(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-66177
(P2021-66177A)
(43)公開日　令和3年4月30日(2021.4.30)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B28B 1/30	(2006.01)	Ｂ２８Ｂ	1/30	４Ｇ０５２
C04B 35/14	(2006.01)	ＣＯ４Ｂ	35/14	
C04B 35/653	(2006.01)	ＣＯ４Ｂ	35/653	
B33Y 10/00	(2015.01)	Ｂ３３Ｙ	10/00	
B33Y 80/00	(2015.01)	Ｂ３３Ｙ	80/00	

審査請求 未請求　請求項の数 27　ＯＬ　（全 28 頁）

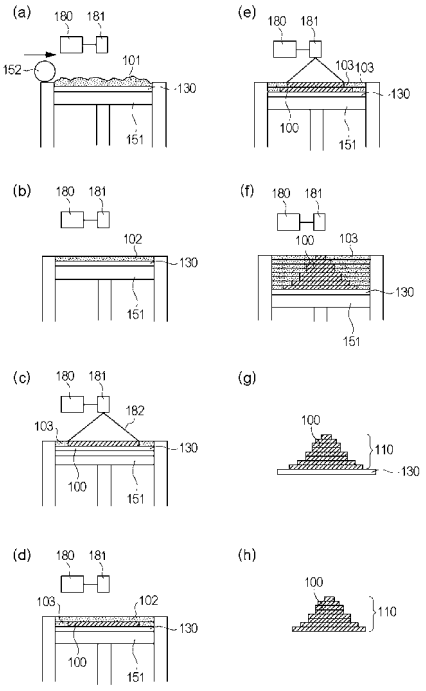
(21)出願番号　特願2020-174681 (P2020-174681)
(22)出願日　令和2年10月16日 (2020.10.16)
(31)優先権主張番号　特願2019-193067 (P2019-193067)
(32)優先日　令和1年10月23日 (2019.10.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　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
(74)代理人　100126240
弁理士　阿部　琢磨
(74)代理人　100124442
弁理士　黒岩　創吾
(72)発明者　村上　俊介
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　清水　康志
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミックス物品の製造方法、およびセラミックス物品

(57)【要約】
【課題】　造形精度が高く機械的強度に優れるシリカ系のセラミックス構造体を提供する。
【解決手段】　（ｉ）照射するレーザービームに含まれる波長の光を吸収する吸収体を含み、二酸化ケイ素を主成分とする粉末を配置する工程と、（ｉｉ）前記粉末にレーザービームを照射することにより、前記粉末を焼結または溶融および固化させる工程と、（ｉｉｉ）前記工程（ｉ）と（ｉｉ）とを繰り返して形成した造形物を１４７０℃以上１７３０℃未満で加熱処理する工程と、を有することを特徴とする。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）照射されるレーザービームに含まれる波長の光を吸収する吸収体を含み、二酸化ケイ素を主成分とする粉末を配置する工程と、
（ｉｉ）前記粉末にレーザービームを照射することにより、前記粉末を焼結または溶融および凝固させる工程と、
（ｉｉｉ）前記工程（ｉ）と（ｉｉ）とを繰り返して形成した造形物を１４７０℃以上１７３０℃未満で加熱処理する工程と、
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】
前記吸収体は、前記レーザービームに含まれる波長の光に対して、前記二酸化ケイ素よりも高い吸収能を有することを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。
【請求項３】
前記吸収体の吸収能は、前記レーザービームに含まれる波長の光に対して１０％以上の吸収率を有することを特徴とする請求項１または２に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項４】
前記吸収体が、Tb_4O_7またはPr_6O_{11}であることを特徴とする請求項１から３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５】
前記吸収体が、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からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項１から３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】
前記吸収体が、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、Si_3N_4、ＡｌＮ、ホウ化物、ケイ化物からなる群からから選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項１から３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】
前記二酸化ケイ素の平均粒子径が５μｍ以上２００μｍ以下であり、前記吸収体の平均粒子径が１μｍ以上１０μｍ未満であることを特徴とする請求項１から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】
前記吸収体は、０．５ｖｏｌ％以上１０ｖｏｌ％以下の量で前記粉末に含有されていることを特徴とする請求項１から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】
前記二酸化ケイ素がクリストバライトであることを特徴とする請求項１から８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１０】
前記工程（ｉｉｉ）は、加熱処理の前に、前記造形物に金属元素を含む金属成分含有液を吸収させる工程を含むことを特徴とする請求項１から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】
前記金属成分含有液が、前記金属元素としてアルミニウムまたはジルコニウムを含むことを特徴とする請求項１０に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項１２】
前記金属成分含有液が、前記金属元素の酸化物の粒子を含むことを特徴とする請求項１０に記載のセラミックス物品の製造方法。

【請求項１３】
前記金属成分含有液は、前記加熱処理によって、前記金属元素の酸化物を生じることを特徴とする請求項１０または１１に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項１４】
前記金属成分含有液に含まれる金属元素が、金属アルコキシドまたは塩化物として含まれていることを特徴とする請求項１３に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項１５】
前記金属成分含有液がさらに溶媒と安定化剤とを含むことを特徴とする請求項１４に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項１６】
前記金属成分含有液が、アルミニウムアルコキシドと有機溶媒と安定化剤とを含むことを特徴とする請求項１５に記載のセラミックス構造体の製造方法。
【請求項１７】
前記金属成分含有液が、アルミニウム塩と水と安定化剤とを含むことを特徴とする請求項１５に記載のセラミックス構造体の製造方法。
【請求項１８】
前記金属元素の酸化物は、二酸化ケイ素と共晶を形成しうることを特徴とする請求項１２から１７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１９】
二酸化ケイ素の融点をT_m、前記金属酸化物と二酸化ケイ素との共晶温度をT_Eとすると、前記工程（ｉｉｉ）の加熱処理において前記造形物が到達する最高温度T_Sが、$T_E \leqq T_S < T_m$の関係を満たすことを特徴とする請求項１８に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項２０】
二酸化ケイ素の融点をT_m、前記金属酸化物の融点をT_iとすると、$T_m < T_i$の関係を満たすことを特徴とする請求項１８または１９に記載のセラミックス物品の製造方法。
【請求項２１】
前記粉末の前記金属酸化物の含有率が、３．０質量％未満であることを特徴とする請求項１２から２０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２２】
ＴｂまたはＰｒを含み、二酸化ケイ素を主成分とするセラミックス物品であって、
Ｓｉの含有量が酸化物換算で８０質量％より多く、前記二酸化ケイ素の７０質量％以上がクリストバライトであることを特徴とするセラミックス物品。
【請求項２３】
ＴｂまたはＰｒを、酸化物換算で１．０質量％以上２０質量％以下の範囲で含むことを特徴とする請求項２２に記載のセラミックス物品。
【請求項２４】
$Tb_2Si_2O_7$相または$Pr_2Si_2O_7$相を含む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。
【請求項２５】
前記セラミックス物品の気孔率が１０％以上４０％以下であることを特徴とする請求項２２から２４のいずれか一項に記載のセラミックス物品。
【請求項２６】
前記セラミックス物品が、酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする請求項２２から２５のいずれか一項に記載のセラミックス物品。
【請求項２７】
鋳造用中子であることを特徴とする請求項２２から２６のいずれか一項に記載のセラミックス物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、付加製造技術を用いたシリカ系セラミックス物品の製造方法、およびかかる製造方法によって作製された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物品を製造したりする用途において、製造対象であるモデルの三次元データに基づいて材料を付加して所望の造形物を得る、付加製造技術が普及しつつある。金属製物品の製造においては、モデルの三次元データに基づいてレーザー光を金属粉末に照射することにより粉末を固化させて造形する、直接造形方式が広く採用されている。この方法によれば、金属粉末を効果的に溶融および固化させることによって、緻密で多様な物品を得ることが可能である。
【０００３】
近年では、セラミックス粉末を原料とする付加製造技術を確立しようとする取り組みがなされている。ところが、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウムなどの汎用セラミックスは、金属とは異なり、レーザー光に対する吸収能が低い。そのため、セラミックス粉末を溶融させるためには、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り必要な造形精度を得ることが難しい。
【０００４】
そこで、特許文献１には、レーザー光を吸収する吸収体を原料粉末に添加することで、光の拡散を抑制して高い精度で造形物を作製する技術が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１９－１９０５１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
セラミックスの中でも、シリカ系材料は鋳造用中子を構成する材質として広く用いられている。鋳造用中子は、内部に空洞を有する鋳物を造る際、鋳型の空洞にあたる部分にはめ込む型であり、最終的には鋳造した物品から除去されるものである。中子には、鋳込まれる溶湯と化学変化を起こさず、優れた耐熱性を有していること、鋳造工程の最後には容易に除去できることが求められるため、アルカリ溶液に可溶なシリカ系の構造体は、鋳造用中子として好適である。ここで、「シリカ系」とは、二酸化ケイ素が主成分であることを意味している。本発明において主成分とは、質量比で最も多く含まれる成分（元素或いは化合物）をいう。
【０００７】
付加製造技術にて鋳造用中子を作製することができれば、低コストで複雑な形状の鋳造を実現することができる。鋳造される物品の寸法ないし表面の精度は、中子の寸法や表面状態の影響を受けるため、中子として用いシリカ系の造形物には、高い造形精度と鋳造工程に耐えうる高い機械的強度が求められる。
【０００８】
特許文献１には、直接造形方式に用いられる造形用粉末として、シリカ系材料が記載されている。ところが、シリカ系材料は液相時の粘性が高いため、レーザー光の照射によって溶融した状態において球状となり、固化部分が多孔質になる傾向がある。また、レーザー光が通過した後の溶融部は温度が降下するレートが速く急冷されるため、固化部分の大部分はアモルファスとなる。レーザー照射により液相焼結が起きる場合も、液相になった箇所はレーザー光が通過後に急冷され、アモルファスとなる。これらの理由から、特許文献１に開示された方法によって造形されたシリカ系造形物は、造形精度に優れるものの、アモルファス部分が多いため、鋳造用中子など用途によっては機械的強度が不足する場合がある。

