(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月29日(29.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/079907 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/632 (2006.01) *C04B 35/486* (2006.01)
B28B 1/30 (2006.01) *C04B 35/50* (2006.01)
C04B 35/111 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01) *C04B 35/653* (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01) *C04B 41/80* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/039560

(22) 国際出願日： 2020年10月21日(21.10.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-193068 2019年10月23日(23.10.2019) JP
特願 2020-174680 2020年10月16日(16.10.2020) JP

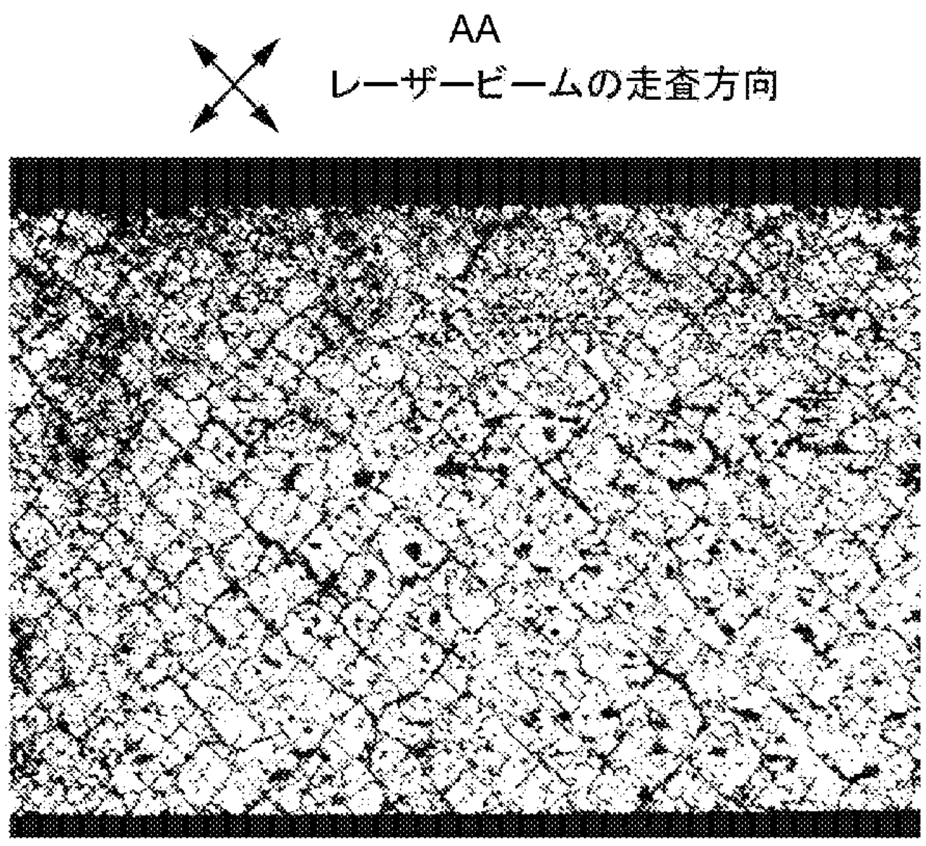
(71) 出願人: キヤノン株式会社 (**CANON KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大志万 香菜子 (**OSHIMA Kanako**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 安居 伸浩(**YASUI Nobuhiro**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 清水 康志(**SHIMIZU Yasushi**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 小谷 佳範(**KOTANI Yoshinori**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 村上 俊介(**MURAKAMI**

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC ARTICLE, METAL-COMPONENT-CONTAINING LIQUID, CERAMIC-ARTICLE MANUFACTURING KIT, AND CERAMIC ARTICLE

(54) 発明の名称： セラミックス物品の製造方法、金属成分含有液、セラミックス物品製造用キットおよびセラミックス物品

[図5]



AA Scanning direction of laser beam

(57) Abstract: This method for manufacturing a ceramic article is characterized by including: (i) a step for obtaining a ceramic molded article by repeating a step for forming a solidified part a prescribed number of times, said solidified part being formed by irradiating a powder mainly composed of a ceramic with an energy beam and sintering or melting and

［続葉有］

WO 2021/079907 A1

Shunsuke); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿 部　琢 磨, 外 (**ABE Takuma** et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

solidifying the powder, and by sequentially joining the solidified parts; (ii) a step for making the ceramic molded article absorb a metal-component-containing liquid that contains inorganic particles containing a metal element; and (iii) a step for heating the ceramic molded article in which the metal-component-containing liquid is absorbed.

(57) 要約：セラミックス物品の製造方法であって、（ｉ）セラミックスを主成分とする粉末にエネルギービーム照射して焼結または溶融および凝固させ、固化部を形成する工程を所定の回数繰り返し、固化部を順次接合させてセラミックス造形物を得る工程と、（ｉｉ）前記セラミックス造形物に、金属元素を含む無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させる工程と、（ｉｉｉ）前記金属成分含有液を吸収させた前記セラミックス造形物を加熱処理する工程と、を有することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ：

セラミックス物品の製造方法、金属成分含有液、セラミックス物品製造用キットおよびセラミックス物品

技術分野

[0001] 本発明は、付加製造技術、中でも粉末床溶融結合方式や指向性エネルギー積層方式を用いて作製されたセラミックス造形物に吸収させるための金属成分含有液、かかる金属成分含有液を用いたセラミックス物品の製造方法、かかる金属成分含有液を含むセラミックス物品製造用キット、およびセラミックス物品に関する。

背景技術

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

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

[0004] また、金属酸化物は熱伝導率が低いため、凝固する際に大きな熱応力が生じ、これにより形成されたクラックが造形物の機械的強度の低下を招いてい

た。

[0005] このような状況下において、特許文献１には造形用レーザー光を照射する前および後に、溶融させる粉末およびの周辺の粉末を溶融しない程度に予熱用レーザー光によって加熱することにより、熱応力の緩和することが記載されている。さらに、Al_2O_3－ZrO_2共融系（共晶系）組成の粉末を用いて融点を下げることで、溶融に必要なエネルギーを低下させて熱応力を緩和するとともに、相分離構造を形成することでクラックの伸展を抑制する技術が開示されている。さらに、ガラス粉末を融解して造形物に浸潤させ、クラックをガラスで埋めることで造形物の機械的強度を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２０１３－５０１７０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１によれば、予熱しながら造形することにより、優れた機械的強度の造形物が得られている。しかし、造形用レーザー光の照射部から拡散した光によって、予熱によってある程度高温となっている照射部近傍の粉末の一部が昇温して溶融してしまう場合がある。そのため、造形用レーザー光を照射していない部分が造形されてしまい、造形用レーザー光の照射部を選択的に溶融して高い造形精度を得るのは困難である。また、予熱なしで造形した後、ガラスを浸潤させた造形物は、Al_2O_3－ZrO_2共晶系組成の粉末を用いても、曲げ強度が５０ＭＰａ未満と低い。

[0008] 本発明は、かかる課題に対処するため、付加製造技術を用いたセラミックス物品の製造において、高い造形精度および形状精度を達成しながら造形物の機械的強度の向上を実現するためのセラミックス物品の製造方法と、かかる製造方法で用いる金属成分含有液と、セラミックス物品製造用キットを提

供するものである。

[0009] また、本発明は、付加製造技術を適用した際の利点ある自由形状を有しうるセラミックス物品であって、優れた造形精度、形状精度および機械的強度を有するセラミックス物品を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第一の観点は、セラミックス物品の製造方法であって、

（ｉ）セラミックスを主成分とする粉末にエネルギービーム照射して焼結または溶融および凝固させ、固化部を形成することによりセラミックス造形物を得る工程と、

（ｉｉ）前記セラミックス造形物に、金属元素を含む無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させる工程と、

（ｉｉｉ）前記金属成分含有液を吸収させた前記セラミックス造形物を加熱処理する工程と、を有することを特徴とする。

[0011] 本発明の第二の観点は、エネルギービームを用いる付加造形法によって造形されたセラミックス造形物のクラック補修に用いられる金属成分含有液であって、前記金属成分含有液は、溶媒と、金属元素を含み平均粒径が３００ｎｍ以下の無機粒子と、を含み、前記金属元素の酸化物は、前記セラミックス造形物に含まれる少なくとも一種類の化合物と共晶になりうることを特徴とする。

[0012] 本発明の第三の観点は、エネルギービームを用いる付加造形法によってセラミックス物品を製造するためのセラミックス物品製造用キットであって、セラミックスを主成分とする粉末と、金属成分含有液と、を含んでおり、前記金属成分含有液は、溶媒と金属元素を含む無機粒子とを含み、前記金属元素の酸化物が、前記粉末から造形されるセラミックス造形物に含まれる化合物と共晶になりうることを特徴とする。

[0013] 本発明の第四の観点は、付加製造技術によって製造されたセラミックス物品であって、付加製造技術によって製造されたセラミックス物品であって、少なくとも一種類の金属元素が共通する３種類の相を含み、前記３種類の相

のうち少なくとも２種類は複合化合物の相であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、付加製造法を用いて、高い精度で、機械的強度に優れたセラミックス物品を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1B]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1C]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1D]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1E]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1F]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1G]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図1H]粉末床溶融結合方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図2A]指向性エネルギー積層方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図2B]指向性エネルギー積層方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図2C]指向性エネルギー積層方式を用いたセラミックス物品の製造工程を模式的に示す図である。

[図3]共晶関係にある場合の成分Ｘと成分Ｙの組成比と、それぞれの組成比に

おける温度と状態との関係を表す相図の例である。

[図4A]本発明の実施例において、ある層にレーザーを走査しながら照射する過程を示す模式的斜視図である。

[図4B]図４Ａの次に造形する層にレーザーを走査しながら照射する過程を示す模式的斜視図である。

[図5]実施例１で得られたセラミックス物品の光学顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明するが、本発明は以下の具体例になんら限定されるものではない。

[0017] 本発明にかかるセラミックス物品の製造方法は、金属成分含有液を用いて、付加製造法によって形成されたセラミックス造形物に対して適切な処理を施すことにより、優れた造形精度、形状精度および機械的強度を有するセラミックス物品を提供できる。具体的には、付加製造法によって形成されたセラミックス造形物が有するクラックに金属成分含有液を吸収させた後に加熱処理を行うことにより、クラック部近傍のみを局所的に溶融させ、クラックを低減ないし消滅せしめる。

[0018] 付加製造技術は、造形対象である造形モデルの三次元形状データに基づいて材料を結合させて物体を形成するプロセスであり、多くの場合、層状に材料を接合する方法が用いられている。付加製造技術を用いることで、従来の型成形法や削り出しなどの除去加工法では作製が困難であった、複雑形状や微細形状を有するセラミックス物品を実現することができる。本発明に係るセラミックス物品の製造方法には、粉末床溶融結合方式または指向性エネルギー積層方式（いわゆるクラッディング方式）の付加製造技術が含まれる。また、本発明の金属成分含有液は粉末床溶融結合方式または指向性エネルギー積層方式の付加製造によって形成された造形物に用いることが好適である。

[0019] まず、金属成分含有液を用いた処理工程を含むセラミックス物品の製造方法について説明した後、前記製造方法によって製造されたセラミックス物品

およびセラミックス物品製造用キットについて説明する。

[0020] ＜セラミックス物品の製造方法＞

本発明のセラミックス物品の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、以下の３つの工程を有することを特徴とする。

（ｉ）セラミックスを主成分とする粉末にエネルギービーム照射して焼結または溶融および凝固させてセラミックス造形物を得る。

（ｉｉ）前記セラミックス造形物に、金属元素を成分とする無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させる。

（ｉｉｉ）前記金属成分含有液を吸収させた前記セラミックス造形物を加熱処理する。

[0021] 以下では、汎用的な構造用セラミックスである酸化アルミニウムを主成分として含む粉末を用いて造形を行う場合を例にとり、各工程を具体的に説明するが、技術思想は、酸化アルミニウムを主成分として含む粉末に限定されるものではない。酸化シリコンを主成分として含む粉末や他のセラミックスを主成分とする粉末を用いた造形にも適用することができる。また、造形物として目的のセラミックス（例えばムライトやコージライトなど）が形成されるように複数のセラミックス（例えば酸化アルミニウムや酸化シリコン、酸化マグネシウムなど）を混合した粉末を用いた造形にも、適用可能である。

[0022] 本発明では、セラミックス造形物を造形するためのセラミックスを主成分とする粉末は、無機化合物粉末で構成されていればよく、焼結された多結晶体と定義されるセラミックスのみならず、非晶質や単結晶からなる粉末を用いても良い。

[0023] なお、本発明では、成分について論じる対象（粉末、造形物または物品）の中で、モル比で一番多く含まれる成分を主成分とよぶ。「主とする成分」という表記も主成分と同義で用いる。副成分とは、主成分以外の成分を指し、焼結助剤や赤外線吸収体などのように、造形を容易にするために添加される。

[0024] ＜工程（ｉ）＞

セラミックスを主成分とする粉末にエネルギービーム照射して焼結または溶融および凝固させ、固化部を形成してセラミックス造形物を得る工程である。

[0025] 粉末床溶融結合方式を用いた造形手順の基本的なフローを、図１Ａ～図１Ｈを用いて説明する。まず、ステージ１５１に設置した基台１３０上にセラミックスを主成分とする粉末１０１を載置し、ローラー１５２を用いて粉末層１０２を形成する（図１Ａおよび図１Ｂ）。粉末層１０２の表面に、エネルギービーム源１８０から射出したエネルギービームを、スキャナ部１８１で走査させながら、製造する物品の三次元形状データに基づいてエネルギービームを照射する。エネルギービームの照射範囲１８２では、粉末が焼結、あるいは溶融および凝固して、固化部１００が形成される（図１Ｃ）。次に、ステージ１５１を降下させ、前記造形物１００上に粉末層１０２を新たに形成する（図１Ｄ）。新たに形成した粉末層１０２に、図１Ｃと同様にしてエネルギービームを照射し、照射範囲に固化部１００を形成する。このとき、エネルギービームの出力を、先に形成された固化部の、新たに形成した粉末層１０２側の表層が溶融する程度に調整しておくと、先に形成された固化部と後から形成される固化部とを互いに接合することができる。これら一連の工程を繰り返して行うことで、層毎に形成される固化部１００が互いに接合して一体となった所望形状の造形物１１０が形成される（図１Ｅおよび図１Ｆ）。最後に、未固化の粉末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の分離を実施する（図１Ｇおよび図１Ｈ）。

[0026] 次に、クラッディング方式を用いた造形手順の基本的なフローを、図２Ａ～図２Ｃを用いて説明する。クラッディング方式は、クラッディングノズル２０１にある複数の粉末供給孔２０２から粉末を噴出させ、それらの粉末が焦点を結ぶ領域にエネルギービーム２０３を照射して、所望の場所に付加的に固化部１００を形成する（図２Ａ）。この時、粉末床溶融結合方式と同様に、下地の表層が溶融する程度にエネルギービーム２０３の出力を調整して

おくことで、かかる工程を繰り返して、固化部が一体となった所望形状の造形物１１０を得ることができる（図２Ｂおよび図２Ｃ）。最後に、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を実施する。

[0027] いずれの方式においても、粉末にエネルギービームを照射すると、粉末がエネルギーを吸収し、該エネルギーが熱に変換されて粉末が溶融する。そして、エネルギービームが通過して照射が終了した領域では、溶融部が周りの雰囲気および隣接部によって冷却されて焼結あるいは凝固して固化部が形成される。この時、溶融部が凝固する過程の急冷によって、造形物の表層および内部に応力が発生し、クラックが無数に形成される。

[0028] 使用するエネルギービームとしては、粉末の吸収特性に鑑みて適切な波長を有する光源を選定する。高精度な造形を行うためには、ビーム径が絞れて指向性が高いレーザービームもしくは電子ビームを採用することが好ましい。汎用性の観点から、１μｍ波長帯のＹＡＧレーザーやファイバーレーザー、１０μｍ波長帯のCO_2レーザーなどが、好適なエネルギービームとして挙げられる。

[0029] （セラミックスを主成分とする粉末）

ここでは、一般的な構造用セラミックスである酸化アルミニウム（Al_2O_3）を主成分とする粉末（以下、原料粉末と称する場合がある）を例に詳しく説明する。酸化アルミニウムを主成分とする粉末は、副成分として、酸化アルミニウムと共晶組成を生じる、希土類元素の酸化物を含むことが好ましい。具体的には、酸化ガドリニウム（Gd_2O_3）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、酸化テルビウム（Tb_2O_3）および酸化プラセオジム（Pr_2O_3）から選択される少なくとも一種を含んでいることが特に好ましい。例えば、原料粉末が、酸化アルミニウムと共晶組成を生じる酸化ガドリニウムを含むことで、Al_2O_3－Gd_2O_3系の場合、共晶組成は３つ存在し、３つの共晶組成近傍それぞれにおける共晶点は、酸化アルミニウム単体の融点および酸化ガドリニウム単体の融点よりも低くなる。これによって少ない熱量で粉末の溶融が可能となり、粉末内でのエネルギーの拡散が抑制されるため、造形精度

