



(10) 授权公告号 CN 112166018 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 18

(21) 申请号 201980035063.1

(22) 申请日 2019.04.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112166018 A

(43) 申请公布日 2021.01.01

(30) 优先权数据
2018-083110 2018.04.24 JP
2019-081158 2019.04.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/017244 2019.04.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/208570 JA 2019.10.31

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 大志万香菜子 安居伸浩
藪田久人 久保田纯 小谷佳范
大桥良太

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 刘强

(51) Int.Cl.
B28B 1/30 (2006.01)
B28B 11/04 (2006.01)
B33Y 10/00 (2006.01)
B33Y 80/00 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)
C04B 41/80 (2006.01)

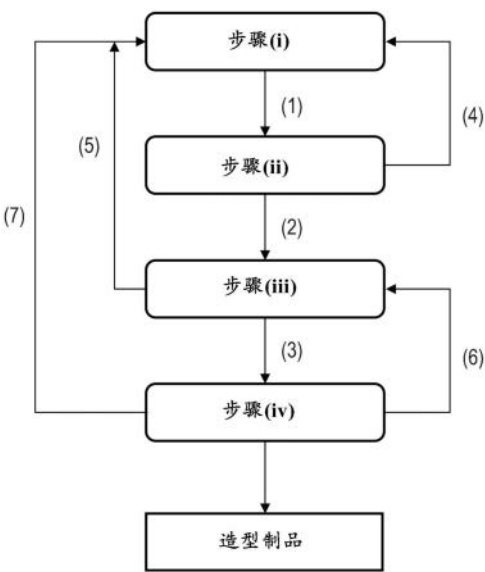
(56) 对比文件
CN 102850043 A, 2013.01.02
US 2018057411 A1, 2018.03.01
周汝垚等. 陶瓷材料增材制造技术研究进展.《材料导报》. 2016, 第30卷 (第01期), 全文.
Fu XS. Microstructure refinement approaches of melt-grown Al₂O₃/YAG/ZrO₂ eutectic bulk.《CERAMICS INTERNATIONAL》. 2013, 第39卷 (第7期), 7445-7452.

审查员 杨然

权利要求书2页 说明书24页 附图14页

(54) 发明名称
陶瓷产品制造方法和陶瓷产品

(57) 摘要
提供使用直接造型系统制造实现了机械强度、耐磨性和机械加工性的改善的陶瓷制品的方法和陶瓷制品。该制造方法包括以下步骤：(i) 在基底上配置含有陶瓷作为主要成分的粉末；(ii) 用能量束照射所配置的粉末的一部分或全部以使所述粉末熔融并凝固，由此获得中间造型制品；(iii) 使所述造型制品吸收含有金属成分的液体以用其浸渍所述造型制品；和 (iv) 对已吸收了含有金属成分的液体的造型制品进行热处理。



1. 陶瓷制品的制造方法, 包括以下步骤:

(i) 在基底上配置含有陶瓷作为主要成分的粉末;

(ii) 用能量束照射所配置的粉末的一部分或全部以使所述粉末熔融, 之后使其凝固由此获得造型制品;

(iii) 使所述造型制品吸收含有金属成分的液体; 和

(iv) 对已吸收了含有金属成分的液体的造型制品进行热处理;

其中, 所述含有金属成分的液体包含金属成分, 该金属成分通过所述步骤 (iv) 生成能够与构成所述造型制品的X相形成共晶的Y相, 并且在所述步骤 (iv) 中, 以最高温度 T_S 满足 $T_E < T_S < T_m$ 的方式进行加热, T_m 是X相的熔点, T_E 是X相和Y相的共晶温度。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 通过所述步骤 (iv) 中的热处理, 所述含有金属成分的液体变为金属化合物。

3. 根据权利要求1所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 当所述Y相的熔点为 T_i 时, 所述造型制品和所述含有金属成分的液体为满足 $T_m < T_i$ 的关系的组合。

4. 根据权利要求2所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述粉末以小于3摩尔%的含量含有所述金属化合物。

5. 根据权利要求1所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述含有金属成分的液体含有氯化物和盐化合物中的任一种作为金属成分。

6. 根据权利要求5所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述含有金属成分的液体含有金属醇盐作为金属成分。

7. 根据权利要求6所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述含有金属成分的液体还含有有机溶剂和稳定剂。

8. 根据权利要求7所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述稳定剂为 β -二酮化合物、 β -酮酸酯化合物和链烷醇胺的材料中的任一种。

9. 根据权利要求1所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述粉末含有氧化铝或氧化硅作为主要成分。

10. 根据权利要求9所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述粉末还含有稀土元素的氧化物。

11. 根据权利要求10所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述稀土元素的氧化物为选自氧化钪、氧化铽和氧化镨中的至少一种。

12. 根据权利要求9所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述粉末含有所述氧化硅作为主要成分, 并且所述含有金属成分的液体含有锆成分或氧化铝。

13. 根据权利要求9所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述粉末含有所述氧化铝作为主要成分, 并且所述含有金属成分的液体含有锆成分。

14. 根据权利要求12所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述含有金属成分的液体含有锆的醇盐。

15. 根据权利要求14所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述含有金属成分的液体还含有2-丙醇和乙酰乙酸乙酯。

16. 根据权利要求12所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述步骤 (iii) 包括将所述造型制品浸入所述含有锆成分的含有金属成分的液体中, 并且在减压下对所述造型制品进行

脱气。

17. 根据权利要求12所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述步骤(iv)中的热处理的最高温度为1600℃以上且1710℃以下。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 所述步骤(ii)中的能量束为激光束或电子束。

19. 根据权利要求1至10中任一项所述的陶瓷制品的制造方法, 其中, 在将所述步骤(i)和所述步骤(ii)重复多次后, 将所述步骤(iii)和所述步骤(iv)重复多次。

陶瓷产品制造方法和陶瓷产品

技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用增材造型技术来制造陶瓷制品的方法以及通过该制造方法制造的陶瓷制品。

背景技术

[0002] 在短时间内生产原型或制造少量部件的用途中,已广泛使用增材造型技术,该增材造型技术通过基于待造型物的三维数据向材料粉末照射能量束,使材料粉末结合从而得到所需的造型制品。在使用金属粉末的造型(金属造型)中,粉末床激光直接造型系统(powder bed laser direct modeling system)已被广泛采用,并且已经获得了致密且多样的金属造型制品。通过有效地熔融和凝固金属粉末来实现金属造型制品的高致密性。基于这种金属造型的成功,已经讨论了增材造型技术向陶瓷材料的发展,并且已经报道了大量尝试。

[0003] 然而,与金属不同,普通陶瓷(诸如氧化铝和氧化锆)对激光的吸收能力低。因此,为了以与金属相同的方式熔融普通陶瓷,需要输入更多的能量。然而,激光漫射,熔融变得不均匀。因此,难以获得所需的造型精度。

[0004] 在这种情况下,例如,在非专利文献1中,公开了通过使用具有 Al_2O_3 - ZrO_2 共晶组成的陶瓷来降低熔点以减少熔融所需的能量、缓和热应力,从而抑制要得到的造型制品中裂纹的产生的技术。

[0005] 引用列表

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Physics Procedia 5 (2010) 587-594

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,在非专利文献1中,造型制品具有共晶体系特有的相分离结构。因此,虽然造型制品的机械强度例如三点弯曲强度优异,但是用加热器加热的造型制品的外周上的陶瓷材料粉末的一部分熔融,因此造型精度极低。

[0010] 本发明为了解决上述问题而完成,提供一种陶瓷制品的制造方法,其在直接造型系统中实现高造型精度的同时实现造型制品的机械强度的改善。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 根据本发明的一个方面,提供一种陶瓷制品的制造方法,包括以下步骤:

[0013] (i) 在基底上配置含有陶瓷作为主要成分的粉末;

[0014] (ii) 用能量束照射所配置的粉末的一部分或全部以使所述粉末熔融并凝固,由此获得造型制品;

[0015] (iii) 使所述造型制品吸收含有金属成分的液体;和

[0016] (iv) 加热已吸收了含有金属成分的液体的造型制品。

[0017] 根据本发明的另一个方面,提供一种陶瓷制品,其包括陶瓷造型制品,该陶瓷造型制品具有由X相、Y相和Z相中的至少三个相形成的相分离结构,

[0018] 其中,所述三个相由具有共晶关系的材料制成,并且

[0019] 其中,所述X相由具有平均粒径“x”的晶粒形成,所述Y相由具有平均粒径“y”的晶粒形成,所述Z相由具有平均粒径“z”的晶粒形成,所述平均粒径“x”、“y”和“z”满足 $z/x < 0.5$ 和 $z/y < 0.5$ 的关系。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供可在直接造型系统中以高造型精度制造机械强度优异的陶瓷制品的方法。

[0022] 根据本发明,在直接利用可对致密且复杂的形状进行造型的直接造型系统的特征的同时,能够进一步改善造型制品的机械强度。

附图说明

[0023] 图1A是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0024] 图1B是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0025] 图1C是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0026] 图1D是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0027] 图1E是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0028] 图1F是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0029] 图1G是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0030] 图1H是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0031] 图2A是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0032] 图2B是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0033] 图2C是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0034] 图3是用于示出本发明的造型制品的制造方法中的步骤流程的示意图。

[0035] 图4A是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

[0036] 图4B是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品的制造方法的截面示意图。

面示意图。

[0037] 图4C是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0038] 图4D是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0039] 图4E是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0040] 图4F是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0041] 图4G是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0042] 图4H是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0043] 图5A是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0044] 图5B是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0045] 图5C是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0046] 图5D是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0047] 图5E是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0048] 图5F是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0049] 图5G是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0050] 图5H是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0051] 图5I是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的造型制品 的制造方法的截面示意图。

[0052] 图6A是用于示出本发明的实施例中的激光照射工序的示意立体 图。

[0053] 图6B是用于示出本发明的实施例中的激光照射工序的示意立体 图。

[0054] 图7A是用于示出根据本发明的实施例的造型制品的示意立体图。

[0055] 图7B是用于示出根据本发明的实施例的造型制品的示意立体图。

[0056] 图8A是比较例1的造型制品的光学显微图像。

[0057] 图8B是实施例1的造型制品的光学显微图像。

[0058] 图9A是用于示意地示出根据本发明的一个实施方式的陶瓷造型 制品的截面图。

[0059] 图9B是用于示意地示出现有技术中的陶瓷制品的截面图。

[0060] 图10是示出具有共晶关系的X相和Y相的状态与组成比之间的关系的相图。

具体实施方式

[0061] 现在,参照附图对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于下述的具体实例。

[0062] 如上所述,根据本发明的陶瓷制品的制造方法包括以下步骤:

[0063] (i) 在基底上配置含有陶瓷作为主要成分的粉末;

[0064] (ii) 用能量束照射所配置的粉末的一部分或全部以使所述粉末 熔融并凝固,由此获得造型制品;

[0065] (iii) 使所述造型制品吸收含有金属成分的液体;和

[0066] (iv) 加热已吸收了含有金属成分的液体的造型制品。

[0067] 本发明的制造方法适合于制造直接造型系统的三维造型制品。特别是,将本发明的制造方法应用于粉末床直接造型系统、包括堆叠造型材料的定向能量层叠系统(所谓的覆层系统(cladding system))等时,能够显著地改善造型制品的机械强度、耐磨性和机械加工性,同时实现令人满意的造型精度。

[0068] 参照图1A至图1H描述粉末床直接造型系统的基本造型流程。首先,将粉末101放置在设置于台架151上的基底130上,并且通过使用辊152形成粉末层102(图1A和图1B)。在用扫描仪部181扫描的同时在与造型形状相对应的照射范围182内用从能量束源180发射的能量束照射粉末层102的表面时,粉末熔融,然后凝固,以形成造型制品100(图1C)。接下来,降低台架151,并且在上述造型制品 100上新形成粉末层102(图1D)。反复进行这一系列步骤,以形成 具有所需形状的造型制品110(图1E和图1F)。最后,去除未凝固的粉末103。根据需要,将中间造型制品的不必要的部分除去,并将造型制品和基底彼此分开(图1G和图1H)。

[0069] 接下来,参考图2A至图2C描述覆层系统。覆层系统是这样的过程,该过程包括使粉末从覆层喷嘴201中的多个粉末供应孔202中喷出,用能量束203照射该粉末集中的区域以在所需的位置另外形成造型制品100(图2A),并重复这些步骤以获得具有所需形状的造型制品110(图2B和图2C)。最后,根据需要,去除造型制品的不必要的部分,并且将造型制品和基底彼此分离。

[0070] 在直接造型系统例如粉末床直接造型系统和覆层系统的情况下,通过用能量束照射而熔融的粉末被周围环境冷却并凝固,以形成造型制品。在陶瓷的情况下,熔融和凝固之间的温差大,因此在造型制品 中产生大量的微裂纹。微裂纹分布在整個造型制品(表面和内部)。当用扫描电子显微镜等检查造型制品的横截面时,大多数微裂纹各自具有几纳米至几微米的宽度。此外,微裂纹的长度从几微米到几毫米不等。根据本发明,含金属成分的液体被造型制品的微裂纹吸收,然后加热。这样,能够选择性地熔融微裂纹的附近,并且减少造型制品 中的微裂纹,同时抑制造型制品的形状变化,结果能够改善造型制品的机械强度。

[0071] 优选控制辐射到粉末层的能量束,以在上述粉末层的表面上具有平缓的强度分布。通过用具有平缓的强度分布的光束进行照射,能够减小对存在于照射部分的下层中并且已经完全熔融并凝固的造型部分的影响。这样,下层的造型部分中的微裂纹被存储。因

此,能够通过 描绘方向(drawing direction)等来控制微裂纹的产生,能够在整个 中间造型制品上均匀地产生微裂纹。例如,优选地,能量束以失焦状态(out-of-focus)辐射到粉末层,原因在于能量束的强度在上述粉末 层的表面上具有平缓的分布。

[0072] 优选地,通过在吸收含金属成分的液体之后进行的热处理,将被 微裂纹吸收的含金属成分的液体变为金属化合物,特别是金属氧化物。向金属氧化物的变化优选仅由待被吸收的含金属成分的液体本身引起,但也优选伴有与形成造型制品的材料的复合、固溶或扩散。

