(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2022 004 906 T5** 2024.08.14

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/085384**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 004 906.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/041997**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.11.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **19.05.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **14.08.2024**

(51) Int Cl.: ***C04B 35/622*** (2006.01)
C04B 35/653 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
B28B 1/00 (2006.01)
B23K 26/342 (2014.01)

(30) Unionspriorität:
2021-184894 **12.11.2021** **JP**

(71) Anmelder:
CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP

(74) Vertreter:
WESER & Kollegen Patentanwälte PartmbB, 81245 München, DE

(72) Erfinder:
Unno, Tomohiro, Tokyo, JP; Nishikawa, Koji, Tokio, JP; Murakami, Shunsuke, Tokyo, JP; Shimizu, Yasushi, Tokyo, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **PULVER ZUR HERSTELLUNG VON KERAMIKSTRUKTUREN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KERAMIKSTRUKTUR UNTER VERWENDUNG DAVON**

(57) Zusammenfassung: Ein Pulver, das in einem additiven Herstellungsverfahren verwendet wird, bei dem die Fertigung durch Bestrahlung mit Laserlicht durchgeführt wird, enthält Teilchen A einer anorganischen Verbindung, Teilchen B einer anderen anorganischen Verbindung mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als die Teilchen A und Absorberteilchen, die ein höheres Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, aufweisen als die Teilchen A und die Teilchen B. Das Pulver erfüllt die folgenden Beziehungen (1) bis (4):

$$5{,}0 \leq W(A) \quad (1);$$

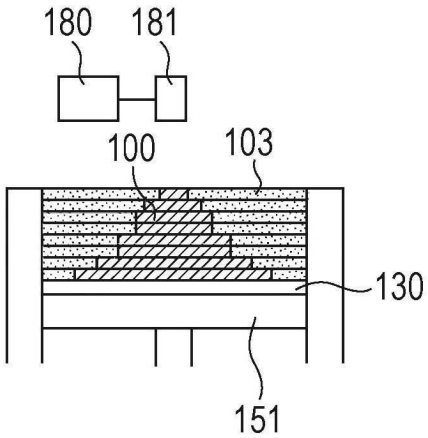
$$5{,}0 \leq W(B) \quad (2);$$

$$60{,}0 \leq W(A) + W(B) \quad (3);$$

und

$$1{,}2 \leq D(A) / D(B) \leq 400{,}0 \quad (4),$$

wobei D(A) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen A darstellt, D(B) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen B darstellt, W(A) den Massenanteil der Teilchen A in Gew.-% im Pulver darstellt und W(B) den Massenanteil der Teilchen B in Gew.-% darstellt.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver, das zum Bilden von Keramikstrukturen durch Laserbestrahlung verwendet wird.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Additive Herstellungstechnologie (3D-Drucker), die beliebige Formen basierend auf den Formdaten eines dreidimensionalen Modells bilden kann, wird immer beliebter. In letzter Zeit wurde eine Technik zur Herstellung hochpräziser, hochfester Keramikstrukturen unter Verwendung von Materialien mit anorganischer Verbindung wie Metalloxiden oder Metallcarbiden zusätzlich zu Harzen und Metallen, die seit langem als Fertigungsmaterialien für 3D-Drucker verwendet werden, erforderlich.

[0003] PTL 1 offenbart ein Rohmaterialpulver, das für Pulverbettverschmelzungen und Beschichtungsverfahren geeignet ist. Insbesondere werden Absorberteilchen, die ein höheres Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, als andere Zusammensetzungen aufweisen, einem Pulver zugesetzt, das Teilchen mit anorganischer Verbindung mit niedrigem Absorptionsvermögen für Licht wie Al_2O_3 oder ZrO_2 enthält, die Hauptbestandteile von Keramikstrukturen sind. Das Vorhandensein von Absorberteilchen im Rohmaterialpulver verringert die Diffusion von Laserlicht innerhalb des Pulvers, um ein lokales Erwärmen und Schmelzen zu erreichen, was die Fertigung von Keramikstrukturen mit hoher mechanischer Festigkeit und hoher Fertigungspräzision ermöglicht.

[0004] PTL 2 offenbarte die Technik des Fertigens eines Objekts durch ein Pulverbettverschmelzungsverfahren unter Verwendung eines Pulvers, das hauptsächlich SiO_2 enthält, dem Absorberteilchen als das Rohmaterial zugesetzt werden, und des Wärmebehandelns (nachstehend als Brennen bezeichnet) des resultierenden Objekts. Dieses Brennen schmilzt die Bestandteile um Risse, die in der Keramikstruktur während der Formgebung gebildet werden, und füllt die Risse, wodurch ermöglicht wird, dass mechanisch feste Keramikstrukturen erhalten werden.

Zitierungsliste

Patentliteratur

PTL 1: Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2019-19051

PTL 2: Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2021-66177

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Technisches Problem

[0005] Keramikstrukturen weisen einen breiten Anwendungsbereich auf, und bestimmte elektrische Eigenschaften können zusätzlich zu mechanischen und thermischen Eigenschaften erforderlich sein. Beispielsweise erfordern Keramikstrukturen, die im Telekommunikations-, Luft- und Raumfahrtbereich und im medizinischen Bereich verwendet werden, einen geringen dielektrischen Verlusttangens von weniger als 0,01 bei einer Frequenz von 1 MHz. Der dielektrische Verlusttangens ist ein numerischer Wert, der den Grad des Verlustes elektrischer Energie innerhalb eines Dielektrikums ausdrückt. Je niedriger der dielektrische Verlusttangens von Dielektrika ist, desto genauer können elektrische Hochfrequenzsignale übertragen werden.

[0006] Der dielektrische Verlusttangens nimmt tendenziell zu, wenn kleine Hohlräume in der Keramikstruktur, die von einigen Mikrometern bis zu mehreren zehn Mikrometern in der Hauptachse reichen, zunehmen. Wenn Spannung an Keramikstrukturen angelegt wird, treten lokale Entladungen (Teilentladungen) in Hohlräumen in den Keramikstrukturen auf. Dies ist wahrscheinlich ein Faktor beim Zunehmen des dielektrischen Verlusttangens. Daher sollten kleine innere Hohlräume minimiert werden, um eine Keramikstruktur mit einem geringen dielektrischen Verlusttangens zu erreichen.

[0007] In PTL 1 wird der Schmelzpunkt des Rohmaterialpulvers durch Mischen von Al_2O_3 mit ZrO_2 oder Gd_2O_3, das ein Eutektikum mit Al_2O_3 bilden kann, reduziert. In kombinierten Teilchen unterschiedlicher Zusammensetzungen, wie etwa Al_2O_3 und ZrO_2 oder Al_2O_3 und Gd_2O_3, kann Wärme von Laserbestrahlung nicht auf die Teilchen mit der niedrigeren Leitfähigkeit übertragen werden, da ihre thermischen Leitfähigkeiten unterschiedlich sind. Folglich wird der Zustand geschmolzener Teilchen zwischen den Zusammensetzungen in einer solchen Weise ungleichmäßig, dass einige der Teilchen ungeschmolzen bleiben und Hohlräume im hergestellten Objekt bilden, was dazu führt, dass der dielektrische Verlusttangens tendenziell zunimmt.

[0008] In PTL 2 wird die Keramikstruktur nach der Fertigung gebrannt, um Risse zu reduzieren, wodurch die mechanische Festigkeit erhöht wird. Es ist jedoch unklar, ob die kleinen Hohlräume in dem Ausmaß reduziert werden können, in dem ein geringer dielektrischer Verlusttangens erreicht wird.

[0009] Während, wie oben beschrieben, Pulverbettschmelzverfahren die Fertigung von Keramikstrukturen mit hoher mechanischer Festigkeit bei hoher Präzision ermöglichen, sind Studien zum Reduzieren des dielektrischen Verlusttangens von Keramikstrukturen nicht in Arbeit.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt ein Rohmaterialpulver bereit, das in der Lage ist, Keramikstrukturen mit einem geringen dielektrischen Verlusttangens durch ein Pulverbettschmelzverfahren bei hoher Präzision herzustellen.

Lösung des Problems

[0011] Ein Pulver gemäß der vorliegenden Erfindung wird in einem additiven Herstellungsverfahren verwendet, bei dem die Fertigung durch Bestrahlung mit Laserlicht durchgeführt wird. Das Pulver enthält Teilchen A einer anorganischen Verbindung, Teilchen B einer anderen anorganischen Verbindung mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als die Teilchen A und Absorberteilchen, die ein höheres Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, aufweisen als die Teilchen A und die Teilchen B. Das Pulver erfüllt die folgenden Beziehungen (1) bis (4):

$$5{,}0 \leq W(A) \quad (1);$$

$$5{,}0 \leq W(B) \quad (2);$$

$$60{,}0+ \leq W(A) + W(B) \quad (3); \text{ und}$$

$$1{,}2 \leq D(A) / D(B) \leq 400{,}0 \quad (4),$$

wobei D(A) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen A darstellt, D(B) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen B darstellt, W(A) den Massenanteil der Teilchen A in Gew.-% im Pulver darstellt und W(B) den Massenanteil der Teilchen B in Gew.-% darstellt.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0012] Die Verwendung des Pulvers der vorliegenden Erfindung als Rohmaterialpulver in der additiven Herstellungstechnologie ermöglicht die Fertigung von Keramikstrukturen mit einem geringen dielektrischen Verlusttangens bei hoher Präzision.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1A ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1B ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1C ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1D ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1E ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1F ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1G ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 1H ist ein schematisches Diagramm, das einen Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur durch ein Pulverbettschmelzverfahren darstellt.

Fig. 2 ist ein Bild, das aus einem Betrachtungsbild einer unter einem Lasermikroskop betrachteteten Keramikstrukturoberfläche binärisiert ist.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0013] Obwohl das Pulver gemäß der vorliegenden Erfindung nun genauer beschrieben wird, ist die Erfindung nicht auf die folgenden spezifischen Ausführungsformen beschränkt und Modifikationen können innerhalb des Umfangs des technologischen Konzepts der Erfindung vorgenommen werden.

<Keramikstruktur>

[0014] Keramikstrukturen in der vorliegenden Erfindung bestehen aus anorganischen Verbindungen, die kristallin, amorph oder eine Mischung aus kristallinen und amorphen Zuständen sein können. Die anorganischen Verbindungen schließen Oxide, Nitride, Carbide, Boride von Metallen und Nichtmetallen ein und die vorliegende Erfindung ist insbesondere zur Herstellung von Metalloxid- oder Nichtmetalloxid-Keramikstrukturen geeignet. In der folgenden Beschreibung können Keramikstrukturen einfach als Strukturen bezeichnet werden.

