

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-72682  
(P2023-72682A)

(43)公開日 令和5年5月24日(2023.5.24)

|                              |                             |         |                    |             |
|------------------------------|-----------------------------|---------|--------------------|-------------|
| (51)国際特許分類                   |                             | F I     |                    | テーマコード (参考) |
| C 0 4 B                      | 35/185 (2006.01)            | C 0 4 B | 35/185             | 4 G 0 5 2   |
| C 0 4 B                      | 35/117 (2006.01)            | C 0 4 B | 35/117             |             |
| C 0 4 B                      | 35/653 (2006.01)            | C 0 4 B | 35/653             |             |
| B 2 8 B                      | 1/30 (2006.01)              | B 2 8 B | 1/30               |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全27頁) |                             |         |                    |             |
| (21)出願番号                     | 特願2022-179505(P2022-179505) | (71)出願人 | 000001007          |             |
| (22)出願日                      | 令和4年11月9日(2022.11.9)        |         | キヤノン株式会社           |             |
| (31)優先権主張番号                  | 特願2021-184895(P2021-184895) |         | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  |             |
| (32)優先日                      | 令和3年11月12日(2021.11.12)      | (74)代理人 | 100126240          |             |
| (33)優先権主張国・地域又は機関            | 日本国(JP)                     |         | 弁理士 阿部 琢磨          |             |
|                              |                             | (74)代理人 | 100124442          |             |
|                              |                             |         | 弁理士 黒岩 創吾          |             |
|                              |                             | (72)発明者 | 村上 俊介              |             |
|                              |                             |         | 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           |             |
|                              |                             | (72)発明者 | 清水 康志              |             |
|                              |                             |         | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ |             |
|                              |                             |         | 最終頁に続く             |             |

(54)【発明の名称】 セラミックス構造体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 直接造形方式を用いて、シリカ系セラミックスよりも緻密性が高く機械的強度を向上させたシリカーアルミナ系のセラミックス構造体を製造する技術を提供する。

【解決手段】 セラミックス構造体であって、S i とA lを含む酸化物からなる領域と、ムライトからなる領域と、酸化アルミニウムからなる領域を有しており、モル比S i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、酸化物換算で0.1/0.9～0.7/0.3を満たすことを特徴とするセラミックス構造体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セラミックス構造体であって、

少なくともムライトからなる領域と、前記ムライトよりも Si の割合の多い Si と Al を含む酸化物からなる領域と、酸化アルミニウムからなる領域とを有しており、

酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0.1 / 0.9 \sim 0.7 / 0.3$  を満たすことを特徴とするセラミックス構造体。

## 【請求項 2】

前記セラミックス構造体のある断面に、平均幅が  $1 \mu\text{m}$  以上かつ平均幅に対する長さの比が 10 以上である Si と Al を含む酸化物からなる領域を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

10

## 【請求項 3】

前記ムライトからなる領域の全体に対して占める割合は、前記セラミックス構造体の酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  から算出されるムライトの最大量の 75 体積 % 以上を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

## 【請求項 4】

前記 Si と Al を含む酸化物からなる領域の酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が、12 ~ 24 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のセラミックス構造体。

## 【請求項 5】

前記ムライトからなる領域が、結晶質であることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

20

## 【請求項 6】

前記酸化アルミニウムからなる領域が、結晶質であることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

## 【請求項 7】

さらに二酸化ケイ素からなる領域を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

## 【請求項 8】

さらに酸化ジルコニウムからなる領域を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のセラミックス構造体。

30

## 【請求項 9】

セラミックス構造体の製造方法であって、

(i) 二酸化ケイ素粒子と、酸化アルミニウム粒子と、照射されるレーザービームに含まれる波長の光に対して、シリカやアルミナよりも高い光吸収能を示す吸収体と、を含み、酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0.1 / 0.9 \sim 0.7 / 0.3$  を満たす粉末を配置する工程と、

(ii) 前記粉末にレーザービームを照射して、前記粉末を溶融させた後凝固させる工程と、

(iii) 前記工程 (i) および (ii) を複数回おこなって得られる造形物を、最高到達温度が  $1595^\circ\text{C}$  以上  $1730^\circ\text{C}$  未満となるように加熱処理する工程と、

40

を有することを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

## 【請求項 10】

前記工程 (iii) において、最高到達温度が  $1600^\circ\text{C}$  以上  $1720^\circ\text{C}$  未満となるように加熱処理することを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記工程 (iii) において、最高到達温度における保持時間を 1 分以上 4 時間以下とすることを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

## 【請求項 12】

前記吸収体は、前記レーザービームに含まれる波長の光に対して 10 % 以上の吸収率を

50

有することを特徴とする請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 13】

前記吸収体は、前記レーザービームに含まれる波長の光に対して 40% 以上の吸収率を有することを特徴とする請求項 12 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 14】

前記吸収体が、SiO<sub>2</sub>であることを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 15】

前記二酸化ケイ素粒子の平均粒子径が 5 μm 以上 200 μm 以下であり、前記吸収体の平均粒子径が 1 μm 以上 10 μm 未満であることを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 16】

前記吸収体の添加量が、前記粉末の 0.5 vol% 以上 10 vol% 以下であることを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 17】

前記工程 (iii) の前に、前記造形物に金属元素を含む液を吸収させる工程を有することを特徴とする、請求項 9 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 18】

前記金属元素を含む液が、ジルコニウムを含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 19】

前記工程 (iii) の加熱処理において前記造形物が到達する最高温度が、二酸化ケイ素の融点未満、かつ前記金属元素の酸化物と二酸化ケイ素との共晶温度より高いことを特徴とする請求項 17 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 20】

前記金属元素の前記粉末における含有率が、3.0 質量% 未満であることを特徴とする、請求項 17 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直接造形方式によって得られるラミックス構造体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

試作品や少数物品を製造する手段として、製造対象である三次元モデルの形状データに基づいて材料を付加して所望の構造体を得る、付加製造技術が普及しつつある。金属製物品の製造においては、レーザービームを金属粉末に照射して粉末を固化させて造形する、直接造形方式が広く採用されている。この方法によれば、金属粉末を効果的に溶融および凝固させることによって、多様な物品を得ることが可能である。

【0003】

近年では、セラミックス粉末を用いた付加製造技術を確立するための取り組みがなされている。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、レーザービームの波長に対する吸収能が低いため、セラミックス粉末を溶融させるには多くの高いエネルギーを投入する必要がある。ところが、多くのエネルギーを投入しても、レーザービームが拡散して溶融が不均一となり、必要な造形精度を得ることが難しい状況にあった。

【0004】

特許文献 1 には、照射するレーザービームの波長に対する吸収能が高い吸収体を原料粉末に添加してビームの拡散を抑制し、高い造形精度を実現する技術が開示されている。特許文献 2 には、照射するレーザービームの波長に対する吸収能が高い吸収体を添加した、

10

20

30

40

50

二酸化ケイ素を主成分とする粉末を原料として、直接造形方式にてセラミックス構造体を製造する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2019-19051号公報

【特許文献2】特開2021-66177号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1には、吸収体として $Tb_4O_7$ を添加した、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系の粉末や $Al_2O_3-SiO_2$ 系の粉末が記載されている。また、特許文献2には、吸収体として $SiO$ を添加した、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系の粉末が記載されている。 $SiO_2$ は安価で入手容易であることから、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系の粉末は、セラミックス構造体を安定的に低コストで製造できる点で特に好ましい。

【0007】

ところが、特許文献1や特許文献2のように、直接造形方式を用いて $SiO_2$ の割合が70モル%を超える原料粉末から得られる造形物は、多孔質となり、機械部品や医療部品などの構造部品として用いるには機械的強度が不足する傾向がみられる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る $Si$ と $Al$ を含むセラミックス構造体は、ムライトからなる領域と、前記ムライトよりも $Si$ の割合の多い $Si$ と $Al$ を含む酸化物からなる領域と、酸化アルミニウムからなる領域とを有しており、酸化物換算のモル比 $SiO_2/Al_2O_3$ が、 $0.1/0.9 \sim 0.7/0.3$ を満たすことを特徴とする。

【0009】

また、本発明に係るセラミックス構造体の製造方法は、(i)二酸化ケイ素粒子と、酸化アルミニウム粒子と、照射されるレーザービームに含まれる波長の光に対して、シリカやアルミナよりも高い光吸収能を示す吸収体粒子と、を含み、酸化物換算のモル比 $SiO_2/Al_2O_3$ が酸化物換算で $0.1/0.9 \sim 0.7/0.3$ を満たす粉末を配置する工程と、(ii)前記粉末にレーザービームを照射して、前記粉末を溶融させた後凝固させる工程と、(iii)前記工程(i)および(ii)を複数回おこなって得られる造形物を、最高到達温度が $1595^{\circ}C$ 以上 $1730^{\circ}C$ 未満となるように加熱処理する工程と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、直接造形方式を用いて、機械的強度の高いセラミックス構造体を安価に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】粉末床溶融結合方式による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2】クラディング方式による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】(a)は本発明の典型的なセラミックス構造体のある断面におけるSEM像、(b)は前記断面における $Al$ の元素マッピング画像、(c)は前記断面における $Si$ の元素マッピング画像である。

【図4】(a)は実施例19にかかるセラミックス構造体のある断面におけるSEM像、(b)は前記断面における $Al$ の元素マッピング画像、(c)は前記断面における $Si$ の元素マッピング画像である。

10

20

30

40

50

【図 5】（a）は実施例 20 にかかるセラミックス構造体のある断面における SEM 像、（b）は前記断面における Al の元素マッピング画像、（c）は前記断面における Si の元素マッピング画像である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態を、具体例を挙げたり図面を参照したりしながら説明を行うが、本発明は以下の具体例や図面になんら限定されるものではない。