が向上する。また、原料粉末が酸化ガドリニウムを含むことで、造形物は２相以上からなる相分離構造となる。これにより、クラックの伸展が抑えられ、造形物の機械的強度が向上する。酸化イットリウムなど他の希土類元素の酸化物を含む場合も、酸化ガドリニウムの場合と同じような効果が得られる。

[0030] エネルギービームがレーザービームである場合、粉末に十分なエネルギー吸収があることで、粉末内における熱の広がりが抑制されて局所的になり、非造形部への熱の影響が低減するため、造形精度が向上する。たとえば、１μｍ波長帯のＮｄ：ＹＡＧレーザーやファイバーレーザーを用いる場合は、粉末が、酸化テルビウム（Tb_4O_7）、酸化プラセオジム（Pr_6O_{11}）、Ti_2O_3、ＴｉＯ、ＳｉＯ、ＺｎＯ、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）、インジウムドープ酸化スズ（ＩＴＯ）、ＭｎＯ、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、ＦｅＯ、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、ＣｕＯ、Cr_2O_3、CrO_3、ＮｉＯ、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、ＣｏＯ、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、Si_3N_4、ＡｌＮ、ホウ化物、ケイ化物などが良好なエネルギー吸収を示す成分を副成分として含有されていることがより好ましい。原料粉末が、酸化テルビウム（Tb_4O_7）や酸化プラセオジム（Pr_6O_{11}）などのレーザービームに対して良好なエネルギー吸収を示す希土類元素化合物に加えて、レーザービームに対するエネルギー吸収の低い他の希土類元素化合物を含んでいることも好ましい。吸収体とは、造形に使用するレーザーに含まれる波長の光に対し、主成分よりも高い吸収能を示す成分（元素或いは化合物）をいう。吸収体の吸収能は、使用される波長のレーザービームに含まれる波長の光に対して、１０％以上の吸収率であることが好ましく、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。

[0031] 以上の観点から、特に好適な原料粉末として、Al_2O_3－Gd_2O_3、Al_2O_3－ＧｄＡｌＯ３、Al_2O_3－Tb_4O_7、Al_2O_3－Gd_2O_3－Tb_4O_7、Al_2O_3－ＧｄＡｌＯ３－Tb_4O_7、Al_2O_3－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－

$Gd_2O_3-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-GdAlO_3-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-Y_2O_3$、$Al_2O_3-YAlO_3$、$Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$、$Al_2O_3-Y_2O_3-Tb_4O_7$、$Al_2O_3-YAlO_3-Tb_4O_7$、$Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}-Tb_4O_7$、$Al_2O_3-Y_2O_3-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-YAlO_3-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-ZrO_2$、$Al_2O_3-ZrO_2-Tb_4O_7$、$Al_2O_3-ZrO_2-Pr_6O_{11}$、$Al_2O_3-SiO$、$Al_2O_3-Gd_2O_3-SiO$、$Al_2O_3-GdAlO_3-SiO$、$Al_2O_3-Y_2O_3-SiO$、$Al_2O_3-YAlO_3-SiO$、$Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}-SiO$、$Al_2O_3-ZrO_2-SiO$、$SiO_2-Tb_4O_7$、$SiO_2-Pr_6O_{11}$、$(MgO-Al_2O_3-SiO_2)-Tb_4O_7$、$(MgO-Al_2O_3-SiO_2)-Pr_6O_{11}$、$(Al_2O_3-SiO_2)-Tb_4O_7$、$(Al_2O_3-SiO_2)-Pr_6O_{11}$等が挙げられる。

[0032] セラミックスを主成分とする粉末は、共晶になりうる組成物を、共晶組成を成す比率で含有していることが好ましい。共晶組成とは、相図で示される共晶点における組成であるが、エネルギービームを用いる造形プロセスは、非常に高速に加熱状態と冷却状態が生じるため、共晶点からずれた組成であっても相分離構造を有する共晶組織が形成される。そのため、本発明の製造方法における共晶組成は、共晶組織が形成される組成範囲と定義したほうが好ましく、相図で言うところの共晶組成に対して±１０ｍｏｌ％の範囲が含まれる。主成分が酸化アルミニウム以外である粉末の場合も、同様に、共晶をなす組成物を、共晶組成を成す比率で含有していることが好ましい。

[0033] 成分Ｘと別の成分Ｙが共晶になりうることを、「成分Ｘと成分Ｙが共晶関係にある」と表現することがある。共晶とは、２成分以上を含む液体から、同時に晶出する２種以上の結晶の混合物である。「成分Ｘと成分Ｙが共晶になりうる」とは、「成分Ｘと成分Ｙが共晶の状態を有する」と同義である。共晶の状態を有する場合、共晶点（共融点ともいう）が存在する。共晶点は共晶が生じる温度であり、温度を縦軸、成分組成比を横軸にして表される状態図において、液相曲線の極小値に相当する。共晶点に相当する組成を共晶

組成（または共融組成）と呼ぶ。したがって、成分Ｘと成分Ｙの共晶点は、成分Ｘと成分Ｙそれぞれの融点よりも低い。

[0034] なお、本明細書では、上述のＡｌ$_2$Ｏ$_3$やＴｂ$_4$Ｏ$_7$などのように、化学式を用いて材料を表現する場合があるが、本発明の趣旨を満たせば、実際の材料の元素の構成比が化学式の比と厳密に一致している必要はない。即ち、ある材料を構成する金属元素の価数は、化学式から想定される価数と多少異なっていてもよく、例えば、ＳｉＯの場合、吸収体の構成元素比がＳｉ：Ｏ＝１：１．３０であっても、レーザービームに対して良好なエネルギー吸収を示すため、本発明に含まれる。十分な光吸収能を得るという観点において、より好ましい元素構成比は、化学量論比からのずれが±１５％以内である

[0035] ＜工程（ｉｉ）＞

工程（ｉｉ）では、工程（ｉ）で得られたセラミックス造形物に、金属元素を含有する無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させる。粉末床溶融結合方式やクラッディング方式などの直接造形方式の場合、エネルギービーム照射によって粉末が溶融した部分が周囲により冷やされて凝固し、固化部が形成される。セラミックスの場合は、固化部にはクラックが多く発生する。これは、材料自体の熱伝導率が小さいために、非固化部と固化部との間に生じる温度差に起因する熱応力によるものと考えられる。このような固化部が互いに接合することで造形物が形成されるため、クラックは造形物全体にエネルギービームの走査方向に略依存した形で碁盤の目のように縦横無尽に分布する。造形物の断面を走査電子顕微鏡等で確認すると、クラックの多くは幅が数ｎｍから数μｍである。また、クラックの長さは、数μｍから数ｍｍまで様々である。このクラックが造形物の機械的強度を低くする主な原因になっていると考えられる。

[0036] 上記のようなクラックを有する造形物に金属成分含有液を接触させると、造形物のクラック内に金属成分含有液が吸収され、金属元素を含む無機粒子が行き渡る。金属成分含有液を吸収させた造形物を、後述する工程（ｉｉｉ）において所定の温度範囲で加熱することで、クラックの近傍だけを選択的

に溶融させることができる。このような処理を行うことで、造形物の形状変化を抑えながら、造形物中に存在するクラックを低減して、造形物の機械的強度を向上させることができる。

[0037] （金属成分含有液）

金属成分含有液について説明する。

[0038] 工程（ｉｉ）で使用する金属成分含有液は、少なくとも金属元素を含む無機粒子と溶媒とを含む。造形物に金属成分含有液を吸収させる工程では、無機粒子を造形物のクラックに密に充填させる必要はなく、造形物のクラックに面する造形物の表面に、ほぼ一様に無機粒子を存在させられればよい。無機粒子をクラック全体にいきわたらせるためには、金属成分含有液は、クラックの幅よりも十分小さい粒子径の無機粒子を含んでいることが好ましい。粉末床溶融結合方式やクラッディング方式などの直接造形方式の場合、クラックの多くは幅が数ｎｍから数μｍである。この中で機械的強度（３点曲げ強度）に寄与するサイズのクラックを低減させるためには、無機粒子の平均粒子径は３００ｎｍ以下であることが好ましい。クラックをより低減させ、機械的強度を向上させるための好ましい平均粒子径は１００ｎｍ以下、さらに好ましい平均粒子径は５０ｎｍ以下である。粒子径は、同一物性の球の直径として定義される球相当径である。平均粒子径の計測方法は特に限定されないが、動的光散乱法や顕微鏡法などを用いることができる。なお、本発明における平均粒子径は、メジアン径であり、頻度の累積が５０％になる粒子径（D_{50}）である。

[0039] 微粒子の形状はとくに限定されず、球状、柱状、楕円球状、立方体状、直方体状、針状、板状、鱗片状、ピラミッド状などが挙げられる。

[0040] 無機粒子に含まれる金属元素は、その酸化物が、セラミックス造形物に含まれる少なくとも一種類の化合物と共晶になりうるものが好ましい。前述したように、無機粒子に含まれる金属元素の酸化物とセラミックス造形物の成分との共晶が生じる共晶点は、それぞれの単独成分の融点よりも低くなる。これにより、無機粒子が存在する造形物のクラック近傍の融点を低下させる

効果が大きくなる。

[0041] 従って、金属成分含有液を造形物に吸収させ、金属成分含有液中の無機粒子を造形物中のクラックに分布させた後に、後述する工程（ｉｉｉ）において造形物が加熱される。すると、無機粒子とセラミックス造形物の成分とが存在することによって融点が局所的に低下し、クラック近傍の造形物を選択的に溶融させることができる。これによって造形物の形状の保持しながら造形物中のクラックを低減させることが容易となる。

[0042] 金属元素を含む無機粒子としては、金属粒子、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属炭化物粒子、金属ホウ化物粒子や金属水酸化物粒子などが挙げられる。無機粒子を構成する原子の結合状態は問わない。結晶質であってもよいし、非晶質であってもよい。

[0043] 中でも、無機粒子の主成分が、金属酸化物であることが好ましい。無機粒子の主成分が金属酸化物であると、工程（ｉｉｉ）の加熱処理工程で二酸化炭素や水蒸気などの揮発成分が発生しにくいため、安定した加熱処理が可能となる。また、工程（ｉ）で形成されたセラミックス造形物は、エネルギービームによる過激な反応によって、化学量論比よりも酸素が少ない状態となっている場合がある。この場合、工程（ｉｉｉ）の加熱処理は、酸素を含む雰囲気中で行われるのが好ましく、造形物の酸化を促し、酸素不足を解消することができる。金属酸化物粒子は、金属粒子などと比べて加熱処理時に酸化反応が生じにくく、造形物自体への酸素供給を阻害しない。これらの観点から、金属酸化物を主成分とする無機粒子が好ましい。

[0044] また、加熱処理によって有毒ガスが発生する可能性があるため、無機粒子に含まれるハロゲン元素の濃度は、１０００ｐｐｍ以下の不純物レベルであることが好ましい。

[0045] 金属成分含有液を吸収させるセラミックス造形物に含まれる化合物を成分Ｘ、金属成分含有液に含まれる無機粒子に含まれる金属元素の酸化物を成分Ｙとすると、成分Ｘと成分Ｙとが共晶の状態を有する関係にあることが好ましい。この場合、クラックで生じる局所的な溶融は、以下の現象によるもの

と推測される。成分Ｘは、成分Ｙと共晶の状態を有する関係にあればよく、複数成分の複合体（相分離構造など）をまとめて成分Ｘとみなしてもよい。例えば、後に詳述するが、Al_2O_3－Gd_2O_3系の原料粉末から形成された造形物は、Al_2O_3と$GdAlO_3$の２成分の相分離構造を有する。この場合は成分ＸをAl_2O_3と$GdAlO_3$の２成分の相分離構造を指してもよい。Al_2O_3と$GdAlO_3$は、酸化ジルコニウムと共晶の状態を有する関係にあるため、酸化ジルコニウムを成分Ｙとすることができる。

[0046] 造形物に金属成分含有液を吸収させると、造形物の表面のみならず、造形物のクラックを構成する面にも、金属成分含有液に含まれていた無機粒子がある量存在することになる。この状態で加熱処理を行うと、造形物のクラックを構成する面には、無機粒子の主成分が金属酸化物であるか、加熱処理の過程で無機粒子に含まれる金属元素が酸化して金属酸化物となることで、ある量の成分Ｙが存在することになる。表面に存在する成分Ｙの近傍において、成分Ｙの量と共晶組成もしくは共晶組成に近い組成比となる量の成分Ｘが、造形物の融点よりも低い温度で溶融する。そして、さらに周辺の造形物を構成する成分Ｘと融合することで、融合した組成の成分Ｘの割合が増加することで融点が相対的に上昇し、再結晶化してクラックの補修に寄与すると考えられる。その結果、造形物の形状を維持したまま、クラックの近傍領域だけが軟化して再結晶化し、クラックを低減ないし消失せしめる効果が得られるものと考える。また、この過程は加熱温度が一定の状態に維持されるだけで、進行が完了するため、制御が容易であるという利点がある。

[0047] このため、クラックが補修された部分は、ガラス浸潤などでクラックを充填する方法に比べて組織間の結合が強くなり、高い機械的強度を有する造形物が得られていると考えられる。また、クラックにガラス等を補填する方法に比べて、極端な組成の偏りが小さくなるため、機械的強度以外の物性に関しても比較的均質な造形物が得られる。

[0048] 成分ＸとＹの組み合わせはいくつも考え得るが、中でも、無機粒子に含まれる金属元素の酸化物である成分Ｙの融点T_iが、成分Ｙと共晶を形成しうる

セラミックス造形物に含まれる化合物である成分Ｘの融点T_mよりも高い関係にあることが好ましい。図３に、成分Ｘと成分Ｙとが共晶関係にある場合の成分Ｘと成分Ｙの組成比と、それぞれの組成比における温度と状態との関係を表した相図の例を示す。横軸が組成比を表しており、左端において成分Ｘが１００％であり、右端に近づくほど成分Ｘの割合が減り、成分Ｙの割合が増える。

[0049] 成分Ｘの融点をT_m、成分Ｙの融点をT_i、成分Ｘと成分Ｙとの共晶点をT_Eとすると、それぞれの温度は、$T_E < T_m$、$T_E < T_i$の関係を満たす。この場合、金属成分含有液を吸収させた後に行う加熱処理によって造形物が到達する最高温度T_Sを、$T_E \leqq T_S < T_m$の関係を満たすように設定するとよい。T_E、T_Sは、それぞれ造形物の融点T_aよりも低くなるように設定する。さらに$T_m < T_i$であれば、金属成分含有液を吸収させる回数や加熱の回数が少なくても高い効果を得ることができる。これは、図３に示すように、$T_m < T_i$であることにより、成分Ｘと成分Ｙとの共晶組成が成分Ｘ比率の高い状態となり、成分Ｙの割合が少ない状態で、クラック近傍を共晶温度で溶融させることができるからである。なお、$T_m < T_i$は好ましい条件であって、必須条件ではない。

[0050] 例えば、造形物の主成分が酸化アルミニウム（Al_2O_3；融点T_m＝２０７０℃）である場合、金属成分含有液に含まれる無機粒子の主成分は、加熱によって酸化ジルコニウム（ZrO_2；融点T_i＝２７１５℃）となる成分が好適である。この場合、無機粒子に含まれる金属元素はジルコニウムである。加熱によって酸化ジルコニウムになる無機粒子の候補としては、ジルコニウム（金属）、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウムなどがある。塩化ジルコニウムは昇華性固体であるが、水和塩化水酸化ジルコニウムなどを経て酸化ジルコニウムになることができる。Al_2O_3とZrO_2は共晶を形成しうる関係にあり、共晶点T_Eは約１８４０℃である。つまり、Al_2O_3とZrO_2とは、前述した好ましい関係、$T_m < T_i$を満たす組み合わせである。従って、金属成分含有液に含まれる金属元素からクラック近傍に

ZrO_2が生成されることにより、加熱処理時の最高温度T_Sを１８４０℃≦T_S＜２０７０℃の範囲で設定することができる。そして、Al_2O_3の融点よりも十分低い温度でクラック近傍を選択的に溶融させ、クラックを低減ないし消失させることができる。

[0051] 造形物がAl_2O_3と$GdAlO_3$の２成分を含んでいる場合、造形物の融点はこれら２成分の組成比に応じて決まる。例えば、造形物が２成分を共晶組成で含有しているとすると、造形物の融点T_aは約１７２０℃（共晶点）になる。このような場合、金属成分含有液は、加熱によって酸化ジルコニウムとなる成分を主とする無機粒子を含んでいるものが好ましい。ZrO_2の融点T_iは２７１５℃であるが、Al_2O_3と$GdAlO_3$とZrO_2の３成分の共晶点T_Eが約１６６２℃であるため、造形物の融点T_a約１７２０℃より十分低い温度T_Sで加熱することで、クラックを低減ないし消失させることが可能となる。

