レーザー光の照射は連続であるかパルス状であるかは問わない。レーザー光としては、例えば Nd:YAG レーザー、Yb ファ이버レーザー等の波長が $1000\ \text{nm}$ 近傍のレーザーを用いることができる。

【0079】

粉末床溶融結合法について、図2を参照して説明する。この方式に使用する装置は、粉末升11、造形ステージ部12、リコーター部13、スキャナ部14、レーザー光の光源15等を備えている。動作としては、粉末升11と造形ステージ部12が適宜上下しながらリコーター部13で粉末を操作し、想定している構造体よりも広い領域に粉末を所定の膜厚で敷き均す。さらに構造体の一断面形状を、レーザー光の光源15から発生したレーザー光とスキャナ部14により粉末層に直接描画を施す。描画された領域は焼結または溶融して凝固が生じ、この繰り返しで構造体の断面が積層された構造体が造形される。

10

【0080】

クラディング方式について、図3を用いて説明する。クラディング方式は、クラディングノズル21にある複数の粉末供給孔22から粉末を噴出させ、それら粉末が焦点を結ぶ領域にレーザー光23を照射して、所望の場所に構造体を逐次造形していく手法であり、曲面等への造形も可能な点が特徴である。

【0081】

また、製造プロセスにおいて、雰囲気制御してもよい。製造プロセスにおいて、大気雰囲気のみならず、窒素やその他の希ガスを含む不活性な雰囲気、水素を含有する雰囲気および減圧された雰囲気といった無機材料粉末に含まれる化合物が還元しやすい雰囲気、または酸素雰囲気とすることも好ましい。このような雰囲気制御を行うことにより、化学両論比から酸化ないし還元された状態の化合物を含む粉末を構造体の造形に用いることが可能となる。

20

【0082】

上述したような本実施形態の製造プロセスにおいて、本実施形態にかかる粉末を用いることにより、安定化した造形が可能で、かつ、造形精度が確保された構造体を得ることができる。

【0083】

本実施形態にかかる無機材料粉末によって製造される構造体は、結晶状態の無機材料であるものに限定されるものではない。所望の物性値が得られれば、一部または過半がアモルファス状態であってもよい。また、上記製造プロセスにより、無機材料粉末が還元されて金属状態に近い領域等を含む構造体が製造されてもよい。

30

【実施例】

【0084】

本実施形態にかかる無機材料粉末の具体例を示す。

【0085】

酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) からなる母材に種々の吸収体を添加した粉末1から63について、達成することができる造形速度を調べ、実施例1から63とした。比較例1として、吸収体を添加しない粉末78の造形速度についても調べた。 Al_2O_3 は $20\ \mu\text{m}$ 、 Gd_2O_3 は $25\ \mu\text{m}$ の平均粒子径の略球形の粉を用いた。粉末1から61の吸収体には $5\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒子径の粒子を用いた。粉末62および63の吸収体には $20\ \mu\text{m}$ の平均粒子径の粉を用いた。体積組成算出には、真密度として Al_2O_3 : $3.95\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 Gd_2O_3 : $7.40\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 Ti_2O_3 : $4.49\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 TiO : $4.95\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 SiO : $2.18\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $\text{ZnO}(\text{Ga doped})$: $5.50\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 ITO : $7.14\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 ATO : $6.60\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 TiN : $5.43\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 ZrN : $7.35\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 Si_3N_4 : $3.17\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 TiC : $4.93\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 ZrC : $6.73\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 TiSi_2 : $4.04\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、

40

50

ZrSi₂: 4.86 [g/cm³], MoSi₂: 6.24 [g/cm³], TiB₂: 4.53 [g/cm³], ZrB₂: 6.09 [g/cm³], LaB₆: 4.72 [g/cm³], AlN: 3.26 [g/cm³]を用いた。この真密度が多少異なる値であったとしても、本実施形態の本質には影響しない。