【0013】

本発明には、直接造形方式の中でも、粉末床溶融結合方式および指向性エネルギー積層方式（いわゆるクラディング方式）が好適に用いられる。

【0014】

本明細書では、二酸化ケイ素をシリカあるいは  $\text{SiO}_2$ 、酸化アルミニウムをアルミナや  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と記述する場合がある。二酸化ケイ素は、複数の異なる結晶形を有しているが、非晶質、結晶質、結晶構造などの状態は問わない場合は、単に二酸化ケイ素あるいはシリカあるいは化学式で  $\text{SiO}_2$  と記述する。

【0015】

図 1 は、粉末床溶融結合方式による製造方法の基本的な造形の流れを模式的に示す概略断面図である。

【0016】

先ずステージ 151 に設置された基台 130 上に原料粉末 101 を載置し、ローラー 152 で所定の厚さに敷き均して粉末層 102 を形成する（図 1（a）および（b））。粉末層 102 に、レーザー光源 180 から射出したレーザービームを、所望の三次元モデルの形状データから生成されるスライスデータに基づいて、スキャナ部 181 で走査しながら照射する。レーザービームの照射範囲 182 では、原料粉末が溶融した後凝固し、1 層分のスライスデータに対応した固化部 100 が形成される（図 1（c））。続いて、ステージ 151 を降下させ、固化部 100 の上に新たな粉末層 102 を形成し（図 1（d））、スライスデータに基づいてレーザービームを照射する。これら一連の工程をスライスデータに応じた回数繰り返し、造形物 110 を得る（図 1（e）および（f））。最後に、未固化の原料粉末 103 を除去し、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台との分離を行う（図 1（g）および（h））。

【0017】

図 2 は、クラディング方式による製造方法の基本的な造形の流れを模式的に示す概略断面図である。クラディングノズル 201 にある複数の粉末供給孔 202 から原料粉末を噴出させ、それらの粉末が焦点を結ぶ領域にレーザービーム 203 を照射しながら、スライスデータに基づいて付加的に固化部 100 を形成する（図 2（a））。かかる工程を連続的に行うことにより、造形物 110 を得る（図 2（b）および（c））。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との分離を行う。

【0018】

粉末床溶融結合方式やクラディング方式などの直接造形方式の場合、レーザービームが照射されている間に原料粉末に含まれる粒子が溶融し、レーザービームの照射が終了すると周囲から急冷されて凝固し、固化部 100 が形成される。シリカの粉末は、溶融時の粘性が高く、濡れ拡がることのないため、冷却されると粒状に固化する。シリカの粉末だけを用いた造形により得られるセラミックス構造体は、気孔率が大きく十分な機械的強度が得られないことが我々の検討により判明した。

【0019】

そこで、本発明では、吸収体粒子と、二酸化ケイ素の粒子と、酸化アルミニウムの粒子とを含み、酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0.1 / 0.9 \sim 0.7 / 0.3$  を満たすように、シリカ粉末とアルミナ粉末を混合した混合粉末を用いる。酸化物換算は、 $\text{SiO}$  を含むシリコン酸化物は組成にかかわらず  $\text{SiO}_2$ 、アルミニウム酸化物は組成にかかわらず  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として算出する。

10

20

30

40

50

## 【0020】

シリカの熱伝導率が約  $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であるのに対し、アルミナの熱伝導率は約  $30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  とシリカの約 20 倍も高いため、レーザービームの照射により熱伝導率の高いアルミナ粒子が優先的に溶融する。シリカに対してアルミナを所定の比率で添加すると、優先的に溶融して融液となったアルミナが、シリカ粒子ないし粘性の高いシリカ融液と接触し、互いの溶液が混じり合って粘性の低減された溶融状態となる。このように融液の粘度を低減することにより、シリカの割合の多い原料粉末を用いる場合に比べて、気孔率が小さく（緻密性が高く）、機械的強度の高い造形物を得ることが可能となる。

## 【0021】

レーザービームが照射されている間、溶融したシリカの一部が溶融したアルミナと反応し、シリカとアルミナの化合物であるムライトが生成される。ただし、粉末床溶融結合方式やクラディング方式のように、短時間のレーザービーム照射によって原料粉末を溶融・凝固させる造形方法の場合、アルミナやシリカの粒子は、完全に溶融されない場合がある。造形に必要な量が溶融すれば、一部が溶融も反応もせず、そのままの固化部に残留しても構わない。

10

## 【0022】

レーザービームが照射される部分は、短い時間のうちに溶融と凝固が生じるため、多くの場合、得られる造形物には熱応力によるクラックが形成される。クラックは、造形物（構造体）の全体、即ち、表面および内部に分布する。ほとんどのクラックの幅は  $5 \text{ nm}$  から  $50 \mu\text{m}$  程度であり、造形物の機械的強度を低下させる原因となる。

20

## 【0023】

本発明にかかるセラミックス構造体は、図1や図2の流れに従って作製した造形物に、 $1595^\circ\text{C}$  以上  $1730^\circ\text{C}$  未満の温度で加熱処理を施して得られるもので、高い機械的強度を実現することができる。 $1595^\circ\text{C}$  以上  $1730^\circ\text{C}$  未満の加熱処理によって機械的強度が高まる理由は、次のように推測される。

## 【0024】

図3(a)は、 $1595^\circ\text{C}$  以上  $1730^\circ\text{C}$  未満の加熱処理を行ったセラミックス構造体の断面を走査型電子顕微鏡によって観察した二次電子像（SEM像）の例である。図3(b)、(c)は、図3(a)の元素マッピング像（EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、エネルギー分散型X線分光法）で、それぞれAl、Siの分布を表している。

30

## 【0025】

図3(b)で最も明るく見え、図3(c)で最も暗く見える領域が、酸化アルミニウムからなる領域301である。図3(b)で2番目に明るく、図3(c)で2番目に暗く見える領域が、ムライトからなる領域302で、その組成は  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  と表される。図3(b)で暗く見え、図3(b)で明るい領域が、SiとAlを含む酸化物からなる領域303であり、シリカとムライトとの共晶組成に近い組成を有する領域である。シリカとムライトとの共晶組成に近い組成を有する領域は、元素数比  $\text{Si}/\text{Al}$  が  $6 \sim 12$  で、ムライトからなる領域よりSiを多く含む領域であり、酸化物換算によるモル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $12 \sim 24$  の領域である。

40

## 【0026】

前述の温度範囲で加熱処理すると、融点がこの温度範囲内にある、シリカとムライトとの共晶組成（共晶点  $1595^\circ\text{C}$ ）に近い組成を有する領域（SiとAlを含む酸化物からなる領域）303が軟化あるいは溶融する。溶融した成分は、毛細管現象によって、領域303から熱応力により発生したクラックに濡れ広がり、クラックはSiとAlを含む酸化物によって補修される。また、クラックに面する壁面の一部に他の領域と混合した組成が生成されても本発明に支障はない。図3(c)の中央部において、SiとAlを含む酸化物からなる領域303に筋状の領域CRが繋がった状態が観察される。この筋状の領域は、造形時に熱応力により生じたクラックの位置と対応していることから、前述の加熱処理によって、領域303を構成する成分が溶融してクラックに侵入して濡れ広がり、クラ

50

ックが補修されたものと考えられる。このようにしてクラックが補修され、熱処理後のセラミックス構造体はクラックが低減し機械的強度が向上する。以上のことから、筋状の領域CRは、SiとAlを含む酸化物からなる領域303に含まれる。

【0027】

造形時に生じるクラックの密度を考慮すると、クラック補修箇所である領域CRは、2mm×2mmの2次元面内を観察すれば、少なくとも1か所は観測することができる。領域CRは、平均幅が1μm以上、かつ平均幅に対する長さの比が10以上となっているため、クラックに起因しない領域とは区別することができる。ここで、平均幅とは、領域CRの幅を5箇所以上測定して得られる平均値である。領域CRが直線状でなく曲線状に延伸している場合は、曲線に沿って計測した長さを用いる。

10

【0028】

図4(a)は、図3(a)とは異なる条件で1595℃以上1730℃未満の加熱処理を行った、セラミックス構造体断面のSEM像の例である。図4(b)、(c)は、図4(a)の元素マッピング像で、それぞれAl、Siの分布を表している。

【0029】

図3と同様に、図4(b)で最も明るく見え、図4(c)で最も暗く見える領域が、酸化アルミニウムからなる領域301である。図4(b)で2番目に明るく、図4(c)で2番目に暗く見える領域が、ムライトからなる領域302である。図4(b)で2番目に暗く見え、図4(c)で明るい領域が、SiとAlを含む酸化物からなる領域303である。そして、図4(b)で最も暗く見え、図4(c)で最も明るく見える領域が、二酸化ケイ素からなる領域401である。このように、加熱処理後の造形物は、SiとAlとを含む酸化物からなる領域とムライトからなる領域と酸化アルミニウムからなる領域の少なくとも3つの領域に加え、図4に示すように、二酸化ケイ素からなる領域401を含んでも良い。

20

【0030】

酸化アルミニウムからなる領域301と二酸化ケイ素からなる領域401は、前述したように、造形時に溶け残ったシリカ粒子やアルミナ粒子の一部が、加熱処理後もそのままの状態に残ったものと推測される。加熱処理の時間の短い複合セラミックス構造体ほど、二酸化ケイ素からなる領域が含まれる傾向がみられる。