[0073] 优选地,通过热处理形成的金属氧化物为与形成造型制品的相具有共晶关系的相。当造型制品由多个相形成时,仅要求金属氧化物是 与形成造型制品的相中的任一个具有共晶关系的相。由此,在金属成分已渗透的微裂纹的附近,通过热处理形成的金属氧化物相与造型制品中所含的相具有共晶关系,因此,金属成分在低于造型制品的熔点的温度下熔融并扩散到造型制品中。然后,随着加热结束后温度的降低,在造型制品中晶体以含有金属成分的组成重结晶。结果,在保持 造型制品的形状的同时,仅微裂纹附近的区域被软化,获得减少或消除微裂纹的效果。另外,造型制品的晶界等晶体组成之间的结合力变强,改善造型制品的耐磨性。在此,晶界是指“晶粒间的边界”。为了便于描述,以下有时将晶粒(crystal grains)简称为“晶粒”(grains)。

[0074] 为了引起这种现象,在含金属成分的液体被造型制品的微裂纹吸收后进行的热处理的温度也很重要。图10是示出X相和Y相具有共晶关系时形成造型制品的X相和由含金属成分的液体形成的金属氧化物Y相的状态与组成比之间的关系的相图。当X相的熔点由 T_m 表示, Y相的熔点由 T_i 表示,并且X相和Y相的共晶温度由 T_E 表示时,各个温度满足 $T_E < T_m$ 和 $T_E < T_i$ 的关系。在这种情况下,优选地,设定在 吸收含金属成分的液体之后进行的热处理期间造型制品达到的最高温度 T_S ,以满足 $T_E < T_S < T_m$ 。更优选地,建立 $T_E < T_S < T_m - (T_m - T_E) / 2$ 。这样,能够在低于造型制品的熔点 T_m 的温度下选择性地熔融微裂纹的 附近,以减少或消除微裂纹,因此能够容易地保持造型制品的形状。

[0075] 随着使造型制品吸收含金属成分的液体并进行热处理的步骤的重复次数增加,减少或消除微裂纹的效果增加。但是,当 $T_m < T_i$ 成立时, 该效果增加几倍。其原因如下所述。如图10中所示,由于 $T_m < T_i$,因此X相和Y相的共晶组成变得富含X相,能够在Y相的比率小的状态下在共晶温度下使微裂纹附近熔融。 $T_m < T_i$ 不是必要条件。

[0076] 例如,当造型制品由氧化铝(Al_2O_3 ;熔点 T_m :2,070℃)制成时, 优选含锆成分的液体作为含金属组分的液体,通过热处理由含锆成分的液体形成氧化锆(ZrO_2 ;熔点 T_i :2,715℃)相。 Al_2O_3 和 ZrO_2 的共晶温度约为1,900℃。即, Al_2O_3 和 ZrO_2 是满足上述的 $T_m < T_i$ 的关系的优选组合。

[0077] 根据这样的组合,通过调节被微裂纹吸收的 ZrO_2 成分的浓度,以使微裂纹附近的 Al_2O_3 和 ZrO_2 的比例接近共晶成分,从而能够将热处理期间的最高温度 T_S 设定在 $1900^\circ\text{C} < T_S < 2070^\circ\text{C}$ 的范围内。因此,能够通过充分低于 Al_2O_3 的熔点的温度下熔融微裂纹附近来减少或消除微裂纹。

[0078] 当造型制品由 Al_2O_3 和 $GdAlO_3$ 的两相形成时,根据两相的组成比确定造型制品的熔点。例如,当两相具有共晶组成时,熔点约为 1720℃。作为该情况下的含金属成分的液体,可以选择通过热处理而生成 ZrO_2 相的含锆成分的液体。尽管 ZrO_2 相的熔点为2715℃,但

是 Al_2O_3 、 GdAlO_3 和 ZrO_2 的三相的共晶温度为约 1662°C 。因此,能够在热处理期间在最高温度 T_s 下减少或消除微裂纹,该最高温度 T_s 充分低于造型制品的约 1720°C 。

[0079] 同样,当造型制品由 Al_2O_3 和 ZrO_2 两相形成时,根据这两相的组成比确定造型制品的熔点。例如,当这两相具有共晶组成时,熔点约为 $1,900^\circ\text{C}$ 。作为该情况下的含金属成分的液体,可以选择以 1:1 含有钇和铝成分的液体。在这种情况下,通过热处理生成 GdAlO_3 相,并且其熔点为 2050°C 。但是,如上所述, Al_2O_3 、 GdAlO_3 和 ZrO_2 的三相的共晶温度为约 $1,662^\circ\text{C}$ 。因此,在充分低于造型制品的熔融温度即约 1900°C 的温度下进行热处理,从而能够减少或消除微裂纹。

[0080] 如上所述,形成造型制品的至少一个相和通过含金属成分的液体的热处理而获得的金属氧化物的相存在无数种其他组合。满足 $T_m < T_i$ 的关系的组合的实例包括但不限于 SiO_2 和 ZrO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 、 Al_2O_3 和 MgO 、 Al_2O_3 和 HfO_2 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 ReAlO_3 (Re 代表稀土)] 和 ZrO_2 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Re 代表稀土)] 和 ZrO_2 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 ReAlO_3 (Re 代表稀土)] 和 HfO_2 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Re 代表稀土)] 和 HfO_2 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 和 Mg_2SiO_4 以及 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 和 MgSiO_3 。在以上描述中,在 [] 中示出了形成造型制品的相,并且在 [] 之后示出了通过含金属成分的液体的热处理而获得的金属氧化物相。

[0081] 造型制品由通过用能量束照射而形成的结晶结构或非晶结构形成。如上所述,在吸收含金属成分的液体之后的加热步骤中,金属成分扩散到结晶结构或非晶结构中,并且重结晶。因此,形成加热前在造型制品中本来含有的相的晶粒与形成含有金属成分的相的晶粒在加热后在晶粒大小(例如平均粒径)上彼此不同。因此,当造型制品具有由具有不同晶粒平均粒径的多个相形成的相分离结构时,晶体结构之间的结合力变强。结果,改善了所得造型制品的机械强度、耐磨性和机械加工性,并且能够以很少的缺陷进行精确的精密加工。

[0082] 如上所述,本发明的特征在于,将金属成分引入通过用能量束将粉末熔融、然后凝固而制备的造型制品中。即使在熔融之前在粉末中预先含有稍后要被微裂纹吸收的金属成分时,也不能获得与本发明相同的效果。即使熔融前的粉末含有稍后将被微裂纹吸收的金属成分,由于由熔融和凝固之间的温度差引起的热应力,在造型制品中也形成无数的微裂纹。当进行本发明的吸收步骤时,实现了微裂纹的减少,并且能够改善造型制品的机械强度。

[0083] 另外,在熔融前的粉末中以 3 摩尔%以上的量含有加热步骤(iii)中使用的含有金属成分的液体时产生的金属化合物时,难以在加热步骤中仅使微裂纹部分的附近局部地熔融,并且存在可能使造型制品变形的风险。因此,在熔融之前预先包含在粉末中的上述金属化合物的量优选小于 3 摩尔%,更优选小于 2 摩尔%。另外,为了获得能够以很少的缺陷(chip)、精确地加工的造型制品,上述在熔融之前的粉末中预先含有的金属化合物的量优选小于 1 摩尔%。当该量小于 1 摩尔%时,获得了由具有明显不同的晶粒平均粒径的多个相形成的造型制品,因此能够可靠地获得改善造型制品的机械加工性的效果。

[0084] 接下来,对根据本发明的陶瓷制品的制造方法进行说明。本发明的制造方法具有如下特征,其具有以下四个步骤:

[0085] (i) 在基底上配置含有陶瓷作为主要成分的粉末;

[0086] (ii) 用能量束照射所配置的粉末的一部分或全部以使所述粉末熔融并凝固,由

此获得造型制品；

[0087] (iii) 使所述造型制品吸收含有金属成分的液体；和

[0088] (iv) 加热已吸收了含有金属成分的液体的造型制品。

[0089] 现在,通过以下述情况为例来具体描述每个步骤,在该情况中通过使用含有作为通用结构的陶瓷的氧化铝作为主要成分的粉末来进行造型。通过氧化铝的适当熔融和凝固,能够获得具有高机械强度的造型制品。

[0090] <步骤(i)>

[0091] 首先,将含有氧化铝作为主要成分的粉末(以下有时称为“原料粉末”)配置在基体上。

[0092] 在本发明中,在作为成分讨论的对象(粉末和造型制品)中,将以摩尔比表示时以最大量含有的成分称为主要成分,并且“含有氧化铝作为主要成分的粉末”是指以摩尔比表示时含有氧化铝最多的粉末。

[0093] 在本发明中,优选含有氧化铝作为主要成分的粉末含有作为副成分的稀土元素的氧化物,该稀土元素的氧化物与氧化铝产生共晶组成。特别优选粉末含有选自氧化钆、氧化铽和氧化镨中的至少一种。例如,当原料粉末含有与氧化铝产生共晶组成的氧化钆时, Al_2O_3 - Gd_2O_3 共晶组成的附近的熔点比单独的氧化铝的熔点低。结果,能够用小的热量熔融粉末,并且抑制了能量在粉末中的扩散。因此,改善了造型精度。另外,当原料粉末含有氧化钆时,造型制品具有由两个以上的相形成的相分离结构。由此,抑制了裂纹的扩展,并且改善了造型制品的机械强度。即使当原料粉末含有氧化铽等其他稀土元素(铽和镨除外)的氧化物代替氧化钆时,也能够获得与氧化钆的情况下相同的效果。

[0094] 当能量束是激光束时,由于粉末的充分的能量吸收,因此抑制了粉末中的热散布(热传播),并且使热局部化,从而减小了热对非造型部的影响。因此,改善了造型精度。例如,当使用Nd:YAG激光器或光纤激光器时,更优选在粉末中含有氧化铽(Tb_4O_7)、氧化镨(Pr_6O_{11})等作为副成分,因为氧化铽(Tb_4O_7)、氧化镨(Pr_6O_{11})等表现出令人满意的能量吸收。还优选原料粉末含有对于激光束表现出令人满意的能量吸收的稀土元素,例如氧化铽(Tb_4O_7)或氧化镨(Pr_6O_{11})以及另一种稀土元素。

[0095] 从上述观点出发,原料粉末特别优选为例如 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} 或 Al_2O_3 - Gd_2O_3 - Pr_6O_{11} 。

[0096] 优选原料粉末以形成共晶组成的比例含有形成共晶的组成。共晶组成是在共晶状态图中所示的在共晶点处的组成。在使用能量束的造型过程中,以极高的速度重复加热和冷却状态,因此即使组成偏离共晶点,也形成具有相分离结构的共晶结构。因此,本发明中的共晶组成优选定义为形成共晶结构的组成范围,包括相对于共晶相图中的共晶组成 $\pm 10\text{mol}\%$ 的范围。同样在含有除氧化铝以外的主要成分的粉末的情况下,类似地优选粉末以形成共晶组成的比率含有形成共晶的组成。

[0097] 如本文所用,可以通过使用化学式来表示材料,例如上述的 Al_2O_3 和 Tb_4O_7 。然而,只要满足本发明的精神,则不需要使实际材料的元素的组成比与化学式比严格匹配。即,形成某种材料的金属元素的化合价可能与由化学式假定的化合价略有不同。例如,由 Tb_4O_7 假定的Tb的化合价为4,但是Tb的化合价在3.5以上且小于4.5的范围内的氧化铽包括在 Tb_4O_7 中。

[0098] 考虑到造型制品的应用、制造条件等,可以从在三维造型制品的制造中通常使用的材料例如陶瓷、金属和玻璃中适当地选择和使用用于本发明的基底的材料。在步骤(iv)中,加热与基底一体的中间造型制品时,优选基底使用具有耐热性的陶瓷。

[0099] 对将粉末配置在基底上的方法没有特别限制。在粉末床直接造型系统的情况下,如图1A至图1H中所示,用辊、刮刀等将粉末在基底上层状地配置。在覆层系统的情况下,如图2A至图2C中所示,将粉末从喷嘴喷射并供应至能量束的照射位置,使得粉末以堆积形式配置在基底上或配置于基底上的中间造型制品上。与此同时,用能量束照射使粉末熔融并凝固,以产生中间造型制品。

[0100] <步骤(ii)>

[0101] 在随后的步骤(ii)中,基于要制造的制品的三维形状数据,用能量束照射在上述步骤(i)中配置在基底上的粉末的一部分或全部,并且使位于照射区域中的上述粉末熔融并凝固以获得中间造型制品。现在,通过优选实施方式描述该步骤。

[0102] 在粉末床直接造型系统的情况下,如图1A至图1H中所示,通过在用能量束扫描表面的同时用能量束照射在步骤(i)中配置在基底上的粉末的表面上的预定区域来熔融粉末,然后使其凝固。在覆层系统的情况下,如图2A至图2C中所示,粉末被选择性地配置在在步骤(i)中将粉末喷射并供给从而以堆积在基底上的形式造型的区域中。与此同时,用能量束照射所配置的粉末以使其熔融并凝固。当用能量束照射粉末时,粉末吸收能量,并且将能量转换成热以熔融粉末。当能量束经过从而照射结束时,通过大气及其相邻的周边部分使熔融粉末冷却并凝固,因此形成造型制品。在这种情况下,由于熔融和凝固过程中的快速冷却,在造型制品的表层和内部产生了应力,并且形成了无数的微裂纹。

[0103] 考虑到粉末的吸收特性,选择具有适当波长的光源作为要使用的能量束。为了高精度地进行造型,优选采用能够减小束直径并且具有高方向性的激光束或电子束。作为适用于含有氧化铝作为主要成分的粉末的能量束,可以举出各自的波长带为 $1\mu\text{m}$ 的YAG激光和光纤激光以及波长带为 $10\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光等激光束。当粉末含有氧化铽或氧化镨作为副成分时,特别优选各自具有 $1\mu\text{m}$ 波长带(其中氧化铽和氧化镨显现出高吸收)的YAG激光和光纤激光。