【０００９】
本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、直接造形方式を用いて、造形精度が高く機械的強度に優れるシリカ系のセラミックス物品を製造する技術を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明に係るセラミックス物品の製造方法は、
（ｉ）所定の波長の光を吸収する吸収体を含み、二酸化ケイ素を主成分とする粉末を配置する工程と、
（ｉｉ）前記粉末に前記所定の波長の光を含むレーザーを照射することにより、前記粉末を焼結または溶融および固化させる工程と、
（ｉｉｉ）前記（ｉ）の工程と（ｉｉ）の工程とを繰り返して形成した造形物を１４７０℃以上１７３０℃未満で加熱する工程と、
を有することを特徴とする。
【００１１】
また、本発明に係るセラミックス物品は、ＴｂまたはＰｒを含み、二酸化ケイ素を主成分とするセラミックス物品であって、ケイ素の含有量が８０質量％より多く、前記二酸化ケイ素の７０質量％以上がクリストバライトであることを特徴とする。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、直接造形方式を用いて、高い造形精度で機械的強度に優れたシリカ系のセラミックス構造体を製造することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】粉末床溶融結合方式による造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。
【図２】クラッディング方式による造形物の製造方法の一実施形態を模式的に示す概略断面図である。
【図３】共晶となりうるＡ成分とＢ成分の組成比と状態との関係を表す相図である。
【図４】本発明にかかるセラミックス物品の製造フローの一例を示す図である。
【図５】本発明にかかるセラミックス物品の製造フローの別の例を示す図である。
【図６】本発明の実施例におけるレーザー照射過程を示す模式的斜視図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明に係るセラミックス物品の製造方法は、次の工程を含む。
（ｉ）所定の波長の光を吸収する吸収体を含み、二酸化ケイ素を主成分とする粉末を配置する工程
（ｉｉ）前記粉末に前記所定の波長の光を含むレーザーを照射することにより、前記粉末を焼結または溶融および固化させる工程
（ｉｉｉ）前記（ｉ）の工程と（ｉｉ）の工程とを繰り返して形成した造形物を１４７０℃以上１７３０℃未満で加熱する工程
【００１５】
以下、本発明の実施形態として、具体例を挙げて図面を参照しつつ説明するが、本発明は以下の具体例や図面に限定されるものではなく、本発明の技術思想の範囲内で変形が可能である。
【００１６】
本発明は、直接造形方式の中でも、粉末床溶融結合方式と、造形材料を溶融しながら肉盛りするように堆積させる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）において好適に用いられる。本発明を適用することで、良好な造形精度を達成しながら、得られるシリカ系の造形物の機械的強度を大きく向上させることができる。

【００１７】
なお、シリカとは二酸化ケイ素を意味する。シリカには多形が存在するが、非晶質、結晶質、結晶構造などの状態は問わない。「多形」とは、同一の化学組成であるにもかかわらず、複数の異なる結晶形を取ることをいう。
【００１８】
粉末床溶融結合方式の基本的な造形の流れについて、図１（ａ）～（ｈ）を用いて説明する。
【００１９】
先ず、ステージ１５１に設置した基台１３０上に粉末１０１を載置し、ローラー１５２を用いて所定の厚さの粉末（粉末層）１０２を配置する（図１（ａ）および（ｂ））。粉末層１０２の表面に、レーザービーム源１８０から射出したレーザービームを、所望形状を有するモデルの三次元形状データから生成される造形データ（スライスデータ）に基づいて、スキャナ部１８１で走査しながら照射する。レーザービームの照射範囲１８２では、粉末が焼結ないし溶融および固化して、固化部１００が形成される（図１（ｃ））。続いて、ステージ１５１を降下させ、固化部１００の上に新たな粉末層１０２を形成し（図１（ｄ））、造形データに基づいてレーザービームを照射する。これら一連の工程を繰り返して行い、所望形状の造形物１１０を形成する（図１（ｅ）および（ｆ））。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行って造形物を得る（図１（ｇ）および（ｈ））。
【００２０】
次に、クラッディング方式について図２（ａ）～（ｃ）を用いて説明する。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レーザービーム２０３を照射しながら、造形データに基づいて所望の場所に付加的に固化部１００を形成する（図２（ａ））。かかる工程を連続して行うことにより、所望形状の造形物１１０を得る（図２（ｂ）および（ｃ））。最後に、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を行う。
【００２１】
粉末ベッド直接造形方式やクラッディング方式などの直接造形方式の場合、レーザービーム照射によって溶融した二酸化ケイ素を主成分とする粉末は、周囲から急冷されて固化し、主にアモルファスシリカからなる固化物が形成される。このような溶融および固化のプロセスによって形成される、アモルファスシリカを主とする造形物は、密度が低いため高い機械的強度が得られない。
【００２２】
シリカがとり得る結晶形の１つに、クリストバライトがある。クリストバライトは、高温で安定な結晶形であるため、鋳造で曝される高温において安定した状態を維持することができる。さらに、アモルファス構造のシリカにくらべて密度が高いため、高温での機械的強度にも優れる。加えて、クリストバライトは、石英など他の結晶形に比べてアルカリ性溶液に対する溶解度が高いため、鋳造用中子を構成する結晶形としては好適である。
【００２３】
そこで、本発明では、工程（ｉ）と（ｉｉ）とを繰り返して作製された造形物を、１４７０℃以上１７３０℃未満の温度で加熱処理する。このような加熱処理により、高温で安定かつ機械的強度に優れた造形物を実現する。これは、造形直後はアモルファスシリカが主であった造形物が、加熱処理によって造形物に含まれるケイ素の７０質量％以上が酸素と結合したクリストバライトに変化するためと考えられる。
【００２４】
また、工程（ｉ）と（ｉｉ）を行う条件によっては、レーザービームが照射される部分は、短い時間のうちに溶融温度と固化温度に曝されるため、熱応力によって得られる造形物に多数のクラックが形成される場合がある。クラックは、造形物の全体、即ち、表面および内部に分布する。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であり、クラックの長さは、数μｍから数ｍｍまで様々である。造

形物中にこのようなクラックが数多く形成されると、機械的強度が低下してしまう。
【００２５】
クラックによる機械的強度の低下が懸念される造形物の場合は、工程（ｉｉｉ）における加熱処理の前に、造形物のクラックに金属成分含有液を吸収させておくのが好ましい。加熱によって、造形物に含まれるアモルファスシリカをより機械的強度の高いクリストバライトへと変化させると同時に、金属成分含有液の作用によってクラック近傍を選択的に溶融してクラックを補修し、造形物中のクラックを低減することができる。その結果、造形物の機械的強度を格段に向上させることができる。
【００２６】
クラックに吸収させる金属成分含有液は、クラックに金属酸化物を供給できるものが好ましい。例えば、金属成分含有液が、金属酸化物を含んでいるものや、金属成分含有液を吸収させた後に行われる加熱処理によって、金属酸化物を生成する成分を含んでいるものが好ましい。金属成分含有液は、単独で金属酸化物を供給することが可能な組成物であることが好ましいが、造形物に含まれる成分との化合、固溶、あるいは、拡散を伴うことによって金属酸化物を生成する組成物であってもよい。
【００２７】
金属成分含有液には、金属元素を含有する、溶液、ゾル液、粒子分散液などを用いることができる。金属成分含有液は、工程（ｉｉｉ）において造形物に金属成分含有液を吸収させる際に、金属元素が造形物全体に行きわたるように液の粘度や濃度などの特性を調整すれば、どのようなものであっても構わない。金属元素は、例えば金属塩、金属アルコキシド、金属元素を含有する粒子、などの形で金属成分含有液に含まれる。金属元素を含有する粒子としては、金属、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、水酸化物などの粒子が挙げられる。粒子分散液には、粒子の他に溶媒、分散剤、安定化剤などが含まれる。溶媒としては水、有機溶媒、油類など、分散剤としてはｐＨ調整剤、シランカップリング剤、界面活性剤などが挙げられる。安定化剤としては、ｐＨ調整剤、界面活性剤、キレート剤、自己分解抑制剤などが挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。
【００２８】
金属成分含有液として、金属元素を含有する粒子を溶媒に分散させた粒子分散液を用いる場合、造形物中のクラック全体に行きわたらせるため、粒子は、クラックの幅よりも十分小さい径を有しているものが好ましい。造形物の強度には、１μｍ以上の幅を有するクラックの影響が大きいと考えられる。１μｍ以上の幅を有するクラックに粒子を侵入させるためには、粒子の平均粒子径が、３００ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましく３０ｎｍ以下がさらに好ましい。粒子を分散させた金属成分含有液は、粒子の組成や粒子の含有量を調製するなどの方法により金属元素の濃度調整が容易であり、金属元素を高濃度に含有する液を作製することができる。金属元素が高濃度に含まれた液を金属成分含有液として用いると、金属成分含有液を造形物に吸収させて加熱処理する工程に要する時間を短縮することが可能となる。すなわち、少ない回数の吸収と加熱処理工程によってクラックを補修することができる。
【００２９】
一方、金属元素を含有した溶液やゾル液を用いると、微細なクラックにまで金属元素が行き渡るため、粒子分散液を用いるよりも精細なクラックの補修が可能となる。ただし、金属元素が高濃度に含まれた液を作製することが難しいため、クラックを補修するのに要する時間は、粒子分散液を用いる場合に比べて長くなる傾向がある。
【００３０】
金属成分含有液は、加熱によって造形物を構成する相と共晶を形成しうる相を生じるものが好ましい。造形物が複数の相を含んでいる場合は、造形物に含まれるいずれかの相と共晶を形成しうる相が形成されればよい。加熱処理によって金属成分含有液から形成される相が金属酸化物であり、この金属酸化物の相と造形物に含まれる相とが共晶を形成しうる関係にあると、金属成分が侵入したクラックの近傍が造形物の他の部分の融点よりも低い温度で溶融する。そして、時間と共に金属元素または金属酸化物が造形物の内部に拡散

