



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I658920 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：105143028

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B29C67/04 (2017.01)****B23K26/354 (2014.01)****B33Y10/00 (2015.01)**

(30)優先權：2015/12/28 美國

62/271,901

(71)申請人：曼瑟森三汽油公司 (美國) MATHESON TRI-GAS, INC. (US)

美國

(72)發明人：清水秀治 SHIMIZU, HIDEHARU (JP)；瑞農 馬克 W RAYNOR, MARK W.

(US)；丹貝爾 丹尼爾 J TEMPEL, DANIEL J. (US)；堯軍平 YAO, JUNPIN

(CN)；瓦格 賴瑞 WAGG, LARRY (CA)；衛斯 蓋里 WYSE, CARRIE (US)；托

雷斯 羅伯特二世 TORRES, ROBERT, JR. (US)

(74)代理人：邱珍元

(56)參考文獻：

TW I308600

US 5182170A

US 2004/0182510A1

審查人員：楊季璋

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：3 共 25 頁

(54)名稱

於建立平台上製造物件之加法製造方法及用於加法製造方法之具有特定表面化學性之金屬基材
 AN ADDITIVE MANUFACTURING METHOD OF FABRICATING AN OBJECT ON A BUILD STAGE
 AND A METALLIC BASE MATERIAL HAVING A SPECIFIC SURFACE CHEMISTRY FOR USE IN
 ADDITIVE MANUFACTURING METHOD

(57)摘要

本發明係關於適用於執行加法製造程序之方法與裝置及其所產生之產品，並且特別地，關於使用一能量束以選擇性地熔融一基材以產生一物件之加法製造程序。更特別地，本發明係關於使用反應性流體之方法與系統，以在加法製造程序之前、期間及/或之後而主動操作基材之表面化學性。

The present invention generally relates to methods and apparatuses adapted to perform additive manufacturing (AM) processes and the resulting products made therefrom, and specifically, to AM processes that employ an energy beam to selectively fuse a base material to produce an object. More particularly, the invention relates to methods and systems that use reactive fluids to actively manipulate the surface chemistry of the base material prior to, during and/or after the AM process.

指定代表圖：

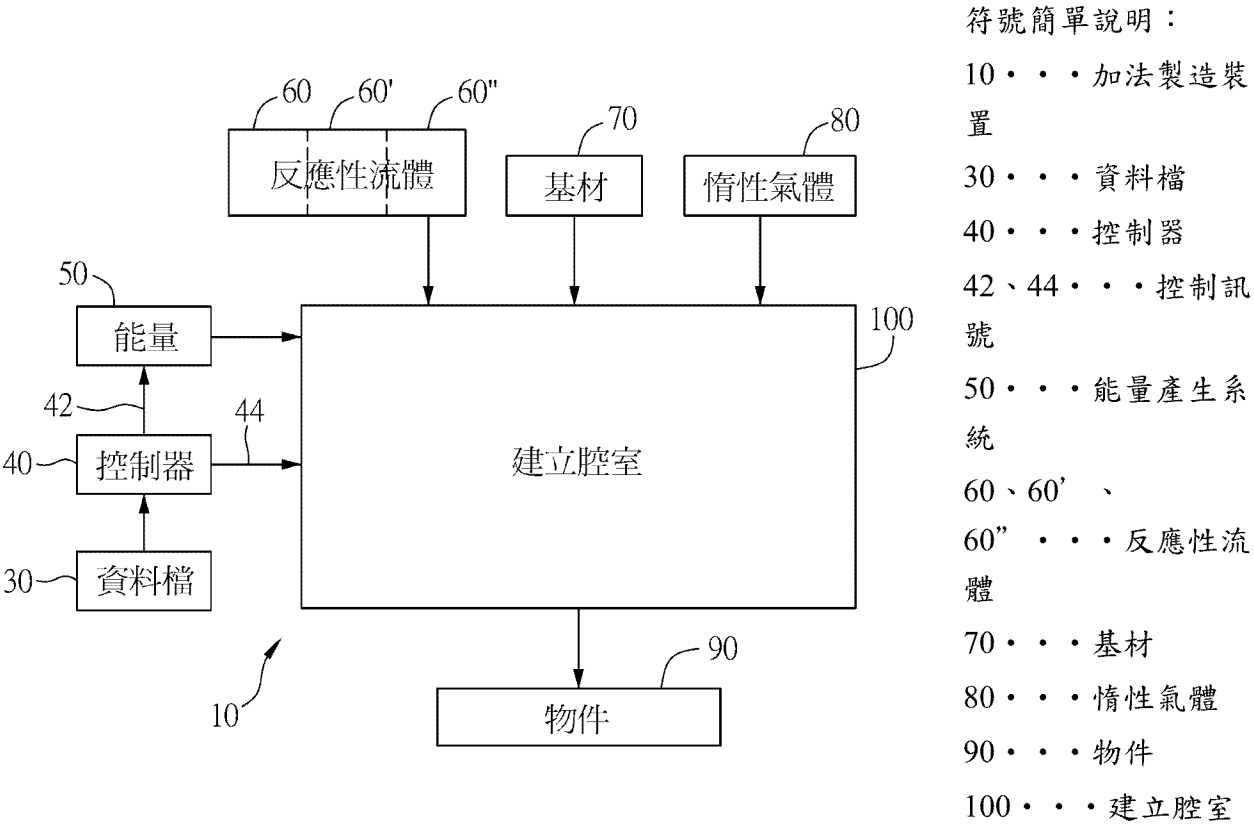


圖 1

發明專利說明書

【發明名稱】 於建立平台上製造物件之加法製造方法及用於加法製造方法之具有特定表面化學性之金屬基材

AN ADDITIVE MANUFACTURING METHOD OF FABRICATING AN OBJECT ON A BUILD STAGE AND A METALLIC BASE MATERIAL HAVING A SPECIFIC SURFACE CHEMISTRY FOR USE IN ADDITIVE MANUFACTURING METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明係主張於 2015 年 12 月 28 日申請之美國臨時申請案 No. 62/271,901 之優先權。

【0002】 本發明係關於可執行加法製造(additive manufacturing, AM) 程序之方法與裝置及其所產生的產品，並且特別關於使用一能量束以選擇性地熔化一材料以產生一物件之加法製造程序。更特別地，本發明係關於方法與系統，其係使用反應性流體以在該加法製造程序之前及／或期間而主動操作一材料之表面。

【先前技術】

【0003】 加法製造程序（或稱積層製造），亦稱為三維列印，係為一種已被建立但仍在成熟中的技術。在其廣泛定義中，加法製造程序關涉一三維物件的製造，其係經由連續層材料之沉積以作成一淨形（net shape）或近淨形（near net shape，NNS）。加法製造涵蓋已知多種名稱之多種製造及原型技術，包含自由成形製造（freeform fabrication）、3D 列印、快速原型/ 模具（rapid prototyping/tooling）等等。加法製造技術係可從多樣化材料製造複雜構件。