[0052] このように、造形物を構成する少なくとも一種類の化合物と、無機粒子に含まれる金属元素の酸化物である金属酸化物との組み合わせは、他にも考え得る。好ましい成分Ｘの融点T_m＜T_iの関係を満たす組合せの例としては、［SiO_2］とZrO_2、［SiO_2］とAl_2O_3、［Al_2O_3］とＭｇＯ、［Al_2O_3］とHfO_2、［Al_2O_3と$ReAlO_3$（Ｒｅは希土類）］とZrO_2、［Al_2O_3と$Re_3Al_5O_{12}$（Ｒｅは希土類）］とZrO_2、［Al_2O_3と$ReAlO_3$（Ｒｅは希土類）］とHfO_2、［Al_2O_3と$Re_3Al_5O_{12}$（Ｒｅは希土類）］とHfO_2、［$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$］とMg_2SiO_4、［$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$］とＭｇＳｉＯ$_3$などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、上記説明において、［　］内には造形物を構成する相であって成分Ｘに該当し得る成分を示し、［　］に続けて金属酸化物の相を示している。

[0053] なお、成分Ｙとなる金属元素を含む金属成分含有液は、成分Ｙの含有率が３モル％未満のセラミックス造形物中に対して用いることが好ましい。このような組み合わせにより、加熱でクラック近傍のみを局所的に溶融させ易く

なり、造形物の変形を抑制することができる。金属成分含有液を吸収させるセラミックス造形物中の成分Ｙの含有率は、より好ましくは２モル％未満であり、さらに好ましくは１モル％未満である。

[0054] 前述したように、クラックを消滅させるためには、それに適した量の成分Ｙを、クラックに面する造形物表面に存在させることが必要となる。クラックに面する造形物表面に存在する成分Ｙの量は、金属成分含有液を造形物に吸収させる回数、金属成分含有液中の無機粒子の含有量や粒子径などを、吸収させる造形物の大きさや形状によって調整するとよい。

[0055] 本発明において金属成分含有液中の無機粒子の含有量は特に限定されないが、目的によっては好ましい含有量がある。

[0056] 金属成分含有液中の無機粒子の含有量が多いと、工程（ｉｉ）を１回施すことで、クラックに面する造形物表面に多くの成分Ｙを付与することできる。そのため、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）を施す回数が少なくてもクラックを十分に低減ないし消滅せしめることができる。このような観点においては、金属成分含有液の無機粒子の含有量は２５重量％以上が好ましく、３０重量％以上がより好ましい。一方、金属成分含有液の無機粒子の含有量が多いと、工程（ｉｉ）を１回あたりにクラックに面する造形物表面に付与される成分Ｙの量が多くなりすぎ、造形物の溶融が、クラック周辺の広い範囲にまで及びやすくなる場合がある。造形物の形状精度を維持するためには、無機粒子の含有量が８０重量％以下の金属成分含有液が好ましく、より好ましくは７５重量％以下である。

[0057] まとめると、造形物を構成する成分や、造形物の大きさによって変動するが、造形物の形状を維持しながら加熱処理の時間を短縮するには、金属成分含有液の無機粒子の含有量は２５重量％以上８０重量％以下が好ましい。より好ましくは、３０重量％以上７５重量％以下である。

[0058] 微細な形状を有する造形物に適用する金属成分含有液の無機粒子の含有量は、５０重量％未満が好ましく、より好ましくは４０重量％未満である。

[0059] 上述の観点から、クラックを補修する処理の初期段階で、無機粒子の含有

量が多い分散液を使用してクラックをある程度効率的に低減させた後、仕上げ段階で無機粒子の含有量が少ない分散液を用いてクラックを低減ないし消滅させることも好ましい。このように、無機粒子の含有量が互いに異なる複数種類の金属成分含有液を組み合わせて用いることで、形状精度を担保しながらより効率的にクラックを低減ないし消滅させることができる。

[0060] 無機粒子は、トップダウン法でそれぞれの材料を破砕して作製してもよいし、ボトムアップ法で金属塩、水和物、水酸化物、炭酸塩などから水熱反応などの手法を用いて合成してもよいし、または市販品を用いてもよい。

[0061] 金属成分含有液は、無機粒子を分散させる溶媒として、有機溶剤または水を含んでいる。具体的には、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種以上の混合溶媒を含んでいる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、２－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、エチレングリコールなどが好ましい。ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが好ましい。エステル類としては、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、４－ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピオン酸メチルなどが好ましい。エーテル類としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルカルビトール、２－エトキシエタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、２－ブトキシエタノールなどが好ましい。変性エーテル類としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。炭化水素類としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどが好ましい。ハロゲン化炭化水素類としては、例えばジクロロメタン、ジクロルエタン、クロロホルムが好ましい。アミド類としては、例えばジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンが好ましい。油類

としては、例えば鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油が好ましい。

[0062] さらに、クラックに均等に粒子を吸収させるため、粒子が分散液中で凝集や沈降などせず、高い分散性を維持しているのが好ましい。従って、金属成分含有液は、さらに分散剤を含んでいるのが好ましい。

[0063] 前記分散剤としては、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。有機酸としては、例えばアクリル酸、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、２－アクリロキシエチルコハク酸、２－アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－アクリロキシエチルフタル酸、２－メチルヘキサン酸、２－エチルヘキサン酸、３－メチルヘキサン酸、３－エチルヘキサン酸などが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランなどが好ましい。界面活性剤としては、例えばオレイン酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルリン酸エステルナトリウム、塩化アルキルメチルアンモニウム、アルキルアミノカルボン酸塩などのイオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの非イオン系界面活性剤が好ましい。

[0064] 造形物の中心部まで金属成分含有液を吸収させるため、および、造形物の表面に金属成分含有液が分厚く堆積するのを抑制するため、金属成分含有液の粘性は低いほうが好ましく、２０℃における粘度が１２ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましい。

[0065] 金属成分含有液の製造方法は問わない。無機粒子、分散剤、溶媒を混合して作製することが好ましいが、すべてを一度に混合して作製してもよい。あるいは、粒子と分散剤を混合してから溶媒を加えて混合してもよいし、粒子と溶媒を混合してから分散剤を加えて混合してもよいし、分散剤と溶媒とを混合してから粒子を混合して作製してもよい。

[0066] 金属成分含有液については前述した通りである。セラミックス造形物が酸

化アルミニウムを主成分とする場合は、酸化ジルコニウムを主成分とする無機粒子を含む金属成分含有液が好適である。

[0067] 造形物のクラックを構成する面に一様に無機粒子を介在させることができれば、造形物に金属成分含有液を吸収させる手法は特に限定されない。金属成分含有液中に造形物を浸して含浸させてもよいし、金属成分含有液を霧状にして造形物に吹き付けたり、刷毛などで表面に塗布したりして、吸収させてもよい。また、これらの手法を複数組み合わせてもよいし、同じ手法を複数回繰り返してもよい。

[0068] 工程（ｉ）を多数回繰り返して得られる造形物の体積が大きい場合は、造形物の内部まで無機粒子を十分に行き渡らせるため、金属成分含有液に造形物を浸して減圧脱気することが好ましい。あるいは、造形物を密閉容器に入れて減圧脱気した後に、金属成分含有液に浸してもよい。

[0069] ＜工程（ｉｉｉ）＞

工程（ｉｉｉ）では、金属成分含有液を吸収させたセラミックス造形物を加熱処理する。

[0070] 工程（ｉｉ）により、無機粒子は造形物の表層および造形物内部のクラックに広く分布している。例えば、酸化アルミニウムを主成分とする造形物に、酸化ジルコニウム粒子が分散した金属成分含有液を吸収させた状態の造形物は、クラック近傍のみが局所的にAl_2O_3とZrO_2の共晶組成に近づく。そのため、クラック部から離れた部分に比べてクラック部近傍のみ融点が低くなる。この融点の差を利用して、造形物に含まれる少なくとも一種類の化合物と、無機粒子に含まれる金属元素からなる金属酸化物との共晶点以上、造形物を構成する材料の融点未満の温度で加熱する。

[0071] ここでは、Al_2O_3とZrO_2の共晶点以上、Al_2O_3の融点未満の温度で加熱する。これによって、造形物の形状は維持された状態で、造形物中の無機粒子が存在している部分、即ち、造形物のクラック近傍だけが一部溶融する。

[0072] 造形物が２種類の成分で構成されており、これら２成分と酸化ジルコニウ

ムとが３成分で共晶（３相共晶）をなす関係であると、これら３成分の共晶点は２成分の共晶点よりも低い温度となる。この場合、造形物が１成分からなる場合よりさらに低い温度で工程（ｉｉｉ）を実施でき、比較的サイズの大きな造形物であっても造形物内での加熱の温度ムラを低減できるため、より好ましい。また、製造する物品が酸化物である場合、比較的低い温度であれば、大気雰囲気の電気炉等で工程（ｉｉｉ）を簡便に実施することができる。

[0073] 例えば、Al_2O_3－Gd_2O_3は、酸化ジルコニウムと３相共晶を形成できる材料である。したがって、Al_2O_3－Gd_2O_3を成分として含む粉末から形成された造形物に、工程（ｉｉ）においてジルコニウム元素を成分とする無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させると、造形物のクラックを構成する面にはジルコニウム元素を含む無機粒子がある量付与される。この状態で加熱処理を行うと、造形物のクラックを構成する面に存在するジルコニウム元素は、例えば加熱処理の過程で酸化ジルコニウムとなる。クラックに面する造形物の表面の酸化ジルコニウムの近傍では、、酸化ジルコニウムの量と、３相共晶が形成されうる組成比あるいはその近傍の組成比となる量のAl_2O_3－Gd_2O_3が、造形物の融点よりも低い温度で溶融する。そしてその後、再結晶化してクラックの補修に寄与する。

[0074] このように、クラック近傍を３相共晶が形成されうる組成比に近づければ、融点を局所的に大きく低下させることができる。この融点の差を利用して、前記３相の共晶点以上、造形物の融点未満の温度で加熱し、クラック近傍のみを選択局所的に溶融させることができる。

[0075] 具体的には、Al_2O_3－Gd_2O_3を成分として含む粉末から形成され、工程（ｉｉ）を経た造形物のクラック近傍の最高温度が１６００℃以上１７１０℃以下となるように加熱処理することによって、クラックを減少または消滅させることができる。この場合、Al_2O_3とGd_2O_3とZrO_2の３相の共晶点以上、Al_2O_3－Gd_2O_3系の造形物がとり得る最も低い融点（約１７２０℃）未満という観点でより好ましくは１６６２℃以上１７１０℃未満で

ある。前述したように、クラック近傍のみを溶融させるには、金属成分含有液を造形物のクラックに吸収させた後に行う加熱処理の温度を適切に設定する必要がある。造形物を構成する成分Ｘと粒子の主成分である無機酸化物成分Ｙとが、図３の相図に示す共晶関係にある場合、工程（ｉｉｉ）で行う加熱処理によって造形物が到達する最高温度T_Sが、$T_E \leqq T_S < T_m$となるように設定することが好ましい。より好ましくは、$T_E \leqq T_S < T_m - (T_m - T_E)/2$である。これにより、造形物の融点$T_m$よりも十分低い温度においてクラックの近傍を選択的に溶融させ、クラックを低減ないし消失させることができるため、造形物の形状が維持し易くなる。

[0076] クラック近傍が上記最高温度に達しさえすれば、加熱時間は問わない。具体的には、造形物を、工程（ｉｉｉ）において、クラック近傍を到達させたい温度で加熱するとよい。このような温度での加熱により、クラックとその近傍が溶融して、表面エネルギーが減少する方向に移動するため、クラックが減少または消滅するものと考えられる。そして、さらに加熱が進むと造形物の結晶質・非結晶質内部へと拡散し、金属酸化物成分を含んだ状態で結晶が再結晶化すると考えられる。このような作用により、クラックにガラス浸潤させて単に埋める手法よりも、造形物の機械的強度をより高める効果を奏するものと推測される。

[0077] 造形物のクラックを構成する面に無機粒子が存在すれば、前述のようにクラックの近傍が溶融し、クラックを減少または消滅させる効果がある。

[0078] クラック近傍における無機粒子の量は、金属成分含有液中の無機粒子の含有量や、クラックに金属成分含有液を吸収させる方法や、その回数などによって調整するとよい。

[0079] 例えば、酸化アルミニウムを主成分とする造形物の場合、クラック近傍を、酸化アルミニウムを主成分とする造形物において、酸化アルミニウム６２モル％に対して、酸化ジルコニウムが３８モル％となる、共晶組成に近づけることで、クラック近傍がより溶融しやすくなる。クラック近傍を選択的に溶融させてクラックを減少または消滅させるには、酸化アルミニウムと酸化

ジルコニウムの共焦点が約１８４０℃である場合、１８４０℃以上２０７０℃以下の温度で加熱することが好ましい。より好ましくは１８５０℃以上２０６０℃以下である。

[0080] また、Al_2O_3－Gd_2O_3を成分として含む粉末から形成された造形物の場合は、Al_2O_3を主成分とする相と、$GdAlO_3$を主成分とする相とを含む。前述したように、この造形物には、酸化ジルコニウム金属成分含有液を吸収させ（工程（ｉｉ））、１６６２℃以上１７１０℃以下の温度で加熱する（工程（ｉｉｉ））とよい。クラックから造形物内に侵入した酸化ジルコニウム粒子の成分が、造形物の結晶質および非晶質の内部に拡散して再結晶化する。その結果、得られるセラミックス物品には、蛍石構造のZrO_2を主成分とする相と、Al_2O_3を主成分とする相と、$GdAlO_3$を主成分とする相の３相共晶が形成される。また、Al_2O_3－Gd_2O_3を成分として含む粉末に、副成分として酸化テルビウム（Tb_4O_7）の粉末を添加した場合、造形物には、Al_2O_3を主成分とする相と、（ＧｄＴｂ）AlO_3を主成分とする相とが含まれるが、この場合も、同様に１６６２℃以上１７１０℃以下の温度で加熱する（工程（ｉｉｉ））と、クラックを減少または消滅させることができる。

[0081] 工程（ｉ）によって形成された直後の造形物は、エネルギービーム照射による溶融の後に急冷されて固化しているため、非晶質成分を多く含む。しかし、本発明に係るセラミックス物品の製造方法の工程（ｉｉ）で吸収させる金属成分含有液を、造形物を構成する成分に基づいて適切に選択することで、工程（ｉｉｉ）の加熱処理の過程で造形物に含まれる非晶質成分の大部分を結晶質へと変化させることができる。また、加熱処理の過程では、造形物をある時間以上加熱すること、無機粒子に含まれる金属元素の酸化物を造形物の結晶内部に十分に拡散させ、再結晶化させることで高い機械的強度を得ることができる。工程（ｉｉｉ）における最高温度Ｔｓの保持時間は、積算で１分以上が好ましく、５分以上がより好ましい。一方で、加熱処理の時間が長すぎると、セラミックス造形物を構成する結晶粒子の粒径が大きくなり

すぎて、機械的強度の低下を招く場合がある。したがって、工程（ｉｉｉ）における最高温度Ｔｓの保持時間は、積算で２時間以下が好ましく、１時間以下がより好ましい。さらに好ましくは３０分以下である。

[0082] なお、本発明において加熱処理の時間とは、特別な記載がない限り、工程（ｉｉｉ）における加熱処理の最高温度Ｔｓでの保持時間を指すものとする。また、加熱処理の積算時間とは、工程（ｉｉｉ）を一回実施する場合は加熱処理の最高温度Ｔｓでの保持時間を指し、工程（ｉｉｉ）を所定の回数繰り返し実施した場合は各回の最高温度Ｔｓでの保持時間を積算したものとする。

[0083] 加熱の方法は特に限定されない。金属成分含有液を吸収させたセラミックス造形物に再びエネルギービームを照射することで加熱してもよいし、電気炉に入れて加熱してもよい。エネルギービームで加熱する場合は、造形物が上述の好ましい温度範囲で加熱されるように、エネルギービームの投入熱量と造形物の温度の関係を事前に熱電対等で把握する必要がある。加熱後の降温レートを調整できる電気炉は、造形物全体を加熱し、さらに冷却温度を制御することもできるため、新たなクラックの形成が抑制され好適である。

[0084] 工程（ｉｉ）と工程（ｉｉｉ）を繰り返して実施すると、造形物からクラックが消滅していない限り、繰り返すたびに造形物中に無機粒子に含まれる金属元素の酸化物が拡散する。すると、造形物のクラック近傍とそれ以外の部分とで、粒子に起因する成分の濃度差が小さくなり、造形物のクラック近傍の融点（共晶点）とそれ以外の部分の融点との差が小さくなる。クラック近傍のみを溶融させるという観点において、前記融点の差は２０℃以上あることが好ましく、より好ましくは３０℃以上である。例えば、酸化アルミニウムを主成分とする粉末から形成された造形物に対しては、造形物中の酸化ジルコニウム成分が３モル％未満であれば、造形物の形状変化を抑えつつ、クラック近傍のみを溶融させることができるため好ましい。より好ましくは２モル％未満である。さらに好ましくは１モル％未満である。結晶粒子の粒子径が小さく、かつ、機械的強度に寄与するクラックが十分に低減されたセ

ラミックス物品は、特に優れた機械的強度を有する。このようなセラミックス物品は、クラックの低減に要する加熱処理時間をできるだけ短くし、粒成長を抑制することによって実現することができる。