し、加熱を終えて温度が低下するのに伴い、造形物内では金属元素を含む組成で結晶が再結晶化する。その結果、造形物の形状が維持されたまま、クラックの近傍領域だけが軟化し、クラックを低減ないし消失せしめる効果を得ることができる。

【００３１】

成分Ａと別の成分Ｂが共晶になりうることを、「成分Ａと成分Ｂが共晶関係にある」と表現することがある。共晶とは、２成分以上を含む液相から、同時に晶出する２種以上の結晶の混合物である。「成分Ａと成分Ｂが共晶になりうる」とは、「成分Ａと成分Ｂ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Ａと成分Ｂの共晶点は、成分Ａと成分Ｂそれぞれの融点よりも低い。

【００３２】

金属成分含有液を吸収させる造形物に含まれる化合物成分を成分Ａ、金属成分含有液に含まれる金属元素の酸化物を成分Ｂとし、成分Ａと成分Ｂとは共晶の状態を有する関係にあるとする。この時、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。

【００３３】

造形物に金属成分含有液を吸収させると、クラックを構成する造形物の表面には、液に含まれていた金属酸化物あるいは金属元素が存在することになる。この状態で加熱を行うと、金属元素は金属酸化物へと変化する。すると、金属成分含有液に含まれているのが金属酸化物、金属元素どちらであっても、クラックを構成する造形物の表面には、成分Ｂが存在することになる。この状態でさらに熱が加わると、造形物の表面の成分Ｂが存在する領域近傍において、成分Ｂの量と共晶組成もしくは共晶組成に近い組成をなす量の成分Ａが、造形物の融点よりも低い温度で溶融し、再結晶化してクラックの補修に寄与すると考えられる。つまり、クラックに存在する成分Ｂの量に応じた量の成分Ａが溶融するため、クラックの近傍領域だけが軟化し、造形物の形状を維持しつつ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。

【００３４】

造形物のクラックを構成する造形物の表面における成分Ｂの量は、金属成分含有液をクラックに吸収させる回数や、金属成分含有液に含まれる金属元素の濃度を調整することによって、制御することができる。成分Ｂが存在する領域近傍において、成分Ｂ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Ａが、造形物の融点よりも低い温度で溶融する。成分Ｂの量が多いほど、広い範囲でクラックを補修することが可能となる。

【００３５】

クラックの近傍を溶融させるためには、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も重要である。図３に、造形物に含まれる化合物である成分Ａと金属成分含有液から形成される成分Ｂ（金属酸化物）とが共晶を形成しうる組合せである場合の相図を示す。横軸が、成分Ａと成分Ｂとの組成比率を示し、縦軸が各組成における状態を表している。

【００３６】

成分Ａの融点をT_m、成分Ｂの融点をT_i、成分Ａと成分Ｂとの共晶温度を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、$T_E \leqq T_S < T_m$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$T_m$よりも低い温度にてクラックの近傍を選択的に溶融させてクラックを低減ないし消失させることができ、造形物の形状を維持しやすくなる。

【００３７】

本発明の技術思想は、造形物中にクリストバライトを生成させて機械的強度を向上させ

るものである。従って、クラックを補修するための加熱する際の最高温度T_Sは、造形物にクリストバライトを生成させる温度範囲である１４７０℃以上１７３０℃以下であることが必要である。このためには、造形物に含まれる成分Ａと、金属成分含有液との組み合わせを、適切に選択することが重要となる。

【００３８】

用いる金属成分含有液の組成に応じて、金属成分含有液を吸収させた後に加熱する処理を複数回繰り返し施すと、クラックをより低減ないし消失させることができる。成分Ａ、Ｂそれぞれの融点が$T_m < T_i$の関係を満たす組合せを選択すると、比較的少ない回数で高い効果を得ることができる。これは、図３に示すように、$T_m < T_i$の場合は成分Ａの比率が高い組成で成分Ａと成分Ｂとが共晶を形成するため、金属成分含有液に含まれる成分Ｂ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、$T_m < T_i$は必須の条件ではない。

【００３９】

以上のことを鑑みると、二酸化ケイ素（SiO_2；　融点T_m＝１７３０℃）を主成分とする造形物の場合、金属成分含有液にはアルミニウムを含む液（アルミニウム成分含有液）が好適である。アルミニウム成分含有液に含まれるアルミニウム元素の多くは、加熱によってアルミナ（Al_2O_3；　融点T_i＝２０７０℃）となる。そして、SiO_2とAl_2O_3との共晶温度T_Eは１５９５℃である。SiO_2が成分Ａ、Al_2O_3が成分Ｂに相当するため、$T_m < T_i$の関係が満たされる。そして、二酸化ケイ素を主成分とする造形物にアルミニウム成分含有液を吸収させた後に施す加熱処理の温度T_Sを、造形物中にクリストバライトを生成させることのできる１５９５℃以上１７３０℃未満の範囲内で設定することができる。T_Sは、１５９５℃以上高く１６６３℃以下の範囲で設定するのがより好ましい。

【００４０】

このように主成分が二酸化ケイ素の造形物の場合は、クラックにアルミニウム成分含有液を吸収させることで、SiO_2の融点よりも１００℃以上低い温度で加熱処理をしても、クラックを低減ないし消失させることができる。このように、造形物の主成分であるSiO_2の融点よりも十分低い温度での加熱処理により、造形物の形状変化を抑制しながら、機械的強度の改善された造形物を得ることができる。

【００４１】

金属成分含有液として、ジルコニウム元素を含む液（ジルコニウム成分含有液）を用いる場合も、成分ＡがSiO_2（融点T_{mi}＝１７３０℃）、成分ＢがZrO_2（融点T_i＝２７１５℃）となり、$T_m < T_i$の関係を満たす。

【００４２】

以上説明した様に、直接造形方式にて作製されたアモルファスシリカを主とする造形物のクラックに、シリカと共晶をなす金属成分を吸収させ、適切な温度で加熱処理を施すことで、優れた機械的強度を有するシリカ系セラミックス物品を得ることができる。

【００４３】

なお、粉末自体に、クラックの補修に用いられる金属元素が含まれていても、造形物のクラックを低減させる効果は得られない。造形に用いる粉末にクラックの補修に用いられる金属元素がある量以上含まれていると、造形物全体にクラックの補修に利用する金属元素が含まれることになり、局所的にクラック近傍の融点を低下させることができなくなる。そして、加熱によって造形物全体が溶融してしまい、造形物が変形する恐れがある。つまり、形物の造形精度を低下させることなくクラックを補修するためには、作製された造形物に生じたクラック近傍の金属元素の濃度を局所的に高めた状態で加熱処理を施すことが重要である。

【００４４】

造形後にクラックに金属成分含有液を吸収させ、クラック近傍だけを局所的に溶融させるためには、粉末が金属成分含有液に含まれる金属元素の酸化物を３．０質量％以上含んでいないことが好ましい。すなわち、造形用粉末が金属成分含有液に含まれる金属元素を

含んでいる場合の含有量は、粉末全体の３．０質量％未満であることが好ましく、さらに好ましくは２．０質量％未満である。このような粉末と金属成分含有液とを組み合わせて用いることにより、造形精度が高く、機械的強度が向上された物品を実現することができる。

【００４５】

次に、本発明に係るセラミックス物品の製造方法が含む３つの工程について詳しく説明する。

【００４６】

＜工程（ｉ）＞

照射するレーザーに含まれる波長の光を吸収する吸収体を含み、二酸化ケイ素を主成分とする粉末を基台の上に配置する。吸収体は、用いるレーザーの種類に応じて選択することができるが、酸化テルビウムまたは酸化プラセオジムが特に好ましい。

【００４７】

二酸化ケイ素（シリカ）は、化学式でSiO_2と表記される。粉末に含まれるSiO_2の原子同士の結合状態は特に限定されるものではなく、アモルファスでもよいし、クリストバライトや石英などの結晶状態でもよいし、これらの混合状態でもよい。中でも、熱伝導率の高いクリストバライトを主成分とする粉末は、レーザー照射により粉末が溶融しやすいため、特に好ましい。主成分となるSiO_2粉末を構成するSiO_2粒子は、工程（ｉ）において粉末を密に配置するため、高い流動性が得られる球に近い形状が好ましく、５μｍ以上２００μｍ以下の平均粒子径を有していることが好ましい。より好ましい平均粒子径は１０μｍ以上１５０μｍ以下である。本発明において平均粒子径とは、個々の粒子のものではなく、同一組成をなしている粒子群の直径の中央値、即ち、頻度の累積が５０％になる粒子径（D_{50}）である。とする。平均粒子径の計測方法は特に限定されないが、粉体粉末の顕微鏡写真から投影像の円相当径として算出したり、動的光散乱法を用いて求めたりすることができる。

【００４８】

二酸化ケイ素が主成分である粉末は、副成分として、吸収体を含む。ここでいう吸収体とは、造形に使用するレーザーに含まれる波長の光に対し、二酸化ケイ素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。吸収体単体の吸収率は、一般的な分光計を用いて測定することができる。具体的には、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。そして、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とよい。

【００４９】

このような吸収体は、製造時に使用するレーザー光を効率よく吸収し、自身が高温化することによって、レーザー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。

【００５０】

吸収体は、レーザーの照射により、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が好ましい。例えば、昇温に伴う酸素の離脱により金属元素の価数が変化して、レーザー光に対する吸収が相対的に低い他の金属酸化物への変化する組成物が挙げられる。また、一部が雰囲気中の気体や粉末に含まれる他の組成物との結合、或いは酸素の離脱などといった分解により、粉末状態の時とは異なる組成物へ変化し、造形物の中に取り込まれる組成物であってもよい。吸収体の具体例としては、酸化物、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、Si_3N_4、ＡｌＮ、ホウ化物、ケイ化物が挙げられる。吸収体として好適な組成物は、Tb_4O_7、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、Ｍ

