



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108602090 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201680076521.2

罗伯特·托雷斯

(22)申请日 2016.12.23

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

(30)优先权数据

代理人 王永伟 闫茂娟

62/271,901 2015.12.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.06.27

B05D 3/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B23K 26/322(2006.01)

PCT/US2016/068490 2016.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/117041 EN 2017.07.06

(71)申请人 曼瑟森三汽油公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 清水秀治 马克·W·瑞农

丹尼尔·J·丹贝尔 尧军平

赖瑞·瓦格 盖里·卫斯

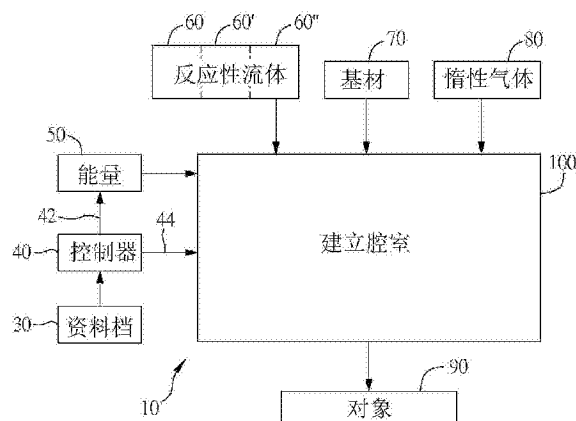
权利要求书3页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

反应性流体在加法制造中的使用和其制成的产品

(57)摘要

本发明一般涉及适用于执行加法制造程序的方法和装置及其所产生的产品,并且特别地,涉及使用能量束以选择性地熔融基材以产生对象的加法制造程序。更特别地,本发明涉及使用反应性流体的方法和系统,以在加法制造程序之前、期间和/或之后而主动操作基材的表面化学性。



1. 一种在建立平台上制造对象的加法制造方法,其包含:

将至少一种反应性流体和至少一种基材引入建立腔室,所述建立腔室具有建立平台,所述基材具有可通过所述反应性流体而被调整至所需化学性的表面;

应用第一数量的所述至少一种基材至所述建立平台上并且应用能量至所述第一数量的所述至少一种基材以将所述第数量的所述基材熔融成第一层或基板;

通过应用能量至沉积在所述基板上的至少第二数量的基材而将所述第二数量的所述基材熔融至所述基板,以形成至少另一层于所述基板上;以及

继续形成各层基材于所述基板上直到完成所述对象的制造。

2. 如权利要求1所述的加法制造方法,进一步包含步骤:

引入具有不与所述反应性流体反应的表面的至少一种基材于具有所述建立平台的所述建立腔室内。

3. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种不反应基材选自自由固体和流体组成的群组。

4. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中在被引入所述建立腔室内之前,所述至少一种基材的所述表面通过用至少一种反应性流体接触所述基材而被调整。

5. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中在应用能量至所述被调整基材之前,所述基材的所述表面通过用至少一种反应性流体接触所述基材而在所述建立腔室内被调整。

6. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材的所述表面通过用所述至少一种反应性流体接触所述至少一种基材并通过应用能量至所述至少一种基材而在所述建立腔室内被调整,其中形成至少一种被调整基材。

7. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中在沉积所述第二数量的所述至少一种基材于所述基板上之前,所述基板的所述表面通过用至少一种反应性流体接触所述基板而在所述建立腔室内被调整。

8. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材的所述被调整表面减少所述第一层和至少另一层的至少一种微结构缺点,并且所述至少一种微结构缺点选自自由杂质、微裂缝和多孔性所组成的群组。

9. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材的所述被调整表面导致所述基材的相位、结晶结构和冶金结构的改良。

10. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材的所述被调整表面导致所述制造对象的磁性的调整。

11. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材的所述被调整表面导致所述制造对象的残余应力性质的调整。

12. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材选自自由粉末材料、电浆、柱体、线或流体所组成的群组。

13. 如权利要求12所述的加法制造方法,其中所述粉末材料为金属粉末材料。

14. 如权利要求13所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材为金属玻璃材料或非结晶金属化合物材料。

15. 如权利要求13所述的加法制造方法,其中所述金属粉末材料为易于氧化的金属材料,所述氧化由于空气和/或氧气与所述表面反应而造成。

16. 如权利要求13所述的加法制造方法,其中所述金属粉末材料为易于吸收湿气的金属材料。

17. 如权利要求15所述的加法制造方法,其中所述至少一种基材选自由铝、镍、铁、钛、铜、耐火金属、和其合金所组成的群组。

18. 一种通过如权利要求1所述的加法制造方法所制成的实质上不具裂缝的金属物品。

19. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述至少一种反应性流体选自由气体、电浆、超临界流体和其组合所组成的群组。

20. 如权利要求19所述的加法制造方法,其中所述至少一种反应性流体选自由还原剂、碳化剂(carbonizing agents)、氧化剂、氮化剂、硼化剂、硫化剂、磷化剂、硅烷化剂、硒化剂、钨化剂、碳化剂(carbiding agents)和其组合所组成的群组。

21. 如权利要求1所述的加法制造方法,进一步包含步骤:

用激光切割所制造对象以形成新表面,再使所述新表面曝露于所述至少一种反应性流体。

22. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中所述被应用的能量为电子束处理。

23. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中可以调整至所需化学性的所述表面通过所述第一反应性流体而被化学性调整。

24. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中可以调整至所需化学性的所述表面通过所述第一反应性流体而被涂布。

25. 如权利要求1所述的加法制造方法,其中可以调整至所需化学性的所述表面通过吸收所述第一反应性流体而产生。

26. 一种在建立平台上制造对象的加法制造方法,其包含:

将具有被调整表面的粉末材料引入具有建立平台的建立腔室内,其中所述粉末材料表面被调整而具有所需化学性;

应用第一数量的所述被调整粉末材料至所述建立平台上并且应用能量至所述第一数量的所述被调整粉末以将所述被调整粉末材料的复数粒子熔融成第一层或基板;

通过应用能量至沉积在所述基板上的至少第二数量的被调整粉末材料而将所述第二数量的被调整粉末材料的粒子熔融至所述基板,以形成至少另一层于所述基板上;以及

继续形成被调整基材的各层于所述基板上直到完成所述对象的制造。

27. 如权利要求26所述的加法制造方法,其中在被引入所述建立腔室内之前,所述被调整粉末材料的所述表面通过接触具有当曝露于所述至少一种反应性流体时可调整至所需化学性的表面的基材粉末材料而被调整。

28. 如权利要求26所述的加法制造方法,其中所述粉末材料的所述被调整表面减少所述第一层和至少另一层的至少一种微结构缺点,并且所述至少一种微结构缺点选自由杂质、微裂缝和多孔性所组成的群组。

29. 如权利要求26所述的加法制造方法,其中所述粉末材料的所述被调整表面导致所述基材的相位、结晶结构和冶金结构的改良。

30. 如权利要求26所述的加法制造方法,其中所述粉末材料的所述被调整表面导致所述制造对象的磁性的调整。

31. 如权利要求26所述的加法制造方法,其中所述粉末材料的所述被调整表面导致所

述制造对象的残余应力性质的调整。

32. 一种在建立平台上制造对象的加法制造方法,其包含:

将至少一种反应性流体和至少一种基材引入具有建立平台的建立腔室,所述基材可通过所述反应性流体而被调整至所需化学性;

应用第一数量的所述至少一种基材至所述建立平台上并且应用能量至所述第一数量的所述至少一种基材以将所述第一数量的所述基材熔融并调整成被调整第一层或被调整基板。

33. 如权利要求32所述的加法制造方法,其中所述被应用能量为热扩散。

34. 一种用于加法制造程序的具有特定表面化学性的金属基材,包含:

容器,具有与所述金属基材接触的至少一种反应性流体。

反应性流体在加法制造中的使用和其制成的产品

[0001] 【交叉引用其他申请】

[0002] 本发明主张在2015年12月28日申请的美国临时申请案No.62/271,901的优先权，其公开内容通过引用全部并入本文。

【技术领域】

[0003] 本发明一般涉及执行加法制造 (additive manufacturing, AM) 程序的方法和装置及其所产生的产品，并且特别涉及使用能量束以选择性地熔化材料以产生对象的加法制造程序。更特别地，本发明涉及方法和系统，其使用反应性流体以在所述加法制造程序之前和/或期间而主动操作材料的表面。

【先前技术】

[0005] 加法制造程序 (或称积层制造)，亦称为三维打印，为一种已被建立但仍在成熟中的技术。在其广泛定义中，加法制造程序关涉三维对象的制造，其经由连续层材料的沉积以作成净形 (net shape) 或近净形 (near net shape, NNS)。加法制造涵盖已知多种名称的多种制造和原型技术，包含自由成形制造 (freeform fabrication)、3D打印、快速原型/模具 (rapid prototyping/tooling) 等等。加法制造技术可从多样化材料制造复杂构件。

[0006] 当大量的加法制造程序现在是可用的情况下，一种特别的加法制造程序使用能量束 (例如电子束或电磁辐射例如激光束)，以烧结或熔化材料 (例如粉末、柱体、线或流体，以创造固体三维对象，其中粉末材料的粒子连结在一起。最常被使用在粉末材料的方法为电子束熔化 (electron-beam melting, EBM)、选择性激光熔化 (selective laser melting, SLM) 或直接金属激光烧结 (direct metal laser sintering, DMLS)、选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS)、熔融沉积成型 (fused deposition modeling, FDM)、熔丝制造 (fused filament fabrication, FFF)、或粉末层喷头3D打印 (powder bed and inkjet head 3D printing, 3DP)，这些粉末层程序在此统称为激光粉末沉积或激光加法制造 (laser additive manufacturing (LAM))。选择性激光烧结为显著的加法制造程序并可通过使用激光束来烧结或熔化细小粉末而达到功能原型和模具的快速制造。更精确的说，烧结需要在低于粉末材料的熔点的温度熔融 (附聚 (agglomerating)) 粉末的粒子，但熔化需要完全熔化粉末的粒子以形成固体同质块 (solid homogeneous mass)。关于激光烧结或激光熔化的具体程序包含热转移至粉末材料以及之后的烧结或熔化所述粉末材料。虽然激光烧结和熔化程序可被应用于广泛的粉末材料，但尚未完整了解生产程序的科学和技术方面，例如烧结或熔化速率以及处理参数在层制造过程期间对微结构进展的影响。此制造方法伴随多种热、质量和动量转移的模式以及发生在粉末表面上且使处理更复杂的化学反应。

[0007] 虽然多种激光加法制造形式为制造和修复复杂对象带来高潜力，但它们受限于存在于粉末材料使用的某些缺点。其中一个缺点涉及粉末材料表面与空气中的组分如氧气和氮气的间的反应性。当粉末材料包含反应性金属如铁、铝和钛时，这些金属粒子的表面会与气体反应而在最后产品中形成微结构缺点 (例如空隙、杂质或内含物)。这样的缺点会导致