[0085] さらに、主成分と吸収体などの副成分とを含むような、複数種の材料からなる粉末を用いる場合は、工程（ｉｉｉ）における加熱処理の積算時間は短い方が好ましい。主成分の相と、前記主成分を構成する少なくとも１種類の金属元素を含む２種類の複合化合物の相と、を含む、３種類の相を含む相分離構造を有するセラミックス物品が得られる。後に詳述するが、このような相分離構造を有するセラミックス物品は、１相あるいは２相からなるセラミックス物品よりも優れた機械的強度を有する。

[0086] ＜セラミックス物品＞

本発明のセラミックス物品は、付加製造技術を用いて製造されるセラミックスを主成分とする物品であり、付加製造技術の特徴である自由形状と、優れた機械的強度とを両立していることが特徴である。付加製造技術の中でも、好ましくは粉末床溶融結合方式や指向性エネルギー積層方式にて製造される。

[0087] 機械的強度に優れるセラミックス物品は、前述したように、複数種の材料からなる粉末を用いて積層造形を行い、得られた造形物に適切な成分の金属成分含有液中を吸収させた後の加熱処理の積算時間を短くすることによって実現することができる。そして、このようにして得られた機械的強度が特に優れたセラミックス物品は、主成分の相と、前記主成分を構成する少なくとも１種類の金属元素を含む２種類の複合化合物の相と、を含む、３つ以上の相からなる相分離構造を有する。

[0088] 主成分として好ましくは、酸化アルミニウム、酸化シリコン、ムライト、コージライトなどである。中でも酸化アルミニウムは汎用的な構造用セラミックスとして広く利用されているほか、熱伝導率が比較的高いため、直接造形方式の付加製造技術に好適である。

[0089] 以下では、酸化アルミニウムを主成分とするセラミックス物品を例に説明

するが、技術思想は酸化アルミニウムを主成分とするセラミックス物品に限定されるものではない。

[0090] 酸化アルミニウム粉末に副成分として例えば酸化ガドリニウム粉末含む粉末にエネルギービームを照射して溶融および凝固させる（工程（ｉ））と、酸化アルミニウムと酸化ガドリニウムは共晶を形成しうる関係にあるため、主にAl_2O_3相、$GdAlO_3$相、Gd_2O_3相で構成される造形物が形成され得る。

[0091] 前記造形物に金属成分含有液を吸収させ（工程（ｉｉ））、加熱処理と（工程（ｉｉｉ））を行って得られるセラミックス物品は、加熱処理の積算時間が短い場合には、Al_2O_3相の他に、$GdAlO_3$相、$Gd_4Al_2O_9$相、Gd_2O_3相、金属成分含有液の無機粒子に由来する相などを含み得る。このとき、セラミックス物品のクラックが十分に低減されていると、長時間加熱処理して得られるセラミックス物品よりも優れた機械的強度を示す。

[0092] 優れた機械的強度が得られる要因として、セラミックス物品を構成する結晶粒子の粒径と、複合化合物相の存在とがあると考えられる。

[0093] 工程（ｉｉｉ）における加熱処理の積算時間が短いと、粗大粒が形成される前に加熱処理が終了するため、小粒径で構成された機械的強度に優れるセラミックス物品が得られる。好ましい粒径は、２０μｍ以下であり、より好ましくは１５μｍ以下であり、さらに好ましくは１０μｍ以下である。

[0094] また、複合化合物が複数存在することで、セラミックス物品は多くの種類の相からなる複雑な相分離構造が形成される。また、一般的に複合化合物は主成分よりも高い靭性を有する場合が多い。従って、これらの複雑な相分離構造が機械的強度の向上に寄与していると考えられる。

[0095] 複合化合物は主成分と副成分から、工程（ｉ）の溶融および凝固時、および／または、工程（ｉｉｉ）の加熱処理時に生成されると考えられる。例えば、主成分である酸化アルミニウム粉末に副成分として酸化ガドリニウム粉末含む粉末を用いた場合は、上述の$GdAlO_3$相と$Gd_4Al_2O_9$相が複合化合物に当たる。$GdAlO_3$は主に工程（ｉ）においてAl_2O_3と共晶する

ことで生成されると考えられる。一方で、$Gd_4Al_2O_9$相は主に工程（ｉｉｉ）の加熱処理時に、原料の溶け残りであるGd_2O_3相と、Al_2O_3相やGdAlO$_3$相との間における原子の固相拡散過程で生成されると考えられる。したがって、工程（ｉｉｉ）の加熱処理の積算時間が長いと、$Gd_4Al_2O_9$相は消滅し、セラミックス物品の相構成は平衡状態となるが、機械的強度は減少する。ここで、工程（ｉ）において主成分との共晶で生成される複合化合物を複合化合物１、工程（ｉｉｉ）において過渡的に生成される複合化合物を複合化合物２とすると、複合化合物２の割合が多いほどセラミックス物品の機械的強度が高まると考えられる。

[0096] 主成分と副成分とを含む粉末から付加製造技術によって形成したセラミックス物品の場合、主成分の種類によって得られる機械的強度は異なるが、短時間加熱のクラック補修を施すことによって、上述のようなメカニズムにより機械的強度をさらに増強させることができる。主成分としては、酸化アルミニウムのほかに、酸化シリコン、ムライト、コージライトなどが適用可能である。また、副成分としては、主成分と共晶を形成しうる成分、吸収体成分、焼結助剤成分などが挙げられる。

[0097] 主成分と副成分の好ましい組み合わせは、Al_2O_3－Gd_2O_3、Al_2O_3－Tb_4O_7、Al_2O_3－Gd_2O_3－Tb_4O_7、Al_2O_3－GdAlO$_3$－Tb_4O_7、Al_2O_3－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－Gd_2O_3－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－GdAlO$_3$－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－Y_2O_3、Al_2O_3－YAlO$_3$、Al_2O_3－Y_2O_3－Tb_4O_7、Al_2O_3－YAlO$_3$－Tb_4O_7、Al_2O_3－$Y_3Al_5O_{12}$－Tb_4O_7、Al_2O_3－Y_2O_3－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－YAlO$_3$－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－$Y_3Al_5O_{12}$－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－ZrO_2－Tb_4O_7、Al_2O_3－ZrO_2－Pr_6O_{11}、Al_2O_3－SiO、Al_2O_3－Gd_2O_3－SiO、Al_2O_3－GdAlO$_3$－SiO、Al_2O_3－Y_2O_3－SiO、Al_2O_3－YAlO$_3$－SiO、Al_2O_3－$Y_3Al_5O_{12}$－SiO、Al_2O_3－ZrO_2－SiO、SiO_2－Tb_4O_7、SiO_2－Pr_6O_{11}、(MgO－Al_2O_3－SiO_2)－Tb_4O_7、(MgO－Al_2O_3

$－SiO_2$）$－Pr_6O_{11}$、（$Al_2O_3－SiO_2$）$－Tb_4O_7$、（Al_2O_3
$－SiO_2$）$－Pr_6O_{11}$などが挙げられる。なお、上記組み合わせでは、先頭の成分が主成分を指し、後続の成分が副成分を指す。これらの組み合わせの場合、複合化合物としては、複合酸化物が生成される。

[0098] 本発明のセラミックス物品は、主成分の相と、前記主成分を構成する少なくとも１種類の金属元素を含む２種類の複合化合物の相の３種類の相に加えて、さらに別の相を含むことが好ましい。前記別の相は工程（ｉｉ）で用いる金属成分含有液の無機粒子由来の成分で、造形物に含まれる主成分および２種類の複合化合物の少なくとも一つと共晶を形成しうる関係であることが好ましい。金属成分含有液の無機粒子由来の成分がある一定量以上存在することは、クラックが十分に補修されたことを意味し、また、このような別の相をさらに含むことで、セラミックス物品の相分離構造がより複雑になり、機械的強度が向上する。このような観点からより好ましくは、金属成分含有液の無機粒子由来の成分は、前記主成分と共晶を形成しうる関係であることである。十分な機械的強度を得るためには、セラミックス物品に含まれる無機粒子由来の金属元素は、セラミックス物品を構成する全金属元素に対して、０．３モル％以上含まれることが好ましく、より好ましくは０．５モル％である。一方で、セラミックス物品に含まれる無機粒子由来の成分が多すぎると、物品の形状精度低下する傾向にある。したがって、セラミックス物品に含まれる無機粒子由来の金属元素は、セラミックス物品を構成する全金属元素に対して５モル％以下の範囲で含まれることが好ましく、より好ましくは３モル％以下である。

[0099] 例えば、主成分として酸化アルミニウム粉末、副成分として酸化ガドリニウム粉末を含む粉末にエネルギービームを照射して溶融および凝固させて形成した造形物に、ジルコニア粒子を有する金属成分含有液を吸収させ（工程（ｉｉ））、加熱処理（工程（ｉｉｉ））を行って得られるセラミックス物品の場合について説明する。このようにして得られたセラミックス物品は、Al_2O_3相の他に、$GdAlO_3$相、$Gd_4Al_2O_9$相、Gd_2O_3相、蛍石構

造のＺｒＯ$_2$相などを含み得る。蛍石構造のＺｒＯ$_2$相が金属成分含有液の無機粒子に由来する相であって前述の別の相に該当する。蛍石構造のＺｒＯ$_2$相は、Ｚｒサイトの一部が希土類元素（ここではＧｄ）に置換されることで安定な相となる。

[0100] 金属成分含有液の無機粒子に由来する相である相蛍石構造のＺｒＯ$_2$相は、セラミックス物品の主成分となる相と比べて小さい粒径の結晶粒子で構成されていることが好ましい。主成分となる相と相対的に粒径が小さい別の相が、主成分となる相同士を連結するような働きをし、セラミックス物品の機械的強度に寄与していると考えられるためである。別の相の粒子径は、主成分となる相の粒子径の１／２以下が好ましく、１／３以下がより好ましい。

[0101] 相分離構造がより複雑になるという観点では、複合化合物の少なくとも一つと主成分とが共晶を形成しうる関係であることが好ましい。

[0102] ＜評価方法＞

本発明における、造形物の評価方法について説明する。

[0103] （機械的強度）

造形物の機械的強度は、ファインセラミックスの室温曲げ強度試験のＪＩＳ規格であるＲ１６０１に基づいた３点曲げ試験によって評価した。３点曲げ強度は、３点曲げ強度は、５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、

３×Ｐ×Ｌ／（２×ｗ×ｔ２） （式１）

を用いて算出し、それらを平均した値とした。

[0104] （相対密度）

相対密度［％］は、造形物のかさ密度（重量を体積で割ったもの）を理論密度で割って算出した。理論密度は、結晶構造から算出した。結晶構造は、Ｘ線回折測定を実施してリートベルト解析を行うことにより特定した。

[0105] （結晶構造）

セラミックス物品を鏡面に研磨し、Ｘ線回折、電子線回折、ＳＥＭ－ＥＤ

ＸおよびＴＥＭ－ＥＤＸにより、セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成を調べ、相分離構造をＳＥＭ－ＥＢＳＤにより分析した。

[0106] さらに、前記計測面の１００μｍ×１００μｍの視野サイズで異なる場所１０か所について、ＳＥＭ－ＥＤＸおよびＥＢＳＤの同時分析を行い、組成と結晶相についてマッピングを行った。小さい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。

[0107] 相を構成する結晶粒の粒径は、ＥＢＳＤを用いて、計測面にて観察される同一相内の３００個以上の結晶粒を観察し、各結晶粒の円相当径の中央値を算出すること算出した。

[0108] （組成分析）

粉末、造形物あるいはセラミックス物品に金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ）、ＧＤＭＳもしくはＩＣＰ－ＭＳにより測定した。

[0109] また、造形物やセラミックス物品中の各相の構成比は、上述の結晶構造分析と組成分析を組み合わせて、測定・算出した。

実施例

[0110] （実施例１）

平均粒子径が約２０μｍのα－Al_2O_3粉末、平均粒子径が約３５μｍのGd_2O_3粉末、平均粒子径が約５μｍの$Tb_2O_{3.5}$粉末（Tb_4O_7粉末）を用意し、モル比がAl_2O_3：Gd_2O_3：$Tb_2O_{3.5}$＝７７．４：２０．８：１．８となるように各粉末を秤量した。各秤量粉末を乾式ボールミルで３０分間混合して混合粉末（原料粉末）を得た。

[0111] ＩＣＰ発光分光分析により前記原料粉末の組成分析を行ったところ、酸化ジルコニウムの含有量は１モル％未満であった。次に、上述した図１Ａ～図１Ｈに示す工程と同様の工程を経て実施例１の造形物として、５ｍｍ×４２ｍｍ×６ｍｍの直方体を作製した（工程（ｉ））。

[0112] 造形物の形成には、５０Ｗのファイバーレーザーが搭載されている３Ｄ

ＳＹＳＴＥＭＳ社製のＰｒｏＸ　ＤＭＰ　１００（商品名）を用いた。

[0113] 最初に、ローラーを用いて、アルミナ製の基台１３０上に、前記原料粉末からなる２０μｍ厚の一層目の粉末層を形成した（図１Ａ、図１Ｂ）。次いで、３０Ｗのレーザービームを、描画速度１４０ｍｍ／ｓ、描画ピッチ１００μｍで走査した。図４Ａに示すように、描画ラインが長方形の各辺に対して斜め４５度となるようレーザービームを走査しながら粉末に照射し、５ｍｍ×４２ｍｍの長方形の領域内の粉末を溶融および凝固させ、固化部１００を形成した（図１Ｃ）。

[0114] 次に、固化部１００を覆うように、ローラーにて２０μｍ厚の粉末層を新たに形成し、レーザービームを走査しながら前記粉末層に照射し、５ｍｍ×４２ｍｍの長方形の領域にある材料粉末を溶融および凝固させ、固化部１００を形成した（図１Ｄ、図１Ｅ）。このとき、図４Ｂに示すように、一層目の描画ラインと直交する方向にレーザーを走査させ、粉末を溶融および凝固させた。このような工程を、凝固部の高さが６ｍｍになるまで繰り返し、４２ｍｍ×５ｍｍ×６ｍｍの造形物を５個作製した。

[0115] 光学顕微鏡でこれら造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。光学顕微鏡で得られた画像を図５に示す。図５からわかるように、レーザービームの描画方向に依存したクラックが形成されていた。すなわち、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に延びたクラックが存在していた。

[0116] それぞれの前記造形物をアルミナ製の基台から切り離し、研磨によって、３点曲げ強度試験用のＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を得た。研磨面をＳＥＭで観察すると、レーザービームの描画方向に依存した数ｎｍから数μｍ幅のクラックが形成されていた。すなわち、光学顕微鏡での観察結果と同様に、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に格子状のクラックが形成されていた。

[0117] 金属成分含有液として酸化ジルコニウムの粒子を含む酸化ジルコニウム含有液１を用いた。酸化ジルコニウムは、造形物の主成分である酸化アルミニ

ウムと共晶を形成し得る。

[0118] 粒子として平均粒子径１０ｎｍの酸化ジルコニウム粒子（関東電化工業社製）と、分散剤としてアクリル酸２－ヒドロキシエチル、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとをそれぞれ用いた。これらを分散液中の酸化ジルコニウムの含有量が７０重量％となるように混合し、均一撹拌をして酸化ジルコニウム含有液１を得た。

[0119] 試験用に加工した上記造形物を前記酸化ジルコニウム含有液１に浸漬し、１分間減圧脱気して、造形物内部まで液を吸収させたのち、１時間自然乾燥させた（工程（ｉｉ））。

[0120] 続いて、酸化ジルコニウム含有液１を吸収させた造形物を電気炉に入れて加熱した。大気雰囲気において、酸化アルミニウムと酸化ガドリニウムと酸化ジルコニウムの３相の共晶点（１６６２℃）以上、造形物の融点（１７２０℃）以下である１６７０℃まで２時間で昇温させ、１６７０℃で１０分間保持した（工程（ｉｉｉ））。その後、通電を終了して自然放冷により冷却し、実施例１のセラミックス物品を得た。実施例１では、それぞれの造形物に酸化ジルコニウム含有液１を吸収させる工程（工程ｉｉ））と加熱処理する工程（工程（ｉｉｉ））をそれぞれ一回実施することで、３点曲げ強度試験用のセラミックス物品を５個作製した。

[0121] 得られたセラミックス物品について、寸法精度を評価した。具体的には、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）を実施する前の造形物の各辺の長さに対する実施後に得られる物品の各辺の長さの変化率を、寸法精度（形状精度という場合もある）とする。実施例１の寸法精度は、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）を実施する前の研磨後の造形物の寸法（Ｗ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍ）に対して、各辺１％以内であった。また、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で、造形物の各辺の長さの比はほぼ一致しており、撓みや表面の凹凸なども見られず、造形物とセラミックス物品は相似形状であった。

[0122] 相対密度の平均値は９５．９％であった。

[0123] ３点曲げ試験には、インストロン社製の圧縮試験機を用いた。実施例１のセラミックス物品５本について試験したところ、３点曲げ強度の平均値は１７３ＭＰａであった。