[0104] 可以反复进行一系列的步骤(i)和(ii)。即,通过步骤(i)将粉末重新配置在步骤(ii)中获得的造型制品上。当基于从要制造的制品的三维形状数据中生成的切片数据用能量束照射所配置的粉末时,能量束照射部分中的粉末熔融并凝固,从而形成与预先形成的造型制品一体的新造型制品。通过交替重复步骤(i)和步骤(ii),获得具有与三维形状数据对应的所需三维形状的造型制品。

[0105] <步骤(iii)>

[0106] 接下来,是用含镨成分的液体浸渍在步骤(ii)中获得的造型制品的步骤。

[0107] 现在,描述含镨成分的液体。含镨成分的液体由镨成分的原料、有机溶剂和稳定剂形成。

[0108] 作为镨成分的原料,可以使用各种镨化合物。作为镨成分的原料,可以使用镨的金属醇盐、氯化物和盐化合物(例如硝酸盐)。其中,金属醇盐是优选的,因为当使用金属醇盐时,造型制品的微裂纹能够被含镨成分的液体均匀地浸渍。镨的醇盐的具体实例包括四乙氧基镨、四正丙氧基镨、四异丙氧基镨、四正丁氧基镨和四叔丁氧基镨。

[0109] 首先,将锆的醇盐溶解在有机溶剂中以制备锆的醇盐的溶液。用 相对于化合物的摩尔比表示,添加至锆的醇盐中的有机溶剂的添加量 优选为5以上且30以下。添加量更优选为10以上且25以下。另外, 在本发明中,以相对于N的摩尔比计,M的添加量为5是指要添加的 M的摩尔量是N的摩尔量的5倍。当溶液中的锆的醇盐的浓度极低时, 无法用足够量的锆成分浸渍造型制品。同时,当溶液中的锆的醇盐的 浓度极高时,溶液中的锆成分聚集,并且锆成分不能均匀地配置在造 型制品的微裂纹部分中。

[0110] 作为有机溶剂,使用醇、羧酸、脂族或脂环族烃、芳族烃、酯、酮、醚或它们的两种以上的混合溶剂。醇的优选实例包括甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1- 乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、3-甲 氧基-3-甲基丁醇、乙二醇、二乙二醇和甘油。脂族或脂环族烃的优选 实例包括正己烷、正辛烷、环己烷、环戊烷和环辛烷。芳族烃的优选 实例包括甲苯、二甲苯和乙苯。酯的优选实例包括甲酸乙酯、乙酸乙 酯、乙酸正丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯和乙二 醇单丁醚乙酸酯。酮的优选实例包括丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和 环己酮。醚的实例包括二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷和二异丙基 醚。在制备本发明中使用的涂布溶液时,从溶液的稳定性观点出发, 优选在上述各种溶剂中使用醇。

[0111] 接下来,描述稳定剂。锆的醇盐与水具有高反应性,因此会由于 空气中的水分和加水急剧水解,从而导致溶液的浑浊和沉淀。为了防 止溶液的混浊和沉淀,优选添加稳定剂以稳定溶液。稳定剂的实例可 以包括: β -二酮化合物,例如乙酰丙酮、3-甲基-2,4-戊二酮、3-乙基 -2,4-戊二酮和三氟乙酰丙酮; β -酮酸酯化合物,例如乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸 乙酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸烯丙酯、乙酰乙酸苄酯、乙 酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丁酯、3-氧代己酸乙酯、2-甲基乙酰乙酸乙酯、2-氟乙酰乙酸乙酯和乙酰乙酸 2-甲氧基乙酯; 和链烷醇胺,例如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。以相对于锆的醇 盐的摩尔比计,稳定剂的添加量优选为0.1以上且3以下。添加量更 优选为0.5以上且2以下。

[0112] 该溶液可以通过在室温或回流下反应来制备。

[0113] 在步骤(ii)中通过在用能量束扫描的同时用能量束照射而熔融 的粉末被周围环境冷却并凝固以形成造型制品。在陶瓷的情况下,熔 融和凝固之间的温度差大,由于膨胀率和收缩率之间的差异,因此在 造型制品中产生大量的微裂纹。因此,微裂纹在造型制品 中垂直和水 平地存在。

[0114] 通过步骤(iii),含锆成分的液体不仅在造型制品的表面层,而 且通过微裂纹在造型制品的内部渗透,并分布。只要能够在造型制品 的微裂纹的足够范围内插入足够量的锆成分,则对使造型制品吸收含 锆成分的液体的工序没有特别限制。可以将造型制品浸入 含锆成分的 液体中并浸渍,或者可以将含锆成分的液体以雾状喷射到造型制品上 或者用 刷子等将其涂布于表面以使其被吸收。另外,这些程序中的多 个可以彼此组合,或者相同的程序可以重复多次。在喷射或涂布含锆 成分的液体的情况下,优选以未吸收含锆成分的 液体的造型制品的5 体积%以上且20体积%以下的量喷射或涂布含锆成分的液体。当该量 小于5体积%时,要配置在造型制品的微裂纹部分中的锆成分的量不 足,并且存在微裂纹 部分可能未被熔融的风险。在该量大于20体积% 的情况下,当在步骤(iii)之后进行步骤 (i)时,存在如下风险:由 于含锆成分的液体的影响,可能难以将粉末均匀地配置在造型制 品上。在通过重复步骤(i)和(ii)多次而获得具有大体积的造型制品的情 况下,优选将造

型制品浸入含锆成分的液体中,并在减压下对造型制品进行脱气,以使锆成分充分地扩展到造型制品的内部。或者,可以在将造型制品放入密封容器中并在减压下脱气之后,将造型制品浸入含锆成分的液体中。或者,优选在重复步骤(i)和(ii)的中间,将含锆成分的液体以雾的形式喷射到造型制品上,以在每个阶段中被吸收到造型制品中。即,优选诸如“步骤(i)→步骤(ii)→步骤(iii)→步骤(i)→...”这样的步骤顺序。

[0115] <步骤(iv)>

[0116] 在下一步骤(iv)中,对浸渍有含锆成分的液体的造型制品进行热处理。

[0117] 在步骤(iii)中,将含锆成分的液体分布在造型制品的表面层中和造型制品中的微裂纹中。在经历过步骤(iii)的造型制品中,与造型制品的远离微裂纹的部分相比,微裂纹的附近由于锆成分而接近共晶组成,因此熔点低。通过利用熔点差,将已经过步骤(iii)的造型制品在等于或高于由形成造型制品的材料和氧化锆形成的共晶相的共晶点并且等于或低于形成造型制品的材料的熔点的温度下加热。这样,在保持造型制品的形狀的同时,将其中存在锆成分的造型制品的部分,即,造型制品的微裂纹的附近烧结或部分地熔融。

[0118] 当造型制品由两相材料形成并且该两相和氧化锆形成三相共晶时,三相共晶点低于两相共晶点。在这种情况下,步骤(iv)能够在比由一相形成造型制品的情况下更低的温度下进行,即使当造型制品具有较大的尺寸时,也能够减少造型制品中的加热的温度不均。因此,更优选上述关系。另外,当待制造的制品是氧化物时,只要温度较低,则步骤(iv)能够容易地在大气气氛中在电炉等中进行。

[0119] 例如, Al_2O_3 - Gd_2O_3 是能够与氧化锆形成三相共晶的材料。因此,当对由含有 Al_2O_3 - Gd_2O_3 作为主要成分的粉末形成的造型制品进行步骤(iii)以将微裂纹的附近设定为能够形成三相共晶的组成比时,能够使熔点局部地显著减小。然后,通过利用熔点差,通过在等于或高于三相共晶点且等于或低于造型制品的熔点的温度下加热,能够仅熔融微裂纹的附近。具体地,通过以由含有 Al_2O_3 - Gd_2O_3 作为主要成分的粉末形成并且经历了步骤(iii)的造型制品的微裂纹附近的最高温度为 1600°C 以上且 1710°C 以下的方式进行热处理,能够使微裂纹减少或消除。

[0120] 对加热时间没有限制,只要微裂纹的附近达到最高温度即可。具体地,将造型制品在步骤(iii)中在微裂纹的附近将达到的温度下加热是合适的。在使微裂纹部分及其附近熔融的状态下,原子的扩散沿表面能降低的方向进行,微裂纹减少或消除。即,通过加热,分布在微裂纹部分中的锆成分扩散到造型制品的结晶和非晶的内部,并且使晶体在含有锆成分的状态下重结晶。因此,在步骤(i)中在造型制品中形成的形成氧化铝相和含有作为副成分添加的稀土元素的相的晶粒以及形成含有锆成分的相的晶粒在晶粒尺寸(例如,平均粒径)上彼此显著不同。除了减少或消除微裂纹之外,还形成了由组成晶粒的平均粒径不同的多个相形成的相分离结构,结果改善了造型制品的机械加工性,并且能够以很少的缺陷进行精确的精加工。

[0121] 为了选择性地只熔融存在锆成分的部分的附近,合适的是调节微裂纹附近的加热温度和锆成分的浓度。通过这样的调节,不会丧失造型制品的形狀,保持由直接造型系统形成的复杂形状和精确形状。因此,获得基本上如设计的造型制品的形狀,并且能够实现具有高造型精度的造型。

[0122] 当在微裂纹部分中存在足够的锆成分时,如上所述,具有使微裂纹的附近熔融以减少或消除微裂纹的效果。可以通过含锆成分的液体中锆成分的浓度、使微裂纹吸收含锆成分的液体的方法、其次数等来调节微裂纹部分中的锆成分浓度。特别地,当微裂纹的附近达到下述共晶组成时:相对于含有氧化铝作为主要成分的造型制品的78摩尔%,氧化锆为22摩尔%附近,更容易使微裂纹的附近熔融。为了选择性地熔融微裂纹的附近以减少或消除微裂纹,更优选在1650℃以上且1710℃以下的温度下进行加热。

[0123] 例如,由含有 Al_2O_3 - Gd_2O_3 作为主要成分的粉末形成的造型制品包括含有 Al_2O_3 作为主要成分的相和含有 GdAlO_3 作为主要成分的相。当使造型制品吸收含锆成分的液体(步骤(iii)),并在1600℃以上且1710℃以下的温度下进行加热(步骤(iv))时,使分布在微裂纹部分中的锆成分扩散到中间造型制品的晶体中以重结晶,从而形成三相共晶,该三相共晶包括含有具有萤石结构的 ZrO_2 作为主要成分的相、含有 Al_2O_3 作为主要成分的相以及含有 GdAlO_3 作为主要成分的相。形成在步骤(i)中刚形成后的造型制品、即、经历步骤(iv)之前的造型制品中原本已存在的含有 Al_2O_3 作为主要成分的相以及含有 GdAlO_3 作为主要成分的相的晶粒的平均粒径由于步骤(iv)中的热处理而显著地变化。同时,形成通过分布在微裂纹部分中的锆成分的扩散和再结晶而形成的含有具有萤石结构的 ZrO_2 作为主要成分的相的晶粒的平均粒径小于其他两个相的平均粒径。以此方式,在造型制品中形成具有小平均粒径的含有 ZrO_2 作为主要成分的相时,造型制品的晶体结构之间的结合力增加,并且造型制品的耐磨性显著改善。另外,获得了具有高的机械加工性的造型制品,其能够以很少的晶粒缺陷进行精确的精加工。

[0124] 为了改善耐磨性和机械加工性,需要将锆成分充分扩散到造型制品的晶体中。从这个观点出发,优选长时间加热造型制品。从使锆成分广泛地扩散到晶体中的观点出发,优选在不使造型制品变形的范围内在较高的温度下长时间加热造型制品。例如,在如上所述的三相共晶材料的情况下,优选在1600℃以上且1710℃以下的温度下加热材料,更优选在1650℃以上且1710℃以下的温度下加热材料。

[0125] 对上述加热方法没有特别限制。吸收了含锆成分的液体的中间造型制品可以通过用能量束照射而再次被加热,或者可以在电炉中被加热。当用能量束加热中间造型制品时,需要通过使用热电偶等预先掌握能量束的输入热量与造型制品的温度之间的关系,从而将造型制品加热到上述优选的温度。

[0126] 在加热步骤中,由于造型制品的表面层和微裂纹附近的熔融,造型制品可能粘附至坐垫(setter)。因此,当在加热步骤中将造型制品配置在坐垫上时,优选坐垫是非活性的。作为非活性的坐垫,例如,可以在大气气氛中应用铂等,在低氧气氛中应用铱等。

[0127] <流程图>

[0128] 现在,参考图3的流程图描述各个步骤的顺序和重复模式示例。

[0129] 基本流程是按照图3的流程线(1)、(2)和(3)的顺序进行的流程。也就是说,基本流程是按照步骤(i)→步骤(ii)→步骤(iii)→步骤(iv)的顺序进行每个步骤的流程。通过将步骤(i)至步骤(iv)的所有步骤各自至少进行一次,能够获得本发明的效果。

[0130] 如图3的流程线(4)、(5)、(6)和(7)中所示,每个步骤可以反复进行。

[0131] 流程线(1)和(4)是用于反复进行步骤(i)和步骤(ii)的流程线。将以所述顺序重复步骤(i)和步骤(ii)“n”次(“n”代表自然数)表示为[步骤(i)→步骤(ii)]ⁿ。[步骤(i)→

步骤(ii)]ⁿ中的符号“n”对应于从待制造的三维物体的三维形状数据生成的切片数据的切片数“n”,其为使用直接造型系统制造三维造型制品的方法中使用的特征数。这样,能够基于三维形状数据获得具有期望形状的造型制品。例如,通过重复进行步骤(i)和步骤(ii),从而得到图1G中所示的造型制品110。在图1A至图1H中,首先,将粉末101放置在基底130上,并且通过使用辊152形成粉末层102(图1A和图1B)。该操作对应于步骤(i)。接着,在用扫描仪部181对基于切片数据的照射范围182进行扫描的同时用从能量束源180射出的能量束照射粉末层102的表面时,粉末熔融,然后凝固,以形成对应于一层的造型制品100(图1C)。该操作对应于步骤(ii)。降低台架151,并且在上述造型制品100上新形成粉末层102(图1D),并且用能量束照射(图1E)。重复进行这一系列步骤,以基于三维形状数据来形成具有期望形状的造型制品110(图1F)。该操作对应于[步骤(i)→步骤(ii)]ⁿ。