ｎＯ$_2$、Ｍｎ$_2$Ｏ$_3$、Ｍｎ$_3$Ｏ$_4$、ＦｅＯ、Ｆｅ$_2$Ｏ$_3$、Ｆｅ$_3$Ｏ$_4$、Ｃｕ$_2$Ｏ、ＣｕＯ、Ｃｒ$_2$Ｏ$_3$、ＣｒＯ$_3$、ＮｉＯ、Ｖ$_2$Ｏ$_3$、ＶＯ$_2$、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｖ$_2$Ｏ$_4$、Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$、ＣｏＯ、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$、ＡｌＮ、ホウ化物、ケイ化物である。遷移金属炭化物として好ましくは、ＴｉＣやＺｒＣである。遷移金属窒化物として好ましくは、ＴｉＮやＺｒＮである。ホウ化物として好ましくは、ＴｉＢ$_2$、ＺｒＢ$_2$、ＬａＢ$_6$である。ケイ化物として好ましくは、ＴｉＳｉ$_2$、ＺｒＳｉ$_2$、ＭｏＳｉ$_2$である。これらの中から、粉末を構成する他の組成物との親和性が高い組成物を吸収体として選択するとよい。粉末が二酸化ケイ素であるため、吸収体としては金属酸化物が好ましい。二酸化ケイ素との親和性が最も高いという観点においては、ＳｉＯが吸収体として好ましい。なお、吸収体は１種の組成物であってもよいし、複数種の組成物を組み合わせたものでもよい。

【００５１】

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

【００５２】

粉末に含まれる吸収体の量は、０．５ｖｏｌ％以上１０ｖｏｌ％以下が好ましい。０．５ｖｏｌ％以上含まれることで、一般的なレーザービームの使用状況において、確率的にレーザービーム照射部分に一つ以上の吸収体粒子が存在し、吸収体としての機能を十分に得ることができる。また、１０ｖｏｌ％以下とすることで、レーザービーム照射による粉末の急激な温度上昇を抑制することができ、溶融した材料の周囲への飛散、すなわち造形精度の低下を抑制できる。

【００５３】

造形に用いるレーザーとしてＮｄ：ＹＡＧレーザーやファイバーレーザーを使用する場合は、下記の２つの理由から、吸収体としては、二酸化ケイ素と共晶を形成しうる酸化テルビウム（Ｔｂ$_4$Ｏ$_7$）または酸化プラセオジム（Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$）が特に好ましい。第１の理由は、酸化テルビウムや酸化プラセオジムは、Ｎｄ：ＹＡＧレーザー（波長：１０６４ｎｍ）やファイバーレーザー（波長：１０３０～１１００ｎｍ）に対して良好なエネルギー吸収を示すことである。造形に用いる粉末が、レーザービームを照射する粉末に十分なエネルギー吸収を有する吸収体を含むことで、粉末内における熱の広がりがさらに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、造形精度がさらに向上する。

【００５４】

第２の理由は、粉末が酸化テルビウムまたは酸化プラセオジムを含むと、シリカで形成されるネットワークに、２種類以上の相が互いに複雑に入り組んだ相分離構造が形成されることである。前述したように、シリカ系材料は、液相での粘性が高いため、レーザービームによって溶融された液体状のシリカは球状になり、凝固部は球がネットワーク状につながったような構造、すなわち多孔質となりやすい。しかし、粉末が酸化テルビウムまたは酸化プラセオジムを含むと、シリカ相のネットワークと酸化テルビウムまたは酸化プラセオジムを含む相とが複雑に入り組んだ相分離構造となり、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。微細な相分離構造を得るためにも、酸化テルビウムおよび酸化プラセオジムの粒子径は１μｍ以上１０μｍ未満であることが好ましい。より好ましくは１μｍ以上５μｍ未満である。これにより、より高い機械的強度を有する造形物が得られる。

【００５５】

作製するセラミックス物品の物性を調整するため、粉体には、二酸化ケイ素、吸収体以外の組成物が１０質量％未満の割合で含まれていてもよい。

【００５６】

なお、本明細書では、上述のSiO_2やTb_4O_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、吸収体がＳｉＯの場合、吸収体の構成元素比がＳｉ：Ｏ＝１：１．３０であっても本発明に含まれる。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。

【００５７】

造形は基台上で実施される。基台の材料としては、造形物の製造において一般に用いられているセラミックス、金属、ガラス等の材料から造形物の用途や製造条件等を考慮して適宜選択、使用することができる。工程（ｉｉｉ）において、造形物を基台とともに加熱する場合は、耐熱性のあるセラミックスを基台に用いることが好ましい。

【００５８】

粉末床溶融結合方式は、図１に示すように、ローラーやブレード等で基台の上全体に所定厚さで粉末を配置する。クラッディング方式は、図２のようにレーザービームの照射位置にノズルから粉末を噴射供給して、基台もしくは基台に配置された造形物の上に粉末を肉盛りするような形で粉末を配置する。

【００５９】

＜工程（ｉｉ）＞

続く工程（ｉｉ）では、工程（ｉ）で配置した粉末に、作製するモデルの三次元形状データから生成された造形データに基づいてレーザーを照射することにより、粉末を焼結、または、溶融および固化させる。

【００６０】

粉末床溶融結合方式の場合は、図１に示すように、工程（ｉ）で基台に所定厚さで配置した粉末層の所定の領域に、レーザービームを走査させながら照射して、粉末を焼結、または溶融および固化させる。クラッディング方式の場合は、図２に示すように、工程（ｉ）で粉末を噴射供給して基台の上に肉盛りするような形で、造形する領域に選択的に粉末を配置すると同時に、レーザービームを照射して粉末を溶融および固化させる。

【００６１】

粉末にレーザービームを照射すると、粉末に含まれる吸収体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。粉末が焼結する場合は、粒子の一部が溶融する。レーザービームが通過して照射が終了すると、溶融部の熱が雰囲気および周辺に逃げることにより冷却され、固化部が形成される。溶融および固化の過程において温度変化が急速に起こるため、形成される造形物の大部分はアモルファスシリカとなる。また、急速な温度変化によって造形物の表層および内部に応力が発生し、クラックが形成される場合が多い。クラックが形成された場合は、その後に施す加熱工程によってクラックを低減することができる場合がある。また、後に詳述する金属成分含有液を吸収させる工程を導入することにより、クラックをより低減ないし消滅せしめることができる。

【００６２】

前述したように、二酸化ケイ素を主成分とする粉末が酸化テルビウムまたは酸化プラセオジムを含むと、粉末が溶融して形成される球状のシリカがつながったネットワークに、２種類以上の相が互いに複雑に入り組んだ相分離構造となる。このような構造に対して、工程（ｉｉｉ）にて加熱処理が行われると、シリカが結晶化してクリストバライトとなり、造形物の機械的強度が向上する。

【００６３】

レーザービームの種類は特に限定されないが、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ＣＯ２レーザーなどが好適である。特に、１μｍ波長帯のＹＡＧレーザーやファイバーレーザーは、酸化テルビウムおよび酸化プラセオジムが高い吸収を示すため好ましい。

【００６４】

＜工程（ｉｉｉ）＞
図４のフロー図に示すように、工程（ｉｉｉ）では、工程（ｉ）と、工程（ｉｉ）とを複数回繰り返すことにより形成した造形物を、１４７０℃以上１７３０℃未満で加熱する。繰り返し回数は、製造する立体物の三次元形状データから生成したスライスデータの、スライス数ｎと対応している。

【００６５】
造形物は、工程（ｉ）および工程（ｉｉ）で形成された固化部の上に、工程（ｉ）によって新たに粉末層を配置する。配置された粉末に、造形モデルの三次元形状データから生成した造形データに基づいてレーザービームを走査しながら照射すると、レーザービームが照射された領域の粉末が溶融および固化する。この時、先に形成された固化部の表層も溶融するため、後から形成された固化部と一体となる。工程（ｉ）と工程（ｉｉ）を交互に繰り返すことで、造形モデルの三次元形状データに応じた、所望の形状を有する造形物を得ることができる。

【００６６】
工程（ｉ）と、工程（ｉｉ）とを繰り返して形成した造形物に、多数のクラックが含まれている場合、図５のフロー図に示すように、加熱処理を施す前に、造形物に金属成分含有液を吸収させる処理を行うのが好ましい。

【００６７】
造形物に含まれるクラックの全体にわたって、クラックに必要な量の金属成分含有液を供給することができれば、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】
前述したように、シリカを主成分とする造形物には、金属成分含有液としてアルミニウム成分含有液やジルコニウム成分含有液（ジルコニウムを含む液）などを用いることができるが、アルミニウム成分含有液が特に好ましい。以下、金属成分含有液としてアルミニウム成分含有液を用いる場合について、詳しく説明する。

【００６９】
アルミニウム成分含有液は、例えば、アルミニウム元素を含む原料と溶媒と安定化剤で構成されることが好ましい。アルミニウム元素を含む原料には、種々のアルミニウム化合物を用いることができ、アルミニウムの金属アルコキシドや塩化物を用いることができる。

【００７０】
アルミニウムを金属アルコキシドとして含むアルミニウム成分含有液の場合は、アルミニウムアルコキシドと有機溶媒と安定化剤とを含むのが好ましい。例えば、まずアルミニウムアルコキシドを有機溶媒に溶解させて、アルミニウムアルコキシドの溶液を調製する。アルミニウムアルコキシドの具体例としては、アルミニウムｓｅｃ－ブトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムｎ－ブトキシド、アルミニウムｔｅｒｔ－ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド等が挙げられる。アルミニウムアルコキシドに加える有機溶媒の添加量は、化合物に対してモル比で５以上３０以下であることが好ましい。より好ましくは、１０以上２５以下である。なお、本発明において、Ｍの添加量がＮに対してモル比で５であるとは、添加するＭのモル量がＮのモル量に対して５倍であることを表している。溶液中のアルミニウムアルコキシドの濃度が低すぎると十分な量のアルミニウム成分を造形物に吸収させることができない。一方で、溶液中のアルミニウムアルコキシドの濃度が高すぎると溶液中のアルミニウム成分が凝集してしまい、造形物のクラック部分にアルミニウム成分を均一に配置することができない。

