



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115210198 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 18

(21) 申请号 202180016903.7

(22) 申请日 2021.02.17

(30) 优先权数据

2020-030911 2020.02.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/005908 2021.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/172128 JA 2021.09.02

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

申请人 一般财团法人日本精细陶瓷中心

(72) 发明人 木村禎一 末广智 奈须义总

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/117 (2006.01)

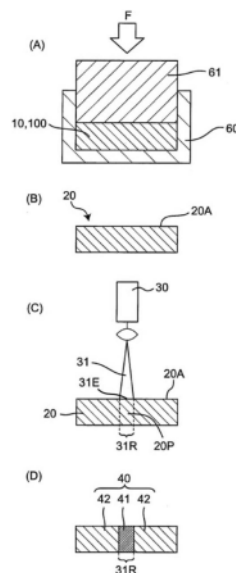
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54) 发明名称

烧结体的制造方法

(57) 摘要

一种烧结体的制造方法,其为通过激光照射进行烧结从而制造烧结体的方法,其包括:原料准备工序,准备包含陶瓷粉末和激光波长处的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物的原料;物品形成工序,形成由上述原料形成的物品、或者在一部分中包含仅由上述原料构成的区域的物品、或者由上述原料形成且形成于基材上的物品;以及烧结工序,对上述物品照射激光从而形成烧结部。



1. 一种烧结体的制造方法,其为通过激光照射进行烧结从而制造烧结体的方法,包括:原料准备工序,准备包含陶瓷粉末和激光波长处的吸收率比所述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物的原料;

物品形成工序,形成由所述原料形成的物品、或者在一部分中包含仅由所述原料构成的区域的物品、或者由所述原料形成且形成于基材上的物品;以及

烧结工序,对所述物品照射激光从而形成烧结部。

2. 根据权利要求1所述的烧结体的制造方法,其中,在所述物品形成工序中,通过将所述陶瓷粉末与所述激光吸收氧化物混合并成形为物品形状从而形成物品。

3. 根据权利要求1所述的烧结体的制造方法,其中,在所述物品形成工序中,将所述陶瓷粉末成形为物品形状从而得到成形品后,在成形品的表面配置所述激光吸收氧化物,由此形成物品。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,所述激光吸收氧化物为选自氧化镁和含稀土类元素的氧化物中的1种以上。

5. 根据权利要求4所述的烧结体的制造方法,其中,所述含稀土类元素的氧化物为氧化钇。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,所述激光吸收氧化物在所述原料中所占的比例为1质量%以上且65质量%以下,所述陶瓷粉末在所述原料中所占的比例为35质量%以上且99质量%以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,所述激光为Nd:YAG激光、Nd:YVO激光、Nd:YLF激光、钛蓝宝石激光、二氧化碳激光中的任一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,在所述烧结工序中,在大气气氛下进行基于激光照射的烧结部的形成。

9. 根据权利要求1~7中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,在所述烧结工序中,通过非氧化性气氛下的激光照射进行烧结部的形成后,进一步在大气气氛下进行所述烧结部的激光照射。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,在所述原料准备工序中,在非氧化性气氛下对白色的氧化钇照射激光,得到作为所述激光吸收氧化物的黑色的氧化钇。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,所述陶瓷粉末包含选自氧化铝、氮化铝和氮氧化铝中的至少1种。

烧结体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结体的制造方法。特别是涉及通过激光照射来制造烧结体的方法。

背景技术

[0002] 关于烧结体的制造方法,已知有使用氧化钇作为烧结助剂来制造例如包含氧化铝等陶瓷的烧结体的方法。近年来,作为烧结体的制造方法,正在采用通过激光照射进行烧结的方法来代替使用加热炉的烧结。例如,在专利文献1中示出了一种部件的制造方法,其包括通过将陶瓷粉末与无机粘结剂粉末混合来制备混合粉末,通过增材制造工艺将混合粉末形成为物品,通过过渡液相烧结使物品高密度化。在该专利文献1中,作为上述陶瓷粉末,示出了例如使用包含氧化钇的 $\text{Si}_1\text{N}_1\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$,示出了使用激光进行上述过渡液相烧结。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2016-527161号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 然而,即使对上述物品照射激光,也存在烧结性不充分、或烧结需要时间之类的问题。本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种对包含陶瓷的物品照射激光而在短时间内制造烧结体的方法。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本发明的方式1为一种烧结体的制造方法,其为通过激光照射进行烧结从而制造烧结体的方法,包括:

[0010] 原料准备工序,准备包含陶瓷粉末和激光波长处的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物的原料;

[0011] 物品形成工序,形成包含上述原料的物品、或者在一部分中包含仅由上述原料构成的区域的物品、或者包含上述原料且形成于基材上的物品;以及

[0012] 烧结工序,对上述物品照射激光从而形成烧结部。

[0013] 本发明的方式2根据方式1所述的烧结体的制造方法,在上述物品形成工序中,通过将上述陶瓷粉末与上述激光吸收氧化物混合并成形为物品形状从而形成物品。

[0014] 本发明的方式3根据方式1所述的烧结体的制造方法,在上述物品形成工序中,将上述陶瓷粉末成形为物品形状从而得到成形品后,在成形品的表面配置上述激光吸收氧化物,由此形成物品。

[0015] 本发明的方式4根据方式1~3中任一项所述的烧结体的制造方法,上述激光吸收氧化物为选自氧化镁和含稀土类元素的氧化物中的1种以上。

[0016] 本发明的方式5根据方式4所述的烧结体的制造方法,上述含稀土类元素的氧化物为氧化钇。

- [0017] 本发明的方式6根据方式1~5中任一项所述的烧结体的制造方法,
- [0018] 上述激光吸收氧化物在上述原料中所占的比例为1质量%以上且65质量%以下,
- [0019] 上述陶瓷粉末在上述原料中所占的比例为35质量%以上且99质量%以下。
- [0020] 本发明的方式7根据方式1~6中任一项所述的烧结体的制造方法,上述激光为Nd:YAG激光、Nd:YVO激光、Nd:YLF激光、钛蓝宝石激光、二氧化碳激光中的任一种。
- [0021] 本发明的方式8根据方式1~7中任一项所述的烧结体的制造方法,在上述烧结工序中,在大气气氛下进行基于激光照射的烧结部的形成。
- [0022] 本发明的方式9根据方式1~7中任一项所述的烧结体的制造方法,在上述烧结工序中,通过非氧化性气氛下的激光照射进行烧结部的形成后,进一步在大气气氛下进行上述烧结部的激光照射。
- [0023] 本发明的方式10根据方式1~9中任一项所述的烧结体的制造方法,在上述原料准备工序中,在非氧化性气氛下对白色的氧化钇照射激光,得到作为上述激光吸收氧化物的黑色的氧化钇。
- [0024] 本发明的方式11根据方式1~10中任一项所述的烧结体的制造方法,上述陶瓷粉末包含选自氧化铝、氮化铝和氮氧化铝中的至少1种。
- [0025] 发明效果
- [0026] 根据本发明,能够提供对包含陶瓷的物品照射激光而在短时间内制造烧结体的方法。