【0031】

3つの領域あるいは4つの領域を含むセラミックス構造体は、加熱処理前よりも機械的強度が大幅に向上する。その理由は、クラックが補修されるのに加えて、次の現象によるものと考えられる。3つの領域を含むセラミックス構造体の場合は、加熱処理時間を長くすることで、二酸化ケイ素からなる領域が、SiとAlとを含む酸化物からなる領域やムライトからなる領域へ変化し、その変化過程で空孔率を低減し得るため機械的強度が向上すると考えられる。4つの領域を含むセラミックス構造体の場合は、二酸化ケイ素からなる領域が、SiとAlとを含む酸化物からなる領域やムライトからなる領域に変化する前段階の状態として、クリストバライトを含む状態に変化する。加熱処理を施す前の造形物に含まれる二酸化ケイ素からなる領域のうち、レーザービーム照射によって一旦熔融したのちに固化して形成された部分は、ほとんどがアモルファス構造となる。クリストバライトはアモルファス構造よりも密度が高く機械的強度に優れるため、二酸化ケイ素からなる領域がクリストバライトを含む状態に変化した結果としてセラミックス構造の機械的強度が高くなると考えられる。

30

40

【0032】

二酸化ケイ素からなる領域401を、クリストバライトを含む状態とするには、加熱処理の条件、原料粉末に用いる二酸化ケイ素粒子の粒子径と結晶状態等を調整するとよい。二酸化ケイ素粒子の粒子径と結晶状態を調整することで、加熱前の二酸化ケイ素からなる領域の大きさや結晶状態を調整することができる。加熱前の二酸化ケイ素からなる領域の状態は、加熱処理後の二酸化ケイ素からなる領域401の状態にも影響する。そして、加熱処理の条件を調整することで、セラミックス構造体に二酸化ケイ素からなる領域401

50

が含まれるか否か、含まれる場合は二酸化ケイ素からなる領域 401 の最終的な大きさや結晶状態を制御することができる。

#### 【0033】

造形物の機械的強度をさらに向上させる場合には、加熱処理の前に、造形物のクラックに金属成分を含有する補修液を吸収させるとよい。通常の焼成であれば、クラックは、Si と Al を含む酸化物からなる領域 303 となる。しかし、加熱処理の前にクラックに補修液を吸収させておくと、Si と Al を含む酸化物からなる領域の融液と補修液の固形成分とが反応して補修液に含まれる金属成分を含む酸化物が生成し、クラックを補修して領域 CR を形成する。領域 CR に、補修液に含まれる金属成分を含む酸化物からなる領域が形成されると、造形物を構成する組成がより複雑化し、造形物の機械的強度が向上する。この場合、領域 302 に提供される補修液に起因する金属成分は、加熱処理時に領域 CR のみならず、領域 CR と繋がる Si と Al とを含む酸化物からなる領域 303 へも拡散する。

10

#### 【0034】

以下、本発明に用いられる原料粉末およびセラミックス構造体の製造方法について、より詳しく説明する。

#### 【0035】

##### 〔原料粉末〕

原料粉末は、吸収体と、二酸化ケイ素粒子と、酸化アルミニウム粒子とを含み、酸化物換算によるモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0.1 / 0.9 \sim 0.7 / 0.3$  を満たす。ここで、SiO は  $\text{SiO}_2$  として酸化物換算を行う。

20

#### 【0036】

原料粉末を構成するシリカ粒子とアルミナ粒子は、基台 130 の上に所定の厚さで密に原料粉末を敷き均すため、十分な流動性を得るため球形に近い形状を有していることが好ましい。また、粉末の凝集を抑制して精度の高い造形物を製造するためには、シリカ粉末とアルミナ粉末それぞれの平均粒子径は、 $5 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$  以上  $150 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。本発明における粉末の平均粒子径はメジアン径（中央値）を指す。粉末の平均粒子径は、粉末の顕微鏡写真から投影像の円相当径として算出する。

#### 【0037】

粉末を構成するシリカ粒子の Si と O の結合状態は特に限定されるものではなく、アモルファスでもよいし、クリストバライトや石英などの結晶状態でもよいし、これらの混合状態でもよい。

30

#### 【0038】

吸収体は、造形時に照射されるレーザービームに含まれる波長の光に対し、シリカやアルミナよりも高い光吸収能を示す成分（元素或いは化合物）を指す。吸収体の吸収能は、使用されるレーザービームの波長に対して 10 % 以上の吸収率を有することが好ましく、40 % 以上であればより好ましく、60 % 以上であればさらに好ましい。吸収体の吸収率は、一般的な分光計を用いて測定することができる。具体的には、試料皿に吸収体を充填した試料を積分球に設置し、想定波長（製造で使用するレーザー波長近傍）を照射して電磁波スペクトルを計測した値と、試料無しで計測した値との比率から吸収率を算出する。

40

#### 【0039】

このような吸収体は、製造時に使用するレーザービームを効率よく吸収し、自身が高温化することによって、レーザービームの焦点サイズ相当の領域内に存在する他の組成物に熱を伝えて温度上昇をもたらす。これにより効果的な局所加熱が実現し、プロセス領域（レーザービームを照射した領域）と非プロセス領域（レーザービームを照射していない領域）の界面部の明瞭化を図ることができ、造形精度が向上する。

#### 【0040】

吸収体は、レーザービームの照射により、少なくとも一部が相対的に光吸収能の低い他

50

の組成物に変化するものが好ましい。例えば、昇温に伴う酸素の離脱により金属元素の価数が増え、レーザービームに対する光吸収能が相対的に低い他の金属酸化物へ変化する組成物が挙げられる。光吸収能がレーザービームの照射前の5/6倍以下に低下していれば、レーザービームが固化部に照射されても、造形精度が悪化するほどの影響を与えることはない。つまり、レーザービームが照射された後の固化部には吸収体がほとんど存在しなくなるため、レーザービーム照射前のような温度上昇は生じない。したがって、固化部に隣接する粉末にレーザービームが照射されても、固化部の変形や変質が抑制されるため、レーザー光の照射条件などのプロセスマージンが広がり、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。より高い造形精度を得るためには、レーザービーム照射後の光吸収能が、レーザービーム照射前の1/2以下に低下するものが好ましい。

10

#### 【0041】

吸収体には、レーザービームの照射によって、雰囲気中の気体や粉末に含まれる他の組成物と結合する、あるいは酸素の離脱といった分解反応を生じることにより、異なる組成物へ変化して造形物の中に取り込まれる組成物を用いてもよい。

#### 【0042】

吸収体に好適な組成物は、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、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）、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、ホウ化物、ケイ化物である。遷移金属炭化物として好ましくは、 $\text{TiC}$ や $\text{ZrC}$ である。遷移金属窒化物として好ましくは、 $\text{TiN}$ や $\text{ZrN}$ である。ホウ化物として好ましくは、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ である。ケイ化物として好ましくは、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{ZrSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ である。吸収体は、これらからなる群より選択される少なくとも1種類と用いると良い。

20

#### 【0043】

吸収体は、粉末を構成する他の組成物との親和性が高い組成物を選択して用いると良い。本発明の原料粉末はシリカやアルミを含んでいるため、吸収体には親和性の高い金属酸化物が好ましく、シリカとの親和性の高い $\text{SiO}$ が特に好ましい。

#### 【0044】

$\text{SiO}$ は、茶色や黒色を呈しており、造形時に照射されるレーザービームの波長に対して、原料粉末に含まれるアルミやシリカより高い光吸収能を有している。 $\text{SiO}$ がレーザー光を吸収すると、 $\text{Si}$ が2価から4価に変化し、準安定状態の $\text{SiO}$ からより安定状態の $\text{SiO}_2$ へと変化する。 $\text{SiO}$ は、レーザー光に対する光吸収能が低下する点でも好ましいが、レーザービーム照射後に原料粉末の主成分である $\text{SiO}_2$ に変化するため、余分な成分を添加したくない造形において好ましい。加えて、 $\text{SiO}$ は、リチウムイオン2次電池用負極として市場に流通しているため、吸収体として利用できる他の化合物に比べて安価に入手できる点でも好ましい。

30

#### 【0045】

レーザービームに対して良好なエネルギー吸収を示す吸収体は、粉末中に細かく均一に分散していることが好ましい。これにより、レーザービームを照射した際に粉末に生じる反応が均一となり、より造形精度が向上する。このような観点から、粉末に含まれる吸収体粒子（吸収体粉末）の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満がより好ましい。

40

#### 【0046】

吸収体の添加量は、原料粉末の0.5vol%以上10vol%以下が好ましい。原料粉末に吸収体が0.5vol%以上含まれることで、一般的なレーザービームの使用条件において、確率的にレーザービーム照射部分に一つ以上の吸収体を存在させることができ、吸収体を添加する効果を得ることができる。また、10vol%以下とすることで、レーザービーム照射時の粉末の急激な温度上昇を避けることができ、溶融した材料の周囲へ

50

の飛散、すなわち造形精度の低下を抑制できる。

【0047】

セラミックス構造体の物性を調整するため、原料粉体に、シリカ、アルミナ、吸収体以外の組成物を10質量%未満の割合で添加してもよい。

【0048】

本明細書では、 $\text{SiO}$ や $\text{Tb}_4\text{O}_7$ などのように、化学式を用いて組成を表現する場合があるが、本発明の趣旨を満たしていれば、実際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、ある組成を構成する金属元素の価数が、化学式から想定される価数と多少異なってもよく、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 $\text{SiO}$ の場合、吸収体の構成元素比が $\text{Si}:\text{O}=1:1.30$ であって $\text{SiO}$ に含まれる。 $\text{SiO}$ を吸収体とする場合、十分な光吸収能を得るという観点において、より好ましい元素構成比は、化学量論比からのずれが $\pm 20\%$ 以内である。