[0124] セラミックス物品に含まれる相について分析したところ、Al_2O_3よりなる相、$GdAlO_3$（複合化合物１）よりなる相、$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相、Gd_2O_3よりなる相、および、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の５相が確認された。機械的強度に大きく寄与すると考えられる$Gd_4Al_2O_9$相は、ＸＲＤの結果から、４重量％の割合でセラミックス物品に存在していた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を構成する主な金属元素は、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂであり、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂ以外の金属元素は、１モル％未満であった。また、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相に含まれる金属元素のうち、希土類元素であるＧｄ、Ｔｂの割合は平均して３０モル％であった。物品内における酸化ジルコニウムを主成分とする相の分布に偏りは見られず、酸化ジルコニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、希土類元素を取り込みながら相分離構造として再結晶化したことがわかる。

[0125] セラミックス物品に含まれるＺｒの量を調べると、本実施例のセラミックス物品を構成する金属元素のうち、Ｚｒの量は、０．７モル％であった。また、本実施例ないし以下の実施例で得られる物品は、前述のＧｄを構成元素とする相において、ＧｄサイトにＴｂが固溶された状態を含んでいても良い。

[0126] ＥＢＳＤにより計測したセラミックス物品を構成する結晶粒子の平均粒径は、４．５μｍであった。

[0127] 以上の結果から、複数の相が複雑に入り組んだ相分離構造と主成分よりも高い靭性を有する複合化合物の存在、および結晶粒子が小粒径であることにより、高い機械的強度のセラミックス物品が得られたと考えられる。

[0128] （実施例２）

造形物の形成に、３００Ｗのファイバーレーザーが搭載されている３ＤＳＹＳＴＥＭＳ社製のＰｒｏＸ　ＤＭＰ　２００（商品名）を用いて造形条件を調整した以外は、実施例１と同様にして、３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を５個作製した（工程（ｉ））。造形条件の設定は、レーザービームの出力を２９４Ｗ（３００Ｗの９８％）、描画速度を１０００ｍｍ／ｓ、描画ピッチを１００μｍとした。

[0129] 光学顕微鏡でこれら造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0130] 続いて、造形した５個の前記造形物それぞれをアルミナ製の基台から切り離し、研磨することによって、３点曲げ強度試験用のＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を得た。研磨面をＳＥＭで観察すると、レーザービームの描画方向に依存した数ｎｍから数μｍ幅のクラックが形成されていた。すなわち、光学顕微鏡での観察結果と同様に、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に格子状のクラックが形成されていた。

[0131] 実施例１と同様にして、造形物に酸化ジルコニウム含有液１を吸収させる工程（ｉｉ）および加熱する工程（ｉｉｉ）を実施し、セラミックス物品５個を作製した。得られたセラミックス物品について、実施例１と同様に、３点曲げ強度、寸法精度、相対密度、および、セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。

[0132] 実施例２で得られたセラミックス物品の寸法精度は、１％以下と優れていた。また、実施例１のセラミックス物品と同様に、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で造形物の形状はほぼ変化せず、相似形状を維持していた。

[0133] セラミックス物品に含まれる相について分析したところ、Al_2O_3よりなる相（主成分）、ＧｄＡｌＯ$_3$（複合化合物１）よりなる相、$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相、Gd_2O_3よりなる相、および、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の５相が確認された。機械的強度に大きく寄与すると考えられる$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）の相は、ＸＲＤの結果

から４重量％の割合でセラミックス物品に存在していた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相（前述の別の相に相当）を構成する主な金属元素は、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂであり、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂ以外の金属元素は、１モル％未満であった。また、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相に含まれる金属元素のうち、希土類元素の割合は平均して３０モル％であった。酸化ジルコニウムを主成分とする相の分布に偏りはなく、酸化ジルコニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、希土類元素を取り込みながら相分離構造として再結晶化したことがわかる。セラミックス物品に含まれるＺｒの量を調べると、本実施例のセラミックス物品を構成する金属元素のうち、Ｚｒの量は、０．７モル％であった。

[0134] ＥＢＳＤにより計測したセラミックス物品を構成する結晶粒子の粒径は、４．０μｍであった。

[0135] これら複数の相が複雑に入り組んだ相分離構造と主成分よりも高い靭性を有する複合化合物の存在、および小粒径により、高い機械的強度のセラミックス物品が得られたと考えられる。

[0136] （実施例３）

実施例１と同様にして、３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を作製した（工程（ｉ））。光学顕微鏡で実施例３の造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0137] 平均粒子径１０ｎｍのジルコニア微粒子（関東電化工業社製）と分散剤としてアクリル酸２－ヒドロキシエチル、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランを混合し均一撹拌した。これに、分散液中のジルコニアの含有量が７０重量％となるように溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、均一撹拌をして酸化ジルコニウム含有液２を得た。

[0138] 実施例１と同様の条件で上記酸化ジルコニウム含有液２を造形物に吸収させる工程（ｉｉ）および加熱する工程（ｉｉｉ）を実施し、実施例３のセラミックス物品５個を作製した。

[0139] 得られたセラミックス物品について、実施例１と同様に、３点曲げ強度、寸法精度、相対密度、および、セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。

[0140] 実施例３の３点曲げ強度、相対密度、結晶粒径、および$Gd_4Al_2O_9$相の存在比の評価結果を、実施例１の結果と共に表１に示す。

[0141] 実施例３のセラミックス物品の寸法精度は１％以下と優れていた。また、実施例１のセラミックス物品と同様に、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で造形物の形状は変化せず、相似形状を維持していた。

[0142] 実施例３のセラミックス物品は、実施例１と同様の相分離構造を有していた。すなわち、Al_2O_3よりなる相、$GdAlO_3$（複合化合物１）よりなる相、$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相、Gd_2O_3よりなる相、および、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の５相が確認された。機械的強度に大きく寄与すると考えられる$Gd_4Al_2O_9$相は、ＸＲＤの結果から４重量％の割合でセラミックス物品に存在していた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を構成する主な金属元素は、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂであった。

[0143] 本実施例で得られたセラミックス物品においても、酸化ジルコニウムを主成分とする相の分布に偏りはなく、酸化ジルコニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、希土類元素を取り込みながら相分離構造として再結晶化したと考えられる。セラミックス物品に含まれるＺｒの量を調べると、本実施例のセラミックス物品を構成する金属元素のうち、Ｚｒの量は、０．７モル％であった。

[0144] （実施例４）

実施例１と同様にして、３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を作製した（工程（ｉ））。光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0145] 本実施例の工程（ｉｉ）では、実施例１と同様の分散剤と溶媒を用いて１５重量％の酸化ジルコニウム含有液３を調整して用いた。造形物に酸化ジル

コニウム含有液３を吸収させる工程（工程（ｉｉ））、および、酸化ジルコニウム含有液を吸収させた造形物を加熱する工程（工程（ｉｉｉ））も、実施例１と同様の条件で行った。

[0146] 実施例４では工程（ｉｉ）と工程（ｉｉｉ）を交互に３回ずつ繰り返した。このようにして、実施例４について、強度試験用のセラミックス物品５個を得た。

[0147] 実施例１と同様に、実施例４のセラミックス物品についても、３点曲げ強度、相対密度、寸法精度、および、造形物を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。

[0148] 実施例４の３点曲げ強度、相対密度、粒径、およびセラミックス物品中の$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）の相の存在割合の評価結果を、実施例１の結果と共に表１に示す。

[0149] 実施例４のセラミックス物品の寸法精度は１％以下と優れていた。また、実施例１の造形物と同様に、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で造形物の形状は変化せず、相似形状を維持していた。

[0150] また、実施例４のセラミックス物品も、実施例１と同様の相分離構造を有していた。すなわち、Al_2O_3よりなる相、$GdAlO_3$（複合化合物１）よりなる相、$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相、Gd_2O_3よりなる相、および、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の５相が確認された。機械的強度に大きく寄与すると考えられる$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相は、ＸＲＤの結果から２重量％の割合でセラミックス物品に存在していた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を構成する主な金属元素は、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂであった。

[0151] 実施例４のセラミックス物品も、酸化ジルコニウムを主成分とする相の分布に偏りはなく、酸化ジルコニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、希土類元素を取り込みながら相分離構造として再結晶化したものと考えらえる。セラミックス物品に含まれるＺｒの量を調べると、本実施例のセラミックス物品を構成する金属元素のうち、Ｚｒの量は、０．４モル％であった

。

[0152] （実施例５および実施例６）

実施例１と同様にして、３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を作製した（工程（ｉ））。光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0153] 水酸化ジルコニウム水溶液とHNO_3の混合溶液を９０℃で３０分間加熱したのち、前記混合液をろ過して乾燥させ、前駆体粉末を得た。前記前駆体粉末を１０００℃で仮焼することで平均粒子径が４０ｎｍの酸化ジルコニウム原料粉末を得た。

[0154] 同様にして、前記前駆体粉末を１０３０℃で仮焼することで、平均粒子径が９０ｎｍの酸化ジルコニウム原料粉末を得た。

[0155] 前記酸化ジルコニウム原料粉末を用いて、実施例１と同様にして、平均粒子径が４０ｎｍの粒子を含む酸化ジルコニウム含有液４と９０ｎｍの粒子を含む酸化ジルコニウム含有液５を作製した。酸化ジルコニウム含有液４は、液中の酸化ジルコニウムの含有量が３０重量％となるように調合した。酸化ジルコニウム含有液５は、液中の酸化ジルコニウムの含有量が１５重量％となるように調合した。

[0156] 実施例５では、金属成分含有液として酸化ジルコニウム含有液４を用いた。造形物に酸化ジルコニウム含有液４を吸収させる工程（工程（ｉｉ））、および、酸化ジルコニウム含有液４を吸収させた造形物を加熱する工程（工程（ｉｉｉ））は、実施例１と同じ条件で行った。実施例５では工程（ｉｉ）と工程（ｉｉｉ）を交互に３回ずつ繰り返した。

[0157] 実施例６では、金属成分含有液として酸化ジルコニウム含有液５を用いた。造形物に酸化ジルコニウム含有液５を吸収させる工程（工程（ｉｉ））、および、酸化ジルコニウム含有液５を吸収させた造形物を加熱する工程（工程（ｉｉｉ））は、実施例１と同じ条件で行った。実施例６では工程（ｉｉ）と工程（ｉｉｉ）を交互に５回ずつ繰り返した。

[0158] このようにして、実施例５および実施例６のそれぞれについて、強度試験

用のセラミックス物品５個を得た。

[0159] 実施例１と同様に、実施例５および実施例６のセラミックス物品それぞれについて、３点曲げ強度、相対密度、寸法精度、および、造形物を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。評価結果を、実施例１の結果と共に表１に示す。

[0160] 実施例５および６ともにセラミックス物品の寸法精度は１％以下と優れていた。また、実施例１の造形物と同様に、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で造形物の形状は変化せず、相似形状を維持していた。

[0161] 実施例５および６のセラミックス物品は、実施例１と同様の相分離構造を有していた。すなわち、Al_2O_3よりなる相、$GdAlO_3$（複合化合物１）よりなる相、$Gd_4Al_2O_9$（複合化合物２）よりなる相、Gd_2O_3よりなる相、および、蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相の５相を含んでいた。蛍石構造の酸化ジルコニウムを主成分とする相を構成する主な金属元素は、Ｚｒ、Ｇｄ、Ｔｂであった。

[0162] 酸化ジルコニウムを主成分とする相の分布に偏りはなく、酸化ジルコニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、希土類元素を取り込みながら相分離構造として再結晶化していた。実施例５および６それぞれのセラミックス物品に含まれるＺｒの量を調べると、実施例５のＺｒの量は１．１モル％、実施例６のＺｒ量は０．５モル％であった。

[0163] （実施例７および実施例８）

平均粒子径が約３８μｍのSiO_2粉末、平均粒子径が４μｍのTb_4O_7粉末を用意し、Ｓｉが酸化物換算で９６．５モル％、Ｔｂが酸化物換算で３．５モル％となるように各粉末を秤量した。各秤量粉末を乾式ボールミルで３０分間混合して混合粉末（原料粉末）を得た。ＩＣＰ発光分光分析により前記原料粉末の組成分析を行ったところ、酸化アルミニウムの含有量は１モル％未満であった。

[0164] 次に、レーザービームの出力を４７．５Ｗ、描画速度を６０ｍｍ／ｓ、描画ピッチを８０μｍとした点を除き、実施例１と同様にして、実施例７およ

び実施例８の造形物として、５ｍｍ×４２ｍｍ×６ｍｍの直方体を作製した。光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物は多孔質であり、造形物表面の凹凸の孔を除いた部分のＲａは２０μｍ以下であった。

[0165] 作製した造形物をアルミナ製の基台から切り離し、研磨によって、３点曲げ強度試験用のＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を得た。

[0166] 金属成分含有液としては、酸化アルミニウム含有液を採用した。造形物の主成分である酸化シリコンと酸化アルミニウムは共晶関係にある。平均粒子径２５ｎｍのアルミナ微粒子（関東化学社製）と分散剤としてアクリル酸２－ヒドロキシエチル、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランと、溶媒としてメチルエチルケトンを分散液中のアルミナの含有量が７０重量％となるように混合し、均一撹拌をして酸化アルミニウム含有液１を得た。

[0167] 試験用に加工した上記造形物に前記酸化アルミニウム含有液１を吸収させ、１分間減圧脱気して、造形物内部まで液を含浸させたのち、１時間自然乾燥させた（工程（ｉｉ））。

[0168] 続いて、酸化アルミニウム含有液１を吸収させた造形物を電気炉に入れて加熱した。大気雰囲気において酸化シリコンと酸化アルミニウムの共晶点以上、酸化シリコンの融点以下である１６１０℃まで２．５時間で昇温させ、１６１０℃で５０分間保持した後、通電を終了して５．０時間で２００℃以下に冷却した（工程（ｉｉｉ））。

[0169] 実施例７では、造形物に酸化アルミニウム含有液１を吸収させる工程（工程（ｉｉ））と加熱処理の工程（工程（ｉｉｉ））を交互に２回ずつ繰り返し、セラミックス物品５個を作製した。

[0170] 実施例８では、平均粒子径２５ｎｍのアルミナ微粒子（関東化学社製）を１１００℃で仮焼した後に粉砕して平均粒子径が９０ｎｍの酸化アルミニウム粒子を作製し、酸化アルミニウム金属成分含有液２の原料として使用した。酸化アルミニウム粒子を変えた点以外は、実施例７と同様の方法で実施例８のセラミックス物品５個を作製した。

[0171] 実施例１と同様に、実施例７および実施例８のセラミックス物品それぞれ

について、３点曲げ強度、相対密度、寸法精度、および、造形物を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。実施例７および実施例８の結果を表１に示す。

[0172] 実施例７および８ともにセラミックス物品の寸法精度は１％以下と優れていた。また、他の実施例の造形物と同様に、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施前後で造形物の形状はほぼ変化せず、相似形状を維持していた。

[0173] 実施例７および８のセラミックス物品は、SiO_2（クリストバライト）相、$Si_2Tb_2O_7$相およびAl_2O_3よりなる相を含む、相分離構造を有していた。さらに、$Al_2O_3-SiO_2$からなる不定比の複合酸化物も存在していた。$Si_2Tb_2O_7$相と$Al_2O_3-SiO_2$からなる不定比の複合酸化物が二種類の複合酸化物の相に対応し、Al_2O_3相が、金属成分含有液の無機粒子由来の相に対応する。

[0174] 酸化アルミニウムよりなる相の分布に偏りはなく、酸化アルミニウム成分がクラック部から造形物中に拡散し、相分離構造として再結晶化していた。実施例７および８それぞれのセラミックス物品に含まれるＡｌの量を調べると、実施例７のＡｌの量は０．８モル％、実施例８のＡｌ量は０．４モル％であった。

[0175] （比較例１）

実施例１と同様にして、Ｗ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物５個を作製した。光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0176] 作製した造形物に、金属成分含有液を吸収させる工程（工程（ｉｉ））、および、金属成分含有液を含浸させた造形物を加熱する工程（工程（ｉｉｉ））を実施しなかった以外は、実施例１と同様にして物品を作製した。

[0177] 比較例１の造形物についても、実施例１と同様に、３点曲げ強度、相対密度造形物を構成する相の結晶構造と組成の評価を行った。３点曲げ強度と相対密度の評価結果を表１に示す。比較例１は、加熱する工程（工程（ｉｉｉ））を実施していなため、一部非晶質状態の領域が存在していた。そこで、

粒径評価は、結晶部のみで行っている。

[0178] 比較例１の造形物は、主にAl_2O_3よりなる相と、$GdAlO_3$よりなる相と、原料の溶け残りであるGd_2O_3相と組成にゆらぎのあるアモルファス相で構成されていた。比較例１の造形物には、レーザービームの描画方向に依存したクラックが形成されていた。すなわち、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に延びたクラックが存在していた。クラックの幅は数ｎｍから数μｍであった。

[0179] （比較例２）

実施例１と同様にして、Ｗ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物５個を作製し、光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、造形物表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下であった。

[0180] 得られた造形物に、無機酸化物金属成分含有液を吸収させる工程（工程（ｉｉ））を省略して工程（ｉｉｉ）のみを実施した点を除き、実施例１と同様にて３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの物品を作製した。つまり、造形後、造形物を電気炉に入れて加熱処理だけを行った。大気雰囲気において１６７０℃まで２．５時間で昇温させ、１６７０℃で５０分間保持した後、通電を終了して自然放冷により冷却する工程を３回繰り返して、セラミックス物品５個を作製した。