(Hohlräume in Keramikstruktur)

[0015] Im Allgemeinen enthalten Strukturen, die durch additive Herstellungstechnologie hergestellt werden, viele Hohlräume, Risse und andere Leerräume verschiedener Größen. In der vorliegenden Erfindung werden Leerräume mit einer Hauptachse von 1 µm bis 50 µm als „Hohlräume“ bezeichnet, und Leerräume mit einer Hauptachse von mehr als 50 µm werden als „Risse“ bezeichnet. Der Grund, warum eine Struktur eine große Anzahl von Hohlräumen enthält, ist wahrscheinlich, dass, während ein Rohmaterialpulver mit Laserlicht bestrahlt wird, Bereiche entstehen, in denen das Pulver nicht ausreichend aufgelöst ist.

[0016] Die Fertigung durch ein Pulverbettschmelzverfahren wird durch Bestrahlen eines Rohmaterialpulvers mit Laserlicht durchgeführt, während mit dem Laserlicht basierend auf den Formdaten eines herzustellenden dreidimensionalen Modells abgetastet wird. Aus der Sicht der Fertigungseffizienz ist die Abtastgeschwindigkeit vorzugsweise höher, und ein Rohmaterialpulver, das durch Kurzzeitlaserbestrahlung geschmolzen werden kann, ist wünschenswert.

[0017] Al_2O_3, das weitverbreitet als Keramikmaterial verwendet wird, weist einen hohen Schmelzpunkt von etwa 2072 °C und ein niedriges Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen in einem weiten Bereich von Ultraviolett- bis Infrarotbereichen auf. Dementsprechend werden in PTL 1 und 2 Al_2O_3, ein Material, das in der Lage ist, ein Eutektikum mit Al_2O_3 (Eutektikummaterial) zu bilden, und ein Absorber gemischt, um den Schmelzpunkt des Rohmaterialpulvers vor der Fertigung zu reduzieren.

[0018] Zwei Arten von Teilchen, die sich in Zusammensetzung, Kristallstruktur oder dergleichen unterscheiden, weisen einen Unterschied in der thermischen Leitfähigkeit auf. Wenn ein gemischtes Pulver aus solchen zwei Arten von Teilchen mit Laserlicht bestrahlt wird, wird je nach Art der Teilchen Wärme auf unterschiedliche Weise geleitet. Dementsprechend werden Teilchen mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit nicht geschmolzen, obwohl Teilchen mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit geschmolzen werden, und somit kann der Zustand des geschmolzenen Pulvers ungleichmäßig sein. In Abschnitten, in denen Teilchen nicht ausreichend geschmolzen sind, können Hohlräume unter den Teilchen nicht gefüllt werden und verbleiben in der Struktur.

[0019] In PTL 1 und 2 werden Al_2O_3 und ZrO_2, Gd_2O_3 und SiO_2 als Materialien, die ein Eutektikum mit Al_2O_3 bilden, beschrieben. Tabelle 1 stellt die Wärmeleitfähigkeit, den Schmelzpunkt und die spezifische Schwere

von Al_2O_3 und diesen eutektischen Materialien dar. All diese eutektischen Materialien weisen niedrigere Wärmeleitfähigkeiten als Al_2O_3 auf.

[Tabelle 1]

	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	Gd_2O_3
Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]	30,0	1,5	3,0	10,6
Spezifische Schwere	3,97	2,2 - 2,65	5,68	7,4
Schmelzpunkt (°C)	2072	1713	2715	2310

[0020] Unter den in Tabelle 1 dargestellten eutektischen Materialien weist SiO_2 einen niedrigeren Schmelzpunkt als Al_2O_3 auf. Dementsprechend wird erwartet, dass, wenn ein Rohmaterialpulver verwendet wird, in dem Al_2O_3 und SiO_2 gemischt werden, SiO_2 bevorzugt schmilzt, um Hohlräume zu füllen. Tatsächlich jedoch, wenn Keramikstrukturen unter Verwendung des in PTLs 1 und 2 beschriebenen gemischten Pulvers aus Al_2O_3 und SiO_2 hergestellt wurden, konnten Hohlräume in der Struktur nicht ausreichend reduziert werden, wodurch kein geringer dielektrischer Verlusttangens erreicht wurde. Wenn der Prozentsatz von SiO_2 im Rohmaterialpulver erhöht wurde oder wenn die Leistung der Laserlichtbestrahlung erhöht wurde, um die Erwärmungstemperatur zu erhöhen, sind einige Strukturen geschmolzen und verloren ihre Form.

[0021] PTL 1 und 2 verwenden ein gemischtes Pulver aus Al_2O_3-Teilchen und SiO_2-Teilchen mit größeren Teilchengrößen als Al_2O_3-Teilchen. Den Erfindern der vorliegenden Erfindung ist es gelungen, unterschiedliche Arten von Teilchen mit unterschiedlichen thermischen Leitfähigkeiten in einem Pulver gleichmäßig zu schmelzen, indem die Teilchengröße von Teilchen mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit (Reduzierung der Teilchengröße) als die von Teilchen mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit reduziert wird. Die Reduzierung der Teilchengröße von Teilchen mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit kann die Zeit, die erforderlich ist, damit sie schmelzen, an die Zeit annähern, die erforderlich ist, damit die Teilchen mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit schmelzen, wodurch das Pulver im Laserbestrahlungsabschnitt gleichmäßig schmelzen kann.

[0022] Somit haben die Erfinder ein Pulver erhalten, das Keramikstrukturen mit wenigen Hohlräumen und einem geringen dielektrischen Verlusttangens bereitstellen kann, das als Rohmaterial in der additiven Herstellungstechnologie durch viele Versuche geeignet ist, das Verhältnis der Teilchengrößen und das Mischungsverhältnis mehrerer Arten von Teilchen mit unterschiedlichen thermischen Leitfähigkeiten, die im Pulver enthalten sind, zu variieren.

[0023] Die vorliegende Erfindung wird nun im Detail beschrieben.

<Rohmaterialpulver>

[0024] Das Rohmaterialpulver gemäß der vorliegenden Erfindung enthält Teilchen A einer anorganischen Verbindung, Teilchen B einer anderen anorganischen Verbindung mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als die Teilchen A und Absorberteilchen, die ein höheres Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, aufweisen als die Teilchen A und die Teilchen B. Die Teilchen A, die Teilchen B und die Absorberteilchen sind von voneinander unterschiedlichen Arten. Der hierin verwendete Ausdruck „unterschiedliche Arten“ bedeutet, dass die Bestandteile, die chemische Zusammensetzung, die Kristallinität und andere Eigenschaften der mehreren Arten von Teilchen unter den Arten unterschiedlich sind.

[0025] Die Teilchen A, die Teilchen B und die Absorberteilchen sind jeweilige Einheiten, die unabhängig voneinander im Pulver vorhanden sind. Wenn beispielsweise die Teilchen A als Sekundärteilchen im Pulver vorhanden sind, die jeweils durch Verbinden mehrerer Primärteilchen miteinander gebildet werden, sind die Sekundärteilchen Teilchen A.

[0026] Die Teilchen A und B aus anorganischen Verbindungen sind Hauptkomponenten der Keramikstruktur. Die Teilchen A und B sind Ansammlungen von Einzelzusammensetzungsteilchen, die aus einem Metall- oder Nichtmetalloxid oder einem Nitrid mit niedrigem Absorptionsvermögen für Infrarotlicht bestehen. Das Rohmaterialpulver kann als ein gemischtes Pulver bezeichnet werden, das Pulver A, das aus mehreren Teilchen A besteht, Pulver B, das aus mehreren Teilchen B besteht, und ein Absorberpulver, das aus mehreren Absorberteilchen besteht, enthält. Die Teilchen A und B, die Hauptkomponenten der Keramikstruktur sind, sind jeweils in 5,0 [Gew.-%] oder mehr im Rohmaterialpulver enthalten, und ihre Gesamtmenge macht 60 Gew.-% oder mehr des Rohmaterialpulvers aus. Wenn die Massenanteile der Teilchen A und der Teilchen B im

Rohmaterialpulver als W(A) [Gew.-%] bzw. W(B) [Gew.-%] ausgedrückt werden, gelten die folgenden Beziehungen:

$$5{,}0 \leq W(A) \quad (1)$$

$$5{,}0 \leq W(B) \quad (2)$$

$$60{,}0 \leq W(A) + W(B) \quad (3)$$

(Anorganische Teilchen A und B)

[0027] Die Teilchen mit einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit der Teilchen, die als die Hauptkomponenten der Keramikstruktur im Rohmaterialpulver enthalten sind, entsprechen den Teilchen A, und die Teilchen mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als die Teilchen A entsprechen den Teilchen B. Die Teilchen A und die Teilchen B können gemäß den Eigenschaften ausgewählt werden, die für die herzustellende Keramikstruktur erforderlich sind. Zur Herstellung einer Keramikstruktur auf Oxidbasis bestehen beide Teilchen A und B vorzugsweise aus Metalloxid und/oder Halbmetalloxid.

[0028] Beispielsweise enthalten die Teilchen A vorzugsweise eine Zusammensetzung aus der folgenden Gruppe: Al_2O_3, $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, Y_2O_3 und SiO_2, insbesondere Al_2O_3. Al_2O_3, das eine besonders hohe Wärmeleitfähigkeit unter Metall- und Halbmetalloxiden aufweist, kann Wärme, die von den Absorberteilchen emittiert wird, die Laserlicht absorbieren, schnell zum gesamten Pulver leiten, was die Herstellung eines Objekts in kürzerer Zeit ermöglicht. Darüber hinaus bildet Al_2O_3 Eutektika mit verschiedenen anorganischen Verbindungen, was die Fertigung unter Verwendung von Kombinationen verschiedener Zusammensetzungen ermöglicht.

[0029] Vorzugsweise enthalten die Teilchen A eine Zusammensetzung, die mit der Zusammensetzung der Teilchen B ein Eutektikum bildet. Wenn die Teilchen A und die Teilchen B ein Eutektikum bilden, kann der Schmelzpunkt des Rohmaterialpulvers reduziert werden. Selbst wenn die Teilchen A beispielsweise eine Zusammensetzung mit einem hohen Schmelzpunkt enthalten, kann der Schmelzpunkt reduziert werden, indem ein Eutektikum mit der Zusammensetzung in den Teilchen B gebildet wird, und somit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Pulver schmilzt. Wenn die Schmelze der geschmolzenen und vermischten anorganischen Teilchen A und B verfestigt wird, werden die kristallinen Phasen unter mehreren Zusammensetzungen vermischt und bilden komplexe und komplizierte Grenzflächen, und es ist weniger wahrscheinlich, dass die Grenzflächen entlang der Grenzflächen reißen, selbst wenn eine externe Spannung ausgeübt wird, wodurch eine verbesserte Festigkeit gezeigt wird.

[0030] Die anorganischen Teilchen B können beispielsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt sein: SiO_2, $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$.