10

【0049】

〔セラミックス構造体の製造方法〕

次に、本発明に係るセラミックス構造体の製造方法を、図1を参照しながら詳細に説明する。セラミックス構造体は、以下の3つの工程を経て得られる。

(i) 造形面の上に原料粉末を所定の厚さで配置する工程

(ii) 前記粉末にレーザービームを照射し、前記粉末を溶融させた後凝固させる工程

(iii) 前記工程(i)と(ii)とを繰り返して得た造形物を、 $1595^\circ\text{C}$ 以上 $1730^\circ\text{C}$ 未満で加熱する工程

20

【0050】

<工程(i)>

図1に示すように、所定の厚さになるように、ローラーやブレード等のリコータ(粉末を敷設する機構)で造形面(基台130)の上に原料粉末を配置する。基台130は、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。

【0051】

<工程(ii)>

工程(i)で、所定の厚さで配置した原料粉末に、製造する三次元モデルの形状データから生成されたスライスデータに基づいて、レーザービームを走査させながら照射する。レーザービームが照射されている間、原料粉末に含まれる吸収体が光エネルギーを吸収して熱に変換し、自らが溶融するとともに周囲に熱を伝えることで、レーザー照射部の他の粉末の溶融が引き起こされる。

30

【0052】

レーザービームが通過して照射が終了すると、溶融部の熱が雰囲気および周辺に逃げることで冷却され、凝固部が形成される。この時、溶融および凝固の過程における温度変化が急であるため、形成される造形物の二酸化ケイ素からなる領域と $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域の大部分は、アモルファス構造となる。また、急な温度変化によって造形物の表層および内部に応力が発生し、クラックが形成される。

40

【0053】

レーザービームの種類は特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ 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 $\text{CO}_2$ レーザーなど汎用レーザーが好適である。吸収体に $\text{SiO}$ を用いる場合、 $\text{SiO}$ が高い吸収を示す $1\mu\text{m}$ 波長帯の光を射出するYAGレーザーやファイバーレーザーが特に好ましい。

【0054】

<工程(iii)>

工程(iii)では、工程(i)と、工程(ii)とを所定の回数繰り返すことにより作製した造形物を、最高到達温度が $1595^\circ\text{C}$ 以上 $1730^\circ\text{C}$ 未満となるように加熱処理する。工程(i)と、工程(ii)の繰り返し回数は、スライスデータのスライス数と対

50

応している。

【0055】

工程 (iii) の加熱温度の範囲、1595℃以上1730℃未満は、SiとAlを含む酸化物からなる領域が溶融する温度範囲であるため、工程 (iii) によりSiとAlを含む酸化物が溶融し、毛細管現象にてクラックに濡れ広がる。

【0056】

このような加熱処理により、高温で安定、かつ、機械的強度に優れた造形物を実現することができる。工程 (iii) の加熱処理後の造形物は、少なくともSiとAlを含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、そして酸化アルミニウムからなる領域の3つの領域を含むセラミックス構造体となる。具体的には、SiとAlを含む酸化物からなる領域、ムライト領域、そして酸化アルミニウムからなる領域の3つの領域からなる複合セラミックス構造体、あるいはさらに二酸化ケイ素からなる領域を含む4つの領域からなるセラミックス構造体となる。SiとAlを含む酸化物からなる領域は、元素数比Si/Alが6～12の領域である。二酸化ケイ素からなる領域は、加熱処理の時間が短いセラミックス構造体に含まれる場合が多い。

10

【0057】

セラミックス構造体に前述の3つの領域あるいは4つの領域のうち、どの領域が多く含まれるかは、原料粉末に含まれる二酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの配合比や加熱処理条件によって決まる。ムライトからなる領域302は相対的に機械的強度が高いため、セラミックス構造体に占める割合が多い方が好ましい。具体的には、セラミックス構造体に含まれるモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ から算出されるムライトの最大量（最大ムライト生成量と記述する）の75体積%以上であることが好ましい。より好ましくは、80体積%以上。さらに好ましくは、90体積%以上である。ただし、実際のムライト生成量は、工程 (i) でのレーザー照射条件や工程 (iii) の加熱処理の条件によって決まる。同一組成の構造体を比較すると、ムライト生成量が最大ムライト生成量の75体積%以上のものは、より高い機械強度を得ることができる。

20

【0058】

表1に、本発明のセラミックス構造体に含まれるSiとAlと比率から算出される最大ムライト生成量の例を示す。同様の手法で算出した、SiとAlを含む酸化物からなる領域の最大量と酸化アルミニウムからなる領域の最大量も併せて記載しておく。算出する際の前提として、二酸化シリコンの分子量を60.08、密度を2.3 g/cm<sup>3</sup>、酸化アルミニウムの分子量を101.977、密度を3.96 g/cm<sup>3</sup>とする。SiとAlを含む酸化物からなる領域については、元素数比Si/Al=10と仮定し、前述の値を用いて算出される分子量62.09、密度を2.38 g/cm<sup>3</sup>を用いる。ムライトの分子量は426.05、密度は3.0 g/cm<sup>3</sup>を用いた。

30

【0059】

40

50

【表 1】

| モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(酸化物換算値) | 各領域の最大生成量（体積比）        |                |                    |
|------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
|                                                      | SiとAlを含む酸化物<br>からなる領域 | ムライト<br>からなる領域 | 酸化アルミニウム<br>からなる領域 |
| 0.7/0.3                                              | 0.52                  | 0.48           | 0                  |
| 0.6/0.4                                              | 0.34                  | 0.66           | 0                  |
| 0.5/0.5                                              | 0.17                  | 0.83           | 0                  |
| 0.45/0.55                                            | 0.09                  | 0.91           | 0                  |
| 0.4/0.6                                              | 0                     | 1              | 0                  |
| 0.2/0.8                                              | 0                     | 0.53           | 0.48               |
| 0.14/0.86                                            | 0                     | 0.37           | 0.63               |
| 0.1/0.9                                              | 0                     | 0.27           | 0.73               |

10

## 【0060】

工程（i i i）の加熱処理条件や原料粉末に用いる二酸化ケイ素の状態の組み合わせによっては、造形直後はアモルファスシリカが主であった二酸化ケイ素の領域を加熱処理によってクリストバライトに変化させることができる。クリストバライトは、アモルファス構造の二酸化ケイ素に比べて密度が高いため機械的強度に優れる。そのため、セラミックス構造体が二酸化ケイ素の領域を含む場合は、二酸化ケイ素からなる領域がクリストバライトを含む状態となるように諸条件を最適化するとよい。

20

## 【0061】

工程（i i i）における最高到達温度は、 $1600^{\circ}\text{C}$ 以上 $1720^{\circ}\text{C}$ 未満とするのが好ましく、 $1650^{\circ}\text{C}$ 以上 $1700^{\circ}\text{C}$ 未満とするのがより好ましい。また、SiとAlを含む酸化物からなる領域とムライトからなる領域と酸化アルミニウムからなる領域の3つの領域からなるセラミックス構造体とするには、加熱処理時間を長くするとよい。3つの領域にするための加熱処理の目安時間は、例えば、造形物のモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が $0.56/0.44$ の場合、 $1690^{\circ}\text{C}$ まで昇温した場合、最高温度維持時間を40分以上120分以下にするとよい。

30

## 【0062】

工程（i i i）におけるクラック近傍の最高到達温度が上記温度範囲に達しさえすれば、クラックを低減することができるため、保持時間は短時間であっても良い。ただし、上記温度範囲における加熱時間が長すぎたり、上記温度範囲を超える高い温度で加熱処理されたりすると、それぞれの領域の平均粒径が大きくなりすぎて、セラミックス構造体の機械的強度が低下する傾向がある。よって加熱時間は数時間の間で調整することが好ましい。セラミックス構造体の機械的強度を下げないための加熱処理時間は、1分以上4時間以下が好ましく、5分以上120分以下がより好ましく、10分以上80分以下がさらに好ましい。

40

## 【0063】

加熱の方法は特に限定されない。造形物に再びエネルギービームを照射して加熱してもよいし、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しておくるとよい。

## 【0064】

加熱処理は、一般的には造形物をセッターに載置して行われるが、加熱中に造形物の表層やクラック近傍が溶融し、加熱処理後に凝固してセッターに固着してしまうことがある

50

。したがって、加熱処理に用いるセッターは、不活性であることが好ましい。不活性なセッターを構成する材料としては、たとえば、大気雰囲気下では白金が適用可能であり、低酸素雰囲気下ではイリジウムが適用可能である。

【0065】

造形物のクラックは、加熱処理を施す前に、造形物に補修液（金属成分を含む液）を吸収させて加熱することでも補修することができる。金属成分は、加熱処理によって、金属酸化物を生成し、かつ、造形物を構成する相と共晶を形成しうる相が生じるものであることが好ましい。特に、金属酸化物と二酸化ケイ素との共晶温度が、工程（iii）の加熱処理において前記造形物が到達する最高温度より低いものが好ましい。これにより、工程（iii）の加熱処理において前記造形物が到達する最高温度を、二酸化ケイ素の融点未

10

【0066】

このような補修液を、加熱処理の前にクラックに吸収させておくと、金属成分が侵入したクラックの近傍が造形物の他の部分の融点よりも低い温度で溶融し、金属成分が造形物の内部に拡散する。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、造形物の形状は維持されたまま、クラックの近傍領域だけが軟化し、クラックを低減ないし消失せしめることができる。この時、金属成分を含む酸化物の相が析出し、造形物の相構成がより複雑化することで造形物の機械的強度がより向上する場合がある。