【００７１】
アルミニウムアルコキシドを溶解させる有機溶媒としては、アルコール、カルボン酸、脂肪族系または脂環族系の炭化水素類、芳香族系炭化水素類、エステル、ケトン類、エー

テル類、あるいはこれら２種以上の混合溶媒を用いられる。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、ブタノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－プロポキシ－２－プロパノール、４－メチル－２－ペンタノール、２－エチルブタノール、３－メトキシ－３－メチルブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどが好ましい。脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類としては、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンなどが好ましい。芳香族炭化水素類としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが好ましい。エステル類としては、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが好ましい。ケトン類としては、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。エーテル類としては、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどが挙げられる。アルミニウム成分含有液を調製するに当たり、溶液の安定性の点から上述した各種の溶剤類のうちアルコール類を使用することが好ましい。

【００７２】

アルミニウムアルコキシドは水に対する反応性が高いため、空気中の水分や水の添加により急激に加水分解され溶液の白濁、沈殿を生じる。これらを防止するために安定化剤を添加し、溶液の安定化を図ることが好ましい。安定化剤としては、例えば、アセチルアセトン、３－メチル－２，４－ペンタンジオン、３－エチル－２，４－ペンタンジオン、トリフルオロアセチルアセトンなどのβ－ジケトン化合物類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、アセト酢酸イソブチル、３－オキソヘキサン酸エチル、２－メチルアセト酢酸エチル、２－フルオロアセト酢酸エチル、アセト酢酸２－メトキシエチルなどの、β－ケトエステル化合物類；さらには、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの、アルカノールアミン類等を挙げることができる。安定化剤の添加量は、アルミニウムアルコキシドに対してモル比で０．１以上３以下が好ましい。より好ましくは、０．５以上２以下である。

【００７３】

溶液の調製は、室温で反応させても、還流させて調製してもよい。

【００７４】

アルミニウムを塩化物として含むアルミニウム成分含有液の場合は、アルミニウム塩と水とを含むのが好ましい。アルミニウム塩としては、水溶性のものであれば特に限定されない。硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物などが特に好ましい。アルミニウム塩の種類によっては、水溶液が不安定になる場合があり、その場合は安定化剤を加えて液を安定化させるとよい。安定化剤としては、有機酸、界面活性剤、キレート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。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。キレート剤としては、例えば、グリコール酸、アスコルビン酸、クエン酸、マロン酸、グルコン酸、シュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸などのヒドロキシ酸、グリシン、アラニン、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ヒスチジン、フェニルアラニン、アスパラギン、アルギニン、グルタミン、システィン、ロイシン、リジン、プロリン、セリン、トリプトファン、バリン、チロシンなどのアミノ酸、ジエチレントリアミン５酢酸（ＤＴＰＡ）、ヒドロキシエチルエチレン

ジアミン３酢酸（ＨＥＤＴＡ）、トリエチレンテトラアミン６酢酸（ＴＴＨＡ）、１，３－プロパンジアミン４酢酸（ＰＤＴＡ）、１，３－ジアミノ－６－ヒドロキシプロパン４酢酸（ＤＰＴＡ－ＯＨ）、ヒドロキシエチルイミノ２酢酸（ＨＩＤＡ）、ジヒドロキシエチルグリシン（ＤＨＥＧ）、グリコールエーテルジアミン４酢酸（ＧＥＤＴＡ）、ジカルボキシメチルグルタミン酸（ＣＭＧＡ）、及び（Ｓ，Ｓ）－エチレンジアミンジコハク酸（ＥＤＤＳ）などのアミノカルボン酸、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）、２－ホスホブタノン－１，２，４－トリカルボン酸（ＰＢＴＣ）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びニトリロトリス（メチレンホスホン酸）などのホスホン酸、サリチル酸などの芳香族酸が好ましい。

【００７５】

アルミニウム成分含有液の製造方法は問わない。アルミニウム塩、水、安定化剤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、金属塩と安定化剤とを混合してから水を加えて混合してもよいし、金属塩と水とを混合してから安定化剤を加えて混合してもよいし、安定化剤と水を混合してから金属塩を混合して作製してもよい。

【００７６】

また、アルミニウム成分含有液として、アルミニウム元素を含む粒子と分散剤と溶媒とで構成される粒子分散液を用いるのも好ましい。

【００７７】

アルミニウム元素を含む粒子としては、アルミニウム粒子やアルミナ粒子を用いることができる。アルミニウム粒子またはアルミナ粒子は、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。

【００７８】

粒子のサイズは、クラックに侵入させるため３００ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下、さらに好ましくは３０ｎｍ以下である。

【００７９】

微粒子の形状はとくに限定されず、球状、粒状、柱状、楕円球状、立方体状、直方体状、針状、柱状、板状、鱗片状、ピラミッド状あってもよい。

【００８０】

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。

【００８１】

溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステル変性エーテル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アミド類、水、油類、あるいはこれら２種以上の混合溶媒を用いる。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。

【００８２】

粒子分散液は、アルミニウム粒子またはアルミナ粒子と分散剤と溶媒とを同時に混合して作製してもよいし、アルミニウム粒子またはアルミナ粒子と分散剤とを混合してから溶媒を混合してもよい。あるいは、前記アルミニウムまたはアルミナの微粒子と前記溶媒を混合してから前記分散剤を混合してもよいし、前記分散剤と前記溶媒とを混合してから前記アルミニウムまたはアルミナの微粒子を混合して作製してもよい。

【００８３】

上記工程（ｉｉｉ）において、造形物に形成されるクラックにアルミニウム成分含有液を吸収させ、アルミニウム元素が存在する部分の近傍を局所的に溶融させるには、加熱温度やクラックにおけるアルミニウム元素の量を調整するとよい。クラックにおけるアルミニウム元素の量は、アルミニウム成分含有液のアルミニウム元素の濃度や、クラックにアルミニウム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ことができる。また、アルミニウム成分含有液を吸収させて加熱する工程を順に繰り返して調整することも可能である。特に、クラックに存在するアルミニウム元素の量を増やすことにより、クラック近傍がより溶融しやすくなる。このように、クラックに存在するアルミニウム元素の量を調整することにより、造形物の形状が崩れることなく、直接造形方式によって形成した複雑な形状や精密な形状が維持され、略設計通りの造形物形状が得られ、造形精度の高い造形を実現することができる。

【００８４】

アルミニウム分含有液を吸収させたシリカ造形物を、シリカと酸化アルミニウムで形成される共晶相の共晶点以上、シリカの融点（１７１０℃）以下の温度で加熱する。すると、シリカ系造形物の表層および内部のクラックに存在する、アルミニウム成分含有液から生成される酸化アルミニウム、あるいは最初からアルミニウム成分含有液に含まれる酸化アルミニウムの量に応じた共晶組成となる量のシリカが溶融する。すなわち、造形物のアルミニウム分含有液と接する表面には、クラックから離れた部分よりも酸化アルミニウムが多く存在するため、クラック近傍が共晶組成に近づき、選択的に溶融させることが可能となる。アルミニウム成分含有液を吸収させる工程を経たシリカのクラック近傍の最高温度が１５９５℃以上１７３０℃未満となるように加熱処理することによって、シリカをクリストバライトへと変化させると同時に、クラックを減少または消滅させることができる。

【００８５】

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、クラック近傍を到達させたい温度である１５９５℃以上１７３０℃未満で加熱するとよい。

【００８６】

加熱の方法は特に限定されない。アルミニウム成分含有液を吸収させた造形物にエネルギービームを照射して加熱してもよいし、電気炉に入れて加熱してもよい。エネルギービームで加熱する場合は、造形物が上述の好ましい温度に加熱されるように、エネルギービームの投入熱量と造形物の温度の関係を事前に熱電対等で把握しておくとよい。

【００８７】
加熱処理工程では、造形物の表層やクラック近傍の溶融により、セッターに固着することがある。したがって、加熱処理工程で造形物をセッターに配置する場合は、セッターは不活性であることが好ましい。不活性なセッターとしては、たとえば、大気雰囲気下では白金などが適用可能であり、低酸素雰囲気下でイリジウムなどが適用可能である。
【００８８】
工程（ｉｉｉ）によって、造形物内には二酸化ケイ素やテルビウムまたはプラセオジムを含む相（結晶粒）と、アルミニウム元素を含む相（結晶粒）とが形成されるが、それらの粒度（例えば平均粒径）は大きく異なる。これは、クラック部および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、クラック部分に分布していたアルミニウム成分は、造形物の結晶質・非結晶質内部へと拡散し、造形物は、アルミニウム成分を含んだ状態で結晶が再結晶化すると考えられる。このように造形物内のクラックが減少または消滅することに加えて、結晶粒の平均粒径が互いに異なる複数の相からなる相分離構造が形成されることにより、造形物の機械加工性が向上し、欠けの少ない精密な仕上げ加工が可能となる。
【００８９】
＜セラミックス物品＞
本発明のセラミックス物品は、２種類以上、特に３種類以上の相を含む相分離構造を有することが好ましい。３種類の相の好ましい組み合わせは、SiO_2を主成分とする相と、テルビウムまたはプラセオジムを含んだ希土類シリケートを主成分とする相と、金属成分含有液に含まれる金属元素の酸化物であるAl_2O_3を主成分とする相である。SiO_2と希土類シリケートとAl_2O_3は互いに共晶を形成する関係にあり、３種類の相からなる複雑な相分離構造を安定的に形成することができる。
【００９０】
SiO_2を主成分とする相は、工程（ｉｉｉ）の加熱工程によりアモルファスシリカがクリストバライトへと変化したものである。テルビウムまたはプラセオジムを含んだ希土類シリケートを主成分とする相は、具体的には$Si_2Tb_2O_7$相や$Si_2Pr_2O_7$相が好ましい形態である。各相は、例えば、Ｘ線回折や電子線回折もしくはＥＢＳＤ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂａｃｋｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）による構造解析から同定することができる。各相の結晶構造は、製造プロセスによって多少変動するが、共晶を成す３種類の相が、上述のような結晶構造で構成されていることが好ましい。
【００９１】
クリストバライトにはαクリストバライトとβクリストバライトがあり、その相転移温度は約２４０℃にある。この相転移温度においてクリストバライトの体積変化が急激に起こるため、クリストバライトは温度変化に対して脆弱な材料とみなされてきた。しかし、本発明では、シリカをクリストバライトに変化させても、温度変化に対して優れた機械強度が得られている。これは、シリカ系構造体が、クリストバライトの他に、$Tb_2Si_2O_7$相や$Pr_2Si_2O_7$相など、複数の相からなる相分離構造を有していることによると考えられる。シリカ系構造体が複数の相からなる相分離構造を有していると、相転移温度における熱膨張による体積変化が緩やかになり、温度変化に伴う急な体積変化が抑制されるためと考えられる。
【００９２】
鋳造用中子として用いる場合、本発明のセラミックス物品に含まれるＳｉは、酸化物換算（SiO_2換算）で８０質量％より多いことが好ましい。Ｓｉが８０質量％以下であると、鋳造用中子として必要なアルカリ性溶液への溶解性が得られない。アルカリ性溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。
【００９３】
本発明のセラミックス物品に含まれるＴｂまたはＰｒは、酸化物換算（Tb_2O_3およびPr_2O_3換算）で１．０質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、３．０質