【0004】 當大量的加法製造程序在現在是可用的情況下，一種特別的加法製造程序係使用一能量束（例如一電子束或電磁輻射例如一雷射束），以燒結或熔化一材料（例如一粉末、柱體、線或流體，以創造一固體三維

物件，其中粉末材料之粒子係連結一起。最常被使用在粉末材料之方法係為電子束熔化(electron-beam melting, EBM)、選擇性雷射熔化(selective laser melting, SLM) 或直接金屬雷射燒結 (direct metal laser sintering, DMLS)、選擇性雷射燒結 (selective laser sintering, SLS)、熔融沉積成型 (fused deposition modeling, FDM)、熔絲製造 (fused filament fabrication, FFF)、或粉末層噴頭 3D 列印 (powder bed and inkjet head 3D printing, 3DP)，這些粉末層程序於此係統稱為雷射粉末沉積或雷射加法製造 (laser additive manufacturing (LAM))。選擇性雷射燒結係為一顯著的加法製造程序並可藉由使用一雷射束來燒結或熔化一細小粉末而達到功能原型及模具的快速製造。更精確的說，燒結需要在低於粉末材料之熔點之一溫度熔融 (附聚 (agglomerating)) 粉末之粒子，但熔化需要完全熔化粉末之粒子以形成一固體同質塊 (solid homogeneous mass)。關於雷射燒結或雷射熔化之具體程序係包含熱轉移至一粉末材料以及之後的燒結或熔化該粉末材料。雖然雷射燒結及熔化程序可被應用於廣泛的粉末材料，但尚未完整了解生產程序之科學與技術方面，例如燒結或熔化速率以及處理參數在層製造過程期間對微結構進展的影響。此製造方法係伴隨多種熱、質量及動量轉移的模式以及發生在粉末表面上且使處理更複雜的化學反應。

【0005】 雖然多種雷射加法製造形式為製造及修復複雜物件帶來高潛力，但它們受限於存在於粉末材料使用的某些缺點。其中一缺點係關於粉末材料表面與空氣中的元素如氧氣及氮氣之間的反應性。當粉末材料包含反應性金屬如鐵、鋁及鈦時，該些金屬粒子的表面會與氣體反應而於最後產品中形成微結構缺點 (例如空隙、雜質或內含物)。這樣的缺點會導致災難性的失敗。該等雜質包含金屬氧化物以及金屬氮化物，並且這些缺點，無論是雜質、空隙或內含物，其比例會隨著粉末材料之表面面積增加而增加。

【0006】 在過去，粉末材料已經被形成於低含氧環境以減少不必要的化學反應；然而，在惰性氣體環境中之低含氧粉末材料之操作，從粉末生產到在加法製造程序中實際的使用，係使粉末生產、粉末尺寸的分類、傳送及安全性需求的成本增加，這是由於低含氧金屬粉末的高爆炸特性使

然。不幸地，氧化物或其他雜質在未被如此處理之粉末材料表面上的存在妨礙了用於製造金屬產品之粉末的附著，藉此使製成產品的機械特性下降。在程序中溫度梯度所導致之具有較多／較大細孔與無序的粒排列之粒結構（grain structure）亦造成製成產品中的殘餘應力。

【0007】 粉末材料亦容易吸收濕氣，濕氣係在金屬粉末的例子中導致金屬氧化物的形成，亦容易導致不需要的多孔性在藉由雷射粉末沉積而形成之金屬物件中。對高強度的鋼而言，濕氣亦為氫的來源，其係形成在粉末表面及製成產品中而導致後來的裂縫或氫脆化（hydrogen embrittlement）。

【0008】 為進一步緩和空氣與濕氣在粉末材料上之有害的影響，由雷射粉末沉積所產生之熔化池係常藉由應用一鈍氣如氬氣與氮氣而被防護。然而，這樣的防護不能移除已存在的氧化物，其係容易在製造、儲存與操作的期間形成於材料粉末的外面。結果，這些被氧化物包覆之金屬填充料必需常在熔化程序期間進行還原以避免多孔性與其他在生成金屬沉積中的缺點。後沉積處理例如熱等靜壓（hot isostatic pressing，HIP）亦常被使用來萎陷細孔（空隙）、內含物與裂縫，以改善雷射沉積金屬之性質。為避免濕氣吸收，亦常將金屬粉末填充料儲存在預先加熱之料斗。這樣的保護及後處理方法對於包含高度反應性金屬（例如超合金）之金屬粉末以及具有高表面面積之細小粉末是相當重要的。

【0009】 另一方面，減輕空氣之有害影響之其他技術係藉由使用一助熔劑與粉末材料而嘗試防護由雷射粉末沉積所產生之熔化池以去除雜質。請參照美國專利申請案 US 2013/0136868。助熔劑避免製成產品與空氣中的氣體反應，例如是屏蔽氣體或上面討論過的氣體混合物；然而，助熔劑係為一固體材料且有時會被加入至製成的材料中。

【0010】 預先處理使用於一些加法製造程序中之原生粉末材料是常常必需的。預先處理可包含塗佈、除氣以及加熱粉末。除氣可用來去除粉末粒子之水汽。當曝露在環境中時，粉末表面可在製造過程中非常快速的被氧化。水汽可被吸收於氧化物內，其係可產生空隙於藉由加法製造程序所形成之材料中。去除所製造材料之水分之方法可造成氫氣的形成，其會使最終材料更脆。前面去除粉末之水汽的方法係包含多種除氣方法。舉例

來說，中國專利 CN105593185A 係描述藉由使用氫大氣而產生低含氧金屬鈦粉末之一種方法及氫脆化。然而，避免與氧進行反應係導致安全運送／操作的複雜性，這是因為低含氧金屬粉末係具高爆炸性。

【0011】 此外，習知方法係在利用金屬氧化物糊料進行製造之後，在足以進行還原反應之高溫下使用氫氣以還原大量金屬氧化物，請參照美國專利申請案 US 2013/0136868，其亦被找到不足之處，即由於氣體難以侵入及擴散，在製成產品內還原氧化物是困難的。氣體之高溫熱處理係可造成不需要之粉末的燒結。

【0012】 有鑒於上述，可以了解到關於雷射加法製造之一些問題、缺點或不利條件，並且需要改良的方法與設備來生產近淨形物件以終結誤差、及／或具有高品質表面加工、及／或可減少或消除在一完成品中之裂縫、內含物與在沉積層之間的細孔。據此，一種雷射加法製造之系統是需要的，其係可在加法製造程序之前及／或期間藉由引入至少一反應性流體或流體混合物而達到一材料之表面之主動操作，反應性流體或流體混合物係與基材之表面反應，例如但不限於一粉末、電漿、柱體、線或流體，其係被沉積以致被沉積之基材之不同部分可被作成具有不同基材性質。藉由控制／改良／調整基材之表面，製成物件之機械及／或化學性質可藉由基材之表面性質之操作而被強化。

