

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年10月31日(31.10.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/208570 A1**

(51) 国際特許分類:

*B28B 1/30* (2006.01)      *B33Y 80/00* (2015.01)  
*B28B 11/04* (2006.01)      *C04B 35/117* (2006.01)  
*B33Y 10/00* (2015.01)      *C04B 41/80* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017244

(22) 国際出願日: 2019年4月23日(23.04.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

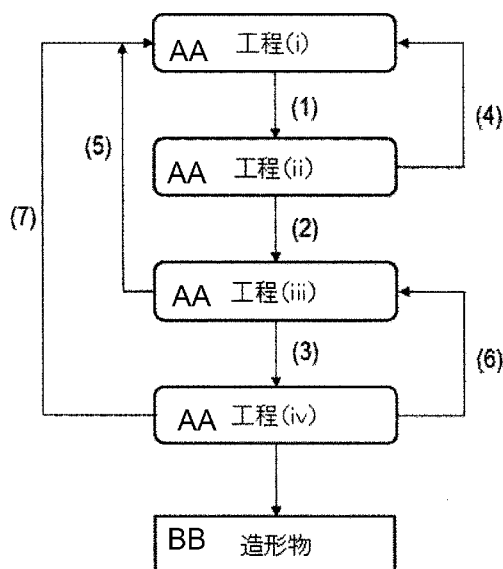
特願 2018-083110 2018年4月24日(24.04.2018) JP  
特願 2019-081158 2019年4月22日(22.04.2019) JP

(71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大志万 香菜子 (OSHIMA Kanako); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 安居 伸浩 (YASUI Nobuhiro); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 薮田 久人 (YABUTA Hisato); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 久保田 純 (KUBOTA Makoto); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 小谷 佳範 (KOTANI Yoshinori); 〒1468501 東京都大田区

(54) Title: CERAMICS PRODUCT MANUFACTURING MEHTOD AND CERAMICS PRODUCT

(54) 発明の名称: セラミックス物品の製造方法及びセラミックス物品



AA Step  
BB Shaped object

(57) Abstract: Provided are a ceramics product manufacturing method and a ceramics product that achieve an improvement in mechanical strength, abrasion resistance, and machinability using a direct shaping system. The manufacturing method is characterized by comprising: (i) a step of placing a powder mainly consisting of ceramics on a base; (ii) a step of obtaining an intermediate shaped object by irradiating a part or all of the placed powder with an energy beam to melt and solidify the powder; (iii) a step of causing the shaped object to absorb and become impregnated with a metal compo-

下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社  
内 Tokyo (JP). 大橋 良太(OHASHI Yoshihiro);  
〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番  
2 号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡 部 譲, 外 (OKABE Yuzuru et al.);  
〒1070062 東京都港区南青山 1 - 1 - 1 新  
青山ビル東館 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

nent-containing liquid; and (iv) a step of heat-processing the shaped object caused to absorb the metal component-containing liquid.

(57) 要約: 直接造形方式を用いて、機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性の向上を実現したセラミックス物品の製造方法及びセラミックス物品を提供する。該製造方法は、(i) セラミックスを主成分とする粉末を基台上に配置する工程、(i i) 前記配置した粉末の一部または全部にエネルギービームを照射して、前記粉末を溶融及び、凝固させて中間造形物を得る工程、(i i i) 前記造形物に、金属成分含有液を吸収含浸させる工程、及び (i v) 前記金属成分含有液を吸収させた前記造形物を加熱処理する工程、を有することを特徴とする。

## 明 細 書

### 発明の名称：セラミックス物品の製造方法及びセラミックス物品 技術分野

[0001] 本発明は、付加造形技術を用いたセラミックス物品の製造方法、及び、かかる製造方法によって製造されたセラミックス物品に関する。

### 背景技術

[0002] 短時間で試作品を作製したり、少数部品を製造したりする用途において、材料粉末に、造形する対象物の三次元データに基づいてエネルギービームを照射し、材料粉末を結合させて所望の造形物を得る付加造形技術が普及している。金属粉末を用いた造形（金属造形）では、粉末ベッドレーザー直接造形方式が広く採用されており、緻密で多様性のある金属造形物が得られている。金属造形物の高い緻密性は、金属粉末を効果的に溶融及び凝固させることによって実現される。このような金属造形での成功を基礎にして、付加造形技術に関してはセラミックス材料への展開が議論され、多くの取り組みが報告されている。

[0003] ところが、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウムなどの一般的なセラミックスは、金属とは異なり、レーザー光に対する吸収能が低い。このため、金属同様に溶融させるためには、より多くのエネルギーを投入する必要があるが、レーザー光が拡散して溶融が不均一となるため、必要な造形精度を得ることが難しい状況にあった。

[0004] このような状況下において、例えば、非特許文献1では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 共晶系組成のセラミックスを用いて融点を下げること、溶融に必要なエネルギーを低下させて熱応力を緩和し、得られる造形物のクラック発生を抑制する技術が開示されている。

### 先行技術文献

### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Physics Procedia 5 (2010) 58

7 - 5 9 4

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、非特許文献 1 では、造形物は共晶系特有の相分離構造を有しているため、三点曲げ強度などの機械的強度は優れるが、ヒーターで温められた造形物周辺のセラミックス材料粉末の一部が熔融してしまうため、造形精度が著しく低い。

[0007] 本発明は、かかる課題に対処するためになされたものであり、直接造形方式において、高い造形精度を達成しながら造形物の機械的強度の向上を実現したセラミックス物品の製造方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一の観点に係るセラミックス物品の製造方法は、
- ( i ) セラミックスを主成分とする粉末を基台上に配置する工程、
  - ( i i ) 前記配置した粉末の一部または全部にエネルギービームを照射して前記粉末を熔融及び凝固させて造形物を得る工程、
  - ( i i i ) 前記造形物に、金属成分含有液を吸収させる工程、及び
  - ( i v ) 前記金属成分含有液を吸収した前記造形物を加熱する工程を有することを特徴とする。
- [0009] 本発明の他の観点に係るセラミックス物品は、少なくとも X 相、Y 相、Z 相の 3 相よりなる相分離構造を有するセラミックス造形物であって、前記 3 相を構成する材料が共晶関係にあり、前記 X 相を構成する粒の平均粒径  $x$ 、前記 Y 相を構成する粒の平均粒径  $y$ 、前記 Z 相を構成する粒の平均粒径  $z$  が、 $z/x < 0.5$  及び  $z/y < 0.5$  の関係を満たすことを特徴とする。

### 発明の効果

- [0010] 本発明によれば、直接造形方式において、高い造形精度で機械的強度に優れたセラミックス物品を製造することが可能な方法を提供することができる。

[0011] 本発明によれば、緻密で複雑な形状を造形することができる直接造形方式の特徴をそのまま生かしながら、さらに造形物の機械的強度を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1A]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1B]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1C]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1D]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1E]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1F]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1G]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図1H]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図2A]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図2B]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図2C]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図3]本発明の造形物の製造方法における工程の流れを示す概略図である。

[図4A]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図で

ある。

[図4B]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4C]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4D]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4E]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4F]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4G]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図4H]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5A]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5B]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5C]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5D]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5E]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5F]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5G]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図で

ある。

[図5H]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図5I]本発明の造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。

[図6A]本発明の実施例におけるレーザー照射過程を示す模式的斜視図である。

[図6B]本発明の実施例におけるレーザー照射過程を示す模式的斜視図である。

[図7A]本発明の実施例に係る造形物を示す模式的斜視図である。

[図7B]本発明の実施例に係る造形物を示す模式的斜視図である。

[図8A]比較例 1 の比較用造形物及び実施例 1 の造形物の光学顕微鏡像である。

[図8B]比較例 1 の比較用造形物及び実施例 1 の造形物の光学顕微鏡像である。

[図9A]本発明のセラミックス造形物の一実施形態と比較用セラミックスを模式的に示す断面図である。

[図9B]本発明のセラミックス造形物の一実施形態と比較用セラミックスを模式的に示す断面図である。

[図10]共晶関係にある X 相と Y 相の組成比と状態との関係を表す相図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明するが、本発明は以下の具体例になんら限定されるものではない。

[0014] 上述したように、本発明に係るセラミックス物品の製造方法は、  
( i ) セラミックスを主成分とする粉末を基台上に配置する工程、  
( i i ) 前記配置した粉末の一部または全部にエネルギービームを照射して前記粉末を溶融及び凝固させて造形物を得る工程、

( i i i ) 前記造形物に、金属成分含有液を吸収させる工程、及び

( i v ) 前記金属成分含有液を吸収した前記造形物を加熱する工程を有することを特徴とする。

[0015] 本発明の製造方法は、直接造形方式の三次元造形物の製造に好適であり、中でも粉末ベッド直接造形方式と、造形材料を肉盛りするような指向性エネルギー積層方式（いわゆるクラッディング方式）などに適用することで、良好な造形精度を達成しながら造形物の機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性を大きく向上させることができる。

[0016] 粉末ベッド直接造形方式の基本的な造形の流れについて図1A～図1Hを用いて説明する。まず、ステージ151に設置した基台130上に粉末101を載置し、ローラー152を用いて粉末層102を形成する（図1A及び図1B）。粉末層102の表面に、エネルギービーム源180から射出したエネルギービームを、スキャナ部181で走査しながら造形形状に応じた照射範囲182に照射すると、粉末が溶融し、次いで凝固して造形物100が形成される（図1C）。次に、ステージ151を降下させ、前記造形物100上に粉末層102を新たに形成する（図1D）。これら一連の工程を繰り返して行い、所望形状の造形物110を形成する（図1E及び図1F）。最後に、未凝固の粉末103を除去し、必要に応じて中間造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を実施する（図1G及び図1H）。

[0017] 次に、クラッディング方式について図2A～図2Cを用いて説明する。クラッディング方式は、クラッディングノズル201にある複数の粉末供給孔202から粉末を噴出させ、それらの粉末が焦点を結ぶ領域にエネルギービーム203を照射して、所望の場所に付加的に造形物100を形成していき（図2A）、かかる工程を繰り返して行い所望形状の造形物110を得る（図2B及び図2C）手法である。最後に、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を実施する。

[0018] 粉末ベッド直接造形方式やクラッディング方式などの直接造形方式の場合、エネルギービーム照射によって溶融した粉末は、周囲により冷やされて凝

固し、造形物が形成される。セラミックスの場合は、溶融／凝固の温度差が大きいので、造形物にはマイクロクラックが多く発生する。マイクロクラックは造形物の全体（表面及び内部）に分布する。造形物の断面を走査電子顕微鏡等で確認すると、マイクロクラックの多くは幅が数 nm から数  $\mu$  m である。また、マイクロクラックの長さは、数  $\mu$  m から数 mm まで様々である。本発明によれば、造形物のマイクロクラックに金属成分含有液を吸収させて加熱することで、マイクロクラックの近傍を選択的に溶融させることができ、造形物の形状の変化を抑えながら造形物中のマイクロクラックを減少させ、造形物の機械的強度を向上させることができる。

[0019] 粉末層に照射されるエネルギービームは、前記粉末層の表面において緩やかな強度プロファイルになるよう制御されることが好ましい。緩やかな強度プロファイルを有するビームを照射することで、照射部の下層に存在する、溶融及び凝固がすでに完了した造形部への影響を低減することができる。これにより、下層の造形部のマイクロクラックが保存されるため、マイクロクラックの生成を描画方向などによって制御することができ、中間造形物全体にわたってマイクロクラックを均質に生成させることができる。例えば、エネルギービームを粉末層に対して非合焦な状態で照射すると、エネルギービームの強度は前記粉末層の表面において緩やかなプロファイルとなるため、好ましい。

[0020] マイクロクラックに吸収させる金属成分含有液は、金属成分含有液を吸収させた後に行われる加熱処理によって、金属化合物、特に金属酸化物に変化するものであることが好ましい。この金属酸化物への変化は、吸収させる金属成分含有液自体が単独で生起することが好ましいが、さらに、造形物を構成する材料との化合、固溶、あるいは、拡散を伴うことも好ましい。

[0021] 上記加熱処理によって形成される金属酸化物は、造形物を構成する相と共晶関係となり得る相であることが好ましい。造形物が複数の相から構成される場合は、造形物を構成するいずれかの相と共晶関係となり得る相であればよい。これにより、金属成分が侵入したマイクロクラックの近傍では、加熱

処理によって形成される金属酸化物相と、造形物に含まれる相とが共晶関係にあるため、造形物の融点よりも低い温度で溶融し、金属成分が造形物内に拡散する。そして、加熱を終えて温度が低下するのに伴い、造形物内では金属成分を含む組成で結晶が再結晶化する。その結果、造形物の形状を維持したまま、マイクロクラックの近傍領域だけが軟化し、マイクロクラックを低減ないし消失せしめる効果が得られる。さらに、造形物の粒界などの結晶組成間の結合力が強くなり、造形物の耐摩耗性が向上する。ここで、粒界とは結晶粒同士の境界をいう。なお、以下、説明の便宜上、結晶粒を単に「粒」と表記することがある。

[0022] このような現象を生じさせるためには、金属成分含有液を造形物のマイクロクラックに吸収させた後に行う加熱処理の温度も重要である。図10に、造形物を構成するX相と金属成分含有液から形成される金属酸化物Y相とが共晶関係にある場合のX相とY相の組成比と状態との関係を表す相図を示す。X相の融点を $T_m$ 、Y相の融点を $T_i$ 、X相とY相の共晶温度を $T_E$ とすると、それぞれの温度は、 $T_E < T_m$ 、 $T_E < T_i$ の関係を満たす。この場合、金属成分含有液を吸収させた後に行う加熱処理によって造形物が到達する最高温度 $T_s$ が、 $T_E < T_s < T_m$ となるように設定することが好ましい。より好ましくは、 $T_E < T_s < T_m - (T_m - T_E) / 2$ である。これにより、造形物の融点 $T_m$ よりも低い温度においてマイクロクラックの近傍を選択的に溶融させ、マイクロクラックを低減ないし消失させることができるため、造形物の形状が維持し易くなる。

[0023] 金属成分含有液を造形物に吸収させ、加熱処理する工程を繰り返す回数が多いほど、マイクロクラックを低減ないし消失させる効果が高くなるが、 $T_m < T_i$ とすれば、少ない回数で高い効果を得ることができる。これは、図10に示すように、 $T_m < T_i$ であることにより、X相とY相との共晶組成がX相リッチとなり、Y相の割合が少ない状態で、マイクロクラック近傍を共晶温度で溶融させることができるからである。なお、 $T_m < T_i$ は必須条件ではない。

- [0024] 例えば、造形物が酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 融点  $T_m$ :  $2070^\circ\text{C}$ ) からなる場合、金属成分含有液としてはジルコニウム成分含有液が好適で、ジルコニウム成分含有液からは、加熱処理によってジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ; 融点  $T_i$ :  $2715^\circ\text{C}$ ) 相が形成される。そして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  との共晶温度は約  $1900^\circ\text{C}$  である。つまり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  とは、上記  $T_m < T_i$  の関係を満たす、好ましい組み合わせである。
- [0025] このような組み合わせによれば、マイクロクラックに吸収される  $\text{ZrO}_2$  成分の濃度を調整して、マイクロクラック近傍の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  との比率を共晶組成に近づけることにより、加熱処理時の最高温度  $T_s$  を  $1900^\circ\text{C} < T_s < 2070^\circ\text{C}$  の範囲で設定することができる。そのため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の融点よりも十分低い温度で溶融させて、マイクロクラックを低減ないし消失させることができる。
- [0026] 造形物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{GdAlO}_3$  の2相からなる場合、造形物の融点は2相の組成比に応じて決まる。例えば、この2相が共晶組成だとすると、融点は約  $1720^\circ\text{C}$  になる。このときの金属成分含有液としては、加熱処理によって  $\text{ZrO}_2$  の相が生じるジルコニウム成分含有液を選択することが可能である。 $\text{ZrO}_2$  相の融点は  $2715^\circ\text{C}$  であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{GdAlO}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  の3相の共晶温度が約  $1662^\circ\text{C}$  であるため、造形物の約  $1720^\circ\text{C}$  より十分低い加熱処理時の最高温度  $T_s$  で、マイクロクラックを低減ないし消失させることが可能となる。
- [0027] 造形物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  の2相からなる場合も、造形物の融点は2相の組成比に応じて決まる。例えば、この2相が共晶組成だとすると、融点は約  $1900^\circ\text{C}$  になる。このときの金属成分含有液としては、ガドリニウムとアルミニウム成分を1:1で含有する液を選択することが可能である。この場合、加熱処理によって  $\text{GdAlO}_3$  相を生じ、その融点は  $2050^\circ\text{C}$  である。しかし、前述したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{GdAlO}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  の3相の共晶温度が約  $1662^\circ\text{C}$  であるため、造形物の溶融温度である約  $1900^\circ\text{C}$  より十分低い温度で加熱処理を行って、マイクロクラックを低減ないし消失させる

