

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7383738号  
(P7383738)

(45)発行日 令和5年11月20日(2023.11.20)

(24)登録日 令和5年11月10日(2023.11.10)

(51)国際特許分類	F I
C 0 4 B 35/111 (2006.01)	C 0 4 B 35/111
B 2 8 B 1/30 (2006.01)	B 2 8 B 1/30
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00
C 0 4 B 35/50 (2006.01)	C 0 4 B 35/50

請求項の数 20 (全26頁)

(21)出願番号	特願2022-4360(P2022-4360)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和4年1月14日(2022.1.14)	(74)代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(62)分割の表示	特願2018-130952(P2018-130952 の分割 原出願日 平成30年7月10日(2018.7.10)	(74)代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
(65)公開番号	特開2022-40270(P2022-40270A)	(74)代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
(43)公開日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(74)代理人	100136799 弁理士 本田 亜希
審査請求日	令和4年2月14日(2022.2.14)	(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
(31)優先権主張番号	特願2017-138505(P2017-138505)	(72)発明者	薮田 久人
(32)優先日	平成29年7月14日(2017.7.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックス造形用粉体、セラミックス造形物、およびその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

材料へ光を照射することにより前記材料を加熱するセラミックス物品の製造方法であつて、

前記材料は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化シリコン、酸化イットリウム、窒化アルミニウム、窒化シリコンおよびチタン酸アルミニウムの少なくともいずれかを含有する化合物である第1の成分と、酸化状態が $Tb_4O_7$ である酸化テルビウムまたは酸化状態が $Pr_6O_{11}$ である酸化プロセオジムを含有する化合物を含む第2の成分と、を含み、前記第2の成分が前記光を吸収して高温化することを特徴とする製造方法。

## 【請求項2】

前記セラミックス物品は、 $Tb^{3+}$ または $Pr^{3+}$ を含むことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項3】

前記セラミックス物品は、酸化状態が $Tb_2O_3$ である酸化テルビウムまたは酸化状態が $Pr_2O_3$ である酸化プロセオジムを含有する化合物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

## 【請求項4】

前記セラミックス物品は、 $Tb$ 、 $Al$ および $O$ で構成された化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【請求項5】

10

20

前記セラミックス物品は、S c、Y、L a、C e、N d、S m、E u、G d、D y、H o、E r、T m、Y b、L uからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記セラミックス物品は、G d、T b、A lおよびOで構成された化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記セラミックス物品は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化シリコン、酸化イットリウム、窒化アルミニウム、窒化シリコンおよびチタン酸アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の製造方法。

10

【請求項8】

前記セラミックス物品は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化シリコンからなる群より選択される少なくとも2種の酸化物を含有する化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】

前記材料は、前記第2の成分とは異なる、希土類酸化物を含有する化合物である第3の成分を含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記第3の成分は、酸化ガドリニウムを含有する化合物であることを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

20

【請求項11】

付加造形法によって前記セラミックス物品を造形することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】

前記材料において、G dの質量がT bの質量より大きいことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】

前記第1の成分は、酸化アルミニウムを含有する化合物であり、

前記セラミックス物品は、酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の製造方法。

30

【請求項14】

前記セラミックス物品は、共晶組織を有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項15】

前記材料における炭素の含有率が金属元素に対して1000 ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項16】

前記セラミックス物品は、アモルファス状態の領域を有することを特徴とする請求項1乃至15のいずれか一項に記載の製造方法。

40

【請求項17】

前記材料は粉体であり、前記光はレーザー光であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項18】

前記材料は粉体であり、前記粉体は、前記第1の成分を含む第1の粉と、前記第2の成分を含む第2の粉と、の混合粉であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項19】

前記材料は粉体であり、前記粉体は、前記第1の成分を含む第1の粉と、前記第2の成分を含む第2の粉と、前記第3の成分を含む第3の粉と、の混合粉であることを特徴とす

50

る請求項 9 または 10 に記載の製造方法。

【請求項 20】

前記第 2 の粉は、粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下である粒子を含むことを特徴とする請求項 18 または 19 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レーザー照射によりセラミックス造形物を形成する際に使用する粉体およびその粉体を使用した製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、付加造形技術が伸展し、特に金属分野では、粉末床溶融結合法(*powder bed fusion*)において緻密で多様性のある造形物が実現されている。その緻密性は、効果的に溶融させて凝固組織群として造形物が得られることに起因する。このような状況において、セラミックス造形への展開性も議論され、多くの取り組みが報告されている。セラミックスを金属同様に溶融させるためには、相応のエネルギーを投入する必要があるが、金属とは異なり粉体内での光拡散も伴って均一な溶融が達成できず、造形精度を得ることが難しい状況にあった。そのため、溶融させず焼結に留めることで、造形精度を確保する方向で造形物が形成されたが、緻密さに欠けていた。

【0003】

このような状況において、例えば、非特許文献 1 では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{ZrO}_2$  共晶系を用いることで融点を下げ、かつ溶融して凝固した時に共晶系特有の微細構造を形成させ高い機械強度も実現する手法が提案されている。しかし、造形物の緻密さを向上させる点は満たすことに成功しているが、造形物の表面に多数の突起物が発生しており、十分な造形精度に達している状況ではなかった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

レーザー光の波長は Nd:YAG (約 1  $\mu\text{m}$ ) であり、共晶系で低融点化したとしても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も  $\text{ZrO}_2$  も明瞭な吸収を示さないため、当該材料系を溶融して凝固させるためには、相応のエネルギーを必要とする。このような系では、粉体中の光拡散も伴い、所望の造形部分での不均一な溶融や、その周辺での不均一な焼結領域が幅広く生じるなどの課題があった。

【0006】

さらに、レーザースキャン中の近接領域や積層方向など、既にプロセス完了済みの箇所が再度のレーザー光の吸収で加工されてしまうこともあり造形精度に悪影響を与えるという課題があった。

【0007】

したがって、造形精度向上のためには、粉体における光拡散を抑制できる、レーザー波長の吸収を示すとともに、レーザー光を再吸収して影響を受けないように、一度造形した箇所の吸収効果が低減ないし消失する材料が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、材料へ光を照射することにより前記材料を加熱するセラミックス物品の製造方法である。

【0009】

10

20

30

40

50

前記材料は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化シリコン、酸化イットリウム、窒化アルミニウム、窒化シリコンおよびチタン酸アルミニウムの少なくともいずれかを含有する化合物である第1の成分と、酸化状態が $Tb_4O_7$ である酸化テルビウムまたは酸化状態が $Pr_6O_{11}$ である酸化プロセオジムを含有する化合物を含む第2の成分と、を含み、前記第2の成分が前記光を吸収して高温化することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、材料の加熱を効果的に行える製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

10

【図1】本発明の粉体が適用できる造形装置の一例を示す図である。

【図2】本発明の粉体が適用できる造形装置の他の例を示す図である。

【図3】本発明の吸収体を含有する粉体と含有しない参照用の粉体の温度上昇過程を示す概念図である。

【図4】レーザー照射領域と未照射領域の境界部の輪郭の振れ幅の計測結果を示す図である。

【図5】本発明の実施例8～25の粉体にレーザー光を照射する過程を示す図である。

【図6】本発明の実施例8～25の粉体を用いた造形物を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

20

以下、図面を参照して本発明を実施するための形態を説明する。まず、本発明における粉体と組成物、吸収体について説明する。粉体とは、孤立した粒と認識できる粒子の集合体である。また、粉体は複数の組成物からなる。なお、組成物とは、複数の成分（元素或いは化合物）から構成されたものである。また、粉体が複数の組成物からなるとは、1種類の組成物からなる粒子が多種類混在している場合、或いは複数種の組成物からなる粒子が1種類、或いは多種類混在している場合を意味する。吸収体は、使用されるレーザー光に対し粉体を構成するほかの組成物に比べ相対的に高い吸収能を有する組成物として規定される。言い換えると、吸収体は、粉体に含まれる組成物の中でレーザー光に対する吸収能が最も高い。本発明の粉体を構成する少なくとも1種類の組成物が、レーザー光の吸収能がある吸収体である。吸収体の吸収能は使用される波長のレーザー光に対し、10%以上の吸収率であることが好ましい。また、吸収率が40%以上である場合はより好ましく、さらに60%以上である場合が最も好ましい。吸収体単体の吸収率の測定方法としては、一般的な分光計を用いればよく、積分球を用いて、試料皿に充填した吸収体単体に想定波長（製造で使用されるレーザー波長近傍）を照射して計測する。試料の無い場合を参照データとして、その比率から吸収率を算出するものである。

30

【0013】

（粉体）

本発明の粉体は、2種類以上からなる複数の組成物で構成され、複数の組成物は吸収体である組成物を少なくとも1種類含む。粉体を構成する各粒子は単一の組成物からなっていても良いし、一つの粒子が複数の組成物からなっていても良い。以下に場合分けをして、順に説明する。