【0086】

これらの化合物を含む粉末をAl₂O₃基材上に1層あたり厚み約20 μmに敷き均してから、Ybファイバーレーザー光の照射を行い、20層積層した状態の比較を行った。レーザー光は、焦点サイズを100 μm、レーザーパワーを30 Wに固定した。そして、レーザー照射速度を、100、200、300、400、500、600、700、1000 mm/secと変化させ、それぞれの条件ごとに長さ4.5 mmのラインを500 μmピッチで10本ずつ描画した。ラインの造形不良が2本以下となる上限の照射速度をライン溶融最高速度とした。ライン溶融最高速度は、ライン状に溶融することのできる閾値速度に相当するもので、実際の製造プロセスにおいては、ライン溶融最高速度よりも遅い照射速度でレーザー光が照射される。なお、レーザー光をライン照射した領域に、焼結、または溶融および凝固領域が連続したライン状に形成されない場合を造形不良と判断した。結果を表1および表2に示す。なお、1層あたり厚み約20 μmであるため、無機材料粉末中には1層の厚さ以上の粒子が含まれるが、これらは積層の初期には敷き均す際に取り除かれ、また、複数回積層した後には積層部分に埋没される。

【0087】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	粉末名	吸収体以外の組成物		吸収体		到達造形速度 [mm/sec]
		Al ₂ O ₃ [vol%]	Gd ₂ O ₃ [vol%]	種類	[vol%]	
実施例 1	粉末 1	64.40	32.73	Ti ₂ O ₃	2.87	600
実施例 2	粉末 2	64.40	32.73	TiO	2.87	400
実施例 3	粉末 3	64.40	32.73	SiO	2.87	400
実施例 4	粉末 4	64.40	32.73	ZnO(Ga doped)	2.87	300
実施例 5	粉末 5	64.40	32.73	ITO	2.87	500
実施例 6	粉末 6	64.40	32.73	ATO	2.87	400
実施例 7	粉末 7	64.40	32.73	TiN	2.87	1000
実施例 8	粉末 8	64.40	32.73	ZrN	2.87	1000
実施例 9	粉末 9	64.40	32.73	Si ₃ N ₄	2.87	500
実施例 1 0	粉末 1 0	64.40	32.73	TiC	2.87	1000
実施例 1 1	粉末 1 1	64.40	32.73	ZrC	2.87	1000
実施例 1 2	粉末 1 2	64.40	32.73	TiSi ₂	2.87	1000
実施例 1 3	粉末 1 3	64.40	32.73	ZrSi ₂	2.87	1000
実施例 1 4	粉末 1 4	64.40	32.73	MoSi ₂	2.87	700
実施例 1 5	粉末 1 5	64.40	32.73	TiB ₂	2.87	600
実施例 1 6	粉末 1 6	64.40	32.73	ZrB ₂	2.87	700
実施例 1 7	粉末 1 7	64.40	32.73	LaB ₆	2.87	1000
実施例 1 8	粉末 1 8	64.40	32.73	AlN	2.87	400
実施例 1 9	粉末 1 9	64.40	35.10	Ti ₂ O ₃	0.50	400
実施例 2 0	粉末 2 0	59.67	30.33	Ti ₂ O ₃	10.00	700
実施例 2 1	粉末 2 1	64.40	34.60	TiO	1.00	300
実施例 2 2	粉末 2 2	59.67	30.33	TiO	10.00	600
実施例 2 3	粉末 2 3	64.40	34.60	SiO	1.00	300
実施例 2 4	粉末 2 4	59.67	30.33	SiO	10.00	600
実施例 2 5	粉末 2 5	64.40	34.38	ZnO(Ga doped)	1.22	300
実施例 2 6	粉末 2 6	59.67	30.33	ZnO(Ga doped)	10.00	500
実施例 2 7	粉末 2 7	64.40	34.80	ITO	0.80	400
実施例 2 8	粉末 2 8	59.67	30.33	ITO	10.00	700
実施例 2 9	粉末 2 9	64.40	34.60	ATO	1.00	300
実施例 3 0	粉末 3 0	59.67	30.33	ATO	10.00	600