灾难性的失败。所述杂质包含金属氧化物以及金属氮化物,并且这些缺点,无论是杂质、空隙或内含物,其比例会随着粉末材料的表面面积增加而增加。

[0008] 在过去,粉末材料已经被形成于低含氧环境以减少不必要的化学反应;然而,在惰性气体环境中的低含氧粉末材料的操作,从粉末生产到在加法制造程序中实际的使用,使粉末生产、粉末尺寸的分类、传送和安全性需求的成本增加,这是由于低含氧金属粉末的高爆炸特性使然。不幸地,氧化物或其他杂质在未被如此处理的粉末材料表面上的存在妨碍了用于制造金属产品的粉末的附着,藉此使制成产品的机械特性下降。在程序中温度梯度所导致的具有较多/较大细孔与无序的粒排列的粒结构(grain structure)亦造成制成产品中的残余应力。

[0009] 粉末材料亦容易吸收湿气,湿气在金属粉末的例子中导致金属氧化物的形成,亦容易导致不需要的多孔性在利用激光粉末沉积而形成的金属物件中。对高强度的钢而言,湿气亦为氢的来源,其形成在粉末表面上和制成产品内而导致后来的裂缝或氢脆化(hydrogen embrittlement)。

[0010] 为进一步缓和空气与湿气在粉末材料上的有害的影响,由激光粉末沉积所产生的熔化池常通过应用惰性气体如氩气和氦气而被防护。然而,这样的防护不能移除已存在的氧化物,其容易在制造、储存与操作的期间形成于材料粉末的外面。结果,这些被氧化物包覆的金属填充料必需常在熔化程序期间进行还原以避免多孔性与其他在生成金属沉积中的缺点。后沉积处理例如热等静压(hot isostatic pressing,HIP)亦常被使用来萎缩细孔(空隙)、内含物和裂缝,以改善激光沉积金属的性质。为避免湿气吸收,亦常将金属粉末填充料储存在预先加热的料斗。这样的保护和后处理方法对于包含高度反应性金属(例如超合金)的金属粉末以及具有高表面面积的细小粉末是相当重要的。

[0011] 另一方面,减轻空气的有害影响的其他技术通过使用助熔剂与粉末材料而尝试防护由激光粉末沉积所产生的熔化池以去除杂质。请参照美国专利申请案US 2013/0136868。助熔剂避免制成产品与空气中的气体反应,例如是屏蔽气体或上面讨论过的气体混合物;然而,助熔剂为固体材料且有时会被加入至制成的材料中。

[0012] 预先处理使用于一些加法制造程序中的原生粉末材料是常常必需的。预先处理可包含涂布、除气以及加热粉末。除气可用来去除粉末粒子的水汽。当曝露在环境中时,粉末表面可在制造过程中非常快速的被氧化。水汽可被吸收于气化物内,其可产生空隙于用加法制造程序所形成的材料中。去除所制造材料的水分的方法可造成氢气的形成,其会使最终材料更脆。前面去除粉末的水汽的方法包含多种除气方法。举例来说,中国专利CN105593185A描述通过使用氢大气而产生低含氧金属钛粉末的一种方法及氢脆化。然而,避免与氧进行反应导致安全运送/操作的复杂性,这是因为低含氧金属粉末具高爆炸性。

[0013] 此外,传统方法在利用金属氧化物糊料进行制造之后,在足以进行还原反应的高温下使用氢气以还原大量金属氧化物,请参照美国专利申请案US 2013/0136868,其亦被找到不足之处,即由于气体难以侵入和扩散,在制成产品内还原氧化物是困难的。气体的高温热处理可造成不需要的粉末烧结。

[0014] 有鉴于上述,可以了解到关于激光加法制造的一些问题、缺点或不利条件,并且需要改良的方法和设备来生产近净形对象以终结误差、和/或具有高质量表面加工、和/或可减少或消除在完成品中的裂缝、内含物与在沉积层之间的细孔。据此,一种激光加法制造的

系统是需要,其可在加法制造程序之前和/或期间通过引入至少一种反应性流体或流体混合物而达到材料的表面的主动操作,反应性流体或流体混合物与基材的表面反应,例如但不限于粉末、电浆、柱体、线或流体,其被沉积以致被沉积的基材的不同部分可被作成具有不同基材性质。通过控制/改良/调整基材的表面,制成对象的机械和/或化学性质可通过基材的表面性质的操作而被强化。

【发明内容】

[0015] 本发明提供一种方法和装置,其适用于加法制造技术,其中反应性流体接触基材,例如但不限于粉末、电浆、柱体、线或流体,其中所述反应性流体在施加能量束之前、期间或之后来调整基材的表面以达到所需的化学性质,所述能量束用来选择性地烧结(熔融(fuse))或熔化(melt)所述基材以产生3D对象。

[0016] 依据本发明的第一方面,基材的表面的化学组成在加法制造程序之前、期间和/或之后,通过引入可与基材的表面进行化学反应的至少一种反应性流体或流体混合物而被控制/被改良/被调整。可将包含有气体混合物的流体取代纯净化气体(例如氦、氩或氮气)或在纯净化气体之外使用于腔室本身内,以及金属粉末传送线、金属粉末传送容器内、或使用过的金属粉末接收器内,而气体混合物含氢、一氧化碳或其他可化学还原表面氧化物和/或清洁或去除在如固体粉末的材料表面上的杂质的气体成分。

[0017] 本发明包含通过一种气体或包含气体混合物的多种气体所进行的材料的处理,可用以将例如为使用过的金属粉末回收再利用,使得粉末成本下降。同时,具有较高热传导性的所述气体(例如氦)可被使用作为净化气体或平衡气体,其有效减少温度梯度所导致的残余应力。

[0018] 本发明可进一步使用包含气体混合物的气体以去除在基材或制成产品中的氢和/或有意地氧化基材的表面。如前所述的,在基材表面上和在制成产品内的氢已知会造成氢脆化。依据本发明,包含具有CO、CO₂和/或碳氟化合物的气体混合物的气体被使用来去除氢以增强制成产品的机械强度。