附图说明

- [0027] 图1A~图1D是表示本发明的实施方式的烧结体的制造方法的一个例子的示意截面图。
- [0028] 图2A~图2D是表示本发明的实施方式的烧结体的制造方法的另一个例子的示意截面图。
- [0029] 图3A~图3C是表示本发明的实施方式的烧结体的制造方法的另一个例子的示意截面图。
- [0030] 图4是示出测定了实施例中的各激光波长处的黑色的氧化钇和陶瓷粉末各自的吸收率的结果的图表。
- [0031] 图5是实施例1的烧结体的扫描电子显微镜照片。
- [0032] 图6是实施例2的烧结体的扫描电子显微镜照片。
- [0033] 图7是将图6中的虚线部分放大后的扫描电子显微镜照片。
- [0034] 图8A是比较例1的烧结体的扫描电子显微镜照片。
- [0035] 图8B是将图8A的扫描电子显微镜照片的一部分放大后的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

- [0036] 本发明人等为了实现对包含陶瓷的物品照射激光而在短时间内制造烧结体的方法进行了深入研究。其结果发现,可以将包含本发明的激光吸收氧化物的物品作为烧结对象即可,并且作为使用该物品的本发明的烧结体的制造方法,是通过激光照射进行烧结从而制造烧结体的方法,其可以包括:

[0037] [工序1]原料准备工序,准备包含陶瓷粉末和激光波长处的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物的原料;

[0038] [工序2]物品形成工序,形成由上述原料形成的物品、或者在一部分中包含仅由上述原料构成的区域的物品、或者由上述原料形成且形成于基材上的物品;以及

[0039] [工序3]烧结工序,对上述物品照射激光从而形成烧结部。

[0040] 以下,对本发明的烧结体的制造方法的各工序进行说明。

[0041] [工序1]原料准备工序

[0042] 首先,准备包含陶瓷粉末和激光吸收氧化物的原料,所述激光吸收氧化物在用于烧结的激光波长处的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上。关于原料的详细情况,按照激光吸收氧化物、陶瓷粉末、其他可包含的材料的顺序进行说明。

[0043] (激光吸收氧化物)

[0044] 作为激光吸收氧化物,如上所述,准备用于烧结的激光的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物。作为上述激光,可举出500nm~11 μ m的波长的激光。作为上述激光,具体而言,例如可以使用Nd:YAG激光、Nd:YVO激光、Nd:YLF激光、钛蓝宝石激光、二氧化碳激光等。另外,用于烧结的激光的吸收率与上述陶瓷粉末相比,可优选设为5%以上,更优选10%以上,进一步优选15%以上,更进一步优选30%以上,特别优选50%以上的范围。需要说明的是,该吸收率之差越高越优选,上限没有特别限定。上述吸收率之差的上限例如可以为95%。

[0045] 作为激光吸收氧化物,例如优选使用选自氧化镁和含稀土类元素的氧化物(作为稀土类元素,为Y、La、Ce、Nd、Gd、Eu、Dy等)中的1种以上。其中,更优选为含稀土类元素的氧化物,进一步优选为氧化钇。

[0046] 激光吸收氧化物的形状没有限定,例如可以为粒子状、粉末状、块状、片状、纤维状、棒状。另外,激光吸收氧化物的BET比表面积例如可以设为0.1~500m²/g,优选设为1~50m²/g,更优选设为20~40m²/g的范围内。

[0047] 关于上述激光吸收氧化物有助于促进激光照射工序中的烧结反应的机理,尚未充分阐明,但推测如下。即,认为激光吸收氧化物吸收激光的能量,激光吸收氧化物自身发热,周围的陶瓷粒子被该加热后的激光吸收氧化物加热,由此陶瓷粒子变得容易吸收激光的能量,烧结得以促进。因此,优选在上述物品内的激光烧结部分中,上述激光吸收氧化物和上述陶瓷粉末均匀分散。另外,如果使用上述激光吸收氧化物,则在烧结时不会发生挥散等,因此能够得到表面性状良好的烧结体。

[0048] 从上述观点出发,本发明的实施方式中使用的激光吸收氧化物是指用于烧结的激光的波长处的吸收率比上述陶瓷粉末高5%以上的激光吸收氧化物。

[0049] (激光吸收氧化物的制作)

[0050] 上述激光吸收氧化物可以通过对白色氧化物、例如白色的选自氧化镁和含稀土类元素的氧化物中的1种以上照射500nm~11 μ m的波长的激光而得到。作为上述激光,例如可以使用Nd:YAG激光、Nd:YVO激光、Nd:YLF激光、钛蓝宝石激光、二氧化碳激光等。激光输出功率优选为50~2000W/cm²,更优选为100~500W/cm²。制作该激光吸收氧化物时使用的激光可以与烧结时使用的激光相同,也可以不同。例如,可以与使用氧化铝作为上述陶瓷粉末时的烧结时的激光输出功率同样地设为100~1000W,优选设为200~800W,更优选设为250~

500W。或者,可以与使用氧化铝作为上述陶瓷粉末时的烧结时的激光输出功率同样地设为50~1000W,优选设为50~800W,更优选设为100~500W。

[0051] 上述激光的照射时间优选为1秒钟~60分钟,更优选为5秒钟~30分钟。激光照射气氛没有特别限定,从促进激光吸收氧化物的形成的观点出发,优选为减压气氛、真空气氛、氮气气氛或氩气氛等非氧化性气氛下。

[0052] 作为激光吸收氧化物的优选方式,以黑色的氧化钇为例进行说明。黑色的氧化钇(有时称为“黑色氧化钇”)是白色的氧化钇(III)(Y_2O_3 ,有时称为“白色氧化钇”)的氧缺乏的由 Y_2O_{3-x} (x 小于1)表示的化合物。该黑色的氧化钇例如可以通过对白色的氧化钇进行压粉成型,在表面涂布碳,在例如真空或氩、氮气气氛等非氧化性气氛下照射激光而得到。激光照射后,将所得到的黑色的氧化钇根据需要用球磨机、喷射磨机等进行粉碎,可以得到期望尺寸的激光吸收氧化物。

[0053] 在本发明的实施方式中,特别使用上述激光吸收氧化物作为激光吸收助剂。在代替上述激光吸收氧化物而仅使用碳作为激光吸收物质的情况下,碳例如以二氧化碳等的形式蒸发时,容易在烧结体表面等形成孔。与此相对,如果如本发明的实施方式那样使用激光吸收氧化物,则也不会产生使用上述碳时的问题。

[0054] 关于是否通过上述激光吸收氧化物的形成而得到了激光吸收氧化物,如后述的实施例所示,例如可以通过紫外可见吸光分光法等方法来确认。

[0055] 上述激光吸收氧化物即使为非常少量也有助于促进上述烧结反应。从更充分地发挥由上述激光吸收氧化物带来的效果的观点出发,激光吸收氧化物在原料中所占的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2.0质量%以上。另一方面,从确保陶瓷在烧结体中所占的比例的观点出发,优选将激光吸收氧化物在原料中所占的比例设为65质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为10质量%以下。

[0056] (陶瓷粉末)

