(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118215563 A
(43)申请公布日 2024.06.18

(21)申请号 202280074378.9
(22)申请日 2022.11.10
(30)优先权数据
2021-184894 2021.11.12 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/041997 2022.11.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/085384 JA 2023.05.19
(71)申请人 佳能株式会社
地址 日本
(72)发明人 海野知浩 西川浩司 村上俊介 清水康志
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 王海宁
(51)Int.Cl.
B28B 1/30(2006.01)
B33Y 70/10(2006.01)

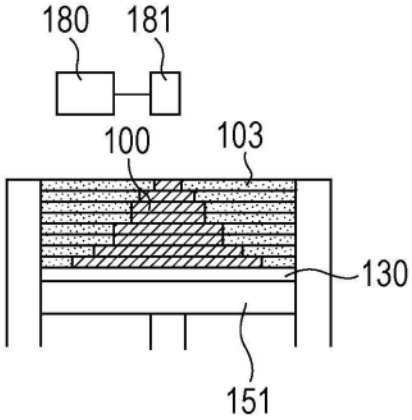
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

用于制造陶瓷结构体的粉末

(57)摘要

一种通过激光照射进行制造的增材制造方法中使用的粉末,所述粉末包含:无机化合物的颗粒A;热导率低于颗粒A的另一种无机化合物的颗粒B;和吸收体颗粒,所述吸收体颗粒对激光中存在的波长的光表现出比颗粒A和颗粒B更高的吸收能力。所述粉末满足以下关系式(1)至(4):5.0≤W(A)(1);5.0≤W(B)(2);60.0≤W(A)+W(B)(3);和1.2≤D(A)/D(B)≤400.0(4),其中D(A)表示颗粒A的平均粒径(μm),D(B)表示颗粒B的平均粒径(μm),W(A)表示颗粒A在粉末中的质量百分比(重量%),W(B)表示颗粒B的质量百分比(重量%)。



CN 118215563 A

1.一种通过激光照射进行制造的增材制造方法中使用的粉末,所述粉末包含:

无机化合物的颗粒A;

热导率低于颗粒A的另一种无机化合物的颗粒B;和

吸收体颗粒,所述吸收体颗粒对激光中存在的波长的光表现出比颗粒A和颗粒B更高的吸收能力,

其中,所述粉末满足以下关系式(1)至(4):

$5.0 \leq W(A)$ (1);

$5.0 \leq W(B)$ (2);

$60.0 \leq W(A)+W(B)$ (3);和

$1.2 \leq D(A)/D(B) \leq 400$ (4),

其中D(A)表示颗粒A的以μm计的平均粒径,D(B)表示颗粒B的以μm计的平均粒径,W(A)表示颗粒A在粉末中的以重量%计的质量百分比,W(B)表示颗粒B的以重量%计的质量百分比。

2.根据权利要求1所述的粉末,其中D(A)/D(B)的值为1.4至150。

3.根据权利要求2所述的粉末,其中D(A)/D(B)的值为1.4至60。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的粉末,其中颗粒A和颗粒B分别具有热导率K(A)和热导率K(B),并且K(A)/K(B)为2.0至50.0。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的粉末,其中所述吸收体颗粒对激光中存在的波长的光的吸收率为10%以上。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的粉末,其中颗粒A和颗粒B由金属氧化物和/或半金属氧化物构成。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的粉末,其中所述颗粒A含有与所述颗粒B的组成形成共晶的组成。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的粉末,其中所述吸收体颗粒含有颗粒A或颗粒B中所含的半金属元素或金属元素。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的粉末,其中所述颗粒B的熔点低于所述颗粒A的熔点。

10.根据权利要求9所述的粉末,其中W(B)的值为10.0[重量%]至90.0[重量%]。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的粉末,其中所述吸收体颗粒对所用激光中存在的波长的光表现出10%以上的吸收能力。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的粉末,其中所述吸收体颗粒包含选自于由以下构成的组中的至少一种:SiO、TiO、Ti_2O_3、ZnO、锑掺杂的氧化锡(ATO)、铟掺杂的氧化锡(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、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ZrN、ZrC、ZrSi和AlN。

13.根据权利要求12所述的粉末,其中所述吸收体颗粒含有SiO。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的粉末,其中颗粒B的熔点为1900℃以下。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的粉末,其中所述颗粒A含有氧化铝,所述颗粒B含有二氧化硅,并且所述吸收体颗粒含有SiO。

用于制造陶瓷结构体的粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过激光照射形成陶瓷结构体的粉末。

发明背景

[0002] 增材制造技术(3D打印机)变得越来越流行,它能够基于三维模型的形状数据形成任意形状。最近,除了长期用作3D打印机的制造材料的树脂和金属之外,还需要使用无机化合物材料诸如金属氧化物或金属碳化物来制造高精度、高强度陶瓷结构体的技术。

[0003] 专利文献1公开了一种适用于粉末床熔合和熔覆法的原料粉末。具体地,将对激光中存在的波长的光的吸收能力比其他组成更高的吸收体颗粒添加到光吸收能力低的含有无机化合物颗粒(例如Al_2O_3或ZrO_2)的粉末中,所述无机化合物颗粒是陶瓷结构体的主要成分。原料粉末中吸收体颗粒的存在减少了激光在粉末内的扩散,从而实现局部加热和熔化,使得能够制造具有高机械强度和高制造精度的陶瓷结构体。

[0004] 专利文献2公开了通过粉末床熔合法制造物体的技术,使用主要含有SiO_2的粉末作为原料并且向其中添加吸收体颗粒,并对所得物体进行热处理(在下文中表示为烧制)。这种烧制在造形期间将陶瓷结构体中形成的裂纹周围的成分熔化并填充所述裂纹,从而能够获得机械强度强的陶瓷结构体。

引文列表

专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利公开第2019-19051号

专利文献2:日本专利公开第2021-66177号

发明内容

技术问题

[0006] 陶瓷结构体具有广泛的应用,除了机械性能和热性能外,还可能需要某些电性能。例如,用于电信、航空航天和医疗领域的陶瓷结构体需要在1MHz的频率下小于0.01的低介电损耗正切。介电损耗正切是表示电介质内的电能损耗程度的数值。电介质的介电损耗正切越低,就能够越精确地传输高频电信号。

[0007] 介电损耗正切倾向于随着陶瓷结构体中的在主轴上从几微米到几十微米的小空隙的增加而增加。当向陶瓷结构体施加电压时,在陶瓷结构体中的空隙中发生局部放电(部分放电)。这可能是增加介电损耗正切的一个因素。因此,为了实现介电损耗正切低的陶瓷结构体,小的内部空隙应被最少化。

[0008] 在专利文献1中,通过将Al_2O_3与ZrO_2或Gd_2O_3混合来降低原料粉末的熔点,ZrO_2或Gd_2O_3可与Al_2O_3形成共晶。在不同组成的组合颗粒中,例如Al_2O_3和ZrO_2或者Al_2O_3和Gd_2O_3,来自激光照射的热量可能不会传递到传导率较低的颗粒,因为它们的热导率不同。因此,熔化颗粒的状态在组成之间变得不均匀,使得一些颗粒保持未熔化并且在制造的物体中形成空隙,从而导致介电损耗正切趋于增加。