[0132] 流程线(3)和(6)是用于重复进行步骤(iii)和步骤(iv)的流程线。将步骤(iii)和步骤(iv)以所述顺序重复“m”次(“m”代表自然数)表示为[步骤(iii)→步骤(iv)]^m。通过[步骤(i)→步骤(ii)]ⁿ获得具有所需形状的中间造型制品之后,能够进行[步骤(iii)→步骤(iv)]^m。可以确定步骤(iii)和步骤(iv)的重复次数“m”,以使造型制品的微裂纹附近接近共晶组成(其中,相对于78摩尔%的含有氧化铝为主要成分的中间造型制品,氧化锆在22摩尔%附近)。这样,更容易使微裂纹的附近熔融,并且减少或消除微裂纹的效果得到改善。结果,进一步提高造型制品的三点弯曲强度,并且使更大量的锆成分在造型制品的晶体中扩散和重结晶,因此,造型制品表面的耐磨性和机械加工性得到进一步改善。

[0133] 当重复进行步骤(iii)和步骤(iv)时,每次重复步骤(iii)和步骤(iv)时锆成分扩散到造型制品中。然后,在造型制品的微裂纹部分的附近与微裂纹部分的附近以外的部分之间,锆成分的浓度差变小。这样,减小了造型制品的微裂纹部分附近的熔点(共晶点)与微裂纹部分附近以外的部分的熔点之差。从仅使微裂纹部分附近熔融的观点出发,上述熔点差优选为20℃以上,更优选为30℃以上。在由含有氧化铝为主要成分的粉末形成的造型制品中,优选造型制品中锆成分的含量小于3摩尔%,因为能够在抑制造型制品的形状变化的同时,仅使微裂纹的附近熔融。更优选造型制品中锆成分的含量小于2摩尔%。

[0134] 此外,为了获得能够以很少的缺陷、精确地加工的造型制品,优选原料粉末中锆成分的含量小于1摩尔%。当锆成分小于1摩尔%时,在包括晶粒的平均粒径明显不同的相的状态下形成已经历步骤(iv)的造型制品,因此能够可靠地获得如上所述的改善造型制品的机械加工性的效果。当原料粉末以3摩尔%以上的含量含有锆成分(例如,氧化锆)时,难以在加热步骤中局部地只使微裂纹部分附近熔融,存在着可能使造型制品变形的风险。

[0135] 流程线(1)、(2)和(5)是用于在步骤(iii)之后再次进行步骤(i)和步骤(ii)的流程线。在形成具有期望形状的造型制品110的中途,对中间造型制品进行步骤(iii)。将按所述顺序重复步骤(i)、步骤(ii)和步骤(iii)“p”次(“p”代表自然数)表示为[步骤(i)→步骤(ii)→步骤(iii)]^p。在图4A至图4H中示出了将流程线(1)、(2)和(5)应用于粉末床直接造型系统的示例。首先,将粉末101放置在基底130上,并且通过使用辊152形成粉末层102(图4A和图4B)。该操作对应于步骤(i)。接下来,当在用扫描仪部181进行扫描的同时用从能量束源180发射的能量束照射粉末层102的表面时,使粉末熔融,然后凝固以形成造型制品100(图4C)。该操作对应于步骤(ii)。接下来,将含有锆成分的液体从液体喷嘴190

喷射到造型制品100上(图4D)。该操作对应于步骤(iii)。随后,降低台架151,并且在上述造型制品100上重新形成粉末层102(图4E)。该操作对应于步骤(i)。重复进行这一系列步骤,以形成具有期望形状的浸渍有含锆成分的液体的造型制品110(图4G和图4H)。如上所述,在通过流程线(1)、(2)和(5)在造型的中途对造型制品进行步骤(iii)时,能够使含锆成分的液体充分散布至造型制品的内部,尤其是在最终造型制品的尺寸大时。因此,增强了减少或消除微裂纹的效果。

[0136] 流程线(1)、(2)、(3)和(7)是用于在步骤(iv)之后再 次进行步骤(i)、步骤(ii)和步骤(iii)的流程线。在形成最终的 中间造型制品的中途,对中间造型制品进行步骤(iv)。将以所述顺序重复所述步骤(i)、步骤(ii)、步骤(iii)和步骤(iv)“q”次(“q”代表自然数)表示为[步骤(i)→步骤(ii)→步骤(iii)→步骤(iv)]^q。在图5A至图5I中示出了将流程线(1)、(2)、(3)和(7)应用于粉末床直接造型系统的示例。首先,将粉末101放置在基底130上,并且通过使用辊152形成粉末层102(图5A和图5B)。该操作对应于步骤(i)。接下来,当在用扫描仪部181进行扫描的同时用从能量束源180发射的能量束照射粉末层102的表面时,粉末熔融,然后凝固,以形成造型制品100(图5C)。该操作对应于步骤(ii)。接下来,将含锆成分的液体从液体喷嘴190喷射到中间造型制品100上(图5D)。该操作对应于步骤(iii)。随后,用能量束照射浸渍有含锆成分的液体的造型制品100,以加热造型制品100。该操作对应于步骤(iv)(图5E)。接下来,降低台架151,并且在上述造型制品100上重新形成粉末层102(图5F)。该操作对应于步骤(i)。重复进行这一系列步骤,以形成具有期望形状的造型制品110(图5H和图5I)。因此,即使在通过流程线(7)在造型的中途对造型制品进行步骤(iv)时,也能够获得本发明的效果。

[0137] 通过将(4)、(5)、(6)和(7)的流程任意地添加到流程线(1)、(2)和(3),可以重复进行步骤(i)至(iv)中的各步骤任意次数。

[0138] <陶瓷制品>

[0139] 优选地,本发明的陶瓷制品具有由X相、Y相和Z相中的至少三个相形成的相分离结构,并且形成上述三相的材料具有共晶关系。特别地,优选地,形成上述X相的晶粒的平均粒径“x”、形成上述Y相的晶粒的平均粒径“y”和形成上述Z相的晶粒的平均粒径“z”满足 $z/x < 0.5$ 和 $z/y < 0.5$ 的关系。在本发明中,平均粒径是指在陶瓷造型制品的截面中观察到的晶粒的圆当量直径的平均值。

[0140] 本发明的具有包括X相、Y相和Z相的三相共晶的相分离结构的陶瓷造型制品具有优异的机械强度,例如,三点弯曲强度为30MPa以上,原因在于抑制了裂纹等的扩展。特别地,当具有小于其他两个相的平均粒径的Z相以某值以上的比例存在于造型制品中时,得到具有更优异的机械强度、例如100MPa以上的三点弯曲强度的陶瓷造型制品。

[0141] 在X相和Y相的各自的粒径“x”和“y”与Z相的粒径“z”具有 $z/x < 0.5$ 和 $z/y < 0.5$ 的关系的陶瓷造型制品中,认为与其他相相比粒径较小的Z相具有将均具有较大粒径的其他相彼此连接的作用。因此,造型制品在具有高机械强度的同时,具有在机械加工期间具有很少的缺陷的、优异的加工性(粘性)。另外,改善耐磨性。从这个观点出发,“x”、“y”和“z”的更优选的关系是 $z/x < 0.35$ 和 $z/y < 0.35$ 。

[0142] 优选X相和Y相的粒径大到某种程度,原因在于能够降低造型制品的孔隙率以增加致密性。从该观点出发,“x”和“y”优选为3 μm 以上,更优选为5 μm 以上。同时,为了获得足

够的机械强度,“x”和“y”优选为30 μm 以下。另外,当“x”和“y”的粒径在上述范围内时,本发明的陶瓷造型制品能够具有更优异的加工性。

[0143] 为了获得更优异的加工性,“z”优选更小,具体地小于5 μm 。更优选地,“z”小于3 μm 。

[0144] 优选本发明的陶瓷造型制品通过应用本发明的上述制造方法来制造。

[0145] 三相的优选组合是含有 Al_2O_3 作为主要成分的相、含有稀土铝酸盐作为主要成分的相和含有 ZrO_2 作为主要成分的相。 Al_2O_3 、稀土铝酸盐和 ZrO_2 具有共晶关系,并且能够稳定地形成由三相形成的复杂的相分离结构。

[0146] 作为形成稀土铝酸盐的优选稀土,例如钆、铈和铽,作为稀土铝酸盐,优选 GdAlO_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等。各相的晶体结构根据制造工艺而略有变化,但是优选三相共晶的各相具有上述晶体结构。作为优选的实施方式,主要对由三相共晶形成的陶瓷制品的制造方法进行说明,所述三相共晶包括含有 Al_2O_3 作为主要成分的相(对应于X相)、含有 GdAlO_3 作为主要成分的相(对应于Y相)、含有具有萤石结构的 ZrO_2 作为主要成分的相(对应于Z相)。

[0147] 优选将 Al_2O_3 粉末和 Gd_2O_3 粉末以具有共晶组成的方式混合,从而获得混合粉末。将上述混合粉末配置在基底上(对应于步骤(i))并且用能量束照射以使其熔融和凝固以获得造型制品(对应于步骤(ii))。尽管取决于能量束的照射条件,但如此形成的造型制品至少部分地包括 Al_2O_3 - GdAlO_3 的两相。另外,在造型制品中形成微裂纹。使造型制品吸收含锆成分的液体,以使锆成分分布在造型制品的微裂纹部分中(对应于步骤(iii))。然后,优选将造型制品在等于或高于 Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 的三相共晶点且低于 Al_2O_3 - GdAlO_3 的两相共晶点的温度下加热(对应于步骤(iv))。例如,在该材料体系的情况下,优选在约1650 $^\circ\text{C}$ 以上且约1710 $^\circ\text{C}$ 以下的温度下加热造型制品。当在该温度范围内加热造型制品时,仅微裂纹部分熔融以减少微裂纹,并且使锆成分扩散到造型制品的晶体中,同时保持造型制品的形状。然后,在其中已掺入锆成分的状态下造型制品重结晶,得到含有具有萤石结构的 ZrO_2 作为主要成分的相、含有 Al_2O_3 作为主要成分的相以及含有 GdAlO_3 作为主要成分的相的三相共晶造型制品。

[0148] 形成经历步骤(iv)的加热步骤之前在造型制品中已原本存在的含有 Al_2O_3 作为主要成分的相和含有 GdAlO_3 作为主要成分的相的各相的晶粒的平均粒径通过加热而增大。然而,形成在步骤(iv)中首次形成的含有 ZrO_2 作为主要成分的相的晶粒的平均粒径小于其他两个相的平均粒径。以此方式,在造型制品中形成具有小于其他相的平均粒径的含有 ZrO_2 作为主要成分的相时,造型制品的晶体结构之间的结合力增加,造型制品的耐磨性显着改善。另外,得到具有高机械加工性的造型制品,其能够以很少的晶粒切片进行精确的精加工。

[0149] 而在现有技术工艺种,例如包括将形成造型制品的材料原料粉末混合、成型、以及通过加热来烧结所得物的步骤的工艺中,难以在使原料粉末熔融并凝固的致密状态下如上所述地引起明显的三相的粒径差。即,认为不能通过现有技术的烧结工艺来制造本发明的陶瓷制品。

[0150] 另外,当试图熔融形成造型制品的粉末以增加通过现有技术的烧结工艺生产的造型制品的密度或在造型制品中产生精细的共晶结构时,需要熔融全部粉末,结果造型制品的边缘变圆(变钝),失去了精细的形状。

[0151] 从上述观点出发,重要的是通过用能量束照射使粉末熔融并凝固 以产生具有与内部连通的微裂纹的造型制品,并且在使与造型制品的 构成材料形成共晶的成分扩展至微裂纹部分之后加热造型制品。

[0152] 图9A是用于示意性示出在本发明的陶瓷制品的截面中观察到的 相分离结构和形成各相的晶粒的大小关系的图。本发明的陶瓷制品具 有由X相801、Y相802和Z相803的三个相形成的相分离结构,并 且形成X相的晶粒811和形成Y相的晶粒812的平均粒径均大于形成 Z相的晶粒813的平均粒径。而图9B是用于示意地示出通过混合和 成型原料粉末并通过加热来烧结所得物而获得的现有技术陶瓷制品的 横截面状态的图。现有技术的陶瓷制品具有三相共晶的相分离结构, 但形成各相的晶粒的粒径之间没有大的差异。具有这样的构造的陶瓷 在机械加工性上不优异并且不能发挥本发明的效果。如上所述,优选 由三相共晶形成的陶瓷造型制品,该三相共晶包括含有 Al_2O_3 作为主 要成分的相、含有稀土铝酸盐作为主要成分的相以及含有 ZrO_2 作为 主要成分的相,原因在于由此通过本发明的制造方法稳定地形成复杂 的相分离结构。最优选的陶瓷造型制品是这样的造型制品,其中含有 Al_2O_3 作为主要成分的相是X相,含有稀土铝酸盐作为主要成分的相 是Y相,并且含有 ZrO_2 作为主要成分的相是Z相。

[0153] 具有这种相分离结构的造型制品可以通过首先制备造型制品以使 其包括 Al_2O_3 -稀土铝酸盐的两相共晶,然后使锆成分扩展至造型制品 的微裂纹部分,然后在等于或高于 Al_2O_3 -稀土铝酸盐- ZrO_2 的三相共 晶点并且低于 Al_2O_3 -稀土铝酸盐的两相共晶点的温度下加热来制备。

[0154] 其中含有 Al_2O_3 作为主要成分的相为X相、含有稀土铝酸盐作为 主要成分的相为Y相并且含有 ZrO_2 作为主要成分的相为Z相的造型 制品具有 1600°C 以上且 1700°C 以下的三相共晶点。当陶瓷造型制品的 三相共晶点为 $1,700^\circ\text{C}$ 以下时,在与步骤(iv)相对应的加热 过程中,在造型制品中获得了充分的均热性能。因此,能使整个造型制品的仅 微裂纹部分局部熔融,并且能够获得在保持造型制品的形状的同时改 善机械强度的效果。此外,优选 三相共晶点为 1600°C 以上,原因在于 能够制备需要具有耐热性的陶瓷制品。