[0057] 构成上述物品的烧结用陶瓷粉末优选包含选自氧化铝、氮化铝、氮氧化铝中的至少1种。

[0058] 上述陶瓷粉末的粒径例如可优选列举为100nm(0.1 μ m)~100 μ m。另外,例如也可以将粒径不同的2种以上的陶瓷粉末混合使用。

[0059] 从确保陶瓷在烧结体中所占的比例的观点出发,上述陶瓷粉末在原料中所占的比例优选为35质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。另一方面,从更充分地发挥由激光吸收氧化物带来的上述效果的观点出发,陶瓷粉末的比例优选为99质量%以下,更优选为98.5质量%以下,进一步优选为98.0质量%以下。

[0060] (其他可包含的材料)

[0061] 作为其他可包含的材料,例如可举出粘结剂。作为粘结剂,例如可举出高分子粘结剂。作为高分子粘结剂,可举出溶解或分散于包含水和有机溶剂中的至少一者的介质中的粘结剂。作为高分子粘结剂,具体而言,例如可举出聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、丙烯酸系聚合物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛等。在含有上述高分子粘结剂的情况下,在原料中所占的比例例如可以设为5体积%以下,可以进一步设为3体积%以下,可以更进一步设为1体

积%以下。

[0062] [工序2]物品形成工序

[0063] 在工序2中,使用上述原料形成存在有陶瓷粉末和激光吸收氧化物的物品。

[0064] 本发明的实施方式的物品只要上述激光吸收氧化物存在于物品的至少任一处即可。因此,作为上述激光吸收氧化物的存在形态,可举出激光吸收氧化物存在于表面和物品内部这两者的情况、仅存在于表面的情况、以及不存在于表面而仅存在于物品内部的情况。

[0065] 另外,作为上述物品,可举出由上述原料形成的物品、或者在一部分中包含仅由上述原料构成的区域的物品、或者由上述原料形成且形成于基材上的物品。

[0066] 在本发明的实施方式中,只要使用上述原料形成包含陶瓷粉末和激光吸收氧化物的物品即可,对其具体方法没有限定。作为物品的形成方法,例如可举出下述(工序A)、(工序B)中的任一方法、或这些方法的组合。需要说明的是,在本说明书中,“物品”是指包含上述陶瓷粉末和上述激光吸收氧化物的物品,与在下述(工序B)的中途得到的、将上述陶瓷粉末成形为物品形状而得到的、配置激光吸收氧化物前的“成形品”相区别。

[0067] (工序A)将上述陶瓷粉末和上述激光吸收氧化物混合,成形为物品形状,由此形成物品的方法

[0068] (工序B)将上述陶瓷粉末成形为物品形状从而得到成形品后,在该成形品的表面配置激光吸收氧化物,由此形成物品的方法

[0069] 以下,使用图1A和图1B对(工序A)进行说明,使用图2A和图2B对(工序B)进行说明。

[0070] 首先,在(工序A)中,将陶瓷粉末100与激光吸收氧化物10混合从而得到混合物。混合的方法没有特别限定,例如可举出利用混合机(双锥混合机)等进行扩散混合,以及利用球磨机、喷射磨机等一边粉碎一边进行混合等。

[0071] 在使用多种尺寸的陶瓷粉末作为上述陶瓷粉末100的情况下,也可以在与激光吸收氧化物混合之前将它们事先预混合,得到陶瓷粉末的混合物。

[0072] 使用上述陶瓷粉末与激光吸收氧化物的混合物形成物品。例如如图1A所示,向成形用的模具60投入陶瓷粉末100和激光吸收氧化物10的混合物,将加压夹具61沿箭头F方向加压,进行加压成形。由此,如图1B所示,得到规定形状的物品20。在上述加压成形中,压力可以设为压力10MPa~30MPa。作为其他方法,也可以将上述陶瓷粉末100和激光吸收氧化物10供于注射成形、挤出成形、丝网印刷等从而得到物品。

[0073] 通过(工序A)得到的物品20不一定必须是上述陶瓷粉末和上述激光吸收氧化物均匀地混合、分散而成的物品。作为物品20中的激光吸收氧化物的存在形态,可举出例如与物品20的内部相比表面20A(例如预定激光照射的最外表面)的激光吸收氧化物的浓度更高的形态、例如激光吸收氧化物的浓度从物品20的内部朝向表面20A阶段性地变高的形态等。

[0074] 激光不限于物品表面,也到达物品内部,因此,作为激光吸收氧化物的存在形态,如上所述,除了存在于表面20A和物品内部这两者的情况之外,还可以包括激光吸收氧化物仅存在于表面20A的情况、以及激光吸收氧化物不存在于表面20A而仅存在于物品内部的情况。

[0075] 接着,对(工序B)进行说明。在工序B中,首先将包含陶瓷粉末的原料成形为物品形状从而得到成形品。

[0076] 例如,如图2A所示,向成形用的模具60中投入陶瓷粉末100,将加压夹具61向箭头F

方向加压,进行加压成形(冲压成型)。由此,如图2B所示,得到规定的形状的成形品21。在上述加压成形中,压力可以设为10MPa~30MPa。作为其他方法,也可以将上述陶瓷粉末供于注射成形、挤出成形、丝网印刷等从而得到成形品。

[0077] 在上述陶瓷粉末100使用上述大粒径和小粒径那样的多种尺寸的陶瓷粉末的情况下,也可以将它们事先预混合,将陶瓷粉末的混合物供于加压成形。

[0078] 接下来,在成形品21的表面21a配置激光吸收氧化物层22。由此,得到配置有成形品21和激光吸收氧化物层22的物品23。需要说明的是,在图2中,将激光吸收氧化物作为激光吸收氧化物层22示出,但激光吸收氧化物的配置不限于此。即,作为激光吸收氧化物的配置方法,例如可举出使用仅含有激光吸收氧化物、或者含有激光吸收氧化物和粘结剂的组合物、或者含有激光吸收氧化物和有机溶剂的组合物,利用喷涂等的散布法、丝网印刷等印刷法、刮涂法、旋涂法、帘涂法等涂布法等。如图2C所示,激光吸收氧化物可以形成于成形品21的表面21a的整个面,或者虽然未图示,但也可以仅在表面21a的规定位置局部地形成。例如,激光吸收氧化物也可以是点图案等的配置。

[0079] 上述(工序B)中,在物品表面21a形成包含激光吸收氧化物的组合物的情况下,从提高激光的吸收能力的观点出发,该组合物中所含的激光吸收氧化物的比例优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上。从提高激光的吸收能力的观点出发,配置激光吸收氧化物时的厚度优选为5nm~30 μ m,更优选为100nm~10 μ m。

[0080] 上述物品的形状并不限定于图1、图2所示的形状。即,除了平板状之外,还可以设为曲板状、棒状、筒状、块状、片状、或者它们的组合或它们的变形形状。

[0081] [工序3]烧结工序

[0082] 工序3中,对上述物品的表面照射激光从而形成烧结部。在对(工序A)中形成的物品进行烧结的情况下,以图1C和图1D为例对烧结工序进行说明,在对(工序B)中形成的物品进行烧结的情况下,以图2C和图2D为例对烧结工序进行说明。