ことが可能となる。

[0028] このように、造形物を構成する少なくとも1相と金属成分含有液の加熱処理によって得られる金属酸化物の相の組み合わせは、他にも無数にある。例えば、 $T_m < T_i$  の関係を満たす組合せの例としては、 $SiO_2$  と  $ZrO_2$ 、 $SiO_2$  と  $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  と  $MgO$ 、 $Al_2O_3$  と  $HfO_2$ 、 $[Al_2O_3$  と  $ReAlO_3$  ( $Re$  は希土類)] と  $ZrO_2$ 、 $[Al_2O_3$  と  $Re_3Al_5O_{12}$  ( $Re$  は希土類)] と  $ZrO_2$ 、 $[Al_2O_3$  と  $ReAlO_3$  ( $Re$  は希土類)] と  $HfO_2$ 、 $[Al_2O_3$  と  $Re_3Al_5O_{12}$  ( $Re$  は希土類)] と  $HfO_2$ 、 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  と  $Mg_2SiO_4$ 、 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  と  $MgSiO_3$  などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、上記説明において、[ ] 内には造形物を構成する相を示し、[ ] に続けて金属成分含有液の加熱処理によって得られる金属酸化物の相を示している。

[0029] 造形物は、エネルギービームの照射によって形成された結晶質組織や非晶質組織から構成される。そして、前述したように、金属成分含有液を吸収させた後の加熱工程により、結晶質組織や非晶質組織の中に金属成分が拡散し、再結晶化する。このため、加熱前の造形物にもともと含まれていた相を構成する粒と、金属成分が含まれる相を構成する粒とでは、加熱後の粒度（例えば平均粒径）が異なる。このようにして、造形物が、粒の平均粒径が互いに異なる複数の相からなる相分離構造で構成されることにより、結晶組織間の結合力が強くなる。その結果、得られる造形物の機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性が向上し、欠けの少ない精密な仕上げ加工が可能となる。

[0030] 以上説明した様に、本発明は、粉末をエネルギービームで溶融及び凝固させて作製した造形物に金属成分を導入することを特徴とし、溶融前の粉末に、後からマイクロクラックに吸収させる金属成分があらかじめ含有されていても、本発明と同様の効果は得られない。溶融前の粉末に、後からマイクロクラックに吸収させる金属成分が含まれていても、溶融時と凝固時の温度差による熱応力で、造形物にはマイクロクラックが無数に形成される。本発明の吸収工程を実施することでマイクロクラックの低減が実現し、造形物の機

械的強度を向上させることができる。

[0031] また、溶融前の粉末に、工程（i i i）で使用する金属成分含有液を加熱したときに生成される金属化合物が3モル%以上含まれる場合、加熱工程でマイクロクラック部近傍のみを局所的に溶融させることが難しくなり、造形物が変形するおそれがある。したがって、溶融前の粉末中にあらかじめ含まれる、前記金属化合物は、3モル%未満であることが好ましく、さらに好ましくは2モル%未満である。また、欠けの少ない精密な機械加工が可能な造形物を得るためには、前記のあらかじめ含有される金属化合物は1モル%未満であることが好ましい。1モル%未満であることで、粒の平均粒径が大きく異なる複数の相からなる造形物が得られるため、造形物の機械加工性を向上させる効果を確実に得ることができる。

[0032] 次に、本発明に係るセラミックス物品の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、以下の4つの工程を有することを特徴とする。

（i）セラミックスを主成分とする粉末を基台上に配置する。

（i i）前記配置した粉末の一部または全部にエネルギービームを照射して前記粉末を溶融及び凝固させて造形物を得る。

（i i i）前記造形物に、金属成分含有液を吸収させる。

（i v）前記金属成分含有液を吸収した前記造形物を加熱する。

[0033] 以下では、汎用的な構造用セラミックスである酸化アルミニウムを主成分として含む粉末を用いて造形を行う場合を例にとり、各工程を具体的に説明する。酸化アルミニウムは、適切に溶融及び凝固させることによって、高い機械的強度を有する造形物を得ることができる。

[0034] <工程（i）>

まず、酸化アルミニウムを主成分とする粉末（以下、原料粉末と称する場合がある）を基台上に配置する。

[0035] 本発明において、成分として論じる対象（粉末ないし造形物）の中で、モル比で表したとき、一番多く含まれる成分を主成分とよび、「酸化アルミニウムを主成分とする粉末」とは、酸化アルミニウムがモル比で最も多く含ま

れている粉末をいう。

[0036] 本発明において、酸化アルミニウムを主成分とする粉末は、副成分として、酸化アルミニウムと共晶組成を生じる、希土類元素の酸化物を含んでいることが好ましい。酸化ガドリニウム、酸化テルビウム及び酸化プラセオジムから選択される少なくとも一種を含んでいることが特に好ましい。例えば、原料粉末が、酸化アルミニウムと共晶組成を生じる酸化ガドリニウムを含むことで、 $Al_2O_3-Gd_2O_3$ 共晶系組成近傍では、酸化アルミニウム単体よりも低融点となる。これによって少ない熱量で粉末の溶融が可能となり、粉末内でのエネルギーの拡散が抑制されるため、造形精度が向上する。また、原料粉末が酸化ガドリニウムを含むことで、造形物は2相以上からなる相分離構造となる。これにより、クラックの伸展が抑えられ、造形物の機械的強度が向上する。酸化ガドリニウムに換えて、酸化イットリウムなど他の希土類元素（テルビウムやプラセオジムを除く）の酸化物を含む場合も、酸化ガドリニウムの場合と同じような効果が得られる。

[0037] エネルギービームがレーザービームである場合、粉末に十分なエネルギー吸収があることで、粉末内における熱の広がりが抑制されて局所的になり、非造形部への熱の影響が低減するため、造形精度が向上する。たとえば、Nd:YAGレーザーやファイバーレーザーを使用する場合は、酸化テルビウム( $Tb_4O_7$ )や酸化プラセオジム( $Pr_6O_{11}$ )などが良好なエネルギー吸収を示すため、副成分として粉末に含有されていることがより好ましい。原料粉末が、酸化テルビウム( $Tb_4O_7$ )や酸化プラセオジム( $Pr_6O_{11}$ )などのレーザービームに対して良好なエネルギー吸収を示す希土類元素と、他の希土類元素の両方を含んでいることも好ましい。

[0038] 以上の観点から、特に好適な原料粉末として、 $Al_2O_3-Gd_2O_3$ 、 $Al_2O_3-Tb_4O_7$ 、 $Al_2O_3-Gd_2O_3-Tb_4O_7$ 、 $Al_2O_3-Pr_6O_{11}$ 、 $Al_2O_3-Gd_2O_3-Pr_6O_{11}$ 等が挙げられる。

[0039] 原料粉末は、共晶をなす組成物を、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、エネルギービームを用いる造形プロセスは、非常に高速に加熱・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相分離構造を有する共晶組織が形成される。そのため、本発明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。主成分が酸化アルミニウム以外である粉末の場合も、同様に、共晶をなす組成物を、共晶組成を成す比率で含有していることが好ましい。

[0040] なお、本明細書では、上述の $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Tb}_4\text{O}_7$ などのように、化学式を用いて材料を表現する場合があるが、本発明の趣旨を満たせば、実際の材料の元素の構成比が化学式の比と厳密に一致している必要はない。即ち、ある材料を構成する金属元素の価数は、化学式から想定される価数と多少異なってもよい。例えば、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ から想定されるTbの価数は4価であるが、3.5価以上で4.5価よりも小さい範囲の酸化テルビニウムは、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ に含まれる。

[0041] 本発明で用いられる基台の材料としては、三次元造形物の製造において一般に用いられているセラミックス、金属、ガラス等の材料から造形物の用途や製造条件等を考慮して適宜選択、使用することができる。工程(i v)において、基台と一体となった中間造形物を加熱する場合は、耐熱性のあるセラミックスを基台に用いることが好ましい。

[0042] 粉末を基台に配置する方法は特に限定されない。粉末ベッド直接造形方式の場合は、図1 A～図1 Hに示すように、ローラーやブレード等で基台の上に層状に粉末を配置する。クラディング方式の場合は、図2 A～図2 Cに示すように、エネルギービームの照射位置にノズルから粉末を噴射供給し、基台もしくは基台に配置された中間造形物の上に粉末を肉盛りするような形で粉末を配置すると同時に、エネルギービーム照射によって粉末を溶融、凝固させて中間造形物を作製する。

[0043] <工程(i i)>

続く工程(i i)では、上記工程(i)で基台上に配置した粉末の一部ま

たは全部に、製造する物品の三次元形状データに基づいてエネルギービームを照射し、照射領域に位置する前記粉末を溶融、凝固させて中間造形物を得る。以下、好適な実施形態に基づいて本工程を説明する。

[0044] 粉末ベッド直接造形方式の場合は、図1A～図1Hに示すように、工程(i)で基台に配置した粉末の表面の所定の領域にエネルギービームを走査させながら照射して、粉末を溶融し、次いで凝固させる。クラディング方式の場合は、図2A～図2Cに示すように、工程(i)で粉末を噴射供給して基台の上に肉盛りするような形で造形する領域に選択的に粉末を配置すると同時に、配置した粉末にエネルギービームを照射して粉末を溶融、凝固させる。粉末にエネルギービームを照射すると、粉末がエネルギーを吸収し、該エネルギーが熱に変換されて粉末が溶融する。エネルギービームが通過して照射が終了すると、溶融した粉末は、雰囲気及び隣接するその周辺部によって冷却されて凝固し、造形物が形成される。この時、溶融及び凝固の過程の急冷によって、造形物の表層及び内部に応力が発生し、マイクロクラックが無数に形成される。

[0045] 使用するエネルギービームとしては、粉末の吸収特性に鑑みて適切な波長を有する光源を選定する。高精度な造形を行うためには、ビーム径が絞れて指向性が高いレーザービームもしくは電子ビームを採用することが好ましい。酸化アルミニウムを主成分とする粉末に好適なエネルギービームは、レーザービームとしては、1  $\mu\text{m}$  波長帯のYAGレーザーやファイバーレーザー、10  $\mu\text{m}$  波長帯のCO<sub>2</sub>レーザーなどが挙げられる。粉末が副成分として酸化テルビウムや酸化プラセオジウムを含む場合は、酸化テルビウム及び酸化プラセオジウムが高い吸収を示す1  $\mu\text{m}$  波長帯のYAGレーザーやファイバーレーザーが特に好適である。

[0046] 工程(i)及び工程(ii)の一連の工程を、繰り返し実施してもよい。すなわち、工程(ii)で得られた造形物の上に、工程(i)によって新たに粉末を配置する。配置された粉末に、製造する物品の三次元形状データから生成したスライスデータに基づいてエネルギービームを照射すると、エネ

ルギービーム照射部の粉末は熔融、凝固し、先に形成された造形物と一体となった新たな造形物が形成される。工程（i）と工程（ii）を交互に繰り返すことで、三次元形状データに対応した所望の三次元形状を有する造形物が得られる。

[0047] <工程（iii）>

次に、上記工程（ii）で得られた造形物にジルコニウム成分含有液を含浸させる工程を有する。

[0048] ここでジルコニウム成分含有液について説明すると、ジルコニウム成分含有液は、ジルコニウム成分の原料、有機溶媒、安定化剤で構成される。

[0049] ジルコニウム成分の原料には、種々のジルコニウム化合物を用いることができる。ジルコニウム成分の原料としては、ジルコニウムの金属アルコキシドや塩化物や硝酸塩などの塩化合物を用いることができる。中でも金属アルコキシドを用いると、ジルコニウム成分含有液を造形物のマイクロクラックに均一に含浸させることができるため好ましい。ジルコニウムアルコキシドの具体例としては、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ*t*-ブトキシド等が挙げられる。

[0050] まず、ジルコニウムアルコキシドを有機溶媒に溶解させて、ジルコニウムアルコキシドの溶液を調製する。ジルコニウムアルコキシドに加える有機溶媒の添加量は、化合物に対してモル比で5以上30以下であることが好ましい。より好ましくは、10以上25以下である。なお、本発明において、Mの添加量がNに対してモル比で5であるとは、添加するMのモル量がNのモル量に対して5倍であることを表している。溶液中のジルコニウムアルコキシドの濃度が低すぎると十分な量のジルコニウム成分を造形物に含浸させることができない。一方で、溶液中のジルコニウムアルコキシドの濃度が高すぎると溶液中のジルコニウム成分が凝集してしまい、造形物のマイクロクラック部分にジルコニウム成分を均一に配置することができない。

[0051] 前記有機溶媒としては、アルコール、カルボン酸、脂肪族系または脂環族

系の炭化水素類、芳香族系炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類、あるいはこれら2種以上の混合溶媒を用いる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどが好ましい。脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類としては、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンなどが好ましい。芳香族炭化水素類としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが好ましい。エステル類としては、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが好ましい。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが好ましい。エーテル類としては、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどが挙げられる。本発明で使用する塗布溶液を調製するに当たり、溶液の安定性の点から上述した各種の溶剤類のうちアルコール類を使用することが好ましい。

[0052] 次に、安定化剤について説明する。ジルコニウムアルコキシドは水に対する反応性が高いため、空気中の水分や水の添加により急激に加水分解され、溶液の白濁、沈殿を生じる。これらを防止するために安定化剤を添加し、溶液の安定化を図ることが好ましい。安定化剤としては、例えば、アセチルアセトン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、トリフルオロアセチルアセトンなどの $\beta$ -ジケトン化合物類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸*tert*-ブチル、アセト酢酸イソブチル、3-オキソヘキサン酸エチル、2-メチル

アセト酢酸エチル、2-フルオロアセト酢酸エチル、アセト酢酸2-メトキシエチルなどの、 $\beta$ -ケトエステル化合物類；さらには、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの、アルカノールアミン類等を挙げることができる。安定化剤の添加量は、ジルコニウムアルコキシドに対してモル比で0.1以上3以下であることが好ましい。より好ましくは、0.5以上2以下である。

[0053] 溶液の調製は、室温で反応させても、還流させて調製してもよい。

[0054] 上記工程（i i）においてエネルギービームを走査しながら照射することによって溶融した粉末は、周囲により冷やされて凝固し、造形物が形成される。セラミックスの場合は、溶融時と凝固時との温度差が大きいため、膨張／収縮率の差に起因して造形物にはマイクロクラックが多く発生する。従って、造形物の内部には、縦横にマイクロクラックが存在する。