[0009] 在专利文献2中,在制造后对陶瓷结构体进行烧制以减少裂纹,从而提高机械强

度。然而,并不清楚是否可将小空隙减少到实现低介电损耗正切的程度。

[0010] 如上所述,虽然粉末床熔合法能够以高精度制造机械强度高的陶瓷结构体,但关于降低陶瓷结构体的介电损耗正切的研究尚未进行。

[0011] 本发明提供一种能够通过粉末床熔合法以高精度制造介电损耗正切低的陶瓷结构体的原料粉末。

问题的解决方案

[0012] 本发明的粉末用于通过激光照射进行制造的增材制造方法。该粉末包含无机化合物的颗粒A;热导率低于颗粒A的另一种无机化合物的颗粒B;和吸收体颗粒,所述吸收体颗粒对激光中存在的波长的光表现出比颗粒A和颗粒B更高的吸收能力。该粉末满足以下关系式(1)至(4):

$5.0 \leq W(A)$ (1);

$5.0 \leq W(B)$ (2);

$60.0 \leq W(A)+W(B)$ (3);和

$1.2 \leq D(A)/D(B) \leq 400.0$ (4),

其中D(A)表示颗粒A的平均粒径(μm),D(B)表示颗粒B的平均粒径(μm),W(A)表示颗粒A在粉末中的质量百分比(重量%),以及W(B)表示颗粒B的质量百分比(重量%)。

发明的有利效果

[0013] 在增材制造技术中使用本发明的粉末作为原料粉末能够以高精度制造介电损耗正切低的陶瓷结构体。

附图说明

[0014] 图1A是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1B是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1C是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1D是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1E是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1F是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1G是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图1H是示出通过粉末床熔合法制造陶瓷结构体的工艺的示意图。

图2是在激光显微镜下观察的陶瓷结构体表面的观察图像的二值化图像。

具体实施方式

[0015] 尽管现在将更具体地描述本发明的粉末,但本发明不限于以下具体实施方案,并且可以在本发明的技术概念的范围内进行改变。

[0016] <陶瓷结构体>

本发明中的陶瓷结构体由无机化合物制成,所述无机化合物可以是晶态、非晶态或晶态和非晶态的混合物。无机化合物包括金属和非金属的氧化物、氮化物、碳化物、硼化物,并且本发明特别适合于制造金属氧化物或非金属氧化物陶瓷结构体。在以下描述中,陶瓷结构体可被简称为结构体。

[0017] (陶瓷结构体中的空隙)

通常,通过增材制造技术制造的结构体包含许多不同尺寸的空隙、裂纹和其他空间。在本发明中,主轴为1μm至50μm的空间被称为“空隙”,主轴超过50μm的空间被称作“裂纹”。结构体包含大量空隙的原因可能是,当用激光照射原料粉末时,会产生粉末未充分溶解的区域。

[0018] 通过粉末床熔合法的制造如下进行:基于要制造的三维模型的形状数据用激光照射原料粉末且同时扫描激光。从制造效率的观点来看,优选较高的扫描速度,并且能够通过短时激光照射熔化的原料粉末是合意的。

[0019] 广泛用作陶瓷材料的Al_2O_3具有约2072℃的熔点,并且对从紫外区到红外区的宽广范围内的波长的光具有低的吸收能力。因此,在专利文献1和2中,在制造之前,将Al_2O_3、能够与Al_2O_3形成共晶的材料(共晶材料)和吸收体混合以降低原料粉末的熔点。

[0020] 在组成、晶体结构等方面不同的两种类型的颗粒具有不同的热导率。当用激光照射这两种类型的颗粒的混合粉末时,根据颗粒的类型以不同方式传导热量。相应地,即使热导率较高的颗粒熔化,热导率较低的颗粒也不会熔化,因此熔化粉末的状态可能是不均匀的。在颗粒不充分熔化的部位,颗粒之间的空隙不能被填充并且保留在结构体中。

[0021] 在专利文献1和2中,描述了Al_2O_3,以及作为与Al_2O_3形成共晶的材料的ZrO_2、Gd_2O_3和S iO_2。表1示出了Al_2O_3和这些共晶材料的热导率、熔点和比重。所有这些共晶材料都具有比Al_2O_3更低的热导率。

[0022] [表1]

	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	Gd_2O_3
热导率[W/(m·K)]	30.0	1.5	3.0	10.6
比重	3.97	2.2-2.65	5.68	7.4
熔点(℃)	2072	1713	2715	2310

[0023] 在表1所示的共晶材料中,SiO_2的熔点低于Al_2O_3。因此,当使用Al_2O_3和SiO_2混合的原料粉末时,期望SiO_2优先熔化以填充空隙。然而,实际上,当使用专利文献1和2中描述的Al_2O_3和SiO_2的混合粉末来制造陶瓷结构体时,不能充分减少结构体中的空隙,无法实现低的介电损耗正切。当原料粉末中的SiO_2的百分比增加时,或者当激光照射的功率增加以提高加热温度时,一些结构体熔化并失去其形状。

[0024] 专利文献1和2使用Al_2O_3颗粒以及粒径比Al_2O_3颗粒大的的SiO_2颗粒的混合粉末。通过相比于热导率较高的颗粒的粒径减小热导率较低的颗粒的粒径(减小粒径),本发明人成功地使粉末中的具有不同热导率的不同类型颗粒均匀地熔化。减小热导率较低的颗粒的粒径可以使它们熔化所需的时间接近热导率较高的颗粒熔化所需的时间,从而使得激光照射部中的粉末能够均匀地熔化。

[0025] 因此,本发明人通过多次尝试改变粉末中所含的具有不同热导率的多种类型颗粒的粒径比率和混合比率,获得了能够提供具有很少空隙和低介电损耗正切的陶瓷结构体的粉末,该粉末适合作为增材制造技术中的原材料。

[0026] 现在将详细描述本发明。

[0027] <原料粉末>

根据本发明的原料粉末包含无机化合物的颗粒A、热导率低于颗粒A的另一种无机

化合物的颗粒B、和对激光中存在的波长的光表现出比颗粒A和颗粒B更高的吸收能力的吸收体颗粒。颗粒A、颗粒B和吸收体颗粒是彼此不同的类型。本文所用的表述“不同类型”是指所述多种类型的颗粒的成分、化学组成、结晶度和其他性质在类型之间是不同的。

[0028] 颗粒A、颗粒B和吸收体颗粒是独立存在于粉末中的各自单元。例如,当颗粒A作为二次颗粒存在于粉末中时,每个二次颗粒通过将多个一次颗粒结合在一起而形成,该二次颗粒是颗粒A。

[0029] 无机化合物的颗粒A和B是陶瓷结构体的主要成分。颗粒A和B是单一组成颗粒的集合,由对红外光具有低吸收能力的金属或非金属氧化物或氮化物组成。原料粉末可以表示为包含由多个颗粒A构成的粉末A、由多个颗粒B构成的粉末B和由多个吸收体颗粒构成的吸收体粉末的混合粉末。作为陶瓷结构体的主要成分的颗粒A和B在原料粉末中的含量各自为5.0[重量%]以上,并且它们的总量占原料粉末的60%重量以上。当原料粉末中的颗粒A和颗粒B的质量百分比分别表示为W(A)[重量%]和W(B)[重量%]时,以下关系式成立:

$$5.0 \leq W(A) \quad (1)$$

$$5.0 \leq W(B) \quad (2)$$

$$60.0 \leq W(A)+W(B) \quad (3)$$

[0030] (无机颗粒A和B)