[0083] 如图1C或图2C所示,将来自于激光装置30的激光31照射在物品20的表面20A或物品23中的激光吸收氧化物层22的表面22a的规定的部位。通过该激光的照射,物品中的激光吸收氧化物吸收激光的能量而发热。因此,激光吸收氧化物的周围的区域被预热。通过对物品20的部分20P或物品23的部分21P进一步照射激光,温度上升进行。其结果是,认为位于部分20P或部分21P内的陶瓷粉末被烧结,形成烧结部41或44(图1D、图2D)。由此,能够在物品20或23的所期望的部位(部分20P或21P)局部地形成烧结部41或44。需要说明的是,(工序B)的情况下,物品表面的激光吸收氧化物层22的激光照射部分如图2D所示,可以成为激光吸收氧化物通过激光照射发生反应而得到的以白色的氧化物为主体的烧结部45。

[0084] 需要说明的是,在物品20或物品23中,照射位置31E的正下方区域31R的范围外的部分未被烧结,成为非烧结部42或46。非烧结部42或46可以根据需要除去,也可以进一步进行追加的激光照射来烧结非烧结部42或46,从而扩大烧结部41、或44和45。

[0085] 如图1C、图2C所示,激光31可以仅照射到表面20A或表面22a的一部分(规定部位),也可以照射到表面20A或表面22a的整个面。作为向上述表面的整个面照射激光31的方法,有使用光斑直径大的激光31同时进行整个面照射的方法(一齐照射)、以及通过使光斑直径小的激光31的照射位置相对移动而向上述表面的整个面照射的方法(扫描照射)。作为扫描照射,例如可举出在将物品20、23固定的状态下使激光扫描的方法、一边经由光扩散透镜使

激光的光路变化一边进行照射的方法、或者将激光的光路固定而一边使物品20、23移动一边照射激光的方法。

[0086] 使用的激光的种类没有特别限定,从提高激光的吸收能力的观点出发,优选使用激光吸收氧化物的吸收率高的波长区域(500nm~11 μ m)的激光。例如,优选为Nd:YAG激光、Nd:YVO激光、Nd:YLF激光、钛蓝宝石激光、二氧化碳激光中的任一种。

[0087] 激光的照射条件根据烧结用陶瓷的种类、烧结面积、烧结深度等适当选择。从适当地进行烧结的观点出发,激光输出功率优选为50~2000W/cm²,更优选为100~500W/cm²。上述陶瓷粉末为氧化铝时的激光输出功率为100~1000W,优选为200~800W,更优选为250~500W。上述陶瓷粉末为氮化铝时的激光输出功率为50~1000W,优选为50~800W,更优选为100~500W。另外,激光的照射时间优选为1秒钟~60分钟,更优选为5秒钟~30分钟。

[0088] 另外,也可以在照射激光前对物品20、23进行预热。预热温度优选为300℃以上,更优选为400℃以上,预热温度的上限通常为比烧结用陶瓷的熔点低200℃以上的温度。预热例如可以通过红外线灯、卤素灯、电阻加热、高频感应加热、微波加热等来进行。

[0089] 从确保美丽的外观等观点出发,烧结体也可以是使制造中使用的激光吸收氧化物变化为白色的烧结体。激光吸收氧化物(例如黑色的氧化钇)可以通过在含氧气氛下利用激光照射、加热炉等进行的热处理而变化为白色氧化物(例如白色的氧化钇)。

[0090] 工序3中,为了在进行烧结的同时使上述激光吸收氧化物变化为白色,只要在含氧气氛(例如大气气氛)下通过激光照射进行烧结部的形成即可。

[0091] 或者,也可以在工序3中进行烧结后,进一步设置使上述激光吸收氧化物变化为白色的工序。在该情况下,在上述工序3(烧结工序)中,例如在氮、氩、氦等非氧化性气氛下,通过激光照射进行烧结部的形成后,作为进一步追加的工序,可举出在含氧气氛(例如大气气氛)下进行上述烧结部的激光照射。对于使上述激光吸收氧化物变化为白色氧化物时的激光照射的条件而言,气氛以外的条件可以与烧结时的激光照射相同,或者也可以不同。

[0092] 在工序3中的烧结工序中,也可以在多个条件下进行激光照射。例如,可举出在厌氧气氛下进行激光照射后,在大气气氛下进行激光照射等。

[0093] 上述物品可以设置在基材上。例如,以图3为例对在上述工序A中在基材上形成物品的情况进行说明。首先,在基材24上将陶瓷粉末100与激光吸收氧化物10的混合物成形,如图3A所示,在基材24上制作物品20。

[0094] 基材24优选由选自金属、合金和陶瓷中的至少1种构成。作为在基材24上形成物品20的方法,可以通过喷镀法、电子束物理蒸镀法、激光化学蒸镀法、冷喷涂法、涂布包含烧结用陶瓷粒子、分散介质和根据需要使用的高分子粘结剂的浆料后进行干燥、进而进行脱脂的方法等以往公知的方法来形成。对于基材24和物品20而言,可以接合,也可以不接合而将物品20载置于基材24上。

[0095] 接下来,如图3B所示,对物品20的表面20A照射激光,如图3C所示,在物品20中形成烧结部41。由此,在基材24上形成包含烧结部41和非烧结部42的烧结体40。

[0096] (烧结体)

[0097] 如上所述,本发明的实施方式的烧结体除了包括整体被烧结的情况以外,还包括期望的部分为烧结部、即烧结部为一部分且剩余部分为非烧结部的情况。烧结体优选仅由烧结部构成。

[0098] 本发明的实施方式的烧结体中,陶瓷占50质量%以上。作为上述陶瓷,优选包含选自氧化铝、氮化铝和氮氧化铝中的至少1种。更优选上述陶瓷为氧化铝、氮化铝、氮氧化铝中的任一种。

[0099] 通过本发明的方法得到的烧结体在烧结部中可以存在激光吸收氧化物或通过该激光吸收氧化物的氧化而得到的白色氧化物。作为其存在形态,例如可以以上述氧化物与上述陶瓷的复合氧化物、固溶体、共晶体等的形式存在。上述烧结部可以具有球状、椭球体状或多边形状的结构,例如结晶的粒径可以在 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,更优选在 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的范围内。

[0100] 在通过上述(工序B)得到的烧结部45中,激光吸收氧化物层22变化为白色氧化物层,并且在白色氧化物层与烧结部44的界面可以存在白色氧化物与陶瓷的复合氧化物、固溶体、共晶体等。

[0101] 例如,在使用氮化铝作为陶瓷并且使用黑色的氧化钇作为激光吸收氧化物从而得到烧结体的情况下,在烧结部中,能够得到氮化铝、氧化铝、黑色的氧化钇和通过黑色的氧化钇的氧化而得到的白色的氧化钇的复合氧化物或共晶体。

[0102] 作为本发明的实施方式的烧结体的一个方式,可举出致密体,例如空隙率为10%以下的致密体。另外,作为本发明的实施方式的烧结体的其他方式,可举出多孔体,例如空隙率超过10%且为80%以下的多孔体。