量％以上１５質量％以下がより好ましい。ＴｂまたはＰｒが１．０質量％より小さいとレーザーエネルギーの吸収量が小さいため、高精度の造形物を得ることができない恐れがある。ＴｂまたはＰｒが２０質量％より大きいと鋳造用中子として必要なアルカリ性水溶液への溶解性が得られない。

【００９４】

本発明のセラミックス物品における二酸化ケイ素の７０質量％以上は酸素と結合したクリストバライトである。クリストバライトが７０質量％よりも小さいと、鋳造用中子としてとして必要な強度が得られなくなる恐れがある。好ましくは、二酸化ケイ素の９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上がクリストバライトである。

【００９５】

本発明のセラミックス物品の気孔率は１０％以上４０％以下であることが好ましい。気孔率が１０％より小さいと曲げ強度が強くなりすぎ、鋳造用中子として用いた時に鋳造物が割れてしまうことがある。気孔率が４０％より大きいと構造体として必要な強度がえられない。なお、後に詳述するが、本発明において気孔率とは開気孔率のことを示す。

【００９６】

本発明におけるセラミックス物品に含有されるホウ素（Ｂ）は１０００ｐｐｍ未満であることが好ましい。Ｂが１０００ｐｐｍより多いと軟化点が低下し、鋳造用中子として必要な耐熱性がえられない場合がある。

【００９７】

＜物性値の評価方法＞

（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、１０個の試験片それぞれについて、破壊されたときの最大荷重をＰ［Ｎ］、外部支点間距離をＬ［ｍｍ］、試験片の幅をｗ［ｍｍ］、試験片の厚さをｔ［ｍｍ］としたとき、

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。

【００９８】

（気孔率）

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

【００９９】

（相対密度）

相対密度［％］は、造形物のかさ密度（質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。

【０１００】

（結晶構造）

セラミックス物品に含まれる相は、測定対象物の中央部の断面を研磨して計測面とし、Ｘ線回折測定により特定した。

【０１０１】

測定対象物に含まれる各相の含有率は、以下の方法で算出した。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。作成した１０枚のマップについて、各相が占める面積比を求め、それらを平均した値から試料に含まれる各相の割合を算出した。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。

【０１０２】
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平均値を算出すること算出した。
【０１０３】
（組成分析）
粉末、造形物あるいはセラミックス物品に含まれるＳｉ、Ｔｂ、Ｐｒ、ＡｌおよびＺｒの含有量は、誘導結合プラズマ発光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ）で計測し、Ｂを含むその他の元素の含有量は、ＧＤＭＳもしくはＩＣＰ－ＭＳにより測定した。
【実施例】
【０１０４】
（実施例１）
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（SiO_2換算）で９０．０質量％、Ｔｂが酸化物換算（Tb_4O_7換算）で１０．０質量％となるように各粉末を秤量した（表１）。なお、SiO_2粉末はクリストバライトが主成分である。各秤量粉末を乾式ボールミルで３０分間混合して混合粉末を得た。なお、本発明における平均粒子径は、メジアン径（中央値ともいう）であり、頻度の累積が５０％になる粒子径（Ｄ５０）である。ＩＣＰ発光分光分析により前記混合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質量％未満であった。
【０１０５】
【表１】

			吸収体		
	Si (wt%)	Al (wt%)	Tb (wt%)	Pr (wt%)	Si (wt%)
実施例１	90.0	0	10.0	0	0
実施例２	90.0	0	10.0	0	0
実施例３	90.0	0	10.0	0	0
実施例４	90.0	0	10.0	0	0
実施例５	90.0	0	10.0	0	0
実施例６	94.0	0	6.0	0	0
実施例７	99.0	0	1.0	0	0
実施例８	97.0	0	3.0	0	0
実施例９	80.5	0	19.5	0	0
実施例１０	80.5	0	19.5	0	0
実施例１１	99.5	0	0.50	0	0
実施例１２	90.0	0	10.0	0	0
実施例１３	90.0	0	10.0	0	0
実施例１４	90.0	0	10.0	0	0
実施例１５	90.0	0	10.0	0	0
実施例１６	90.0	0	10.0	0	0
実施例１７	90.0	0	0	10.0	0
実施例１８	90.0	0	10.0	0	0
実施例１９	97.3	0	0	0	2.7
実施例２０	67.6	30.1	0	0	2.3
実施例２１	55.4	42.5	0	0	2.1
比較例１	72.0	0	28.0	0	0
比較例２	72.0	0	28.0	0	0
比較例３	90.0	0	10.0	0	0
比較例４	90.0	0	10.0	0	0

【０１０６】
次に、図１に示す工程と同様にして実施例１の造形物を作製した。作製した造形物の形状は、５ｍｍ×４２ｍｍ×６ｍｍの直方体である。造形物の形成には、５０Ｗのファイバーレーザー（ビーム径６５μｍ）が搭載されている３Ｄ　ＳＹＳＴＥＭＳ社のＰｒｏＸＤＭＰ　１００（商品名）を用いた。
【０１０７】
最初に、ローラーを用いてアルミナ製の基台１３０の上に、前記粉末からなる２０μｍ厚の一層目の粉末層を形成した（図１（ａ）、（ｂ））。
【０１０８】
次いで、４７．５Ｗの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固化させ、固化部１００を形成した（図１（ｃ））。この時の描画速度は６０ｍｍ／ｓ、描画ピッチは８０μｍとした。描画ラインは、図６（ａ）に示すように、長方形の各辺に対して斜め４５度となるようにした。
【０１０９】
次に、固化部１００を覆うように２０μｍ厚の粉末層をローラーで新たに形成し、レーザービームを走査しながら前記粉末層に照射し、５ｍｍ×４２ｍｍの長方形の領域にある材料粉末を溶融および固化させ、固化部１００を形成した（図１（ｄ）、（ｅ））。この時、図６（ｂ）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、固化部の高さが６ｍｍになるまで繰り返し、４２ｍｍ×５ｍｍ×６ｍｍの造形物を１４個作製した。
【０１１０】
光学顕微鏡で造形物の表面を観察したところ、気孔を避けて測定した造形物表面のＲａは３０μｍ以下であった。
【０１１１】
作製した造形物は、それぞれアルミナ製の基台から切り離し、うち１３個を研磨し、３点曲げ強度試験用および気孔率測定用の試験片として、４０ｍｍ×４ｍｍ×３ｍｍの造形物を得た。
【０１１２】
気孔率測定用に作製した試験片について気孔率評価を行ったところ、気孔率は１８．４％であった。また、研磨した表面のＸ線回折を測定したところ、セラミックス物品中の結晶相は、ほぼアモルファスであることが分かった。
【０１１３】
気孔率測定用の試験片を除く造形物を電気炉に入れて加熱処置した。具体的には、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５．０時間で２００℃以下に冷却した。
【０１１４】
得られたセラミックス物品の組成をＩＣＰ－ＡＥＳにより測定したところ、ＳｉがＳｉO_2換算で９０．３質量％、ＴｂがＴｂ$_2O_3$換算で９．７質量％であった。また、ＧＤＭＳ分析を行ったところ、Ｂは０．４ｐｐｍであった。
【０１１５】
次に、セラミックス物品の結晶構造を分析するため、セラミックス物品の切断加工および研磨を行った。まず、研磨を施さなかったセラミックス物品の中心部が残るように両サイドをワイヤーソーで切断し、１０ｍｍ×４ｍｍ×３ｍｍの試験片を得た。そして、Ｈ方向に１．５ｍｍ程度研磨し、さらに鏡面状に研磨することで、１０ｍｍ×４ｍｍの観察面を得た。
【０１１６】
前記観察面のＸ線回折から、セラミックス物品中の結晶相は、クリストバライト（SiO_2）と$Tb_2Si_2O_7$相とで構成されていることが分かった。
【０１１７】
さらに、前記観察面のＳＥＭ－ＥＤＸおよびＥＢＳＤの同時分析を行った。１００μｍ

×１００μｍの視野サイズで異なる場所を１０か所分析し、組成と結晶相のマッピングを得た。その結果、SiO_2部分はそのほとんどがクリストバライトであり、その割合は９７［質量％］であった。残りはＥＢＳＤで菊池パターンが検出されないアモルファスシリカであった。なお、クリストバライトとアモルファスシリカの割合は、ＳＥＭ－ＥＤＸおよびＥＢＳＤマッピングによって得られた各々の面積と、一般的なクリストバライトの密度２．３ｇ／ｃｃおよび一般的なアモルファスシリカの密度２．２ｇ／ｃｃから算出した。$Tb_2Si_2O_7$相は視野全体に点在しており、マッピングにより得られた面積から算出した平均円相当径は２．３μｍであった。