[0031] Der Schmelzpunkt der anorganischen Teilchen B mit einer relativ niedrigen Wärmeleitfähigkeit ist vorzugsweise niedriger als derjenige der anorganischen Teilchen A und bevorzugter 1900°C oder weniger, was durch Laserbestrahlung leicht erreicht werden kann. Durch die von den Absorberteilchen während der Laserbestrahlung erhaltene Wärme wird das Schmelzen beschleunigt. Darüber hinaus wird erwartet, dass solche Teilchen den Effekt erzeugen, dass ein Brennen bei einer relativ niedrigen Temperatur ermöglicht wird, die die Form der hergestellten Strukturen nicht beschädigt, um die Zusammensetzung der anorganischen Teilchen B zu schmelzen, um die verbleibenden Hohlräume in der Struktur zu füllen und zu reduzieren. Aus dieser Sicht sind die anorganischen Teilchen B besonders bevorzugt SiO_2. SiO_2 weist einen niedrigen Schmelzpunkt von 1650°C auf und kann mit anderen Zusammensetzungen wie Al_2O_3 Eutektika bilden.

[0032] Bevorzugte Kombinationen von Teilchen A und Teilchen B zur Herstellung von Keramikstrukturen auf Oxidbasis sind 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, and Al_2O_3-SiO_2.

[0033] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben durch ihre sorgfältigen Untersuchungen herausgefunden, dass, wenn die Hauptkomponenten der Keramikstruktur, die Teilchen A und die Teilchen B ferner die folgende Beziehung (4) erfüllen, die Schmelzgeschwindigkeiten der Teilchen A und der Teilchen B, die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, nahe beieinander liegen können.

$$1{,}2 \leq D(A) / D(B) \leq 400 \quad (4)$$

[0034] D(A) [µm] und D(B) [µm] stellen die Teilchengröße der Teilchen A bzw. die Teilchengröße der Teilchen B dar.

[0035] Die Teilchengröße der anorganischen Teilchen A bezieht sich auf die durchschnittliche Teilchengröße mehrerer anorganischer Teilchen A und die Teilchengröße der anorganischen Teilchen B bezieht sich auf die durchschnittliche Teilchengröße mehrerer anorganischer Teilchen B. Wenn sich die anorganischen Teilchen A und die anorganischen Teilchen B in Einzelteilchenzuständen befinden, werden ihre durchschnittlichen Teilchengrößen wie sie sind angewendet. Wenn die anorganischen Teilchen A und die anorganischen Teilchen B durch Aggregieren winziger Teilchen gebildet werden, wird die durchschnittliche Teilchengröße der aggregierten anorganischen Teilchen angewendet. Die winzigen Teilchen, die die anorganischen Teilchen A bzw. die anorganischen Teilchen B bilden, weisen die gleiche Zusammensetzung auf, können aber auch andere Teilchen unterschiedlicher Zusammensetzungen enthalten.

[0036] Die Teilchengröße kann auf die folgende Weise berechnet werden. Pulver wird mit einem Laserbeugungs-/-streuungs-Teilchengrößenanalysator gemessen. Der mittlere Durchmesser (auch als mittlerer Wert bezeichnet), der die Teilchengröße (D50) ist, bei der die kumulative Frequenz des gemessenen Pulvers 50 % erreicht, wird als durchschnittliche Teilchengröße genommen.

[0037] Wenn in der vorliegenden Erfindung das Rohmaterialpulver Teilchen A und Teilchen B mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als Teilchen A enthält, die die Hauptkomponenten der Keramikstruktur sind, werden Hohlräume in der resultierenden Keramikstruktur reduziert. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt, insbesondere wenn Teilchen A und Teilchen B eine Wärmeleitfähigkeit von K(A) [W/m·K] bzw. eine Wärmeleitfähigkeit von K(B) [W/m·K] aufweisen und K(A)/K(B) im Bereich von 2,0 bis 50,0, insbesondere bei 3,0 bis 30,0 liegt.

[0038] In Beziehung (4) liegt D(A)/D(B) vorzugsweise im Bereich von 1,4 bis 150, stärker bevorzugt 1,4 bis 60. Wenn D(A)/D(B) in einem solchen Bereich liegt, können die Zeiten, die erforderlich sind, damit die Teilchen A und B schmelzen, sich annähern, und dementsprechend kann das gesamte Pulver im Laserlichtbestrahlungsabschnitt gleichmäßig geschmolzen werden. Folglich werden Hohlräume weiter reduziert, wodurch ein noch niedrigerer dielektrischer Verlusttangens erreicht wird.

[0039] Die Teilchengröße D(A) der Teilchen A beträgt vorzugsweise 2,0 [µm] bis 100 [µm], stärker bevorzugt 5,0 [µm] bis 70,0 [µm] und noch stärker bevorzugt 10,0 [µm] bis 30,0 [µm]. Außerdem beträgt die Teilchengröße D(B) der Teilchen B vorzugsweise 0,1 [µm] bis 50,0 [µm], stärker bevorzugt 1,0 [µm] bis 40,0 [µm] und noch stärker bevorzugt 5,0 µm] bis 20,0 [µm].

[0040] W(A) beträgt vorzugsweise 8,0 [Gew.-%] bis 88,0 [Gew.-%], stärker bevorzugt 18,0 [Gew.-%] bis 78,0 [Gew.-%]. Wenn W(A) in einem solchen Bereich liegt, kann die Wärme, die von Absorberteilchen durch Laserbestrahlung emittiert wird, aufgrund des Vorhandenseins einer bestimmten Menge von Teilchen A, die eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, effizient zum gesamten Pulver im Bestrahlungsabschnitt geleitet werden. Folglich können Keramikstrukturen in kürzerer Zeit hergestellt werden.

[0041] Wenn der Schmelzpunkt der Teilchen B niedriger als derjenige der Teilchen A ist, beträgt W(B) vorzugsweise 10,0 [Gew.-%] bis 90,0 [Gew.-%], stärker bevorzugt 20,0 [Gew.-%] bis 80,0 [Gew.-%]. Wenn W(B) in einem solchen Bereich liegt, schmelzen die Teilchen B, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, leicht, um Hohlräume zu füllen, wodurch das Erreichen eines geringen dielektrischen Verlusttangens erleichtert wird. Darüber hinaus kann der später beschriebene Brennschritt bei einer niedrigen Temperatur gemäß dem Schmelzpunkt der Teilchen B durchgeführt werden, was die kombinierte Verbesserung mit der Fertigungspräzision erleichtert.

[0042] W(A) + W(B) beträgt vorzugsweise 80,0 [Gew.-%] oder mehr, stärker bevorzugt 90,0 [Gew.-%] oder mehr.

(Absorberteilchen)

[0043] Die Absorberteilchen weisen das höchste Absorptionsvermögen der mehreren Arten von Teilchen, die im Rohmaterialpulver enthalten sind, für Licht mit Wellenlängen, die im zur Fertigung verwendeten Laserlicht vorhanden sind, auf. Der Absorptionsgrad der Absorberteilchen beträgt vorzugsweise 10% oder mehr, stärker bevorzugt 40% oder mehr und noch stärker bevorzugt 60% oder mehr für Licht mit Wellenlängen, die im verwendeten Laserlicht vorhanden sind.

[0044] Die Absorberteilchen absorbieren effizient Laserlicht, das bei der Fertigung verwendet wird, und erhöhen ihre eigene Temperatur. Die von den Absorberteilchen emittierte Wärme wird zu anderen Teilchen innerhalb eines Gebiets geleitet, das der Brennweite des Laserlichts entspricht, um diese anderen Teilchen zu erwärmen und zu schmelzen, wodurch die Fertigung unter Verwendung der additiven Herstellungstechnologie ermöglicht wird. Außerdem ermöglichen die Absorberteilchen eine lokale Erwärmung von Gebieten, die der Brennweite des Laserlichts entsprechen, wodurch die Präzision der Fertigung erhöht wird.

[0045] Der Absorptionsgrad der Absorberteilchen kann mit einem üblichen Spektrometer gemessen werden. Genauer gesagt wird eine Probenschale, die selbst mit einem Absorber gefüllt ist, in einer Integrationskugel platziert und mit einer angenommenen Wellenlänge (ähnlich der Laserwellenlänge, die bei der Fertigung verwendet wird) bestrahlt, und der Absorptionsgrad wird aus dem Verhältnis des Werts, der im elektromagnetischen Spektrum gemessen wird, zu dem Wert, der ohne die Probe gemessen wird, berechnet.

[0046] Vorzugsweise enthalten die Absorberteilchen mindestens eines aus der folgenden Gruppe: SiO, TiO, Ti_2O_3, ZnO, Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO), Indium-dotiertes Zinnoxid (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 und AlN. Da Absorberteilchen dieser Verbindungen ein hohes Lichtabsorptionsvermögen für Infrarotlicht aufweisen, können sie Laserlicht absorbieren und der Umgebung die Wärmemenge bereitstellen, die erforderlich ist, um das gesamte Pulver im Laserlichtbestrahlungsabschnitt zu schmelzen.

[0047] Der Massenanteil der Absorberteilchen im Rohmaterialpulver beträgt vorzugsweise 0,1 [Gew.-%] bis 20,0 [Gew.-%], stärker bevorzugt 0,2 [Gew.-%] bis 20,0 [Gew.-%] und noch stärker bevorzugt 0,5 [Gew.-%] bis 20,0 [Gew.-%]. Wenn die Absorberteilchen in einem solchen Bereich enthalten sind, kann mindestens ein Absorberteilchen innerhalb eines Gebiets vorhanden sein, das der Brennweite des Laserlichts entspricht, wodurch die ungleichmäßige Fertigung je nach Position reduziert wird.

[0048] Aus den vorstehenden Gründen beträgt W(A) + W(B) in Formel (3) vorzugsweise weniger als 99,9 [Gew.-%], stärker bevorzugt weniger als 99,8 [Gew.-%] und noch stärker bevorzugt weniger als 99,5 [Gew.-%].

[0049] Die Teilchengröße der Absorberteilchen beträgt vorzugsweise 0,1 [µm] bis 20,0 [µm], stärker bevorzugt 1,0 [µm] bis 10,0 [µm] und noch stärker bevorzugt 1,0 [µm] bis 5,0 [µm]. In einem solchen Bereich können die Absorberteilchen ohne Aggregieren im Pulver dispergiert werden. Für die Teilchengröße der Absorberteilchen wird, wie bei den Teilchen A und B, wenn sich die Teilchen in einem Einzelteilchenzustand befinden, ihre Teilchengröße wie sie sind angewendet, und wenn die Teilchen durch Aggregieren winziger Teilchen gebildet werden, wird die Teilchengröße der aggregierten Teilchen angewendet.