[0103] 作为上述致密体,可举出使用氮化铝和作为激光吸收氧化物的黑色的氧化钇从而得到的烧结体。例如可举出后述的实施例所示的实施例2的烧结体。另外,作为上述多孔体,可举出使用氧化铝和作为激光吸收氧化物的黑色的氧化钇从而得到的烧结体。例如可举出后述的实施例所示的实施例1的烧结体。

[0104] 实施例

[0105] 以下,列举实施例更具体地说明本发明的实施方式。本发明不受以下的实施例限制,在能够符合上述和后述的主旨的范围内,也可以适当加以变更来实施,这些均包含在本发明的技术范围内。

[0106] [实施例1]

[0107] (黑色氧化钇粉末的准备)

[0108] 将白色氧化钇(粒径 $1\mu\text{m}$)装填到粒料成形用的模具(内径10mm的圆筒形)中,用单轴加压机以10MPa加压30秒,得到白色氧化钇的粒料。对白色氧化钇的粒料的表面进行约1秒的日本船舶工具有限公司制的气溶胶干性石墨被膜形成润滑剂“DGF spray”(商品名)的喷涂。然后,将其放置30秒钟,得到具备厚度为约 $5\mu\text{m}$ 的含碳粉末的层的层叠体试样。对层叠体试样的表面照射波长1064nm、输出功率300W的激光1分钟,由此得到黑色氧化钇烧结体(BET $3.8\text{m}^2/\text{g}$)。通过对所得到的黑色氧化钇烧结体进行干式球磨机粉碎,从而得到黑色氧化钇粉末(BET $33.0\text{m}^2/\text{g}$)。

[0109] 接下来,在某个激光波长下,进行用于求出上述黑色氧化钇粉末的吸收率比陶瓷粉末的吸收率高到何种程度的测定。详细而言,基于通过下述所示的方法测定的波长400nm~1500nm的范围的紫外可见吸光分光光谱,分别求出某激光波长处的陶瓷粉末的吸收率和黑色氧化钇粉末的吸收率。作为上述陶瓷粉末,使用氧化铝或氮化铝的粉末。

[0110] (紫外可见吸光分光光谱的测定方法)

[0111] 通过冲压成型将粉体试样成形为2mm左右的厚度的粒料后,使用紫外可见吸光分光装置测定透射光谱和反射光谱,求出透射率(T%)和反射率(R%),按照下式得到吸收率(A%)。

[0112] $A(\%) = 100(\%) - T(\%) - R(\%)$

[0113] 将通过上述测定得到的结果示于图4。图4中还一并示出白色氧化钇的吸收率以供参考。如图4所示,根据(各波长处的上述黑色氧化钇粉末的吸收率)-(各波长处的陶瓷粉末的吸收率)求出的吸收率之差在400nm~1500nm的范围的任一波长下,此外,在陶瓷粉末为氧化铝和氮化铝的任一情况下,均为5%以上。特别是,在使用氮化铝的粉末作为陶瓷粉末的情况下,在上述任一波长处,上述吸收率之差均为10%以上,特别是如果波长为600nm以上,则上述吸收率之差为20%以上。另外,在使用氧化铝的粉末作为陶瓷粉末的情况下,在上述任一波长下,上述吸收率之差为70%以上,黑色氧化钇与陶瓷粉末相比显示出充分高的吸收率。

[0114] (物品的形成)

[0115] 将作为陶瓷粉末的氧化铝粉末(粒径0.15 μm)与上述黑色氧化钇粉末以表1所示的比例一边用湿式球磨机粉碎一边使之均匀地分散混合,进一步使之干燥从而得到混合粉末试样。将所得到的混合粉末试样装填到粒料成形用的模具(内径10mm的圆筒形)中,用单轴压机以10MPa加压30秒,得到作为物品的烧结用粒料。

[0116] (利用激光照射的烧结)

[0117] 对烧结用粒料的表面照射30秒波长1064nm、输出功率300W的激光。激光照射时的气氛设为大气。此时,将光束直径设为10mm,调节激光的位置以使其能够对烧结用粒料(直径10mm)的整体进行激光烧结。由此,烧结用粒料的整体被烧结,得到不包含非烧结部(即,整体由烧结部构成)的烧结体试样。

[0118] [实施例2]

[0119] 将上述实施例1中的氧化铝粉末变更为氮化铝粉末(粒径0.10 μm),并且将激光输出功率变更为250W,除此以外,与上述实施例1同样地得到烧结体试样。

[0120] [实施例3]

[0121] 将上述实施例1中的激光输出功率变更为400W,除此以外,与上述实施例1同样地得到烧结体试样。

[0122] [实施例4]

[0123] 将上述实施例2中的激光输出功率变更为150W,除此以外,与上述实施例2同样地得到烧结体试样。

[0124] [实施例5]

[0125] 将上述实施例1中的激光输出功率变更为200W,除此以外,与上述实施例1同样地得到烧结体试样。

[0126] [比较例1]

[0127] 将上述实施例1中的黑色氧化钇粉末变更为白色氧化钇粉末(粒径1 μm),除此以外,与上述实施例1同样地得到烧结体试样。

[0128] [比较例2]

[0129] 将上述实施例2中的黑色氧化钇粉末变更为白色氧化钇粉末(粒径1 μm),除此以

外,与上述实施例2同样地得到烧结体试样。

[0130] (烧结性和烧结体的形状的评价)

[0131] 烧结性根据扫描电子显微镜照片判断。详细而言,拍摄5000倍以上的扫描电子显微镜照片,根据该照片,将在整个拍摄区域观察到粒子彼此的连结的情况、或者观察到粒子彼此的连结进一步进行而无法判别粒子的程度的致密的微细组织的情况评价为“良”,评价为○,将在拍摄区域的一部分观察到粒子彼此的连结的情况评价为“可”,评价为△,将未观察到粒子彼此的连结的情况评价为“不可”,评价为×。然后,将评价结果为△或○的情况判断为“烧结性高”。

[0132] 【表1】

	烧结用陶瓷		激光吸收氧化物		激光烧结		烧结性	烧结体形状
	种类	比例 (wt%)	种类	比例 (wt%)	激光输出功率 (W)	激光照射时间 (sec)		
[0133] 实施例1	氧化铝	97	黑色氧化钨	3	300	30	○	多孔体
实施例2	氮化铝	97	黑色氧化钨	3	250	30	○	致密体
实施例3	氧化铝	97	黑色氧化钨	3	400	30	○	多孔体
实施例4	氮化铝	97	黑色氧化钨	3	150	30	○	多孔体
实施例5	氧化铝	97	黑色氧化钨	3	200	30	△	多孔体
比较例1	氧化铝	97	白色氧化钨	3	300	30	×	多孔体
比较例2	氮化铝	97	白色氧化钨	3	250	30	×	多孔体

[0134] 将实施例1的烧结体的扫描电子显微镜照片示于图5。将实施例2的烧结体的扫描电子显微镜照片示于图6。另外,将图6中的虚线部分放大后的扫描电子显微镜照片示于图7。此外,将比较例1的烧结体的扫描电子显微镜照片示于图8A和图8B。图8B是将图8A的扫描电子显微镜照片的一部分放大后的扫描电子显微镜照片。