[0055] ジルコニウム成分含有液は、本工程（i i i）によって、造形物の表層のみならず、マイクロクラックを伝って造形物の内部にも侵入し、分布する。造形物のマイクロクラックの十分な範囲に、十分な量のジルコニア成分を介在させることができるのであれば、造形物にジルコニウム成分含有液を吸収させる手法は特に限定されない。ジルコニウム成分含有液中に造形物を浸して含浸させてもよいし、ジルコニウム成分含有液を霧状にして造形物に吹き付けたり、刷毛などで表面に塗布したりして、吸収させてもよい。また、これらの手法を複数組み合わせてもよいし、同じ手法を複数回繰り返してもよい。ジルコニウム成分含有液を吹き付けたり塗布したりする場合は、ジルコニウム成分含有液を吸収していない造形物の5体積%以上20体積%以下のジルコニウム成分含有液を吹き付け、あるいは塗布することが好ましい。5体積%未満であると、造形物のマイクロクラック部分に配置されるジルコニウム成分量が不足し、マイクロクラック部分が溶融しないおそれがある。20体積%より多いと、本工程（i i i）の後に工程（i）を実施する場合、ジルコニウム成分含有液の影響で、造形物上に粉末を均一に配置することが困難となるおそれがある。工程（i）と工程（i i）を多数回繰り返して得

られるような体積の大きい造形物の場合は、造形物の内部までジルコニウム成分を十分に行き渡らせるため、ジルコニウム成分含有液に造形物を浸して減圧脱気することが好ましい。あるいは、造形物を密閉容器に入れて減圧脱気した後に、ジルコニウム成分含有液に浸してもよい。もしくは、工程（i）と工程（i i）の繰り返しの途中で、ジルコニウム成分含有液を霧状に吹き付けて各段階の造形物に吸収させることが好ましい。即ち、「工程（i）→工程（i i）→工程（i i i）→工程（i）→…」のような工程の順番が好ましい。

[0056] <工程（i v）>

次の工程（i v）では、ジルコニウム成分含有液を含浸させた造形物を加熱処理する。

[0057] 上記工程（i i i）で、ジルコニウム成分含有液は造形物表層及び造形物内部のマイクロクラックに分布している。工程（i i i）を経た造形物は、造形物のマイクロクラックから離れた部分に比べて、マイクロクラック近傍はジルコニウム成分によって共晶組成に近づくため、融点が低くなる。この融点の差を利用して、工程（i i i）を経た造形物を、造形物を構成する材料と酸化ジルコニウムで形成される共晶相の共晶点以上、造形物を構成する材料の融点以下の温度で加熱する。これによって、造形物の形状は維持された状態で、造形物のジルコニウム成分が存在している部分、即ち、造形物のマイクロクラック近傍が焼結されるか、または一部溶融する。

[0058] 造形物が2相の材料で構成されており、これら2相と酸化ジルコニウムとが3相共晶をなす関係であると、3相共晶点は2相の共晶点よりも低い温度となる。この場合、造形物が1相からなる場合よりさらに低い温度で工程（i v）を実施でき、比較的サイズの大きな造形物であっても造形物内での加熱の温度ムラを低減できるため、より好ましい。また、製造する物品が酸化物である場合、比較的低い温度であれば、大気雰囲気電気炉等で工程（i v）を簡便に実施することができる。

[0059] 例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$ は、酸化ジルコニウムと3相共晶を形成でき

る材料である。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$ が主成分である粉末から形成された造形物に工程（iii）を実施して、マイクロクラック近傍を3相共晶を形成できる組成比とすれば、融点を局所的に大きく低下させることができる。そして、この融点の差を利用して、前記3相共晶点以上、造形物の融点以下の温度で加熱し、マイクロクラック近傍のみを溶融させることができる。具体的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 主成分の粉末から形成され、工程（iii）を経た造形物のマイクロクラック近傍の最高温度が $1600^\circ\text{C}$ 以上 $1710^\circ\text{C}$ 以下となるように加熱処理することによって、マイクロクラックを減少または消滅させることができる。

[0060] マイクロクラック近傍が上記最高温度に達しさえすれば、加熱時間は問わない。具体的には、造形物を、工程（iii）においてマイクロクラック近傍を到達させたい温度で加熱するとよい。マイクロクラック部及びその近傍が溶融した状態では、表面エネルギーが減少する方向に原子の拡散が進み、マイクロクラックが減少または消滅する。つまり、加熱により、マイクロクラック部分に分布していたジルコニウム成分は、造形物の結晶質・非結晶質内部へと拡散し、ジルコニウム成分を含んだ状態で結晶が再結晶化する。このため、工程（i）で造形物内に形成される酸化アルミニウムの相や副成分として加えた希土類元素を含む相を構成する粒と、ジルコニウム成分が含まれる相を構成する粒とでは、粒度（例えば平均粒径）が大きく異なる。マイクロクラックが減少または消滅することに加えて、構成する粒の平均粒径が異なる複数の相からなる相分離構造が形成されることにより、造形物の機械加工性が向上し、欠けの少ない精密な仕上げ加工が可能となる。

[0061] ジルコニウム成分が存在する部分の近傍のみを選択的に溶融させるには、加熱温度やマイクロクラック近傍におけるジルコニウム成分の濃度を調整するとよい。このような調整により、造形物の形状が崩れることはなく、直接造形方式によって形成した複雑な形状や精密な形状が維持され、略設計通りの造形物形状を得られ、造形精度の高い造形を実現することができる。

[0062] マイクロクラック部分に十分なジルコニウム成分が存在すれば、上述のよ

うにマイクロクラックの近傍が溶融し、マイクロクラックが減少または消滅する効果がある。マイクロクラック部分におけるジルコニウム成分濃度は、ジルコニウム成分含有液のジルコニウム成分の濃度や、マイクロクラックにジルコニウム成分含有液を吸収させる方法やその回数などによって調整することができる。特に、マイクロクラック近傍が、酸化アルミニウムを主成分とした造形物 78 モル%に対して、酸化ジルコニウムが 22 モル%近傍となる共晶組成に近づくことで、マイクロクラック近傍がより溶融しやすくなる。マイクロクラック近傍を選択的に溶融させてマイクロクラックを減少または消滅させるには、1650℃以上1710℃以下の温度で加熱することがより好ましい。

[0063] 例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  が主成分である粉末から形成された造形物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする相と、 $\text{GdAlO}_3$  を主成分とする相を含む。この造形物にジルコニウム成分含有液を吸収させ（工程（iii））、1600℃以上1710℃以下の温度で加熱すると（工程（iv））、マイクロクラック部に分布していたジルコニウム成分が中間造形物の結晶内部に拡散して再結晶化し、蛍石構造の  $\text{ZrO}_2$  を主成分とする相と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする相と、 $\text{GdAlO}_3$  を主成分とする相の 3 相共晶となる。工程（i）で形成された直後の造形物、即ち、造形物に工程（iv）を実施する前の造形物にもともと存在していた、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする相と、 $\text{GdAlO}_3$  を主成分とする相を構成する粒の平均粒径は、工程（iv）の加熱処理によって大きくなる。一方で、マイクロクラック部に分布していたジルコニウム成分が拡散・再結晶化することで形成された蛍石構造の  $\text{ZrO}_2$  を主成分とする相を構成する粒の平均粒径は、他の 2 相の平均粒径よりも小さい。このようにして、造形物に平均粒径の小さい  $\text{ZrO}_2$  を主成分とする相が形成されることで、造形物の結晶組織間の結合力が強くなり、造形物の耐摩耗性が大きく向上する。併せて、粒の欠けが少ない精密な仕上げ加工が可能な、機械加工性の高い造形物となる。

[0064] 耐摩耗性及び機械加工性を向上させるためには、ジルコニウム成分を造形

物の結晶内部に十分に拡散させる必要がある。このような観点からは、造形物を長時間加熱することが好ましい。ジルコニウム成分を結晶内部に広く拡散させるという観点からは、造形物の変形しない範囲の比較的高い温度で長時間加熱することが好ましい。例えば、前記のような3相共晶系の材料であれば、 $1600^{\circ}\text{C}$ 以上 $1710^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱することが好ましく、 $1650^{\circ}\text{C}$ 以上 $1710^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱することがより好ましい。

[0065] 上記加熱の方法は特に限定されない。ジルコニウム成分含有液を吸収させた中間造形物に再びエネルギービームを照射することで加熱してもよいし、電気炉に入れて加熱してもよい。エネルギービームで加熱する場合は、造形物が上述の好ましい温度に加熱されるように、エネルギービームの投入熱量と造形物の温度の関係を事前に熱電対等で把握する必要がある。

[0066] 加熱工程では、造形物の表層やマイクロクラック近傍の溶融により、セッターに固着することがある。したがって、加熱工程で造形物をセッターに配置する場合は、セッターは不活性であることが好ましい。不活性なセッターとしては、たとえば、大気雰囲気下では白金などが適用可能であり、低酸素雰囲気下でイリジウムなどが適用可能である。

[0067] <フローチャート>

以下、各工程の順序や繰り返しのパターン例について、図3のフローチャートを参照して説明する。

[0068] 基本的なフローは、図3の流れ線(1)、(2)、(3)を順に進むフローである。即ち、工程(i)→工程(ii)→工程(iii)→工程(iv)の順に各工程を実行するフローが基本である。工程(i)から工程(iv)までの全ての工程を少なくとも一回以上ずつ実行することで本発明の効果を得ることができる。

[0069] 図3の流れ線(4)、(5)、(6)、(7)に示すように、各工程を繰り返し実行しても良い。

[0070] 流れ線(1)及び(4)は、工程(i)と工程(ii)を繰り返し実行するための流れ線である。工程(i)と工程(ii)を順にn回(nは自然数

）繰り返すことを「工程（*i*）→工程（*i i*）」<sup>*n*</sup>と表記する。「工程（*i*）→工程（*i i*）」<sup>*n*</sup>の<sup>*n*</sup>は、直接造形方式による三次元造形物の製造方法で特徴的に用いられる、製造する立体物の三次元形状データから生成したスライスデータの、スライス数<sup>*n*</sup>と対応している。これによって三次元形状データに基づいた所望の形状の造形物を得ることができる。例えば、図1 Gに示すような造形物110は、工程（*i*）と工程（*i i*）を繰り返し実行して得られる。図1 A～図1 Hにおいて、先ず、基台130上に粉末101を載置し、ローラー152を用いて粉末層102を形成する（図1 A及び図1 B）。この操作が、工程（*i*）に対応する。次に、粉末層102の表面に、エネルギービーム源180から射出したエネルギービームを、スキャナ部181でスライスデータに基づく照射範囲182内を走査させながら照射すると、粉末が熔融し、次いで凝固して1層分の造形物100が形成される（図1 C）。この操作が、工程（*i i*）に対応する。ステージ151を降下させ、前記造形物100上に粉末層102を新たに形成し（図1 D）、エネルギービームを照射する（図1 E）。これら一連の工程を繰り返し行い、三次元形状データに基づいた所望の形状の造形物110を形成する（図1 F）。この操作が、「工程（*i*）→工程（*i i*）」<sup>*n*</sup>に対応する。

- [0071] 流れ線（3）及び（6）は、工程（*i i i*）と工程（*i v*）を繰り返し実行するための流れ線である。工程（*i i i*）と工程（*i v*）を順に<sup>*m*</sup>回（<sup>*m*</sup>は自然数）繰り返すことを「工程（*i i i*）→工程（*i v*）」<sup>*m*</sup>と表記する。「工程（*i*）→工程（*i i*）」<sup>*n*</sup>によって所望の形状の中間造形物を得た後に、「工程（*i i i*）→工程（*i v*）」<sup>*m*</sup>を実行することができる。工程（*i i i*）と工程（*i v*）の繰り返し数<sup>*m*</sup>は、造形物のマイクロクラック近傍が、酸化アルミニウムを主成分とした中間造形物78モル%に対して酸化ジルコニウムが22モル%近傍となる共晶組成に近づくように決めるとよい。これにより、マイクロクラック近傍が熔融しやすくなり、マイクロクラックが減少または消滅する効果が向上する。その結果、造形物の3点曲げ強度をより高められるとともに、造形物の結晶内部により多くのジルコニウム成分が拡

散して再結晶化するため、造形物の表面の耐摩耗性及び機械加工性がより向上する。

[0072] 工程 (i i i) と工程 (i v) を繰り返して実施すると、繰り返すたびに造形物中にジルコニウム成分が拡散する。すると、造形物のマイクロクラック部近傍とマイクロクラック部近傍以外のところでジルコニウム成分の濃度差が小さくなる。これにより、造形物のマイクロクラック部近傍の融点（共晶点）とマイクロクラック部近傍以外の融点の差が小さくなる。マイクロクラック部近傍のみを溶融させるという観点において、前記融点の差は 20℃ 以上あることが好ましく、より好ましくは 30℃ 以上である。酸化アルミニウムが主成分である粉末から形成された造形物に対しては、造形物中のジルコニウム成分が 3 モル%未満であれば、造形物の形状変化を抑えつつ、マイクロクラック部近傍のみを溶融させることができるため好ましい。より好ましくは 2 モル%未満である。

[0073] さらに、欠けの少ない精密な機械加工が可能な造形物を得るためには、原料粉末に含まれるジルコニウム成分が 1 モル%未満であることが好ましい。ジルコニウム成分が 1 モル%未満であることで、工程 (i v) を終えた造形物が、粒の平均粒径が互いに大きく異なる相を含んで構成されるため、上述したような造形物の機械加工性を向上させる効果を確実に得ることができる。原料粉末にジルコニウム成分（例えば酸化ジルコニウム）が 3 モル%以上の含有率で含まれている場合、加熱工程でマイクロクラック部近傍のみを局部的に溶融させることが難しくなり、造形物が変形するおそれがある。

[0074] 流れ線 (1)、(2) 及び (5) は、工程 (i i i) の後に工程 (i) と工程 (i i) を再度実行するための流れ線である。所望の形状の造形物 110 を形成する途中の段階の中間造形物に対して工程 (i i i) を実行する。工程 (i)、工程 (i i)、工程 (i i i) を順に p 回 (p は自然数) 繰り返すことを [工程 (i) → 工程 (i i) → 工程 (i i i)]<sup>p</sup> と表記する。流れ線 (1)、(2) 及び (5) を粉末ベッド直接造形方式に適用した例を図 4A～図 4H に示す。まず、基台 130 上に粉末 101 を載置し、ローラー 1

52を用いて粉末層102を形成する(図4A及び図4B)。この操作が、工程(i)に対応する。次に、粉末層102の表面に、エネルギービーム源180から射出したエネルギービームを、スキャナ部181で走査しながら照射すると、粉末が熔融し、次いで凝固して造形物100が形成される(図4C)。この操作が、工程(ii)に対応する。次に、ジルコニア成分含有液を液体噴射ノズル190から造形物100に吹き付ける(図4D)。この操作が工程(iii)に対応する。続いてステージ151を降下させ、前記造形物100上に粉末層102を新たに形成する(図4E)。この操作が工程(i)に対応する。これら一連の工程を繰り返し行い、ジルコニア成分含有液を含浸させた所望の形状の造形物110を形成する(図4G及び図4H)。このように、流れ線(1)、(2)及び(5)によって、造形途中の段階の造形物に対して工程(iii)を実行することで、特に最終的な造形物のサイズが大きい場合は、造形物の内部にまでジルコニア成分含有液を十分に行き渡らせることができるため、マイクロクラックを減少または消滅させる効果が高まる。