原料粉末中的作为陶瓷结构体的主要成分所包含的颗粒中具有相对较高热导率的颗粒对应于颗粒A,并且具有比颗粒A低的热导率的颗粒对应于颗粒B。可以根据要制造的陶瓷结构体所需的性能来选择颗粒A和颗粒B。为了制造氧化物系陶瓷结构体,颗粒A和B均优选由金属氧化物和/或半金属氧化物构成。

[0031] 例如,颗粒A优选包含选自Al_2O_3、ZrO_2·Y_2O_3、Y_2O_3和SiO_2(特别是Al_2O_3)的组成。在金属和半金属的氧化物中Al_2O_3具有特别高的热导率,它能够快速地将从吸收激光的吸收体颗粒发出的热量传导到粉末整体,从而使物体的较短时间制造成为可能。此外,Al_2O_3与各种无机化合物形成共晶,从而允许使用各种组成的组合进行制造。

[0032] 优选地,颗粒A包含与颗粒B的组成物形成共晶的组成。当颗粒A和颗粒B形成共晶时,可以降低原料粉末的熔点。例如,即使颗粒A含有高熔点组成物,也可以通过与颗粒B中的组成物形成共晶来降低熔点,因此粉末变得易于熔化。当熔合并共混的无机颗粒A和B的熔体固化时,晶相在多种组成物之间共混并形成复杂且繁复的界面,并且即使施加外部应力,界面也不太可能沿着界面开裂,从而表现出增强的强度。

[0033] 无机颗粒B可以选自例如SiO_2、ZrO_2·Y_2O_3、$3Al_2O_3$·$2SiO_2$和$2MgO$·$2Al_2O_3$·$5SiO_2$。

[0034] 具有相对低的热导率的无机颗粒B的熔点优选低于无机颗粒A的熔点,更优选为1900℃以下,这可以通过激光照射容易地达到。在激光照射期间从吸收体颗粒获得的热量有助于快速熔化。此外,预计这些颗粒会产生允许在相对低的温度下烧制的效果,该相对低的温度不会损伤所制造的结构体的形状,从而熔化无机颗粒B的组成物以填充和减少结构体中的剩余空隙。从这些观点来看,无机颗粒B特别优选为SiO_2。SiO_2具有1650℃的低熔点并且可与其他组成物如Al_2O_3形成共晶。

[0035] 用于制造氧化物系陶瓷结构体的颗粒A和颗粒B的优选组合包括Al_2O_3-Gd_2O_3、Al_2O_3-$GdAlO_3$、Al_2O_3-Y_2O_3、Al_2O_3-$YAlO_3$、Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$、Al_2O_3-ZrO_2、和Al_2O_3-SiO_2。

[0036] 本发明人通过勤奋研究发现,当陶瓷结构体的主要成分即颗粒A和颗粒B进一步满

足以下关系式(4)时,具有不同热导率的颗粒A和颗粒B的熔化速度可以彼此接近。

$$1.2 \leqslant D(A)/D(B) \leqslant 400 \qquad (4)$$

[0037] D(A)[μm]和D(B)[μm]分别表示颗粒A的粒径和颗粒B的粒径。

[0038] 无机颗粒A的粒径是指多个无机颗粒A的平均粒径,而无机颗粒B的粒径是指多个无机颗粒B的平均粒径。当无机颗粒A和无机颗粒B处于单颗粒状态时,按原样采用它们的平均粒径。当无机颗粒A和无机颗粒B通过聚集微小颗粒而形成时,采用聚集的无机颗粒的平均粒径。形成无机颗粒A或无机颗粒B的微小颗粒分别具有相同的组成,但可以包含不同组成的其他颗粒。

[0039] 可以按以下方式计算粒径。用激光衍射/散射粒径分析仪测量粉末。取中值直径(也称为中间值)作为平均粒径,该中值直径是所测量粉末的累积频数达到50%时的粒径(D50)。

[0040] 在本发明中,当原料粉末包含颗粒A和热导率低于颗粒A的颗粒B作为陶瓷结构体的主要成分时,所得陶瓷结构体中的空隙减少。特别当颗粒A和颗粒B的热导率分别为K(A)/[W/m·K]和K(B)[W/m·K],并且K(A)/K(B)范围为2.0至50.0、特别是3.0至30.0时,这种效应更加显著。

[0041] 在关系式(4)中,D(A)/D(B)优选在1.4至150的范围内,更优选1.4至60。当D(A)/D(B)在此范围内时,颗粒A和颗粒B熔化所需的时间可以接近,并且相应地,激光照射部中的全体粉末可以均匀地熔化。因此,空隙进一步减少,从而实现了更低的介电损耗正切。

[0042] 颗粒A的粒径D(A)优选为2.0[μm]至100[μm],更优选为5.0[μm]至70.0[μm],更加优选为10.0[μm]至30.0[μm]。此外,颗粒B的粒径D(B)优选为0.1[μm]至50.0[μm],更优选为1.0[μm]至40.0[μm],更加优选为5.0μm]至20.0[μm]。

[0043] W(A)优选为8.0[重量%]至88.0[重量%],更优选为18.0[重量%]至78.0[重量%]。当W(A)在此范围内时,由于存在一定量的热导率较高的颗粒A,所以通过激光照射从吸收体颗粒发出的热量可以高效地传导到照射部中的全体粉末。因此,可以在较短的时间内制造出陶瓷结构体。

[0044] 当颗粒B的熔点低于颗粒A的熔点时,W(B)优选为10.0[重量%]至90.0[重量%],更优选为20.0[重量%]至80.0[重量%]。当W(B)在此范围内时,熔点低的颗粒B易于熔化以填充空隙,有利于实现低的介电损耗正切。此外,可以根据颗粒B的熔点在低温下进行后面描述的烧制步骤,有利于制造精度的联合提高。

[0045] W(A)+W(B)优选为80.0[重量%]以上,更优选为90.0[重量%]以上。

[0046] (吸收体颗粒)

在原料粉末中所含的多种颗粒中,吸收体颗粒对用于制造的激光中存在的波长的光表现出最高的吸收能力。吸收体颗粒对于所使用的激光中存在的波长的光的吸收率优选为10%以上,更优选为40%以上,更加优选为60%以上。

[0047] 吸收体颗粒有效地吸收在制造中使用的激光并提高其自身的温度。从吸收体颗粒发出的热量被传导到与激光的焦点尺寸相等的区域内的其他颗粒,从而加热和熔化这些其他颗粒,因此能够使用增材制造技术进行制造。此外,吸收体颗粒能够对与激光的焦点尺寸相等的区域进行局部加热,从而提高了制造精度。