[0135] 根据表1的结果和图5~图8A和图8B的扫描电子显微镜照片可知,在比较例中,陶瓷未烧结,以粒子状的状态残留,与此相对,如本发明的实施方式那样,在对包含激光吸收氧化物和陶瓷的物品照射激光的情况下,陶瓷被充分烧结,能够在短时间内制造烧结体。

[0136] 本申请伴随以作为日本国专利申请的日本特愿2020-030911号为基础申请的优先权主张。日本特愿2020-030911号通过参照而引入到本说明书中。

[0137] 附图标记说明

[0138] 10:激光吸收氧化物

[0139] 100:陶瓷粉末

[0140] 20、23:物品

[0141] 20A:物品的表面

[0142] 20P、21P:存在于激光照射位置的正下方区域内的部分

[0143] 21:成形品

[0144] 21a:成形品的表面

[0145] 22:激光吸收氧化物层

[0146] 22a:激光吸收氧化物层的表面

[0147] 24:基材

[0148] 30:激光照射机构

[0149] 31:激光

- [0150] 31E:激光照射位置
- [0151] 31R:激光照射位置的正下方区域
- [0152] 40、43:烧结体
- [0153] 41、44、45:烧结部
- [0154] 42、46:非烧结部
- [0155] 60:模具
- [0156] 61:加压夹具