【發明內容】

【0013】 本發明係提供一種方法及裝置，其係合適用於加法製造技術，其中一反應性流體係接觸一基材，例如但不限於一粉末、電漿、柱體、線或流體，其中該反應性流體係在施加一能量束之前、期間或之後來調整基材之表面以達到所需的化學性質，該能量束係用來選擇性地燒結（熔融（fuse））或熔化（melt）該基材以產生一 3D 物件。其中基材包括可藉由反應性流體而被調整至所需化學性之表面之反應性基材，以及具有不與反應性流體反應之表面之不反應性基材，且不反應性基材係選自由固體與流體組成之群組。

【0014】 依據本發明之一第一方面，基材之表面的化學組成係在加法

製造程序之前、期間及／或之後，藉由引入可與基材之表面進行化學反應之至少一反應性流體或流體混合物而被控制／被改良／被調整。可將包含有氣體混合物的流體取代純淨化氣體（例如氦、氬或氦氣）或在純淨化氣體之外使用於腔室本身內，以及金屬粉末傳送線上、金屬粉末傳送容器內、或使用過之金屬粉末接收器內，而氣體混合物含氬、一氧化碳或其他可化學還原表面氧化物及／或清潔或去除在如固體粉末之材料表面上的雜質之氣體成分。

【0015】 本發明係包含藉由一氣體或多氣體所進行之材料的處理，氣體包含氣體混合物，可用以將例如為使用過的金屬粉末回收再利用，使得粉末成本下降。同時，具有較高熱傳導性之該等氣體（例如氬）可被使用作為一淨化氣體或一平衡氣體，其係有效減少溫度梯度所導致之殘餘應力。

【0016】 本發明可更使用包含氣體混合物之氣體以去除在基材或製成產品中的氬及／或有意地氧化基材之表面。如前所述的，在基材表面上及在製成產品內的氬已知會造成氬脆化。依據本發明，包含具有 CO、CO₂ 及／或碳氟化合物之氣體混合物之氣體係被使用來去除氬以增強製成產品之機械強度。

【0017】 本發明更考慮包含氣體混合物之氣體之使用以形成氮化物、碳化物、硼化物、磷化物、矽化物或其他化學層於基材之表面上，例如但不限於金屬粉末，以增強製成產品之耐磨損性或耐腐蝕性。

【0018】 這些氣體之任何組合可被使用以同時形成二元、三元或更高階化合物，例如氮化物與硼化物。

【0019】 本發明係更考慮到包含其混合物之氣體／流體可被使用以在加法製造之前、期間及／或之後來改變基材之合金組成。包含揮發有機金屬成分之氣體／流體可被使用藉由化學氣相沉積、原子層沉積或其他程序而將金屬引入或沉積於粉末的表面上，就如其被使用在 3D 列印程序中。

【0020】 本發明更考慮到包含其混合物之反應性流體的使用係理想地合適於與獨立雷射切割程序一併使用或是與雷射切割程序結合加法製造程序一併使用。在此例子中，本發明係考慮到一製成物件可經由一雷射之使用而進一步被塑形，該雷射係藉由熔化、燃燒或汽化基材而進行切割。

在該切割之後及／或期間，該製成物件之表面可被曝露於反應性流體及／或其混合物，使得製成物件之整個表面具有同樣所需的化學性。

【0021】 本發明之一技術功效係為改善機械性質之能力，例如由雷射加法製造所製成的金屬產品具有更高的耐磨損性、更高的耐腐蝕性、更高的機械強度以及較低的殘餘應力。在不希望受限於任何特定的理論之下，相信製成產品之機械及／或化學性質係依賴化學組成與製成產品之基質及表面的粒結構以及使用於程序中的基材。氧化物或其他雜質在基材表面的存在妨礙了用於製造產品之基材的附著，其係降低製成產品之機械性質。在程序中溫度梯度所導致之具有較多／較大細孔與不規則粒排列之粒結構亦造成在製成產品中的殘餘應力。

【0022】 其他的實施例與特徵係呈現於以下說明，並且對於本領域具有通常知識者而言，在研究本說明書後可某種程度上了解這些實施例及技術特徵，或者可藉由揭露實施例之實施而被學習到。所揭露實施例之特徵與有利條件可藉由描述於說明書中之工具、組合與方法而被理解與達到。

【圖式簡單說明】

【0023】 本發明之特徵及優勢可藉由參照本說明書的其餘部分與圖式而得到進一步的理解。

【0024】

圖 1 係為涵蓋本發明一方面之一加法製造裝置的示意圖，其中反應性流體與基材係在建立腔室內相互接觸。

圖 2 係為涵蓋本發明一方面之一加法製造裝置的示意圖，其中反應性流體與基材係在進入建立腔室之前相互接觸。

圖 3 係為涵蓋本發明一方面之一加法製造裝置的示意圖，其中反應性流體與基材儲存在相同容器內且在進入建立腔室之前相互接觸。

【0025】 在示意圖中，相似的構件及／或特徵可具有相同標號。此外，具相同樣式之多種構件可藉由一底線或一第二標號來區別。假如僅有第一標號呈現於說明書中，其說明對於具有相同第一標號之相似元件是有效的，而與第二標號無關。

【實施方式】

【0026】 以下將參照相關圖式，說明依本發明較佳實施例之一種反應性流體於加法製造中的使用及其製成之產品，其中相同的元件將以相同的參照符號加以說明。

【0027】 下面定義係適用於本發明。

【0028】 加法製造程序 (AM processes) (或稱積層製造) 在以下的使用係關於產生一有用、三維物件並包含依序形成該物件之形狀且一次一層之步驟之任何程序。加法製造程序係包含電子束熔化 (electron-beam melting, EBM)、選擇性雷射熔化 (selective laser melting, SLM) 或直接金屬雷射燒結 (direct metal laser sintering, DMLS)、直接金屬雷射熔化 (direct metal laser melting, DMLM)、選擇性雷射燒結 (selective laser sintering, SLS)、熔融沉積成型 (fused deposition modeling, FDM)、熔絲製造 (fused filament fabrication, FFF)、粉末層噴頭 3D 列印 (powder bed and inkjet head 3D printing, 3DP)、雷射淨形製造、直接金屬雷射燒結 (DMLS)、電漿移轉式電弧 (plasma transferred arc)、自由成形製造 (freeform fabrication) 等等。一特定型式之加法製造程序係使用一能量束 (例如一電子束或電磁輻射例如一雷射束)，以燒結或熔化一粉末材料。加法製造程序常使用相對貴的材料，例如但不限於粉末、金屬粉末材料、柱體、流體或線作為一原生材料 (raw material)。