[0075] 流れ線(1)、(2)、(3)及び(7)は、工程(iv)の後に工程(i)、工程(ii)及び工程(iii)を再度実行するための流れ線である。最終的な中間造形物を形成する途中の段階の中間造形物に対して工程(iv)を実行する。工程(i)、工程(ii)、工程(iii)及び工程(iv)を順にq回(qは自然数)繰り返すことを「工程(i)→工程(ii)→工程(iii)→工程(iv)」と表記する。流れ線(1)、(2)、(3)及び(7)を粉末ベッド直接造形方式に適用した例を図5A～図5Iに示す。まず、基台130上に粉末101を載置し、ローラー152を用いて粉末層102を形成する(図5A及び図5B)。この操作が、工程(i)に対応する。次に、粉末層102の表面に、エネルギービーム源180から射出したエネルギービームを、スキャナ部181で走査しながら照射すると、粉末が熔融し、次いで凝固して造形物100が形成される(図5C)。この操作が、工程(ii)に対応する。次に、ジルコニア成分含有液を液体噴射ノ

ズル 190 から中間造形物 100 に吹き付ける (図 5 D)。この操作が工程 (i i i) に対応する。続いてジルコニア含有液を含浸した造形物 100 にエネルギービームを照射し、造形物 100 を加熱する。この操作が工程 (i v) に対応する (図 5 E)。次に、ステージ 151 を降下させ、前記造形物 100 上に粉末層 102 を新たに形成する (図 5 F)。この操作が工程 (i) に対応する。これら一連の工程を繰り返し行い、所望の形状の造形物 110 を形成する (図 5 H 及び図 5 I)。このように、流れ線 (7) によって、造形途中の段階の造形物に対して工程 (i v) を実行しても、本発明の効果を得ることができる。

[0076] 工程 (i) ~ 工程 (i v) の各工程は、流れ線 (1)、(2)、(3) に、任意に (4)、(5)、(6)、(7) の流れを加えて、何度でも繰り返し実行することができる。

[0077] <セラミックス物品>

本発明のセラミックス物品は、少なくとも X 相、Y 相、Z 相の 3 相よりなる相分離構造を有し、前記 3 相を構成する材料が共晶関係にあるものが好ましい。特に、前記 X 相を構成する粒の平均粒径  $x$ 、前記 Y 相を構成する粒の平均粒径  $y$ 、前記 Z 相を構成する粒の平均粒径  $z$  が、 $z/x < 0.5$  及び  $z/y < 0.5$  の関係を満たしているものが好ましい。本発明において平均粒径とは、セラミックス造形物の断面で観察される結晶粒の円相当径の平均値である。

[0078] X 相、Y 相、Z 相の 3 相共晶の相分離構造で構成される本発明のセラミックス造形物は、クラック等の進展が抑制されるため、例えば三点曲げ強度で 30 MPa 以上の優れた機械的強度を有する。特に、他の 2 相よりも平均粒径が小さい Z 相が、造形物中にある一定値以上の割合で存在すると、例えば三点曲げ強度で 100 MPa 以上のより優れた機械的強度を有するセラミックス造形物となる。

[0079] X 相及び Y 相の各粒径  $x$ 、 $y$  と Z 相の粒径  $z$  が、 $z/x < 0.5$  及び  $z/y < 0.5$  の関係にあるセラミックス造形物は、他の相と粒径が相対的に小

さいZ相が、相対的に粒径の大きな他の相同土を連結するような働きをすると考えられる。そのため、造形物は、高い機械的強度を有しつつ、機械加工時の欠けが少ない優れた加工性（粘り気）を有する。加えて耐摩耗性が向上する。このような観点において、より好ましい $x$ 、 $y$ 、 $z$ の関係は、 $z/x < 0.35$  及び  $z/y < 0.35$  である。

[0080] X相とY相の粒径がある程度大きいと、造形物の空隙率を低下させ緻密性を高めることができるため、好ましい。このような観点から、 $x$  及び  $y$  は  $3\mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。一方で、十分な機械的強度を得るためには、 $x$  及び  $y$  は  $30\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。また、 $x$  及び  $y$  の粒径が上記のような範囲にあると、本発明のセラミックス造形物はより優れた加工性を有することができる。

[0081] より優れた加工性を得るためには、 $z$  は小さい方が好ましく、具体的には  $5\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。より好ましい  $z$  は、 $3\mu\text{m}$  未満である。

[0082] 本発明のセラミックス造形物は、前述した本発明の製造方法を適用して作製されることが好ましい。

[0083] 3相の好ましい組み合わせは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする相と、希土類アルミネートを主成分とする相と、 $\text{ZrO}_2$  を主成分とする相である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と希土類アルミネートと  $\text{ZrO}_2$  は共晶の関係にあり、3相からなる複雑な相分離構造を安定的に形成することができる。

[0084] 希土類アルミネートを構成する好ましい希土類としてはガドリニウム、イットリウム、テルビニウムなどが挙げられ、希土類アルミネートとしては、 $\text{GdAlO}_3$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  などが好ましい。各相の結晶構造は、製造プロセスによって多少変動するが、3相共晶それぞれが、上述のような結晶構造で構成されていることが好ましい。好ましい実施形態として、主に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする相（X相に相当）と、 $\text{GdAlO}_3$  を主成分とする相（Y相に相当）と、蛍石構造の  $\text{ZrO}_2$  を主成分とする相（Z相に相当）との3相共晶で構成されるセラミックス物品の製造方法について説明する。

[0085]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末を、好ましくは共晶組成となるように混合し

、混合粉末を得る。前記混合粉末を基台上に配置し（工程（i）に相当）、そこへエネルギービームを照射することにより、前記混合粉末を溶融、凝固させて造形物を得る（工程（ii）に相当）。エネルギービームの照射条件によるが、このようにして形成された造形物は、少なくとも一部に $Al_2O_3-GdAlO_3$ の2相を含んでいる。また、造形物にはマイクロクラックが形成される。この造形物に、ジルコニウム成分含有液を吸収させることで、造形物のマイクロクラック部にジルコニウム成分が分布する（工程（iii）に相当）。次に造形物を $Al_2O_3-GdAlO_3-ZrO_2$ の3相共晶点以上、 $Al_2O_3-GdAlO_3$ の2相の共晶点未満の温度で加熱することが好ましい（工程（iv）に相当）。例えば本材料系の場合、およそ $1650^{\circ}C$ 以上 $1710^{\circ}C$ 以下の温度で加熱することが好ましい。このような温度範囲で加熱することで、造形物の形を維持した状態で、マイクロクラック部のみが溶融してマイクロクラックが減縮してくるとともに、ジルコニウム成分が造形物の結晶内部に拡散する。そして、造形物はジルコニウム成分を取り込んだ状態で再結晶化し、蛍石構造の $ZrO_2$ を主成分とする相と、 $Al_2O_3$ を主成分とする相と、 $GdAlO_3$ を主成分とする相との3相共晶の造形物となる。

[0086] 工程（iv）の加熱工程を経る前の造形物にもともと存在していた $Al_2O_3$ を主成分とする相と、 $GdAlO_3$ を主成分とする相、それぞれを構成する粒の平均粒径は、加熱によって大きくなる。しかし、工程（iv）によって初めて形成される、 $ZrO_2$ を主成分とする相を構成する粒の平均粒径は、他の2相の平均粒径よりも小さい。このようにして、造形物に、他の相よりも平均粒径が小さい、 $ZrO_2$ を主成分とする相が形成されることで、造形物の結晶組織間の結合力が強くなり、造形物の耐摩耗性が大きく向上する。併せて、粒の欠けが少ない精密な仕上げ加工が可能な、機械加工性の高い造形物となる。

[0087] それに対して、造形物を構成する材料の原料粉末を混合して成形し、加熱して焼結させるなどの従来プロセスでは、溶融及び凝固した緻密な状態において、上述したような3相の明確な粒径差を生み出すことが困難である。つ

まり、従来の焼結プロセスでは、本発明のようなセラミックス物品を製造することはできないと考えられる

[0088] また、従来の焼結プロセスで作製された造形物の密度を上げるため、もしくは、造形物内に微細な共晶組織を生じさせるために、造形物を構成する粉末を溶融させようとする、全体を溶融させる必要があり、造形物のエッジがなまり、微細な形状が崩れてしまう。

[0089] これらの観点から、エネルギービームの照射によって粉末を溶融及び凝固させて内部まで連通するマイクロクラックを有する造形物を作製し、マイクロクラック部に、造形物の構成材料と共晶を成す成分を行き渡らせて加熱することが、重要なポイントである。

[0090] 図9Aは、本発明のセラミックス物品の断面において観察される、相分離構造及び各相を構成する結晶粒の大小関係を模式的に示した図である。X相801、Y相802、Z相803の3相からなる相分離構造を有し、X相を構成する結晶粒811及びY相を構成する結晶粒812は、Z相を構成する結晶粒813よりも平均粒径が大きい。対して、図9Bは、原料粉末を混合して成形し、加熱して焼結させた、従来のセラミックス物品の断面の状態を模式的に表したものである。3相共晶の相分離構造を有するものの、各相を構成する結晶粒の粒径間に大きな差がない。このような構成のセラミックスは、機械加工性に優れず、本発明の効果を奏することはできない。上述したように、 $Al_2O_3$ を主成分とする相と、希土類アルミネートを主成分とする相と、 $ZrO_2$ を主成分とする相からなる3相共晶によって構成されるセラミックス造形物は、本発明の製造方法によって複雑な相分離構造が安定的に形成されるため、好ましい。最も好ましいセラミックス造形物は、 $Al_2O_3$ を主成分とする相がX相、希土類アルミネートを主成分とする相がY相、 $ZrO_2$ を主成分とする相がZ相である造形物である。

[0091] このような分離層構造の造形物は、まず $Al_2O_3$ －希土類アルミネートの2相共晶を含むように造形物を作製する。そして、該造形物のマイクロクラック部にジルコニウム成分を行き渡らせ、 $Al_2O_3$ －希土類アルミネート－

$ZrO_2$ の3相共晶点以上、 $Al_2O_3$ －希土類アルミネートの2相共晶点未満の温度で加熱することで作製することができる。

[0092]  $Al_2O_3$ を主成分とする相がX相、希土類アルミネートを主成分とする相がY相、 $ZrO_2$ を主成分とする相がZ相である造形物は、3相共晶点が1600℃以上1700℃以下となる。セラミックス造形物の3相共晶点が1700℃以下であると、工程(i v)に相当する加熱の際に、造形物内で十分な均熱性が得られる。そのため、造形物全体のマイクロクラック部のみを局所的に熔融させることができ、造形物の形状を維持したまま機械的強度向上の効果を得ることができる。さらに、3相共晶点が1600℃以上であると、耐熱性が要求されるセラミックス物品を作製することが可能となるため好ましい。

[0093]  $Al_2O_3$ を主成分とする相と、希土類アルミネートを主成分とする相と、 $ZrO_2$ を主成分とする相からなる3相共晶によって構成されるセラミックス造形物の場合、セラミックス造形物のX相、Y相、Z相に対応する材料の組み合わせは限定されない。

[0094] 例えば、希土類アルミネート－ $ZrO_2$ の2相共晶を含むように造形物を作製し、後にアルミニウム成分を前記造形物内部に行き渡らせて加熱して作製してもよい。この場合、希土類アルミネート－ $ZrO_2$ の2相が相対的に粒径の大きいX相及びY相となり、 $Al_2O_3$ が相対的に粒径の小さいZ相となって、本発明の効果の有するセラミックス物品を得ることができる。

[0095] また、 $Al_2O_3$ － $ZrO_2$ の2相共晶を含むように造形物を作製し、後に希土類成分を前記造形物内部に行き渡らせて加熱して作製しても良い。この場合は、 $Al_2O_3$ － $ZrO_2$ の2相が相対的に粒径の大きいX相及びY相となり、希土類アルミネートが相対的に粒径の小さいZ相となって、本発明の効果の有するセラミックス物品を得ることができる。

[0096] Z相は、蛍石構造の金属酸化物であることが好ましい。これにより、上述した耐摩耗性の向上や加工性の向上といった効果を得やすくなる。また、Z相に希土類元素が含まれていると、Z相が安定的に形成されるため好ましい

。Z相に含まれる希土類元素の割合が、Z相に含まれる他の金属元素1モルに対して0.20モル以上0.40モル以下であると、十分な温度安定性を有するZ相が得られるため、より好ましい。さらに好ましくは、0.25モル以上0.35モル以下である。

[0097] Z相の主成分は、酸化ジルコニウムや酸化ハフニウムであることが好ましい。Z相が酸化ジルコニウムや酸化ハフニウムを含むことで、高い機械的強度を有する造形物となる。Z相が酸化ジルコニウムや酸化ハフニウムを主成分として構成される場合、セラミックス造形物を構成する金属元素のうち、ジルコニウム元素及びハフニウム元素が0.2モル%以上であると、セラミックス造形物中に十分な量のZ相が形成され、耐摩耗性や加工性の向上の効果が得られる。セラミックス造形物を構成する金属元素のうち、ジルコニウム元素及びハフニウム元素が3モル%未満であるとZ相の粒径の拡大を抑えることができるため、好ましい。

[0098] 以上、主成分が酸化アルミニウムである粉末を用いた造形や、酸化アルミニウムを主成分とする立体物を例にとって説明してきたが、本発明は、主成分が酸化アルミニウムである場合に限られない。3相共晶系のセラミックス材料であれば、本発明のセラミックス造形物を作製することができる。具体的には、まず2相共晶の関係を成すような材料の粉末から造形物を作製する。そして、前記2相共晶の関係を成す材料と3相共晶の関係を成す成分を前記造形物のマイクロクラック部に行き渡らせ、3相共晶点以上、かつ、元から造形物に含まれていた2相の共晶点未満の温度で加熱することにより作製することができる。

[0099] <評価方法>

造形物の機械的強度は、ファインセラミックスの室温曲げ強度試験のJIS規格であるR1601に基づいた3点曲げ試験によって評価できる。3点曲げ強度は、試験片が破壊したときの最大荷重をP[N]、外部支点間距離をL[mm]、試験片の幅をw[mm]、試験片の厚さをt[mm]としたとき、 $3 \times P \times L / (2 \times w \times t^2)$  (式1)を用いて算出した。

- [0100] 造形物の耐摩耗性は、造形物をある一定条件で削ったときの造形物の減耗速度で評価することができる。減耗速度 $D$ は、単位時間あたりに削られた量であり、例えば、 $D$  [ $\text{mm}^3/\text{min}$ ] のように表すことができる。減耗速度 $D$ が小さいほど耐摩耗性に優れる。造形物の機械加工性は、造形物をある一定条件で削ったときの、切削面のエッジ部の欠損箇所（チップング）の数で評価できる。
- [0101] 相対密度 [%] は、造形物のかさ密度（重量を体積で割ったもの）を理論密度で割って算出した。理論密度は、結晶構造から算出した。結晶構造は、X線回折測定を実施してリートベルト解析を行うことにより特定した。
- [0102] セラミックス造形物を構成する相は、X線回折や電子線回折等で調べることができる。特に、走査電子顕微鏡（SEM）に備え付けられた電子線後方散乱回折（EBSD）検出器とエネルギー分散型X線分光（EDX）検出器を組み合わせれば、相分離構造や結晶粒の解析を行うことができる。Z相のような小さい相は、透過電子顕微鏡（TEM）を用いることで、組成ならびに結晶構造を解析することができる。
- [0103] 相を構成する結晶粒の粒径は、EBSDなどで造形物の断面にある同一相内の300個以上の結晶粒を観察し、各結晶粒の円相当径の平均値を算出することで得ることができる。
- [0104] さらに、粉末や造形物などを構成する金属元素の量は、SEM-EDX、TEM-EDX、電子線回折、誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）、蛍光X線分析（XRF）などを用いて計測することができる。

## 実施例

- [0105] 以下に実施例を挙げて、本発明に係る造形物の製造方法を詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によりなんら限定されるものではない。
- [0106] （実施例1）

<工程（i）及び工程（ii）>

平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末、平均粒子径が約 $35\mu\text{m}$ の