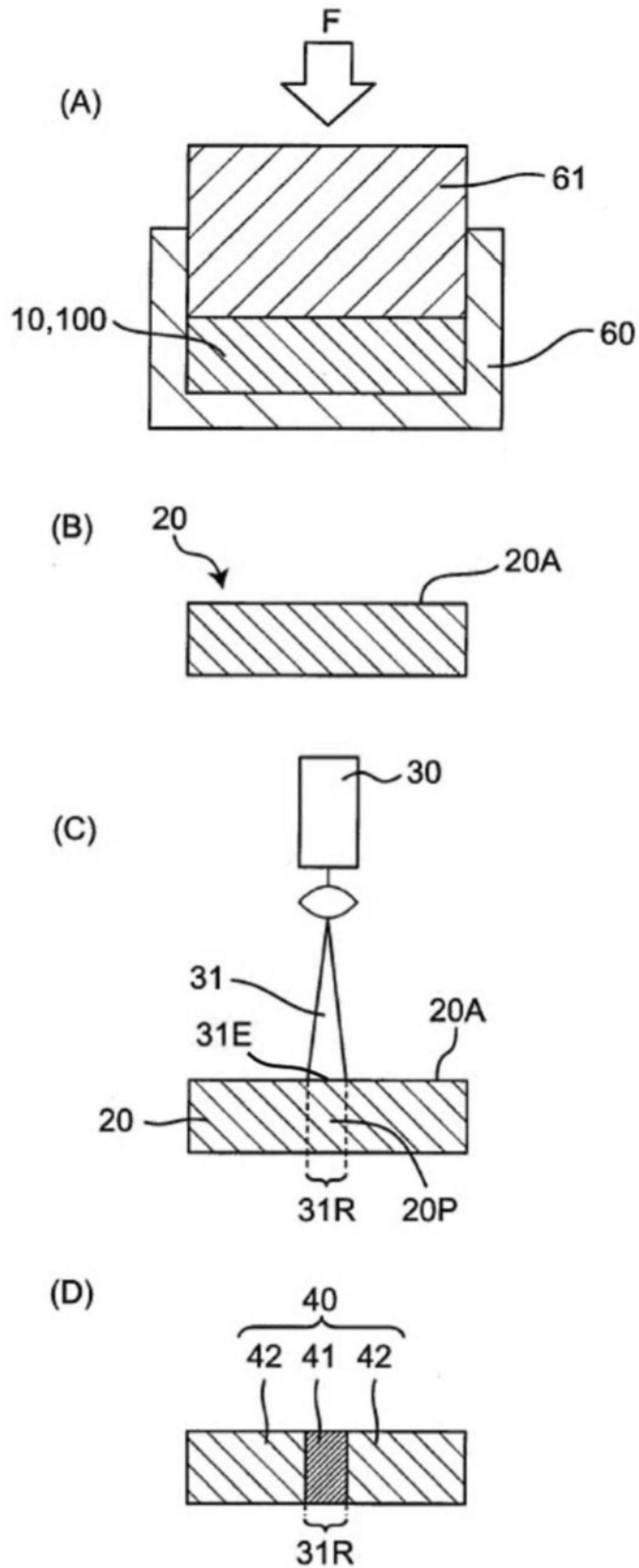


图1

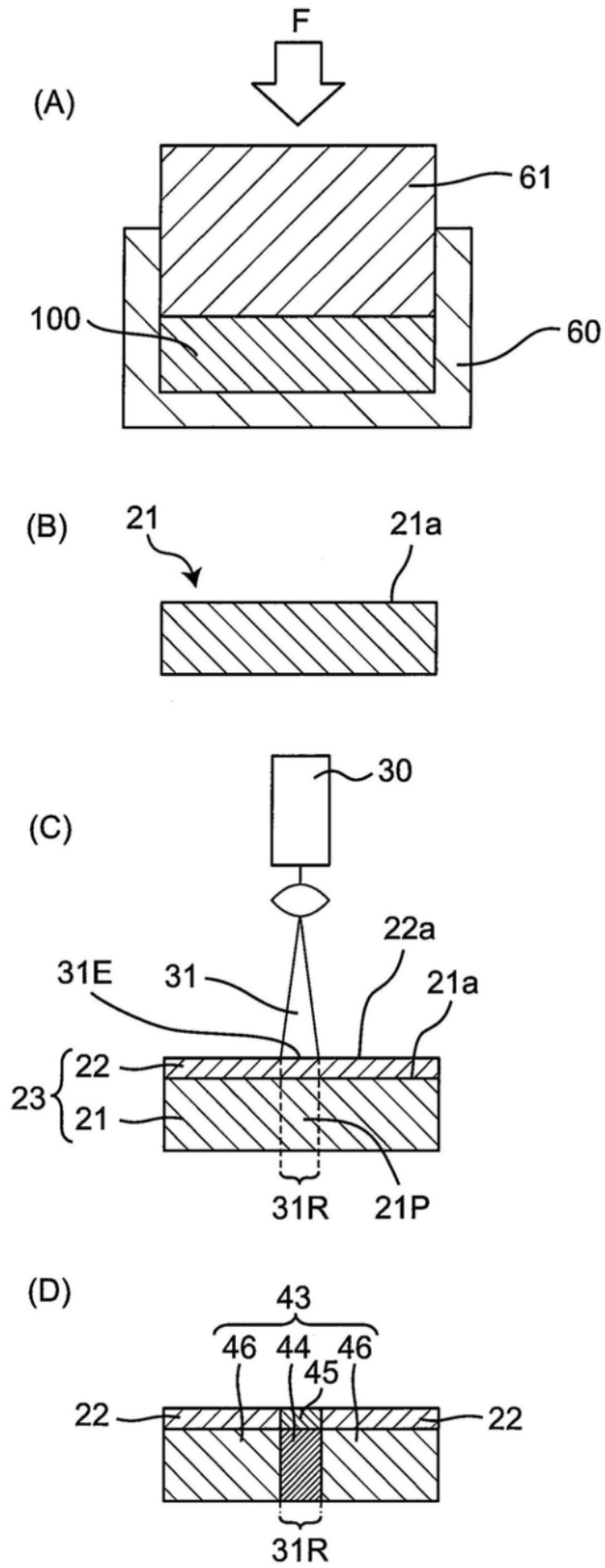


图2

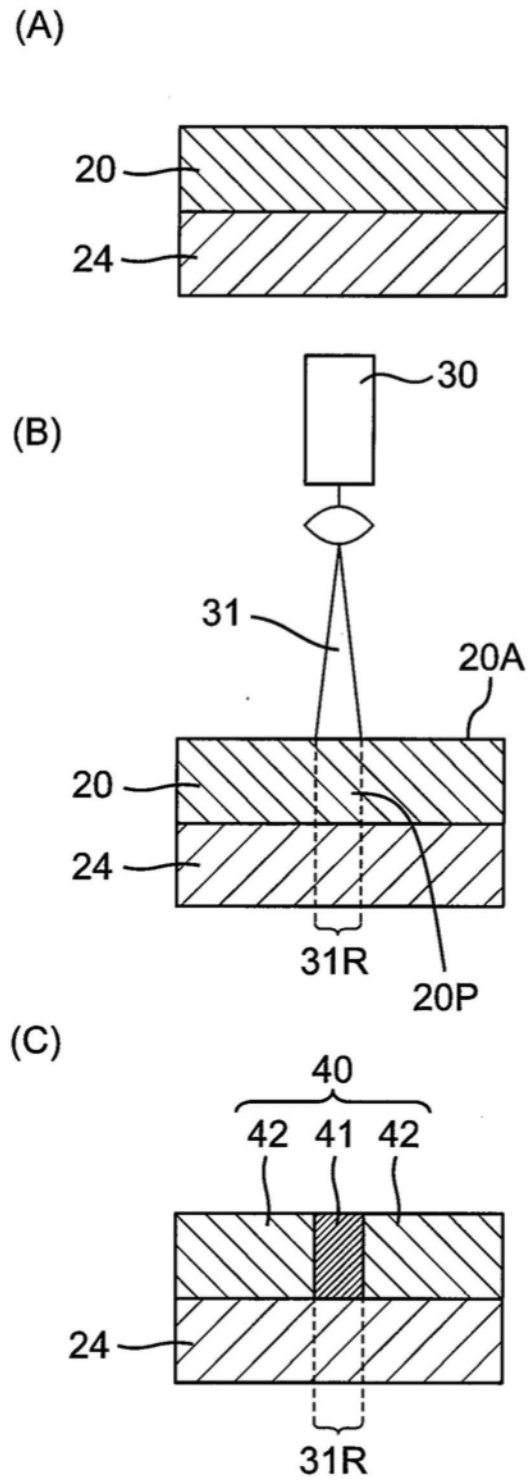


图3

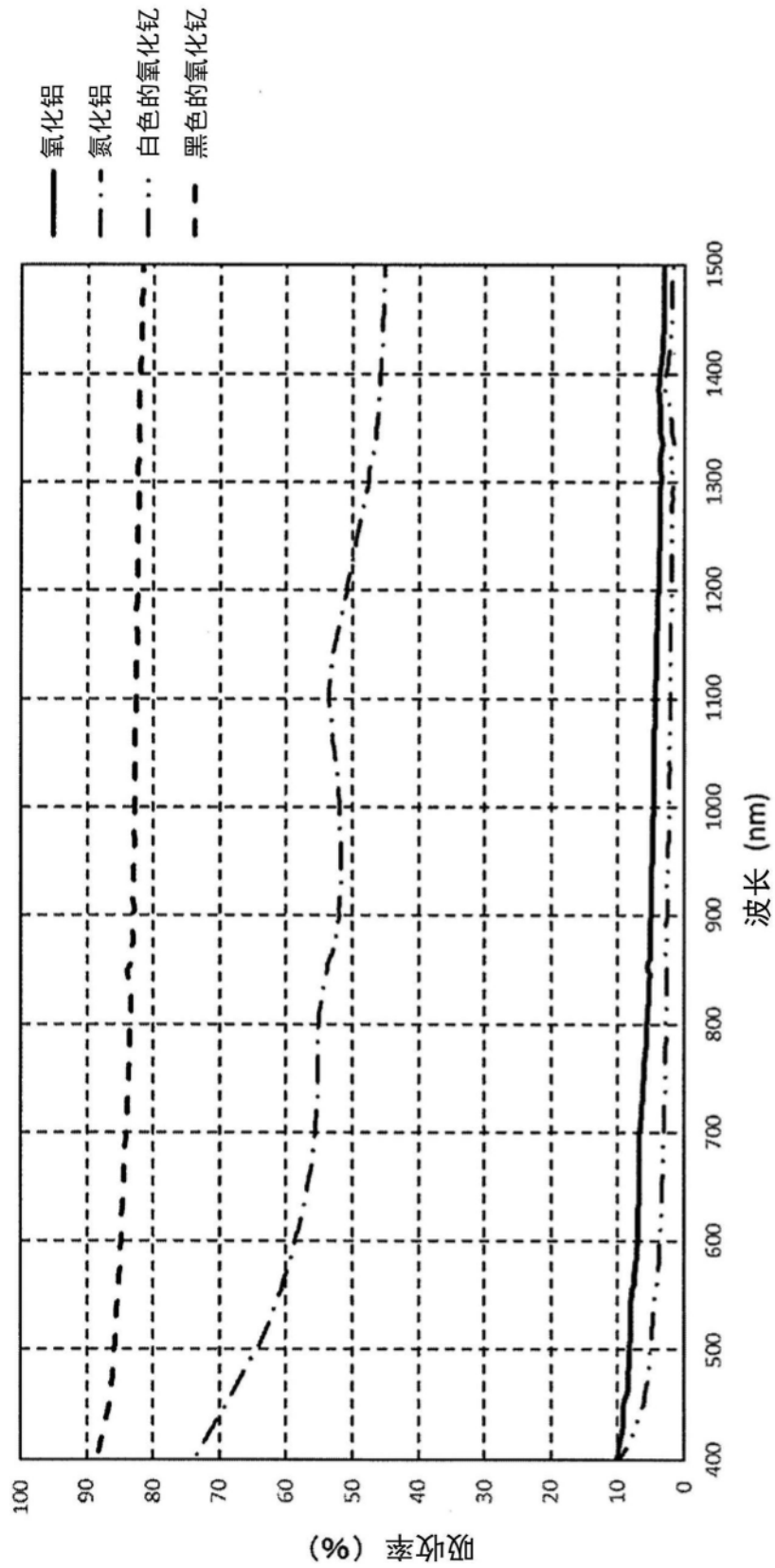


图4

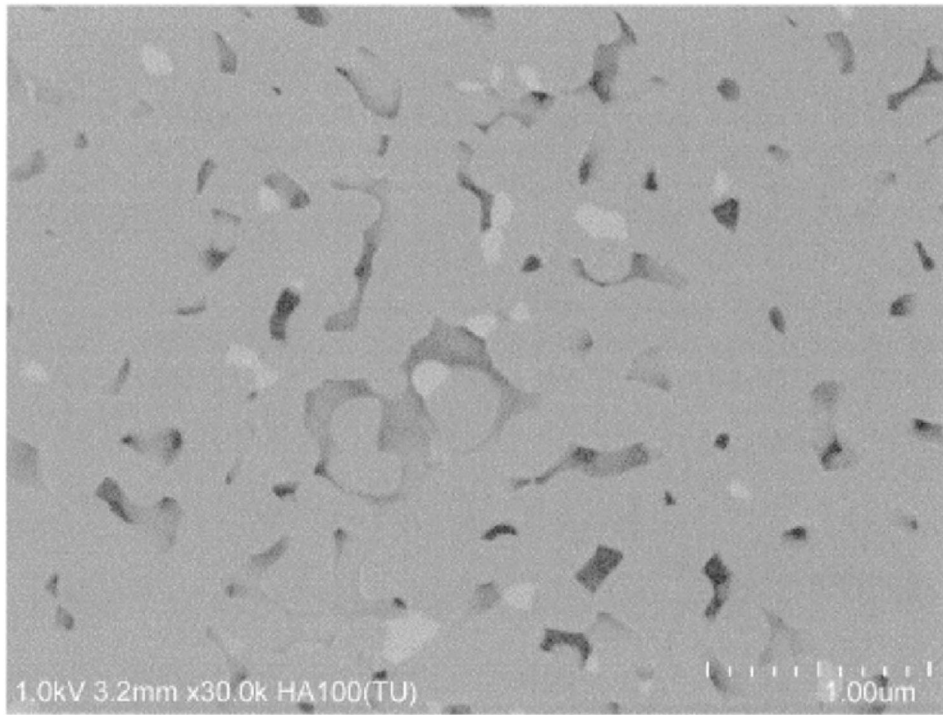