【0029】 為清楚說明，下面敘述雖然係針對金屬粉末但是考慮到任何材料的使用，例如但不限於粉末、柱體、流體或線，因此不應被視為一限制條件。本發明係關於加法製造程序，其為製造物件 (物、構件、零件、產品等等) 的一種快速方法，其中多重薄單元層係依序形成以生產該物件。更特別地，一金屬粉末之多層係被鋪設且被一能量束 (例如雷射束) 照射，使得在各層裡之金屬粉末之粒子係依序被燒結 (熔熔 fused) 或熔化 (melted) 以固化該層或基板。依本發明之一方面，與金屬粉末或多種粉末之表面進行反應之至少一反應性流體或流體混合物係在加法製造程序之前、期間及／或之後被帶入接觸該金屬粉末，以主動操作該粉末材料之表面化學性，

如此粉末材料之表面之化學組成係在加法製造程序之前、期間及／或之後被控制／被改良／被調整。在不使用或在使用純淨化氣體（例如氦、氬或氮）的情況下，包含內含氫、一氧化碳或其他可化學還原表面氧化物及／或清潔或去除固態粉末表面上的雜質之氣體成分之氣體混合物係被使用於建立腔室本身，以及在金屬粉末傳送線上、金屬粉末傳送容器中或使用過金屬粉末接收器中。

【0030】 本發明係包含一基材之整體調整（bulk modification），例如一極薄膜／層（例如小於 $1\mu\text{m}$ ），藉由將它曝露於反應性流體並使用能量輔助（例如半導體製程中之熱擴散）而調整整體的性質是可行的。

【0031】 本發明係包含藉由一氣體或包含氣體混合物之多氣體所進行之一基材之處理，並可用於將使用過的金屬粉末回收再利用，其係導致粉末的成本下降。同時，具有較高熱傳導性之該等氣體（例如氦）可被使用作為一淨化氣體或一平衡氣體，其係有效減少溫度梯度所導致之殘餘應力。

【0032】 本發明可更使用包含氣體混合物之氣體以去除在粉末中或製成產品中的氫及／或有意地氧化粉末之表面。如前所述的，在基材表面上及在製成產品內的氫已知會造成氫脆化。依據本發明，包含具有 CO 、 CO_2 及／或碳氟化合物之氣體混合物之氣體係被使用來去除氫以增強製成產品之機械強度。除了這些氣體之外，亦可使用氧氣、臭氧及／或過氧化氫不僅可用來去除氫，也可用在形成金屬氧化物材料。

【0033】 本發明更考慮包含氣體混合物之氣體之使用以形成氮化物、碳化物、硼化物、磷化物、矽化物或其他化學層於基材之表面上，以增強製成產品之耐磨損性或耐腐蝕性。這些氣體之任何組合可被使用以同時形成二元、三元或更高階化合物，例如氮化物與硼化物。本發明係更考慮到包含其混合物之氣體／流體可被使用以在加法製造之前及／或期間來改變粉末材料之合金組成。包含揮發有機金屬成分之氣體／流體可被使用藉由化學氣相沉積、原子層沉積或其他程序而將金屬引入或沉積於粉末的表面上，就如其被使用在 3D 列印程序中。

【0034】 雷射燒結／熔化技術之詳細描述可參照美國 4,863,538 號、

5,017,753 號、5,076,869 號及 4,944,817 號專利。對此種製程而言，一雷射束被使用來選擇性熔融一粉末材料藉由掃描在一床上之材料的剖面。這些剖面係基於所要之物件之一三維描述而被掃描。該描述可從多種來源取得，例如一電腦輔助設計（computer aided design）檔案、掃描資料、或一些其他來源。

【0035】 在一實施例中，加法製程裝置包含一建立腔室，物品在其中被製造，包含一可移動建立平台位於該建立腔室內且物品係於可移動建立平台上進行製造，包含一基材／流體傳送系統以及一能量傳送系統。基材／流體傳送系統係傳送經化學調整之一基材到該建立平台。在一選擇性的實施例中，一加熱系統可用以藉由一被加熱氣體加熱該基材與該平台。藉由符合該物件之形狀，基材只需要給該可移動平台之一些部分，該程序係在其上被執行。

【0036】 依據本發明一些方面，基材可為一金屬材料，其例如但不限於包含鋁及其合金、鐵及其合金、鈦及其合金、鎳及其合金、不鏽鋼、鈷鉻合金、鈮與鈮。反應性流體係基於要被使用之特定金屬材料與所需表面化學性而選擇。反應性流體例如但不限於包含高擴散氣體及／或氣體混合物例如還原、氧化試劑、反應性氣體或反應性流體。在不使用或在使用純淨化氣體（例如氫、氫或氫）的情況下，包含內含氫、一氧化碳或其他化學還原表面氧化物及／或清潔或去除基材表面上的雜質之氣體成分之氣體混合物之流體係被使用於建立腔室本身，以及在基材傳送線上、基材容器中或使用過基材接收器中。

【0037】 生產一三維結構之方法可包含沉積第一層之至少一種前述基材於該平台藉此形成一基板。沉積基板之至少另一層，然後重覆執行各連續層之雷射掃描步驟藉此形成一較厚基板直到得到所需之一物件。就製造一三維結構而言，該基材可藉由在成層程序期間改變反應性氣體而被主動調整。該物品係以層層的方式形成直到完成。在本發明中，一實施例所使用之基材之粒子形狀並無特定限制。對粉末而言，平均粒尺寸在一實施例中係約 10-100 μm 。金屬粉末或金屬產品之性質係在生產製程期間藉由在加法製造程序期間之時空（腔室／線／容器，連續／循環／多步驟）控制

的化學反應而被改善。

【0038】 在一些實施例中，除了高維準確性以及良好的微結構特性之外，本發明亦提供一較高純度給金屬產品，該金屬產品具有基板之相、結晶結構以及冶金結構之一改良，例如沒有微結構缺點，如空隙、雜質、內含物以及特別的微裂縫與多孔性，而且是在沒有使用金屬沖壓的情況下，即使是該產品可能由一純金屬及/或一合金粉末材料所製成，其被視為可耐燒結。此外，本發明係為提供一方法論給在一製成產品中之磁性質與殘餘應力之調整。

【0039】 依據本發明之加法製造程序可在一惰性氣體環境下被實現，其中基材在進入建立腔室之前係已被儲存於反應性流體或與反應性流體反應。在這樣的例子中，惰性氣體環境係包含選自由氮、氬、氫、氧、氫、空氣、氮氧化物、氫、二氧化碳與其組合所組成之群組之一氣體。在一實施例中，惰性氣體環境係包含選自由氮（N₂）、氬（Ar）、氫（He）及其混合物所組成之群組之一氣體。在一實施例中，惰性氣體環境係實質為一氬氣氣體環境。另一者，依本發明之加法製造程序係在所需反應性流體之一氣體環境之下被實現，其中基材在進入該建立腔室之前係已被儲存於反應性流體或與反應性流體進行反應。