[0048] 可以用常见的光谱仪来测量吸收体颗粒的吸收率。更具体地,将本身填充有吸收

体的样品盘放置在积分球中,并用假定的波长(接近制造中所使用的激光波长)照射,并且根据在电磁光谱中测量的值与在没有样品的情况下测量的值的比率来计算吸收率。

[0049] 优选地,吸收体颗粒包含选自于由以下构成的组中的至少一种:SiO、TiO、Ti_2O_3、ZnO、锑掺杂的氧化锡(ATO)、铟掺杂的氧化锡(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、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ZrN、ZrC、ZrSi和AlN。由于这些化合物的吸收体颗粒对红外光具有高的光吸收能力,因此它们能够吸收激光并向周边提供熔化激光照射部中的全体粉末所需的热量。

[0050] 吸收体颗粒在原料粉末中的质量百分比优选为0.1[重量%]至20.0[重量%],更优选为0.2[重量%]至20.0[重量%],更加优选为0.5[重量%]至20.0[重量%]。当吸收体颗粒的含量在此范围内时,至少一个吸收体颗粒可以存在于与激光的焦点尺寸相等的区域内,从而减少了依赖于位置的不均匀制造。

[0051] 由于上述原因,式(3)中的W(A)+W(B)优选小于99.9[重量%],更优选小于99.8[重量%],更加优选小于99.5[重量%]。

[0052] 吸收体颗粒的粒径优选为0.1[μm]至20.0[μm],更优选为1.0[μm]至10.0[μm],更加优选为1.0[μm]至5.0[μm]。在此范围内,吸收体颗粒可以分散在粉末中而不发生聚集。对于吸收体颗粒的粒径,如同颗粒A和颗粒B,当颗粒处于单个颗粒状态时,按原样采用其粒径,并且当颗粒通过聚集微小颗粒而形成时,采用聚集颗粒的粒径。

[0053] 与陶瓷结构体的主要成分即颗粒A和B不同,吸收体颗粒旨在吸收激光并且通常不是赋予陶瓷结构体期望性能的重要成分。在这种情况下,添加吸收体颗粒增加不必要的成分,从而难以控制性能。因此,吸收体颗粒优选含有颗粒A或颗粒B中所含的半金属元素或金属元素。含有与颗粒A或颗粒B中相同的半金属元素或金属元素的吸收体颗粒抑制了不必要成分向陶瓷结构体中的添加,从而有利于实现期望性能的材料设计。

[0054] 特别优选含有SiO的吸收体颗粒。在上述吸收体颗粒中,SiO具有低熔点,并且在激光照射时可以熔化且同时快速产生热量,使得能够制造凹凸很少且具有光滑表面的结构体。此外,通过烧制而残留在制造物体中的SiO与氧反应形成SiO_2。这种转变伴随着体积的增加。因此,可以通过体积增加以及至此所述的熔化的作用有效地填充空隙,从而进一步降低介电常数。

[0055] 除颗粒A、颗粒B和吸收体颗粒之外,原料粉末还可以包含颗粒C。当原料粉末中颗粒C的质量百分比为5.0[重量%]以上时,颗粒C也是陶瓷结构体的主要成分。在这种情况下,颗粒C和颗粒A或颗粒C和颗粒B优选满足本发明的关系式。

[0056] 制备各种颗粒的方法不受限制。可以使用干法(气相法)、湿法、气相反应、喷雾干燥法等。

[0057] <颗粒的混合步骤>

优选地,吸收体颗粒均匀地分散在粉末中,并且分散性(稍后将对其描述)优选为0.80以下。在这种状态下,由吸收体颗粒产生的热量被均匀地传导到激光照射部中的粉末,使得除了吸收体颗粒之外的无机颗粒的熔化速度易于匹配。因此,能够获得具有很少空隙和低介电损耗正切的结构体。

[0058] 优选地,粉末在用于制造结构体之前经受混合步骤。在混合步骤中,优选使用混合设备,例如V型混合机、球磨机或摇滚式混合机。

[0059] 从均匀分散吸收体颗粒、在短的混合时间内有效分散具有不同比重和粒径的颗粒A和颗粒B以及减少对颗粒的过度影响的观点来看,特别优选使用V型混合机。

[0060] ＜陶瓷结构体的制造工艺＞

本发明的粉末可以用作通过激光照射进行加热的增材制造方法的原料粉末。使用增材制造方法制造陶瓷结构体的工艺包括以下步骤(i)和(ii)。根据要制造的陶瓷结构体重复步骤(i)和(ii)。

(i)将原料粉末放置在激光照射部中的步骤

(ii)基于三维制造数据用激光照射原料粉末的步骤

[0061] 将参考图1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G和1H来描述使用粉末床熔合法的陶瓷结构体制造工艺的具体示例。

[0062] 首先,将原料粉末101放置在设置于工作台151上的基台130的制造表面上,并利用辊子152均匀地铺展到预定厚度。将均匀地铺展到预定厚度的粉末称为粉末层102(图1A和1B)。在扫描仪部181基于要制造的制品的三维制造数据操作从激光光源180发射的激光以扫描粉末层102的表面的同时,用激光照射该表面。在用激光照射的区域182中,粉末烧结或熔化,然后固化从而形成固化部100(图1C)。随后,降低工作台151,在固化部100上形成新的粉末层102(图1D)。以与图1C中相同的方式用激光照射所产生的新粉末层102,以便在照射区域中形成固化部100。此时,可以将激光的功率调节到使先前形成的固化部的新形成粉末层102侧上的表面层熔化的程度,从而将先前形成的固化部与随后形成的固化部接合。通过重复一系列这些步骤,将逐层形成的固化部100彼此接合,从而形成具有期望形状的整体制造物110(图1E和1F)。最后,去除未固化的粉末103,并且任选地,去除制造物的不必要部分,并且将物体与基台分离(图1G和1H)。

[0063] 在本发明的制造工艺中,优选地,在按制造所需多次重复步骤(i)和步骤(ii)之后,进行所得陶瓷结构体的烧制步骤。烧制步骤中的加热方法没有限制,并且可以选自:电阻加热、感应加热、使用红外线灯、激光、电子束等,根据目的而定。烧制可以进一步减少结构体中的空隙从而减小介电损耗正切。换而言之,即使在制造之后在陶瓷结构体中保留一定程度的空隙,也可以通过烧制步骤来减少空隙。如果烧制单独不能充分减少空隙,则可以在用含有填充空隙的成分的液体浸渍结构体之后进行烧制。

[0064] 烧制温度优选设定为低于陶瓷结构体的熔点并且晶体不生长的温度,这取决于结构体的主要成分。如果颗粒A和颗粒B形成共晶,则需要在共晶温度+50℃内进行烧制。当颗粒B由SiO_2构成时,烧制温度优选为1600℃至1730℃,更优选为1650℃至1710℃。在此范围内,SiO_2可以熔化以填充空隙,而不会使结构体失去其形状。

[0065] 〈粉末评价方法〉

(粒径)

颗粒的粒径是作为平均粒径的中值直径(也称为中间值)。中值直径是粉末的累积频数达到50％时的粒径(D50)。可以用激光衍射/散射粒径分析仪测量平均粒径。如果无法获得单颗粒粉末,可以使用多重分级器(例如日铁矿业公司制造的Elbow Jet分级器)对混合粉末进行分级,以便将颗粒分成不同类型,并测量每种类型的平均粒径。

[0066] (热导率)