[0155] 在陶瓷造型制品由包括含有 Al_2O_3 作为主要成分的相、含有稀土 铝酸盐作为主要成分的相和含有 ZrO_2 作为主要成分的相的三相共晶 形成的情况下,对于与陶瓷造型制品的X相、Y相和Z相对应的材料 的组合并无限制。

[0156] 例如,具有上述相分离结构的造型制品可以通过制备造型制品以 使其包括稀土铝酸盐- ZrO_2 的两相共晶,然后使铝成分扩展至上述造 型制品的内部,然后加热而制备。在这种情况下,稀土铝酸盐- ZrO_2 的两相形成各自具有较大粒径的X相和Y相,并且 Al_2O_3 形成具 有较 小粒径的Z相。因此,能够获得具有本发明效果的陶瓷制品。

[0157] 另外,具有上述相分离结构的造型制品可以通过制备造型制品以 使其包括 Al_2O_3 - ZrO_2 的两相共晶,然后使稀土成分扩展至上述造型制 品的内部,然后加热而制备。在这种情况下, Al_2O_3 - ZrO_2 的两相形成 各自具有较大粒径的X相和Y相,并且稀土铝酸盐形成具有 较小粒径 的Z相。因此,能够获得具有本发明效果的陶瓷制品。

[0158] 优选Z相为具有萤石结构的金属氧化物。这样,容易获得上述改 善d耐磨性和加工性的效果。另外,由于稳定地形成Z相,因此优选 Z相含有稀土元素。相对于Z相中所含的其他金属元素1摩尔,更优 选Z相中所含的稀土元素的比例为0.20摩尔以上且0.40摩尔以下,

原因在于能够获得具有充分的温度稳定性的Z相。Z相中所含的稀土元素的比例还更优选为0.25摩尔以上且0.35摩尔以下。

[0159] 优选Z相的主要成分为氧化锆或氧化钪。当Z相含有氧化锆和氧化钪时,获得具有高机械强度的造型制品。在Z相含有氧化锆和氧化钪作为主要成分的情况下,当形成陶瓷造型制品的金属元素中锆元素和钪元素的含量为0.2摩尔%以上时,足够量的Z相在陶瓷造型制品中形成,并且获得改善耐磨性和加工性的效果。优选在形成陶瓷造型制品的金属元素中,锆元素和钪元素的含量低于3摩尔%,原因在于能够抑制Z相的粒径的增大。

[0160] 在上文中,通过以使用含有氧化铝作为主要成分的粉末和含有氧化铝为主要成分的三维物体的造型为例进行说明,但是本发明并不限于主要成分是氧化铝的情形。用三相共晶系的陶瓷材料则能够制备本发明的陶瓷造型制品。具体而言,首先,由具有两相共晶关系的材料粉末制备造型制品。然后,使与上述具有两相共晶关系的材料具有三相共晶关系的成分扩展到上述造型制品的微裂纹部分,并且将所得物在等于或高于三相共晶点并且低于造型制品中最初已含有的两相的共晶点的温度下加热。因此,能够制备本发明的陶瓷造型制品。

[0161] <评价方法>

[0162] 可以通过基于R1601的三点弯曲强度试验来评价造型制品的机械强度,R1601是用于精细陶瓷的室温弯曲强度试验的JIS标准。通过使用 $3 \times P \times L / (2 \times w \times t^2)$ (式1) 计算三点弯曲强度,其中P[N]代表试验片断裂时的最大载荷,L[mm]代表外部支点之间的距离,“w”[mm]代表试验片的宽度,并且“t”[mm]代表试验片的厚度。

[0163] 在一定条件下将造型制品切掉时,可以基于造型制品的消耗速率来评价造型制品的耐磨性。消耗速率(depletion rate)D是每单位时间切掉的量,并且可以表示为例如D[mm³/min]。消耗速率D更小时,耐磨性更优异。当在一定条件下将造型制品切掉时,可以基于切割表面的边缘部分中的缺欠部分(缺陷)的数量来评价造型制品的机械加工性。

[0164] 相对密度[%]是通过将造型制品的堆积密度(重量除以体积)除以理论密度来计算的。由晶体结构计算理论密度。通过X射线衍射测定进行Rietveld分析来鉴定晶体结构。

[0165] 可以通过X射线衍射、电子束衍射等检查形成陶瓷造型制品的相。特别地,通过组合使用设置在扫描电子显微镜(SEM)中的电子背散射衍射(EBSD)检测器和能量分散型X射线光谱(EDX)检测器,可以分析相分离结构和晶粒。可以通过使用透射电子显微镜(TEM)分析小的相(例如Z相)的组成和晶体结构。

[0166] 形成相的晶粒的粒径可以通过用EBSD等在造型制品的截面中观察相同相中的300个以上的晶粒并计算各个晶粒的圆当量直径的平均值而得到。

[0167] 此外,可以通过使用SEM-EDX、TEM-EDX、电子束衍射、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X射线荧光分析(XRF)等来测定形成造型制品等的金属元素和粉末的量。

[0168] 实施例

[0169] 现在,通过实施例详细地描述根据本发明的制造造型制品的方法,但是本发明不限于以下实施例。

[0170] (实施例1)

[0171] <步骤(i)和步骤(ii)>

[0172] 准备具有约20 μm 的平均粒径的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末、具有约35 μm 的平均粒径的 Gd_2O_3 粉末和具有约5 μm 的平均粒径的 $\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}$ 粉末 (Tb_4O_7 粉末), 将该粉末称重以使摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}=77.4:20.8:1.8$ 。将称量的粉末用干式球磨机混合30分钟以获得混合粉末(原料粉末)。本发明中的平均粒径是中位直径, 其是累积频率为50%的粒径(D_{50})。

[0173] 当通过ICP发射光谱分析来分析上述原料粉末的组成时, 氧化锆的含量小于1摩尔%。

[0174] 接下来, 通过与上述图1A至图1H中所示的步骤相同的步骤, 制备了实施例1的造型制品。

[0175] 为了形成造型制品, 使用了由3D SYSTEMS制造的ProX DMP 100 (产品名称), 其上安装有50W光纤激光器(光束直径:65 μm)。

[0176] 首先, 通过使用辊在氧化铝基底上形成由上述原料粉末形成的厚度为20 μm 的第一粉末层(步骤(i))。然后, 用30W的激光束照射上述粉末层, 以在5mm \times 42mm的矩形区域中熔融并凝固材料粉末。描绘速度设定为100mm/s至140mm/s, 并且描绘间距设定为100 μm 。另外, 如图6A中所示, 描绘线均位于相对于矩形的每一边成45°角。

[0177] 在上述条件下, 用激光束照射上述粉末层以使粉末在5mm \times 42mm的矩形区域中熔融并凝固(步骤(ii))。接下来, 用辊重新形成厚度为20 μm 的粉末层, 以覆盖上述熔融和凝固的部分(步骤(i))。如图6B中所示, 在激光垂直于第一层的描绘线的状态下, 用激光照射上述矩形区域正上方的粉末层, 从而使5mm \times 42mm区域内的粉末熔融并凝固(步骤(ii))。重复这些步骤以制备具有5mm \times 42mm的底表面和6mm的高度的用于三点弯曲强度试验的棱柱造型制品。通过类似的步骤, 还制备具有每边长6mm的正方形底表面和6mm的高度的用于耐磨性试验的棱柱造型制品。当用光学显微镜观察这些造型制品的每一个的表面时, 每个造型制品的表面上的凹凸为30 μm 或更小。

[0178] 从氧化铝基底切下各个上述造型制品并抛光, 以获得用于三点弯曲强度试验的W40mm \times D4mm \times H3mm的造型制品(图7A)和用于耐磨性试验的W5mm \times D5mm \times H5mm的造型制品(图7B)。

[0179] <步骤(iii)和步骤(iv)>

[0180] 如下所述制备含锆成分的液体。制备将85重量%的丁醇锆(丁醇锆(IV)(以下称为“ $\text{Zr}(\text{O-n-Bu})_4$ ”)溶解在1-丁醇中的溶液。将上述的 $\text{Zr}(\text{O-n-Bu})_4$ 的溶液溶解在2-丙醇(IPA)中, 将乙酰乙酸乙酯(EAcAc)作为稳定剂添加到得到物中。将各成分的摩尔比设为 $\text{Zr}(\text{O-n-Bu})_4:\text{IPA}:\text{EAcAc}=1:15:2$ 。然后, 将所得物在室温下搅拌约3小时以制备含锆成分的液体。

[0181] 在大气中加热上述含锆成分的液体时, 生成氧化锆。

[0182] 将上述用于试验而处理过的造型制品浸入含锆成分的液体中并在减压下脱气1分钟, 以将液体浸渍到造型制品的内部, 然后自然干燥1小时(步骤(iii))。

[0183] 随后, 将浸渍有含锆成分的液体的造型制品放入电炉中并加热。在大气气氛中2.5小时内将温度升至1670°C, 并在1670°C下保持50分钟。之后, 结束通电, 并且在1.5小时内将造型制品冷却至200°C以下(步骤(iv))。

[0184] 在实施例1中, 用含锆成分的液体浸渍造型制品的步骤(步骤(iii))和热处理步骤(步骤(iv))各自交替重复四次。然后, 制备了三个W40mm \times D4mm \times H3mm的造型制品用于

三点弯曲强度试验。制作了与用于强度试验相同的一个造型制品用于组成和结构的评价。制备一个 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品用于耐磨性试验。

[0185] <评价>

[0186] 将由Instron制造的压缩试验仪用于三点弯曲强度试验。测试实施例1的 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的三个造型制品时,三点弯曲强度的平均值为159.15MPa。

[0187] 通过以下程序评价耐磨性。将实施例1的 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品放置在构成为以80rpm旋转并以0.5kg的载荷切割的# 600金刚石抛光盘(由Musashino Denshi, Inc. 制造)上。消耗速率为 $1.03[\text{mm}^3/\text{min}]$ 。

[0188] 通过在评价耐磨性期间研究在切割表面的边缘中形成的缺口部分的数量来评价机械加工性。具体地,用光学显微镜观察切割表面的5mm的任意一边,并且研究上述一边中的缺损部分的数量。作为缺口部分的数量,计数均具有在平行于上述一边的方向上的最大缺欠宽度为 $50\mu\text{m}$ 以上并且在垂直于上述一边的方向上的最大缺欠宽度为 $50\mu\text{m}$ 以上的缺损部分的数量。通过将缺口部分的数量为0的情形评定为A,将缺口部分的数量为1以上且3以下的情形评定为B,将缺口部分的数量为4以上的情形评定为C,来评价机械加工性。实施例1中的缺口部位的数量为0,因此机械加工性优异,评定为A。

[0189] 此外,将造型制品抛光至镜面,并且通过X射线衍射、电子束衍射、SEM-EDX和TEM-EDX来检查形成造型制品的晶体结构和各相的组成,并且通过SEM-EBS分析形成各相的晶粒的平均粒径和相分离结构。

[0190] 实施例1的造型制品由以下三个相形成:含有 Al_2O_3 的相、含有 GdAlO_3 的相和含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相。形成含有 Al_2O_3 的相、含有 GdAlO_3 的相和含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相的各相的晶粒的平均粒径分别为 $8.3\mu\text{m}$ 、 $9.5\mu\text{m}$ 和 $1.6\mu\text{m}$ 。形成含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相的主要金属元素为Zr、Gd和Tb,并且Zr、Gd和Tb以外的金属元素的含量小于1摩尔%。另外,在含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相中所含的金属元素中,稀土元素的比例平均为30摩尔%。

[0191] 进行造型制品的ICP-AES分析和ICP-MS分析以研究造型制品中含有的Zr元素的量。在形成实施例1的造型制品的金属元素中,Zr元素的量为0.9摩尔%。

[0192] (实施例2-5)

[0193] <步骤(i)和步骤(ii)>

[0194] 以与实施例1中相同的方式来制备用于三点弯曲强度试验的 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的中间造型制品和用于耐磨性试验的 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品。用光学显微镜观察实施例2-5的各中间造型制品的表面时,造型制品表面上的凹凸为 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0195] <步骤(iii)和步骤(iv)>

[0196] 在那些步骤中,使用与实施例1中相同的含锆成分的溶液。还在与实施例1中的那些相同的条件下进行将造型制品浸入含锆成分的液体中的步骤(步骤(iii))和加热浸渍有含锆成分的液体的造型制品的步骤(步骤(iv))。在实施例2中,将步骤(iii)和步骤(iv)以所述顺序各自进行一次。在实施例3中,将步骤(iii)和步骤(iv)各自交替地重复两次。在实施例4中,将步骤(iii)和步骤(iv)各自交替地重复3次。在实施例5中,将步骤(iii)和步骤(iv)各自交替地重复五次。因此,在实施例2至5的每一个中,获得了四个 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的造型制品和一个 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品。

[0197] 以与实施例1中相同的方式,在实施例2至5的每个造型制品中,评价三点弯曲强度、消耗速率、相对密度和机械加工性,并且分析形成造型制品的各相的晶体结构和组成以及相分离结构和形成各相的晶粒的平均粒径。

[0198] 将实施例2-5中的三点弯曲强度、消耗速率、相对密度和机械加工性的测定评价结果与实施例1的结果一起示于表1中。

[0199] 实施例2至5的造型制品均由以下三个相形成:含有 Al_2O_3 的相、含有 GdAlO_3 的相和含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相。每个实施例的造型制品的含有 Al_2O_3 的相、含有 GdAlO_3 的相和含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相在下文中分别被称为“X1相”、“Y1相”和“Z1相”。在每个实施例中,形成X1相、Y1相和Z1相的晶粒的平均粒径分别由 x_1 、 y_1 和 z_1 表示。在表2中示出了Z1相中含有的金属元素中的稀土元素的比率和形成造型制品的金属元素中的Zr元素的比率的分析结果以及实施例1的结果。

[0200] (比较例1)