【0040】 請參照圖 1 所示，一加法製造裝置 10 之一示意圖係依據本發明之一實施例。如圖 1 所示，加法製造裝置 10 係包含一建立腔室 100，其具有一可移動建立平台（未顯示），一物件 90 係在其上被製造。加法製造裝置 10 更包含一能量產生系統 50 與一控制器 40。在實施例中，當一反應性流體 60 或多個反應性流體 60'、60'' 被引入加法製造裝置 10 之建立腔室 100 內時，其係接觸基材 70，以藉由使用由產生系統 50 所產生之能量而創造一物件 90。當基材 70 接觸反應性流體 60 時，基材之表面係依需求被調整而成為被調整基材 75（未顯示）。基材 70 表面之該調整可為一化物調整、一塗佈及／或反應性流體 60 之吸附作用之結果。如果需要的話，加法製造裝置係可引入一惰性氣體 80。物件 90 可有多種形式。控制器 40 係傳送控制訊號 42 至產生系統 50 並傳送控制訊號 44 至建立腔室 100 以控制被調整基材 75 之加熱以及在一些實施例中之熔化以形成物件 90。這些控制訊

號 42、44 可藉由使用設計資料 30 而產生。

【0041】 操作者所設定的值可為電腦饋入以設定要接觸基材 70 之反應性氣體之量及種類，藉此讓操作者能在製造程序期間設計物件 90 內之各層之化學樣式。依據要被沉積之多層之作法或進程之至少一反應性氣體（60、60’及／或 60’’）之釋放之不同的樣式與重覆率可因此被定義並改變。

【0042】 圖 1 之加法製造裝置 10 之說明並非用來暗示物理及／或建築的限制給予不同環境可被實施的方法。舉例來說，在其他實施例中，如圖 2、3 所示，反應性氣體係在不同時間接觸基材。舉例來說，在圖 2 所示之一實施例中，反應性流體 260 與基材 270 係相互接觸於供應線 272，藉此提供更多時間給化學反應來發生於基材 270 之表面上。將基材與反應性氣體 260 之混合物曝露於一加熱步驟亦是有助益的，因此供應線 272 可在引入該建立腔室之前耗盡一外面能量來源（未顯示）。再次，如前所述，被調整之基材（未顯示）接著被導入建立腔室 200，物件 290 係在其中被製造。另一實施例如圖 3 所示，其不僅顯示調整基材表面化學性的益處，也藉由用反應性流體 370 儲存並傳輸該基材而達到一些基材之增強的安全性、操作性與傳送性。舉例來說，細小粒子或低含氧粉末係具爆炸性，而藉由使其懸浮在反應性流體 370 中能大幅增加該等材料的操作性與安全性。下面表 1 係提供反應性流體的多種例子以及加法製造程序中與金屬材料的反應所發生的地方。

表 1

程序	氣體例子	反應位置	功效
還原程序	氫氣、一氧化碳、 甲酸、氨、聯氨、 甲基聯氨、1,2-二甲 基胂、碳氫化合物	腔室內	高純度金屬導致高
		粉末供應線內	機械強度與高密度
		粉末供應容器內	上述功效加上更具 成本效益
		粉末回收容器內	
氧化程序	一氧化碳、二氧化 碳、氧氣、碳氟化 合物、過氧化氫、 臭氧、一氧化氮、 一氧化二氮、二氧	腔室內	高純度金屬導致高 機械強度

	化氮		
化合（三、四、五族）程序	氮、聯氮、1,2-二甲基胼、甲基聯氮、二甲胺、甲胺、碳氮化合物、乙硼烷、烷基硼烷、硫化氮、烷基硫、磷化氮、烷基磷、三氯化硼	腔室內	耐化學性、耐磨損性
合金程序	六氟化鎢、烷基鋁、任何有機金屬、三甲基鎢、烷基鎢	腔室內	耐化學性、耐磨損性

【0043】 圖 1 所示之加法製造裝置 10 可藉由調整現有的雷射燒結或熔化系統而建立。不同的實施例可藉由使用反應性氣體替換這些系統之惰性氣體而達到。

【0044】 使用粉末材料並藉由習知雷射加法製造程序在生產部件的最大困難之一係為粉末材料之表面與空氣及／或氧氣的高反應性，如此會在部件製造期間造成殘餘應力與缺陷。如前所述，藉由使一反應性流體接觸一金屬粉末，相信能夠減少由於雜質、空隙或內含物所引起之殘餘應力的量並因此得到較高純度金屬、部件或產品。此外，加法製造裝置之操作者係可經由反應性流體之使用而調整各層之機械／化學性質，包含製造物件之表面，藉此提供一些額外的幾何自由度與程序穩健性。另外，亦可達到提升材料使用有效性，例如回收、減少浪費、提升安全性、操作性與可氧化粉末之傳送性。

【0045】 有鑒於上述，裝置 10 係可處理廣泛的材料種類，包含但不限於下面所說明的。

【0046】 鋁及其合金：基材 70 可為純鋁或一鋁合金。基材 70 亦可為純鋁與至少一鋁合金之粒子之一混合物，或可為多種鋁合金之一混合物。對於一鋁基材 70 之成份沒有限制，除了其對於粉末材料粒子係包含足夠的金屬形式之鋁以形成本體上鋁之包膜（enveloping film）。

【0047】 基材 70 可更為鎳及鎳合金包含鎳基超合金、銅及其合金、

耐火金屬，包含貴金屬與準金屬及／或具有高氧化能力之材料例如銅、鐵、鈦、鈮、鎢、鋅、銻、鉀、鈉、鎳、鉍、錫、鋇、銻、鋳、鋁、鎂、鈹、鉛、鈣、鋁、鎢、鈷、鈳、矽、鎳、鐵、鋳、鎢、鋁、鎂、鈹、鈳、鈳、鈳及／或鈳。

【0048】 基材 70 可更為一金屬玻璃或非結晶金屬化合物、具有非結晶結構之三元、四元或更高階金屬合金，例如鋁鈦基合金例如 Ti-Al-Fe 及 Ti-Al-N、鋳基合金例如 Zr-Cu-Al-Ni、鈰基合金例如 Pd-Ni-P、鐵基合金包含鐵、鋁、矽、碳、磷、鎳、鈷、鎢、氮、鈦、鋳、鈳與鈳之組合。在製造該等金屬玻璃時，鋁、磷、矽、碳及／或任何元素可藉由使用反應性流體如乙硼烷、磷化氫與甲烷而被加入至裝置 10 內。本發明係可被應用以形成非結晶金屬氧化物，例如 In-Ga-Zn-O 與 Zn-Rh-O。氧化物可藉由使用反應性流體如氧氣或過氧化氫而被形成於裝置 10 內。