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

50

【表 2】

表 2

	粉末名	吸収体以外の組成物		吸収体		到達造形速度 [mm/sec]
		Al ₂ O ₃ [vol%]	Gd ₂ O ₃ [vol%]	種類	[vol%]	
実施例 3 1	粉末 3 1	64.40	35.10	TiN	0.50	700
実施例 3 2	粉末 3 2	64.40	34.60	TiN	1.00	1000
実施例 3 3	粉末 3 3	59.67	30.33	TiN	10.00	1000
実施例 3 4	粉末 3 4	64.40	35.10	ZrN	0.50	700
実施例 3 5	粉末 3 5	64.40	34.60	ZrN	1.00	1000
実施例 3 6	粉末 3 6	59.67	30.33	ZrN	10.00	1000
実施例 3 7	粉末 3 7	64.40	34.60	Si ₃ N ₄	1.00	400
実施例 3 8	粉末 3 8	59.67	31.33	Si ₃ N ₄	9.00	500
実施例 3 9	粉末 3 9	64.40	35.10	TiC	0.50	1000
実施例 4 0	粉末 4 0	64.40	34.60	TiC	1.00	1000
実施例 4 1	粉末 4 1	59.67	30.33	TiC	10.00	1000
実施例 4 2	粉末 4 2	64.40	35.10	ZrC	0.50	700
実施例 4 3	粉末 4 3	64.40	34.60	ZrC	1.00	1000
実施例 4 4	粉末 4 4	59.67	30.33	ZrC	10.00	1000
実施例 4 5	粉末 4 5	64.40	35.10	TiSi ₂	0.50	600
実施例 4 6	粉末 4 6	64.40	34.60	TiSi ₂	1.00	700
実施例 4 7	粉末 4 7	59.67	30.33	TiSi ₂	10.00	1000
実施例 4 8	粉末 4 8	64.40	35.10	ZrSi ₂	0.50	600
実施例 4 9	粉末 4 9	64.40	34.60	ZrSi ₂	1.00	700
実施例 5 0	粉末 5 0	59.67	30.33	ZrSi ₂	10.00	1000
実施例 5 1	粉末 5 1	64.40	35.10	MoSi ₂	0.50	400
実施例 5 2	粉末 5 2	64.40	34.60	MoSi ₂	1.00	500
実施例 5 3	粉末 5 3	59.67	30.33	MoSi ₂	10.00	700
実施例 5 4	粉末 5 4	64.40	34.60	TiB ₂	1.00	400
実施例 5 5	粉末 5 5	59.67	30.33	TiB ₂	10.00	700
実施例 5 6	粉末 5 6	64.40	34.80	ZrB ₂	0.80	400
実施例 5 7	粉末 5 7	59.67	30.33	ZrB ₂	10.00	700
実施例 5 8	粉末 5 8	64.40	35.10	LaB ₆	0.50	700
実施例 5 9	粉末 5 9	59.67	30.33	LaB ₆	10.00	1000
実施例 6 0	粉末 6 0	64.40	35.10	AlN	0.50	300
実施例 6 1	粉末 6 1	59.67	31.33	AlN	9.00	500
実施例 6 2	粉末 6 2	40.00	10.00	Ti ₂ O ₃	50.00	700
実施例 6 3	粉末 6 3	40.00	10.00	SiO	50.00	600
比較例 1	粉末 7 8	64.39	35.61	—	0	100