40

【0014】

まず、粉体が単一の組成物からなる粒子で構成されている状態の場合である。一例として、複数の組成物が、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Tb_4O_7$ （吸収体）の3種類で構成されている場合、 $Al_2O_3$ 粒子、 $ZrO_2$ 粒子、 $Tb_4O_7$ 粒子がそれぞれ存在し、それらの粒子の混合物として粉体が構成されている状態が挙げられる。

【0015】

次に、粉体が2種類以上の組成物から構成される粒子を含んでいる状態の場合である。一例として、組成物が、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Tb_4O_7$ （吸収体）の3種類で構成されている場合、 $Al_2O_3$  -  $ZrO_2$  -  $Tb_4O_7$ からなる粒子のみで構成されている状態や

50

、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ 粒子、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 粒子と言うように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ が同一粒子を構成しているような状態である。特に、吸収体を他の組成物と同じ粒子に含有させて構成する場合には、本発明の吸収体の一例である $\text{Tb}_4\text{O}_7$ においては、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 状態を維持して構成することが好ましい。さらに、吸収体である組成物は、その他の組成物がどのように構成されていようと、単独で粒子を構成している状況が好ましい。

#### 【0016】

また、本発明の粉体においては、粉末床溶融結合法でリコーターを用いて粉末ベッド層を構成する場面や、クラッディング法におけるノズルからの粉体噴射をする場面における粉体の流動性が重要である。粉体は、流動性指標として40 [sec / 50g] 以下を満たすような粉体を用いることが好ましい。流動性を確保するためには、粒子は球形であることが好ましい。ただし、上記流動性指標を満たせば、球形であることは必須ではない。

10

#### 【0017】

さらに、吸収体を構成する組成物の粒子の粒径（粒径とは、単一粒子のものではなく同一組成を成している粒子群の中央値とする）が、吸収体でない組成物の粒子の粒径の1/5以下であることが好ましい。よって、吸収体を構成する粒子の粒径が1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましいから、吸収体以外の組成物の粒径は5  $\mu\text{m}$  以上で上記条件を満たすことが重要である。

#### 【0018】

また、本発明の粉体は、樹脂バインダーを含有していないことが好ましい。樹脂バインダーを含有する場合には、レーザー照射で爆発的に焼失する過程が発生する場合があり、造形領域に空孔等を内在させる原因となる可能性があるためである。さらに、炭素が含有されていると酸素と結合し気体となる上に、炭素成分が占めていた体積が空孔となるおそれがあるため、少ないことが好ましい。従って、炭素の含有は、粉体を構成する複数の組成物の金属元素に対してモル比で1000 ppm以下であることが好ましい。

20

また、炭素が含有されているとレーザー照射により酸化し、ガス化して造形に悪影響を与えるため、本発明の吸収体のようにレーザー照射により異なる組成物への変化を伴い造形物中に取り込まれることが好ましい。

#### 【0019】

ここまで吸収体と組成物と粒子について記述してきたが、本発明におけるセラミックス造形用粉体は結晶や非晶質状態であるか、それらの混合物であるかなどを一切問わない。また、粉体と造形物の間で組成が完全に一致する必要もなく、特に酸化状態や窒化状態などの違いがあってもよい。したがって、造形プロセス中の雰囲気を制御することも好ましく、大気雰囲気状態のみならず、窒素やその他希ガス雰囲気という不活性状態や、一部水素含有や減圧等で還元しやすい状態、さらに酸素雰囲気とすることも好ましい。このような雰囲気制御によって、原料の粉体として一部金属状態の組成物を含むことも排除しない。

30

#### 【0020】

本発明はセラミックス造形用粉体であるが、造形物が100%結晶からなるセラミックスで構成されている状態に限定するものではなく、所望の物性値が得られる場合には、造形物の一部または過半にアモルファス状態の領域や、還元され金属状態に近い領域等が形成されていてもよい。

40

#### 【0021】

##### (吸収体)

本発明に好適な吸収体は、レーザー光を吸収して、その熱量によってレーザー光の照射部位における粉体を焼結または溶融させることで凝固体に転化させ、自身も造形物中に残る。その際、吸収体の一部は、前記レーザー光に対する吸収能が相対的に低い他の組成物へ変化し、造形物中に取り込まれる。そのため、前記凝固体に転化した領域は、レーザー光に対する吸収が、レーザー光の照射前の粉体時より低いものとなっている。

#### 【0022】

本発明の吸収体の作用と効果について詳述する。

第一の作用効果は、吸収体として製造時に使用するレーザー光を効率よく吸収し、自身

50

が高温化することによって、レーザー光の焦点サイズ相当の領域内に存在する他の組成物にも波及し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（レーザー光を照射した領域）と非プロセス領域（レーザー光を照射していない領域）の界面部の明瞭化を図れ、造形精度が向上する。

【0023】

第二の作用効果は、レーザー光を照射して造形プロセスが完了した領域は低吸収化しているため、まさにプロセスを実行しようとする部分の層内で隣接する領域や下層の領域が、再度レーザー光を吸収して変質するのを抑えることができる。また、造形が済んでいる隣接する領域や下層の領域への影響が抑えられるため、レーザー照射条件などのプロセスマージンを広く取れ、照射条件の変動による造形精度への悪影響も低減できる。

10

【0024】

本発明のセラミックス造形用粉体を用いてレーザー光の選択照射により造形を行った場合、上述した第一の作用効果、第二の作用効果により高い精度の造形が実現できる。

【0025】

このような状況を概念図である図3を参照して説明する。横軸は、レーザー照射時間、縦軸は、レーザー照射領域の温度である。図3中のラインA、Bにおいて、ラインAは吸収体を含まない粉体の特性を示す。ラインAでは、レーザー照射により温度上昇が始まり、線形的に融点を超えて溶解し、破線で示した造形温度に至る。一方、ラインBは本発明の吸収体を含む粉体の特性を示す。ラインBでは、レーザー照射により吸収体の光吸収効果で急激な温度上昇が始まり、溶解する手前から吸収体としての効果が低下し、吸収体を含まない場合のラインAと類似の温度上昇速度となる。

20

【0026】

ラインAの特性を示す粉体では加熱効率が悪く、レーザー光が照射された領域内に溶融して凝固した部分と粉体との境目に幅の広い低密度の焼結部が生じ、隣接する粉体部にまで幅広く影響をもたらし、空間的な造形精度が得られない。

【0027】

一方、ラインBの特性を示す粉体では加熱効率が良く局所加熱が実現できている。そのため、レーザー照射領域を形成すると、隣接領域との温度差が十分に確保できているため、溶融して凝固した部分と粉体との境目には幅の狭い焼結部が生じるのみで、良好な造形精度が得られる。さらに、レーザー照射後の造形終了部分は吸収を示さずラインAのような特性を示すことから、プロセス条件が変動して既存の造形領域にレーザー光の影響が及んでも、レーザー光による温度上昇が相対的に小さく、その影響を回避することができる。なお、レーザー照射中の領域と照射済みの領域とは、両領域間での熱伝導による融着で結合されるので、レーザー描画ライン間の境界部の接続や強度は維持される。こうして、本発明のラインBの特性を有する場合には、前述の二つの効果を得ることができる。

30

【0028】

本発明の吸収体としては、レーザー照射により少なくとも一部が相対的に吸収の低い他の組成物に変化するものであれば、制限なく利用できるが、金属酸化物の中から選ばれることが好ましい。何故ならば、金属酸化物の中には、昇温に伴う酸素の離脱により金属元素の価数が変化し、レーザー光に対する吸収の相対的に低い他の金属酸化物への変化（たとえば  $Tb_4O_7$   $Tb_2O_3$ 、 $Tb^{3+}$  が  $GdAlO_3$  の  $Gd$ （ガドリニウム）サイトへの置換等）を生じ易いものが存在するためである。また、セラミックスを構成するほかの組成物との親和性も高く、造形物中に取り込まれることが可能となるためである。

40

【0029】

各種のレーザー波長に対して価数変化が吸収率の変化として機能する金属酸化物は、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $In$ 、 $Sn$ 、 $Bi$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Yb$ から選択される金属の酸化物を用いることが好ましい。造形に用いられる代表的なレーザーである、 $Nd$ ： $YAG$ レーザー（1070 nm）に対しては、 $Tb$ 、 $Pr$ の酸化物の利用が好ましく、その酸化状態は  $Tb_4O_7$  や  $Pr_6O_{11}$  であることがより好ましい。ただし、上記分子式の比率（組

50

成比)の場合に制限されず、所望の吸収効果が得られれば、その他の比率やそれらとの混合状態であっても利用可能である。

#### 【0030】

次に、本発明の吸収体の組成物として最も好ましいテルビウム酸化物を一例に詳細に説明する。テルビウム酸化物は多様な状態をとり、代表的には  $Tb_4O_7$  と言う状態と  $Tb_2O_3$  と言う状態がある。分子式では、 $Tb_4O_7$  という表記であるが、厳密に 4 : 7 であることに限定されない。このとき、 $Tb_4O_7$  は  $Tb^{4+}$  と  $Tb^{3+}$  が半数ずつで構成される物質であるが、 $Tb_2O_3$  では  $Tb^{3+}$  のみから構成される。この  $Tb_4O_7$  の高い赤外吸収率は、Nd:YAG レーザーの 1070 nm 付近で顕著であり、60% を超え 70% に達する場合もある。一方で、 $Tb^{4+}$  が少しずつ減少していくと吸収率は低下していく、 $Tb^{3+}$  のみで構成される  $Tb_2O_3$  状態では 7% 程度となる。よって、 $Tb^{4+}$  の減少により吸収率が低下することが明らかであるので、吸収体が 4 倍のテルビウムを含む酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) は本発明を実現する一つの組成物として好適である。