[0050] Im Gegensatz zu den Hauptkomponenten der Keramikstruktur, den Teilchen A und B, sollen die Absorberteilchen Laserlicht absorbieren und sind häufig keine wichtige Komponente, um der Keramikstruktur gewünschte Eigenschaften zu verleihen. In einem solchen Fall erhöht das Hinzufügen von Absorberteilchen unnötige Bestandteile, wodurch es schwierig wird, die Eigenschaften zu steuern. Dementsprechend enthalten Absorberteilchen vorzugsweise ein Halbmetallelement oder Metallelement, das in den Teilchen A oder den Teilchen B enthalten ist. Die Absorberteilchen, die das gleiche Halbmetall- oder Metallelement wie in den Teilchen A oder den Teilchen B enthalten, verhindern das Hinzufügen von unnötigen Bestandteilen zur Keramikstruktur, was die Gestaltung von Materialien erleichtert, um gewünschte Eigenschaften zu erreichen.

[0051] Absorberteilchen, die SiO enthalten, sind besonders bevorzugt. SiO weist einen niedrigen Schmelzpunkt unter den oben genannten Absorberteilchen auf und kann schmelzen, während es bei der Laserbestrahlung schnell Wärme erzeugt, was die Fertigung von Strukturen mit wenigen Unregelmäßigkeiten und glatten Oberflächen ermöglicht. Darüber hinaus reagiert SiO, das durch Brennen im hergestellten Objekt verbleibt, mit Sauerstoff zu SiO_2. Diese Umwandlung ist mit einer Volumenzunahme verbunden. Somit können Hohlräume durch die Volumenzunahme sowie durch den Effekt des Schmelzens, wie bisher beschrieben, effektiv gefüllt werden, wodurch die Dielektrizitätskonstante weiter reduziert wird.

[0052] Das Rohmaterialpulver kann abgesehen von Teilchen A, Teilchen B und den Absorberteilchen auch Teilchen C enthalten. Wenn der Massenanteil der Teilchen C im Rohmaterialpulver 5,0 [Gew.-%] oder mehr beträgt, sind die Teilchen C auch eine Hauptkomponente der Keramikstruktur. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass die Teilchen C und die Teilchen A oder die Teilchen C und die Teilchen B die Beziehungen der vorliegenden Erfindung erfüllen.

[0053] Der Prozess zum Erzeugen jeder Art der Teilchen ist nicht beschränkt. Es kann ein Trockenprozess (pyrogen), ein Nassprozess, eine Gasphasenreaktion, ein Sprühtrockenprozess oder dergleichen verwendet werden.

<Schritt des Mischens von Teilchen>

[0054] Vorzugsweise werden die Absorberteilchen gleichmäßig im Pulver dispergiert, und die Dispersität, die später erläutert wird, beträgt vorzugsweise 0,80 oder weniger. In diesem Zustand wird die von den Absorberteilchen erzeugte Wärme gleichmäßig zum Pulver im Laserbestrahlungsabschnitt geleitet, wodurch die Schmelzgeschwindigkeiten der anorganischen Teilchen abgesehen von den Absorberteilchen leicht angepasst werden können. Folglich können Strukturen mit wenigen Hohlräumen und einem geringen dielektrischen Verlusttangens erhalten werden.

[0055] Das Pulver wird vorzugsweise einem Mischschritt unterzogen, bevor es zur Herstellung von Strukturen verwendet wird. Im Mischschritt wird vorzugsweise eine Mischvorrichtung, wie ein V-Mischer, eine Kugelmühle oder ein Taumelmischer, verwendet.

[0056] Besonders bevorzugt wird ein V-Mischer verwendet, da dieser sowohl die Absorberteilchen als auch die Teilchen A und die Teilchen B, die unterschiedliche spezifische Schwere und Teilchengrößen aufweisen, gleichmäßig und effektiv in einer kurzen Mischzeit dispergiert, und da sich durch dessen Verwendung übermäßige Auswirkung auf die Teilchen reduziert.

<Prozess zum Herstellen einer Keramikstruktur>

[0057] Das Pulver gemäß der vorliegenden Erfindung kann als Rohmaterialpulver für ein additives Herstellungsverfahren verwendet werden, bei dem das Erwärmen durch Bestrahlung mit Laserlicht durchgeführt wird. Der Prozess zum Herstellen von Keramikstrukturen unter Verwendung eines additiven Herstellungsverfahrens schließt die folgenden Schritte (i) und (ii) ein. Die Schritte (i) und (ii) werden gemäß der herzustellenden Keramikstruktur wiederholt.

(i) Schritt des Platzierens des Rohmaterialpulvers im Laserlichtbestrahlungsabschnitt

(ii) Schritt des Bestrahlens des Rohmaterialpulvers mit Laserlicht basierend auf den dreidimensionalen Fertigungsdaten

[0058] Ein spezifisches Beispiel des Keramikstrukturherstellungsprozesses unter Verwendung eines Pulverbettschmelzverfahrens wird unter Bezugnahme auf **Fig.** 1A, **Fig.** 1B, **Fig.** 1C, **Fig.** 1D, **Fig.** 1E, **Fig.** 1F, **Fig.** 1G und **Fig.** 1H beschrieben.

[0059] Zunächst wird das Rohmaterialpulver 101 auf der Fertigungsoberfläche einer Basis 130 platziert, die auf einem Gestell 151 angeordnet ist, und mit einer Walze 152 gleichmäßig auf eine vorbestimmte Dicke verteilt. Das gleichmäßig auf die vorbestimmte Dicke verteilte Pulver wird als Pulverschicht 102 bezeichnet (**Fig.** 1A und **Fig.** 1B). Während ein Abtastabschnitt 181 das von einer Laserlichtquelle 180 emittierte Laserlicht betreibt, um die Oberfläche der Pulverschicht 102 basierend auf den dreidimensionalen Fertigungsdaten des herzustellenden Artikels abzutasten, wird die Oberfläche mit Laserlicht bestrahlt. In dem mit dem Laserlicht bestrahlten Bereich 182 sintert oder schmilzt das Pulver und verfestigt sich dann, um einen verfestigten Abschnitt 100 zu bilden (**Fig.** 1C). Anschließend wird das Gestell 151 abgesenkt und eine neue Pulverschicht 102 auf dem verfestigten Abschnitt 100 gebildet (**Fig.** 1D). Die resultierende neue Pulverschicht 102 wird auf die gleiche Weise wie in **Fig.** 1C mit dem Laserlicht bestrahlt, um einen verfestigten Abschnitt 100 im bestrahlten Gebiet zu bilden. Zu diesem Zeitpunkt kann die Leistung des Laserlichts in dem Ausmaß angepasst werden, in dem die Oberflächenschicht auf der Seite der neu gebildeten Pulverschicht 102 des zuvor gebildeten verfestigten Abschnitts geschmolzen ist, wodurch der zuvor gebildete verfestigte Abschnitt mit dem anschließend gebildeten verfestigten Abschnitt verbunden wird. Durch Wiederholen der Schrittfolge werden verfestigte Abschnitte 100, die Schicht für Schicht gebildet werden, miteinander verbunden, um ein integriertes Fertigungsobjekt 110 mit einer gewünschten Form zu bilden (**Fig.** 1E und **Fig.** 1F). Schließlich wird nicht verfestigtes Pulver 103 entfernt und optional werden unnötige Abschnitte des hergestellten Objekts entfernt und das Objekt wird von der Basis getrennt (**Fig.** 1G und **Fig.** 1H).

[0060] Im Herstellungsprozess der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Schritt des Brennens der resultierenden Keramikstruktur durchgeführt, nachdem Schritt (i) und Schritt (ii) mehrmals wiederholt wurden, wie es für die Fertigung erforderlich ist. Das Erwärmungsverfahren im Brennschritt ist nicht beschränkt und

kann, , je nach Zweckmäßigkeit, aus Widerstandserwärmung, Induktionserwärmung, unter Verwendung einer Infrarotlampe, eines Lasers, eines Elektronenstrahls und dergleichen ausgewählt werden. Das Brennen kann Hohlräume in der Struktur weiter reduzieren, um den dielektrischen Verlusttangens zu reduzieren. Mit anderen Worten, selbst wenn Hohlräume nach der Fertigung in gewissem Ausmaß in der Keramikstruktur verbleiben, können die Hohlräume durch den Brennschritt reduziert werden. Wenn das Brennen allein Hohlräume nicht ausreichend reduziert, kann das Brennen nach dem Imprägnieren der Struktur mit einer Flüssigkeit durchgeführt werden, die einen Bestandteil enthält zum Füllen von Hohlräumen.

[0061] Die Brenntemperatur wird vorzugsweise auf eine Temperatur eingestellt, die niedriger als der Schmelzpunkt der Keramikstruktur ist und bei der Kristalle nicht wachsen, abhängig von den Hauptkomponenten der Struktur. Wenn die Teilchen A und die Teilchen B ein Eutektikum bilden, ist es wünschenswert, das Brennen innerhalb der eutektischen Temperatur + 50 °C durchzuführen. Wenn die Teilchen B aus SiO_2 bestehen, beträgt die Brenntemperatur vorzugsweise 1600 °C bis 1730 °C und mehr bevorzugt 1650 °C bis 1710 °C. In einem solchen Bereich kann SiO_2 schmelzen, um Hohlräume zu füllen, ohne dass die Struktur ihre Form verliert.

<Pulver-Bewertungsmethoden>

(Teilchengröße)

[0062] Die Teilchengröße der Teilchen ist der mittlere Durchmesser (auch als mittlerer Wert bezeichnet), der eine durchschnittliche Teilchengröße ist. Der mittlere Durchmesser ist die Teilchengröße (D50), bei der die kumulative Frequenz eines Pulvers 50 % erreicht. Die durchschnittliche Teilchengröße kann mit einem Laserbeugungs-/-streuungs-Teilchengrößenanalysator gemessen werden. Wenn Einzelteilchenpulver nicht verfügbar sind, kann das gemischte Pulver unter Verwendung eines Mehrfachsichters (z. B. Elbow-Jet-Sichter, hergestellt von Nittetsu Mining) klassiert werden, um die Teilchen in jeweilige Arten zu trennen, und die durchschnittliche Teilchengröße wird für jede Art gemessen.

(Wärmeleitfähigkeit)

[0063] Wenn ein Pulver, das aus all denselben Teilchen besteht, verfügbar ist, werden 10,0 g des Pulvers zu einem zylindrischen Pellet mit einem Durchmesser von 3 cm bei 30 MPa komprimiert und die Wärmeleitfähigkeit des Pellets wird mit einer Leitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen.

[0064] Wenn nur gemischtes Pulver verfügbar ist, wird das gemischte Pulver mit einem Mehrfachsichter (z. B. Elbow-Jet-Sichter, hergestellt von Nittetsu Mining) klassiert, um die Teilchen in jeweilige Arten zu trennen, und jede Art wird wie oben beschrieben pelletiert und mit der Wärmeleitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen.