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、平均粒子径が約5 μmのTb<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>粉末（Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉末）を用意し、モル比がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：Tb<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>=77.4：20.8：1.8となるように各粉末を秤量した。各秤量粉末を乾式ボールミルで30分間混合して混合粉末（原料粉末）を得た。なお、本発明における平均粒子径は、メジアン径であり、頻度の累積が50%になる粒子径（D<sub>50</sub>）である。

[0107] ICP発光分光分析により前記原料粉末の組成分析を行ったところ、酸化ジルコニウムの含有量は1モル%未満であった。

[0108] 次に、上述した図1A～図1Hに示す工程と同様の工程を経て実施例1の造形物を作製した。

[0109] 造形物の形成には、50Wのファイバーレーザー（ビーム径：65 μm）が搭載されている3D SYSTEMS社製のProX DMP 100（商品名）を用いた。

[0110] 最初に、アルミナ製の基台上に、ローラーを用いて前記原料粉末からなる20 μm厚の一層目の粉末層を形成した（工程（i））。次いで、30Wのレーザービームを前記粉末層に照射し、5 mm×42 mmの長方形の領域にある材料粉末を溶融、凝固させた。描画速度は100 mm/sから140 mm/s、描画ピッチは100 μmとした。また、図6Aに示すように、描画ラインは長方形の各辺に対して斜め45度となるように位置させた。

[0111] 以上の条件で、前記粉末層にレーザービームを照射して、5 mm×42 mmの長方形の領域内の粉末を溶融及び凝固させた（工程（ii））。次に、前記溶融・凝固部を覆うように20 μm厚の粉末層をローラーで新たに形成した（工程（i））。図6Bに示すように、一層目の描画ラインと直交するような状態で前記長方形の領域の真上にある粉末層にレーザーを照射し、5 mm×42 mmの領域内の粉末を溶融及び凝固させた（工程（ii））。このような工程を繰り返して、3点曲げ強度試験に用いるための、底面5 mm×42 mmで高さ6 mmの角柱状の造形物を作製した。同様の工程を経て、耐摩耗性試験用に底面が6 mm角の正方形で高さ6 mmの角柱状の造形物も

作製した。光学顕微鏡でこれら造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸は $30\mu\text{m}$ 以下であった。

[0112] それぞれの前記造形物をアルミナ製の基台から切り離し、研磨によって、3点曲げ強度試験用の $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ の造形物（図7A）と、耐摩耗性試験用の $W5\text{mm}\times D5\text{mm}\times H5\text{mm}$ の造形物（図7B）とを得た。

[0113] <工程（iii）及び工程（iv）>

ジルコニウム成分含有液は、次のように調製した。85重量%のジルコニウムブトキシド（ジルコニウム（IV）ブトキシド（以下、 $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{Bu})_4$ と表記する））を1-ブタノール中に溶解させた溶液を用意した。前記 $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{Bu})_4$ の溶液を2-プロパノール（IPA）中に溶解させ、安定化剤としてアセト酢酸エチル（EAcAc）を添加した。各成分モル比率は、 $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{Bu})_4:\text{IPA}:\text{EAcAc}=1:15:2$ とした。その後、室温で約3時間攪拌することにより、ジルコニウム成分含有液を調製した。

[0114] なお、前記ジルコニウム成分含有液を大気中で加熱すると酸化ジルコニウムが生成される。

[0115] 試験用に加工した上記造形物を該ジルコニウム成分含有液に浸漬し、1分間減圧脱気して、造形物内部まで液を含浸させたのち、1時間自然乾燥させた（工程（iii））。

[0116] 続いて、ジルコニウム成分含有液を含浸させた造形物を電気炉に入れて加熱した。大気雰囲気において $1670^\circ\text{C}$ まで2.5時間で昇温させ、 $1670^\circ\text{C}$ で50分間保持した後、通電を終了して1.5時間で $200^\circ\text{C}$ 以下に冷却した（工程（iv））。

[0117] 実施例1では、造形物をジルコニウム成分含有液に含浸させる工程（工程（iii））と加熱処理の工程（工程（iv））を交互に4回ずつ繰り返した。そして $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ の3点曲げ強度試験用の造形物を3個、強度試験用と同じ造形物を組成及び構造評価用に1個、 $W5\text{mm}\times$

D 5 m m × H 5 m m の耐摩耗性試験用の造形物 1 個を作製した。

[0118] <評価>

3 点曲げ試験には、インストロン社製の圧縮試験機を用いた。実施例 1 の W 4 0 m m × D 4 m m × H 3 m m の造形物 3 本について試験したところ、3 点曲げ強度の平均値は 1 5 9 . 1 5 M P a であった。

[0119] 耐摩耗性は、次のような手法で評価した。実施例 1 の W 5 m m × D 5 m m × H 5 m m の造形物を、8 0 r p m で回転する 6 0 0 番のダイヤモンド研磨盤（ムサシノ電子製）上に載せ、0 . 5 k g の荷重をかけて切削した。減耗速度は 1 . 0 3 [ m m <sup>3</sup> / m i n ] であった。

[0120] 機械加工性は、耐摩耗性評価の際に切削した面のエッジに生じた欠損箇所数を調べることで評価した。具体的には、切削面の任意の一辺 5 m m を光学顕微鏡で観察し、前記一辺中にある欠損箇所の個数を調べた。欠損箇所の個数として、前記一辺に平行な方向の最大の欠け幅が 5 0 μ m 以上で、かつ、前記一辺に対して垂直な方向の最大の欠け幅が 5 0 μ m 以上のものをカウントした。欠損箇所が 0 か所の場合は A、1 か所以上 3 か所以下の場合は B、4 か所以上の場合は C とし、機械加工性の評価を行った。実施例 1 の欠損箇所は 0 か所であり、機械加工性のランクは A と優れていた。

[0121] さらに、造形物を鏡面に研磨し、X 線回折、電子線回折、S E M - E D X 及び T E M - E D X により、造形物を構成する相の結晶構造と組成を調べ、相分離構造と各相を構成する結晶粒の平均粒径を S E M - E B S D により分析した。

[0122] 実施例 1 の造形物は、A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> よりなる相、G d A l O <sub>3</sub> よりなる相、及び、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の 3 相で構成されていた。A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> よりなる相、G d A l O <sub>3</sub> よりなる相、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の各相を構成する結晶粒の平均粒径は、それぞれ 8 . 3 μ m、9 . 5 μ m、1 . 6 μ m であった。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を構成する主な金属元素は、Z r、G d、T b であり、Z r、G d、T b 以外の金属元素は、1 モル%未満であった。また、蛍石構造の酸化

ジルコニウムを主成分とする相に含まれる金属元素のうち、希土類元素の割合は平均して30モル%であった。

[0123] 造形物のICP-AES分析、及びICP-MS分析を行い、造形物に含まれるZr元素の量を調べた。実施例1の造形物を構成する金属元素のうち、Zr元素の量は、0.9モル%であった。

[0124] (実施例2～5)

<工程(i)及び工程(ii)>

実施例1と同様にして、3点曲げ強度試験用にW40mm×D4mm×H3mmの中間造形物と、耐摩耗性試験用にW5mm×D5mm×H5mmの造形物とを作製した。光学顕微鏡で実施例2～実施例5の中間造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸は30μm以下であった。

[0125] <工程(iii)及び工程(iv)>

本工程では、実施例1と同じジルコニウム成分含有溶液を用いた。造形物をジルコニウム成分含有液に浸漬させる工程(工程(iii))、及び、ジルコニウム成分含有液を含浸させた造形物を加熱する工程(工程(iv))も、実施例1と同じ条件で行った。実施例2では工程(iii)と工程(iv)を順に1回ずつ実施した。実施例3では工程(iii)と工程(iv)を交互に2回ずつ繰り返した。実施例4では工程(iii)と工程(iv)を交互に3回ずつ繰り返した。実施例5では工程(iii)と工程(iv)を交互に5回ずつ繰り返した。このようにして、実施例2～実施例5のそれぞれについて、W40mm×D4mm×H3mmの造形物4個と、W5mm×D5mm×H5mmの造形物1個を得た。

[0126] 実施例1と同様に、実施例2～5の造形物それぞれについても、3点曲げ強度、減耗速度、相対密度、機械加工性の評価、及び、造形物を構成する相の結晶構造と組成、相分離構造と各相を構成する結晶粒の平均粒径の分析を行った。

[0127] 実施例2～5の3点曲げ強度、減耗速度、相対密度、機械加工性の計測評価結果を、実施例1の結果と共に表1に示す。

[0128] 実施例 2～5 の造形物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりなる相、 $\text{GdAlO}_3$  よりなる相、及び、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の 3 相で構成されていた。以降、各実施例の造形物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりなる相を X 1 相、 $\text{GdAlO}_3$  よりなる相を Y 1 相、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を Z 1 相と言う。各実施例において、X 1 相、Y 1 相、Z 1 相を構成する結晶粒の平均粒径  $x_1$ 、 $y_1$ 、 $z_1$  とする。Z 1 相に含まれる金属元素中の希土類元素の割合、造形物を構成する金属元素のうち Zr 元素が占める割合の分析結果を、実施例 1 の結果と共に表 2 に示す。

[0129] (比較例 1)

造形物をジルコニウム成分含有液に浸漬させる工程 (工程 (i i i))、及び、ジルコニウム成分含有液を含浸させた造形物を加熱する工程 (工程 (i v)) を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、 $W 40 \text{ mm} \times D 4 \text{ mm} \times H 3 \text{ mm}$  の造形物 4 個と、 $W 5 \text{ mm} \times D 5 \text{ mm} \times H 5 \text{ mm}$  の造形物 1 個を作製した。

[0130] 実施例 1 と同様に、比較例 1 の造形物についても、3 点曲げ強度、減耗速度、相対密度、機械加工性の評価、及び、造形物を構成する相の結晶構造と組成、相分離構造と各相を構成する結晶粒の平均粒径の分析を行った。

[0131] 3 点曲げ強度、減耗速度、相対密度、機械加工性の計測評価結果を表 1 に示す。

[0132] 比較例 1 の造形物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりなる相と、 $\text{GdAlO}_3$  よりなる相と、組成にゆらぎのあるアモルファス相で構成されていた。これらの相は、3 相共晶の関係ではない。また、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相は存在しなかった。

[0133] (比較例 2)

造形物にジルコニウム成分含有液を含浸させる工程を実施しなかった点を除き、実施例 1 と同様にして、3 点曲げ強度試験用に  $W 40 \text{ mm} \times D 4 \text{ mm} \times H 3 \text{ mm}$  の造形物と、耐摩耗性試験用に  $W 5 \text{ mm} \times D 5 \text{ mm} \times H 5 \text{ mm}$  の造形物を作製した。造形物にジルコニウム成分含有液に浸漬させる工程 (工

程 ( i i i ) ) だけを省略し、造形物を電気炉に入れて加熱処理を行った。大気雰囲気において  $1670^{\circ}\text{C}$  まで  $2.5$  時間で昇温させ、 $1670^{\circ}\text{C}$  で  $50$  分間保持した後、通電を終了して  $1.5$  時間で  $200^{\circ}\text{C}$  以下に冷却する工程を  $3$  回繰り返して、 $W40\text{ mm}\times D4\text{ mm}\times H3\text{ mm}$  の造形物  $4$  個と、耐摩耗性試験用に  $W5\text{ mm}\times D5\text{ mm}\times H5\text{ mm}$  の造形物  $1$  個を作製した。

[0134] 実施例 1 と同様に、比較例 2 の造形物についても、3 点曲げ強度、減耗速度、相対密度、機械加工性の評価、及び、造形物を構成する相の結晶構造と組成、相分離構造と各相を構成する結晶粒の平均粒径の分析を行った。

[0135] 3 点曲げ強度、減耗速度、相対密度の計測結果を表 1 に示す。

[0136] 分析の結果、比較例 2 の造形物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりなる相、 $\text{GdAlO}_3$  よりなる相の 2 相で構成されていた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相は存在しなかった。

[0137] (比較例 3)

平均粒子径が約  $200\text{ nm}$  の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末、平均粒子径が約  $200\text{ nm}$  の  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末、平均粒子径が約  $200\text{ nm}$  の  $\text{ZrO}_2$  粉末を用意し、モル比が  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2=75.7:20.3:4.0$  となるように各粉末を秤量した。各秤量粉末を乾式ボールミルで  $30$  分間混合して混合粉末を得た。この混合粉末に対して  $3$  重量部となるように、純水に溶解させた  $\text{PVA}$  (ポリビニルアルコール) バインダーを加えて乳鉢混合して乾燥させたのち、乾式ボールミルで  $10$  時間粉碎混合して造粒粉を得た。造粒粉を金型に入れ、 $3\text{ mm}$  厚、直径  $1\text{ cm}$  の円盤形状に加圧成形し、大気雰囲気において  $600^{\circ}\text{C}$  まで  $1$  時間で昇温させ、 $600^{\circ}\text{C}$  で  $3$  時間保持した後、 $600^{\circ}\text{C}$  から  $1650^{\circ}\text{C}$  まで  $2$  時間で昇温させ、 $1650^{\circ}\text{C}$  で  $2$  時間焼成した。焼きあがった比較用セラミックスは、表面及び側面に  $100\sim300\text{ }\mu\text{m}$  のうねりの様な大きな凹凸を有していた。なお、焼結体の凹凸が大きいため、比較例 3 の製造方法では  $W40\text{ mm}\times D4\text{ mm}\times H3\text{ mm}$  形状の評価用の造形物を作製することができず、3 点曲げ強度試験を実施することができなかった。

[0138] 前記円盤から、凹凸を避けてW 5 mm×D 5 mm×H 2 mmのブロックを切り出し、W 5 mm×D 5 mm面について実施例 1 と同様の耐摩耗性試験を行った。

[0139] 減耗速度、相対密度、機械加工性の評価結果を表 1 に示す。

[0140] 比較例 3 のセラミックス造形物は、 $Al_2O_3$ よりなる相、 $GdAlO_3$ よりなる相、及び、酸化ジルコニウムを主成分とする相の 3 相で構成されていた。以降、比較例 3 の比較用セラミックスの  $Al_2O_3$ よりなる相を X 2 相、 $GdAlO_3$ よりなる相を Y 2 相、酸化ジルコニウムを主成分とする相を Z 2 相と言う。X 2 相、Y 2 相、Z 2 相の各相を構成する結晶粒の平均粒径  $x_2$ 、 $y_2$ 、 $z_2$  は、それぞれ  $21\ \mu m$ 、 $25\ \mu m$ 、 $15\ \mu m$  であった。Z 2 相を構成する結晶粒の平均粒径  $z_2$  と、X 2 相、Y 2 相を構成する結晶粒の平均粒径  $x_2$ 、 $y_2$  の比は、それぞれ  $z_2 / x_2 = 0.71$ 、 $z_2 / y_2 = 0.60$  であった。

[0141] [表1]

|       | 工程 (iii) と工程 (iv) の繰り返し回数 | 相対密度 [%] | 3点曲げ強度 [MPa] | 減耗速度 [ $mm^3/min$ ] | 機械加工性 |
|-------|---------------------------|----------|--------------|---------------------|-------|
| 実施例 1 | 4回                        | 95.78    | 159.15       | 1.03                | A     |
| 実施例 2 | 1回                        | 95.05    | 34.53        | 1.40                | B     |
| 実施例 3 | 2回                        | 95.19    | 68.74        | 1.33                | B     |
| 実施例 4 | 3回                        | 95.22    | 125.14       | 1.23                | A     |
| 実施例 5 | 5回                        | 96.04    | 210.66       | 1.00                | A     |
| 比較例 1 | 0回                        | 94.82    | 19.92        | 2.13                | C     |
| 比較例 2 | 工程 (iv) のみ3回              | 95.20    | 32.08        | 1.95                | C     |
| 比較例 3 | —                         | 95.61    | —            | 1.62                | C     |