#### 【0031】

また、吸収率 10% (吸収体単体で計測時) を得るには  $Tb^{4+}$  が  $Tb^{3+}$  と  $Tb^{4+}$  の全量に対して約 10% 存在していればよい。ここで、価数を評価する手法としては、X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) を適用することができる。吸収端の立ち上がりエネルギーが価数毎に異なることから、その比率から評価可能である。その他にも、一般的な評価法である X 線光電分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy または ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) や電子スピン共鳴 (ESR) 等を駆使して評価することができる。

#### 【0032】

なお、金属元素と酸素の比が 2 : 3 の酸化物では、金属元素は価数 3+ で安定化するため、凝固体に転化後は他の組成物 (たとえば、 $Y_2O_3$  や  $Gd_2O_3$ 、その他  $R_2O_3$  (R: 金属元素) ) 中に固溶した状態で存在する。そのため、造形後の凝固体に転化した領域は、大きな吸収を示さない。また、多元素酸化物等においても  $R^{3+}$  が安定である化合物では、R サイトに Tb が置換することで、同様の状態が実現できる。また、 $ZrO_2$  では、固溶して萤石構造が安定化するのに寄与し、このときも価数 3+ となる。このように、本発明の吸収体は造形物を構成する材料としても機能する。

#### 【0033】

また、本発明の効果を得るためには、レーザー光の照射でプロセスを行う前後で吸収率に 1.2 倍以上の差異があることが好ましく、さらには 2 倍以上あることが好ましい。または、プロセスを行う前では 50% 以上、プロセスを行った後では 40% 以下の吸収率であることが好ましい。または、プロセスを行う前では 60% 以上、プロセスを行った後では 20% 以下の吸収率であることが好ましい。吸収体の一例である  $Tb_4O_7$  を組成物として用いれば、この状況の達成に好ましい。なお、この吸収率は、吸収体単体時のものである。

#### 【0034】

吸収体は複数の組成物に含有されていればその効果を得ることができるが、吸収体である組成物は、粉体において 0.5 vol% 以上 53 vol% 以下で含有されていることがより好ましい。ここで、vol% を用いるのは、レーザー光の照射サイズ (焦点サイズ) に対してどの程度のエリアを吸収体が占めるかが重要であるため、粉体を構成する組成物が変わると、mol% 表記では対応できないからである。

#### 【0035】

吸収体の含有量の上記下限値は、レーザー焦点サイズ内にすくなくとも吸収体の粒子が 1 つ以上含まれている必要性から決まっている。上限値は造形物を構成する主たる組成物への影響から決まっている。レーザー焦点サイズが 10 μm である時、レーザーの溶融領域は直径 10 μm の半球状とみなせ、その領域に吸収体の直径 1 μm のものが一粒存在する状態が約 0.5 vol% であるから、吸収体組成の下限値は、0.5 vol% 以上とす

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0036】

また、上限値については、構造用セラミックスとして汎用的な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して、  $\text{Nb}_4\text{O}_7$  を添加すると  $\text{Nb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  が形成される。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスとしての特性を活用し、  $\text{Nb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  との複合系を構成するためには、  $\text{Nb}_4\text{O}_7$  として 53 vol % 以下とする必要があり、この場合  $\text{Nb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  の主相にわずかな  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が粒界に分散している状況が実現されるから、上限値は 53 vol % であることが好ましい。

【0037】

また、吸収体の粒径も重要であり、10  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましく、1  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  以下であることが最も好ましい。ここで、本発明における粒径とは、同一の組成物からなる粒子の粒径分布の中央値の範囲を規定するもので、範囲外の粒径のものが含まれないことを意味するものではない。また、粒径の計測は、単結晶状態の粒に対してだけでなく、多結晶状態や、凝集状態にも適用される。吸収体である組成物は、単体で粒子を構成していても良い。

10

【0038】

吸収体である組成物が単体で粒子を構成する場合は、吸収体が 0.5 vol % 含有され、粒径が 1  $\mu\text{m}$  で、粉体層の重装填密度が真密度の 50 % であるとき、レーザー焦点サイズ 10  $\mu\text{m}$  が加熱する領域（焦点サイズ径からなる半球状の体積）内に、粒子が 1 つ含まれる状態に相当し、吸収体効果が得られる。また、粒径が 10  $\mu\text{m}$  の場合には、レーザー焦点サイズ 100  $\mu\text{m}$  が加熱する領域内に粒子が 1 つ含まれる状態に相当するため、レーザー焦点サイズに合わせた吸収体の粒径選択が重要となる。

20

【0039】

均一性の観点からは、レーザー焦点サイズ内に少なくとも吸収体粒子が 2 つ以上含まれる状態がより好ましい。各々の吸収体の粒子間隔は 100  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、50  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。また、このような状況が実現できるように、レーザー焦点サイズを調整することも好ましい。以上のように、造形精度の観点でレーザー焦点サイズが上限 100  $\mu\text{m}$  であることを想定すると、前記の通り吸収体の粒径は、1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。ただし、所望の造形精度に合わせて、レーザー焦点サイズは、100  $\mu\text{m}$  以上であっても良い。

【0040】

30

一方で、粉体の流動性確保の観点からは、造形物の母材であり、吸収体ではない組成物の粒子の粒径分布の中央値と形状は 5  $\mu\text{m}$  以上の球形であることが望ましい。また、吸収体の粒径は 1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下の範囲であるが、出来る限り細かい粒径であることが好ましい。その理由は、粉体中の吸収体の分散性や、高充填密度の観点からである。また、本発明においては、吸収体の粒径は、吸収体以外の組成物の粒径の 1/5 以下であることが好ましい。

【0041】

（吸収体以外の組成物）

吸収体以外の組成物は、セラミックス構造体としての主成分をなす組成物があげられる。このような組成物は、最終造形物における強度等の特性に大きく寄与するため、適宜用途に対応した選択がなされるべきである。従って、製造時に使用されるレーザー光の波長に対する吸収体を決めるこにより、相対的に吸収効果が低い金属酸化物から、一つ以上の主成分である組成物を選択することが好ましく、それらの化合物や混合物を選択することも好ましい。特に、汎用的な構造用セラミックスとしては、酸化アルミニウムや酸化ジルコニア（安定化・準安定化）を使用することができる。さらに、酸化シリコン、窒化シリコン、窒化アルミニウムを使用することもできる。なお、窒化シリコンはレーザーの吸収効果を示すが、吸収率がプロセスの前後で変化しないため、本発明の吸収体としては機能しない。さらに、コージライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）、ジルコン（ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、酸化イットリウム、チタン酸アルミニウム等のセラミックス材料も選択することもできる。また、上記の各材料の

40

50

混合物であっても良い。

【 0 0 4 2 】

また、上記主成分たる組成物は更に粒径が 5  $\mu\text{m}$  未満の小径酸化シリコン粒子を含んでいてもよい。この酸化シリコン粒子の機能について以下に詳述する。

【 0 0 4 3 】

セラミックス造形用粉体にレーザー光を照射すると、照射部分にある吸収体がエネルギーを吸収し、発熱する。小径酸化シリコンは、粒径が 5  $\mu\text{m}$  未満と小さく、溶融しやすいため、吸収体の熱が、まず吸収体の周辺に存在する小径酸化シリコン粒子を溶融する。そして、溶融した小径酸化シリコン粒子が他の相対的に粒径の大きな粒子に熱を伝え、その粒子が溶融する。レーザー光の照射領域で溶融した小径酸化シリコン粒子は軟化して変形し、他の相対的に粒径の大きな粒子と広い面積で接触して粒子の表面に効率よく熱を伝える。これにより、小径酸化シリコン粒子を含まない場合と比べて他の相対的に粒径の大きな粒子に、より均等に熱を伝えることができる。その結果、溶融時のセラミックス造形用粉体内の温度分布が小さくなり、凝固時の冷却速度が場所によって均等になる。そのため、熱応力が低減して凝固時のマイクロクラックの発生が抑制され、マイクロクラックの少ないセラミックス造形物が得られる。また、別の効果として、凝固時に酸化シリコン成分が、粉体に含有される、または主成分たる他の組成物との間で化合物を形成する場合には、熱伝導率が相対的に低くなり、凝固時の急冷が緩和され、マイクロクラックの発生が抑制される。マイクロクラックの少ないセラミックス造形物は、機械的強度が高く、吸水率が低いため、真空装置部品のように強度が必要で低い吸水率を要求される部材への適用が可能となる。