[0181] 実施例１と同様に、比較例２のセラミックス物品についても、３点曲げ強度、相対密度、および、セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。

[0182] ３点曲げ強度、相対密度の計測結果を表１に示す。分析の結果、比較例２のセラミックス物品は、Al_2O_3よりなる相、$GdAlO_3$よりなる相の２相で構成されていた。また、比較例２の比較用セラミックス物品には、レーザービームの描画方向に依存したクラックが残存していた。すなわち、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に延びたクラックが残存していた。クラックの幅は数ｎｍから数μｍであった。

[0183] （比較例３および比較例４）

平均粒子径が約２０μｍのα－ＡＩ$_2$Ｏ$_3$粉末を用意した。ＩＣＰ発光分光分析により前記原料粉末の組成分析を行ったところ、酸化ジルコニウムの含有量は１モル％未満であった。次に、上述した図１Ａ～図１Ｈと同様の工程を経て比較例３および比較例４にかかる造形物をそれぞれ５個ずつ作製した。

[0184] 比較用造形物の形成には、レーザーの出力を５０Ｗ、レーザーの照射速度を５０ｍｍ／ｓ、レーザーの描画ピッチを５０μｍとした以外は実施例１と同様の条件にて、Ｗ５０ｍｍ×Ｄ１０ｍｍ×Ｈ８ｍｍの造形物を作製した。比較用造形物の表面の凹凸は目視で確認できるほど大きく、Ｒａは計測不可であった。

[0185] 造形物の形状を研磨によってＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍに整えた。光学顕微鏡で研磨後の造形物の表面を観察したところ、レーザービームの描画方向に依存したクラックが形成されていた。すなわち、長方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に延びたクラックが存在していた。

[0186] ２５ｎｍの粒子径を有するＦｅ$_2$Ｏ$_3$粒子（関東化学社製）と分散剤としてアクリル酸２－ヒドロキシエチル、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランを混合し均一撹拌した。これに、分散液中の酸化鉄の含有量が７０重量％となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、均一撹拌をして酸化鉄含有液を得た。

[0187] なお、本比較例の造形物を構成する成分である酸化アルミニウムと、分散液中の酸化鉄とは共晶を形成しない。

[0188] 比較例３では、熱処理の最高温度を、ＡＩ$_2$Ｏ$_3$－Ｆｅ$_2$Ｏ$_3$系の状態図を参照し、相変化が生じる１７００℃より高い温度１８００℃とした。その他は、実施例１と同様の条件で酸化鉄含有液を造形物に吸収させた後に熱処理を施し、セラミックス物品を５個得た。

[0189] また、比較例４では、熱処理の最高温度を、ＡＩ２Ｏ３－Ｆｅ２Ｏ３系の相変化が生じる１７００℃より低い温度１６５０℃とした以外は、比較例３と同様にして、セラミックス物品５個を作製した。

[0190] 比較例３および比較例４のセラミックス物品についても、実施例１と同様に、３点曲げ強度、寸法精度、相対密度、および、セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。評価結果を表１に示す。

[0191] 比較例３および比較例４のセラミックス物品の寸法精度は、いずれも１％以下であった。

[0192] また、比較例３および比較例４のセラミックス物品の中心部付近の断面を研磨してＳＥＭで観察したところ、いずれのセラミックス物品にも、描画方向に依存したクラックが残存していた。比較例３のセラミックス物品では、コランダム構造の（Ａｌ、Ｆｅ）$_2$Ｏ$_3$で構成され、クラック近傍でＦｅが多く検出され、相分離構造は見られなかった。比較例４のセラミックス物品は、そのほとんどがコランダム構造のＡｌ$_2$Ｏ$_3$で構成され、クラック近傍に部分的にスピネル構造のＡｌＦｅ$_2$Ｏ$_4$が形成されていた。

[0193] （比較例５）

造形物に金属成分含有液を吸収させる工程（工程（ｉｉ））を実施しなかった点を除き、実施例７と同様にして、３点曲げ強度試験用にＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を作製した。つまり、金属成分含有液を吸収させる工程（工程（ｉｉ））だけを省略し、造形物を電気炉に入れて加熱処理（工程ｉｉｉ））は行った。大気雰囲気において１６１０℃まで２．５時間で昇温させ、１６１０℃で５０分間保持した後、通電を終了して自然放冷により冷却する工程を２回繰り返して、セラミックス物品５個を作製した。

[0194] 比較例５のセラミックス物品についても、実施例７と同様に、３点曲げ強度、相対密度、および、比較用セラミックス物品を構成する相の結晶構造と組成の分析を行った。計測結果を表１に示す。

[0195] 分析の結果、比較例５のセラミックス物品は、ＳｉＯ$_2$（クリストバライト）相とＳｉ$_2$Ｔｂ$_2$Ｏ$_7$相の２相で構成されていた。また、比較例５のセラミックス物品にも、レーザービームの描画方向に依存した、方形の各辺に対してほぼ斜め４５度となるような方向に延びたクラックが残存していた。クラックの幅は数ｎｍから数μｍであった。

[0196] [表1]

	相対密度[%]	3点曲げ強度[Mpa]	粒径[μm]	複合化合物1	複合化合物2	複合化合物2の存在割合[重量%]
実施例1	95.9	173	4.5	GdAlO3	Gd4Al2O9	4
実施例2	96.0	175	4.0	GdAlO3	Gd4Al2O9	4
実施例3	95.8	165	5.0	GdAlO3	Gd4Al2O9	4
実施例4	95.2	128	9.6	GdAlO3	Gd4Al2O9	2
実施例5	95.4	135	8.9	GdAlO3	Gd4Al2O9	2
実施例6	95.2	116	16.0	GdAlO3	Gd4Al2O9	1
実施例7	82.2	24	11.0	Tb2Si2O7	—	—
実施例8	80.3	18	12.2	Tb2Si2O7	—	—
比較例1	94.1	19	2.2（結晶部）	GdAlO3	—	—
比較例2	94.5	31	18.3	GdAlO3	—	—
比較例3	94.8	27	3.9	AlFe2O4	—	—
比較例4	94.7	25	3.7	AlFe2O4	—	—
比較例5	78.9	7	10.4	Tb2Si2O7	—	—

[0197] （考察）

表1に示した結果から、以下のことが分かった。

[0198] 本発明の金属成分含有液を用いて作製した、実施例1～6にかかる、主成分が酸化アルミニウムのセラミックス物品は、本発明の金属成分含有液を使用しなかった比較例1～比較例4のセラミックス物品に較べ、3点曲げ強度が大きく向上した。このことから、本発明にかかる金属成分含有液を用いることで、造形物の機械的強度を大きく向上させることができることが確認できた。

[0199] また、造形物を構成する酸化アルミニウムと共晶を形成しない酸化鉄を主成分とする粒子を含む金属成分含有液を用いて作製した比較例3および4は、クラックがほぼ造形時のまま残存しており、実施例1～6のような高い機械的強度は得られなかった。比較例3および4では、酸化鉄粒子中のFe成分が造形物中に拡散したのみで、クラック部の溶融が発生しなかったと考えられる。

[0200] それに対して、造形物を構成する酸化アルミニウムと共晶になりうる酸化ジルコニウム金属成分含有液を用いた実施例1～6では、クラック近傍のみで溶融が起こり、造形物の形状および寸法を保ちながらクラックが低減ないし消滅されたと考えられる。また、酸化ジルコニウム粒子成分を取り込んだ形で再結晶化されたため、酸化アルミニウムを主成分とするセラミックス部

品において１００ＭＰａ以上の高い機械的強度（３点曲げ強度）が得られたと考えられる。

[0201] また、加熱処理の積算時間が３０分以下と短い実施例１～５では、セラミックス物品を構成する結晶粒子の粒径が１０μｍ以下と小さく、加熱処理の積算時間が５０分と長い実施例６に比べて高い機械的強度が得られた。

[0202] さらに、実施例１～６では、複合化合物$Gd_4Al_2O_9$相の存在比が大きいほど優れた機械的強度が得られる傾向であった。

[0203] 実施例７および８の酸化シリコンを主成分とするセラミックス物品は、相対密度が８２．２％および８０．３％とポーラスであった。これは、レーザー照射による溶融時の酸化シリコン成分の粘性が高いため、ポーラス状態になったと推測される。作製された造形物がポーラスであったにも関わらず、本発明の金属成分含有液を用いることで２０ＭＰａ前後の機械的強度が得られた。それに対して、本発明の分散液を使用しなかった比較例５は３点曲げ強度が７ＭＰａと低かった。

[0204] 実施例７と実施例８を比較すると、小さい粒子径の分散液を用いた実施例７は、大きい粒子径の分散液を用いた実施例８よりも高い機械的強度が得られた。これは、小さい粒子がクラックの奥まで侵入し、作用したためと考えられる。

[0205] 実施例１～４の比較から、分散液中の無機酸化物粒子の含有量が大きいと、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）の実施回数が少なくても高い機械的強度が得られることがわかる。

[0206] さらに、実施例３および４を比較すると、工程（ｉｉ）および工程（ｉｉｉ）を多数回繰り返すほど、造形物の３点曲げ強度が向上することがわかる。これは、補修されたクラックの割合が増えたためと考えられる。

[0207] すべての実施例、および比較例１、２において、造形物の表面の凹凸のＲａは２０μｍ以下と高い造形精度が得られたのに対し、比較例３および４では、造形物の表面および側面に目視で確認できる程度（１００～３００μｍと推測）の凹凸が見られた。これは、各実施例で用いた原料粉末であるセラ

ミックス粉末が、照射するレーザービームに対してエネルギー吸収の高い成分、具体的には$Tb_2O_{3.5}$粉末（Tb_4O_7粉末）を含んでいなかったためと認められる。

[0208] 以上のように本発明の金属成分含有液を用いれば、付加製造において、高い形状精度を達成しながら造形物の機械的強度の向上を実現することができ、複雑形状や微細形状でありながら高い機械的強度を有するセラミックス物品を得ることが可能となる。

[0209] 本発明によれば、緻密で複雑な形状の造形物が得られる直接造形方式の特徴をそのまま生かしつつ、さらに造形物の機械的強度を向上させることができる金属成分含有液を提供することができる。また、金属成分含有液を用いたセラミックス物品の製造方法を提供することができる。さらに、本発明に係るセラミックス物品は、セラミックスを主成分とする粉末と、前述の水と金属イオンとを含む金属成分含有液とを含むセラミックス物品製造用キットを用いることで、容易に製造することができる。

[0210] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0211] 本願は、２０１９年１０月２３日提出の日本国特許出願特願２０１９－１９３０６８と２０２０年１０月１６日提出の日本国特許出願特願２０２０－１７４６８０を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] （ｉ）セラミックスを主成分とする粉末にエネルギービーム照射して焼結または溶融および凝固させ、固化部を形成することによりセラミックス造形物を得る工程と、

（ｉｉ）前記セラミックス造形物に、金属元素を含有する無機粒子を含む金属成分含有液を吸収させる工程と、

（ｉｉｉ）前記金属成分含有液を吸収させた前記セラミックス造形物を加熱する工程と、を有することを特徴とするセラミックス物品の製造方法。

[請求項2] 前記金属元素の酸化物は、前記セラミックス造形物に含まれる少なくとも一成分と共晶を形成しうる関係にあることを特徴とする請求項１に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項3] 前記金属元素の酸化物が、前記セラミックス造形物の主成分と共晶を形成しうることを特徴とする請求項２に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項4] 前記工程（ｉｉｉ）における加熱処理の温度が前記セラミックス造形物に含まれる少なくとも一種類の化合物と前記金属元素の酸化物との共晶点以上であることを特徴とする請求項２または３に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項5] 前記無機粒子の平均粒径が３００ｎｍ以下である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セラミックス物品の製造方法。

[請求項6] 前記無機粒子が金属元素の酸化物である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セラミックス物品の製造方法。

[請求項7] 前記粉末の主成分が、酸化アルミニウムまたは酸化シリコンであることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項8] 前記粉末が、希土類元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項１

乃至７のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項9] 前記希土類元素の酸化物が、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウムおよび酸化プラセオジムの群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項８に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項10] 前記粉末の主成分が酸化シリコンであり、前記金属元素の酸化物が酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項１乃至９のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項11] 前記粉末の主成分が酸化アルミニウムであり、前記金属元素の酸化物が酸化ジルコニウムまたは酸化シリコンであることを特徴とする請求項１乃至９のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項12] 前記工程（ｉ）におけるエネルギービームが、レーザービームまたは電子ビームであることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれか一項に記載のセラミックス物品の製造方法。

[請求項13] エネルギービームを用いる付加製造法によって造形されたセラミックス造形物のクラック補修に用いられる金属成分含有液であって、

前記金属成分含有液は、溶媒と、金属元素を含み平均粒径が３００ｎｍ以下の無機粒子と、を含んでおり、

前記金属元素の酸化物は、前記セラミックス造形物に含まれる少なくとも一種類の化合物と共晶を形成しうる酸化物であることを特徴とする金属成分含有液。

[請求項14] 前記金属元素の酸化物が、前記セラミックス造形物の主成分と共晶を形成しうることを特徴とする請求項１３に記載の金属成分含有液。

[請求項15] 前記セラミックス造形物の主成分が酸化物であることを特徴とする請求項１３または１４に記載の金属成分含有液。

[請求項16] 前記金属酸化物の融点T_iは、前記金属元素の酸化物と共晶を形成しうる前記セラミックス造形物の一成分の融点T_mよりも高いことを特徴とする請求項１３乃至１５のいずれか一項に記載の金属成分含有

液。

[請求項17] 前記無機粒子の平均粒径が１００ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１３乃至１６のいずれか一項に記載の金属成分含有液。

[請求項18] 前記無機粒子が前記金属元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項１３乃至１７のいずれか一項に記載の金属成分含有液。

[請求項19] 前記金属元素の酸化物は酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムまたは酸化シリコンであることを特徴とする請求項１３乃至１８のいずれか一項に記載の金属成分含有液。

[請求項20] 前記溶媒が有機溶剤、水、その混合物のいずれかであることを特徴とする請求項１３乃至１９のいずれか一項に記載の金属成分含有液。

[請求項21] さらに分散剤を含むことを特徴とする請求項１３乃至２０のいずれか一項に記載の金属成分含有液。

[請求項22] エネルギービームを用いる付加製造法によってセラミックス物品を製造するためのセラミックス物品製造用キットであって、

セラミックスを主成分とする粉末と、金属成分含有液と、を含んでおり、

前記金属成分含有液は、溶媒と金属元素を含む無機粒子とを含み、

前記金属元素の酸化物が、前記粉末から造形されるセラミックス造形物に含まれる化合物と共晶を形成しうる関係にあることを特徴とするセラミックス物品製造用キット。

[請求項23] 前記金属成分含有液は加熱処理よって前記金属元素の酸化物を生成することを特徴とする請求項２２に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項24] 前記金属元素の酸化物が、前記セラミックス造形物の主成分と共晶を形成しうる関係にあることを特徴とする請求項２２または２３に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項25] 前記セラミックス造形物の主成分が酸化物であることを特徴とする請求項２２乃至２４のいずれか一項に記載のセラミックス物品製造用

キット。

[請求項26] 前記金属元素の酸化物の融点T_iは、前記金属元素の酸化物と共晶を形成しうる前記セラミックス造形物の一成分の融点T_mよりも高いことを特徴とする請求項２２乃至２５のいずれか一項に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項27] 前記セラミックスを主成分とする粉末は、前記エネルギービームに含まれる波長の光を吸収する吸収体を含むことを特徴とする請求項２２乃至２６のいずれか一項に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項28] 前記セラミックスを主成分とする粉末が、主成分として酸化アルミニウムまたは酸化シリコンを含み、吸収体としてTb_4O_7粉末、Pr_6O_{11}粉末、ＳｉＯ粉末のいずれかを含むことを特徴とする請求項２７に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項29] 前記金属成分含有液が、前記無機粒子として酸化ジルコニウムの粒子を含むことを特徴とする請求項２８に記載のセラミックス物品製造用キット。

[請求項30] 付加製造技術によって製造されたセラミックス物品であって、少なくとも一種類の金属元素が共通する３種類の相を含み、

前記３種類の相のうち少なくとも２種類は複合化合物の相であることを特徴とするセラミックス物品。

[請求項31] 前記複合化合物が複合酸化物であることを特徴とする請求項３０に記載のセラミックス物品。

[請求項32] 前記３種類の相に共通して含まれる前記金属元素が、アルミニウムであることを特徴とする請求項３０または３１に記載のセラミックス物品

[請求項33] 前記３種類の相に、１種類の金属元素を含む化合物の相が含まれることを特徴とする請求項３０乃至３２のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

[請求項34] 前記複合化合物と前記１種類の金属元素を含む化合物の相とが共晶

を形成しうる関係であることを特徴とする請求項３２に記載のセラミックス物品。

[請求項35] 前記１種類の金属元素を含む化合物の相が酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項３３または３４に記載のセラミックス物品。

[請求項36] 前記３種類の相とは異なる相をさらに含み、前記３種類の相とは異なる相は前記３種類の相の少なくとも一種と共晶を形成しうる関係にあることを特徴とする請求項３０乃至３５のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