【0049】 本發明可選擇多種反應性流體，例如：

- (1) 還原劑：氫、一氧化碳、甲酸、氨、聯氨、甲基聯氨、1,2-二甲基肼；
- (2) 碳化劑（carbonizing agent／carbiding agent）：飽和碳氫化合物例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷以及更高階的碳氫化合物、未飽和的碳氫化合物，例如乙炔、丙烯、丁烯異構體、乙烯；
- (3) 氧化劑：二氧化碳、氧、四氟化碳、三氟甲烷、二氟甲烷、氟甲烷、過氧化氫、臭氧、氧化亞氮、一氧化氮、二氧化氮、三氟化氮、氟；
- (4) 氮化劑：甲胺、二甲胺、三甲胺、氨、聯氨、甲基聯氨、1,2-二甲基肼；
- (5) 硼化劑：乙硼烷、三甲基硼烷、四甲基乙硼烷、三氯硼烷、三氟硼烷；
- (6) 硫化劑：硫化氫、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、二烷基硫化物；
- (7) 磷化劑：磷化氫、叔丁基膦、三乙基膦、三甲基膦、三氯氧化磷、三氟膦、三氯化磷；

- (8) 矽烷化劑：甲矽烷、乙矽烷、更高階矽烷、烷基矽烷、四乙氧基矽烷、氟矽烷、氯矽烷、氨基矽烷；
- (9) 硒化劑：硒化氫、烷基硒化物；
- (10) 電漿及超臨界流體；
- (11) 其他：六氟化鎢、三甲基鋁、四乙基鋁、三甲基鎵、四乙基鎵、四氯化鈦、過渡金屬化合物、鎢化劑；以及
- (12) 其組合

【0050】 除非有其他定義，這裡所使用之所有技術與科學名詞具有就如本發明所屬技術領域中習知技藝者所熟知的意思。雖然有許多類似或等同於本發明所說明之方法與材料可被使用於本發明之實施，但依據一些實施例之材料與方法係說明於此。雖然本發明係依據一些實施例而被清楚說明，然而習知技術者可執行其內的許多調整與改變。在沒有進一步的闡述之下，相信習知技術者可藉由使用本發明說明而使用本發明至最大程度。

【0051】 在已揭露一些實施例的情況下，習知技術者將承認多種調整、替代的建構以及等同物可被使用而不偏離本發明實施例之精神。此外，為避免不必要的混淆本發明，許多習知的程序與元件並未說明於此。據此，上述說明應不被視為本發明範疇的限制。

【0052】 當提供多個值之範圍時，需理解為該範圍之上限與下限之間之各中間值（除非上下文有清楚其他指示，不然就到下限的單位的十分之一）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間之各較小的範圍或在一提及範圍中之中間值及在該提及範圍內之任何其他提及的值或中間值係被涵蓋。這些較小範圍的上限與下限可被獨立地包含或排除於該範圍內，並且各範圍亦被涵蓋在本發明內，其中一個、兩個或零個限值係被包含在較小的範圍內，並受限於該提及範圍內特別被排除的限值。當所提及範圍包含一個或兩個限值時，排除這些被包含的限值之其中一個或兩個之範圍亦被包含在內。

【0053】 本發明及申請專利範圍所述，「一」或「該」係包含多個指示對象，除非上下文有清楚的其他指示。因此，舉例來說，「一程序」包含多個這樣的程序，「介電材料」包含一個或多個介電材料以及習知技術者所熟知之其等同物等等。

【0054】 此外，本發明所使用之「包含」或「包括」係說明被提及特徵、整體、構件或步驟之存在，但並非禁止一個或多個其他特徵、整體、構件、步驟、行動或群組被加入。

【0055】 以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【符號說明】

【0056】

- 10、210、310：加法製造裝置
- 30、230、330：資料檔
- 40、240、340：控制器
- 42、44：控制訊號
- 50、250、350：能量產生系統
- 60、60'、60''、260、260'、260''：反應性流體
- 70、270：基材
- 80、280、380：惰性氣體
- 90、290、390：物件
- 100、200、300：建立腔室
- 272：供應線
- 370、370'、370''：反應性流體／基材



I658920

發明摘要

※ 申請案號：105143028

※ 申請日：105年12月23日 ※IPC 分類：B29C 67/04 (2017.01)
B23K 26/354 (2014.01)
B33Y 10/00 (2015.01)

【發明名稱】於建立平台上製造物件之加法製造方法及用於加法製造方法之具有特定表面化學性之金屬基材

AN ADDITIVE MANUFACTURING METHOD OF
FABRICATING AN OBJECT ON A BUILD STAGE AND A
METALLIC BASE MATERIAL HAVING A SPECIFIC
SURFACE CHEMISTRY FOR USE IN ADDITIVE
MANUFACTURING METHOD

【中文】

本發明係關於適用於執行加法製造程序之方法與裝置及其所產生之產品，並且特別地，關於使用一能量束以選擇性地熔融一基材以產生一物件之加法製造程序。更特別地，本發明係關於使用反應性流體之方法與系統，以在加法製造程序之前、期間及／或之後而主動操作基材之表面化學性。

【英文】

The present invention generally relates to methods and apparatuses adapted to perform additive manufacturing (AM) processes and the resulting products made therefrom, and specifically, to AM processes that employ an energy beam to selectively fuse a base material to produce an object. More particularly, the invention relates to methods and systems that use reactive fluids to actively manipulate the surface chemistry of the base material prior to, during and/or after the AM process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：加法製造裝置

30：資料檔

40：控制器

42、44：控制訊號

50：能量產生系統

60、60'、60''：反應性流體

70：基材

80：惰性氣體

90：物件

100：建立腔室

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

- 1、一種於一建立平台上製造一物件之加法製造方法，其包含：

藉由至少一反應性流體及至少一不反應性基材將一第一數量之至少一反應性基材沉積至位於一建立腔室中的一建立平台，該至少一反應性基材具有能被該至少一反應性流體調整至一所需化學性之一表面，該至少一不反應性基材具有無法被該至少一反應性流體調整之一表面；引入該至少一反應性流體至該建立腔室，以調整該至少一反應性基材之該表面，並且應用能量至該至少一反應性基材之該表面及該至少一不反應性基材以使該至少一反應性基材之該表面與該至少一不反應性基材熔融而生成一第一層或一基板；

藉由沉積一第二數量之該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合並且應用能量至該第二數量之該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合而將該第二數量之該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合熔融至該基板，以形成至少另一層於該基板上；以及