10

【 0 0 4 4 】

前述したように、小径酸化シリコン粒子の粒径は他の組成物からなる粒子の粒径より小さく、径が 5  $\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。粉体が複数種の粒子で構成される場合は、小径酸化シリコン粒子の粒径が複数種のそれぞれの粒子の粒径より小さいことが好ましい。何故ならば、粒径が小さいことにより、吸収体と共に溶融を先導しやすく、かつ軟化した小径酸化シリコン粒子が他の粒子よりも均等に分布するため、溶融時のセラミックス造形用粉体内の温度分布をさらに小さくすることができるためである。小径酸化シリコン粒子は、流動性の観点から球形であることが好ましいが、不定形、板状、針状等の異方性のある形状であっても良い。小径酸化シリコン粒子は狭い粒度分布を有することができる。粒度が揃っていることで、セラミックス造形用粉体中に均質に分散し、軟化した際に他の組成物からなる粒子の表面により均質に分布できるからである。

20

【 0 0 4 5 】

セラミックス造形用粉体に含まれる小径酸化シリコン粒子の質量は、吸収体の粒子の質量に対して 0.04% 以上 5.0% 以下であることが好ましい。0.04% 以上の SiO<sub>2</sub> 粒子が含まれることにより吸水率を 1.0% 以下にできるので望ましい。

30

【 0 0 4 6 】

また、小径酸化シリコン粒子の質量が、吸収体の粒子の質量に対して 5.0% 以下であると、主成分たる組成物等の粒子間に存在する小径酸化シリコン粒子のほぼすべてが溶融する。セラミックス造形物の機械的強度を低下させる恐れのある溶け残りが発生しないため、より望ましい。また、小径酸化シリコン粒子は、レーザー光の照射によって溶融して熱媒体の役割を果たした後、その一部はガラスとなってセラミックス造形物の表面および内部に分布する。セラミックス造形用粉体が凝固する際に粉体中に多量の小径酸化シリコン粒子が含まれていると、セラミックス造形物中に小径酸化シリコン粒子由来のガラス領域が多数形成され、セラミックス造形物の機械的強度を低下させる可能性がある。したがって、小径酸化シリコン粒子の質量は、主成分である組成物からなる粒子の質量に対して 1.0% 以下であることがより好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

本発明の粉体は複数の組成物からなり、少なくとも吸収体で 1 成分と、セラミックス構造体を成す主成分としての酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化シリコンの少なく

50

ともいざれか 1 成分を含むことが好ましい。酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化シリコンは、吸収体よりも低い吸収能に留まっているので好ましく、また多くの材料系と共に晶系を構成し、その微細構造の発現により高強度を維持し、低融点化の効果を得ることができる。例えば、酸化アルミニウムにおいては、吸収体である  $Tb_4O_7$  との 2 種類の混合である場合には、造形時に  $Tb_4O_7$  から変化を伴って  $Tb_3Al_5O_{12}$  や  $TbAl_1O_3$  に関連した組成物が発生する。一方で、酸化ジルコニアでは、 $Tb^{3+}$  の状態で酸化ジルコニアを正方晶に安定化する役割を担う状況となる。また、酸化アルミニウムと酸化ジルコニアが同時に組成物として含まれ、吸収体と合わせて 3 成分で構成されることも好ましい。共晶組成のみならず、 $Al_2O_3 : ZrO_2 = 85 : 15$  wt% や、70 : 30 wt% なども選択することが可能である。また、酸化シリコンは、非晶質・結晶質問わず造形物として構成されることが好ましい。さらに、酸化シリコンは、吸収体との 2 種の組成物のみならず、酸化ジルコニア、酸化アルミニウム等を含み、3 成分、4 成分で構成されることも好ましい。さらに、酸化シリコン含有の造形物には、ジルコンや、ムライト、吸収体とのシリケート等が含まれていても良い。

#### 【0048】

本発明では制限するものではないが、複数の組成物は共晶組成を成す関係で含有されていることが好ましい。共晶組成とは、共晶状態図で示される共晶点における組成であるが、本発明のレーザー光を用いる造形プロセスは、非常に高速に加熱・冷却状態が繰り返されるため、平衡状態からは著しく掛け離れている。そのため、共晶組成を共晶組織が形成される組成範囲と定義したほうが好ましく、共晶状態図で言うところの共晶組成から  $\pm 1$  0 mol % の範囲までは許容される。

#### 【0049】

次に、好ましくは、吸収体ではない希土類酸化物が少なくとも 1 つ以上含まれる。希土類酸化物の金属元素としては、Sc、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選択されることが好ましい。この場合には、組成によつては  $R_2O_3$  (場合によって  $RO_2$ ) に対して、 $RA1O_3$  や  $R_3Al_5O_{12}$  等が形成されてもよく、組成物同士で新たな組成物を形成することができる場合は、その組成物を用いることも好ましい。場合によっては、組成物は、共晶組成であることも好ましい。また、 $Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  からなる材料系も適用可能である。

#### 【0050】

##### (本発明のセラミックス造形用粉体の使用)

本発明のセラミックス造形用粉体は、レーザー光の照射による造形物の製造プロセス(製造方法)において使用される。その製造プロセスは、(i) 上述した本発明のセラミックス造形用粉体をレーザー光の照射部に配置する工程、(ii) 前記セラミックス造形用粉体に 3 次元造形データに基づきレーザー光を照射することにより、前記セラミックス造形用粉体を焼結または溶融させた後に凝固させる工程、および(iii) 前記工程(i)と(ii)を繰り返して造形物を形成する工程、を有する。

#### 【0051】

本発明での焼結または溶融して凝固という文言は、粉体が一切溶融していない場合を焼結、粉体の溶け残りがない場合を溶融といつて一般的なものではない。昨今液相焼結という言葉もあり、各々の言葉の領域が不明瞭化している。したがって、粉体間を結合させていく程度の焼結から、粉体を取り囲むように溶解物が存在している液相焼結、さらに一部溶け残りの粉体が存在している溶解も解釈上は排除しない。

#### 【0052】

また、本発明の製造プロセスにおいては、必要であれば、造形物を形成する工程の後、熱処理を行うことも好ましい。この場合、加熱手段に制限はなく、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、赤外線ランプ方式、レーザー方式、電子線方式など目的に応じて選択、利用することが可能である。熱処理は、造形物の緻密さや強度の向上などを目的として、造形物の結晶粒径の調整にも適している。また、熱処理に際し釉薬として、有機材料、無機材料問わず含浸、塗布などを行うことも好ましい。

## 【0053】

上記本発明の使用方法において、前記工程(ⅰ)と(ⅰⅰ)は、本発明の粉体を敷き均した後にレーザー光を照射することで行われてもよい。また、前記工程(ⅰ)と(ⅰⅰ)が、本発明の粉体を所定の箇所に噴出させ、レーザー光を前記所定の箇所に照射することで行われてもよい。

## 【0054】

具体的には、レーザー光の照射部で逐次焼結または溶融して凝固させることを繰り返し、造形物を得るという手法は、いわゆる粉末床溶融結合法や、クラッディング方式が該当する。使用するレーザー光の波長には制限はないが、レンズやファイバーにおいて $10\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ mm}$ など所望の焦点サイズに調整したものを用いることが好ましい。焦点サイズは、造形精度に影響するパラメータの一つであり、 $0.1\text{ mm}$ の造形精度を満たすためには、状況によるが、線幅が同程度であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の焦点サイズであることが好ましい。なお、レーザー光の照射は連続であるかパルス状であるかは問わない。一例としては、Nd:YAGレーザーであり、波長は $1070\text{ nm}$ 付近である。

10

## 【0055】

粉末床溶融結合法について、図1を参照して説明する。この方式に使用する装置は、粉体升11、造形ステージ部12、リコーター部13、スキャナ部14、レーザー光源15等を備えている。動作としては、粉体升11と造形ステージ部12が適宜上下しながらリコーター部13で粉体を操作し、想定している造形物よりも広い領域に粉体を薄く敷き均す。さらに造形物の一断面形状を、レーザー光源15から発生したレーザー光とスキャナ部14により粉体層に直接描画を施す。描画された領域は焼結または溶融して凝固が生じ、この繰り返しで造形物の断面が積層され最終造形物が形成される。

20

## 【0056】

クラッディング方式について、図2を用いて説明する。クラッディングノズル21にある複数の粉体供給孔22から粉体を噴出させ、それら粉体が焦点を結ぶ領域にレーザー光23を照射して、所望の場所に造形物を逐次形成していく手法であり、曲面等への造形も可能な点が特徴となる。