当可获得由所有相同颗粒构成的粉末时,将10.0g粉末在30MPa下压制成直径3cm

的圆柱形团粒,并用传导率测量装置测量所述团粒的热导率。

[0067] 当只能获得混合粉末时,用多重分级器(例如,日铁矿业公司制造的Elbow Jet分级器)对混合粉末进行分类,以便将颗粒分离成不同类型,并且如上所述对每种类型造粒并用传导率测量装置测量。

[0068] (分散性)

使用扫描电子显微镜计算吸收体颗粒的分散性评价指数。以5.0kV的加速电压,在放大500倍的相同视场中观察含有吸收体颗粒的粉末。如下所述,使用图像处理软件应用程序"ImageJ"(可获自https://imagej.nih.gov/ij/)从观察图像计算分散性。

[0069] 对图像进行二值化从而提取吸收体颗粒,计算吸收体颗粒的数目n和所有吸收体颗粒的质心坐标,并计算每个吸收体颗粒与其最近的吸收体颗粒之间的距离dn min。分散性由以下式表示,将图像中的吸收体颗粒之间的最小距离取作d ave。

[0070] [数1]

$$\text{分散性评价指数} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (dn\min - d\ ave)^2}{n}} / d\ ave$$

[0071] 根据上述程序对五个随机观察的视场测定分散性,并取平均值作为分散性评价指数。分散性评价指数越小表明分散性越好。

[0072] <陶瓷结构体的评价方法>

(空隙率)

将所得陶瓷结构体用10ml黑色油基墨料浸渍。用直径为10mm的砂纸对浸渍结构体的表面进行抛光,并在光学显微镜下以20倍放大率观察抛光表面。

[0073] 使用图像处理软件应用程序"ImageJ"(可获自https://imagej.nih.gov/ij/)对观察图像进行二值化。图2描绘了二值化图像的示例。二值化图像中的亮区域202对应于陶瓷结构体,而暗区域201对应于陶瓷结构体中的空隙。空隙率计算为Sd×100/S,其中Sd表示二值化图像中的暗区域201的面积,S表示整个图像的面积。空隙率越小表示空隙越少。

[0074] 在上述测量方法中,允许墨料渗透到比作为孔隙率测量的空隙更小的空隙中(后面将对其进行讨论),并且其外观可以被直接可视化。因此,该测量方法能够评价空隙,空隙是不能通过孔隙率测量方法看到的较小间隙。因此,可以获得与受细小间隙影响的物理性能的相关性,例如介电损耗正切。

[0075] (孔隙率)

根据R1634检测孔隙率,R1634是用于烧结细陶瓷的密度和开放孔隙率的测试方法的JIS标准。更具体地,使用W1作为结构体的干质量,W2作为水中的质量,W3作为水饱和质量,对直径20.0mm、厚度1.0mm的三个圆柱形陶瓷结构体进行以下表达式的计算,并将所得值的平均值作为孔隙率。孔隙率越小表示大孔隙例如裂纹越少。

{(W3-W1)/(W3-W2)}×100

[0076] 为了测量干质量(W1),将陶瓷结构体放入恒温恒湿烘箱中,在110℃的温度下保持1小时,然后冷却并称重。水中质量(W2)是水饱和样品的质量,其使通过如下方式获得:将用丝线悬挂的样品浸入煮沸槽中的水面下,将样品煮沸至少3小时,并使样品冷却至室温。在保持用丝线悬挂的同时测量样品,并通过考虑夹具的质量来校正测量值。水饱和质量(W3)

是指从水中取出并用湿纱布快速擦拭表面以去除水滴后的水饱和样品的测量值。

[0077] (介电损耗正切)

制备直径为20.0mm且厚度为1.0mm的圆柱形陶瓷结构体作为用评价用样品,并且在1kHz至1MHz的频率条件下重复测量复电容率三次。从每次测量计算1MHz下的介电损耗正切,并取平均值作为介电损耗正切。使用以下方程计算介电损耗正切:tanδ=ε”/ε’。在该方程中,δ表示损耗角,ε”表示介电损耗因子,ε’表示介电常数。

[0078] (尺寸稳定性)

对于尺寸稳定性,检测了距目标尺寸的误差程度。通过如下方式计算误差(%):测量5.0mm×42.0mm×6.0mm长方体陶瓷结构体的最长边缘的长度(42.0mm部分),并测定实际制造的结构体的长度与CAD上准备的三维数据的长度之间的差值。误差越小,尺寸稳定性越优异。

[0079] (表面粗糙度)

通过用激光显微镜来测量为尺寸稳定性评价而制造的陶瓷结构体的表面Ra值来测定表面粗糙度。表面粗糙度越小,表面越光滑。

[0080] (3点弯曲强度)

通过根据R1601的3点弯曲试验来评价结构体的弯曲强度,R1601是室温下精细陶瓷弯曲强度的测试方法的JIS标准。

[0081] 更具体地,制作尺寸为5.0mm×42.0mm×6.0mm的10个长方体陶瓷结构体,并将其研磨至3.0mm×30.0mm×4.0mm作为评价样品。

[0082] 当外部支点之间的距离(L)为30[mm],试样宽度(w)为4[mm],且试样厚度(t)为3[mm]时,对每个样品计算表达式$3\times P\times L/(2\times w\times t^2)$的值,其中P[N]表示失效时的最大载荷。将计算值的平均值作为3点弯曲强度。该值越大,强度越高。

实施例

[0083] [实施例1]

<粉末1>

如表2所示,制备平均粒径为24μm的Al_2O_3粉末、平均粒径为10μm的SiO_2粉末和平均粒径为5μm的SiO粉末,并使用热导率测量装置TPS2500(由Hot Disk制造)测量它们的热导率。如表2所示,分别以54.0重量%、44.0重量%和2.0重量%的质量百分比称取Al_2O_3、SiO_2和SiO粉末至总量为10.0kg。将称取的粉末放入V型混合机(V20,由Seishin Enterprise制造)中,并以26rpm的转速混合15分钟从而产生粉末1。表1中示出每种粉末的热导率。将用扫描电子显微镜“JSM-7800”(由JEOL有限公司制造)获得的粉末1的观察图像二值化,并测量吸收体颗粒的分散性。结果示于表4。

[0084] <结构体1-A>

以关于图1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G和1H所述的制造工艺相同的方式制造陶瓷结构体。

[0085] 使用由3D SYSTEM制造的配备有50W光纤激光器(光束直径65μm)的ProX DMP 100(商品名)进行制造。

[0086] 首先,用辊子将粉末1均匀地铺展在氧化铝基台130上以形成20μ厚的粉末层,即第一层(图1A,图1B)。

[0087] 然后,用47.5W激光照射粉末层且同时用激光扫描,使直径10mm的圆形区域中的材料粉末熔化,然后固化以产生固化部100(图1C)。此时,描画速度设定为60mm/s,描画间距为80μm。

[0088] 随后,形成另一个20μm厚的粉末层以覆盖固化部100的表面,并在激光扫描的同时用激光照射,并且将直径为10mm的圆形区域中的材料粉末熔化并固化以形成固化部100(图1D和1E)。