【０１１８】

強度試験用の試験片について、３点曲げ試験を行ったところ、７．２［ＭＰａ］であった。

【０１１９】

セラミックス物品のＳｉ、Ｔｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｂの含有量、気孔率、３点曲げ強度を評価した。結果を表２に示す。以下の実施例、比較例についても、同様に評価を行い、結果を表２に示す。

【０１２０】

なお、粉末の秤量値を示す表１は、Ｓｉ、Ａｌ、吸収体のＴｂ、ＰｒおよびＳｉの含有率を、それぞれSiO_2、Al_2O_3、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ＳｉＯとして換算した数値で表している。一方で、セラミックス物品の評価結果を示す表２は、Ｓｉ、Ｔｂ、Ｐｒ、Ａｌ、Ｚｒの含有率を、それぞれSiO_2、Tb_2O_3、Pr_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2として換算した数値で表している。

【０１２１】

【表２】

	Si (wt%)	Al (wt%)	Tb (wt%)	Pr (wt%)	Zr (wt%)	B (ppm)	液の吸収回数 (回)	焼成温度 (℃)	気孔率 (体積%)	3点曲げ強度 (Mpa)
実施例１	90.2	0	9.8	0	0	0.4	0	1610	18.4	7.2
実施例２	90.1	0.2	9.7	0	0	0.4	1	1610	16.0	11
実施例３	89.9	0.3	9.8	0	0	0.5	2	1610	15.1	20
実施例４	89.9	0	9.8	0	0.3	0.4	1	1670	16.3	10
実施例５	89.4	0	9.8	0	0.8	0.6	2	1670	15.2	12
実施例６	93.0	0.3	6.7	0	0	0.8	2	1610	15.3	18
実施例７	98.6	0.4	1.0	0	0	0.3	2	1610	15.1	18
実施例８	88.9	0.3	10.8	0	0	0.4	2	1610	15.2	19
実施例９	80.6	0.3	19.1	0	0	0.4	2	1610	14.9	23
実施例１０	80.8	0	19.2	0	0	0.4	0	1610	18.5	8.0
実施例１１	99.6	0	0.4	0	0	0.6	0	1610	20.5	11
実施例１２	90.2	0	9.8	0	0	0.3	0	1470	18.3	5.3
実施例１３	90.2	0	9.8	0	0	0.3	0	1530	18.5	6.1
実施例１４	90.2	0	9.8	0	0	0.5	0	1580	18.3	6.8
実施例１５	90.5	0	9.3	0	0	2030	0	1470	18.0	4.7
実施例１６	90.3	0	9.6	0	0	950	0	1470	18.6	5.2
実施例１７	90.3	0	0	9.7	0	0.5	0	1610	18.8	7.0
実施例１８	90.1	0.2	9.7	0	0	0.4	1	1610	15.5	22
実施例１９	99.7	0.3	0	0	0	0.4	2	1610	15.5	19
実施例２０	69.9	29.8	0	0	0.3	0.5	1	1680	18.0	30
実施例２１	57.7	42.0	0	0	0.3	0.5	1	1680	15.0	56
比較例１	72.7	0	27.3	0	0	0.5	0	1610	30.0	1.2
比較例２	72.5	0	27.5	0	0	0.6	0	1610	18.1	6.8
比較例３	90.4	0	9.6	0	0	0.4	0	1440	19.0	2.0
比較例４	90.2	0	9.8	0	0	0.3	0	1740	18.1	-

【０１２２】

（実施例２）

作製した造形物に加熱処理を行う前に、アルミニウム成分含有液の含浸を行った点を除き、実施例１と同様にセラミックス物品を作製した。

【０１２３】

アルミニウム成分含有液は、次のように調製した。アルミニウムｓｅｃ－ブトキシドを

２－プロパノール（ＩＰＡ）中に溶解させ、安定化剤としてアセト酢酸エチル（ＥＡｃＡｃ）を添加した。各成分モル比率は、アルミニウムｓｅｃ－ブトキシド：ＩＰＡ：ＥＡｃＡｃ＝１．０４：５：２とした。その後、室温で約３時間攪拌することにより、アルミニウム成分含有液を調製した。

【０１２４】

実施例２では、試験用に加工したＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの造形物を、調整したアルミニウム成分含有液に浸漬し、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。

【０１２５】

続いて、アルミニウム成分含有液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。

【０１２６】

得られたセラミックス物品の表面を研磨し、Ｘ線回折およびＥＢＳＤにより結晶構造を解析した結果、SiO_2はクリストバライトであり、その割合は９７質量％であった。さらに$Si_2Tb_2O_7$相も観察された。

【０１２７】

（実施例３）

実施例３は、作製した造形物に対して、アルミニウム成分含有液を吸収させる工程と加熱処理する工程を交互に２回ずつ繰り返した点で、実施例２とは異なっている。

【０１２８】

Ｗ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの３点曲げ強度試験用のセラミックス物品を３個、強度試験用と同じセラミックス物品を組成および構造評価用に１個を作製した。

【０１２９】

得られたセラミックス物品の表面を研磨し、Ｘ線回折およびＥＢＳＤにより結晶構造を解析した。その結果、SiO_2はクリストバライトであり、その割合は９８質量％であった。さらに$Si_2Tb_2O_7$相も観察された。

【０１３０】

（実施例４）

加熱処理前にジルコニウム成分含有液を含浸させ、加熱処理温度を１６７０℃とした点を除き、実施例１と同様にしてセラミックス物品を作製した。

【０１３１】

ジルコニウム成分含有液は、次のように調製した。８５質量％のジルコニウムブトキシド（ジルコニウム（ＩＶ）ブトキシド（以下、Ｚｒ（Ｏ－ｎ－Ｂｕ）４と表記する））を１－ブタノール中に溶解させた溶液を用意した。前記Ｚｒ（Ｏ－ｎ－Ｂｕ）４の溶液を２－プロパノール（ＩＰＡ）中に溶解させ、安定化剤としてアセト酢酸エチル（ＥＡｃＡｃ）を添加した。各成分モル比率は、Ｚｒ（Ｏ－ｎ－Ｂｕ）４：ＩＰＡ：ＥＡｃＡｃ＝１：１５：２とした。その後、室温で約３時間攪拌することにより、ジルコニウム成分含有液を調製した。

【０１３２】

実施例４では、試験用に加工した上記造形物を該ジルコニウム成分含有液に浸漬して１分間減圧脱気し、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。その後、ジルコニウム成分含有液を含浸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１．５時間で２００℃以下に冷却した。

【０１３３】

次に、得られたセラミックス物品の表面を研磨し、Ｘ線回折およびＥＢＳＤにより結晶構造を解析した。その結果、SiO_2はクリストバライトであり、その割合は９８質量％であった。さらに$Si_2Tb_2O_7$相も観察された。

【０１３４】

（実施例５）
実施例５は、造形物にジルコニウム成分含有液を含浸させる工程と加熱処理する工程を交互に２回ずつ繰り返した点で、実施例４とは異なっている。
【０１３５】
作製したセラミックス物品は、３点曲げ強度試験用のＷ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの立方体を３個、強度試験用と同じ立方体を組成および構造評価用に１個、Ｗ５ｍｍ×Ｄ５ｍｍ×Ｈ５ｍｍの耐摩耗性試験用の立方体を１個である。
【０１３６】
作製したシリカ系構造体を評価した結果、SiO_2はクリストバライトであり、その割合は９９質量％であった。さらに$Si_2Tb_2O_7$相も観察された。
【０１３７】
（実施例６～９）
SiO_2粉末、Tb_4O_7粉末の質量比を変更した点を除いて、実施例３と同様に、アルミニウム成分含有液を含浸させる工程と加熱処理する工程を交互に２回ずつ繰り返し、実施例６から９のセラミックス物品を作成した。それぞれの実施例の混合粉末の質量比を表１に示す。
【０１３８】
（実施例１０および実施例１１）
SiO_2粉末、Tb_4O_7粉末の質量比を変更した点を除いて、実施例１と同様に、実施例１０および実施例１１のセラミックス物品を作成した。それぞれの実施例の混合粉末の質量比を表１に示す。
【０１３９】
（実施例１２～１４）
表１に示す質量比で、SiO_2粉末、Tb_4O_7粉末を混合した粉末を用い、加熱処理温度を変更した点を除いて、実施例１と同様の工程にて実施例１２から１４のセラミックス物品を作製した。それぞれの加熱処理温度を表２に示す。
【０１４０】
（実施例１５および実施例１６）
表１に示す質量比で、SiO_2粉末、Tb_4O_7粉末を秤量し、B_2O_3粉末を極微量添加して混合した粉末を用いた。熱処理温度を１４７０℃とした点を除いて、実施例１と同様の工程にて実施例１５および実施例１６のセラミックス物品を作製した。
【０１４１】
（実施例１７）
吸収材として、Tb_4O_7粉末をPr_6O_{11}粉末に変え、表１に示す質量比で混合した粉末を用いた点を除いて、実施例１と同様の工程を行って、実施例１７のセラミックス物品を得た。
【０１４２】
（実施例１８）
用いたアルミニウム成分含有液が異なる以外は実施例２と同様の工程で実施例１８のセラミックス構造体を得た。秤量したSiO_2粉末、Tb_4O_7粉末の質量比を表１に示す。
【０１４３】
アルミニウム成分含有液は、アルミナ粒子を用いて次のように調製した。平均粒子径２４ｎｍのアルミナ粒子（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濃度が７０質量％となるように混合し、均一撹拌をしてアルミナ粒子分散液を得た。
【０１４４】
（実施例１９）
表１に示す質量比で吸収体としてＳｉＯ粉末を用いた点を除き、実施例３と同様にして