[0142] [表2]

|       | 平均粒径 [ $\mu m$ ] |         |         | $z1/x1$ | $z1/y1$ | Z1相の希土類含有量 [モル%] | 造形物の Zr 含有量 [モル%] |
|-------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------------|
|       | X1相 (a)          | Y1相 (b) | Z1相 (c) |         |         |                  |                   |
| 実施例 1 | 8.3              | 9.5     | 1.6     | 0.19    | 0.17    | 30               | 0.9               |
| 実施例 2 | 1.9              | 2.0     | 0.8     | 0.42    | 0.40    | 24               | 0.5               |
| 実施例 3 | 3.4              | 4.7     | 1.2     | 0.35    | 0.26    | 27               | 0.7               |
| 実施例 4 | 7.4              | 8.0     | 1.5     | 0.20    | 0.19    | 30               | 0.8               |
| 実施例 5 | 10               | 11      | 1.9     | 0.19    | 0.17    | 31               | 1.1               |

[0143] (考察)

図 8 A は比較例 1 の造形物の光学顕微鏡像、図 8 B は実施例 1 の造形物の光学顕微鏡像である。本発明の製造方法で形成した実施例 1 の造形物では、比較例 1 の造形物に見られた筋状のマイクロクラックがほとんど確認されず、本発明の製造方法によってマイクロクラックが減少または消滅したことを示している。

[0144] 表 1 に示した結果から、本発明の製造方法で作製した実施例 1 ～ 5 の各造形物は、いずれも比較例 1 の造形物と比較して、3 点曲げ強度が大きく向上し、減耗速度が大きく低下したことが分かる。これは、本発明の造形物の製造方法によれば、造形物の機械的強度及び耐摩耗性を大きく向上させることができることが分かる。

[0145] 実施例 1 ～ 5 を比較すると、工程 ( i i i ) 及び工程 ( i v ) を多数回繰り返すほど、造形物の 3 点曲げ強度はより向上し、減耗速度はより小さくなった。即ち、機械的強度と耐摩耗性がより向上した。

[0146] 実施例 4 は、ジルコニウム含有溶液の含浸を行っていない点だけが異なる比較例 2 と較べて、3 点曲げ強度が大きく向上し、減耗速度が大きく低下した。この結果から、本発明のジルコニウム成分含有液を中間造形物に含浸させる工程 ( i i i ) が、機械的強度と耐摩耗性の向上に大きく寄与していることがわかる。

[0147]  $z_1 / x_1 < 0.5$ 、 $z_1 / y_1 < 0.5$  を満たす実施例 1 ～ 実施例 5 は、原料粉末の焼結によって作製した比較例 3 と比較して、機械加工性と耐摩耗性に優れていた。特に、 $z_1 / x_1 < 0.3$ 、 $z_1 / y_1 < 0.3$  を満たす実施例 1、実施例 4 及び実施例 5 の機械加工性は A ランクであり、実施例 2 及び実施例 3 の B ランクよりもさらに優れていた。

[0148] すべての実施例において、造形物の表面の凹凸は  $30 \mu\text{m}$  以下であった。それに対して比較例 3 では、共晶点に近い高温で焼成を行った結果、一部溶融が起きたことで高い相対密度を得ることができものの、セラミックス造形物の表面及び側面には  $100 \sim 300 \mu\text{m}$  の凹凸が見られた。3 相共晶の材料系において、比較例 3 の製法で密度と形状精度を両立した構造体を作製す

ることは、困難であることが分かった。従って、本発明の製造方法により、比較例の製造方法に比べて高い造形精度で造形できることが確認できた。

[0149] 以上のように、本発明に係る造形物の製造方法によれば、高い造形精度を得ながら造形物の機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性を向上させることができる。さらに、酸化アルミニウムを主成分とする造形物に、ジルコニウム含有溶液を吸収させる工程と加熱処理工程を施す回数を調整すれば、高い造形精度を実現しつつ、用途に応じて機械的強度、耐摩耗性、機械加工性を高めたセラミックス物品を得ることができる。

[0150] 続いて、原料粉末に、酸化ケイ素と酸化テルビウムの混合粉末を用いて、実施例6～9の造形を行い、評価を行った。

[0151] (実施例6～7)

<工程(i)及び工程(ii)>

平均粒子径が約 $38\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 粉末、平均粒子径が $4\mu\text{m}$ の $\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}$ 粉末( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 粉末)を用意し、モル比が $\text{SiO}_2:\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}=98.4:1.6$ となるように各粉末を秤量した。各秤量粉末を乾式ボールミルで30分間混合して混合粉末(原料粉末)を得た。

[0152] 次に、実施例1と同様の装置を用い、同様の工程で、実施例6、7のかかる造形物を作製した。ただし、レーザーの照射条件は、レーザービームの出力を $47.5\text{W}$ 、描画速度は $60\text{mm/s}$ 、描画ピッチは $80\mu\text{m}$ に変更した。

[0153] 粉末層の形成(工程(i))と、空孔率20%の多孔質を形成するスライステータに基づき、粉末層の $5\text{mm}\times 42\text{mm}$ の長方形の領域内にレーザービームを照射して、粉末を溶融及び凝固させる(工程(ii))ことを繰り返した。そして、底面 $5\text{mm}\times 42\text{mm}$ で高さ $6\text{mm}$ の角柱状で、空孔率が約20%の多孔質である造形物が得られた。光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸は $30\mu\text{m}$ 以下であった。

[0154] 作製した造形物をアルミナ製の基台から切り離し、研磨によって、3点曲げ強度試験用の $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ の造形物(図7A)を得た。

。

[0155] <工程 ( i i i ) 及び工程 ( i v ) >

ジルコニウム成分含有液は、実施例 1 で用いたジルコニウム成分含有液と同様に調製した。

[0156] 試験用に加工した造形物を、実施例 1 と同様に、ジルコニウム成分含有液に含浸させ、自然乾燥させた ( 工程 ( i i i ) ) 。

[0157] ジルコニウム成分含有液を含浸させた造形物を電気炉に入れて加熱した。具体的には、大気雰囲気において 1 6 8 5 ° C まで 2 . 5 時間で昇温し、1 6 8 5 ° C で 5 0 分間保持した後、通電を終了して 1 . 5 時間で 2 0 0 ° C 以下に冷却した ( 工程 ( i v ) ) 。

[0158] 実施例 6 では、造形物をジルコニウム成分含有液に含浸させる工程 ( 工程 ( i i i ) ) と加熱処理工程 ( 工程 ( i v ) ) を各 1 回行い、W 4 0 m m × D 4 m m × H 3 m m の 3 点曲げ強度試験用の造形物 1 個を得た。

[0159] 実施例 7 では、工程 ( i i i ) と工程 ( i v ) を交互に 2 回ずつ繰り返し、W 4 0 m m × D 4 m m × H 3 m m の造形物 1 個を得た。

[0160] ( 実施例 8 ~ 9 )

工程 ( i i i ) において、アルミニウム成分含有液を用い、それに合わせて工程 ( i v ) の条件を変更した点を除き、実施例 6、7 と同様に造形物を作製した。

[0161] アルミニウム成分含有液は、アルミニウム s e c - ブトキシド ( A l u m i n u m s e c - B u t o x i d e ) を 2 - プロパノール ( I P A ) 中に溶解させ、安定化剤としてアセト酢酸エチル ( E A c A c ) を添加した。各成分モル比率は、アルミニウム s e c - ブトキシド : I P A : E A c A c = 1 : 5 : 2 とした。その後、室温で約 3 時間攪拌することにより、アルミニウム成分含有液を調製した。

[0162] 試験用に加工した造形物を該アルミニウム成分含有液に浸漬し、1 分間減圧脱気して、造形物内部まで液を浸透させたのち、1 時間自然乾燥させた ( 工程 ( i i i ) ) 。

[0163] 上記のようにしてアルミニウム成分含有液を含浸させた中間造形物を電気炉に入れて加熱した。具体的には、大気雰囲気において1600℃まで2時間で昇温し、1600℃で30分間保持した後、通電を終了して1.5時間で200℃以下に冷却した（工程（i v））。

[0164] 実施例8では、造形物をアルミニウム成分含有液に含浸させる工程（工程（i i i））と加熱処理工程（工程（i v））を各1回行い、W40mm×D4mm×H3mmの3点曲げ強度試験用の造形物1個を得た。

[0165] 実施例9では、工程（i i i）と工程（i v）を交互に2回ずつ繰り返し、W40mm×D4mm×H3mmの造形物1個を得た。

[0166] （比較例4）

造形物にジルコニウムまたはアルミニウム成分含有液を含浸させる工程（工程（i i i））と、その後に造形物を加熱する工程（工程（i v））とを実施しなかった以外は、実施例6と同様にして3点曲げ試験用の造形物1個を作製した。

[0167] <評価>

実施例1と同様に、3点曲げ試験には、インストロン社製の圧縮試験機を用いて3点曲げ強度を計測した。実施例6～9及び比較例4それぞれの、W40mm×D4mm×H3mmの造形物各1本の3点曲げ強度を表3に示す。

[0168] [表3]

|      | 工程（iii）で用いた液 | 工程（iii）と工程（iv）の繰り返し回数 | 3点曲げ強度 [MPa] |
|------|--------------|-----------------------|--------------|
| 実施例6 | ジルコニウム成分含有液  | 1回                    | 9            |
| 実施例7 | ジルコニウム成分含有液  | 2回                    | 12.1         |
| 実施例8 | アルミニウム成分含有液  | 1回                    | 12           |
| 実施例9 | アルミニウム成分含有液  | 2回                    | 20.3         |
| 比較例4 | —            | —                     | 5.5          |

[0169] （考察）

本発明の製造方法により作製した、実施例6～9に係る、主成分が酸化シリコンである造形物は、比較例4に比べて3点曲げ強度が向上していた。こ

の結果は、酸化シリコン造形物を主成分とする粉末にレーザーを照射して作製した造形物に、ジルコニウムまたはアルミニウム成分含有液を含浸させ、その後加熱処理を行うことにより、マイクロクラックが低減または消滅することを示している。

[0170] 以上、主成分が酸化アルミニウムまたは酸化シリコンである粉末を用いた造形について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない

[0171] 本発明の製造方法によれば、高い造形精度で、用途に応じて機械的強度を高めたセラミックス物品を得ることができる。また、本発明にかかるセラミックス物品は、用途に応じた高い機械的強度を実現すると共に、高い耐摩耗性及び機械加工性を実現することもできる。

### 産業上の利用可能性

[0172] 本発明によれば、緻密で複雑な形状の造形物が得られる直接造形方式の特徴をそのまま生かしつつ、さらに造形物の機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性を向上させることができる造形物の製造方法を提供することができる。また、形状精度を維持した上で、機械的強度、耐摩耗性及び機械加工性に優れたセラミックス造形物を提供することができる。

[0173] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0174] 本願は、2018年4月24日提出の日本国特許出願特願2018-083110及び2019年4月22日提出の日本国特許出願特願2019-081158を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

### 符号の説明

[0175] 100 造形物  
101 粉末  
102 粉末層  
103 未凝固の粉末

- 1 1 0 所望の形状の造形物
- 1 3 0 基台
- 1 5 1 ステージ
- 1 5 2 ローラー
- 1 8 0 エネルギービーム源
- 1 8 1 スキャナ部
- 1 9 0 液体噴射ノズル
- 2 0 1 クラッディングノズル
- 2 0 2 粉末供給孔
- 2 0 3 エネルギービーム
- 8 0 1 X相
- 8 0 2 Y相
- 8 0 3 Z相

## 請求の範囲

- [請求項1]            (i) セラミックスを主成分とする粉末を基台上に配置する工程、  
                      (ii) 前記配置した粉末の一部または全部にエネルギービームを照射して、前記粉末を溶融及び凝固させて造形物を得る工程、  
                      (iii) 前記造形物に、金属成分含有液を吸収させる工程、及び  
                      (iv) 前記金属成分含有液を吸収させた前記造形物を加熱処理する工程、  
                      を有することを特徴とするセラミックス物品の製造方法。
- [請求項2]            前記金属成分含有液は、前記工程 (iv) における加熱処理によって金属化合物に変化することを特徴とする請求項1に記載のセラミックス物品の製造方法。
- [請求項3]            前記金属成分含有液は、前記工程 (iv) における加熱処理によって、前記造形物を構成する相と共晶関係となり得る相を生じることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス物品の製造方法。
- [請求項4]            前記金属成分含有液から生じる相の融点を  $T_m$ 、前記金属成分含有液から生じる相と共晶をなす前記造形物を構成する相の融点を  $T_i$ 、前記金属成分含有液から生じる相と前記金属成分含有液から生じる相との共晶温度を  $T_E$  とすると、前記工程 (iv) における加熱処理において前記造形物が到達する最高温度  $T_S$  が、 $T_E < T_S < T_m$  を満たすことを特徴とする請求項3に記載のセラミックス物品の製造方法。
- [請求項5]            前記セラミックスと前記金属成分含有液とは、 $T_m < T_i$  の関係を満たす組合せであることを特徴とする請求項4に記載のセラミックス物品の製造方法。
- [請求項6]            前記粉末中の、前記金属化合物の含有率が3モル%未満であることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。
- [請求項7]            前記金属成分含有液に含まれる金属成分が、金属アルコキシド、塩化物、塩化合物のいずれかであることを特徴とする請求項1～6のい

ずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項8] 前記金属成分含有液が金属アルコキシドを含み、さらに有機溶媒と安定化剤とを含むことを特徴とする請求項7に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項9] 前記安定化剤が、 $\beta$ -ジケトン化合物類、 $\beta$ -ケトエステル化合物類、アルカノールアミン類のいずれかの材料であることを特徴とする請求項8に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項10] 前記粉末の主成分が、酸化アルミニウムまたは酸化シリコンであることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項11] 前記粉末が、さらに希土類元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項10に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項12] 前記希土類元素の酸化物が、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム及び酸化プラセオジウムから選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項11に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項13] 前記粉末の主成分が酸化シリコンであり、前記金属成分含有液がジルコニウム成分または酸化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項14] 前記粉末の主成分が酸化アルミニウムであり、前記金属成分含有液がジルコニウム成分を含むことを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項15] 前記金属成分含有液が、ジルコニウムアルコキシドを含むことを特徴とする請求項13または14に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項16] 前記金属成分含有液が、さらに2-プロパノールと、アセト酢酸エチルとを含むことを特徴とする請求項15に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項17] 前記工程(iii)において、前記造形物を、ジルコニウム成分を

含む金属成分含有液に浸して減圧脱気することを特徴とする請求項 13～16 のいずれか一項に記載のセラミックス造形物の製造方法。

[請求項18] 前記工程 (i v) における加熱温度の最高温度が、1600℃以上1710℃以下であることを特徴とする請求項 13 に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項19] 前記工程 (i i) におけるエネルギービームが、レーザービームまたは電子ビームであることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項20] 前記工程 (i) と前記工程 (i i) とを複数回繰り返した後、前記工程 (i i i) と前記工程 (i v) とを複数回繰り返すことを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項21] X相、Y相、Z相の3相よりなる相分離構造を有するセラミックス物品であって、前記3相を構成する材料が共晶関係にあり、前記X相を構成する粒の平均粒径 $x$ 、前記Y相を構成する粒の平均粒径 $y$ 、前記Z相を構成する粒の平均粒径 $z$ が、 $z/x < 0.5$  及び  $z/y < 0.5$  の関係を満たすことを特徴とするセラミックス物品。

[請求項22] 前記平均粒径 $z$ 、 $y$ 、 $z$ が、 $z/x < 0.35$  及び  $z/y < 0.35$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 21 に記載のセラミックス物品。

[請求項23] 前記平均粒径 $x$  及び  $y$  は、それぞれ3 $\mu\text{m}$ 以上で30 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 21 または 22 に記載のセラミックス物品。