[0089] 此时,在垂直于第一描绘线的方向上扫描激光以便熔化和固化粉末。重复这些操作,直到固化部的高度达到1.0mm,由此制成10.0mm直径×1.0mm厚度的三个圆柱形结构体。这三个结构体分别用于评价空隙率、孔隙率和介电损耗正切。

[0090] 将所得结构体在电炉中烧制。具体而言,在大气条件下在2小时40分钟内将结构体加热至1690℃,并在1690℃下保持20分钟。然后,终止通电,并在5.0小时内将结构体冷却至200℃以下,从而产生3个结构体1-A。

[0091] <结构体1-B>

以与结构体1-A相同的方式制造10个42.0mm×5.0mm×6.0mm的长方体结构体,不同之处在于将材料粉末的5.0mm×42.0mm矩形区域固化,并且重复操作直到固化部的高度达到6.0mm。

[0092] 在电炉中烧制所得结构体。具体而言,在大气条件下在2小时40分钟内将结构体加热至1690℃,并在1690℃下保持20分钟。然后,终止通电,并在5.0小时内将结构体冷却至200℃以下,从而产生10个结构体1-B。

[0093] 评价

对结构体1-A和结构体1-B进行评价。每个结构体的评价项目和结果示于表7和表8。在一些评价项目中,根据各自的标准对结果进行评级。

[0094] (空隙率)

根据上述评价方法计算结构体1-A的空隙率。评级标准如下:

A:9%以下

B:10%至14%

C:15%至19%

D:20%以上

[0095] (孔隙率)

根据上述评价方法对结构体1-A进行检测。

[0096] (介电损耗正切)

根据上述评价方法使用4284A精密LCR计(由Hewlett-Packard制造)评价结构体1-A的介电损耗正切。评级标准定义如下:

A:小于0.005

B:0.005至小于0.008

C:0.008至小于0.010

D:0.010以上

[0097] (尺寸稳定性)

对于所得结构体1-B,根据上述评价方法使用游标卡尺测量最长边缘(42.0mm部

分)的长度,获得与CAD上准备的三维数据的长度的差值。评级标准定义如下:

A:小于10%

B:10%至小于15%

C:15%至小于20%

D:20%以上

[0098] (表面粗糙度)

使用激光显微镜"Vk-X200"(由Keyence制造)的线粗糙度测量模式,根据上述评价方法以50倍的放大率对10个结构体1-B中的一个进行Ra值测量。评级标准定义如下:

A:10μ以下

B:10μ至20μ

C:20μ至30μ

D:31μ以上

[0099] (3点弯曲强度)

对尺寸稳定性和表面粗糙度进行评价之后,将10个结构体1-B研磨成10个3.0mm×30.0mm×4.0mm的长方体。根据上述评价方法获得这些长方体的3点弯曲强度。

[0100] [实施例2至24]

〈粉末2至24〉

根据与粉末1相同的步骤,获得粉末2至24作为用于制造实施例2至24中的结构体的粉末,不同之处在于,对于每种类型的颗粒A、颗粒B和吸收体颗粒,改变组成、混合量和条件中的至少一者,如表2所示。在粉末2至24的每一种中,吸收体颗粒、颗粒A和颗粒B的总量为100[重量%]。表3示出粉末2至24的粉末混合条件以及以与粉末1相同的方式获得的吸收体颗粒的分散性的结果。

[0101] 〈结构体2至24〉

使用粉末2至24,以与结构体1-A和结构体1-B相同的方式制造并烧制实施例2至24的结构体2-A至24-A和结构体2-B至24-B。烧制条件根据混合颗粒的组成而变化,表6示出了结构体、粉末和烧制条件的各种组合的对应关系。

[0102] 以与实施例1中相同的方式评价结构体2至24,结果示于表7和表8中。

[0103] [比较例1-7]

〈粉末25至31〉

根据与粉末1相同的步骤,获得粉末25至31作为用于制造比较例1至7中的结构体的粉末,不同之处在于,对于每种类型的颗粒A、颗粒B和吸收体颗粒,改变组成、混合量和条件中的至少一者,如表4所示。在粉末25至31的每一种中,吸收体颗粒、颗粒A和颗粒B的总量为100[重量%]。表5示出粉末25至31的粉末混合条件以及以与粉末1相同的方式获得的吸收体颗粒的分散性的结果。

[0104] 〈结构体25至31〉

使用粉末25至31,以与结构体1-A和结构体1-B相同的方式,制造并烧制比较例1至7的结构体25-A至31-A和结构体25-B至31-B。烧制条件根据混合颗粒的组成而变化,表6示出了结构体、粉末和烧制条件的各种组合的对应关系。

[0105] 以与实施例1中相同的方式评价结构体25至31,结果示于表7和表8中。

[0106] 这些结果表明,使用不含吸收体的粉末的制造是困难的。

[0107] 各自含有氧化铝颗粒作为颗粒A和二氧化硅颗粒作为颗粒B并且满足所有关系式(1)至(4)的原料粉末能够形成空隙率为20%以下且介电损耗正切为0.01以下的陶瓷结构体。相比之下,不满足方程(4)的粉末导致大于20%的孔隙率,并且不能实现低的介电损耗正切。此外,D(A)/D(B)超过400的粉末31不允许制造。

[0108] 表2

陶瓷粉末	吸收体颗粒		无机颗粒 A				无机颗粒 B				平均粒径比率	热导率比率
	成分	平均粒径(μm)	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末 1	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 2	SiO	5.0	Al_2O_3	50.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	40.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 3	SiO	5.0	Al_2O_3	45.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	35.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 4	SiO	5.0	Al_2O_3	72.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	26.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 5	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	20.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 6	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	10.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 7	SiO	5.0	Al_2O_3	93.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	5.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 8	SiO	5.0	Al_2O_3	30.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	68.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 9	SiO	5.0	Al_2O_3	18.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	80.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 10	SiO	5.0	Al_2O_3	8.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	90.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 11	SiO	5.0	Al_2O_3	5.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	93.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末 12	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	2.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	1.0	1.5	2.0	20.0
粉末 13	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	70.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	50.0	1.5	1.4	20.0
粉末 14	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	20.0	1.5	1.2	20.0
粉末 15	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶 SiO_2	20.0	1.2	1.5	50.0	20.0
粉末 16	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶 SiO_2	20.0	1.0	1.5	60.0	20.0
粉末 17	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	80.0	30.0	非晶 SiO_2	10.0	0.2	1.5	400.0	20.0
粉末 18	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	晶态 SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	3.0
粉末 19	SiO	5.0	晶态 SiO_2	54.0	24.0	10.0	$3Al_2O_3$ - $2SiO_2$	44.0	10.0	5.0	2.4	2.0
粉末 20	ZrSi	5.0	Y_2O_3	54.0	24.0	11.4	晶态 SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	1.1
粉末 21	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末 22	AIN	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末 23	Tb_4O_7	5.0	ZrO_2 -Y_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	2.4
粉末 24	Tb_4O_7	25.0	Y_2O_3	95.0	72.0	11.4	晶态 SiO_2	3.0	0.5	10.0	140.0	1.1