セラミックス物品を作製した。ＳｉＯ粉末は平均粒子径が５μｍのものを使用した。

【０１４５】

Ｗ４０ｍｍ×Ｄ４ｍｍ×Ｈ３ｍｍの３点曲げ強度試験用のシリカ系構造体を３個、強度試験用と同じシリカ系構造体を組成および構造評価用に１個を作製した。

【０１４６】

得られたシリカ系構造体の表面を研磨し、Ｘ線回折およびＥＢＳＤにより結晶構造を解析した。その結果、SiO_2はクリストバライトであり、その割合は９８質量％であった。

【０１４７】

（実施例２０および実施例２１）

実施例４と同様の工程を行って、実施例２０および実施例２１のセラミックス物品を作製した。ただし、表１に示す質量比で、SiO_2粉末、Al_2O_3粉末、吸収体としてＳｉＯ粉末を秤量し、金属成分含有液としてジルコニウム成分含有液を用いて、熱処理温度を１６８０℃とした点で実施例４と異なる。Al_2O_3粉末は平均粒径が２０μｍのものを使用した。ジルコニウム成分含有液は、ジルコニア含有量が３０質量％になるように調製された酢酸ジルコニウム水溶液を使用した。

【０１４８】

実施例１５を除く実施例のセラミックス物品は他の実施例１５の構造体と比較してＢの量が少なく、機械的強度が５．０ＭＰａ以上と高かった。また、実施例１５および１６のセラミックス物品を１６００℃で加熱したところ、実施例１５の構造体の角がやや変形した。Ｂが多くふくまれる実施例１５は他の実施例と比較して耐熱性が低かった。

【０１４９】

実施例１から１６および実施例１８のセラミックス物品では$Si_2Tb_2O_7$相が、実施例１７のセラミックス物品では$Si_2Pr_2O_7$相が観察された。これにより、構造体内部に相分離構造が形成され、機械的強度が向上したものと考えられる。そして、これらの構造は、熱膨張率の温度変化を抑え、熱応力を緩和する効果も有すると推測される。

【０１５０】

金属成分含有液を吸収させたのちに加熱処理をした実施例２から９および実施例１８から実施例２１は、クラックの低減ないし消滅、および、Al_2O_3相の形成によってさらに高い強度が得られた。

【０１５１】

また、セラミックス物品の表面を顕微鏡で観察したところ、すべての実施例のセラミックス物品において、気孔を避けて測定した構造体表面のＲａは３０μｍ以下であった。

【０１５２】

（比較例１）

表１に示すように、SiO_2粉末に混合するTb_4O_7粉末を約２７．０質量％に増やした粉末を用い、照射するレーザービームの描画ピッチを１７０μｍとした点を除いて、実施例１と同様にして、比較例１のセラミックス物品を作製した。得られたセラミックス物品の気孔率は４５．０％と大きく３点曲げ強度は１．２ＭＰａと小さかった。

【０１５３】

（比較例２）

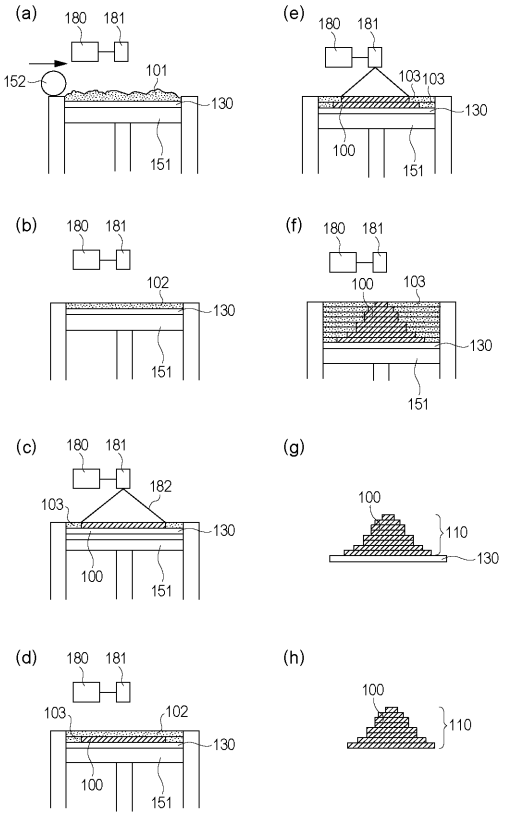
表１に示すように、造形に用いる粉末のTb_4O_7粉末の質量比を約２７．０質量％に増やした点を除き、実施例１と同様に造形したところ、造形物に占める$Tb_2Si_2O_7$の量が多くなった。セラミックス物品に含まれるＳｉは、酸化物換算で８０質量％以下となった。得られたセラミックス物品を、濃度２０質量％の水酸化ナトリウム水溶液２０ｍｌ中に比較例２の造形物０．１ｇを入れ、容器を密閉し１００℃に加熱した状態を４５０分保持したが、造形物の０．０２ｇが溶け残った。

【０１５４】

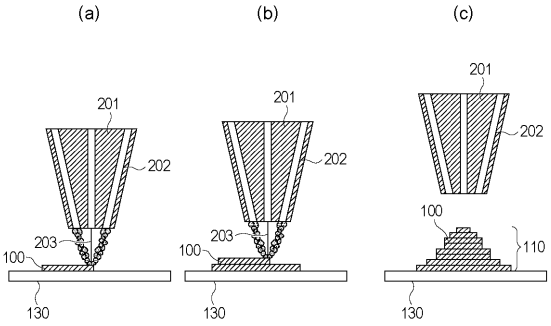
従って、比較例２のセラミックス物品は、鋳造中子として使用するには、水酸化ナトリウムへの溶解性が不十分であると考えられる。

【０１５５】
（比較例３）
造形後の加熱する温度を１４４０℃とした点を除いて、実施例１と同様にセラミックス物品を作製した。実施例１と同様にしてセラミックス物品の結晶構造を評価したところ、ほとんどがアモルファスシリカであり、実施例１と同様に評価した３点曲げ強度は、２．０ＭＰａと小さかった。
【０１５６】
（比較例４）
造形後の加熱温度を１７４０℃とした点を除き、実施例１と同様にしてセラミックス物品を作製したところ、角や菱がなまって変形してしまった。
【０１５７】
比較例４では、造形物を二酸化ケイ素の融点（１７３０℃）を超える１７４０℃で加熱処理したため、二酸化ケイ素が液相となり、形状が維持できなかったものと考えられる。
【産業上の利用可能性】
【０１５８】
本発明によれば、シリカ系材料において、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セラミックス物品の製造方法を提供することができる。また、形状精度を維持した上で、機械的強度の向上させたセラミックス物品を提供することができる。さらに、熱膨張による急激な形状変化を抑えた本発明のセラミックス物品は、金属鋳造用の中子として利用することができる。
【符号の説明】
【０１５９】
１００　固化部
１０１　粉末
１０２　粉末層
１０３　未固化の粉末
１１０　造形物
１３０　基台
１５１　ステージ
１５２　ローラー
１８０　レーザービーム源
１８１　スキャナ部
１９０　液体噴射ノズル
２０１　クラッディングノズル
２０２　粉末供給孔
２０３　レーザービーム

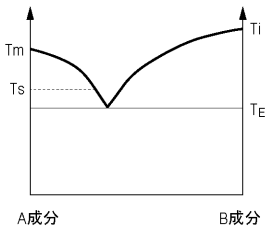
【図１】


(a)
180
181
152
101
130
151
(b)
102
(c)
182
103
100
(d)
(e)
103
(f)
(g)
110
(h)

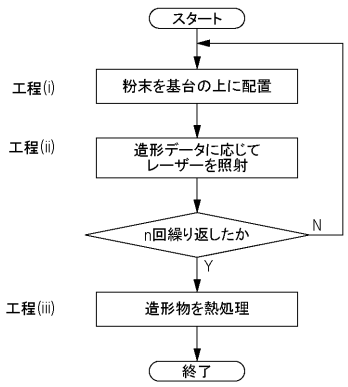
【図２】


(a)
(b)
(c)
201
202
203
100
130
110

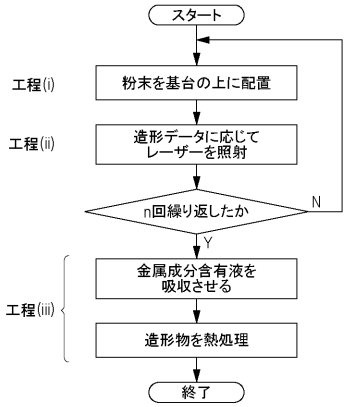
【図３】


Tm
Ts
Ti
TE
A成分
B成分

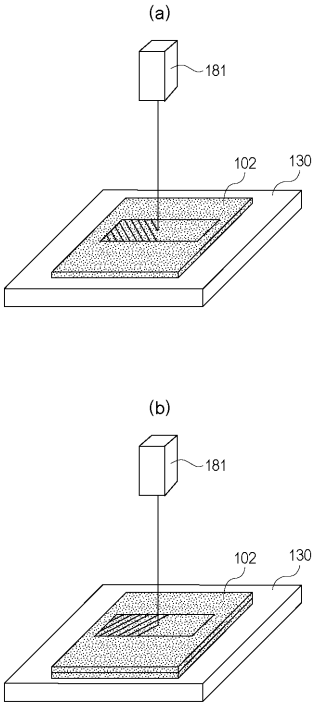
【図４】


スタート
工程(i)
粉末を基台の上に配置
工程(ii)
造形データに応じて
レーザーを照射
n回繰り返したか
N
Y
工程(iii)
造形物を熱処理
終了

【図５】


スタート
工程(i)
粉末を基台の上に配置
工程(ii)
造形データに応じて
レーザーを照射
n回繰り返したか
N
Y
工程(iii)
金属成分含有液を
吸収させる
造形物を熱処理
終了

【図６】


(a)
181
102
130
(b)
181
102
130

フロントページの続き

(72)発明者　安居　伸浩
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　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

Ｆターム(参考) 4G052 DA02　DB12　DC06　DC09