20

## 【0057】

上述したような本発明の製造プロセスにより、安定化した造形が可能で、かつ、造形精度が確保された三次元造形物を得ることができる。

30

## 【実施例】

## 【0058】

## 【実施例1】

本実施例は、本発明の吸収体を含有することによる造形精度の向上に関する。造形精度に関する違いを明確にするために、厚み $1.5\text{ mm}$ の粉体ベッドをレーザー光の照射により溶融して凝固させ、そのレーザー光の照射部と未照射部境界の状態観察を行った。サンプル1として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉、 $\text{Nb}_4\text{O}_7$ 粉の混合粉（組成比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3:64.40\text{ vol\%}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:32.73\text{ vol\%}$ 、 $\text{Nb}_4\text{O}_7:2.87\text{ vol\%}$ ）を $1.5\text{ mm}$ 厚の粉体ベッドとして構成し、Nd:YAGレーザー（ $1070\text{ nm}$ ）焦点径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、レーザーパワー $30\text{ W}$ で、レーザー光の照射速度 $100\text{ mm/sec}$ 、 $250\text{ mm/sec}$ の2種類の速度で、 $10\text{ mm}$ 長さのラインを $50\text{ }\mu\text{m}$ ピッチで $40$ ライン照射した。

40

## 【0059】

また、比較サンプル1として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉のみを、比較サンプル2として（ $\text{GdNb}$ ） $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 共晶体からなる単一の粉碎粉（共晶体を構成するための原料組成比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3:64.40\text{ vol\%}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:32.73\text{ vol\%}$ 、 $\text{Nb}_4\text{O}_7:2.87\text{ vol\%}$ ）を使用し、サンプル1と同様にしてレーザー光を照射した。

## 【0060】

ここで採用した吸収体の一例 $\text{Nb}_4\text{O}_7$ は、 $\text{Nb}^{3+}$ のみならず $\text{Nb}^{4+}$ も含んでいる状態にある。また、体積組成算出には、真密度として $\text{Al}_2\text{O}_3:3.96\text{ [g/cm}^3\text{]}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:5.35\text{ [g/cm}^3\text{]}$ 、 $\text{Nb}_4\text{O}_7:4.50\text{ [g/cm}^3\text{]}$ を用いた。

50

$\text{d}_2\text{O}_3$  : 7.40 [g/cm<sup>3</sup>]、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  : 7.60 [g/cm<sup>3</sup>]を用いた。この真密度が多少異なる値であったとしても、本発明の本質には影響しない。

#### 【0061】

比較サンプル1は吸収体を含まず、比較サンプル2はTbがGd<sub>1</sub>O<sub>3</sub>のGd<sup>3+</sup>サイトに置換される形で存在しており、Tb<sup>4+</sup>はほとんど存在せず吸収効果が消失している状態にある。これら吸収体効果のない二つの比較サンプルでは250mm/secのレーザー光の照射条件ではほぼ粉体状態のままであり、100mm/secで溶解、その後に凝固した組織が明瞭に得られた。しかしながら、吸収効果がないため、加熱状態の面内不均一が大きく、凝固体としても2次元面の造形物が得られず、局所的に溶融して凝固した粒が転がっている状態となった。

10

#### 【0062】

一方で、サンプル1では250mm/secから十分な溶解を示し、2次元造形物が面状に形成されていることが確認できた。また、照射部の造形物はTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>がGd<sub>1</sub>O<sub>3</sub>のGdサイトにTb<sup>3+</sup>として取り込まれていることが紫外線励起の蛍光観察から確認され、比較サンプル2と同様の吸収効果が低い状態に達していた。吸収体の価数状態からサンプル1では、吸収率60%以上の状態で粉体に混合され、レーザー光の照射後は蛍光観察から4価がほとんど存在しないことから30%以下の吸収率となった。また、比較サンプル2では、蛍光観察から造形前の粉体状態から吸収率が30%以下であり、レーザー光の照射後にも変化はなく、30%以下であった。

#### 【0063】

20

図4は、レーザー光の照射領域42と未照射領域41の境界の顕微鏡写真から幅3.83mmで画像を切り出し、境界部の輪郭の振れ幅を算出した結果を示す。比較サンプル1は391μm幅、比較サンプル2は273μm幅、サンプル1は85μm幅であった。また、サンプル1の造形後の領域と比較サンプル2の粉体は吸収体の効果の点で同等の状態であるから、サンプル1では、吸収体が機能している粉体領域に対して250mm/secで造形でき、造形後の領域は250mm/secではほとんど作用しないことが明らかになった。

#### 【0064】

以上の結果から、本発明のサンプルは、比較サンプルに対して造形精度に優れ、プロセス完了した領域を再度乱すことなく、造形物を得ることができることが分かった。また、吸収体の一例である金属酸化物のTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>は価数に4+を含むが、造形後の領域では3+への価数減少によって吸収特性が変化していた。レーザー光の照射条件は、周囲環境、材料構成、粉体層の厚み等々により変化させるものであるため、本実施例に記述の値のみに制限されることはない。

30

#### 【0065】

##### [実施例2]

本実施例は、吸収体の一候補であるTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の添加効果に関する。Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>は1070nm近傍で吸収率として60%以上の値を有し、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のTb<sup>3+</sup>状態のみとなると30%以下の吸収率となる。実施例1では、サンプル1として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉の混合粉（組成比は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 64.40vol%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 32.73vol%、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : 2.87vol%）を用いたが、これに追加してサンプル2、3、4、5、および比較サンプル3を下記表1のように調合した。このとき、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉体の粒径は約2μmのものを用いた。

40

#### 【0066】

これらの粉体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基材上に厚み約20μmに敷き均してから、Nd:YAGレーザーで照射を行った。条件は、焦点サイズ20μm、10W、50mm/sec、4.5mm長さのラインを50μmピッチで12本であった。

#### 【0067】

50

## 【表1】

表1

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [vol%]	境界部の幅 [μm]	効果
サンプル1	64.4	32.74	2.87	8.8	◎
サンプル2	64.4	28.41	7.19	12.6	◎
サンプル3	64.4	34.92	0.68	23.9	◎
サンプル4	64.39	35.54	0.07	55.3	○
サンプル5	64.43	35.55	0.014	57.8	○
比較サンプル3	64.39	35.61	0	61.6	×

10

## 【0068】

各サンプルに対して、レーザー光の照射領域と未照射領域の境界部の幅を幅2mmの範囲で観察した。結果を表1に示す。表中には各組成物の配合量(vol%)と境界部の幅(μm)と、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>添加の効果を、優、良、不可×として表す。なお、境界部の幅(揺れ幅)は造形物側面の表面粗さと実質等価な指標であり、幅が大きくなるほど製造された造形物の表面が荒れることになる。金属粉末を用いて製造された造形物の標準的な表面粗さは十数μm程度と言われている。そのため、それと同等の場合をと評価している。他の実施例においても同様の基準で評価する。

20

## 【0069】

吸収体を含まない比較サンプル3では境界部に溶解物の粒状のものが多数発生しており、境界部の幅が一番広かった。一方で、吸収体を添加(サンプル1~5)することにより境界部の幅が狭くなることが判明した。即ち、本発明の吸収体を含むことにより効果が得られていることが分かる。特に、サンプル1~3ではより幅が狭くなっていることが確認された。したがって、本発明の吸収体の一例であるTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を添加すると、表1に示した判定結果が得られ、無添加の場合に対して幅広い組成範囲で造形精度が向上するという効果が得られることが判明した。

## 【0070】

30

## 【実施例3】

本実施例は、吸収体の一候補であるPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(酸化プラセオジム)の添加効果に関する。Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、またそれに近い価数状態のときには1070nm近傍で吸収率として80%以上の値を有し、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のPr<sup>3+</sup>状態が多いときには50%以下の吸収率となる。サンプル6として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>粉の混合粉(組成比は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:63.85vol%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:33.29vol%、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>:2.86vol%)を用いた。このとき、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>粉体の粒径は約2μmのものを用いた。体積組成算出には、真密度としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.96[g/cm<sup>3</sup>]、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.40[g/cm<sup>3</sup>]、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>:7.20[g/cm<sup>3</sup>]を用いた。この真密度が多少異なる値であったとしても、本発明の本質には影響しない。

40

## 【0071】

実施例2同様に、これらの粉体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基材上に厚み約20μmに敷き均してから、Nd:YAGレーザーで照射を行った。条件は、焦点サイズ20μm、10W、50mm/s/sec、4.5mm長さのラインを50μmピッチで12本であった。

## 【0072】

## 【表2】

表2

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> [vol%]	境界部の幅 [μm]	効果
サンプル6	63.85	33.29	2.86	42.7	○

50

## 【0073】

レーザー光の照射領域と未照射領域の境界部の幅を幅2mmの範囲で観察した。結果を表2に示す。表2に示すように、各組成物の配合量( vol %)は上記のとおりであり、境界部の幅は42.7μm、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>添加の効果は、良であった。

## 【0074】

実施例2の比較サンプル3に比べ、境界部の幅が狭いことが示され、本発明の吸収体の一例であるPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を添加すると、表2に示した判定結果が得られ、無添加の場合に対して造形精度が向上するという効果が得られることが判明した。

## 【0075】

## [実施例4]

10

本実施例は、吸収体以外の組成物に対する吸収体の効果に関する。検討した組成物を表3に示す。体積組成算出には、真密度としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.96[g/cm<sup>3</sup>]、ZrO<sub>2</sub>:5.68、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5.01[g/cm<sup>3</sup>]、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:7.60[g/cm<sup>3</sup>]を用いた。この真密度が多少異なる値であったとしても、本発明の本質には影響しない。