[0019] 本发明进一步考虑包含气体混合物的气体的使用以形成氮化物、碳化物、硼化物、磷化物、硅化物或其他化学层于基材的表面上,例如但不限于金属粉末,以增强制成产品的耐磨损性或耐腐蚀性。

[0020] 这些气体的任何组合可被使用以同时形成二元、三元或更高阶化合物,例如氮化物和硼化物。

[0021] 本发明进一步考虑到包含其混合物的气体/流体可被使用以在加法制造之前、期间和/或之后来改变基材的合金组成。包含挥发有机金属成分的气体/流体可被用于通过化学气相沉积、原子层沉积或其他程序而将金属引入或沉积于粉末的表面上,就如其被使用在3D打印程序中。

[0022] 本发明进一步考虑到包含其混合物的反应性流体的使用理想地合适于与独立激光切割程序一并使用或是与激光切割程序结合加法制造程序一并使用。在此例子中,本发明考虑到制成对象可经由激光的使用而进一步被塑形,所述激光通过熔化、燃烧或汽化基材而进行切割。在所述切割之后和/或期间,所述制成对象的表面可被曝露于反应性流体和/或其混合物,使得制成对象的整个表面具有同样所需的化学性。

[0023] 本发明的技术功效为改善由激光加法制造所制成的金属产品的机械性质(例如具有更高的耐磨损性、更高的耐腐蚀性、更高的机械强度以及较低的残余应力)的能力。在不希望受限于任何特定的理论之下,相信制成产品的机械和/或化学性质依赖化学组成与制成产品的基质和表面的粒结构以及使用于程序中的基材。氧化物或其他杂质在基材表面的存在妨碍了用于制造产品的基材的附着,其降低制成产品的机械性质。在程序中温度梯度所导致的具有较多/较大细孔与不规则粒排列的粒结构亦造成在制成产品中的残余应力。

[0024] 其他的实施例和特征呈现于以下说明,并且对于本领域具有通常知识者而言,在研究本说明书后可某种程度上得以了解,或者可通过揭露实施例的实施而被学习到。所揭露实施例的特征和优点可通过描述于说明书中的工具、组合和方法而被理解与达到。

[0025] **【附图简单说明】**

[0026] 本发明的特征和优势可通过参照本说明书的其余部分与附图而得到进一步的理解。

[0027] 图1为涵盖本发明一方面的加法制造装置的示意图,其中反应性流体与基材在建立腔室内相互接触。

[0028] 图2为涵盖本发明一方面的加法制造装置的示意图,其中反应性流体与基材在进入建立腔室之前相互接触。

[0029] 图3为涵盖本发明一方面的加法制造装置的示意图,其中反应性流体与基材储存在相同容器内且在进入建立腔室之前相互接触。

[0030] 在示意图中,相似的构件和/或特征可具有相同标号。此外,相同样式的多种构件可在该标号后面通过底线和区分相似构件的第二标号来区别。假如仅有第一标号呈现于说明书中,其说明对在具有相同第一标号的相似组件是有效的,而与第二标号无关。

[0031] **【实施方式】**

[0032] 下面定义适用于本发明。

[0033] 加法制造程序(AM processes)(或称积层制造)在以下的使用是指产生有用、三维对象并包含依序形成所述对象的形状且一次一层的步骤的任何程序。加法制造程序包含电子束熔化(electron-beam melting,EBM)、选择性激光熔化(selective laser melting,SLM)或直接金属激光烧结(direct metal laser sintering,DMLS)、直接金属激光熔化(direct metal laser melting,DMLM)、选择性激光烧结(selective laser sintering,SLS)、熔融沉积成型(fused deposition modeling,FDM)、熔丝制造(fused filament fabrication,FFF)、粉末层喷头3D打印(powder bed and inkjet head 3D printing,3DP)、激光净形制造、直接金属激光烧结(DMLS)、电浆移转式电弧(plasma transferred arc)、自由成形制造(freeform fabrication)等等。特定型式的加法制造程序使用能量束(例如电子束或电磁辐射例如激光束),以烧结或熔化粉末材料。加法制造程序常使用相对贵的材料,例如但不限于粉末、金属粉末材料、柱体、流体或线作为原生材料(raw material)。

[0034] 为清楚说明,下面叙述虽然针对金属粉末但是考虑到任何材料的使用,例如但不限于粉末、柱体、流体或线,因此不应被视为限制条件。本发明一般涉及加法制造程序,其为制造对象(物、构件、零件、产品等等)的一种快速方法,其中多重薄单元层依序形成以生产所述对象。更特别地,金属粉末的多层被铺设且被能量束(例如激光束)照射,使得在各层里

的金属粉末的粒子依序被烧结(熔融fused)或熔化(melted)以固化所述层或基板。依本发明的一方面,与金属粉末或多种粉末的表面进行反应的至少一种反应性流体或流体混合物在加法制造程序之前、期间和/或之后被带入接触所述金属粉末,以主动操作所述粉末材料的表面化学性,如此粉末材料的表面的化学组成在加法制造程序之前、期间和/或之后被控制/被改良/被调整。在不使用或在使用纯净化气体(例如氦、氩或氮)的情况下,包含内含氢、一氧化碳或其他可化学还原表面氧化物和/或清洁或去除固态粉末表面上的杂质的气体成分的气体混合物被使用于建立腔室本身,以及在金属粉末传送线、金属粉末传送容器中或使用过金属粉末接收器中。

[0035] 本发明包含基材的整体调整(bulk modification),例如极薄膜/层(例如小于1 μ m),通过将它曝露于反应性流体并使用能量辅助(例如半导体制造中的热扩散)而调整整体的性质是可行的。