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

比較例 1 は吸収体を含有しない粉末 7 8 を用いたため、100 mm/sec でしかライン状に焼結、または溶融および凝固させることができなかった。つまり、製造プロセスにおいて、より遅い速度でレーザー光を照射しなくてはならず、生産性が低く、造形には適さない。加えて、比較例 1 のライン状の凝固部には多数の突起が見られ、十分な造形精度も得られなかった。これは、本実施形態の吸収体を含まない比較例 1 の粉末 7 8 にレーザー光を照射すると、粉末内部でレーザー光照射周囲の外へ無秩序に光が拡散し、レーザー光照射領域外でも粉末の溶融が進んでしまったことが原因と考えられる。

【 0 0 9 0 】

50

次に、粉末 6 4 から 7 7 について、無機材料粉末を構成する粒子の組成、および粒子の直径を表 3 および 4 に示し、無機材料粉末を構成する粒子が無機材料粉末中に占める割合（体積）を表 5 および 6 に示す。吸収体以外の化合物は球形に近い粒子を用いた。吸収体には 5 μm 未満の粒子径の粒子を用いた。なお、表 3 および表 4 中の括弧内の数値は粒子を構成する化合物のモル比を表す。例えば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (87.3 : 12.7) は、粒子が Al_2O_3 と ZrO_2 を 87.3 : 12.7 のモル比で構成されることを表す。

【 0 0 9 1 】

【表 3】

表 3

	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (97 : 3)	Gd_2O_3	Y_2O_3	SiO_2
直径 [μm]	20	30	25	23	28

10

【 0 0 9 2 】

【表 4】

表 4

	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (87.3 : 12.7)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (73.8 : 26.2)	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (22.2 : 22.2 : 55.6)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$ (70.5 : 29.5)	BaTiO_3	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
直径 [μm]	39	109	121	34	32	28

20

【 0 0 9 3 】

【表 5】

表 5

組成 [vo %]	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	Gd_2O_3	Y_2O_3	SiO_2	Ti_2O_3	ZrN
粉末 6 4	97.15	—	—	—	—	2.85	—
粉末 6 5	—	97.15	—	—	—	2.85	—
粉末 6 6	64.40	—	32.74	—	—	2.86	—
粉末 6 7	64.40	—	34.92	—	—	0.68	—
粉末 6 8	66.11	—	—	31.03	—	2.86	—
粉末 6 9	63.85	—	33.29	—	—	—	2.86
粉末 7 0	65.64	—	—	31.79	—	—	2.57
粉末 7 1	60.29	6.41	30.43	—	—	2.87	—
粉末 7 2	—	—	—	—	97.13	2.87	—
粉末 7 3	4.73	—	—	—	92.41	2.86	—
粉末 7 4	—	4.50	—	—	92.63	2.87	—
粉末 7 9	64.39	—	35.61	—	—	—	—

30

40

【 0 0 9 4 】

50

【表 6】

組成 [Vol%]	Al ₂ O ₃ ・ZrO ₂ (87.3 : 12.7)	A ₂ O ₃ ・ZrO ₂ (73.8 : 26.2)	MgO・Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ (22.2 : 22.2 : 55.6)	SiO ₂ ・Li ₂ CO ₃ (70.5 : 29.5)	BaTiO ₃	Pb(Zr,Ti)O ₃	Ti ₂ O ₃	ZrN	SiO	Mn ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	CuO	C ₂ O ₃	NiO	VO ₂	CoO
粉末 7 5	97.15	—	—	—	—	—	2.85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粉末 7 6	—	97.15	—	—	—	—	2.85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粉末 7 7	—	—	97.14	—	—	—	—	2.86	—	—	—	—	—	—	—	—
粉末 8 0	—	—	—	97.13	—	—	—	—	2.87	—	—	—	—	—	—	—
粉末 8 1	—	—	—	—	97.15	—	2.85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粉末 8 2	—	—	—	—	—	97.2	2.50	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—
粉末 8 3	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85	—	—	—	—	—
粉末 8 4	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85	—	—	—	—
粉末 8 5	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85	—	—	—
粉末 8 6	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85	—	—
粉末 8 7	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85	—
粉末 8 8	97.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85