20

【0067】

なお、原料粉末に、クラックの補修に用いられる金属成分をあらかじめ添加していても、造形物のクラックを低減させる効果は得られない。原料粉末にクラックの補修に用いられる金属成分が多く含まれていると、クラック近傍の融点を局所的に低下させることができず、加熱処理によって造形物全体が溶融してしまい、造形物が変形する恐れがある。従って、補修液に含まれる金属元素は、原料粉末に含まれていないか、含まれている場合は3.0質量%未満であることが好ましい。より好ましくは2.0質量%未満である。

【0068】

このように、補修液を用いたクラックの低減は、造形物に補修液を吸収させて、クラックにおける金属元素の濃度を局所的に高めた状態で加熱処理を施すことが重要である。このような手法によって、高い造形精度でクラックを低減させ、造形物の機械的強度を向上させることができる。

30

【0069】

造形物全体にわたって十分な量の金属成分を介在させることができるのであれば、造形物に補修液を吸収させる手法は特に限定されない。補修液中に造形物を浸して含浸させてもよいし、補修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。

【0070】

金属元素は、金属アルコキシド、金属塩化合物、金属イオン、金属元素を含む粒子等の形態で液に添加することができる。

40

【0071】

補修液に含まれる金属成分には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、その他希土類元素からなる群より選択されるいずれか一種を用いることができる。

【0072】

補修液の好ましい例としては、ジルコニウム成分と溶媒とを含み、必要に応じて安定化剤や分散剤を含む液が挙げられる。液に含まれるジルコニウム成分の多くは、加熱処理によって酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）となる。 $SiO_2$ と $ZrO_2$ の共晶温度は1683

50

℃、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の共晶温度は $1720^\circ\text{C}$ 、ムライトと $\text{ZrO}_2$ の共晶温度は $1700^\circ\text{C}$ である。これらの共晶温度は、工程(iii)における加熱温度 $1595^\circ\text{C}$ 以上 $1730^\circ\text{C}$ 未満の範囲内であり、かつ、シリカの融点( $1730^\circ\text{C}$ )およびアルミナの融点( $2070^\circ\text{C}$ )、ムライトの融点( $1850^\circ\text{C}$ )よりも低い。そのため、造形物を構成する二酸化ケイ素からなる領域や酸化アルミニウムからなる領域やムライトからなる領域の溶融が抑制される温度で、補修液が浸入したクラック領域を選択的に溶融させ、クラックを低減することができる。

【0073】

ジルコニウム成分として、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウム塩化合物、ジルコニウムイオン、ジルコニウムを含む粒子等を用いることができる。安定化剤としては、有機酸、界面活性剤、キレート剤を好適である。

【0074】

ジルコニウムアルコキシドを含む液としては、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*-ブトキシドからなる群より選択されるいずれか1種と、有機溶媒と、安定化剤とを含む液が好適である。

【0075】

ジルコニウム塩化合物を含む液としては、アルコキシド塩化物あるいはアルコキシド硝酸塩と、有機溶媒と、安定化剤とを含む液が好適である。

【0076】

ジルコニウムイオンを含む液としては、ジルコニウムイオンと水とを含む溶液を用いることができ、必要に応じて安定化剤を添加してもよい。液に含まれる水の量は、金属イオンを除く液に対して10質量%以上が好ましい。水以外に有機溶媒を含んでも良い。ジルコニウムイオンは、ジルコニウム塩やジルコニウムアルコキシドなどのジルコニウムイオンを含む原料を溶媒に溶解させることで生成することができる。

【0077】

ジルコニウムを含む粒子を含む液としては、ジルコニウム粒子あるいは酸化ジルコニウム粒子と、溶媒と、分散剤とを含む液が好ましい。粒子のサイズは、クラックに侵入させるため $300\text{nm}$ 以下が好ましく、 $50\text{nm}$ 以下がより好ましい。分散剤としては、有機酸、シランカップリング剤、界面活性剤、のうち少なくとも一種を含むことが好ましい。溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステル変性エーテル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アミド類、水、油類、あるいはこれら2種以上の混合溶媒が好ましい。

【0078】

工程(iii)の前にジルコニウム成分を含有する補修液を吸収させた場合、工程(iii)後の造形物には、酸化ジルコニウムを含む領域が形成される。前述の3つの領域あるいは4つの領域に加えて酸化ジルコニウムを含む領域が形成されることで、セラミックス構造体を形成する領域の数が増え、セラミックス構造体の機械的強度が向上する場合がある。

【0079】

<セラミックス構造体>

上述の方法で得られる本発明のセラミックス構造体は、気孔率が少なく、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の3つの領域を含んでいる。そして、本発明のセラミックス構造体に含まれるモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、酸化物換算で $0.1/0.9\sim0.7/0.3$ を満たす。なお、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域における、元素数比 $\text{Si}/\text{Al}$ は $6\sim12$ である。前述の通り、加熱処理時間によっては、さらに二酸化ケイ素からなる領域が含まれる。

【0080】

このようなセラミックス構造体は、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が酸化物換算で $0.1/0.9\sim0.7/0.3$ を満たす原料粉末を用いて直接造形方式で造形した後、前述の

10

20

30

40

50

温度範囲で加熱処理して得ることができる。

【0081】

セラミックス構造体に二酸化ケイ素からなる領域が含まれる場合は、クリストバライトを含んでいることが好ましい。クリストバライトは、アモルファス構造のシリカに比べて密度が高いため機械的強度に優れる。

【0082】

加熱処理の前にクラックに補修液を含浸させた場合には、3つの領域は4つの領域へ、4つ領域は5つの領域へ、それぞれ増える。補修液にジルコニウムを含む液を用いた場合、セラミックス構造体は、酸化ジルコニウムを含む領域を加えた、4つまたは5つの領域を含むことになる。このようなセラミックス構造体は、異なる複数の領域が存在すること

10

によるクラックの進展の抑制効果によって、補修液を用いずにクラックを補修した場合よりも、機械的強度が大きくなる場合がある。

【0083】

本発明のセラミックス構造体の気孔率は10%以下であることが好ましい。気孔率が10%以下であれば、構造部品として使用可能な機械的強度を実現することができる。なお、後に詳述するが、気孔率とは開気孔率を指す。

【0084】

[物性値の評価方法]

<機械的強度>

構造体の機械的強度は、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する。具体的には、試験片をL [mm] 離間した2支点の上に配置し、支点間の中央の1点にP [N] の荷重を加え、試験片が破壊されたときの最大曲げ応力から算出することができる。3点曲げ強度は、10個の試験片それぞれについて、破壊され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、

20

$$3 \times P \times L / (2 \times w \times t^2) \quad (\text{式1})$$

を用いて算出し、それらを平均した値とする。

【0085】

<気孔率>

造形物の気孔率は、ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法のJIS規格であるR1634に基づいた方法によって評価した。具体的には、機械強度の計測に用いた試料と同様のセラミックス構造体3個について、造形物の乾燥質量をW1、水中質量をW2、飽水質量をW3としたとき、 $\{(W3 - W1) / (W3 - W2)\} \times 100$  を用いて算出し、それらを平均して求めることができる。

30

【0086】

<結晶構造・ムライトを含む領域の割合>

セラミックス造形物を構成する領域の結晶構造は、測定対象物の中央部の断面を研磨して計測面とし、X線回折測定により特定する。位置と結晶構造を同定したい場合はEBSD、より小さい領域(相)が含まれる場合は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いることで、同様に組成ならびに結晶構造を解析することができる。

40

【0087】

造形物に含まれる各領域の含有率は、SEM-EDS分析のAlとSiの元素マッピング画像から約230 x 145 μmの領域を切り出して、算出を行うことができる。ただし、このエリアサイズに限らずとも良いが、合計で200 μm x 100 μm以上の領域について算出することでばらつきを抑制することができる。酸化アルミニウムからなる領域301の占める割合は、Siの元素マッピング画像(Siマッピング画像)の黒い領域のみが残るように画像を2値化して、全面積に占める割合として算出可能である。

【0088】

ムライトからなる領域302の占める割合は次の手順で求めることができる。まず、Alの元素マッピング画像(Alマッピング画像)におけるムライトからなる領域302よ

50

りも高い明度に閾値を設定して2値化し、酸化アルミニウムからなる領域301とムライトからなる領域302の合計値を算出する。そして、この値から、先ほどのSiマッピング画像における酸化アルミニウムからなる領域301の占める割合を除することで算出することができる。

【0089】

二酸化シリコンの領域401の占める割合は、Alマッピング像における黒い領域のみが抽出できるように画像を2値化して、全面積に占める割合として算出可能である。

【0090】

SiとAlを含む酸化物からなる領域303の占める割合は、まず、Siマッピング画像におけるSiとAlを含む酸化物からなる領域303よりも高い明度を閾値に設定して2値化する。そして、二酸化シリコンの領域401とSiとAlを含む酸化物からなる領域301の合計値を算出し、この合計値から先ほどのAlマッピング画像における二酸化シリコンの領域401の占める割合を除することで算出することができる。

10

【0091】

機械強度の高い状態を維持するには、二酸化シリコンからなる領域や、SiとAlを含む酸化物からなる領域ではなく、相対的に機械強度の高いムライトからなる領域302が多い方が良い。表1に記載の、最大ムライト生成量の値を参照し、実際にセラミックス構造体内に生成されたムライトが、最大ムライト生成量の何体積%を占めているかで、ムライトからなる領域の大小を判断することが可能である。具体的には、まずセラミックス構造体の複数の断面それぞれにおいて、前述の方法でムライトからなる領域302が占める面積の割合を算出する。次に、得られた値を、セラミックス構造体と同じモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ から算出された、表1に記載の最大ムライト生成量に対する割合として算出し、それらを平均値によって、ムライトからなる領域の大小を判断することができる。ここでは複数の断面から算出される面積%を平均することで、体積%に相当する値を得ている。