(Dispersität)

[0065] Der Dispersitätsbewertungsindex der Absorberteilchen wird unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops berechnet. Das Pulver, das die Absorberteilchen enthält, wurde im gleichen 500-fach vergrößerten Sichtfeld bei einer Beschleunigungsspannung von 5,0 kV betrachtet. Die Dispersität wurde wie unten beschrieben aus dem Betrachtungsbild unter Verwendung einer Bildverarbeitungssoftwareanwendung „ImageJ“ (erhältlich unter https://imagej.nih.gov/ij/) berechnet.

[0066] Das Bild wurde binärisiert, so dass die Absorberteilchen extrahiert wurden, die Anzahl von Absorberteilchen n und Schwerpunktkoordinaten für alle Absorberteilchen berechnet wurden und der Abstand dn min zwischen jedem Absorberteilchen und seinem nächstgelegenen Absorberteilchen berechnet wurde. Die Dispersität wurde durch die folgende Gleichung dargestellt, wobei die minimalen Abstände zwischen Absorberteilchen im Bild als d ave genommen wurden.

$$\text{Dispersitätsbewertungsindex} - \sqrt{\frac{\sum_1^n (dn\ \min - d\ ave)^2}{n}}\ /\ d\ ave \qquad \text{[Math. 1]}$$

[0067] Die Dispersität wurde gemäß dem oben beschriebenen Verfahren für fünf zufällig betrachtete Sichtfelder bestimmt, und der Durchschnitt wurde als Dispersitätsbewertungsindex genommen. Ein kleinerer Dispersitätsbewertungsindex zeigt eine bessere Dispergierbarkeit an.

<Bewertungsmethoden für Keramikstrukturen>

(Leerraum)

[0068] Die resultierende Keramikstruktur wurde mit 10 ml schwarzer ölbasierter Tinte imprägniert. Die Oberfläche der imprägnierten Struktur wurde mit einem Schleifpapier von 10 mm Korndurchmesser poliert, und die polierte Oberfläche wurde unter einem optischen Mikroskop bei einer 20-fachen Vergrößerung betrachtet.

[0069] Das Betrachtungsbild wurde unter Verwendung einer Bildverarbeitungssoftwareanwendung „ImageJ“ (erhältlich unter https://imagej.nih.gov/ij/) binärisiert. **Fig.** 2 stellt ein Beispiel für binärisierte Bilder dar. Das Gebiet des hellen Bereichs 202 im binärisierten Bild entspricht der Keramikstruktur, und die dunklen Bereiche 201 entsprechen den Hohlräumen in der Keramikstruktur. Der Leerraum wird als Sd × 100/S berechnet, wobei Sd das Gebiet der dunklen Bereiche 201 im binärisierten Bild darstellt und S das Gebiet des gesamten Bildes darstellt. Ein kleinerer Leerraum zeigt weniger Hohlräume an.

[0070] Im obigen Messverfahren kann Tinte in kleinere Hohlräume eindringen als diejenigen, die als Porosität gemessen werden, was später erörtert wird, und ihre Erscheinung kann direkt visualisiert werden. Daher ermöglicht das Messverfahren die Bewertung von Hohlräumen, die kleinere Lücken sind, die vom Porositätsmessverfahren nicht gesehen werden können. Somit kann eine Korrelation mit einer physikalischen Eigenschaft erhalten werden, die durch feine Lücken beeinflusst wird, wie etwa dem dielektrischen Verlusttangens.

(Porosität)

[0071] Die Porosität wird gemäß R1634 untersucht, der ein JIS-Standard für Testverfahren für Dichte und offene Porosität von gesinterten Feinkeramiken ist. Insbesondere werden drei zylindrische Keramikstrukturen mit einem Durchmesser von 20,0 mm und einer Dicke von 1,0 mm der Berechnung des folgenden Ausdrucks unter Verwendung von W1 als Trockenmasse der Struktur, W2 als Masse in Wasser und W3 als wassergesättigte Masse unterzogen und der Durchschnitt der resultierenden Werte wird als Porosität genommen. Eine kleinere Porosität zeigt weniger große Poren wie etwa Risse an.

$$\{(W3-W1)/(W3-W2)\}\times 100$$

[0072] Zum Messen der Trockenmasse (W1) wird die Keramikstruktur in einen Ofen mit konstanter Temperatur und Feuchtigkeit gegeben, 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 110 °C gehalten und dann abgekühlt und gewogen. Die Masse in Wasser (W2) ist die Masse einer wassergesättigten Probe, die durch Eintauchen einer mit einem Draht befestigten Probe unter die Oberfläche des Wassers in einen Siedebehälter, Sieden der Probe für mindestens 3 Stunden und Abkühlenlassen der Probe auf Raumtemperatur erhalten wird. Die Probe wird gemessen, während sie am Draht hängt, und die Messung wird korrigiert, indem die Masse der Einspannvorrichtung berücksichtigt wird. Die wassergesättigte Masse (W3) ist die Messung der wassergesättigten Probe, nachdem sie aus dem Wasser entfernt und zeitnah mit einer nassen Gaze an der Oberfläche abgewischt wurde, um Wassertröpfchen zu entfernen.

(Dielektrischer Verlusttangens)

[0073] Eine zylindrische Keramikstruktur mit einem Durchmesser von 20,0 mm und einer Dicke von 1,0 mm wird als Probe zur Bewertung vorbereitet und die komplexe Permittivität wird unter der Bedingung einer Frequenz von 1 kHz bis 1 MHz dreimal wiederholt gemessen. Der dielektrische Verlusttangens bei 1 MHz wird aus jeder Messung berechnet und der Durchschnitt wird als dielektrischer Verlusttangens genommen. Die Gleichung: $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ wird verwendet, um den dielektrischen Verlusttangens zu berechnen. In der Gleichung stellt δ den Verlustwinkel dar, ε'' stellt den dielektrischen Verlustfaktor dar und ε' stellt die Dielektrizitätskonstante dar.

(Dimensionale Stabilität)

[0074] Für die dimensionale Stabilität wurde der Fehlergrad aus den Zielabmessungen untersucht. Der Fehler (%) wird durch Messen der Länge der längsten Kante, einem 42,0 mm Abschnitt, einer 5,0 mm × 42,0 mm × 6,0 mm rechteckigen festen Keramikstruktur und Bestimmen des Unterschieds zwischen der Länge der tatsächlich hergestellten Struktur und der Länge der auf einem CAD vorbereiteten dreidimensionalen Daten berechnet. Je kleiner der Fehler ist, desto besser ist die dimensionale Stabilität.

(Oberflächenrauheit)

[0075] Die Oberflächenrauheit wird durch Messen des Ra-Werts der Oberfläche der zur dimensionalen Stabilitätsbewertung hergestellten Keramikstruktur mit einem Lasermikroskop bestimmt. Je geringer die Oberflächenrauheit ist, desto glatter ist die Oberfläche.

(3-Punkt-Biegefestigkeit)

[0076] Die Biegefestigkeit der Struktur wird durch den 3-Punkt-Biegetest gemäß R1601 bewertet, der ein JIS-Standard für Testverfahren für die Biegefestigkeit von Feinkeramiken bei Raumtemperatur ist.

[0077] Insbesondere wurden 10 rechteckige feste Keramikstrukturen mit einer Größe von 5,0 mm × 42,0 mm × 6,0 mm hergestellt und auf 3,0 mm × 30,0 mm × 4,0 mm als Bewertungsproben geschliffen.

[0078] Wenn der Abstand zwischen den externen Drehpunkten (L) 30 [mm] beträgt, die Probenbreite (w) 4 [mm] beträgt und die Probendicke (t) 3 [mm] beträgt, wurde der Wert des Ausdrucks $3 \times P \times L/(2 \times w \times t2)$ für jede Probe berechnet, wobei P [N] die maximale Last zum Zeitpunkt des Fehlschlagens darstellt. Der Durchschnitt der berechneten Werte wurde als 3-Punkt-Biegefestigkeit genommen. Je größer der Wert ist, desto höher ist die Festigkeit.

BEISPIELE

[Beispiel 1]

<Pulver 1>

[0079] Al_2O_3-Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 24 µm und SiO_2-Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 µm und SiO-Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm wurden wie in Tabelle 2 dargestellt hergestellt und ihre Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Wärmeleitfähigkeitsmessvorrichtung TPS2500 (hergestellt von Hot Disk) gemessen. Die Al_2O_3-, SiO_2- und SiO-Pulver wurden zu insgesamt 10,0 kg in Massenanteil von 54,0 Gew.-%, 44,0 Gew.-% bzw. 2,0 Gew.-% gewogen. Die gewogenen Pulver wurden in einen V-Mischer (V20, hergestellt von Seishin Enterprise) gegeben und 15 Minuten lang bei einer Drehzahl von 26 U/min gemischt, um Pulver 1 zu erhalten. Die Wärmeleitfähigkeit jedes Pulvers ist in Tabelle 1 dargestellt. Das mit einem Rasterelektronenmikroskop „JSM-7800“ (hergestellt von JEOL Ltd.) erhaltene Betrachtungsbild von Pulver 1 wurde binärisiert und die Dispersität der Absorberteilchen wurde gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 dargestellt.

<Struktur 1-A>

[0080] Eine Keramikstruktur wurde auf die gleiche Weise hergestellt wie in dem mit Bezug auf **Fig.** 1A, **Fig.** 1B, **Fig.** 1C, **Fig.** 1D, **Fig.** 1E, **Fig.** 1F, **Fig.** 1G und **Fig.** 1H beschriebenen Herstellungsprozess.

[0081] Zur Fertigung wurde ProX DMP 100 (Handelsname), ausgestattet mit einem 50 W-Faserlaser (65 µm Strahldurchmesser), hergestellt von 3D SYSTEM, verwendet.

[0082] Zunächst wurde Pulver 1 gleichmäßig mit einer Walze auf die Aluminiumoxidbasis 130 verteilt, um eine 20 µ dicke Pulverschicht, d.h. die erste Schicht, zu bilden (**Fig.** 1A, **Fig.** 1B).

[0083] Dann wurde die Pulverschicht mit 47,5 W Laserlicht bestrahlt, während sie mit dem Laserlicht abgetastet wurde, und das Materialpulver in einem kreisförmigen Gebiet von 10 mm Durchmesser wurde geschmolzen und dann verfestigt, um einen verfestigten Abschnitt 100 zu erhalten (**Fig.** 1C). Zu diesem Zeitpunkt wurde die Ziehgeschwindigkeit auf 60 mm/s eingestellt und die Ziehschrittweite betrug 80 µm.