[0036] 本发明包含通过一种气体或包含气体混合物的多种气体所进行的基材的处理,并可用于将使用过的金属粉末回收再利用,其导致粉末的成本下降。同时,具有较高热传导性的所述气体(例如氦)可被使用作为净化气体或平衡气体,其有效减少温度梯度所导致的残余应力。

[0037] 本发明可进一步使用包含气体混合物的气体以去除在粉末中或制成产品中的氢和/或有意地氧化粉末的表面。如前所述的,在基材表面上和在制成产品内的氢已知会造成氢脆化。依据本发明,包含具有CO、CO₂和/或碳氟化合物的气体混合物的气体被使用来去除氢以增强制成产品的机械强度。除了这些气体之外,亦可使用氧气、臭氧和/或过氧化氢不仅可用来去除氢,也可用来形成金属氧化物材料。

[0038] 本发明进一步考虑包含气体混合物的气体的使用以形成氮化物、碳化物、硼化物、磷化物、硅化物或其他化学层于基材的表面上,以增强制成产品的耐磨损性或耐腐蚀性。这些气体的任何组合可被使用以同时形成二元、三元或更高阶化合物,例如氮化物和硼化物。本发明进一步考虑到包含其混合物的气体/流体可被使用以在加法制造之前和/或期间来改变粉末材料的合金组成。包含挥发有机金属成分的气体/流体可被使用通过化学气相沉积、原子层沉积或其他程序而将金属引入或沉积于粉末的表面上,就如其被使用在3D打印程序中。

[0039] 激光烧结/熔化技术的详细描述可参照美国4,863,538号、5,017,753号、5,076,869号和4,944,817号专利。对此种制造方法而言,激光束被使用来通过扫描在床上的粉末材料的剖面选择性熔融粉末材料。这些剖面基于所要的对象的三维描述而被扫描。所述描述可从多种来源取得,例如计算机辅助设计(computer aided design)档案、扫描数据、或一些其他来源。

[0040] 在一个实施例中,加法制造装置包含建立腔室,物品在其中被制造;可移动建立平台,可移动建立平台位于所述建立腔室内且物品在可移动建立平台上进行制造;基材/流体传送系统;以及能量传送系统。基材/流体传送系统传送经化学调整的基材到所述建立平台。在选择性的实施例中,加热系统可用以通过被加热气体加热所述基材和所述平台。通过符合所述对象的形状,基材只需要给所述可移动平台的一些部分,所述程序在其上被执行。

[0041] 依据本发明一些方面,基材可为金属材料,其例如但不限于包含铝及其合金、铁及其合金、钛及其合金、镍及其合金、不锈钢、钴铬合金、钽、和铌。反应性流体基于要被使用的

特定金属材料 and 所需表面化学性而选择。反应性流体例如但不限于包含高扩散气体和/或气体混合物例如还原、氧化试剂、反应性气体或反应性流体。在不使用或在使用纯净化气体(例如氦、氩或氮)的情况下,包含内含氢、一氧化碳或其他化学还原表面氧化物和/或清洁或去除基材表面上的杂质的气体成分的气体混合物的流体被使用于建立腔室本身,以及在基材传送线、基材容器中或使用过基材接收器中。

[0042] 生产三维结构的方法可包含沉积第一层的至少一种前述基材于所述平台藉此形成基板。沉积基板的至少另一层,然后重复执行各连续层的激光扫描步骤藉此形成较厚基板直到得到所需的对象。就制造三维结构而言,所述基材可通过在成层程序期间改变反应性气体而被主动调整。所述物品以层层的方式形成直到完成。在本发明中,实施例所使用的基材的粒子形状并无特定限制。对粉末而言,平均粒尺寸在实施例中为约10-100 μm 。金属粉末或金属产品的性质在生产制造期间通过在加法制造程序期间的时空(腔室/线/容器,连续/循环/多步骤)控制的化学反应而被改善。

[0043] 在一些实施例中,除了高维准确性以及良好的微结构特性之外,本发明亦提供较高纯度给金属产品,所述金属产品具有基板的相位、结晶结构和冶金结构的改良,例如没有微结构缺点,如空隙、杂质、内含物以及特别的微裂缝与多孔性,而且是在没有使用金属冲压的情况下,即使是所述产品可能由纯金属和/或合金粉末材料所制成,其被视为可耐烧结。此外,本发明提供方法论用于在制成产品中的磁性质与残余应力的调整。

[0044] 依据本发明的加法制造程序可在惰性气体环境下被实现,其中基材在进入建立腔室之前已被储存于反应性流体或与反应性流体反应。在这样的例子中,惰性气体环境包含选自由氦、氩、氢、氧、氮、空气、氮氧化物、氨、二氧化碳和其组合所组成的群组的气体。在一个实施例中,惰性气体环境包含选自由氮(N_2)、氩(Ar)、氦(He)和其混合物所组成的群组的气体。在一个实施例中,惰性气体环境实质为氩气气体环境。另一者,依本发明的加法制造程序在所需反应性流体的气体环境之下被实现,其中基材在进入所述建立腔室之前已被储存于反应性流体或与反应性流体进行反应。

[0045] 请参照图1所示,加法制造装置10的示意图依据本发明的一个实施例进行描绘。如图1所示,加法制造装置10包含建立腔室100,其具有可移动建立平台(未显示),对象90在其上被制造。加法制造装置10进一步包含能量产生系统50与控制器40。在实施例中,当一种反应性流体60或多种反应性流体60'、60''被引入加法制造装置10的建立腔室100内时,其接触基材70,以通过使用由产生系统50所产生的能量而创造对象90。当基材70接触反应性流体60时,基材的表面依需求被调整而成为被调整基材75(未显示)。基材70表面的所述调整可为化物调整、涂布和/或反应性流体60的吸附作用的结果。如果需要的话,加法制造装置可引入惰性气体80。对象90可有多种形式。控制器40传送控制讯号42至产生系统50并传送控制讯号44至建立腔室100以控制被调整基材75的加热以及在一些实施例中的熔化以形成对象90。这些控制讯号42、44可使用设计数据30而产生。