[0201] 除了未进行在含锆成分的液体中浸渍造型制品的步骤(步骤(iii))和加热浸渍有含锆成分的液体的造型制品的步骤(步骤(iv))之外,以与实施例1中相同的方式来制备四个 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的造型制品和一个 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品。

[0202] 以与实施例1中相同的方式,在比较例1的造型制品中,评价三点弯曲强度、消耗速率、相对密度和机械加工性,并且分析形成造型制品的各相的晶体结构和组成以及相分离结构和形成各相的晶粒的平均粒径。

[0203] 将三点弯曲强度、消耗速率、相对密度和机械加工性的测定评价结果示于表1中。

[0204] 比较例1的造型制品由含有 Al_2O_3 的相、含有 GdAlO_3 的相和具有组成波动的非晶相形成。这些相不具有三相共晶关系。另外,不存在含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相。

[0205] (比较例2)

[0206] 除了未进行用含锆成分的液体浸渍造型制品的步骤之外,以与实施例1中相同的方式来制备用于三点弯曲强度试验的 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的造型制品和用于耐磨性试验的 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品。仅省略了将造型制品浸入含锆成分的液体中的步骤(步骤(iii)),将造型制品放入电炉中进行热处理。将在2.5小时内在大气氛中将温度升至 $1,670^\circ\text{C}$ 、将温度保持在 $1,670^\circ\text{C}$ 下50分钟、然后结束通电并在1.5小时内将造型制品冷却至 200°C 以下的步骤重复3次,从而制备4个 $W40\text{mm} \times D4\text{mm} \times H3\text{mm}$ 的造型制品和1个 $W5\text{mm} \times D5\text{mm} \times H5\text{mm}$ 的造型制品用于耐磨性试验。

[0207] 以与实施例1中相同的方式,在比较例2的造型制品中,评价三点弯曲强度、消耗速率、相对密度和机械加工性,并且分析了形成造型制品的各相的晶体结构和组成以及相分离结构和形成各相的晶粒的平均粒径。

[0208] 将三点弯曲强度、消耗速率和相对密度的测定结果示于表1中。

[0209] 分析的结果,比较例2的造型制品由以下两个相形成:含有 Al_2O_3 的相;和含有 GdAlO_3 的相。不存在含有具有萤石结构的氧化锆作为主要成分的相。

[0210] (比较例3)

[0211] 准备具有约200nm的平均粒径的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末、具有约200nm的平均粒径的 Gd_2O_3 粉末和具有约200nm的平均粒径的 ZrO_2 粉末,将每个粉末称重以使摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$

=75.7:20.3:4.0。将 每个称量的粉末用干式球磨机混合30分钟以获得混合粉末。相对于混合粉末以3重量份的量向混合粉末中添加溶解于纯水中的聚乙烯醇 (PVA) 粘结剂,并在研钵中混合,然后干燥。然后,将所得物粉碎 并用干式球磨机混合10小时以获得粒状粉末。将造粒的粉末放入模具 中,并加压成型为厚度为3mm且直径为1cm的盘状。在大气气氛中在1小时内将所得物的温度升至600℃,并在600℃下保持3小时。之后,在2小时内将温度从600℃升高至1650℃,并将所得物在1650℃ 下烧成2小时。用于比较的烧成陶瓷在表面和侧面上具有100μm至 300μm的大凹凸(例如波纹)。烧结体的凹凸大。因此,在比较 例3的制造方法中,无法制备形状为W40mm×D4mm×H3mm的评价 用造型制品,并且无法进行三点弯曲强度试验。

[0212] 排除凹凸,从上述圆盘切出W5mm×D5mm×H2mm的块,并且在 W5mm×D5mm的表面上进行与实施例1中相同的耐磨性试验。

[0213] 将消耗速率、相对密度和机械加工性的评价结果示于表1中。

[0214] 比较例3的陶瓷造型制品由以下三个相形成:含有 Al_2O_3 的相、含有 $GdAlO_3$ 的相和含有氧化锆作为主要成分的相。比较例3的用于 比较的陶瓷的含有 Al_2O_3 的相、含有 $GdAlO_3$ 的相和含有氧化锆作为 主要成分的相在下文中分别被称为“X2相”、“Y2相”和“Z2相”。形成X2相、Y2相和Z2相的各相的晶粒的平均粒径 x_2 、 y_2 和 z_2 分别为21μm、25μm和15μm。形成Z2相的晶粒的平均粒径 z_2 与形成 X2相和Y2相的晶粒的平均粒径 x_2 和 y_2 之比为分别为 $z_2/x_2=0.71$ 和 $z_2/y_2=0.60$ 。

[0215] [表1]

[0216]

	步骤(iii)和步骤(iv)的重复次数	相对密度 [%]	三点弯曲强度 [MPa]	消耗速率 [mm ³ /min]	机械加工性
实施例 1	4 次	95.78	159.15	1.03	A
实施例 2	1 次	95.05	34.53	1.40	B
实施例 3	2 次	95.19	68.74	1.33	B
实施例 4	3 次	95.22	125.14	1.23	A
实施例 5	5 次	96.04	210.66	1.00	A
比较例 1	0 次	94.82	19.92	2.13	C
比较例 2	只对于步骤(iv)有 3 次	95.20	32.08	1.95	C
比较例 3	-	95.61	-	1.62	C

[0217] [表2]

[0218]

	平均粒径[μm]			$z1/x1$	$z1/y1$	Z1 相中 稀土元 素的含 量 [摩 尔 %]	造型制 品中 Zr 的含量 [摩 尔 %]
	X1 相 (a)	Y1 相 (b)	Z1 相 (c)				
实施例 1	8.3	9.5	1.6	0.19	0.17	30	0.9
实施例 2	1.9	2.0	0.8	0.42	0.40	24	0.5
实施例 3	3.4	4.7	1.2	0.35	0.26	27	0.7
实施例 4	7.4	8.0	1.5	0.20	0.19	30	0.8
实施例 5	10	11	1.9	0.19	0.17	31	1.1

[0219] (讨论)

[0220] 图8A是比较例1的造型制品的光学显微图像,图8B是实施例1 的造型制品的光学显微图像。在通过本发明的制造方法形成的实施例1的造型制品中,几乎没有确认到在比较例1的造型制品中观察到的 条纹状微裂纹,这表明通过本发明的制造方法减少或消除了微裂纹。

[0221] 从表1中所示的结果可知,在通过本发明的制造方法制备的实施例1-5的各造型制品中,与比较例1的造型制品相比,三点弯曲强度 显著改善,并且消耗速率显著降低。由以上可以理解,根据本发明的 造型制品的制造方法,能够显著改善造型制品的机械强度和耐磨性。

[0222] 将实施例1-5彼此进行比较时,发现将步骤(iii)和步骤(iv)重 复较多次时,进一步改善了造型制品的三点弯曲强度,并且使消耗速 率进一步降低。即,使机械强度和耐磨性进一步改善。

[0223] 在实施例4中,与比较例2(其与实施例4不同之处仅在于没有进行用含锆成分的溶液的浸渍)相比,三点弯曲强度显著地改善,并且使消耗速率显著降低。从该结果可以理解,用本发明的含锆成分的液体浸渍中间造型制品的步骤(iii)非常有助于机械强度和耐磨性的改善。

[0224] 在满足 $z1/x1 < 0.5$ 且 $z1/y1 < 0.5$ 的实施例1-5中,与通过烧结原 料粉末而制备的比较例3相比,机械加工性和耐磨性优异。特别地, 满足 $z1/x1 < 0.3$ 且 $z1/y1 < 0.3$ 的实施例1、4和5的机械加工性被评定 为A,其比被评定为B的实施例2和3更优异。

[0225] 在所有实施例中,每个造型制品的表面上的凹凸为 $30\mu\text{m}$ 以下。而在比较例3中,在接近共晶点的高温下进行烧成的结果,由于发生 部分熔融,能够获得高的相对密度,但在陶瓷造型制品的表面和侧面 上观察到 $100\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 的凹凸。发现通过比较例3的制造方法在三相共晶材料系中难以制备兼具密度和形状精度的结构。因此,能 够认识到,与比较例的制造方法相比,本发明的制造方法能够以更高 的造型精度进行造型。

[0226] 如上所述,根据本发明的造型制品的制造方法,在获得高造型精度的同时能够改

善造型制品的机械强度、耐磨性和机械加工性。另外,调整使含有氧化铝作为主要成分的造型制品吸收含锆成分的溶液的步骤和热处理步骤的次数时,能够得到如下的陶瓷制品,根据用途使机械强度、耐磨性和机械加工性得到改善,同时实现了高造型精度。

[0227] 随后,通过使用氧化硅和氧化铈的混合粉末作为原料粉末,进行 实施例6至9的造型并进行评价。

[0228] (实施例6和7)

[0229] <步骤(i)和步骤(ii)>

[0230] 准备具有约 $38\mu\text{m}$ 的平均粒径的 SiO_2 粉末和具有 $4\mu\text{m}$ 的平均粒径的 $\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}$ 粉末(Tb_4O_7 粉末),并称量该粉末,使得摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Tb}_2\text{O}_{3.5}=98.4:1.6$ 。将称量的粉末用干式球磨机混合30分钟以获得混合粉末(原料粉末)。

[0231] 接下来,通过使用与实施例1中相同的装置,通过与实施例1中 相同的步骤,制备实施例6和7的造型制品。但是,改变激光照射条件,使得激光束输出为 47.5W ,描绘速度为 60mm/s ,并且描绘间距为 $80\mu\text{m}$ 。

[0232] 将形成粉末层(步骤(i))和基于切片数据用激光束照射粉末层的 $5\text{mm}\times 42\text{mm}$ 的矩形区域以使粉末熔融和凝固来形成孔隙率为20%的多孔材料(步骤(ii))反复。结果,获得造型制品,其具有底表面为 $5\text{mm}\times 42\text{mm}$ 且高度为 6mm 的棱柱形状,并且是具有约20%的孔隙率的多孔材料。当用光学显微镜观察造型制品的表面时,造型制品表面上的凹凸为 $30\mu\text{m}$ 或更小。

[0233] 从氧化铝基底切下所制备的造型制品并抛光,以获得 $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ 的造型制品(图7A),用于三点弯曲强度试验。

[0234] <步骤(iii)和步骤(iv)>

[0235] 以与实施例1中使用的含锆成分的液体相同的方式制备含锆成分的液体。

[0236] 以与实施例1中相同的方式,将用于试验而加工的造型制品用含 锆组分的液体浸渍并且自然干燥(步骤(iii))。

[0237] 将浸渍有含锆成分的液体的造型制品放入电炉中并加热。具体地,在大气气氛中在2.5小时内将温度升至 1685°C ,并在 1685°C 下保持50 分钟。之后,结束通电,并且在1.5小时内将造型制品冷却至 200°C 以下(步骤(iv))。

[0238] 在实施例6中,将用含锆成分的液体浸渍造型制品的步骤(步骤(iii))和热处理步骤(步骤(iv))各自进行一次,以获得一个 $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ 的用于三点弯曲强度试验的造型制品。

[0239] 在实施例7中,将步骤(iii)和步骤(iv)各自交替地重复两次 以获得一个 $W40\text{mm}\times D4\text{mm}\times H3\text{mm}$ 的造型制品。

[0240] (实施例8和9)

[0241] 在步骤(iii)中,以与实施例6和7中相同的方式制备造型制品,不同之处在于,使用了含铝成分的液体并相应地改变了步骤(iv)的条件。

[0242] 如下所述制备含铝成分的液体。将仲丁醇铝溶解在2-丙醇(IPA)中,并将乙酰乙酸乙酯(EAcAc)添加到所得物中作为稳定剂。每种成分的摩尔比设定为仲丁醇铝:IPA:EAcAc=1:5:2。之后,将所得物在室温下搅拌约3小时以制备含铝成分的液体。

[0243] 将为了试验而加工的造型制品浸入含铝成分的液体中并在减压下 脱气1分钟,以

使液体渗透到造型制品内部,然后自然干燥1小时(步骤(iii))。

[0244] 将如上所述浸渍有含铝成分的液体的中间造型制品放入电炉中并加热。具体地,在大气气氛中在2小时内将温度升高到1600℃,并且在1600℃下保持30分钟。之后,结束通电,并且在1.5小时内将造型制品冷却至200℃以下(步骤(iv))。

[0245] 在实施例8中,将用含铝成分的液体浸渍造型制品的步骤(步骤(iii))和热处理步骤(步骤(iv))各自进行一次以获得一个W40mm×D4mm×H3mm的用于三点弯曲强度试验的造型制品。

[0246] 在实施例9中,将步骤(iii)和步骤(iv)各自交替地重复两次以获得一个W40mm×D4mm×H3mm的造型制品。

[0247] (比较例4)

[0248] 以与实施例6中相同的方式制备一个用于三点弯曲强度试验的造型制品,不同之处在于,没有进行用含锆或铝成分的液体浸渍造型制品的步骤(步骤(iii))和随后的加热造型制品的步骤(步骤(iv))。

[0249] <评价>

[0250] 以与实施例1中相同的方式,通过使用由Instron制造的压缩测试仪在三点弯曲强度试验中测定三点弯曲强度。将实施例6-9和比较例4中每一个的W40mm×D4mm×H3mm的每一个造型制品的三点弯曲强度示于表3中。

[0251] [表3]

[0252]		步骤(iii)中使用的 液体	步骤(iii)和步骤(iv)的 重复次数	三点弯曲强度 [MPa]
	实施例 6	含锆成分的液体	1 次	9
	实施例 7	含锆成分的液体	2 次	12.1
	实施例 8	含铝成分的液体	1 次	12
	实施例 9	含铝成分的液体	2 次	20.3
	比较例 4	-	-	5.5

[0253] (讨论)

[0254] 在通过本发明的制造方法制备的实施例6至9的均含有氧化硅作为主要成分的造型制品中,与比较例4相比,三点弯曲强度得到改善。该结果表明,通过用含锆或铝成分的液体浸渍造型制品(该造型制品通过用激光照射含有氧化硅作为主要成分的粉末而制备),然后进行热处理,从而减少或消除微裂纹。