[請求項24] 前記平均粒径 $z$  が5 $\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項 21～23 のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

[請求項25] 前記Z相が、蛍石構造の金属酸化物であることを特徴とする請求項 21～24 のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

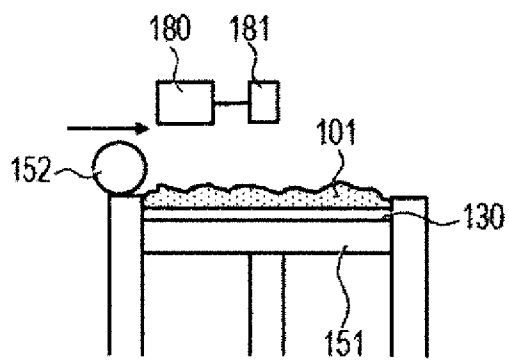
[請求項26] 前記X相が酸化アルミニウムまたは酸化シリコンを主成分とする相

であり、前記 Y 相が希土類元素の酸化物を主成分とする相であり、前記 Z 相が酸化ジルコニウムを主成分とする相であることを特徴とする請求項 21～25 のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

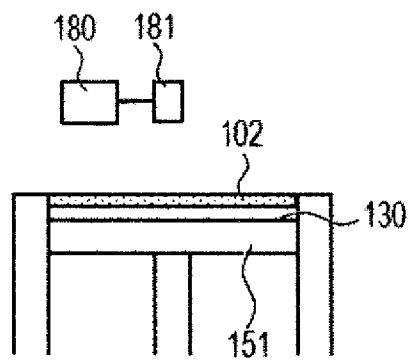
[請求項27] 前記 Z 相に含まれる希土類元素の割合が、Z 相に含まれる他の金属元素 1 モルに対して 0.20 モル以上 0.40 モル以下であることを特徴とする請求項 26 に記載のセラミックス物品。

[請求項28] 前記セラミックス物品を構成する金属元素のうち、0.2 モル%以上で 3 モル%未満がジルコニウム元素であること特徴とする請求項 26 または 27 に記載のセラミックス物品。

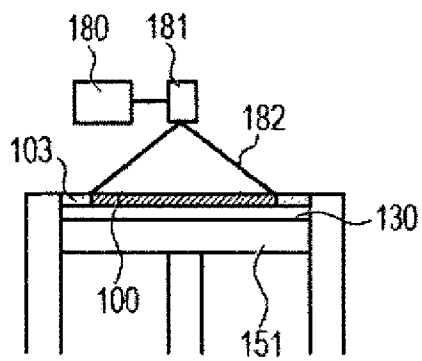
[図1A]



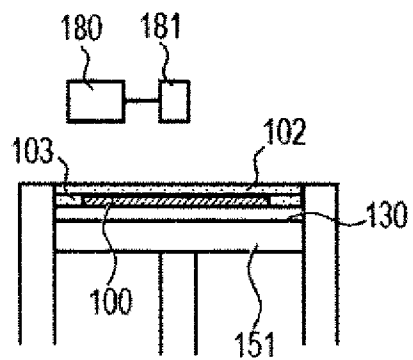
[図1B]



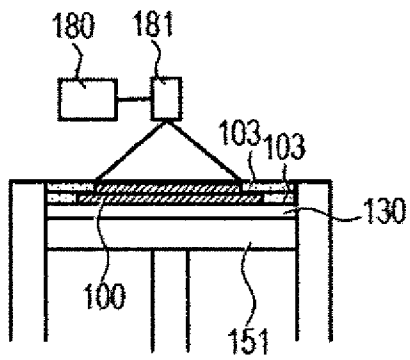
[図1C]



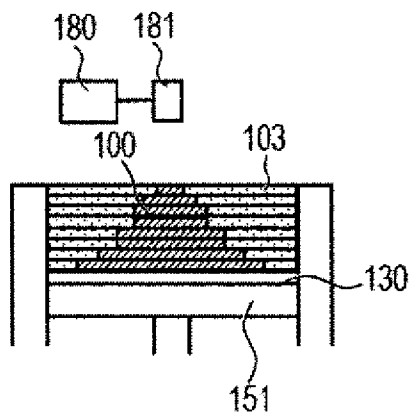
[図1D]



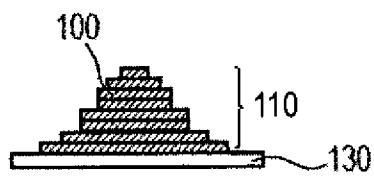
[図1E]



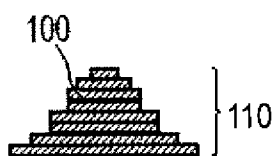
[図1F]



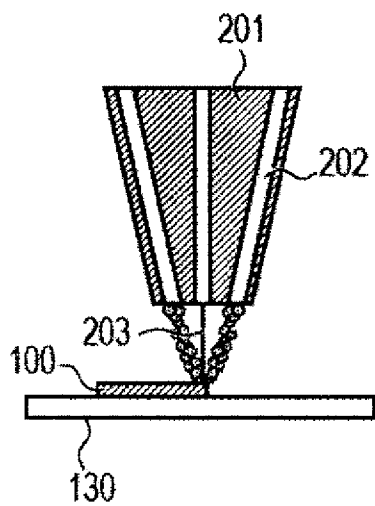
[図1G]



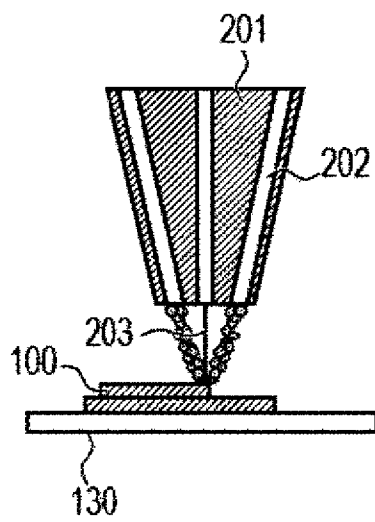
[図1H]



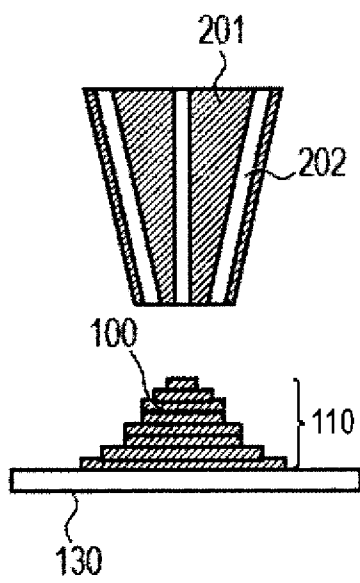
[図2A]



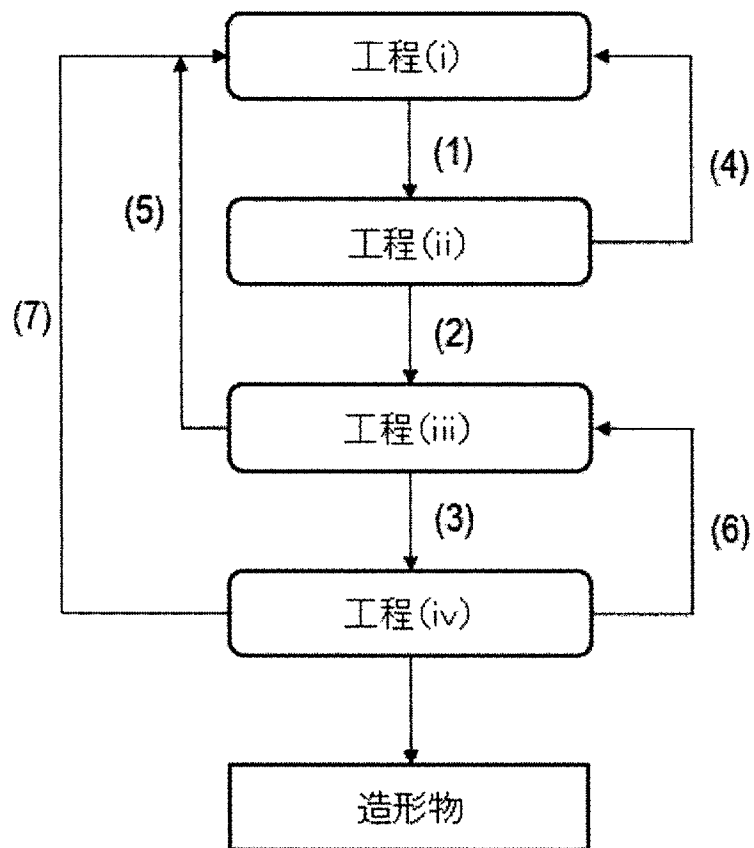
[図2B]



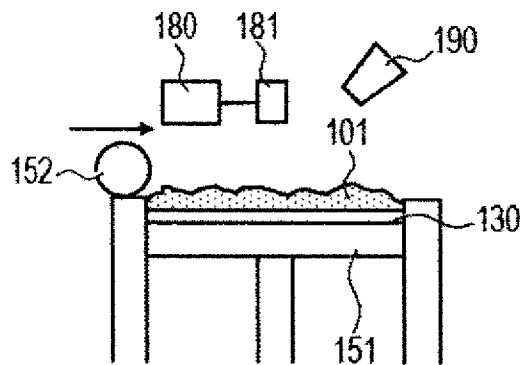
[図2C]



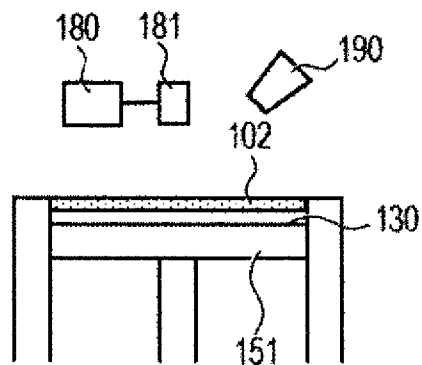
[図3]



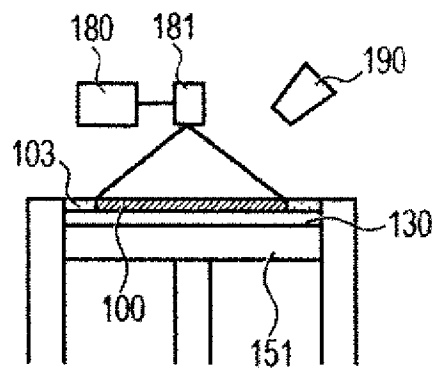
[図4A]



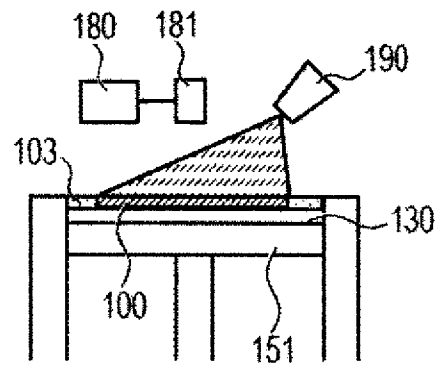
[図4B]



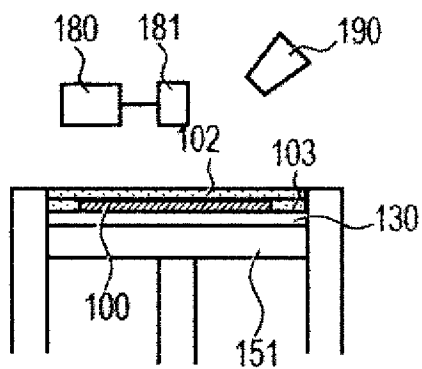
[図4C]



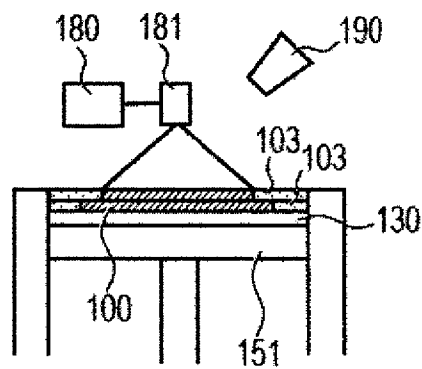
[図4D]



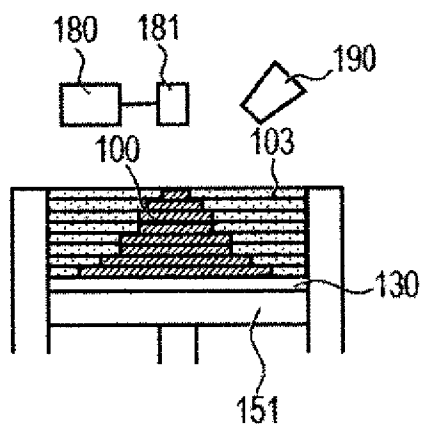
[図4E]



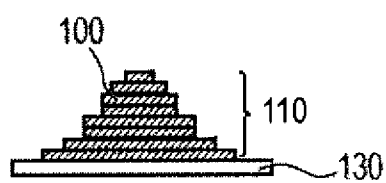
[図4F]



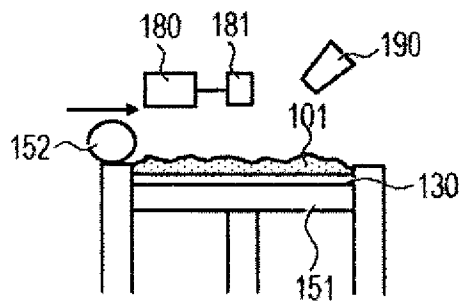
[図4G]



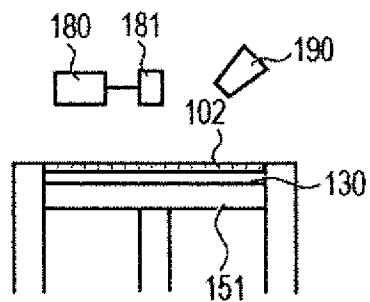
[図4H]



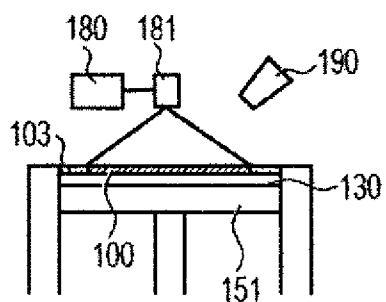
[図5A]



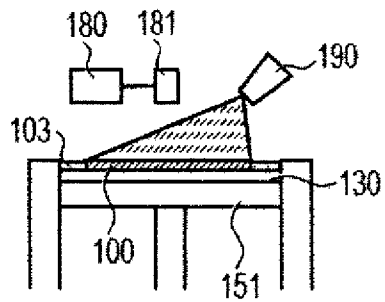
[図5B]



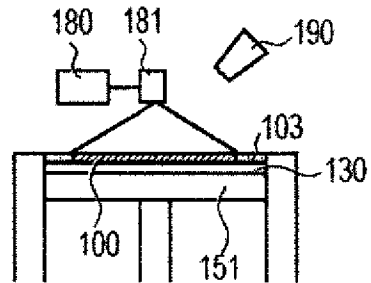
[図5C]



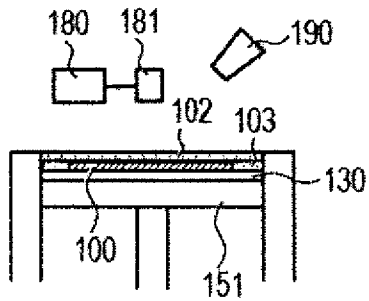
[図5D]



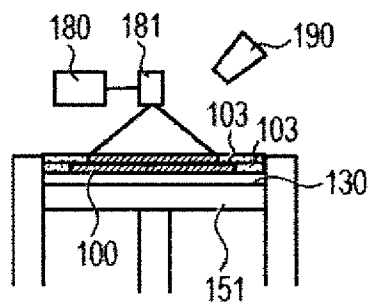
[図5E]