[0046] 操作者所设定的值可为计算机馈入以设定要接触基材70的反应性气体的量和种类,藉此让操作者能在制造程序期间设计对象90内的各层的化学样式。依据要被沉积的多层的作法或进程的至少一种反应性气体(60、60'和/或60'')的释放的不同的样式与重复率可因此被定义并改变。

[0047] 图1的加法制造装置10的说明并非用来暗示物理和/或建筑的限制给予不同环境

可被实施的方法。举例来说,在其他实施例中,如图2、3所示,反应性气体在不同时间接触基材。举例来说,在图2所示的一个实施例中,反应性流体260和基材270相互接触于供应线272,藉此提供更多时间给化学反应来发生于基材270的表面上。将基材与反应性气体260的混合物曝露于加热步骤亦是有帮助的,因此供应线272可在引入所述建立腔室之前耗尽外面能量来源(未显示)。再次,如前所述,被调整的基材(未显示)接着被导入建立腔室200,对象290在其中被制造。另一实施例如图3所示,其不仅显示调整基材表面化学性的益处,也通过用反应性流体370储存并传输所述基材而达到一些基材的增强的安全性、操作性与传送性。举例来说,细小粒子或低含氧粉末具爆炸性,而通过使其悬浮在反应性流体370中能大幅增加所述材料的操作性与安全性。下面表1提供反应性流体的多种例子以及加法制造程序中与金属材料的反应所发生的地方。

[0048] 表1

[0049]

程序	气体例子	反应位置	功效
还原程序	氢气、一氧化碳、甲酸、氨、联氨、甲基联氨、1,2-二甲基胂、碳氢化合物	腔室内	高纯度金属导致高机械强度与高密度
		粉末供应线内	
		粉末供应容器内	上述功效加上更具成本效益
氧化程序	一氧化碳、二氧化碳、氧气、碳氟化合物、过氧化氢、臭氧、一氧化氮、一氧化二氮、二氧化氮	粉末回收容器内	
		腔室内	高纯度金属导致高机械强度
化合(三、四、五族)程序	氨、联氨、1,2-二甲基胂、甲基联氨、二甲胺、甲胺、碳氢化合物、乙硼烷、烷基硼烷、硫化氢、烷基硫、磷化氢、烷基磷、三氯化硼	腔室内	耐化学性、耐磨损性
合金程序	六氟化钨、烷基铝、任何有机金属、三甲基镓、烷基镓	腔室内	耐化学性、耐磨损性

[0050] 图1所示的加法制造装置10可通过调整现有的激光烧结或熔化系统而建立。不同的实施例可通过使用反应性气体替换这些系统的惰性气体而达到。

[0051] 使用粉末材料并通过先前激光加法制造程序在生产部件的最大困难之一为粉末材料的表面与空气和/或氧气的高反应性,如此会在部件制造期间造成残余应力和缺陷。如前所述,通过使反应性流体接触金属粉末,相信能够减少由于杂质、空隙或内含物所引起的残余应力的量并因此得到较高纯度金属、部件或产品。此外,加法制造装置的操作者可经由反应性流体的使用而调整各层的机械/化学性质,包含制造对象的表面,藉此提供一些额外的几何自由度与程序稳健性。另外,亦可达到提升材料使用有效性,例如回收、减少浪费、以

及提升可氧化粉末的安全性、操作性与传送性。

[0052] 有鉴于上述,装置10可处理广泛的材料种类,包括但不限于下面所说明的。

[0053] 铝及其合金:基材70可为纯铝或铝合金。基材70亦可为纯铝与至少一种铝合金的粒子的混合物,或可为多种铝合金的混合物。对于铝基材70的成份没有限制,除了其对于粉末材料粒子包含足够的金属形式的铝以形成本体上铝的包膜(enveloping film)。

[0054] 基材70可进一步为镍和镍合金,包含镍基超合金;铜及其合金;耐火金属,包含贵金属与准金属和/或具有高氧化能力的材料例如铜、铁、钛、钨、钼、锌、铈、钾、钠、镍、铋、锡、钡、锆、锂、锶、镁、铍、铅、钙、钼、钨、钴、钨、硅、镓、铁、锆、铬、硼、锰、铝、镧、钕、钕、钕和/或钕。

[0055] 基材70可进一步为金属玻璃或非结晶金属化合物、具有非结晶结构的三元、四元或更高阶金属合金,例如铝钛基合金例如Ti-Al-Fe和Ti-Al-N、锆基合金例如Zr-Cu-Al-Ni、钯基合金例如Pd-Ni-P、铁基合金包含铁、硼、硅、碳、磷、镍、钴、铬、氮、钛、锆、钕与铈的组合。在制造这些金属玻璃时,硼、磷、硅、碳和/或任何元素可通过使用反应性流体如乙硼烷、磷化氢和甲烷而被加入至装置10内。本发明可被应用以形成非结晶金属氧化物,例如In-Ga-Zn-O与Zn-Rh-O。氧化物可通过使用反应性流体如氧气或过氧化氢而被形成于装置10内。

[0056] 本发明可选择多种反应性流体,例如:

[0057] (1) 还原剂:氢、一氧化碳、甲酸、氨、联氨、甲基联氨、1,2-二甲基肼;

[0058] (2) 碳化剂(carbonizing agent/carbiding agent):饱和碳氢化合物例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷以及更高阶的碳氢化合物、未饱和的碳氢化合物,例如乙炔、丙烯、丁烯异构体、乙烯;