[0084] Anschließend wurde eine weitere 20 µm dicke Pulverschicht gebildet, um die Oberfläche des verfestigten Abschnitts 100 zu bedecken, und mit Laserlicht bestrahlt, während sie mit dem Laserlicht abgetastet wurde, und das Materialpulver in einem kreisförmigen Gebiet von 10 mm Durchmesser wurde geschmolzen und verfestigt, um einen verfestigten Abschnitt 100 zu bilden (**Fig.** 1D und **Fig.** 1E).

[0085] Zu diesem Zeitpunkt wurde das Laserlicht in einer Richtung senkrecht zur ersten Ziehlinie zum Schmelzen und Verfestigen des Pulvers abgetastet. Diese Vorgänge wurden wiederholt, bis die Höhe des

verfestigten Abschnitts 1,0 mm erreichte, wodurch drei zylindrische Strukturen von 10,0 mm Durchmesser × 1,0 mm Dicke hergestellt wurden. Die drei Strukturen wurden einzeln verwendet, um den Leerraum, die Porosität und den dielektrischen Verlusttangens zu bewerten.

[0086] Die resultierenden Strukturen wurden in einem Elektroofen gebrannt. Insbesondere wurden die Strukturen unter atmosphärischen Bedingungen in 2 Stunden und 40 Minuten auf 1690 °C erwärmt und 20 Minuten lang bei 1690 °C gehalten. Dann wurde die Energiezufuhr gestoppt und die Strukturen wurden in 5,0 Stunden auf 200 °C oder weniger abgekühlt, um drei Strukturen 1-A zu erhalten.

<Struktur 1-B>

[0087] Zehn rechteckige Strukturen von 42,0 mm × 5,0 mm × 6,0 mm wurden auf die gleiche Weise wie Struktur 1-A hergestellt, außer dass ein rechteckiges Gebiet von 5,0 mm × 42,0 mm des Materialpulvers verfestigt wurde und die Vorgänge wiederholt wurden, bis die Höhe des verfestigten Abschnitts 6,0 mm erreichte.

[0088] Die resultierenden Strukturen wurden in einem Elektroofen gebrannt. Insbesondere wurden die Strukturen unter atmosphärischen Bedingungen 2 Stunden und 40 Minuten auf 1690 °C erwärmt und 20 Minuten lang bei 1690 °C gehalten. Dann wurde die Energiezufuhr gestoppt und die Strukturen wurden in 5,0 Stunden auf 200 °C oder weniger abgekühlt, um zehn Strukturen 1-B zu erhalten.

<Bewertung>

[0089] Die Strukturen 1-A und die Strukturen 1-B wurden bewertet. Bewertungspunkte für jede Struktur und die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt. In einigen der Bewertungspunkte wurden die Ergebnisse gemäß den jeweiligen Kriterien eingestuft.

(Leerraum)

[0090] Der Leerraum der Strukturen 1-A wurde gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren berechnet. Die Einstufungskriterien waren wie folgt:

A: 9% oder weniger

B: 10% bis 14%

C: 15% bis 19%

D: 20% oder mehr

(Porosität)

[0091] Die Strukturen 1-A wurden gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren untersucht.

(Dielektrischer Verlusttangens)

[0092] Die dielektrischen Verlusttangenten der Strukturen 1-A wurden gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren unter Verwendung von 4284A Precision LCR500 (hergestellt von Hewlett-Packard) bewertet. Die Einstufungskriterien waren wie folgt definiert:

A: weniger als 0,005

B: 0,005 bis weniger als 0,008

C: 0,008 bis weniger als 0,010

D: 0,010 oder mehr

(Dimensionale Stabilität)

[0093] Für die resultierenden Strukturen 1-B wurde die Länge der längsten Kante, ein Abschnitt von 42,0 mm, mit einem Messschieber gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren gemessen und der Längenunterschied der auf einem CAD vorbereiteten dreidimensionalen Daten wurde erhalten. Die Einstufungskriterien waren wie folgt definiert:

A: weniger als 10%

B: 10% bis weniger als 15%

C: 15% bis weniger als 20%

D: 20% oder mehr

(Oberflächenrauheit)

[0094] Eine der zehn Strukturen 1-B wurde einer Ra-Wert-Messung bei einer 50-fachen Vergrößerung gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren unter Verwendung des Linienrauheitsmessmodus eines Lasermikroskops „Vk-X200“ (hergestellt von Keyence) unterzogen. Die Einstufungskriterien waren wie folgt definiert:

A: 10 µ oder weniger

B: 10 µ bis 20 µ

C: 20 µ bis 30 µ

D: 31 µ oder mehr

(3-Punkt-Biegefestigkeit)

[0095] Nach der Bewertung der dimensionalen Stabilität und Oberflächenrauheit wurden zehn Strukturen 1-B in zehn rechteckige Feststoffe von 3,0 mm × 30,0 mm × 4,0 mm geschliffen. Die 3-Punkt-Biegefestigkeiten dieser rechteckigen Feststoffe wurden gemäß dem oben beschriebenen Bewertungsverfahren erhalten.

[Beispiele 2 bis 24]

<Pulver 2 bis 24>

[0096] Die Pulver 2 bis 24 wurden als Pulver zum Erzeugen der Strukturen in den Beispielen 2 bis 24 gemäß dem gleichen Verfahren wie Pulver 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass mindestens eines von der Zusammensetzung, der zu mischenden Menge und den Bedingungen für jede Art von Teilchen A, Teilchen B und Absorberteilchen variiert wurde, wie in Tabelle 2 dargestellt. In jedem der Pulver 2 bis 24 beträgt die Gesamtmenge der Absorberteilchen, Teilchen A und Teilchen B 100 [Gew.-%}. Tabelle 3 stellt die Pulvermischbedingungen für die Pulver 2 bis 24 und die Ergebnisse der Dispersität der Absorberteilchen, die auf die gleiche Weise wie für Pulver 1 erhalten wurden, dar.

<Strukturen 2 bis 24>

[0097] Die Strukturen 2-A bis 24-A und die Strukturen 2-B bis 24-B wurden für die Beispiele 2 bis 24 auf die gleiche Weise wie die Struktur 1-A und die Struktur 1-B unter Verwendung der Pulver 2 bis 24 hergestellt und gebrannt. Die Brennbedingung wurde gemäß den Zusammensetzungen der gemischten Teilchen variiert, und Tabelle 6 zeigt die Entsprechung jeder Kombination von Strukturen, Pulver und Brennbedingungen.

[0098] Die Strukturen 2 bis 24 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bewertet, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt.

[Vergleichsbeispiele 1 bis 7]

<Pulver 25 bis 31>

[0099] Die Pulver 25 bis 31 wurden als Pulver erhalten, die zum Erzeugen der Strukturen in den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 gemäß dem gleichen Verfahren wie für Pulver 1 verwendet werden, mit der Ausnahme, dass mindestens eines von der Zusammensetzung, der zu mischenden Menge und den Bedingungen für jede Art von Teilchen A, Teilchen B und Absorberteilchen variiert wurde, wie in Tabelle 4 dargestellt. In jedem der Pulver 25 bis 31 beträgt die Gesamtmenge der Absorberteilchen, Teilchen A und Teilchen B 100 [Gew.-%}. Tabelle 5 stellt die Pulvermischbedingungen für die Pulver 25 bis 31 und die Ergebnisse der Dispersität der Absorberteilchen, die auf die gleiche Weise wie für Pulver 1 erhalten wurden, dar.

<Strukturen 25 bis 31>

[0100] Die Strukturen 25-A bis 31-A und die Strukturen 25-B bis 31-B wurden für die Vergleichsbeispiele 1 bis 7 auf die gleiche Weise wie die Struktur 1-A und die Struktur 1-B unter Verwendung der Pulver 25 bis 31 hergestellt und gebrannt. Die Brennbedingung wurde gemäß den Zusammensetzungen der gemischten Teilchen variiert, und Tabelle 6 zeigt die Entsprechung jeder Kombination von Strukturen, Pulver und Brennbedingungen.

[0101] Die Strukturen 25 bis 31 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bewertet, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt.

[0102] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Fertigung unter Verwendung von Pulvern, die keinen Absorber enthalten, schwierig ist.

[0103] Mit Rohpulvern, die jeweils Aluminiumoxidteilchen als Teilchen A und Siliciumdioxidteilchen als Teilchen B enthalten und alle Beziehungen (1) bis (4) erfüllen, konnten Keramikstrukturen mit einem Leerraum von 20% oder weniger und einem dielektrischen Verlusttangens von 0,01 oder weniger gebildet werden. Im Gegensatz dazu kam es mit Pulvern, die die Gleichung (4) nicht erfüllten, zu einer Porosität von mehr als 20% und es konnte kein geringer dielektrischer Verlusttangens erreicht werden. Darüber hinaus konnte Pulver 31, dessen D(A)/D(B) 400 überschritt, keine Fertigung ermöglichen.

[Tabelle 2]

Keramikpulver	Absorberteilchen		Anorganische Teilchen A				Anorganische Teilchen B				Durchschnittliches Teilchengrößenverhältnis	Wärmeleitfähigkeitsverhältnis
	Bestandteil	Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Bestandteil	W (A)	D(A)	K (A)	Bestandteil	W (B)	D (B)	K (B)	D(A) / D(B)	K(A) / K(B)
Pulver 1	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO2	44,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 2	SiO	5,0	Al_2O_3	50,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	40,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 3	SiO	5,0	Al_2O_3	45,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	35,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 4	SiO	5,0	Al_2O_3	72,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	26,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 5	SiO	5,0	Al_2O_3	78,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	20,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 6	SiO	5,0	Al_2O_3	88,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	10,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 7	SiO	5,0	Al_2O_3	93,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	5,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 8	SiO	5,0	Al_2O_3	30,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	68,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 9	SiO	5,0	Al_2O_3	18,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	80,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 10	SiO	5,0	Al_2O_3	8,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	90,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 11	SiO	5,0	Al_2O_3	5,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	93,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 12	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	2,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	1,0	1,5	2,0	20,0
Pulver 13	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	70,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	50,0	1,5	1,4	20,0
Pulver 14	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	20,0	1,5	1,2	20,0
Pulver 15	SiO	5,0	Al_2O_3	78,0	60,0	30,0	Amorphes SiO_2	20,0	1,2	1,5	50,0	20,0
Pulver 16	SiO	5,0	Al_2O_3	78,0	60,0	30,0	Amorphes SiO_2	20,0	1,0	1,5	60,0	20,0
Pulver 17	SiO	5,0	Al_2O_3	88,0	80,0	30,0	Amorphes SiO_2	10,0	0,2	1,5	400,0	20,0
Pulver 18	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	kristallines SiO_2	44,0	10,0	10,0	2,4	3,0
Pulver 19	SiO	5,0	kristallines SiO_2	54,0	24,0	10,0	$3Al_2O_3$ - $2SiO_2$	44,0	10,0	5,0	2,4	2,0
Pulver 20	ZrSi	5,0	Y_2O_3	54,0	24,0	11,4	kristallines SiO_2	44,0	10,0	10,0	2,4	1,1