[0255] 在上文中,描述了使用含有氧化铝或氧化硅作为主要成分的粉末进行造型,但是本发明不限于此。

[0256] 根据本发明的制造方法,能够获得具有高造型精度和根据应用而提高的机械强度的陶瓷制品。另外,根据本发明的陶瓷制品能够实现高耐磨性和机械加工性以及对应于应用的高机械强度。

[0257] [工业实用性]

[0258] 根据本发明,能够提供一种制造造型制品的方法,其能够在直接 利用可获得具有致密和复杂形状的造型制品的直接造型系统的特征的 同时,进一步改善造型制品的机械强度、耐磨性和机械加工性。另外, 能够提供陶瓷造型制品,其在保持形状精度的同时机械强度、耐磨性 和机械加工性优异。

[0259] 本发明不限于上述实施方式,并且在不脱离本发明的精神和范围 的情况下可以进行各种改变和修改。为了使本发明的范围公开,下述 权利要求被附加于此。

[0260] 本申请要求基于2018年4月24日提交的日本专利申请 No.2018-083110和2019年4月22日提交的日本专利申请 No.2019-081158的优先权,并且其全部内容通过引用并入本文。

[0261] [附图标记说明]

[0262] 100 造型制品

[0263] 101 粉末

[0264] 102 粉末层

[0265] 103 未凝固的粉末

[0266] 110 具有所需形状的造型制品

[0267] 130 基底

[0268] 151 台架

[0269] 152 辊

[0270] 180 能量束源

[0271] 181 扫描仪部

[0272] 190 液体喷嘴

[0273] 201 覆层喷嘴

[0274] 202 粉末供应孔

[0275] 203 能量束

[0276] 801 X相

[0277] 802 Y相

[0278] 803 Z相

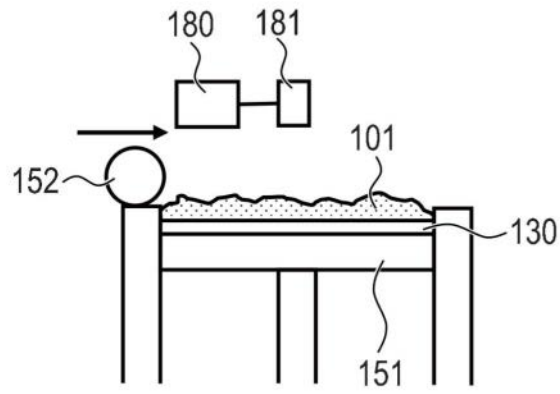


图1A

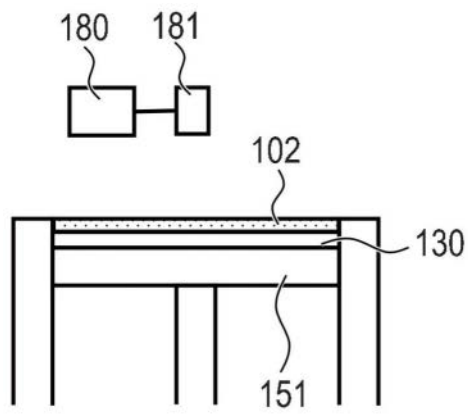


图1B

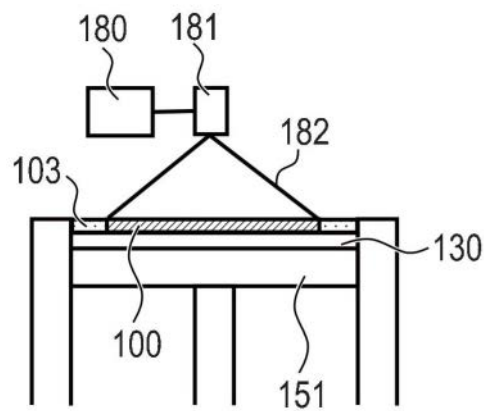


图1C

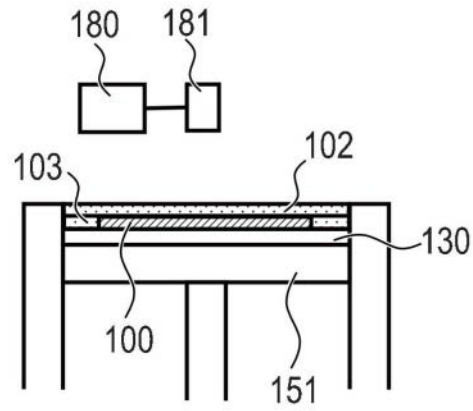


图1D

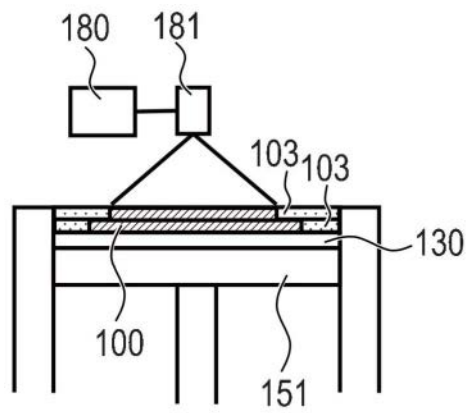


图1E

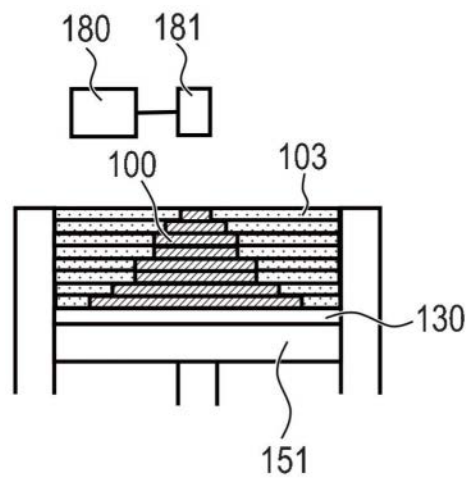


图1F

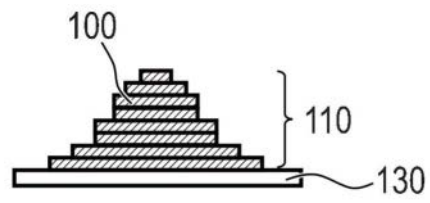


图1G

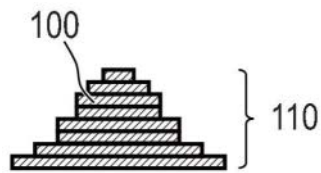


图1H

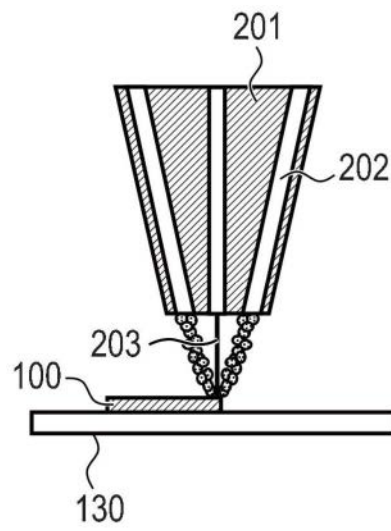


图2A

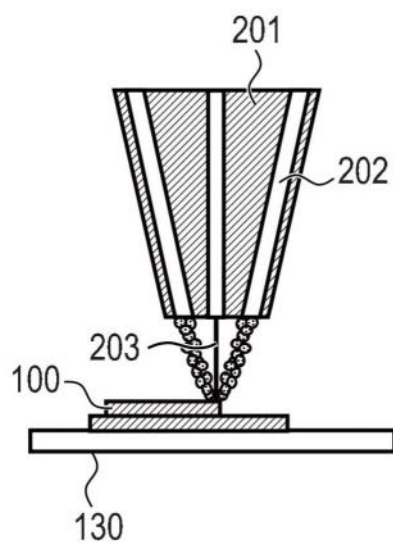


图2B

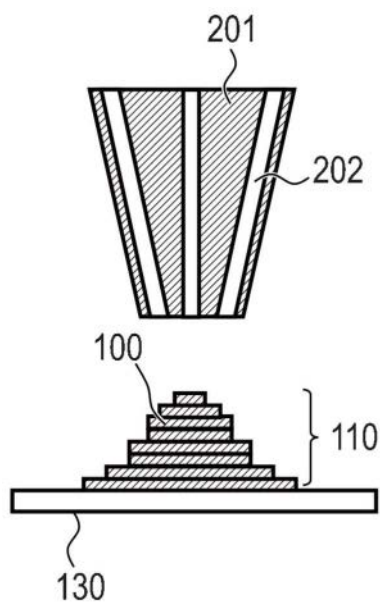