これらの組成物を含む粉体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基材上に厚み約20μmに敷き均してから、レーザー光の照射を行った。条件は、焦点サイズ100μm、30W、長さ4.5mmのラインを50μmピッチで2本を50、100、200、500mm/secのスキャン速度で描画し、溶融状態の比較を行った。

## 【0076】

## 【表3】

20

表3

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	ZrO <sub>2</sub> [vol%]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [vol%]	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [vol%]	到達造形速度 [mm/sec]
比較サンプル4	100				100
サンプル7	97.14			2.86	500
比較サンプル5		100			100
サンプル8	97.14			2.86	500
比較サンプル6	42.19	57.81			200
サンプル9	41.5	55.64		2.86	500
比較サンプル7	66.28		33.72		200
サンプル10	66.11		31.03	2.86	500

30

## 【0077】

比較サンプル4の純粋なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は100mm/secまでライン状に溶融して凝固出来る状態であったが、吸収体を添加したサンプル7では、500mm/secまで可能であった。比較サンプル5の純粋なZrO<sub>2</sub>は100mm/secまでライン状に溶融して凝固出来る状態であったが、吸収体を添加したサンプル8では、500mm/secまで可能であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の共晶組成近傍の比較サンプル6は、200mm/secまでライン状に溶融して凝固できる状態であったが、吸収体を添加したサンプル9では、500mm/secまで可能であった。さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の共晶組成近傍の比較サンプル7は、200mm/secまでライン状に溶融して凝固出来る状態であったが、吸収体を添加したサンプル10では、500mm/secまで可能であった。

40

## 【0078】

以上の結果から、様々な系に対して、吸収体の一例であるTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を添加した結果、より高速スキャンで溶融して凝固させることができることが確認できた。よって、この吸収体は材料系を選ばず、造形物の造形精度の改善に寄与するものである。

## 【0079】

## [実施例5]

50

本実施例は、吸収体を含有させた場合の3D造形性に関する。本実施例で用いる粉体を構成する組成物の各粒径を、表4、5に示す。また、これら組成物の粒子は、吸収体として機能させるTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>以外は球形のものを用いた。

【0080】

【表4】

表4

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
粒径 [μm]	20	30	25	23	28	3	3

10

【0081】

【表5】

表5

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO <sub>2</sub> (85:15wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO <sub>2</sub> (70:30wt%)	2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>
粒径 [μm]	39	109	121

20

【0082】

実施した材料系について、表6、7に体積組成を示す。

【表6】

表6

組成[Vol%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
比較サンプル8	100						
サンプル11	97.15					2.85	
サンプル12		97.15				2.85	
サンプル13	64.40		32.74			2.86	
サンプル14	64.40		34.92			0.68	
サンプル15	66.11			31.03		2.86	
サンプル16	63.85		33.29				2.86
サンプル17	65.64			31.79			2.57
サンプル18	60.29	6.41	30.43			2.87	
サンプル19					97.13	2.87	
サンプル20	4.73				92.41	2.86	
サンプル21		4.50			92.63	2.87	

30

40

【0083】

50

## 【表7】

表7

組成[Vol%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO <sub>2</sub> (85:15wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO <sub>2</sub> (70:30wt%)	2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
サンプル22	97.15			2.85
サンプル23		97.15		2.85
サンプル24			97.14	2.86

10

## 【0084】

体積組成算出には、真密度として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3.96 [g/cm<sup>3</sup>]、ZrO<sub>2</sub> · Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 6.05 [g/cm<sup>3</sup>]、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 7.40 [g/cm<sup>3</sup>]、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5.01 [g/cm<sup>3</sup>]、SiO<sub>2</sub> : 2.20 [g/cm<sup>3</sup>]、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : 7.60 [g/cm<sup>3</sup>]、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> : 7.20 [g/cm<sup>3</sup>]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZrO<sub>2</sub> (85:15wt%) : 4.13 [g/cm<sup>3</sup>]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZrO<sub>2</sub> (70:30wt%) : 4.46 [g/cm<sup>3</sup>]、2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub> : 2.60 [g/cm<sup>3</sup>]を用いた。この真密度が多少異なる値であったとしても、本発明の本質には影響しない。

## 【0085】

本実施例の検討には、造形装置として 3D systems 社の ProX (商品名) シリーズ DMP 100 を用いた。吸収体を含まない比較サンプル 8、吸収体を含む複数の組成物から構成されるサンプル 11 から 24 までを表 8 に示す造形条件にて 6 × 6 × 6 mm の造形物を作製した。その造形性について、次のような判定を行った。形状を為していない：不良 ×、表面や側面に荒れが生じる：やや不良 ○、指定寸法通りの造形物が得られる：良好 。また、すべてにおいて、粉体層の厚みを 20 μm とし、基材はアルミナ板を使用した。粉体層の厚みは、図 1 の造形ステージ部 12 を下降させる値のことであり、レーザー光の照射により粉体層は溶融して厚み方向に縮むため、見かけ上の粉体層の厚みは積層を繰り返すうちに次第に厚みを増し、67 ~ 133 μm の範囲に収束する。したがって、表 4、5 に記載の組成物の平均粒径が、造形時の粉体層 20 μm よりも大きいが、使用上問題とならない。造形可能であった造形物は、KLA Tencor 社製の Alphastep (商品名) を用いて、表面粗さ Ra を計測し、造形精度の確認を行った。造形物の表面よりも側面の方で、相対的に荒れが大きいため、側面で評価を行った。また、算出時のスキャン幅は、1 mm である。

20

## 【0086】

30

40

50

## 【表8】

表8

造形条件	レーザーパワー [W]	レーザー 照射速度 [mm/s]	レーザー 照射ラインピッチ [μm]	造形性	造形物側面粗さ: Ra[μm]
比較サンプル8	50	60	50	×	計測不可
サンプル11	47.5	150	100	○	20.6
サンプル12	45	60	100	○	22.3
サンプル13	30	140	100	◎	15.0
サンプル14	30	110	100	◎	12.0
サンプル15	30	130	100	◎	12.5
サンプル16	30	110	100	◎	12.4
サンプル17	30	80	100	○	22.6
サンプル18	30	130	120	◎	14.3
サンプル19	47.5	60	100	○	25.4
サンプル20	47.5	80	100	○	21.5
サンプル21	47.5	60	100	○	23.8
サンプル22	30	120	100	◎	14.7
サンプル23	30	120	100	◎	16.2
サンプル24	40	100	100	○	20.7

## 【0087】

表8に示すように、本発明の吸収体を含有しない比較サンプル8では、実施例1の比較サンプル1のように、一部溶解するものの、積層造形の結果としては造形物としての形状を維持できなかった。

その他のサンプル11～24は、積層造形物として緻密に形成できており、側面の表面粗さの計測が可能であった。本発明の吸収体により、表面粗さが改善し、特に十数μm程度までに抑制された造形物が得られ、精度よく造形できることを示した。

## 【0088】

## [実施例6]

本実施例は、吸収体以外の組成物が個別粒子である場合と、同一粒子である場合に関する。実施例5のサンプル13とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共晶粉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGdAlO<sub>3</sub>の混合状態)で、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>が混合されたサンプルとの比較、さらに、サンプル15とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共晶粉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の混合状態)で、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>が混合されたサンプルとの比較を行った。

## 【0089】

実施例5と同様に、造形装置として3D systems社のProX(商品名)DM P100を用いた。表11の造形条件において6×6×6mmの造形物を作製した。その造形性について、次のような判定を行った。形状を為していない:不良×、表面や側面に荒れが生じる:やや不良○、指定寸法の通りの造形物が得られる:良好。また、すべてにおいて、粉体層の厚みを20μmとし、基材はアルミナ板を使用した。

## 【0090】

10

20

30

40

50

## 【表9】

表9

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
粒径 [μm]	33	36

## 【0091】

## 【表10】

表10

組成[Vol%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (63:37wt%)	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
サンプル25	97.14		2.86
サンプル26		97.14	2.86

## 【0092】

## 【表11】

表11

造形条件	レーザーパワー [W]	レーザー 照射速度 [mm/s]	レーザー 照射ライン ピッチ [μm]	造形性	造形物 側面粗さ: Ra[μm]
サンプル25	30	100	130	◎	15.4
サンプル26	30	100	130	◎	16.1

## 【0093】

表11に示すように、サンプル25、26のいずれも、良好な造形性の であり、面粗さも十数  $\mu\text{m}$  程度であった。このように、サンプル13に対してサンプル25、サンプル15に対してサンプル26というように、組成物が個々の粒子を構成した粉体を用いた場合と、本実施例のように吸収体以外の組成物が同一粒子内に包含される粉体を用いた場合で、造形性では双方良好であることが確認できた。よって、本発明の吸収体の効果は、吸収体以外の粉体の構成によらないことが示された。

## 【0094】

## [実施例7]

本実施例は、本発明の吸収体を用いた場合のレーザー光の照射条件の変化に対する許容度の一例に関する。実施例5のサンプル13の粉体構成である、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉の混合粉（組成比は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：64.40 vol%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：32.73 vol%、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>：2.87 vol%）を用い、造形装置として3D systems社のProX（商品名）DMP200を用いた。