[0059] (3) 氧化剂:二氧化碳、氧、四氟化碳、三氟甲烷、二氟甲烷、氟甲烷、过氧化氢、臭氧、氧化亚氮、一氧化氮、二氧化氮、三氟化氮、氟;

[0060] (4) 氮化剂:甲胺、二甲胺、三甲胺、氨、联氨、甲基联氨、1,2-二甲基肼;

[0061] (5) 硼化剂:乙硼烷、三甲基硼烷、四甲基乙硼烷、三氯硼烷、三氟硼烷;

[0062] (6) 硫化剂:硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、二烷基硫化物;

[0063] (7) 磷化剂:磷化氢、叔丁基膦、三乙基膦、三甲基膦、三氯氧化磷、三氟膦、三氯化磷;

[0064] (8) 硅烷化剂:甲硅烷、乙硅烷、更高阶硅烷、烷基硅烷、四乙氧基硅烷、氟硅烷、氯硅烷、氨基硅烷;

[0065] (9) 硒化剂:硒化氢、烷基硒化物;

[0066] (10) 电浆和超临界流体;

[0067] (11) 其他:六氟化钨、三甲基铝、四乙基铝、三甲基镓、四乙基镓、四氯化钛、过渡金属化合物、钨化剂;以及其组合。

[0068] 除非有其他定义,这里所使用的所有技术与科学名词具有就如本发明所属技术领域习知技艺者所熟知的意思。虽然有许多类似或等同于本发明所说明的方法与材料可被使用于本发明的实施,但依据一些实施例的材料与方法说明于此。虽然本发明依据一些实施例而被清楚说明,然而习知技术者可执行其内的许多调整与改变。在没有进一步的阐述之下,相信习知技术者可通过使用本发明说明而使用本发明至最大程度。

[0069] 在已揭露一些实施例的情况下,习知技术者将承认多种调整、替代的建构以及等同物可被使用而不偏离本发明实施例的精神。此外,为避免不必要的混淆本发明,许多习知的程序与组件并未说明于此。据此,上述说明应不被视为本发明范畴的限制。

[0070] 当提供多个值的范围时,需理解为所述范围的上限与下限之间的各中间值(除非上下文有清楚其他指示,不然就到下限的单位的十分之一)亦被揭露,除非上下文有清楚其他指示。在任何被提到的值之间的各较小的范围或在提及范围中的中间值和在该所述提及范围内的任何其他提及的值或中间值被涵盖。这些较小范围的上限与下限可被独立地包含或排除于所述范围内,并且各范围亦被涵盖在本发明内,其中一个、两个或零个限值被包含在较小的范围内,并受限于所述提及范围内特别被排除的限值。当所提及范围包含一个或两个限值时,排除这些被包含的限值的其中一个或两个的范围亦被包含在内。

[0071] 如本发明及权利要求所述,“一”或“所述”包含多个指示对象,除非上下文有清楚的其他指示。因此,举例来说,“程序”包含多个这样的程序,“介电材料”包含一种或多种介电材料以及习知技术者所熟知的其等同物等等。