图2C

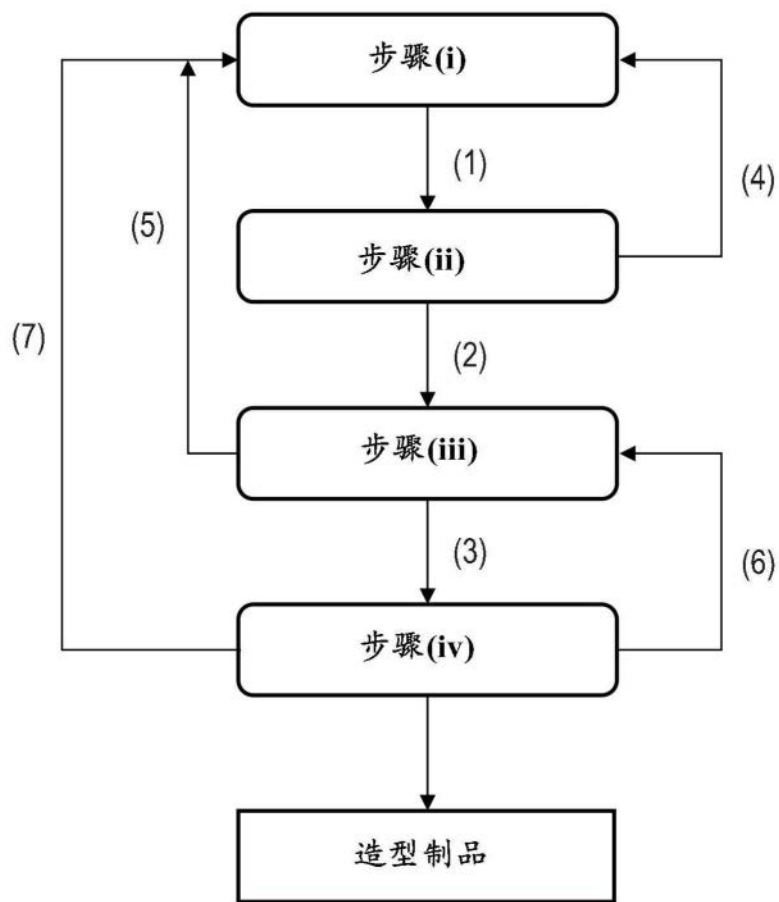


图3

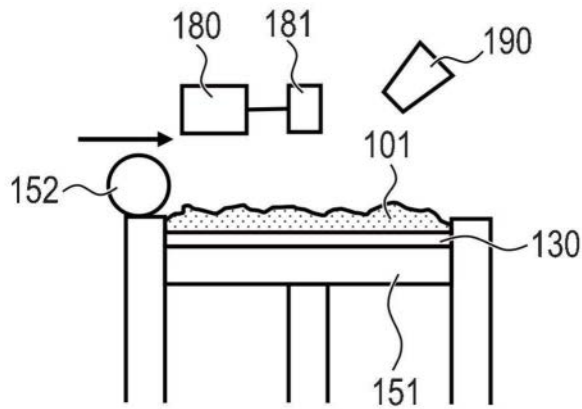


图4A

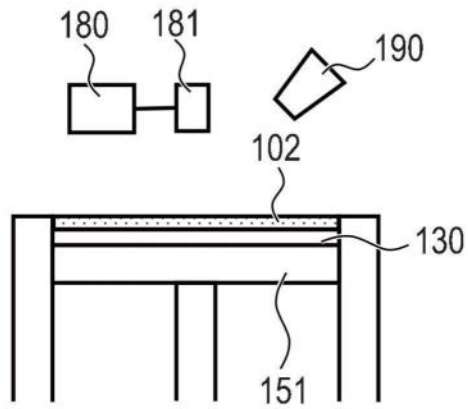


图4B

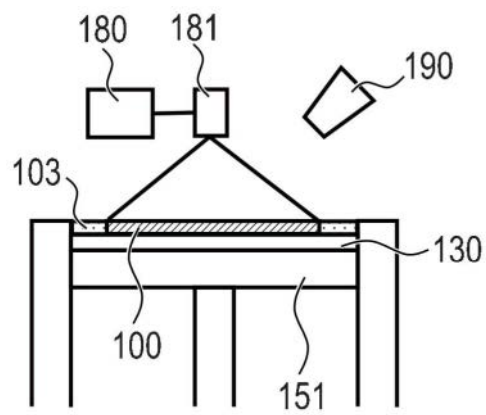


图4C

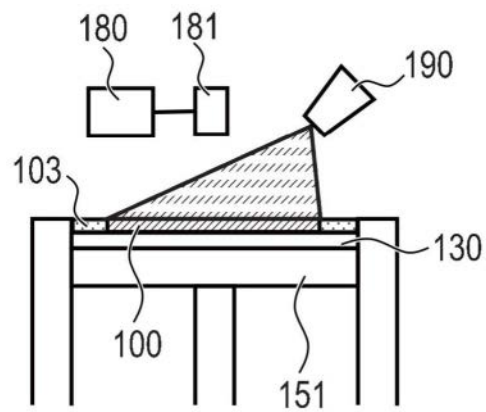


图4D

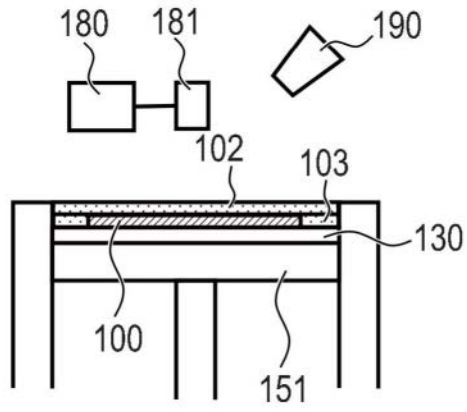


图4E

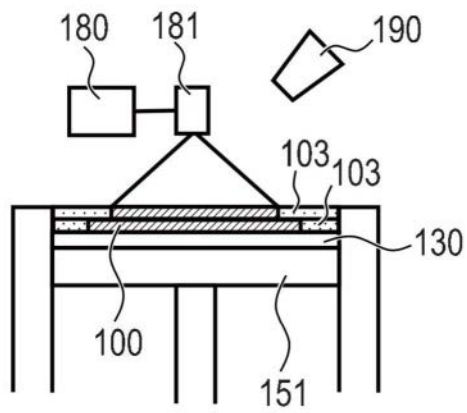


图4F

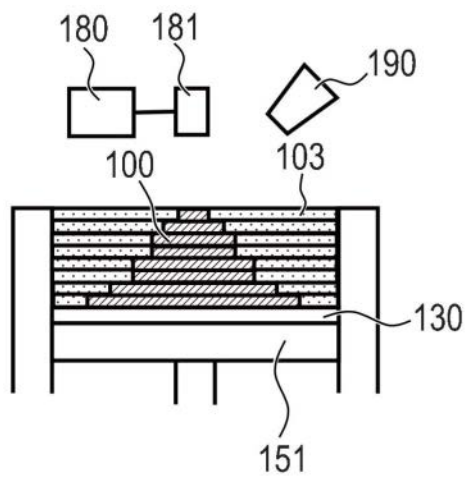


图4G

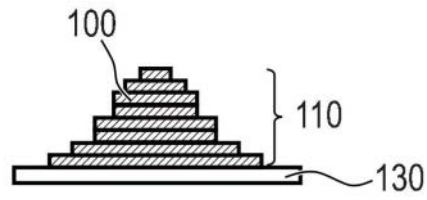


图4H

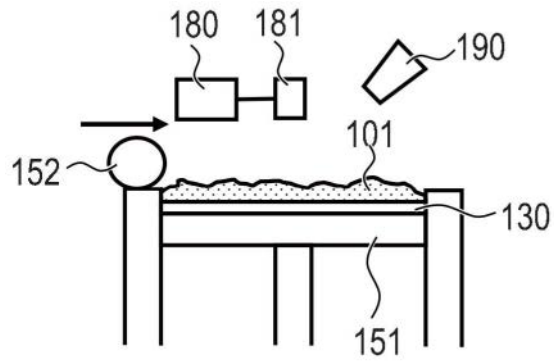


图5A

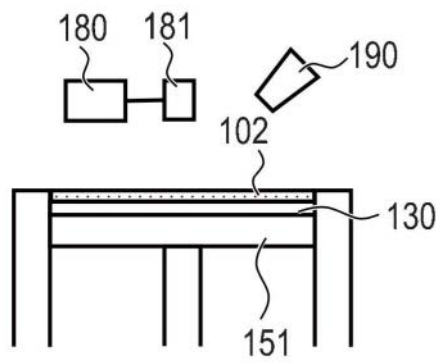


图5B

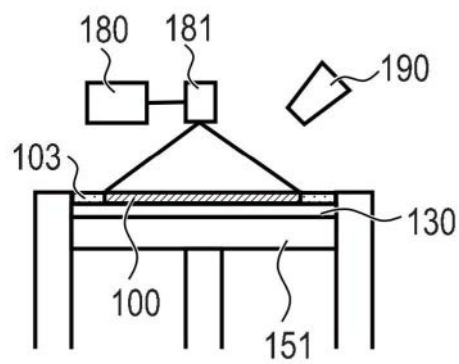


图5C

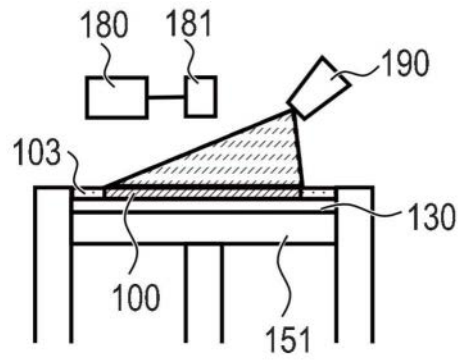


图5D

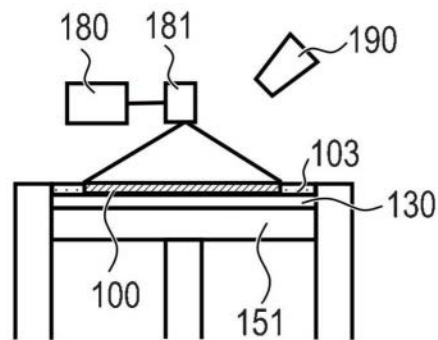


图5E

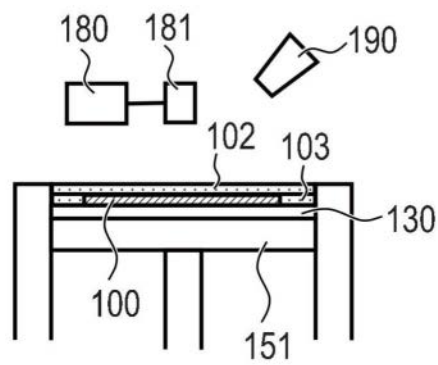


图5F

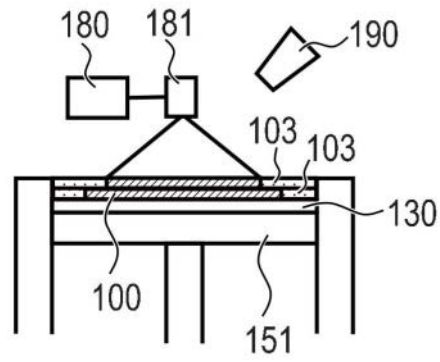


图5G

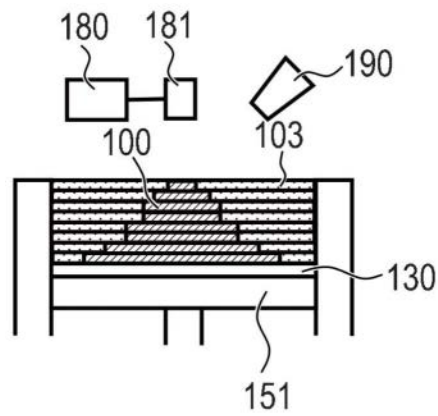


图5H

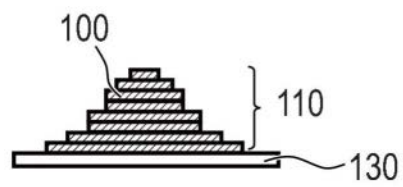


图5I

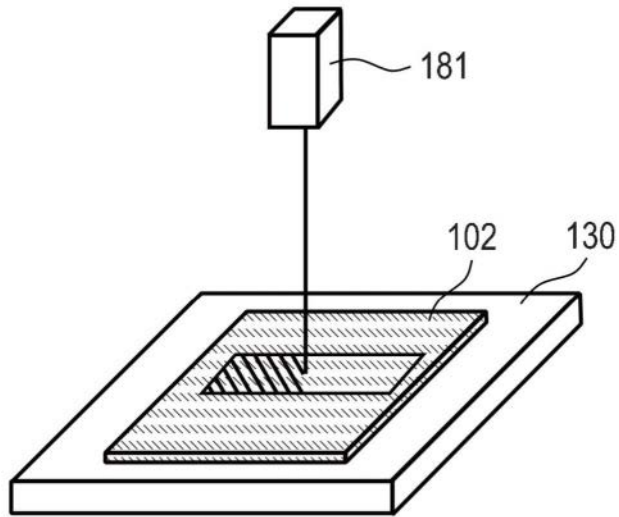


图6A

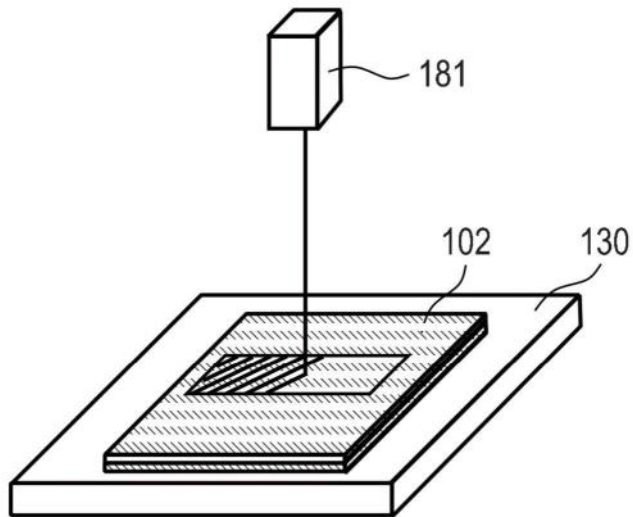


图6B

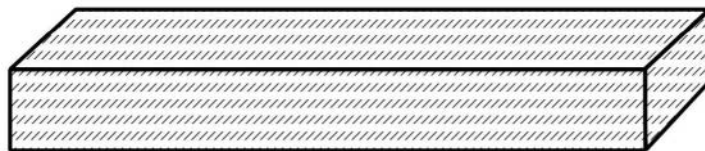


图7A

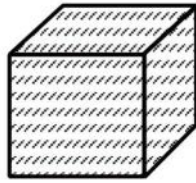


图7B

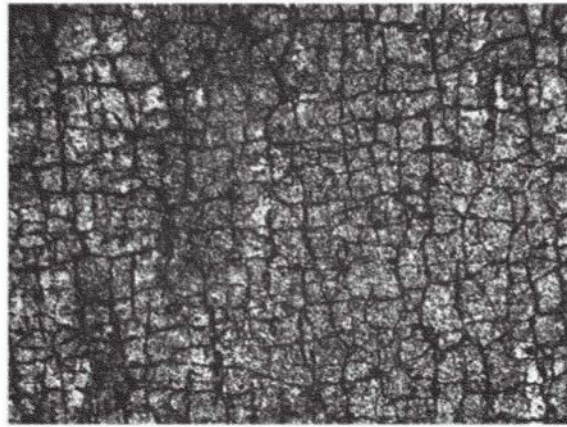
0.5mm

图8A

0.5mm

图8B

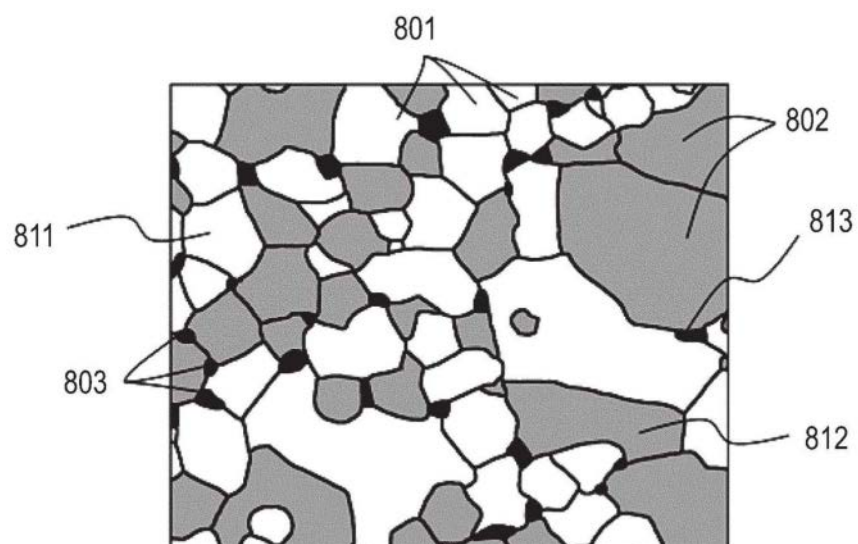


图9A

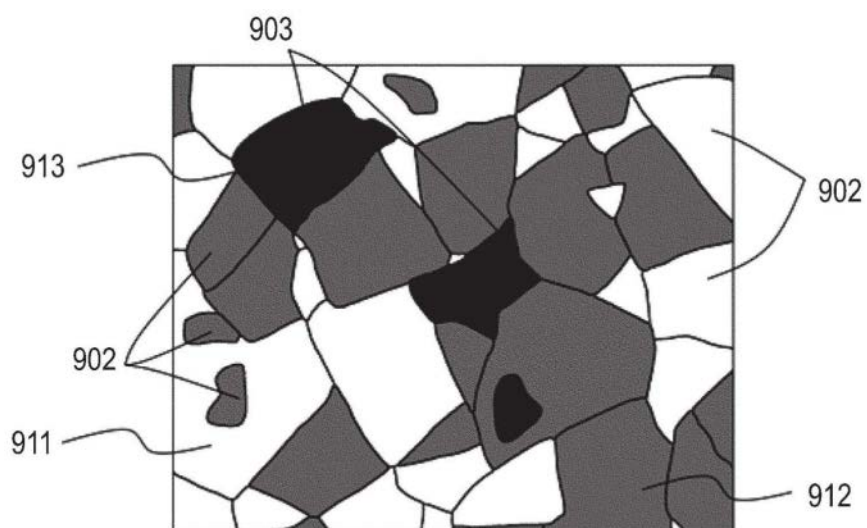


图9B

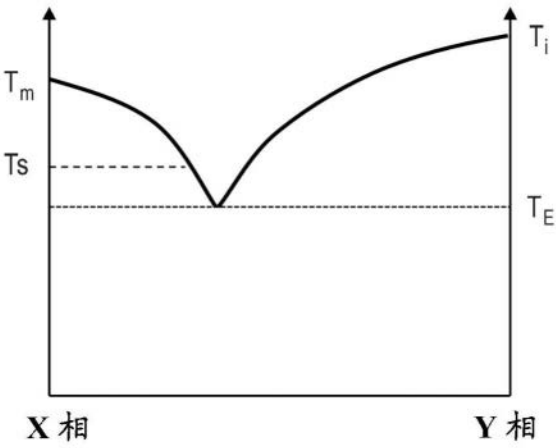


图10