## 【0095】

レーザー光の照射速度 500 mm/s で、レーザー光の照射ラインピッチ 130  $\mu\text{m}$  で固定し、レーザーパワーを変化させて、造形時のエネルギー密度を増減させた。粉体層の厚みは 25  $\mu\text{m}$  とし、基材はアルミナ板を使用した。表12に示すレーザーパワーにおいて 6 × 6 × 6 mm の造形物を作製し、その造形性について、次のような判定を行った。形状を為していない：不良×、表面や側面に荒れが生じる：やや不良○、指定寸法の通りの造形物が得られる：良好。

## 【0096】

10

20

30

40

50

## 【表12】

表12

レーザーパワー [W]	造形性
65	×
75	○
84	○
95	◎
106	◎
115	◎
120	◎
125	◎
132	◎
134	◎
140	◎
146	○
150	○
154	○
160	×

10

20

30

## 【0097】

レーザーパワーが、65Wの時は溶融がほとんど生じず造形物の形が崩れしており、不良で×であった。75Wと84Wの時は溶解に必要なエネルギーが不足気味であり、造形物の表面が粉っぽくなり、やや不良の○であった。95Wから140Wの範囲では造形物の表面は平坦で、良好の○であった。さらに、146Wから154Wの範囲では、エネルギー投入量が大きく表面がうねり、平坦ではなくなる傾向が表れたため、やや不良の○であった。160Wでは、エネルギー投入量が大き過ぎて造形物の形が崩れしており、不良で×であった。

## 【0098】

以上から、少なくとも75W～154Wの範囲では、約2.0倍のエネルギー密度の増加まで許容して、安定に造形できることが確認できた。これは、本発明の粉体が粉体時のみ吸収能を有し、造形物に取り込まれた後には低吸収率でレーザー光の照射の影響を受け難いためレーザー光のパワーが変動しても造形に影響を与えていくことを反映している。

## 【0099】

## [実施例8]

本実施例はSiO<sub>2</sub>粒子を添加した例である。本実施例のセラミックス造形用粉体を、以下の手順で製造した。主成分としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉（純度99.99%以上、粒径20μm）とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉（純度99.99%以上、粒径20μm）を質量比で1:1となるように混合したものを使用した。吸収体としては、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉（純度99.9%以上、粒径4μm）を使用した。SiO<sub>2</sub>粒子は、純度99.9%以上、粒径4μmのものを使用した。

主成分を成す粒子と吸収体を成す粒子とSiO<sub>2</sub>粒子が質量比で96.4:3.5:0.14となるように各粉末を秤量した。秤量粉末を乾式ボールミルで30分間混合して混合粉末（セラミックス造形用粉体）を得た（サンプル27）。

## 【0100】

上記セラミックス造形用粉体を希硫酸で加温溶解し、ICP発光分光分析法で組成分析

40

50

を実施した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>およびSiO<sub>2</sub>の質量比は、48.2 : 48.2 : 3.5 : 0.14で、仕込み組成比と同じであった。それ以外の成分の含有量はセラミックス造形用粉体に対して、0.2質量%未満であった。分析により得られた組成比から、サンプル27のセラミックス造形用粉体に含まれる吸収体以外の組成物（セラミックス構造体を成す主成分）からなる粒子の質量に対するSiO<sub>2</sub>粒子の質量 [%]、即ち、 $= \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$  を算出したところ、 $= 0.146$  [%] となった。吸収体を成す組成物からなる粒子の質量に対するSiO<sub>2</sub>粒子の質量 [%]、即ち、 $= \text{SiO}_2 / (\text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Pr}_6\text{O}_{11})$  を算出したところ、 $= 4.03$  [%] となった。主成分を成す粒子と吸収体を成す粒子の質量 [%]、即ち、 $= (\text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$  を算出したところ、 $= 3.61$  [%] となった。セラミックス造形用粉体の一部をSEM-EDX（走査電子顕微鏡 エネルギー分散型X線分光法）により分析したところ、数μmの粒径のSiO<sub>2</sub>粒子が粉体内に分散している様子を確認できた。  
10

#### 【0101】

##### [実施例9～25]

原料種と配合比を表13に従って変化させたこと以外は、実施例8と同様にして実施例9～25としてサンプル28～44のセラミックス造形用粉体を製造した。酸化ジルコニアムとしては、ZrO<sub>2</sub>粉（純度99.9%以上、粒径15μm）を使用した。酸化プラセオジムとしては、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>粉（純度99.9%以上、粒径4μm）を用いた。実施例8と同様にしてサンプル28～44のセラミックス造形用粉体の組成を分析したところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>およびSiO<sub>2</sub>の質量比は、仕込み組成比と同じであった。それ以外の成分の含有量はセラミックス造形用粉体に対して、0.5質量%未満であった。分析により得られた組成比から、実施例8と同様にして、 $\text{SiO}_2$ および $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ を算出し、結果を表14にまとめた。作製したセラミックス造形用粉体の一部をSEM-EDXにより分析したところ、数μmの粒径のSiO<sub>2</sub>粒子が粉体内に分散している様子を確認できた。  
20

#### 【0102】

##### [比較例]

表13に示した配合比に従って、実施例8と同様にして比較用のセラミックス造形用粉体を製造した。ただし、本比較例においては、SiO<sub>2</sub>粒子を使用せず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および吸収体をなす粒子であるTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>のみで比較用のセラミックス造形用粉体を構成した。実施例8と同様にして比較例のセラミックス造形用粉体の組成を分析したところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の質量比は、仕込み組成比と同じであった。SiO<sub>2</sub>は比較用のセラミックス造形用粉体に対して50ppm未満であった。それ以外の成分の含有量はセラミックス造形用粉体に対して、0.2質量%未満であった。  
30

#### 【0103】

## 【表13】

表13

	吸収体以外の組成物(主成分)からなる粒子			吸収体である粒子		SiO <sub>2</sub> 粒子
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [質量%]	ZrO <sub>2</sub> [質量%]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [質量%]	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [質量%]	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> [質量%]	SiO <sub>2</sub> [質量%]
サンプル27	48.2	-	48.2	3.5	-	0.140
サンプル28	41.3	-	41.3	16.5	-	0.826
サンプル29	40.1	-	40.1	19.0	-	0.802
サンプル30	47.3	-	47.3	5.4	-	0.062
サンプル31	42.4	-	42.4	15.2	-	0.006
サンプル32	44.9	-	44.9	10.2	-	0.026
サンプル33	43.8	-	43.8	12.2	-	0.080
サンプル34	47.4	-	47.4	4.9	-	0.243
サンプル35	43.0	-	43.0	13.4	-	0.538
サンプル36	48.7	-	48.7	2.5	-	0.067
サンプル37	40.0	-	40.0	19.5	-	0.410
サンプル38	47.4	-	47.4	5.0	-	0.101
サンプル39	49.2	-	49.2	1.5	-	0.069
サンプル40	47.4	-	47.4	4.9	-	0.286
サンプル41	41.5	-	41.5	16.1	-	0.908
サンプル42	47.4	47.4	-	5.1	-	0.100
サンプル43	83.2	-	-	16.2	-	0.626
サンプル44	44.6	-	44.6	-	10.7	0.115
比較サンプル9	45.0	-	45.0	10.1	-	-

10

20

30

40

## 【0104】

## 【表14】

表14

	α [%]	β [%]	γ [%]
サンプル27	0.146	4.03	3.61
サンプル28	1.000	5.00	20.00
サンプル29	1.000	4.21	23.75
サンプル30	0.066	1.15	5.71
サンプル31	0.007	0.04	17.86
サンプル32	0.029	0.25	11.40
サンプル33	0.091	0.66	13.94
サンプル34	0.256	4.99	5.12
サンプル35	0.626	4.01	15.62
サンプル36	0.069	2.64	2.62
サンプル37	0.513	2.10	24.38
サンプル38	0.106	2.00	5.32
サンプル39	0.070	4.53	1.55
サンプル40	0.301	5.82	5.18
サンプル41	1.093	5.66	19.33
サンプル42	0.105	1.97	5.35
サンプル43	0.753	3.87	19.48
サンプル44	0.129	1.08	11.96
比較サンプル9	0	0	11.17