繼續形成各個該反應性基材、該不反應性基材或其組合的層於該基板上，直到完成該物件之製造。

- 2、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一不反應性基材係選自由一固體與一流體組成之群組。
- 3、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，係在應用能量至該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合之前，以該至少一反應性流體接觸該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合在該建立腔室內調整該至少一反應性基材之該表面。
- 4、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中在沉積該第二數量之該至少一反應性基材、該至少一不反應性基材或其組合於該基板上之前，係藉由以該至少一反應性流體接觸該基板而在該建立腔室內調整該基板之表面之選定部分。

- 5、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該被調整的基材係減少該第一層與至少另一層之至少一微結構缺點，並且該至少一微結構缺點係選自由雜質、微裂縫與多孔性所組成之群組。
- 6、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性基材之被調整之該表面係導致該基板之相位、結晶結構與冶金結構之一改良。
- 7、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性基材之被調整之該表面係導致所製造之該物件之磁性之調整。
- 8、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性基材之被調整之該表面係導致所製造之該物件之殘餘應力性質之調整。
- 9、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性基材係選自由一粉末材料、電漿、柱體、線或流體所組成之群組。
- 10、如申請專利範圍第 9 項所述之加法製造方法，其中該粉末材料係為一金屬粉末材料。
- 11、如申請專利範圍第 10 項所述之加法製造方法，其中該金屬粉末材料係為一金屬玻璃材料或一非結晶金屬化合物材料。
- 12、如申請專利範圍第 10 項所述之加法製造方法，其中該金屬粉末材料係為易於氧化之一金屬材料，氧化係由於空氣及／或氧氣與該表面反應而造成。
- 13、如申請專利範圍第 10 項所述之加法製造方法，其中該金屬粉末材料係為易於吸收濕氣之一金屬材料。
- 14、如申請專利範圍第 12 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性基材係選自由鋁、鎳、鐵、鈦、銅、耐火金屬、與其合金所組成之群組。
- 15、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性流體係選自由一氣體、電漿、超臨界流體及其組合所組成之群組。

- 16、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中該至少一反應性流體係選自由還原劑、碳化劑（carbonizing agents）、氧化劑、氮化劑、硼化劑、硫化劑、磷化劑、矽烷化劑、硒化劑、鎢化劑、碳化劑（carbiding agents）及其組合所組成之群組。
- 17、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，更包含一步驟：
用一雷射切割所製造之該物件以形成一新表面，再使該新表面曝露於該至少一反應性流體。
- 18、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中被應用之能量係為一電子束處理。
- 19、如申請專利範圍第 17 項所述之加法製造方法，其中該新表面的部分或全部可以被該反應性流體調整至一所需化學性。
- 20、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中可被調整至一所需化學性之該表面係被該反應性流體塗佈。
- 21、如申請專利範圍第 1 項所述之加法製造方法，其中可被調整至一所需化學性之該表面係藉由吸收該反應性流體而產生。
- 22、一種於一建立平台上製造一物件之加法製造方法，其包含：
在將一粉末材料引入一建立腔室之前，將該粉末材料曝露於一反應性流體以獲得一被調整之該粉末材料，被調整之該粉末材料具有一所需化學性之一表面；
將被調整之該粉末材料引入具有一建立平台之該建立腔室內；
應用一第一數量之被調整之該粉末材料至該建立平台上並且應用能量至該第一數量之被調整之該粉末材料以將被調整之該粉末材料之複數粒子熔融成一第一層或一基板；
藉由應用能量至沉積在該基板上之至少一第二數量之被調整之該粉末材料而將該第二數量之被調整之該粉末材料之粒子熔融至該基板，以形成至少另一層於該基板上；以及
繼續形成被調整基材之各層於該基板上直到完成該物件之製造。

- 23、如申請專利範圍第 22 項所述之加法製造方法，其中在被引入該建立腔室內之前，被調整之該粉末材料之該表面係藉由當曝露於至少一反應性流體時接觸具有可調整至一所需化學性之一表面之一基材粉末材料而被調整。
- 24、如申請專利範圍第 22 項所述之加法製造方法，其中該粉末材料之被調整之該表面係減少該第一層與至少另一層之至少一微結構缺點，並且該至少一微結構缺點係選自由雜質、微裂縫與多孔性所組成之群組。
- 25、如申請專利範圍第 22 項所述之加法製造方法，其中該粉末材料之被調整之該表面係導致該粉末材料之相位、結晶結構與冶金結構之一改良。
- 26、如申請專利範圍第 22 項所述之加法製造方法，其中該粉末材料之被調整之該表面係導致所製造之該物件之磁性之調整。
- 27、如申請專利範圍第 22 項所述之加法製造方法，其中該粉末材料之被調整之該表面係導致所製造之該物件之殘餘應力性質之調整。
- 28、一種於一建立平台上製造一物件之加法製造方法，該物件具有增強的機械強度，該方法包含：
- 將至少一反應性基材儲存在一去除氫的氣體中，該去除氫的氣體係選自於 CO、CO₂、碳氟化合物或其混合物所組成的群組，其中形成一無氫基材；
- 將該無氫基材引入具有該建立平台之一建立腔室；
- 應用一第一數量之該無氫基材至該建立平台上並且應用能量至該第一數量之該無氫基材以將該第一數量之該無氫基材熔融成一第一層或一基板。
- 29、如申請專利範圍第 28 項所述之加法製造方法，其中被應用之能量係為熱擴散。
- 30、一種具有用以使用於如申請專利範圍第 1 項至第 29 項任一項所述之加法製造方法之一特定表面化學性之金屬基材，包含：