表 6

10

20

30

40

【 0 0 9 5 】

(各粉末の三次元造形性の確認)

次に、上述した各実施例の粉末の三次元造形性について検討した。検討には、造形装置として 3 D systems 社の Pro X (商品名) シリーズの DMP 1 0 0 を用いた。本粉末 1 から 7 7 および粉末 8 0 から 8 8 を用いた実施例 6 4 ~ 1 4 9、並びに吸収体を含まない粉末 7 9 を用いた比較例 2 を、それぞれ表 7、8 に示す造形条件で 6 × 6 × 6 m m の構造体を造形した。また、実施例 6 4 ~ 1 4 9 および比較例 2 において、粉末層の厚みを 2 0 μ m とし、基材はアルミナ板を使用した。粉末層の厚みは、図 2 の造形ステージ部 1 2 を下降させる値のことである。レーザー光の照射により粉末層は熔融して厚み方向

50

に縮むため、見かけ上の粉末層の厚みは積層を繰り返すうちに次第に厚みを増し、やがて $67 \sim 133 \mu\text{m}$ の範囲に収束する。また、表 3 および 4 に記載した粒子径は粒子群の中央値である。従って、表 3 および 4 に記載の化合物を含む粒子の平均粒径が、製造プロセスでの粉末層 $20 \mu\text{m}$ よりも大きいのが、使用上問題とならない。造形可能であった構造体は、K L A T e n c o r 社製の A l p h a - S t e p D 5 0 0 (商品名) を用いて、表面粗さ R a を計測し、造形精度の確認を行った。構造体の表面よりも側面の方で、相対的に荒れが大きいので、側面で評価を行った。また、表面粗さ計測時のスキャン幅は、 1 m m である。

【 0 0 9 6 】

造形性については、以下に示す評価を行った。

A : R a が $20 \mu\text{m}$ 以下の高い造形精度で指定寸法通りの構造体を得られる。

B : 表面や側面に R a が $20 \mu\text{m}$ 以上の荒れが生じる。

C : 形状をなしていない。

【 0 0 9 7 】

上記評価において、A は造形性が良好、B は造形性がやや不良、C は造形性が不良であることを示す。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

造形条件	粉末	レーザーパワー [W]	レーザー照射速度 [mm/s]	レーザー 照射ラインピッチ [μm]	造形性	造形物側面粗さ Ra [μm]
実施例 6 4	粉末 1	40	180	100	A	15.5
実施例 6 5	粉末 2	30	100	100	A	16.0
実施例 6 6	粉末 3	30	100	100	A	18.0
実施例 6 7	粉末 4	30	80	100	B	26.9
実施例 6 8	粉末 5	30	120	100	A	17.1
実施例 6 9	粉末 6	30	100	100	A	17.7
実施例 7 0	粉末 7	30	250	100	A	13.4
実施例 7 1	粉末 8	40	270	100	A	14.0
実施例 7 2	粉末 9	30	120	100	B	21.6
実施例 7 3	粉末 10	30	250	100	A	14.5
実施例 7 4	粉末 11	30	270	100	A	14.3
実施例 7 5	粉末 12	30	250	100	A	15.8
実施例 7 6	粉末 13	30	250	100	A	16.9
実施例 7 7	粉末 14	30	180	100	B	22.2
実施例 7 8	粉末 15	30	150	100	B	25.1
実施例 7 9	粉末 16	30	180	100	A	19.0
実施例 8 0	粉末 17	30	250	100	A	17.2
実施例 8 1	粉末 18	30	100	100	B	26.4
実施例 8 2	粉末 19	40	120	100	B	20.9
実施例 8 3	粉末 20	30	150	100	A	19.7
実施例 8 4	粉末 21	30	80	100	B	21.3
実施例 8 5	粉末 22	30	150	100	A	15.4
実施例 8 6	粉末 23	30	80	100	B	22.8
実施例 8 7	粉末 24	30	120	100	A	18.4
実施例 8 8	粉末 25	30	80	100	B	19.5
実施例 8 9	粉末 26	30	120	100	B	24.0
実施例 9 0	粉末 27	30	100	100	B	26.0
実施例 9 1	粉末 28	30	180	100	B	21.6
実施例 9 2	粉末 29	30	80	100	B	23.3
実施例 9 3	粉末 30	30	150	100	B	23.8
実施例 9 4	粉末 31	40	200	100	A	16.5
実施例 9 5	粉末 32	30	250	100	A	17.3
実施例 9 6	粉末 33	20	200	100	B	24.0
実施例 9 7	粉末 34	40	200	100	A	14.3
実施例 9 8	粉末 35	30	250	100	A	14.7
実施例 9 9	粉末 36	20	200	100	B	21.1
実施例 100	粉末 37	30	100	100	B	20.7
実施例 101	粉末 38	30	120	100	A	16.9
実施例 102	粉末 39	30	200	100	A	15.2
実施例 103	粉末 40	30	250	100	A	16.6
実施例 104	粉末 41	20	200	100	B	23.9
実施例 105	粉末 42	40	150	100	A	16.1