20

【0092】

最大ムライト生成量に対するムライトからなる領域302の割合が75体積%以上であれば、3点曲げ強度80 [MPa]以上が得られ、取り扱いが容易な部材を実現することができる。例えば、図4（実施例20）の本発明にかかるセラミックス構造体における最大ムライト生成量に対するムライトからなる領域302の割合は、76.0体積%と算出される。図5（実施例19）の本発明にかかるセラミックス構造体における最大ムライト生成量に対するムライトからなる領域302の割合は、95.0体積%と算出される。

30

【0093】

<組成分析>

粉末、造形物あるいはセラミックス構造体に含まれるSi、Al、Zr、Tb、およびPrの含有量は、誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES）、GDMSもしくはICP-MSにより測定する。

【実施例】

【0094】

（実施例1）

平均粒子径が約28  $\mu\text{m}$ の非晶質の $\text{SiO}_2$ 粉末、平均粒子径が約20  $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ のSiO粉末を用意した。それらを、 $\text{SiO}_2$ 粉末が44.4質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末が53.5質量%、SiO粉末が2.1質量%となるように各粉末を秤量した（表2参照）。この原料粉末の成分は、 $\text{SiO}_2$ 換算値で60モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は40モル%となる。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。

40

【0095】

次に、図1と同様の工程にて造形物を作製した。作製した造形物の形状は、5 mm×4 mm×6 mmの直方体である。造形物の形成には、最大パワー50 Wのファイバーレーザー（ビーム径65  $\mu\text{m}$ 、発振波長1070 nm）が搭載された、3D SYSTEMS

50

社の Pro XDMP 100（商品名）を用いた。

【0096】

最初に、アルミナ製の基台130の上に、ローラーを用いて原料粉末からなる20 μm厚の一層目の粉末層を形成した（図1（a）、（b））。

【0097】

次いで、47.5 Wのレーザービームを走査しながら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および固化させ、固化部100を形成した（図1（c））。この時の描画速度は60 mm/s、描画ピッチは80 μmとした。描画ラインが、長方形の各辺と45度で交差する方向に走査した。

【0098】

次に、固化部100の上に20 μm厚の粉末層をローラーで新たに形成し、レーザービームを走査しながら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および固化させ、固化部100を形成した（図1（d）、（e））。この時一層目の描画ラインと直交する方向にレーザーを走査した。このような工程を、固化部の高さが6 mmになるまで繰り返し、42 mm×5 mm×6 mmの造形物を14個作製した。

【0099】

作製した造形物を、アルミナ製の基台から切り離して電気炉に入れて加熱処理した。具体的には、大気雰囲気において1690℃まで2.5時間で昇温させ、1690℃で20分間保持した後、通電を終了して5.0時間で200℃以下に冷却して、14個のセラミックス構造体を得た。

【0100】

得られたセラミックス構造体のうち3個を気孔率測定用の試料とし、気孔率評価を行ったところ、気孔率は6.8%であった。

【0101】

得られたセラミックス系構造体の組成をICP-AESにより測定したところ、SiがSiO<sub>2</sub>換算で43.9質量%、AlがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で56.1質量%であり、モル比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は0.57/0.43であった（表3参照）。

【0102】

次に、セラミックス構造体を構成する領域の分析と、3点曲げ強度試験用および気孔率測定用を行うため、残り11個のセラミックス構造体を切断及び研磨して、40 mm×4 mm×3 mmの試料に加工した。加工した試料のうち1つを、セラミックス構造体の中心部を残して長辺の両サイドをワイヤーソーで切断し、10 mm×4 mm×3 mmの試験片を得た。そして、3 mmの辺が1.5 mm程度になるまで粗く研磨したのち、鏡面状に研磨することで、10 mm×4 mmの観察面を得た。

【0103】

前記観察面についてX線回折、SEM観察、SEM-EDS、EBSDを行った。SEM-EDSとEBSDは、100 μm×100 μmの視野サイズで、場所を変えて10か所について分析し、組成と結晶構造のマッピングを得た。結果を総合的に解析し、セラミックス構造体には、シリカ（SiO<sub>2</sub>）からなる領域、SiとAlを含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の4つの領域が含まれていることが確認された。また、クラックが補修された部分と推測される、SiとAlを含む酸化物からなる領域も観察された。表3には、存在が確認された領域の欄に「○」、確認されなかった領域の欄に「×」を記載する。解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域のシリカはクリストバライトであり、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域はいずれも結晶質であった。

【0104】

残り10個の強度試験用の試験片について曲げ強度試験を行い、3点曲げ強度を算出したところ、103 [MPa]であった。

【0105】

セラミックス構造体のSi、Al、Tb、Pr、Zrの含有量（酸化物換算の質量%）

10

20

30

40

50

、酸化物換算のモル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、気孔率、3点曲げ強度を評価した結果を表3に示す。

【0106】

なお、表2は、原料粉末  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ の秤量値を示している。表3は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Zr}$ の含有率を、それぞれ  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ として換算した数値で表している。

【0107】

【表2】

|       | 母材             |                            |          |                         |                            | 吸収体          |                         |                            | モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(酸化物換算値) |
|-------|----------------|----------------------------|----------|-------------------------|----------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|
|       | $\text{SiO}_2$ |                            |          | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                            | $\text{SiO}$ | $\text{Tb}_4\text{O}_7$ | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ |                                                      |
|       | 含有比率<br>[wt%]  | 平均粒子径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 結晶性      | 含有比率<br>[wt%]           | 平均粒子径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | [wt%]        | [wt%]                   | [wt%]                      |                                                      |
| 実施例1  | 44.4           | 28                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例2  | 55.5           | 28                         | 非晶質      | 42.4                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.70/0.30                                            |
| 実施例3  | 34.7           | 28                         | 非晶質      | 63.4                    | 20                         | 1.9          | 0                       | 0                          | 0.50/0.50                                            |
| 実施例4  | 30.2           | 28                         | 非晶質      | 67.9                    | 20                         | 1.9          | 0                       | 0                          | 0.45/0.55                                            |
| 実施例5  | 10.1           | 28                         | 非晶質      | 87.8                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.20/0.80                                            |
| 実施例6  | 6              | 28                         | 非晶質      | 91.9                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.14/0.86                                            |
| 実施例7  | 44.4           | 17                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例8  | 44.4           | 10                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例9  | 44.4           | 38                         | クリストバライト | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例10 | 43.2           | 17                         | 非晶質      | 49.6                    | 20                         | 0            | 7.2                     | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例11 | 43.6           | 10                         | 非晶質      | 50                      | 20                         | 0            | 0                       | 6.4                        | 0.60/0.40                                            |
| 実施例12 | 44.4           | 28                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例13 | 55.5           | 17                         | 非晶質      | 42.4                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.70/0.30                                            |
| 実施例14 | 34.7           | 17                         | 非晶質      | 63.4                    | 20                         | 1.9          | 0                       | 0                          | 0.50/0.50                                            |
| 実施例15 | 30.2           | 17                         | 非晶質      | 67.9                    | 20                         | 1.9          | 0                       | 0                          | 0.45/0.55                                            |
| 実施例16 | 44.4           | 28                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例17 | 44.4           | 17                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例18 | 44.4           | 17                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例19 | 44.4           | 17                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.60/0.40                                            |
| 実施例20 | 25.8           | 17                         | 非晶質      | 53.5                    | 20                         | 1.9          | 0                       | 0                          | 0.40/0.60                                            |
| 比較例1  | 80             | 28                         | 非晶質      | 17.6                    | 20                         | 2.4          | 0                       | 0                          | 0.89/0.11                                            |
| 比較例2  | 62.6           | 28                         | 非晶質      | 35.3                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.75/0.25                                            |
| 比較例3  | 2.7            | 28                         | 非晶質      | 95.2                    | 20                         | 2.1          | 0                       | 0                          | 0.05/0.95                                            |
| 比較例4  | 0              | —                          | —        | 98.5                    | 20                         | 1.5          | 0                       | 0                          | 0.03/0.97                                            |