[0109] 表3

陶瓷粉末	粉末混合		
	装置	条件	吸收体颗粒分散性
粉末 1	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 2	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 3	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 4	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.76
粉末 5	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 6	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.78
粉末 7	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 8	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 9	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.76
粉末 10	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.78
粉末 11	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 12	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 13	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 14	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 15	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 16	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 17	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 18	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 19	摇滚式混合机	120 min	0.80
粉末 20	摇滚式混合机	60 min	0.87
粉末 21	摇滚式混合机	120 min	0.80
粉末 22	摇滚式混合机	120 min	0.80
粉末 23	摇滚式混合机	120 min	0.80
粉末 24	摇滚式混合机	60 min	0.87

[0110] 表4

陶瓷粉末	吸收体颗粒		无机颗粒 A				无机颗粒 B				平均粒径比率	热导率比率
	成分	平均粒径（μm）	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末25	N/A		Al_2O_3	55.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	45.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末26	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	3.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末27	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末28	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	3.0	10.0	1.5	0.8	20.0
粉末29	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末30	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末31	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	200.0	30.0	非晶 SiO_2	44.0	0.4	1.5	500	20.0

[0111] 表5

陶瓷粉末	粉末混合		
	装置	条件	吸收体颗粒分散性
粉末 25	V 型混合机	26 rpm, 15 min	-
粉末 26	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.76
粉末 27	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 28	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.76
粉末 29	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 30	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77
粉末 31	V 型混合机	26 rpm, 15 min	0.77

[0112] 表6

制造的结构体		使用的粉末	烧制条件
直径 20.0mm×厚 1.0mm 的圆柱体	42.0 mm×5.0 mm×6.0 mm 的长方体		
结构体 1-A	结构体 1-B	粉末 1	1690℃, 20 min
结构体 2-A	结构体 2-B	粉末 2	1690℃, 20 min
结构体 3-A	结构体 3-B	粉末 3	1690℃, 20 min
结构体 4-A	结构体 4-B	粉末 4	1690℃, 20 min
结构体 5-A	结构体 5-B	粉末 5	1690℃, 20 min
结构体 6-A	结构体 6-B	粉末 6	1690℃, 20 min
结构体 7-A	结构体 7-B	粉末 7	1690℃, 20 min
结构体 8-A	结构体 8-B	粉末 8	1690℃, 20 min
结构体 9-A	结构体 9-B	粉末 9	1690℃, 20 min
结构体 10-A	结构体 10-B	粉末 10	1690℃, 20 min
结构体 11-A	结构体 11-B	粉末 11	1690℃, 20 min
结构体 12-A	结构体 12-B	粉末 12	1690℃, 20 min
结构体 13-A	结构体 13-B	粉末 13	1690℃, 20 min
结构体 14-A	结构体 14-B	粉末 14	1690℃, 20 min
结构体 15-A	结构体 15-B	粉末 15	1690℃, 20 min
结构体 16-A	结构体 16-B	粉末 16	1690℃, 20 min
结构体 17-A	结构体 17-B	粉末 17	1690℃, 20 min
结构体 18-A	结构体 18-B	粉末 18	1690℃, 20 min
结构体 19-A	结构体 19-B	粉末 19	1690℃, 20 min
结构体 20-A	结构体 20-B	粉末 20	1690℃, 20 min
结构体 21-A	结构体 21-B	粉末 21	1690℃, 20 min
结构体 22-A	结构体 22-B	粉末 22	1690℃, 20 min
结构体 23-A	结构体 23-B	粉末 23	1690℃, 20 min
结构体 24-A	结构体 24-B	粉末 24	1690℃, 20 min
结构体 25-A	结构体 25-B	粉末 25	1690℃, 20 min
结构体 26-A	结构体 26-B	粉末 26	1690℃, 20 min
结构体 27-A	结构体 27-B	粉末 27	1690℃, 20 min
结构体 28-A	结构体 28-B	粉末 28	1690℃, 20 min
结构体 29-A	结构体 29-B	粉末 29	1720℃, 20 min
结构体 30-A	结构体 30-B	粉末 30	1740℃, 20 min
结构体 31-A	结构体 31-B	粉末 31	1690℃, 20 min

[0113] 表7

实施例/比较例	陶瓷结构体	空隙率		孔隙率	介电损耗正切	
		评级	测量值(%)	测量值(%)	评级	测量值
实施例 1	结构体 1-A	A	3	1	A	0.002
实施例 2	结构体 2-A	A	2	1	A	0.001
实施例 3	结构体 3-A	A	2	1	A	0.001
实施例 4	结构体 4-A	A	7	2	A	0.003
实施例 5	结构体 5-A	A	9	2	A	0.004
实施例 6	结构体 6-A	B	14	3	B	0.007
实施例 7	结构体 7-A	C	17	4	C	0.008
实施例 8	结构体 8-A	A	3	1	A	0.002
实施例 9	结构体 9-A	A	2	1	A	0.001
实施例 10	结构体 10-A	A	2	1	A	0.001
实施例 11	结构体 11-A	A	1	1	A	0.001
实施例 12	结构体 12-A	A	7	2	A	0.003
实施例 13	结构体 13-A	A	9	2	A	0.004
实施例 14	结构体 14-A	B	13	3	B	0.006
实施例 15	结构体 15-A	A	4	1	A	0.002
实施例 16	结构体 16-A	A	4	1	A	0.002
实施例 17	结构体 17-A	A	4	1	A	0.002
实施例 18	结构体 18-A	A	9	2	A	0.004
实施例 19	结构体 19-A	B	14	2	B	0.007
实施例 20	结构体 20-A	C	15	4	C	0.008
实施例 21	结构体 21-A	B	13	4	B	0.006
实施例 22	结构体 22-A	B	13	4	B	0.006
实施例 23	结构体 23-A	B	13	1	B	0.006
实施例 24	结构体 24-A	C	19	5	C	0.009
比较例 1	结构体 25-A	N/A, 粉末没有被激光照射熔化				
比较例 2	结构体 26-A	D	28	5	D	0.015
比较例 3	结构体 27-A	D	30	3	D	0.016
比较例 4	结构体 28-A	D	31	3	D	0.016
比较例 5	结构体 29-A	D	26	2	D	0.013
比较例 6	结构体 30-A	D	22	2	D	0.012
比较例 7	结构体 31-A	N/A, 粉末没有被激光照射熔化				