[請求項37] 前記３種類の相とは異なる相をさらに含み、前記３種類の相とは異なる相は、前記化合物の相と共晶を形成しうる関係にあることを特徴とする請求項３３乃至３５のいずれか一項に記載のセラミックス物品。

[請求項38] 前記３種類の相とは異なる相に最も多く含まれる金属元素が、０．３モル％以上５モル％以下の割合で含まれることを特徴とする請求項３６または３７に記載のセラミックス物品。

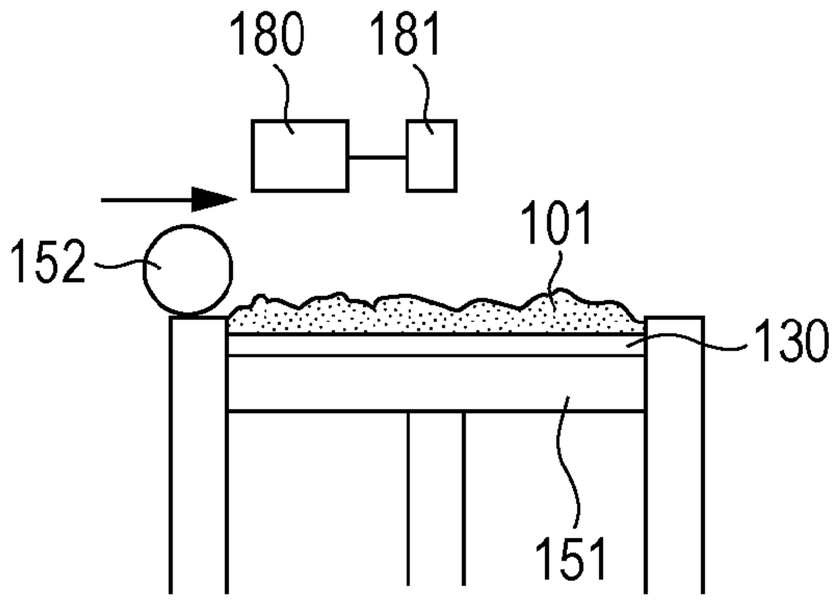
[請求項39] 前記複合化合物が希土類元素を含むことを特徴とする請求項３０乃至３８のいずれか一項に記載のセミラックス物品。

[請求項40] 前記希土類元素が、ガドリニウム、イットリウム、テルビウムおよびプラセオジムの群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項３９に記載のセミラックス物品。

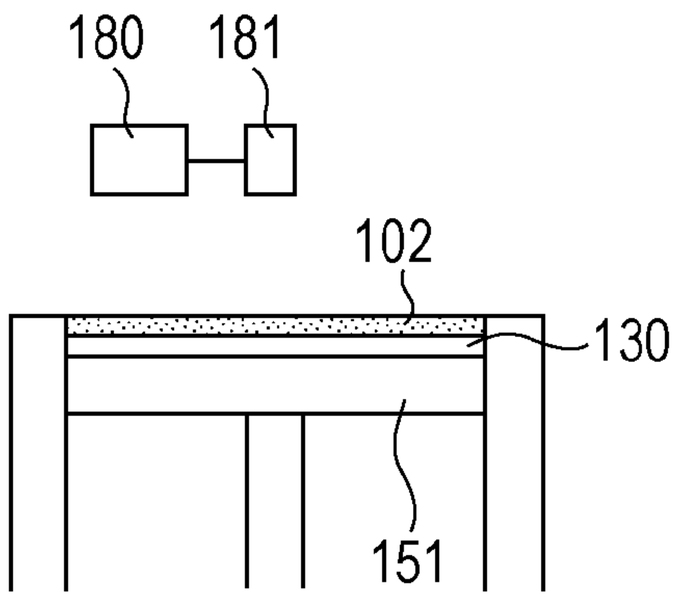
[請求項41] 前記２種類の複合化合物が、$GdAlO_3$と$Gd_4Al_2O_9$であることを特徴とする請求項３９に記載のセミラックス物品。

[請求項42] 前記３種類の相がそれぞれ、Al_2O_3、$GdAlO_3$、$Gd_4Al_2O_9$の相であることを特徴とする請求項３０に記載のセミラックス物品。

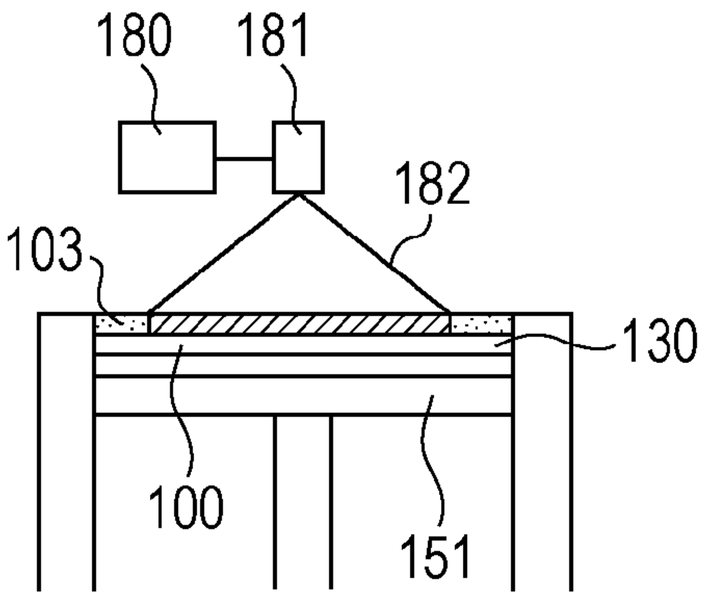
[図1A]



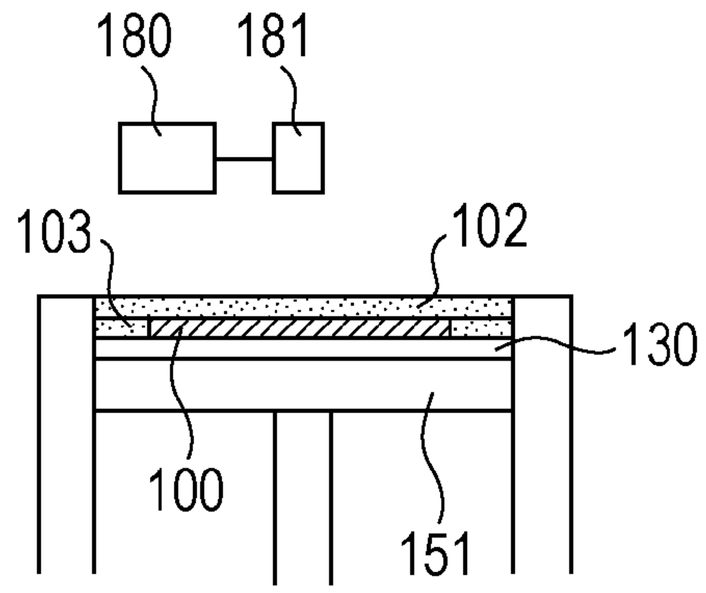
[図1B]



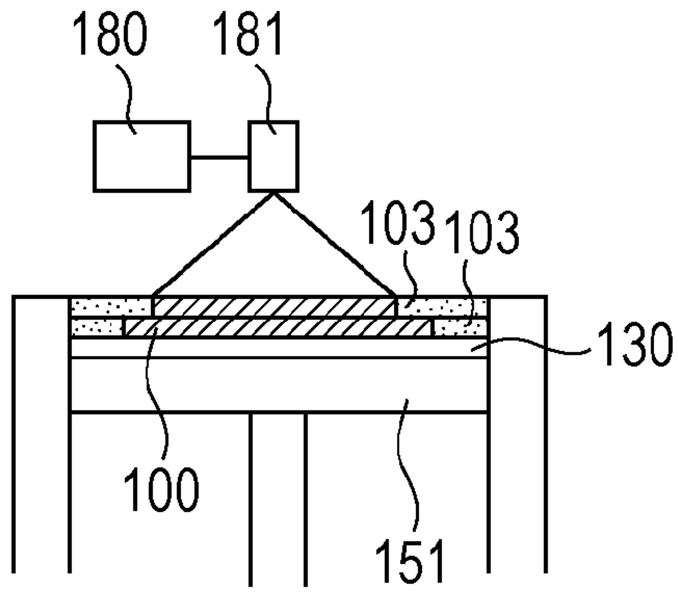
[図1C]



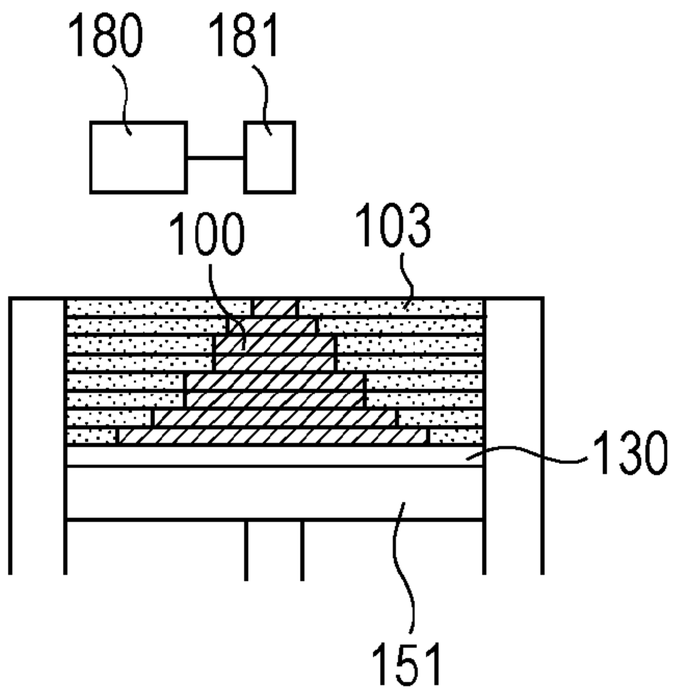
[図1D]



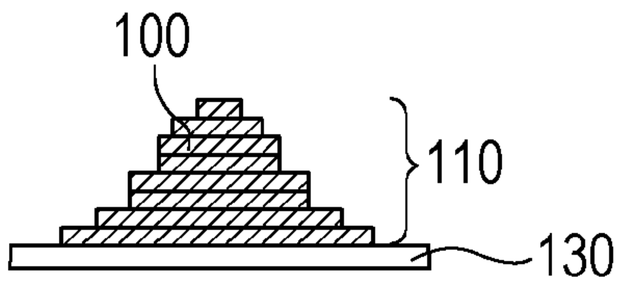
[図1E]



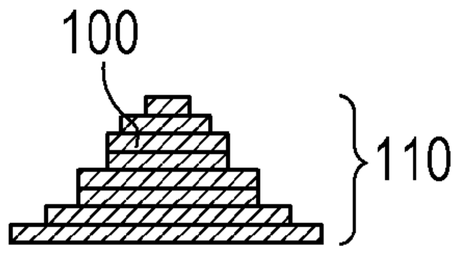
[図1F]



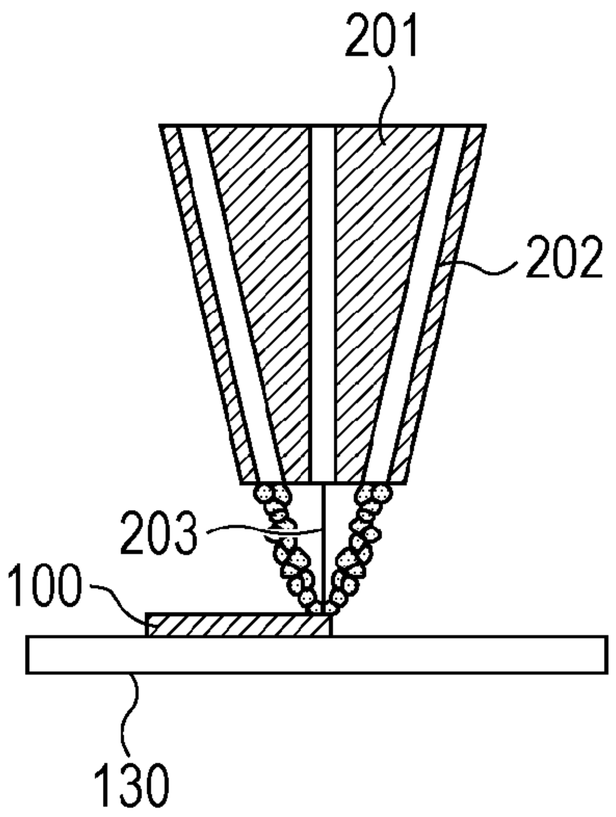
[図1G]



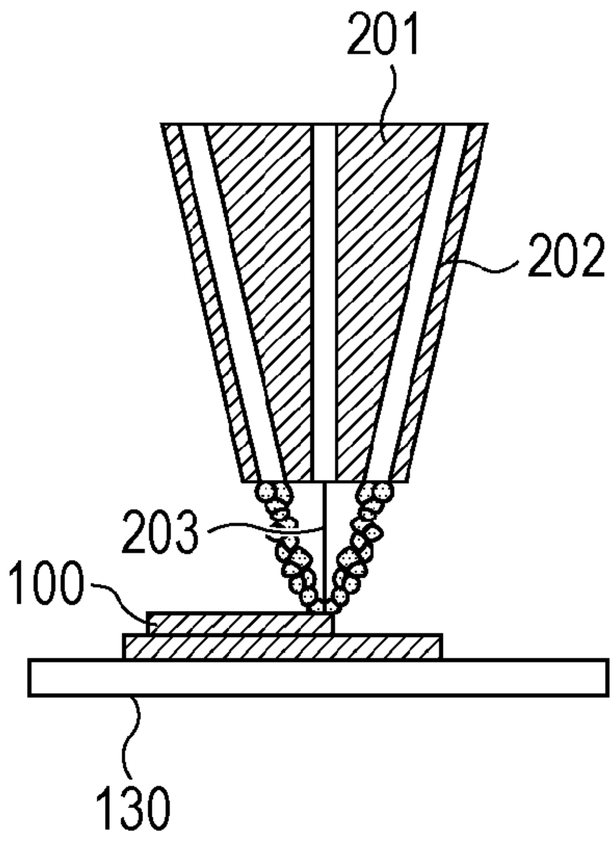
[図1H]



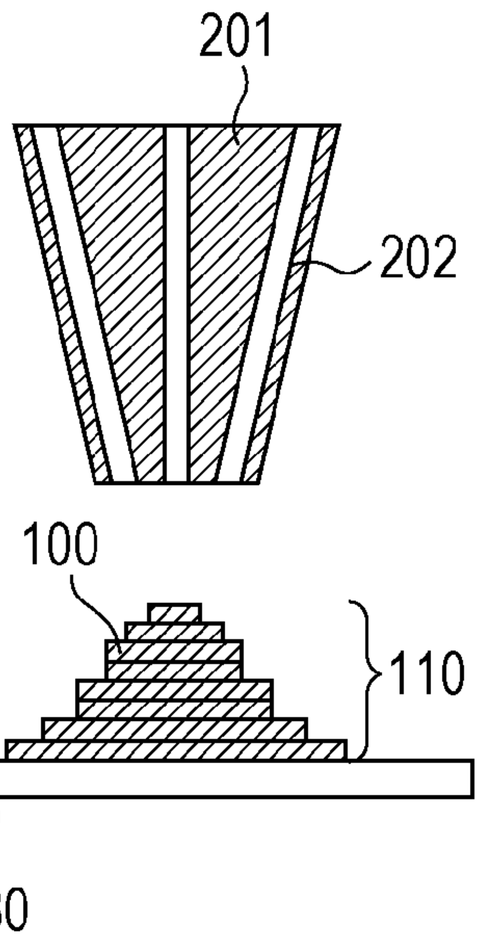
[図2A]



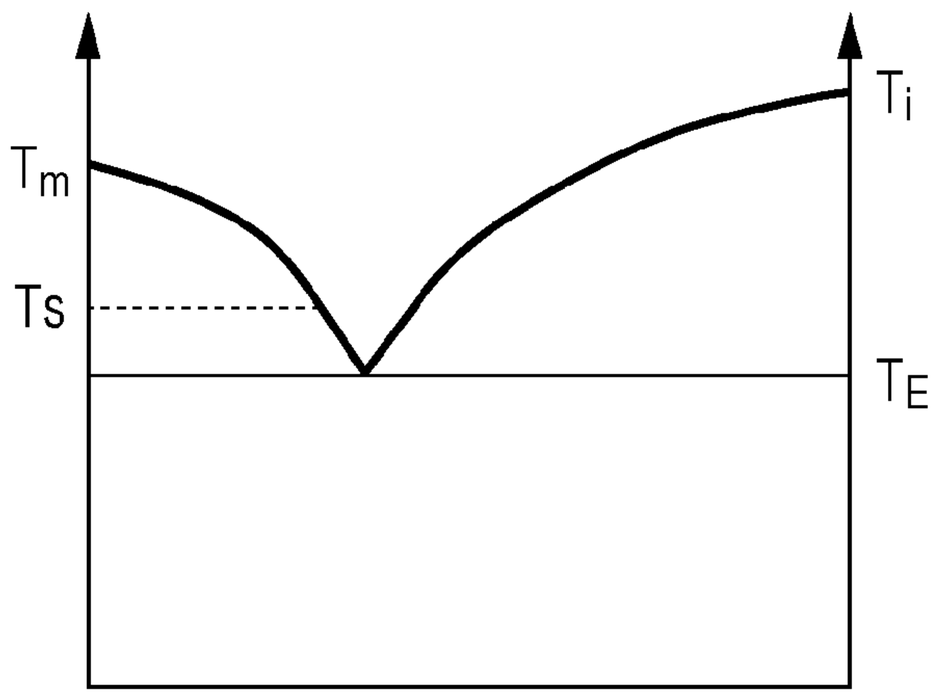
[図2B]