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8

造形条件	粉末	レーザー パワー [W]	レーザー照射 速度 [mm/s]	レーザー 照射ラインピッチ [μm]	造形性	造形物側面粗さ Ra [μm]
実施例 106	粉末 43	30	180	100	A	13.5
実施例 107	粉末 44	20	200	100	B	26.1
実施例 108	粉末 45	30	150	100	A	15.2
実施例 109	粉末 46	30	140	100	A	17.4
実施例 110	粉末 47	20	150	100	B	24.6
実施例 111	粉末 48	30	150	100	A	15.8
実施例 112	粉末 49	30	160	100	A	13.5
実施例 113	粉末 50	20	200	100	B	22.5
実施例 114	粉末 51	30	250	100	B	23.0
実施例 115	粉末 52	30	100	100	B	21.2
実施例 116	粉末 53	30	180	100	A	15.6
実施例 117	粉末 54	30	100	100	B	20.4
実施例 118	粉末 55	30	180	100	B	27.5
実施例 119	粉末 56	30	100	100	A	17.7
実施例 120	粉末 57	30	180	100	B	21.1
実施例 121	粉末 58	30	180	100	A	14.4
実施例 122	粉末 59	30	250	100	B	21.4
実施例 123	粉末 60	30	80	100	B	25.8
実施例 124	粉末 61	30	120	100	A	19.2
実施例 125	粉末 62	30	180	100	B	29.3
実施例 126	粉末 63	30	150	100	B	28.8
実施例 127	粉末 64	47.5	150	100	B	19.3
実施例 128	粉末 65	45	60	100	B	21.9
実施例 129	粉末 66	30	140	100	A	16.7
実施例 130	粉末 67	30	110	100	A	15.0
実施例 131	粉末 68	30	130	100	A	13.3
実施例 132	粉末 69	30	160	100	A	14.0
実施例 133	粉末 70	30	120	100	B	24.1
実施例 134	粉末 71	30	130	120	A	16.5
実施例 135	粉末 72	47.5	60	100	B	21.1
実施例 136	粉末 73	47.5	80	100	B	20.2
実施例 137	粉末 74	47.5	60	100	B	19.9
実施例 138	粉末 75	30	120	100	A	18.0
実施例 139	粉末 76	30	120	100	A	12.6
実施例 140	粉末 77	40	100	100	B	18.9
実施例 141	粉末 80	40	100	100	B	17.8
実施例 142	粉末 81	40	100	100	B	14.6
実施例 143	粉末 82	30	120	100	A	15.7
実施例 144	粉末 83	30	120	100	A	16.8
実施例 145	粉末 84	30	120	100	A	19.4
実施例 146	粉末 85	30	120	100	A	17.4
実施例 147	粉末 86	30	120	100	B	19.3
実施例 148	粉末 87	30	120	100	B	18.1
実施例 149	粉末 88	30	120	100	B	18.9
比較例 2	粉末 79	50	60	50	C	計測不可