图5

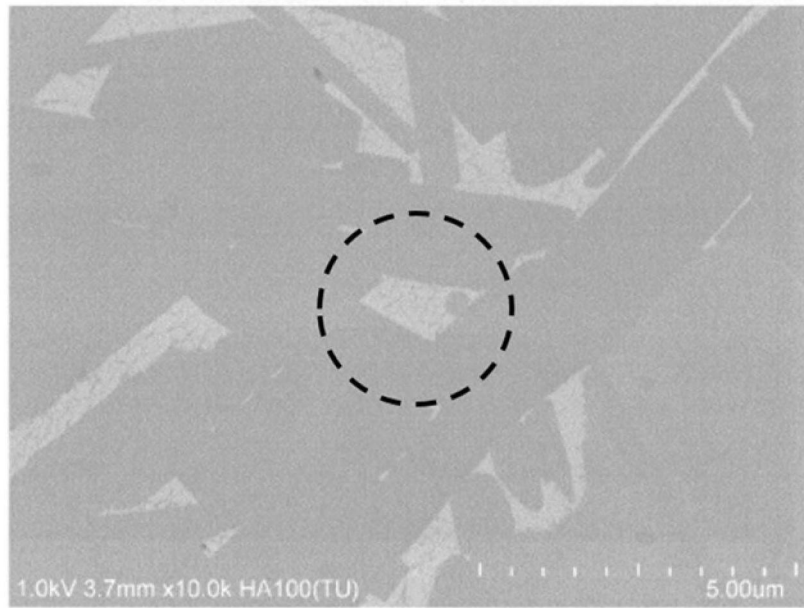


图6

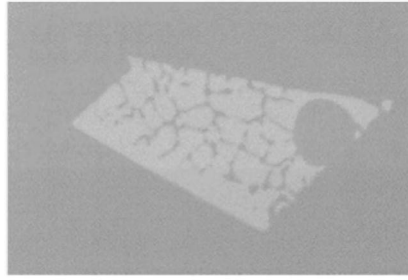


图7

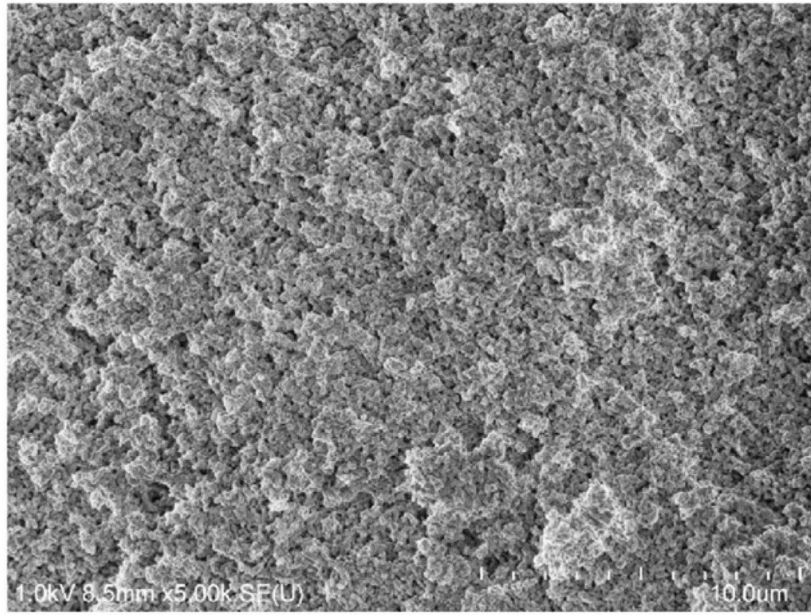


图8A

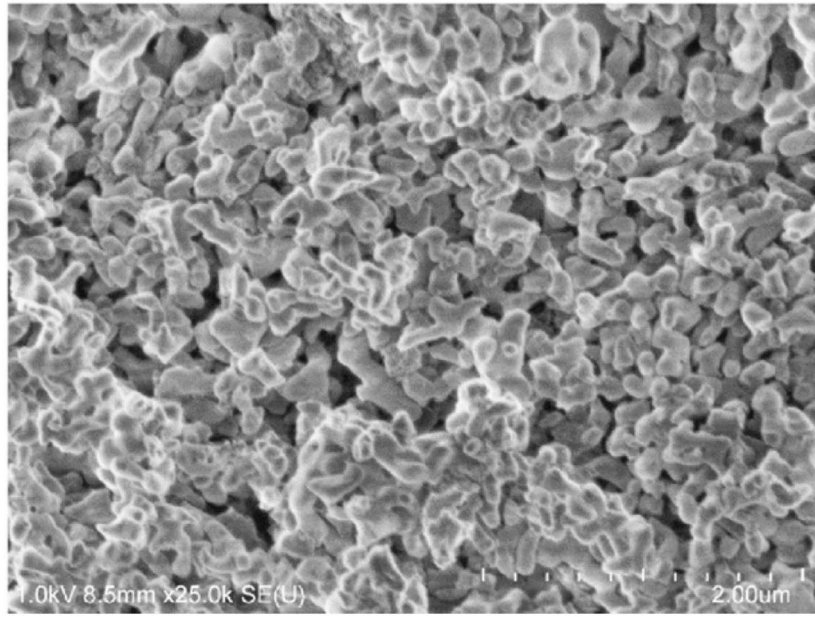


图8B