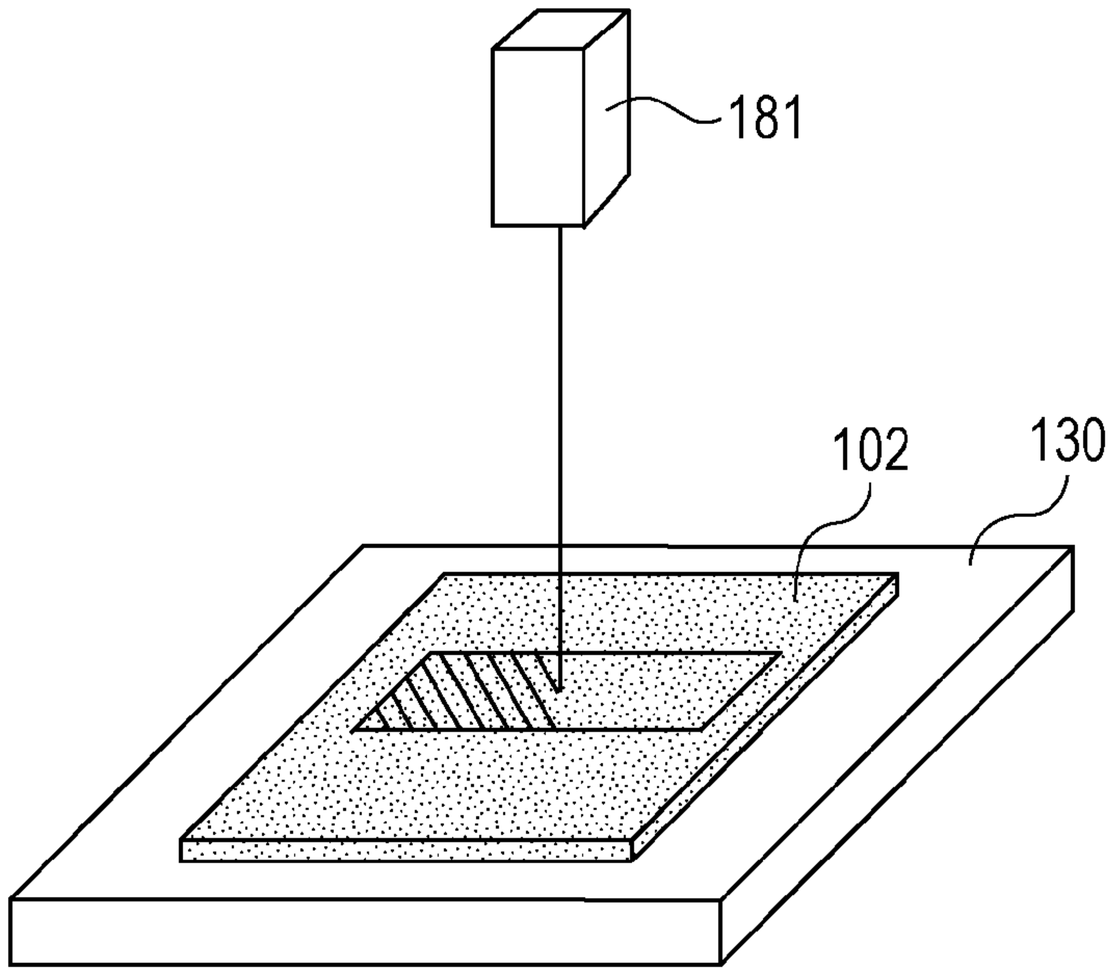
[図2C]



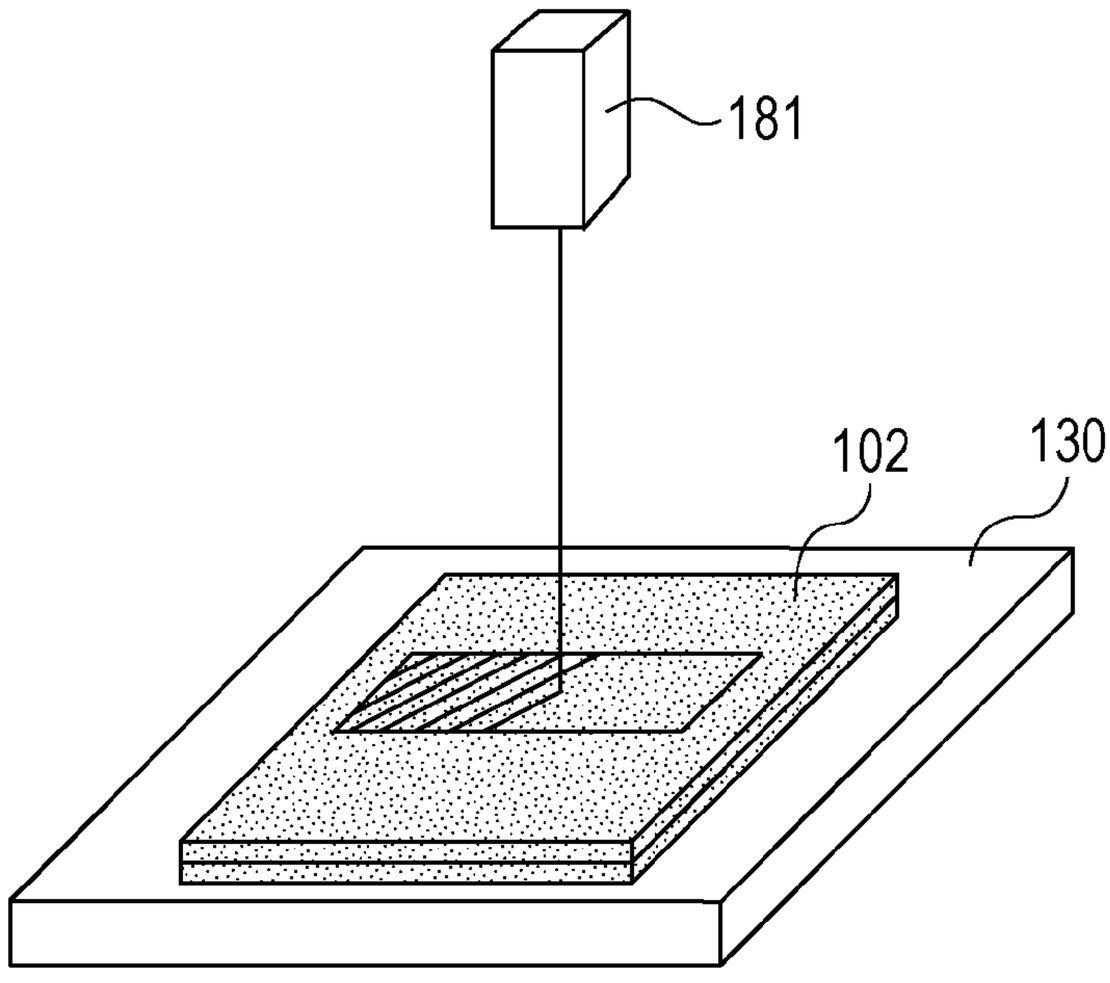
[図3]



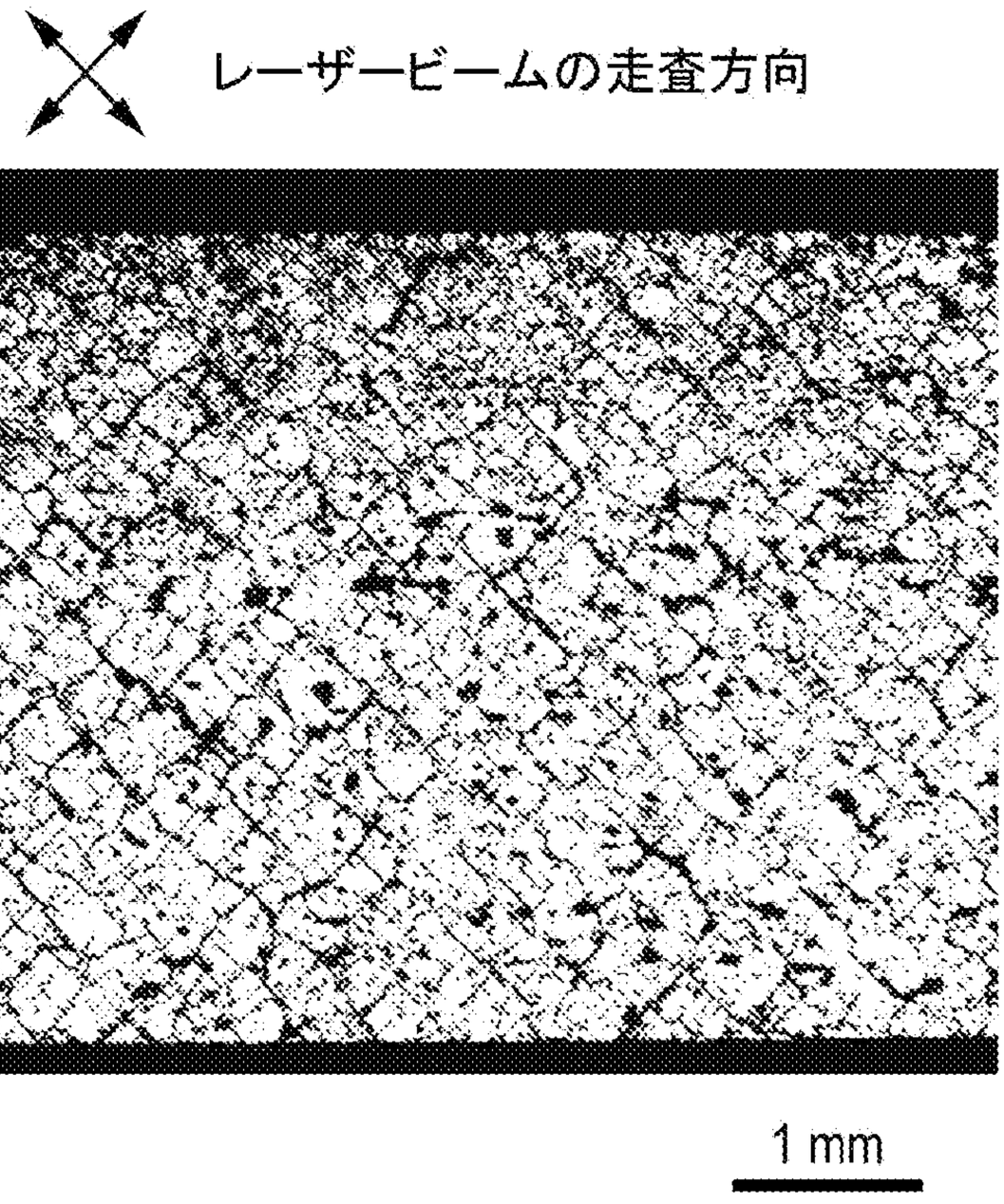
[図4A]



[図4B]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/039560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B 35/632(2006.01)i; B28B 1/30(2006.01)i; C04B 35/111(2006.01)i; C04B 35/16(2006.01)i; C04B 35/44(2006.01)i; C04B 35/486(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i; C04B 35/653(2006.01)i; C04B 41/80(2006.01)i
FI: C04B35/632; B28B1/30; C04B35/111; C04B35/16; C04B35/44; C04B35/486; C04B35/50; C04B35/64; C04B35/653; C04B41/80 A
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/632; B28B1/30; C04B35/111; C04B35/16; C04B35/44; C04B35/486; C04B35/50; C04B35/64; C04B35/653; C04B41/80

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-81358 A (CANON INC.) 30 May 2019 (2019-05-30) entire text, all drawings	1-42
A	WO 2019/013334 A1 (CANON INC.) 17 January 2019 (2019-01-17) entire text, all drawings	1-42
A	JP 2013-501701 A (BEGO BREMER GOLDSCHLÄGEREI WILH. HERBST GMBH & CO. KG) 17 January 2013 (2013-01-17) entire text, all drawings	1-42
A	JP 2016-204244 A (TOTO LTD.) 08 December 2016 (2016-12-08) entire text, all drawings	1-42
A	JP 62-113781 A (HITACHI METALS, LTD.) 25 May 1987 (1987-05-25) entire text, all drawings	1-42

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 December 2020 (11.12.2020)	22 December 2020 (22.12.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/039560

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2020-147489 A (CANON INC.) 17 September 2020 (2020-09-17) paragraphs [0070], [0096]-[0107]	1-42
P, X	WO 2020/116568 A1 (CANON INC.) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraphs [0056]-[0057], [0078]-[0086]	1-42
P, X	JP 2020-93973 A (CANON INC.) 18 June 2020 (2020-06-18) paragraphs [0054]-[0055], [0075]-[0083]	1-42
P, A	WO 2019/208570 A1 (CANON INC.) 31 October 2019 (2019-10-31) entire text, all drawings	1-42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/039560

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-81358 A	30 May 2019	WO 2019/083040 A1	
WO 2019/013334 A1	17 Jan. 2019	US 2020/0140340 A1 whole document, whole drawing EP 3636403 A1 CN 110944814 A JP 2019-19051 A	
JP 2013-501701 A	17 Jan. 2013	US 2012/0237745 A1 whole document, whole drawing WO 2011/018463 A1 EP 2292357 A1 CA 2770568 A	
JP 2016-204244 A	08 Dec. 2016	US 2016/0083300 A1 whole document, whole drawing EP 2998282 A1 CN 105439564 A KR 10-2016-0033614 A	
JP 62-113781 A	25 May 1987	(Family: none)	
JP 2020-147489 A	17 Sep. 2020	(Family: none)	
WO 2020/116568 A1	11 Jun. 2020	(Family: none)	
JP 2020-93973 A	18 Jun. 2020	(Family: none)	
WO 2019/208570 A1	31 Oct. 2019	JP 2019-188810 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/039560

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/632(2006.01)i; B28B 1/30(2006.01)i; C04B 35/111(2006.01)i; C04B 35/16(2006.01)i; C04B 35/44(2006.01)i; C04B 35/486(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i; C04B 35/653(2006.01)i; C04B 41/80(2006.01)i
FI: C04B35/632; B28B1/30; C04B35/111; C04B35/16; C04B35/44; C04B35/486; C04B35/50; C04B35/64; C04B35/653; C04B41/80 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B35/632; B28B1/30; C04B35/111; C04B35/16; C04B35/44; C04B35/486; C04B35/50; C04B35/64; C04B35/653; C04B41/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2019-81358 A (キヤノン株式会社) 30.05.2019 (2019-05-30) 全文,全図	1-42
A	WO 2019/013334 A1 (キヤノン株式会社) 17.01.2019 (2019-01-17) 全文,全図	1-42
A	JP 2013-501701 A (ベゴ・ブレーマー・ゴルトシュレーゲライ・ヴィルヘルム・ヘルプスト・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 17.01.2013 (2013-01-17) 全文,全図	1-42
A	JP 2016-204244 A (ＴＯＴＯ株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08) 全文,全図	1-42
A	JP 62-113781 A (日立金属株式会社) 25.05.1987 (1987-05-25) 全文,全図	1-42

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.12.2020	22.12.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田中　永一 4T 9539
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/039560

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P, X	JP 2020-147489 A (キヤノン株式会社) 17.09.2020 (2020-09-17) 段落[0070],[0096]-[0107]	1-42
P, X	WO 2020/116568 A1 (キヤノン株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) [0056]-[0057],[0078]-[0086]	1-42
P, X	JP 2020-93973 A (キヤノン株式会社) 18.06.2020 (2020-06-18) 段落[0054]-[0055],[0075]-[0083]	1-42
P, A	WO 2019/208570 A1 (キヤノン株式会社) 31.10.2019 (2019-10-31) 全文,全図	1-42

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/039560

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-81358 A	30.05.2019	WO 2019/083040 A1	
WO 2019/013334 A1	17.01.2019	US 2020/0140340 A1 whole document, whole drawing EP 3636403 A1 CN 110944814 A JP 2019-19051 A	
JP 2013-501701 A	17.01.2013	US 2012/0237745 A1 whole document, whole drawing WO 2011/018463 A1 EP 2292357 A1 CA 2770568 A	
JP 2016-204244 A	08.12.2016	US 2016/0083300 A1 whole document, whole drawing EP 2998282 A1 CN 105439564 A KR 10-2016-0033614 A	
JP 62-113781 A	25.05.1987	（ファミリーなし）	
JP 2020-147489 A	17.09.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/116568 A1	11.06.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-93973 A	18.06.2020	（ファミリーなし）	
WO 2019/208570 A1	31.10.2019	JP 2019-188810 A	