【0108】

【表3】

|       | 含浸回数 | セラミックス構造体の組成比（酸化物換算値）<br>[wt%] |      |    |     |                           | モル比SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>（酸化物換算値） | 領域の有無      |              |                 |      |              | 焼成温度<br>[℃] | 焼成時間<br>[min] | 気孔率<br>[vol%] | 3点<br>曲げ強度<br>[MPa] |
|-------|------|--------------------------------|------|----|-----|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------|--------------|-----------------|------|--------------|-------------|---------------|---------------|---------------------|
|       |      | Si                             | Al   | Tb | Pr  | Zr<br>(ZrO <sub>2</sub> ) |                                                                 | 二酸化<br>ケイ素 | 酸化<br>アルミニウム | SiとAlを含む<br>酸化物 | ムライト | 酸化<br>ジルコニウム |             |               |               |                     |
| 実施例1  | 0    | 43.9                           | 56.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.57/0.43                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 6.8           | 103                 |
| 実施例2  | 0    | 53.9                           | 46.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.66/0.34                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 9             | 95                  |
| 実施例3  | 0    | 34.1                           | 65.9 | 0  | 0   | 0                         | 0.47/0.53                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 7             | 100                 |
| 実施例4  | 0    | 30.5                           | 69.5 | 0  | 0   | 0                         | 0.43/0.57                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 6.5           | 92                  |
| 実施例5  | 0    | 11.4                           | 88.7 | 0  | 0   | 0                         | 0.18/0.82                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 6.6           | 108                 |
| 実施例6  | 0    | 7.3                            | 92.7 | 0  | 0   | 0                         | 0.12/0.88                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 6.6           | 106                 |
| 実施例7  | 0    | 42.9                           | 57.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.56/0.44                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 5             | 108                 |
| 実施例8  | 0    | 41.9                           | 58.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.55/0.45                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 3.1           | 113                 |
| 実施例9  | 0    | 44.4                           | 55.6 | 0  | 0   | 0                         | 0.58/0.42                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1680        | 20            | 6.5           | 85                  |
| 実施例10 | 0    | 40.8                           | 52.2 | 7  | 0   | 0                         | 0.57/0.43                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1680        | 20            | 6.4           | 91                  |
| 実施例11 | 0    | 42                             | 51.9 | 0  | 6.1 | 0                         | 0.58/0.42                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1680        | 20            | 6.3           | 89                  |
| 実施例12 | 1    | 43.8                           | 55.8 | 0  | 0   | 0.33                      | 0.57/0.43                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ○            | 1690        | 20            | 5.6           | 109                 |
| 実施例13 | 1    | 53.5                           | 46.2 | 0  | 0   | 0.31                      | 0.66/0.34                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ○            | 1690        | 20            | 5.4           | 99                  |
| 実施例14 | 1    | 33.5                           | 66.2 | 0  | 0   | 0.28                      | 0.46/0.54                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ○            | 1690        | 20            | 6             | 104                 |
| 実施例15 | 1    | 30.2                           | 69.8 | 0  | 0   | 0.34                      | 0.42/0.58                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ○            | 1690        | 20            | 6.1           | 97                  |
| 実施例16 | 1    | 44.9                           | 55.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.58/0.42                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ○            | 1650        | 20            | 9.3           | 83                  |
| 実施例17 | 0    | 42.9                           | 57.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.56/0.44                                                       | ×          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 40            | 4             | 111                 |
| 実施例18 | 0    | 42.9                           | 57.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.56/0.44                                                       | ×          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 80            | 3.9           | 103                 |
| 実施例19 | 0    | 42.9                           | 57.1 | 0  | 0   | 0                         | 0.37/0.63                                                       | ×          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 120           | 3.5           | 107                 |
| 実施例20 | 0    | 25.7                           | 74.2 | 0  | 0   | 0                         | 0.56/0.44                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 6.2           | 93                  |
| 比較例1  | 0    | 80.1                           | 19.9 | 0  | 0   | 0                         | 0.87/0.13                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 16.3          | 25                  |
| 比較例2  | 0    | 62                             | 38   | 0  | 0   | 0                         | 0.73/0.27                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 13.4          | 28                  |
| 比較例3  | 0    | 3.5                            | 96.5 | 0  | 0   | 0                         | 0.06/0.94                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 25.3          | 41                  |
| 比較例4  | 0    | 1.1                            | 98.9 | 0  | 0   | 0                         | 0.02/0.98                                                       | ○          | ○            | ○               | ○    | ×            | 1690        | 20            | 28.7          | 19                  |

10

20

30

40

50

## 【0109】

## (実施例2～6)

原料粉末に含まれる $\text{SiO}_2$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{SiO}$ 粉末の質量比を変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。それぞれの実施例の原料粉末の質量比を表2に示す。また得られたセラミックス構造体の気孔率、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。さらに、セラミックス構造体における、二酸化ケイ素からなる領域、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の4領域の有無についても表3に示しておく。なお、結晶構造の解析によれば、いずれのセラミックス構造体も、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、すべてのセラミックス構造体で、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域からなる領域も観察された。

10

## 【0110】

## (実施例7)

$\text{SiO}_2$ 粉末の平均粒子径を $17\mu\text{m}$ に変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。気孔率は $5.0\%$ と実施例1～6よりも小さかった。また、最大ムライト生成量に対する実際のムライトからなる領域の割合は、 $78.9$ 体積%と高く、3点曲げ強度の $108[\text{MPa}]$ との相関を示した。

20

## 【0111】

## (実施例8)

$\text{SiO}_2$ 粉末の平均粒子径を $10\mu\text{m}$ にした点を除いて実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。

30

## 【0112】

気孔率は $3.1\%$ と他の実施例よりも低く、3点曲げ強度も $113[\text{MPa}]$ と高かった。この場合も、最大ムライト生成量に対するムライトからなる領域の割合は、 $91.8$ 体積%であり、高強度との相関を示した。

## 【0113】

## (実施例9)

$\text{SiO}_2$ 粉末の平均粒子径を $38\mu\text{m}$ のクリストバライトのものにしたのと、工程(i i)の焼成温度を $1680^\circ\text{C}$ に変更した点を除いて実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体を、他の実施例と同様に評価した結果を表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。

40

## 【0114】

## (実施例10)

吸収体を平均粒子径が $4\mu\text{m}$ の $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 粉末に変更し、 $\text{SiO}_2$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 粉末を表2に記載の質量比で混合した点と、工程(i i i)の焼成温度を

50

1680℃に変更した点を除いて、実施例7と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。

【0115】

(実施例11)

吸収体を平均粒子径が4 $\mu\text{m}$ の $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 粉末に変更した点を除いて実施例8と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の $\text{Si}$ と $\text{Al}$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。

10

【0116】

(実施例12)

工程(iii)の焼成工程の前にジルコニウム成分含有液を造形物のクラックに吸収させた点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。ジルコニウム成分含有液は、次のように調製した。85質量%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。

20

【0117】

得られたセラミックス構造体の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。さらに、クラックが補修された部分、乃至その部分と繋がっている $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域内に、酸化ジルコニウムからなる領域が分散していることが観察された。

30

【0118】

補修液を造形物に吸収させなかった点を除いて、作製条件が同じである実施例1よりも高い3点曲げ強度が得られた。これは、酸化ジルコニウムからなる領域が増えた分セラミックス構造体を構成する領域が複雑化したことによると推測される。

【0119】

(実施例13)

原料粉末に含まれる $\text{SiO}_2$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{SiO}$ 粉末の質量比を表2に示す値に変更した点を除いて、実施例7と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。

40

【0120】

セラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域、酸化ジルコニウムからなる領域の5領域が観察された。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$ と $\text{Al}$ を含む酸化物からなる領域も観察された。そして、補修液を造形物に吸収させな

50

った点を除いて、作製条件が同じである実施例 2 よりも高い 3 点曲げ強度が得られた。

【0121】

(実施例 14)

原料粉末に含まれる  $\text{SiO}_2$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{SiO}$  粉末の質量比を表 2 に示す値に変更した点を除いて、実施例 7 と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量比、モル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4 領域の有無、気孔率、3 点曲げ強度を、焼成温度と共に表 3 に示す。二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。

【0122】

セラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  を含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域、酸化ジルコニウムからなる領域の 5 領域が観察された。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  を含む酸化物からなる領域も観察された。そして、補修液を造形物に吸収させなかった点を除いて、作製条件が同じである実施例 3 よりも高い 3 点曲げ強度が得られた。

【0123】

(実施例 15)

原料粉末に含まれる  $\text{SiO}_2$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{SiO}$  粉末の質量比を表 2 に示す値に変更した点を除いて、実施例 7 と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量比、モル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4 領域の有無、気孔率、3 点曲げ強度を、焼成温度と共に表 3 に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。

【0124】

セラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  を含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域、酸化ジルコニウムからなる領域の 5 領域が観察された。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  を含む酸化物からなる領域も観察された。そして、補修液を造形物に吸収させなかった点と、シリカの粒径が異なる点を除いて、作製条件が同じである実施例 4 よりも高い 3 点曲げ強度が得られた。

【0125】

(実施例 16)

工程 (iii) の焼成温度を  $1650^\circ\text{C}$  に変更した点を除いて実施例 1 と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量比、モル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4 領域の有無、気孔率、3 点曲げ強度を、焼成温度と共に表 3 に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  を含む酸化物からなる領域も観察された。

【0126】

(実施例 17～19)

実施例 17、18、19 では、それぞれ工程 (iii) の焼成温度維持時間を 40 分、80 分、120 分とした点を除いて、実施例 7 と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量比、モル比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4 領域の有無、気孔率、3 点曲げ強度を、焼成温度と共に表 3 に示す。

【0127】

実施例 17～19 のセラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域は検出できず、 $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  とを含む酸化物からなる領域およびムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の 3 つの領域からなることが観察された。

【0128】

結晶構造の解析によれば、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域は、いずれも結晶質を含む状態であった。また、クラックが補修された部分と推測される、S iとA lを含む酸化物からなる領域も観察された。

#### 【0129】

具体的には、実施例17のムライト生成可能量に対するムライトからなる領域の占める割合は、83.3体積%と高く、3点曲げ強度の111 [MPa]との相関を示した。また、図5(a)～(c)は、実施例19で得られたセラミックス構造体のSEM像とA lとS iそれぞれのEDSによる元素マッピング像である。図5(b)(c)を用いて算出される、実施例19のムライト生成可能量に対するムライトからなる領域の占める割合は、95.0体積%と高く、107 [MPa]と高い3点曲げ強度を示した。

10

#### 【0130】

実施例7、17、19と、焼成時間が長いほど、ムライトからなる領域の占める割合が75体積%以上かつ、より高くなる傾向があり、3点曲げ強度も高いレベルを維持していた。また、これら実施例17～19では、加熱処理時間を長くすることで、実施例7に対して気孔率が低減されることが確認された。

#### 【0131】

このように、相対的に機械強度が低い二酸化ケイ素からなる領域とS iとA lを含む酸化物からなる領域が占める領域に対して、相対的に機械強度が高いムライトからなる領域の占める領域の方が広いことが確認された。このような状態は、高い機械強度を維持する上で特に好ましい。