[0072] 此外,本发明所使用的“包含”或“包括”说明被提及特征、整体、构件或步骤的存在,但并非禁止个或多个其他特征、整体、构件、步骤、行动或群组被加入。

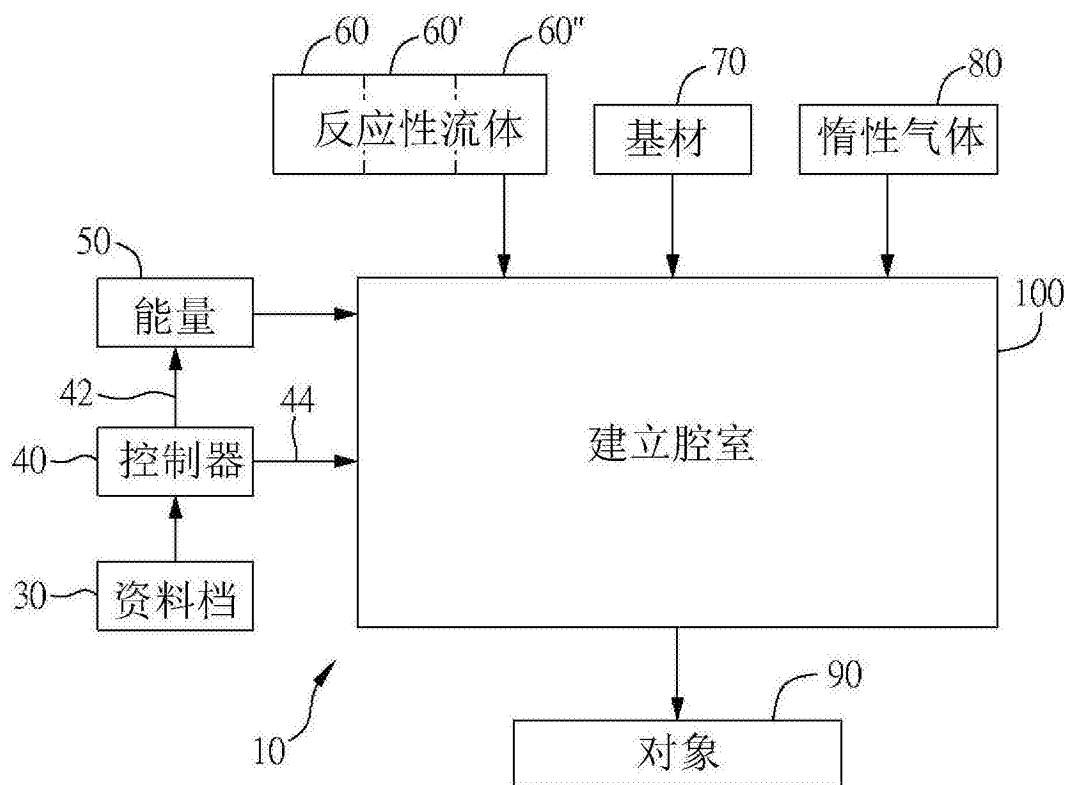


图1

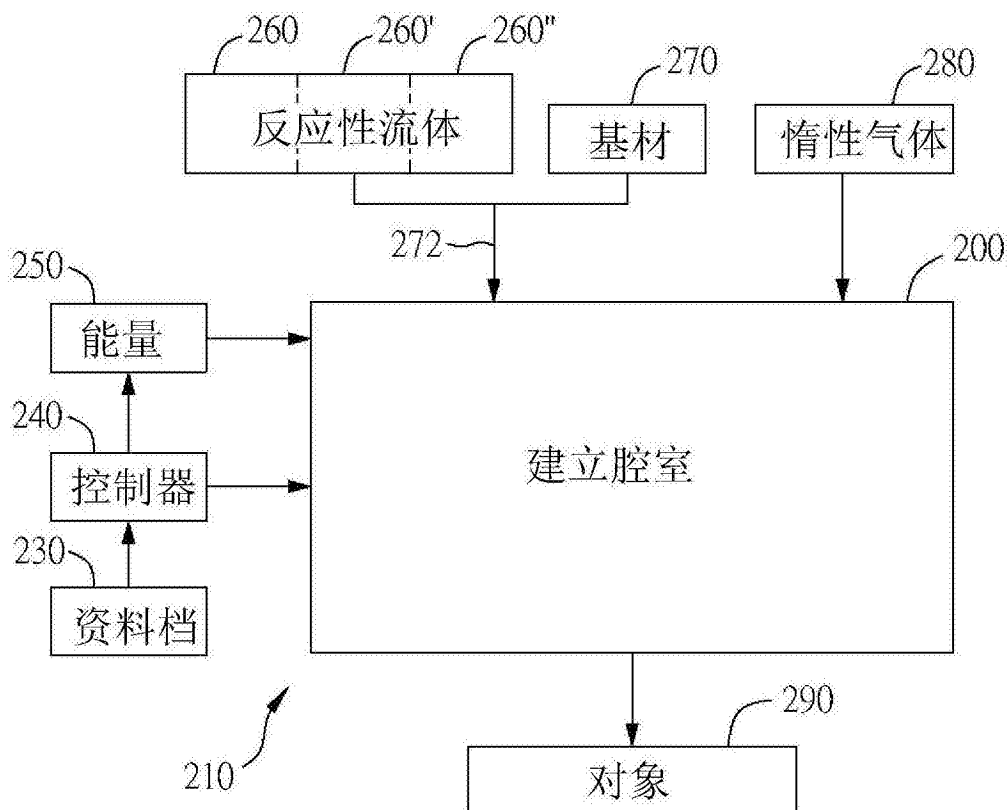


图2

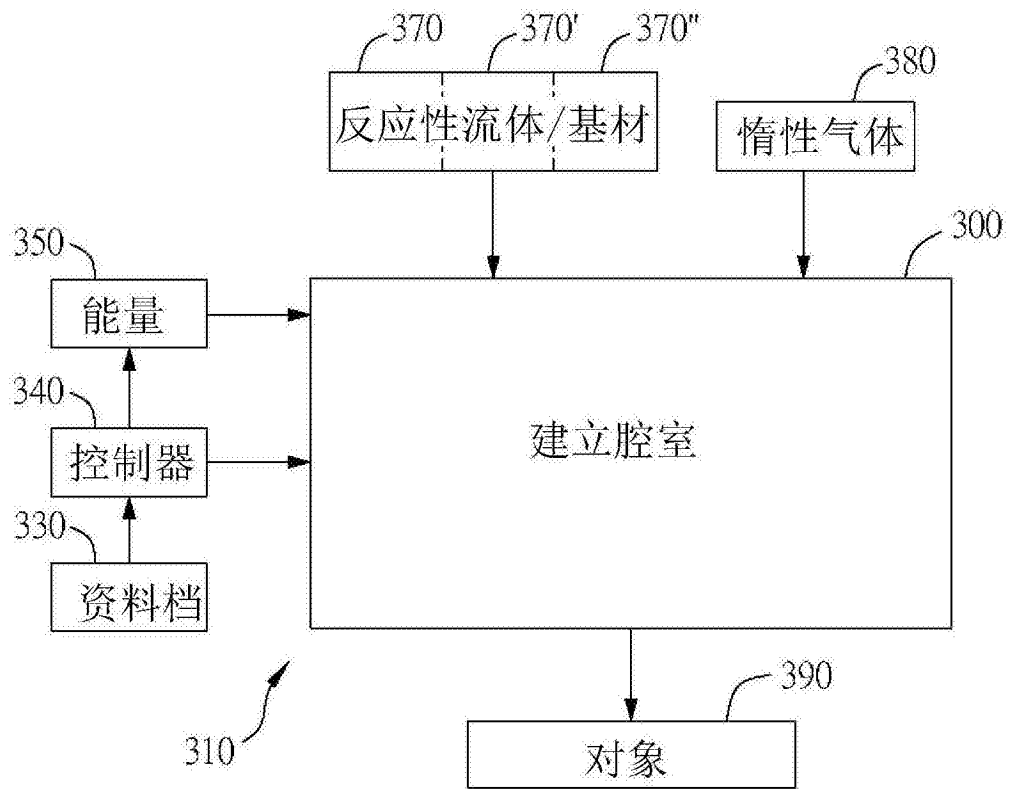


图3