[0114] 表8

实施例/比较例	陶瓷结构体	表面粗糙度(Ra)		尺寸稳定性		弯曲强度
		评级	测量值(μm)	评级	测量值(%)	测量值(MPa)
实施例 1	结构体 1-B	A	7	A	5	100
实施例 2	结构体 2-B	A	7	A	9	95
实施例 3	结构体 3-B	A	8	B	13	92
实施例 4	结构体 4-B	A	7	A	4	90
实施例 5	结构体 5-B	A	8	A	3	92
实施例 6	结构体 6-B	A	7	A	6	88
实施例 7	结构体 7-B	A	6	A	5	82
实施例 8	结构体 8-B	A	7	A	6	103
实施例 9	结构体 9-B	A	6	A	9	102
实施例 10	结构体 10-B	A	7	B	14	104
实施例 11	结构体 11-B	A	7	C	18	105
实施例 12	结构体 12-B	A	8	A	5	97
实施例 13	结构体 13-B	A	7	A	6	96
实施例 14	结构体 14-B	A	7	A	7	96
实施例 15	结构体 15-B	A	7	A	6	102
实施例 16	结构体 16-B	B	15	A	5	101
实施例 17	结构体 17-B	C	26	A	7	100
实施例 18	结构体 18-B	A	7	A	6	98
实施例 19	结构体 19-B	A	8	A	7	100
实施例 20	结构体 20-B	C	23	A	8	45
实施例 21	结构体 21-B	A	6	A	7	47
实施例 22	结构体 22-B	C	24	A	8	45
实施例 23	结构体 23-B	C	27	C	19	42
实施例 24	结构体 24-B	C	30	C	19	40
比较例 1	结构体 25-B	N/A，粉末没有被激光照射熔化				
比较例 2	结构体 26-B	C	25	A	6	39
比较例 3	结构体 27-B	C	24	A	7	38
比较例 4	结构体 28-B	C	27	A	7	34
比较例 5	结构体 29-B	C	26	C	17	37
比较例 6	结构体 30-B	C	23	D	25	35
比较例 7	结构体 31-B	N/A，粉末没有被激光照射熔化				

[0115] 本发明不限于上述实施例,并且可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种修改和改变。因此,以下附以权利要求书以便公开本发明的范围。

[0116] 本申请要求于2021年11月12日提交的日本专利申请第2021-184894号的权益,通过引用将所述日本专利申请整体并入本文。

附图标记列表

[0117] 100 固化部

101 粉末

102 粉末层

103 未固化粉末
110 制造物
130 基台
151:工作台
152 辊子
180 能量束源
181 扫描仪部

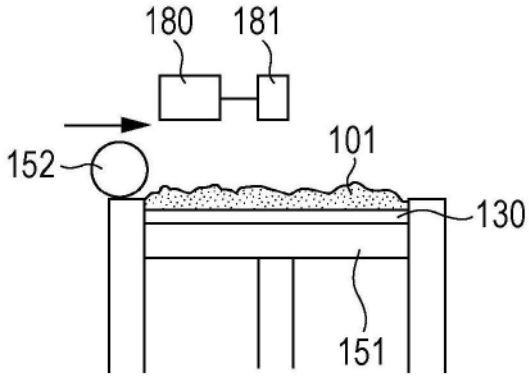

180
181
152
101
130
151

图1A

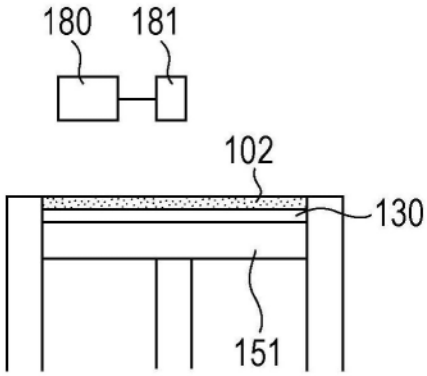

180
181
102
130
151

图1B

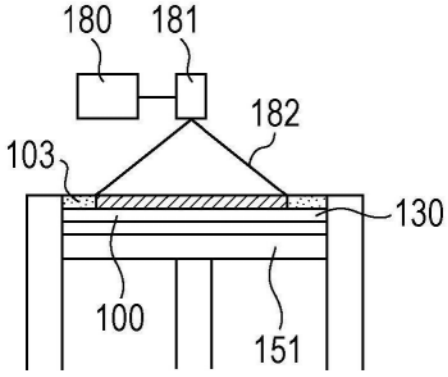

180
181
182
103
130
100
151

图1C

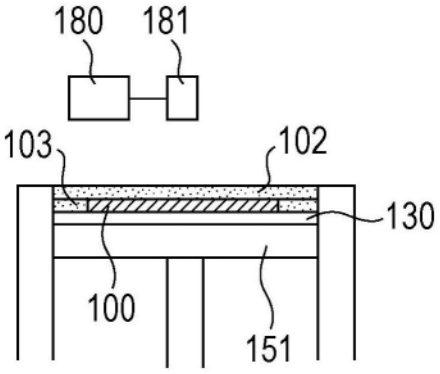

180
181
103
102
130
100
151

图1D

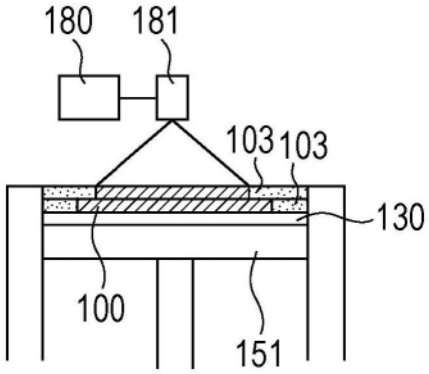

180
181
103
103
130
100
151

图1E

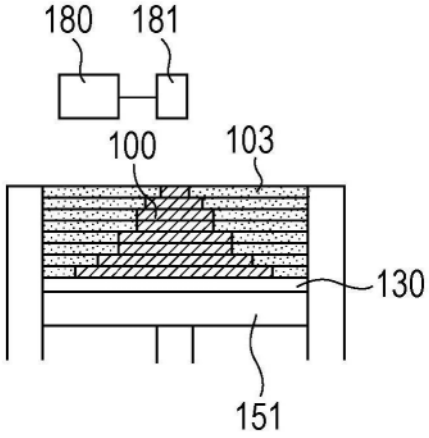

180
181
100
103
130
151

图1F

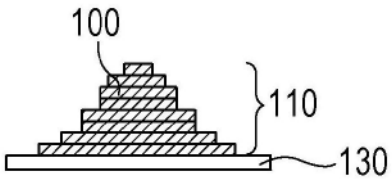


图1G

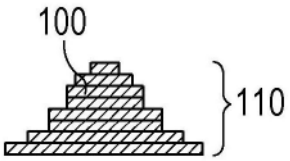


图1H

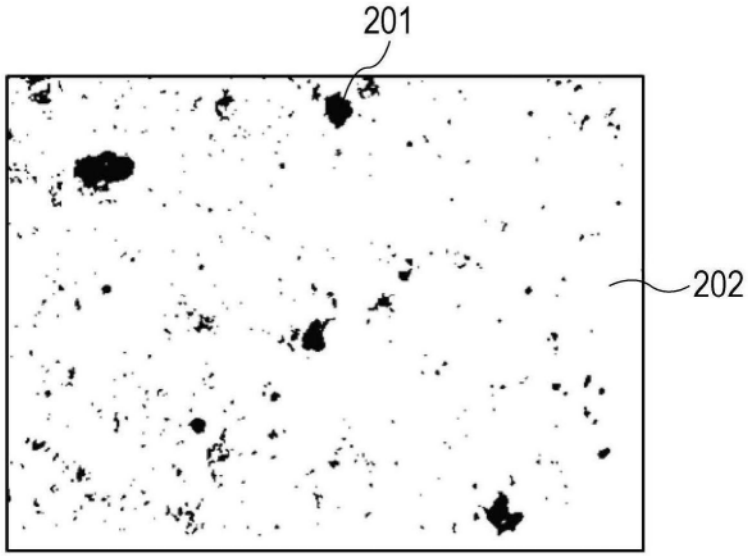


图2