Keramikpulver	Absorberteilchen		Anorganische Teilchen A				Anorganische Teilchen B				Durchschnittliches Teilchengrößenverhältnis	Wärmeleitfähigkeitsverhältnis
	Bestandteil	Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Bestandteil	W (A)	D(A)	K (A)	Bestandteil	W (B)	D (B)	K (B)	D(A) / D(B)	K(A) / K(B)
Pulver 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
Pulver 22	AlN	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Y_2O_3	44,0	10,0	11,4	2,4	2,6
Pulver 23	Tb_4O_7	5,0	ZrO_2-Y_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	10,0	1,5	2,4	2,4
Pulver 24	Tb_4O_7	25,0	Y_2O_3	95,0	72,0	11,4	kristallines SiO_2	3,0	0,5	10,0	140,0	1,1

[Tabelle 3]

Keramikpulver	Pulvermischen		
	Vorrichtung	Bedingungen	Absorberteilchendispersität
Pulver 1	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 2	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 3	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 4	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,76
Pulver 5	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 6	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,78
Pulver 7	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 8	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 9	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,76
Pulver 10	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,78
Pulver 11	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 12	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 13	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 14	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 15	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 16	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 17	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 18	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 19	Taumelmischer	120 min	0,80
Pulver 20	Taumelmischer	60 min	0,87
Pulver 21	Taumelmischer	120 min	0,80
Pulver 22	Taumelmischer	120 min	0,80
Pulver 23	Taumelmischer	120 min	0,80
Pulver 24	Taumelmischer	60 min	0,87

[Tabelle 4]

Keramik-pulver	Absorberteilchen		Anorganische Teilchen A				Anorganische Teilchen B				Durchschnittliches Teilchengrößenverhältnis	Wärmeleitfähigkeitsverhältnis
	Bestandteil	Durchschnittliche Teilchengröße (μm)	Bestandteil	W(A)	D(A)	K(A)	Bestandteil	W(B)	D(B)	K(B)	D(A) / D(B)	K(A) / K(B)
Pulver 25	Nicht verfügbar		Al_2O_3	55,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	45,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 26	SiO	5,0	Al_2O_3	95,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	3,0	10,0	1,5	2,4	20,0
Pulver 27	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	30,0	1,5	0,8	20,0
Pulver 28	SiO	5,0	Al_2O_3	95,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	3,0	10,0	1,5	0,8	20,0
Pulver 29	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	30,0	1,5	0,8	20,0
Pulver 30	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	24,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	30,0	1,5	0,8	20,0
Pulver 31	SiO	5,0	Al_2O_3	54,0	200,0	30,0	Amorphes SiO_2	44,0	0,4	1,5	500	20,0

[Tabelle 5]

Keramikpulver	Pulvermischen		
	Vorrichtung	Bedingungen	Absorberteilchendispersität
Pulver 25	V-Mischer	26 U/min, 15 min	-
Pulver 26	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,76
Pulver 27	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 28	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,76
Pulver 29	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 30	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77
Pulver 31	V-Mischer	26 U/min, 15 min	0,77

[Tabelle 6]

Hergestellte Struktur		verwendetes Pulver	Brennbedingungen
20,0 mm Durchmesser x 1,0 mm dicker Zylinder	42,0 mm × 5,0 mm × 6,0 mm rechteckiger Feststoff		
Struktur 1-A	Struktur 1-B	Pulver 1	1690°C, 20 min
Struktur 2-A	Struktur 2-B	Pulver 2	1690°C, 20 min
Struktur 3-A	Struktur 3-B	Pulver 3	1690°C, 20 min
Struktur 4-A	Struktur 4-B	Pulver 4	1690°C, 20 min
Struktur 5-A	Struktur 5-B	Pulver 5	1690°C, 20 min
Struktur 6-A	Struktur 6-B	Pulver 6	1690°C, 20 min

Hergestellte Struktur		verwendetes Pulver	Brennbedingungen
20,0 mm Durchmesser x 1,0 mm dicker Zylinder	42,0 mm × 5,0 mm × 6,0 mm rechteckiger Feststoff		
Struktur 7-A	Struktur 7-B	Pulver 7	1690°C, 20 min
Struktur 8-A	Struktur 8-B	Pulver 8	1690°C, 20 min
Struktur 9-A	Struktur 9-B	Pulver 9	1690°C, 20 min
Struktur 10-A	Struktur 10-B	Pulver 10	1690°C, 20 min
Struktur 11-A	Struktur 11-B	Pulver 11	1690°C, 20 min
Struktur 12-A	Struktur 12-B	Pulver 12	1690°C, 20 min
Struktur 13-A	Struktur 13-B	Pulver 13	1690°C, 20 min
Struktur 14-A	Struktur 14-B	Pulver 14	1690°C, 20 min
Struktur 15-A	Struktur 15-B	Pulver 15	1690°C, 20 min
Struktur 16-A	Struktur 16-B	Pulver 16	1690°C, 20 min
Struktur 17-A	Struktur 17-B	Pulver 17	1690°C, 20 min
Struktur 18-A	Struktur 18-B	Pulver 18	1690°C, 20 min
Struktur 19-A	Struktur 19-B	Pulver 19	1690°C, 20 min
Struktur 20-A	Struktur 20-B	Pulver 20	1690°C, 20 min
Struktur 21-A	Struktur 21-B	Pulver 21	1690°C, 20 min
Struktur 22-A	Struktur 22-B	Pulver 22	1690°C, 20 min
Struktur 23-A	Struktur 23-B	Pulver 23	1690°C, 20 min
Struktur 24-A	Struktur 24-B	Pulver 24	1690°C, 20 min
Struktur 25-A	Struktur 25-B	Pulver 25	1690°C, 20 min
Struktur 26-A	Struktur 26-B	Pulver 26	1690°C, 20 min
Struktur 27-A	Struktur 27-B	Pulver 27	1690°C, 20 min
Struktur 28-A	Struktur 28-B	Pulver 28	1690°C, 20 min
Struktur 29-A	Struktur 29-B	Pulver 29	1720°C, 20 min
Struktur 30-A	Struktur 30-B	Pulver 30	1740°C, 20 min
Struktur 31-A	Struktur 31-B	Pulver 31	1690°C, 20 min

[Tabelle 7]

Beispiel/Vergleichsbeispiel	Keramikstruktur	Leerraum		Porosität	Dielektrischer Verlusttangens	
		Rang	Messung (%)	Messung (%)	Rang	Messung
Beispiel 1	Struktur 1-A	A	3	1	A	0,002
Beispiel 2	Struktur 2-A	A	2	1	A	0,001
Beispiel 3	Struktur 3-A	A	2	1	A	0,001
Beispiel 4	Struktur 4-A	A	7	2	A	0,003
Beispiel 5	Struktur 5-A	A	9	2	A	0,004
Beispiel 6	Struktur 6-A	B	14	3	B	0,007
Beispiel 7	Struktur 7-A	C	17	4	C	0,008
Beispiel 8	Struktur 8-A	A	3	1	A	0,002

Beispiel/Vergleichsbeispiel	Keramikstruktur	Leerraum		Porosität	Dielektrischer Verlusttangens	
		Rang	Messung (%)	Messung (%)	Rang	Messung
Beispiel 9	Struktur 9-A	A	2	1	A	0,001
Beispiel 10	Struktur 10-A	A	2	1	A	0,001
Beispiel 11	Struktur 11-A	A	1	1	A	0,001
Beispiel 12	Struktur 12-A	A	7	2	A	0,003
Beispiel 13	Struktur 13-A	A	9	2	A	0,004
Beispiel 14	Struktur 14-A	B	13	3	B	0,006
Beispiel 15	Struktur 15-A	A	4	1	A	0,002
Beispiel 16	Struktur 16-A	A	4	1	A	0,002
Beispiel 17	Struktur 17-A	A	4	1	A	0,002
Beispiel 18	Struktur 18-A	A	9	2	A	0,004
Beispiel 19	Struktur 19-A	B	14	2	B	0,007
Beispiel 20	Struktur 20-A	C	15	4	C	0,008
Beispiel 21	Struktur 21-A	B	13	4	B	0,006
Beispiel 22	Struktur 22-A	B	13	4	B	0,006
Beispiel 23	Struktur 23-A	B	13	1	B	0,006
Beispiel 24	Struktur 24-A	C	19	5	C	0,009
Vergleichsbeispiel 1	Struktur 25-A	nicht verfügbar, Pulver nicht durch Laserbestrahlung geschmolzen				
Vergleichsbeispiel 2	Struktur 26-A	D	28	5	D	0,015
Vergleichsbeispiel 3	Struktur 27-A	D	30	3	D	0,016
Vergleichsbeispiel 4	Struktur 28-A	D	31	3	D	0,016
Vergleichsbeispiel 5	Struktur 29-A	D	26	2	D	0,013
Vergleichsbeispiel 6	Struktur 30-A	D	22	2	D	0,012
Vergleichsbeispiel 7	Struktur 31-A	nicht verfügbar, Pulver nicht durch Laserbestrahlung geschmolzen				

[Tabelle 8]

Beispiel/Vergleichsbeispiel	Keramikstruktur	Oberflächenrauheit (Ra)		Dimensionale Stabilität		Biegefestigkeit
		Rang	Messung (μm)	Rang	Messung (%)	Messung (MPa)
Beispiel 1	Struktur 1-B	A	7	A	5	100
Beispiel 2	Struktur 2-B	A	7	A	9	95
Beispiel 3	Struktur 3-B	A	8	B	13	92
Beispiel 4	Struktur 4-B	A	7	A	4	90
Beispiel 5	Struktur 5-B	A	8	A	3	92
Beispiel 6	Struktur 6-B	A	7	A	6	88
Beispiel 7	Struktur 7-B	A	6	A	5	82
Beispiel 8	Struktur 8-B	A	7	A	6	103

Beispiel/Vergleichsbeispiel	Keramikstruktur	Oberflächenrauheit (Ra)		Dimensionale Stabilität		Biegefestigkeit
		Rang	Messung (μm)	Rang	Messung (%)	Messung (MPa)
Beispiel 9	Struktur 9-B	A	6	A	9	102
Beispiel 10	Struktur 10-B	A	7	B	14	104
Beispiel 11	Struktur 11-B	A	7	C	18	105
Beispiel 12	Struktur 12-B	A	8	A	5	97
Beispiel 13	Struktur 13-B	A	7	A	6	96
Beispiel 14	Struktur 14-B	A	7	A	7	96
Beispiel 15	Struktur 15-B	A	7	A	6	102
Beispiel 16	Struktur 16-B	B	15	A	5	101
Beispiel 17	Struktur 17-B	C	26	A	7	100
Beispiel 18	Struktur 18-B	A	7	A	6	98
Beispiel 19	Struktur 19-B	A	8	A	7	100
Beispiel 20	Struktur 20-B	C	23	A	8	45
Beispiel 21	Struktur 21-B	A	6	A	7	47
Beispiel 22	Struktur 22-B	C	24	A	8	45
Beispiel 23	Struktur 23-B	C	27	C	19	42
Beispiel 24	Struktur 24-B	C	30	C	19	40
Vergleichsbeispiel 1	Struktur 25-B	nicht verfügbar, Pulver nicht durch Laserbestrahlung geschmolzen				
Vergleichsbeispiel 2	Struktur 26-B	C	25	A	6	39
Vergleichsbeispiel 3	Struktur 27-B	C	24	A	7	38
Vergleichsbeispiel 4	Struktur 28-B	C	27	A	7	34
Vergleichsbeispiel 5	Struktur 29-B	C	26	C	17	37
Vergleichsbeispiel 6	Struktur 30-B	C	23	D	25	35
Vergleichsbeispiel 7	Struktur 31-B	nicht verfügbar, Pulver nicht durch Laserbestrahlung geschmolzen				

[0104] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die oben beschriebenen Ausführungsformen beschränkt und verschiedene Modifikationen und Änderungen können vorgenommen werden, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen. Dementsprechend werden die Ansprüche unten beigefügt, um den Umfang der Erfindung öffentlich zu machen.