20

#### 【0132】

##### (実施例20)

実施例20では、原料粉末に含まれるS i O<sub>2</sub>粉末、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>粉末、S i O粉末の質量比を変更した点を除いて、実施例7と同様にセラミックス構造体を作製した。それぞれの実施例の原料粉末の質量比を表2に示す。また得られたセラミックス構造体の気孔率、S i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>の質量比、モル比S i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。さらに、構造体のセラミックス構造体における、二酸化ケイ素からなる領域、S iとA lを含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の4領域の有無についても表3に示しておく。得られたセラミックス構造体のSEM像を図4(a)に、A lとS iそれぞれのEDSによる元素マッピング像を図4(b)、(c)に示す。

30

#### 【0133】

結晶構造の解析とSEM-EDS分析によれば、本セラミックス構造体は、二酸化ケイ素からなる領域401がクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域302および酸化アルミニウムからなる領域301も結晶質を含んでいた。クラックが補修された部分CRと推測される、S iとA lを含む酸化物からなる領域303も存在していた。

#### 【0134】

さらに、ムライト生成可能量に対するムライトからなる領域の占める割合は、76.0体積%と高く、3点曲げ強度の93 [MPa]との相関を示した。

#### 【0135】

##### (比較例1)

原料粉末に含まれるS i O<sub>2</sub>粉末、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>粉末、S i O粉末の質量比を表2に示す値に変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体のS i O<sub>2</sub>とA l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>の質量比、モル比S i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、S iとA lを含む酸化物からなる領域が観察された。

40

#### 【0136】

セラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域、S iとA lを含む酸化物から

50

なる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の4領域が観察されたが、3点曲げ強度が25 [MPa] と低く構造用部品の適用には適さない値であった。

【0137】

実施例に比べて、気孔率が16.3%と高いことから、セラミックス構造体の気孔率が大きかったこと、つまり緻密性が低かったことに起因して、3点曲げ強度が低くなっていると考えられる。気孔率が大きい原因は、原料粉末に含まれる酸化アルミニウムの量が少なかったため、工程(i i)のレーザービーム照射時に溶融した酸化アルミニウムが造形物全体に行き渡らず、シリカが十分に溶融しなかったためと推測される。

【0138】

(比較例2)

原料粉末に含まれるSiO<sub>2</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、SiO粉末の質量比を表2に示す値に変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量比、モル比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、SiとAlを含む酸化物からなる領域も観察された。

【0139】

セラミックス構造体中には、二酸化ケイ素からなる領域、SiとAlを含む酸化物からなる領域、ムライトからなる領域、酸化アルミニウムからなる領域の4領域が観察されたが、3点曲げ強度が28 [MPa] と低く構造用部品の適用には適さない値であった。

【0140】

比較例2も、気孔率が13.4%と高いことから、比較例1と同様に、原料粉末のモル比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.75/0.25で、原料粉末に含まれる酸化アルミニウムの量が少なかったため、シリカを十分に溶融することができなかったものと推測される。

【0141】

(比較例3)

原料粉末に含まれるSiO<sub>2</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、SiO粉末の質量比を表2に示す値に変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量比、モル比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、焼成温度と共に表3に示す。結晶構造の解析によれば、二酸化ケイ素からなる領域はクリストバライトを含んでおり、ムライトからなる領域および酸化アルミニウムからなる領域も結晶質を含んでいた。また、クラックが補修された部分と推測される、SiとAlを含む酸化物からなる領域が観察された。ただし、その数は実施例1から16のそれよりも極端に少なかった。

【0142】

比較例3の3点曲げ強度も41 [MPa] と低く、構造用部品の適用には適さない値であった。これは、原料粉末に含まれる二酸化ケイ素が少なかったため、工程(i i i)の加熱処理時に溶融したSiとAlを含む酸化物からなる領域の組成物がクラックにいきわたらず、クラックを十分に補修することができず、気孔率が大きくなったためと考えられる。

【0143】

(比較例4)

原料粉末に含まれるSiO<sub>2</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、SiO粉末の質量比を表2に示す値に変更した点を除いて、実施例1と同様にセラミックス構造体を作製した。得られたセラミックス構造体のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量比、モル比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4領域の有無、気孔率、3点曲げ強度を、加熱温度と共に表3に示す。また、クラックが補修された部分と推測される、SiとAlを含む酸化物からなる領域は観察されなかった。

【0144】

比較例4の3点曲げ強度も41 [MPa] と低く、構造用部品の適用には適さない値で

10

20

30

40

50

あった。これは、原料粉末のモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0.03 / 0.97$  で、原料粉末に二酸化ケイ素がほとんど含まれていなかったため、工程 (iii) の加熱処理時に造形物のクラックが補修される現象が十分に起こらず、気孔率が大きくなったためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明によれば、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、造形物の緻密性と機械的強度を向上させたセラミックス構造体を安価で提供することができる。

【符号の説明】

【0146】

- 100 固化部
- 101 粉末
- 102 粉末層
- 103 未固化の粉末
- 110 造形物
- 130 基台
- 151 ステージ
- 152 ローラー
- 180 レーザービーム源
- 181 スキャナ部
- 190 液体噴射ノズル
- 201 クラッディングノズル
- 202 粉末供給孔
- 203 レーザービーム
- 301 酸化アルミニウムからなる領域
- 302 ムライトからなる領域
- 303 Si と Al を含む酸化物からなる領域
- 401 二酸化シリコンからなる領域
- CR クラック補修された部分

10

20

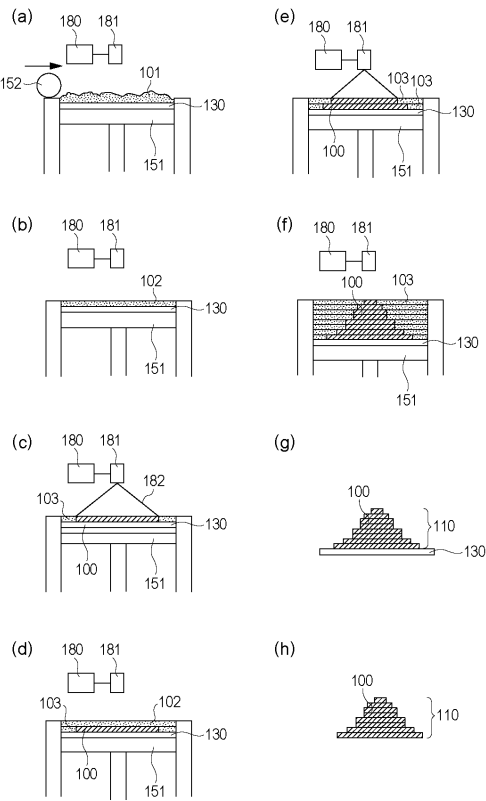
30

40

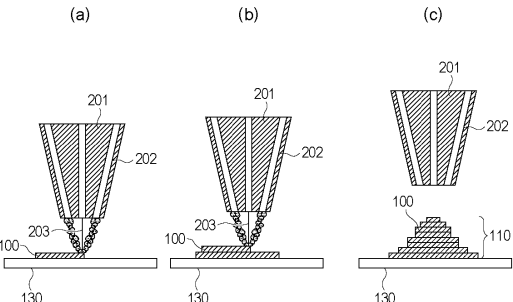
50

【図面】

【図 1】



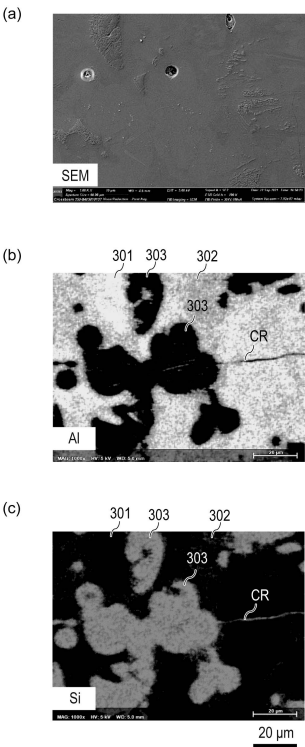
【図 2】



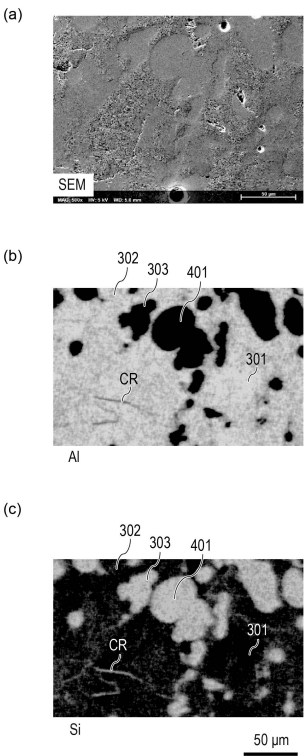
10

20

【図 3】



【図 4】

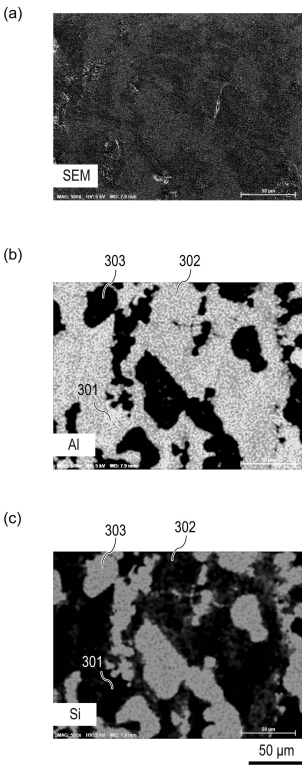


30

40

50

【図 5】



10

20

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 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 有井 千明

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 海野 知浩

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 西川 浩司

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

Fターム(参考) 4G052 DA02 DB12 DC06