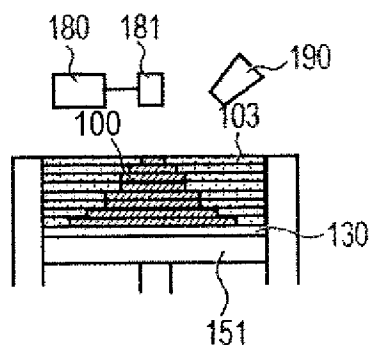
[図5F]



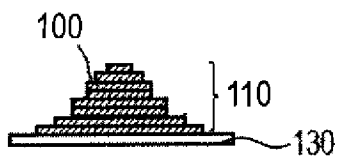
[図5G]



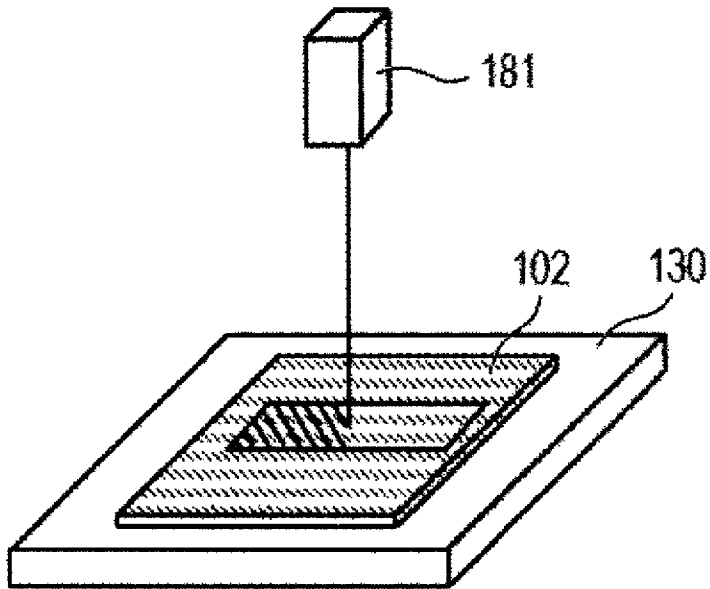
[図5H]



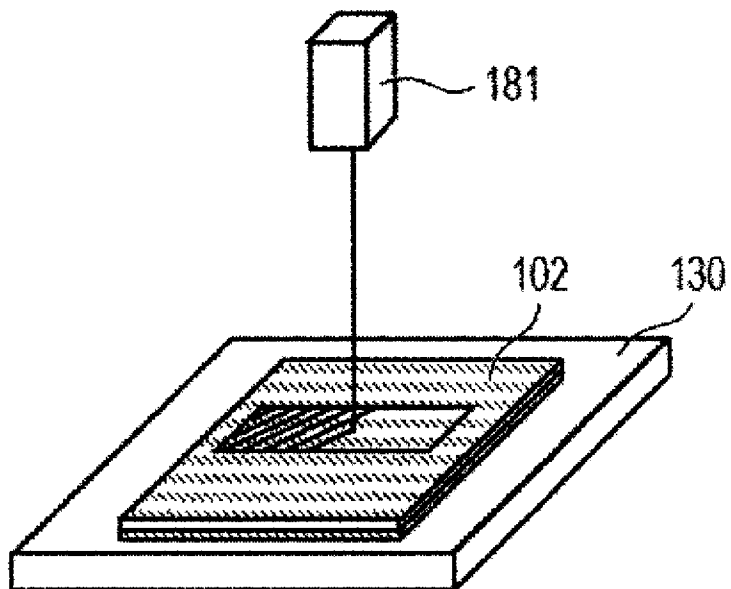
[図5I]



[図6A]



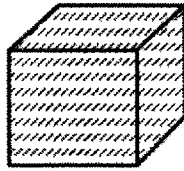
[図6B]



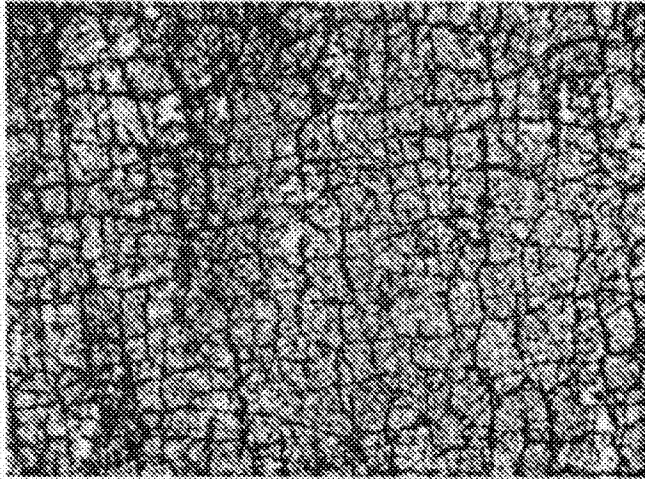
[図7A]



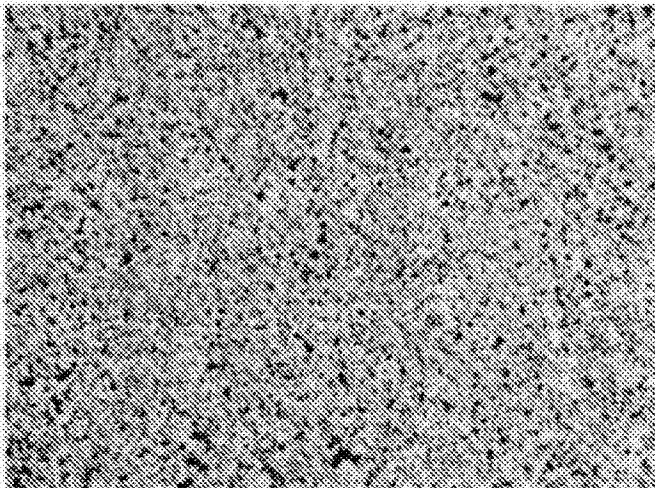
[図7B]



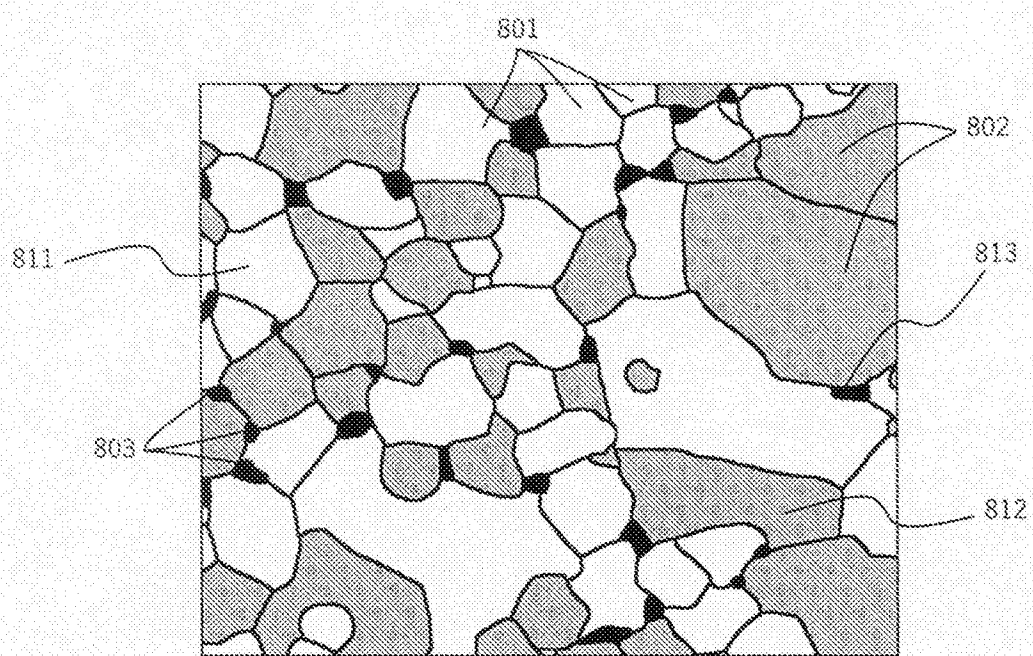
[図8A]

0.5mm

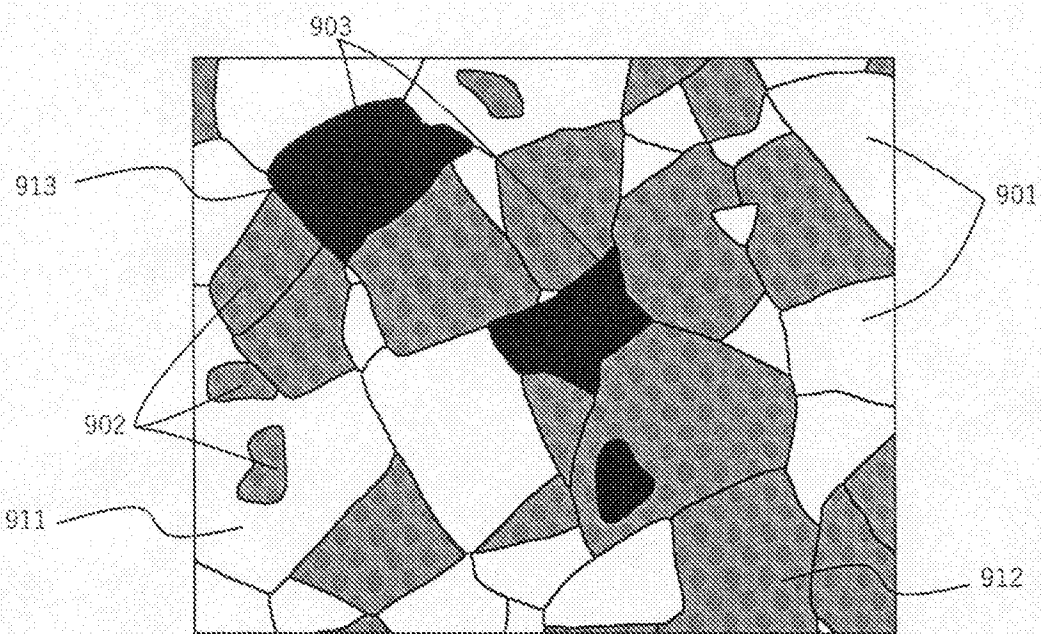
[図8B]

0.5mm

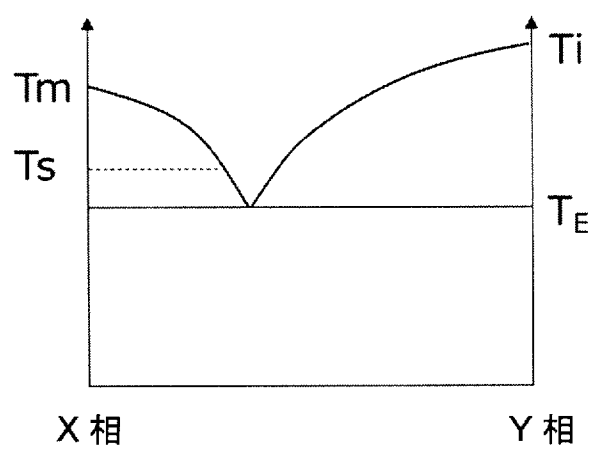
[図9A]



[図9B]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017244

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B28B1/30 (2006.01) i, B28B11/04 (2006.01) i, B33Y10/00 (2015.01) i,  
B33Y80/00 (2015.01) i, C04B35/117 (2006.01) i, C04B41/80 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B28B1/30, B28B11/04, B33Y10/00, B33Y80/00, C04B35/00-C04B35/84,  
C04B41/80-C04B41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                      | Relevant to claim No.      |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X         | JP 2013-501701 A (BEGO BREMER GOLDSCHLÄGEREI WILH. HERBST GMBH & CO. KG) 17 January 2013, examples 1, 2, 4, paragraphs [0049], [0050], [0068], fig. 2 & | 1-2, 6-7, 10-14, 17, 19-28 |
| Y         | US 2012/0237745 A1, examples 1, 2, 4, paragraphs [0153], [0155], [0220], fig. 2 & WO 2011/018463 A1                                                     | 3-5, 8-9, 15-16            |
| A         | & EP 2292357 A1 & AU 2010283737 A & CN 102574204 A                                                                                                      | 18                         |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 July 2019 (02.07.2019)

Date of mailing of the international search report  
16 July 2019 (16.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017244

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 2016-204244 A (TOTO LTD.) 08 December 2016, example 1, paragraph [0029], fig. 2 & US 2016/0083300 A1, example 1, paragraph [0043], fig. 2 & EP 2998282 A1 & CN 105439564 A & KR 10-2016-0033614 A | 1-2, 6-7, 19-24<br>18 |
| Y<br>A    | JP 62-113781 A (HITACHI METALS, LTD.) 25 May 1987, page 1, lower right column, line 3 to page 2, upper right column, line 14, examples (Family: none)                                                | 3-5, 8-9, 15-16<br>18 |
| Y<br>A    | JP 2001-17907 A (MINAMI, Tsutomu) 23 January 2001, paragraphs [0013], [0015]-[0017], [0041] (Family: none)                                                                                           | 3-5, 8-9, 15-16<br>18 |
| A         | HAGEDORN et al., "Net Shaped High Performance Oxide Ceramic Parts by Selective Laser Mel ting", Physics Procedia, 2010, vol. 5, pp. 587-594                                                          | 1-28                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B28B1/30(2006.01)i, B28B11/04(2006.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y80/00(2015.01)i, C04B35/117(2006.01)i, C04B41/80(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B28B1/30, B28B11/04, B33Y10/00, B33Y80/00, C04B35/00-C04B35/84, C04B41/80-C04B41/91

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                            | 関連する<br>請求項の番号             |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X               | JP 2013-501701 A (ベゴ・ブレーマー・ゴルトシュレーゲライ・ヴィルヘルム・ヘルプスト・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンク                                                                                        | 1-2, 6-7, 10-14, 17, 19-28 |
| Y               | テル・ハフツング・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2013.01.17, 実施例1, 実施例2, 実施例4, [0049],                                                                                     | 3-5, 8-9, 15-16            |
| A               | [0050], [0068], 図2 & US 2012/0237745 A1, 実施例1, 実施例2, 実施例4, [0153], [0155], [0220], 図2 & WO 2011/018463 A1 & EP 2292357 A1 & AU 2010283737 A & CN 102574204 A | 18                         |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.2019

国際調査報告の発送日

16.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 T

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                        |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 関連する<br>請求項の番号                                         |
| X<br>A                | JP 2016-204244 A (T O T O株式会社) 2016. 12. 08, 実施例 1, [ O O 2 9 ], 図 2 & US 2016/0083300 A1, 実施例 1, [ O O 4 3 ], 図 2 & EP 2998282 A1 & CN 105439564 A & KR 10-2016-0033614 A                                                                                                                                                      | 1-2, 6-7, 19-24<br>18                                  |
| Y<br>A<br>Y<br>A<br>A | JP 62-113781 A (日立金属株式会社) 1987. 05. 25, 1 頁右下欄 3 行 ~ 2 頁右上欄 1 4 行, 実施例 (ファミリーなし)<br>JP 2001-17907 A (南 努) 2001. 01. 23, [ O O 1 3 ], [ O O 1 5 ] - [ O O 1 7 ], [ O O 4 1 ] (ファミリーなし)<br>HAGEDORN et al., Net Shaped High Performance Oxide Ceramic Parts by Selective Laser Melting, Physics Procedia, 2010, Vol.5, P. 587-594 | 3-5, 8-9, 15-16<br>18<br>3-5, 8-9, 15-16<br>18<br>1-28 |