## 【0105】

50

実施例 8 ~ 25 および比較例のセラミックス造形用粉体を用いてセラミックス造形物を形成した。

造形物の形成には、50WのNd:YAGレーザー(ビーム径65μm)が搭載されている3D SYSTEMS社のProX(商品名)シリーズ DMP100を用いた。図5に要部の概略を示すように、最初に、アルミナ製の基台130上のレーザー照射部にセラミックス造形用粉体を敷き均し、20μm厚の一層目の粉体層102を形成した。次いで、レーザー源181から30Wのレーザー光180を粉体層に照射し、5mm×42mmの長方形の領域にある粉体を溶融および凝固させた。描画速度は100mm/sから140mm/s、描画ピッチは100μmとした。また、図5(a)に示すように、描画ラインは長方形の辺に対して斜め45度となるようにした。次に、前記溶融および凝固部を覆うように20μm厚の粉体層を新たに敷き均した。図5(b)に示すように、一層目の描画ラインと直交するような形で前記長方形の領域の真上にある粉体層にレーザー光を照射し、5mm×42mmの領域を溶融および凝固させた。このような積層造形工程を繰り返して、3点曲げ強度試験に用いるための底面が5mm×42mmで高さが6mmの角柱状の造形物を形成した。同様の工程を経て、吸水性試験用に底面が22mm角の正方形で高さが12mmの角柱状の造形物も形成した。光学顕微鏡でサンプルサンプル27~44および比較サンプル9の造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸は、サンプル27~39およびサンプル42~44の造形物で30μm以下、サンプル40、サンプル41および比較サンプル9の造形物で40μm以下であった。前記造形物をアルミナ製の基台から切り離し、研磨によって、3点曲げ強度試験用にW40mm×D4mm×H3mmのセラミックス造形物(図6(a))を、吸水率試験用にW20mm×D20mm×H10mmのセラミックス造形物(図6(b))を得た。3点曲げ試験には、インストロン社製の圧縮試験機を用いた。各実施例および比較例1のセラミックス造形物の3点曲げ強度を表15に示す。

#### 【0106】

吸水率は、表面乾燥飽水状態のセラミックス造形物に含まれている全水量の、絶対乾燥状態のセラミックス造形物質量に対する百分率で表す。絶対乾燥状態のセラミックス造形物の質量をw1、表面乾燥飽水状態のセラミックス造形物の質量をw2とすると、吸水率w[%]は、 $w = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100$ により算出できる。

#### 【0107】

まず、80で4時間乾燥させた絶対乾燥状態のセラミックス造形物の質量w1[g]を測定した。次に、セラミックス造形物を煮沸槽の水面下に沈め、30分煮沸したあと、水を加えて室温まで冷却して飽水試料を得た。前記放水試料を水中から取り出し、湿ったガーゼで手早く表面をぬぐって水滴を除去した表面乾燥飽水状態のセラミックス造形物の質量w2[g]を測定した。 $w = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100$ により吸水率w[%]を算出し、表15にまとめた。

#### 【0108】

10

20

30

40

50

## 【表15】

表15

	3点曲げ強度[Mpa]	吸収率[%]
サンプル27	34.4	0.4
サンプル28	28.6	0.5
サンプル29	24.8	0.8
サンプル30	31.9	0.4
サンプル31	30.9	0.9
サンプル32	33.2	0.7
サンプル33	34.4	0.6
サンプル34	27.7	0.7
サンプル35	27.9	0.5
サンプル36	32.0	0.7
サンプル37	24.5	0.6
サンプル38	28.1	0.5
サンプル39	31.5	0.6
サンプル40	23.1	0.6
サンプル41	22.7	0.9
サンプル42	29.0	0.5
サンプル43	26.3	0.4
サンプル44	27.3	0.4
比較サンプル9	16.6	1.2

10

20

30

## 【0109】

実施例8～25のセラミックス造形用粉体により作製したセラミックス造形物は、3点曲げ強度が20 MPa以上の高い3点曲げ強度を有し、吸水率も1.0%以下と小さかった。特に、1.0、0.04～5、20を満たすサンプル27、28、30～36、38、39、42～44のセラミックス造形物は、25 MPa以上の高い3点曲げ強度を有していた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0110】

本発明のセラミック造形用粉体は、粉末床溶融結合法や、クラッディング方式において、吸収体の添加により造形精度の高いセラミック造形物を得ることができ、複雑形状を必要とするセラミックス部品分野において利用可能である。

## 【符号の説明】

## 【0111】

11 粉体升

12 造形ステージ部

13 リコーター部

14 スキャナ部

15、181 レーザー源

21 クラッディングノズル

22 粉体供給孔

23、180 レーザー光

41 未照射領域

42 レーザー光の照射領域

102 粉体層

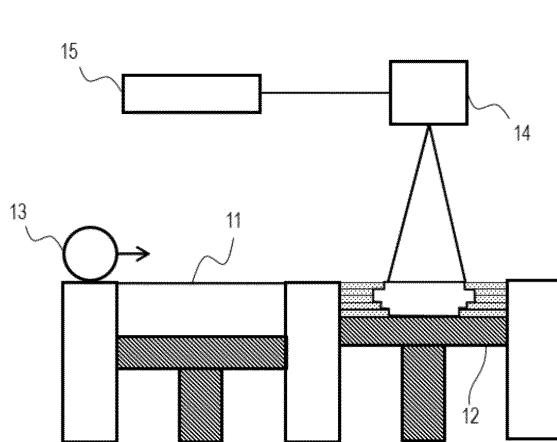
130 基台

40

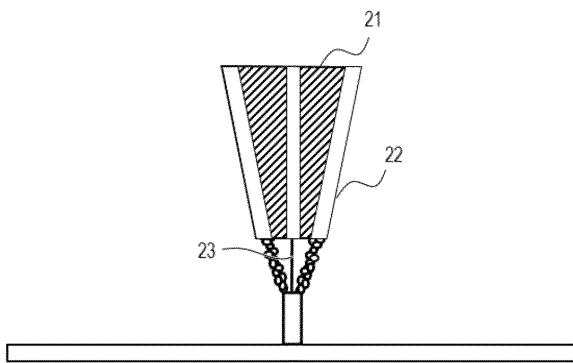
50

## 【図面】

## 【図 1】

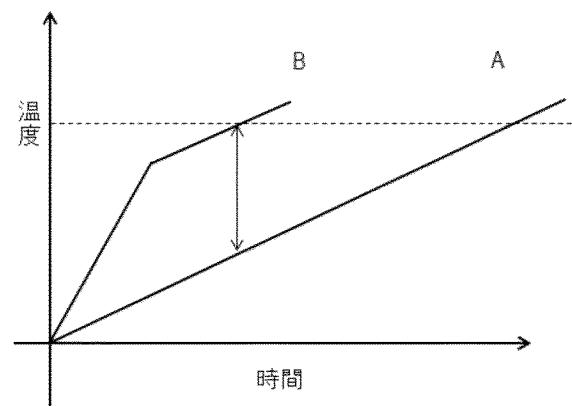


## 【図 2】

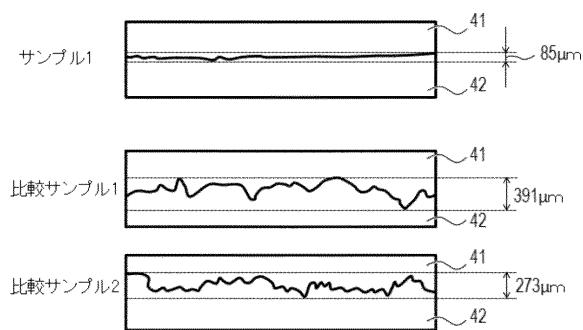


10

## 【図 3】



## 【図 4】



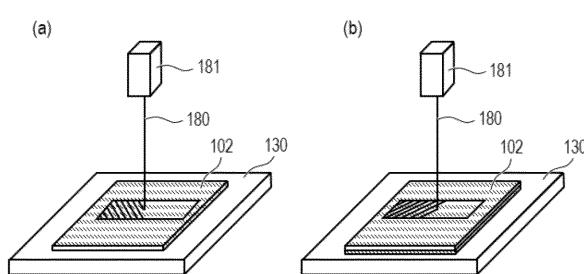
20

30

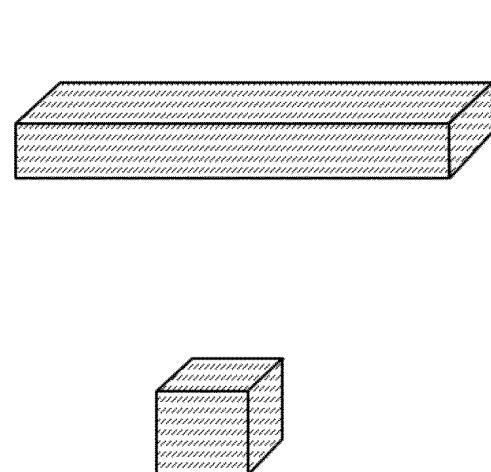
40

50

【図5】



【図6】



10

20

30

40

50

---

**フロントページの続き**

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 斎藤 宏  
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 大橋 良太  
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 久保田 純  
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 上林 彰  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
審査官 小川 武  
(56)参考文献 国際公開第2017/110829 (WO, A1)  
特開2001-123165 (JP, A)  
特表2013-518797 (JP, A)  
特開平10-017396 (JP, A)  
特開昭63-230802 (JP, A)  
特開昭59-102865 (JP, A)  
国際公開第2017/104234 (WO, A1)  
中国特許出願公開第105832563 (CN, A)  
中国特許出願公開第105732092 (CN, A)  
中国特許出願公開第1950192 (CN, A)  
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C04B 35/00 - 35/84  
B28B 1/30  
B33Y 10/00, 70/00  
B29C 64/00, 67/00  
B22F 3/105  
B23K 26/18