【0100】

表 7 に示すように、吸収体を含むしない比較例 2 では、比較例 1 のように、粉末の一部が溶し、一部が大きく窪んだり突起したりした構造体を得られた。しかし、比較例 2 で得られた構造体は、目的の立方体形状から大きく逸脱し、目的形状のとはならなかった。

【0101】

本実施形態の粉末を用いた造形プロセスにより、実施例 64 から 149 の構造体は、目的の立方体形状を成しており、側面の表面粗さの計測が可能であった。本実施形態の粉末を用いることにより、従来よりも表面粗さが改善し、Ra が 30 数 μm 以下まで改善された構造体を得られ、精度よく構造体を造形できることが確認できた。吸収体の含有量が 1

10

20

30

40

50

0 v o l % 以下である粉末を用いた実施例 6 4 から 1 2 4 および実施例 1 2 7 から 1 4 9 は、吸収体の含有量が 5 0 v o l % の粉末を用いた実施例 1 2 5 および実施例 1 2 6 よりも、R a が 2 8 μ m 未満とさらに高い造形精度が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明の粉末は、粉末床溶融結合法や、クラディング方式を用いて、造形精度の高いセラミック構造体を製造ことができ、複雑形状を必要とする部品分野における利用が可能である。

【符号の説明】

【0103】

- 1 1 粉末升
- 1 2 造形ステージ部
- 1 3 リコーター部
- 1 4 スキャナ部
- 1 5 レーザー光の光源
- 2 1 クラディングノズル
- 2 2 粉末供給孔
- 2 3 レーザー光

10

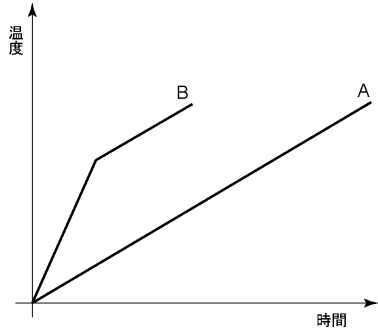
20

30

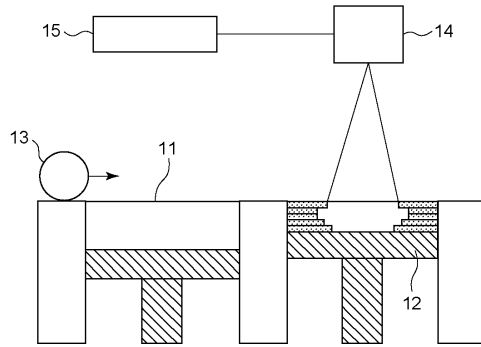
40

50

【図面】
【図 1】



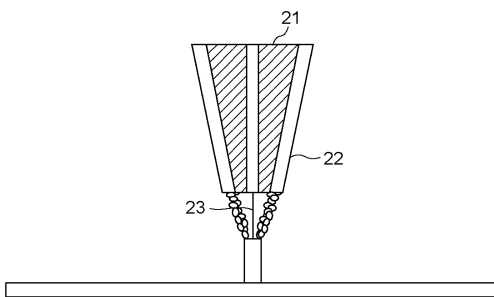
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

ヤノン株式会社内

(72)発明者 関根 康弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 安居 伸浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 大志万 香菜子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 富永 泰規

(56)参考文献 国際公開第2017/110829(WO, A1)

特表2016-527161(JP, A)

特開2017-071532(JP, A)

国際公開第2017/135387(WO, A1)

特開2019-019501(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B28B 1/30

B33Y 10/00

B33Y 70/00

C04B 35/117

C04B 35/14

C04B 35/653

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CAplus/REGISTRY(STN)