[0105] Diese Anmeldung beansprucht den Vorteil der japanischen Patentanmeldung Nr. 2021-184894, eingereicht am 12. November 2021, die hiermit durch Bezugnahme hierin in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird.

Bezugszeichenliste

100	verfestigter Abschnitt
101	Pulver
102	Pulverschicht
103	nicht verfestigtes Pulver
110	Fertigungsobjekt

130 Basis

151 Gestell

152 Walze

180 Energiestrahlquelle

181 Abtastabschnitt

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 201919051 [0004]
- JP 202166177 [0004]
- JP 2021184894 [0105]

Patentansprüche

1. Pulver, das in einem additiven Herstellungsverfahren verwendet wird, bei dem die Fertigung durch Bestrahlung mit Laserlicht durchgeführt wird, wobei das Pulver umfasst:
Teilchen A einer anorganischen Verbindung;
Teilchen B einer anderen anorganischen Verbindung mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als die Teilchen A; und
Absorberteilchen, die ein höheres Absorptionsvermögen für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, als die Teilchen A und die Teilchen B aufweisen,
wobei das Pulver die Beziehungen (1) bis (4) erfüllt:

$5{,}0 \leq W(A)$ (1);

$5{,}0 \leq W(B)$ (2);

$60{,}0 \leq W(A) + W(B)$ (3); und

$1{,}2 \leq D(A) / D(B) \leq 400$ (4),

wobei D(A) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen A darstellt, D(B) die durchschnittliche Teilchengröße in µm der Teilchen B darstellt, W(A) den Massenanteil der Teilchen A in Gew.-% im Pulver darstellt und W(B) den Massenanteil der Teilchen B in Gew.-% darstellt.

2. Pulver nach Anspruch 1, wobei der Wert von D(A)/D(B) im Bereich von 1,4 bis 150 liegt.

3. Pulver nach Anspruch 2, wobei der Wert von D(A)/D(B) im Bereich von 1,4 bis 60 liegt.

4. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Teilchen A und die Teilchen B eine Wärmeleitfähigkeit von K(A) bzw. eine Wärmeleitfähigkeit von K(B) aufweisen und K(A)/K(B) im Bereich von 2,0 bis 50,0 liegt.

5. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Absorberteilchen einen Absorptionsgrad von 10% oder mehr für Licht mit Wellenlängen, die im Laserlicht vorhanden sind, aufweisen.

6. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Teilchen A und die Teilchen B aus Metalloxid und/oder Halbmetalloxid bestehen.

7. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Teilchen A eine Zusammensetzung enthalten, die mit der Zusammensetzung der Teilchen Bein Eutektikum bildet.

8. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Absorberteilchen ein Halbmetallelement oder Metallelement enthalten, das in den Teilchen A oder den Teilchen B enthalten ist.

9. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Teilchen B einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Teilchen A aufweisen.

10. Pulver nach Anspruch 9, wobei der Wert von W(B) im Bereich von 10,0 [Gew.-%] bis 90,0 [Gew.-%] liegt.

11. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Absorberteilchen ein Absorptionsvermögen von 10% oder mehr für Licht mit Wellenlängen, die im verwendeten Laserlicht vorhanden sind, aufweisen.

12. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Absorberteilchen mindestens eines aus der folgenden Gruppe enthalten: SiO, TiO, Ti_2O_3, ZnO, Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO), Indium-dotiertes Zinnoxid (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_2Os, V_2O_4, Co_3O_4, CoO, Tb_4O_7, Pr_6O_{11}, ZrN, ZrC, ZrSi und AlN.

13. Pulver nach Anspruch 12, wobei die Absorberteilchen SiO enthalten.

14. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Teilchen B einen Schmelzpunkt von 1900°C oder weniger aufweisen.

15. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Teilchen A Aluminiumoxid enthalten, die Teilchen B Siliciumdioxid enthalten und die Absorberteilchen SiO enthalten.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1A

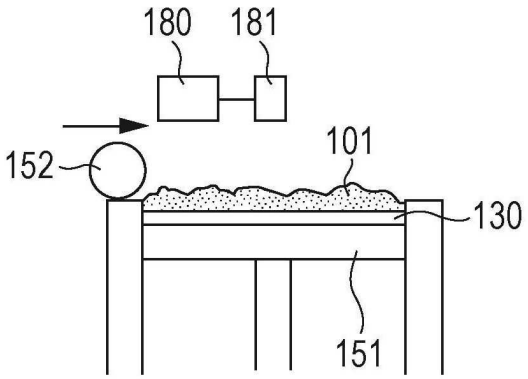


FIG. 1B

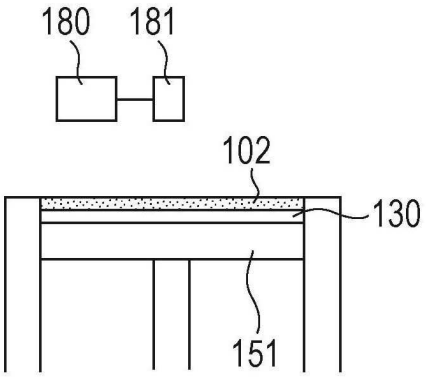


FIG. 1C

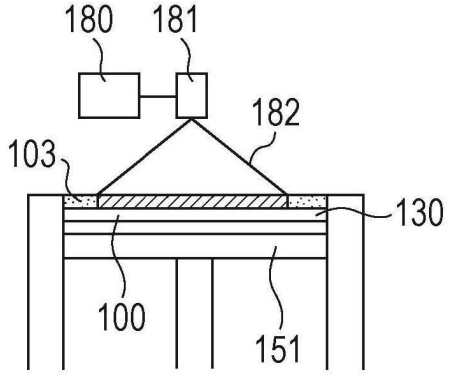


FIG. 1D

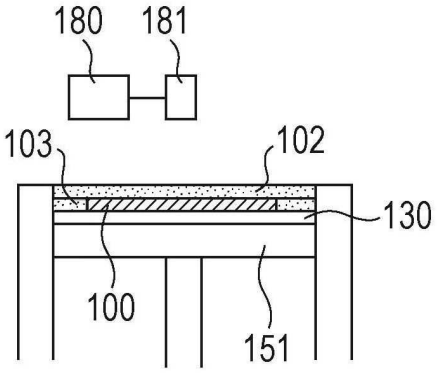


FIG. 1E

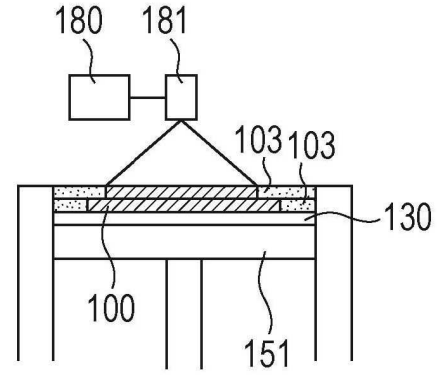


FIG. 1F

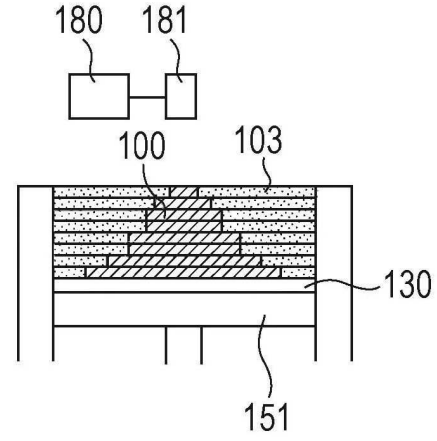


FIG. 1G

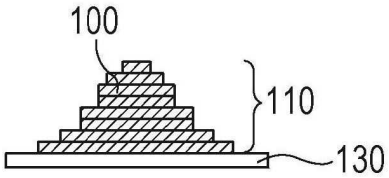


FIG. 1H

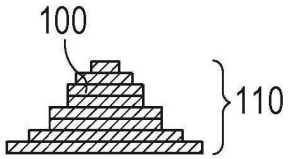
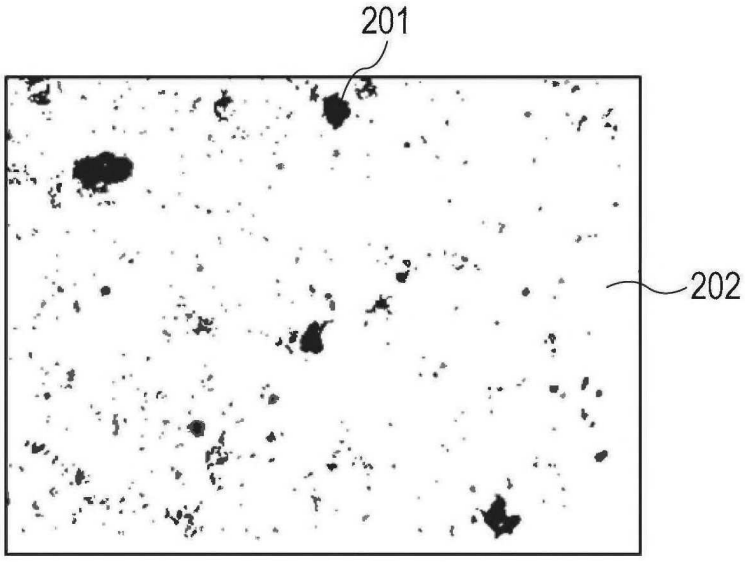


FIG. 2



 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.