一容器，具有至少一反應性流體接觸該金屬基材。

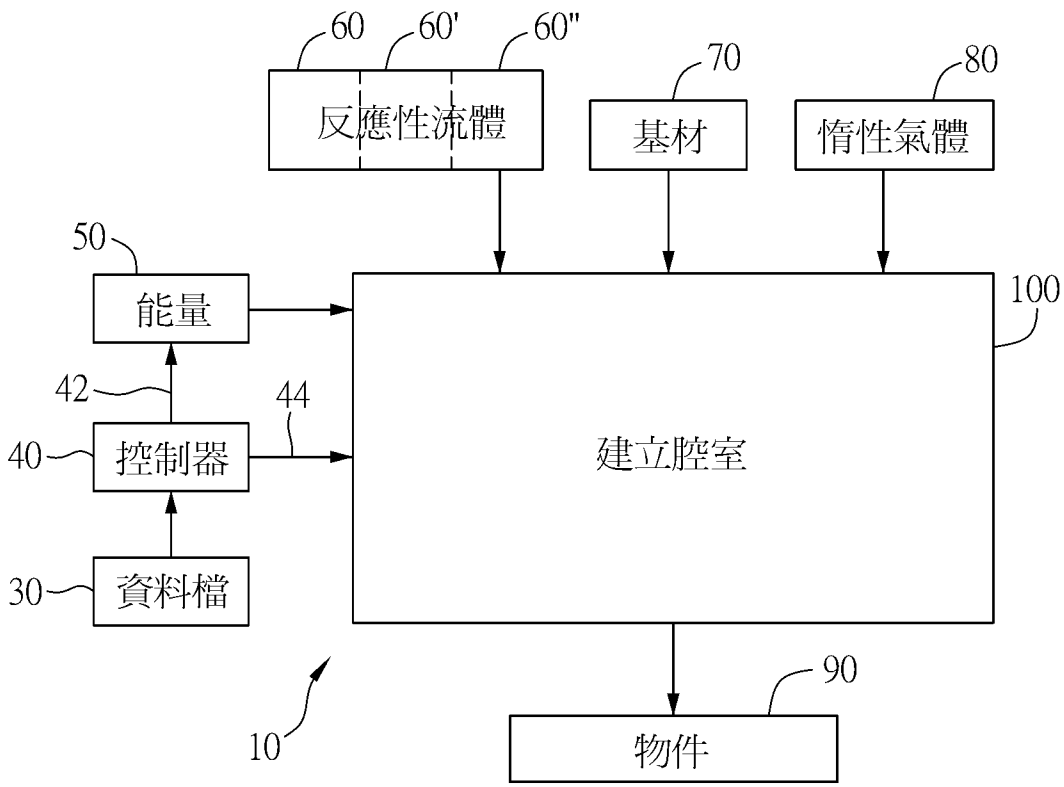


圖 1

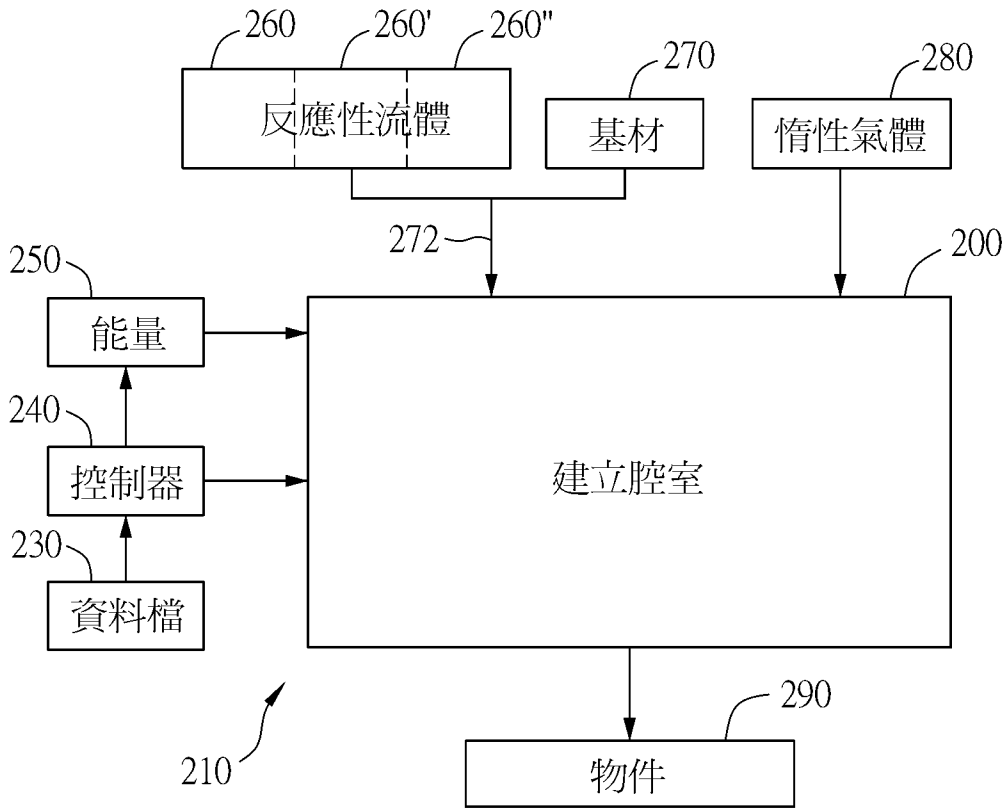


圖 2

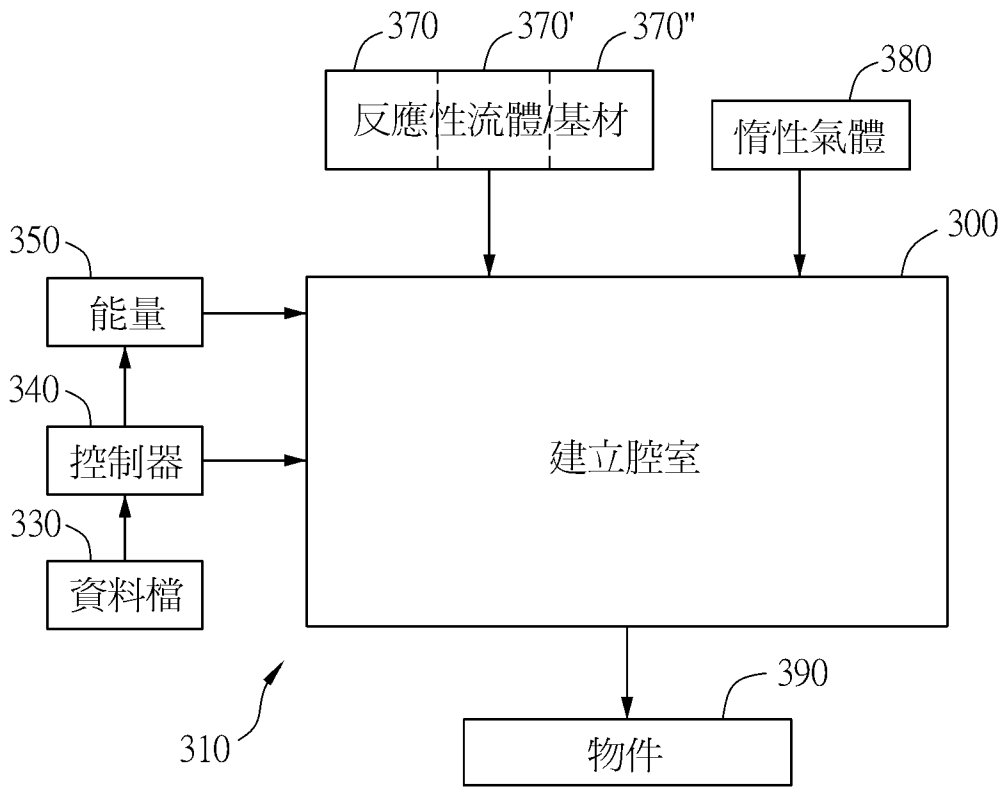


圖 3