(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6748659号
(P6748659)
(45)発行日　令和2年9月2日(2020.9.2)　(24)登録日　令和2年8月12日(2020.8.12)

(51)Int.Cl.		F I	
B29C 64/268	(2017.01)	B29C	64/268
B29C 64/371	(2017.01)	B29C	64/371
B29C 64/165	(2017.01)	B29C	64/165
B29C 64/153	(2017.01)	B29C	64/153
B22F 3/16	(2006.01)	B22F	3/16

請求項の数 31　(全 35 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-568009(P2017-568009)
(86)(22)出願日　平成28年3月16日(2016.3.16)
(65)公表番号　特表2018-508393(P2018-508393A)
(43)公表日　平成30年3月29日(2018.3.29)
(86)国際出願番号　PCT/US2016/022540
(87)国際公開番号　WO2016/149301
(87)国際公開日　平成28年9月22日(2016.9.22)
審査請求日　平成29年11月20日(2017.11.20)
(31)優先権主張番号　62/134,190
(32)優先日　平成27年3月17日(2015.3.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　15/070,514
(32)優先日　平成28年3月15日(2016.3.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　517327678
エレメンタム　３ディー，インコーポレーテッド
アメリカ合衆国コロラド州８０５１６，エリー，ヤング・コート　４００，ユニット　１
(74)代理人　100118902
弁理士　山本　修
(74)代理人　100106208
弁理士　宮前　徹
(74)代理人　100120112
弁理士　中西　基晴
(74)代理人　100104374
弁理士　野矢　宏彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】反応性付加製造

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
物品を製造するための方法であって、以下の工程：
第１の材料を粉末の形態で用意すること；
第２の材料を粉末の形態で用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と化学的に反応して反応生成物を形成することができる；
希釈物質を用意すること、前記希釈物質は前記第１の材料と前記第２の材料の間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質から第１の層を形成すること；
前記第１の層の一部を、前記第１の材料と前記第２の材料の間で前記化学反応を開始させて前記物品の一部分を形成するのに十分なエネルギーにさらすこと、前記物品の前記一部分は前記反応生成物を含む；
前記第１の層の上に前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質の第２の層を形成すること；および
前記第２の層の一部を前記エネルギーにさらして、前記物品の追加の部分を形成すること
を含む、前記方法。
【請求項２】
前記第１の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第１の層の前記一部を指向性のエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の前記一部を前記エネルギ

ーにさらすことは、前記第２の層の前記一部を前記指向性のエネルギーにさらすことを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記第１の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第１の層の前記一部を局所的なエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第２の層の前記一部を前記局所的なエネルギーにさらすことを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質を混合して混合材料を形成することをさらに含み、前記混合材料は前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質の実質的に均質な混合物を含み、そして前記第１の層および前記第２の層を形成することは、前記混合材料から前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記混合材料から前記第１の層および前記第２の層を形成することは、前記混合材料を圧縮して前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記混合材料を第３の材料と合体させて混合ペーストを形成することをさらに含み、前記混合ペーストは前記第１の材料、前記第２の材料、前記希釈物質および前記第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、そして、前記混合材料から前記第１の層および前記第２の層を形成することは、前記混合ペーストを押し出して前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記第３の材料は液体を含む、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記第３の材料は結合剤を含む、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層にレーザービームを向けることを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項１０】
前記第１の層および前記第２の層にレーザービームを向けることは、赤外波長範囲の波長を有する前記レーザービームを向けることを含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層に電子ビームを向けることを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項１２】
前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層を電気プラズマアークにさらすことを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項１３】
形成する工程およびさらす工程は不活性雰囲気の中で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
プロセスガスの供給物を用意すること、前記プロセスガスは前記第１の材料および前記第２の材料のうち少なくとも１つと化学的に反応することができる；をさらに含み、且つ、
前記形成する工程および前記さらす工程は、前記プロセスガスが前記第１の材料および前記第２の材料のうち少なくとも１つと化学的に反応するように、前記プロセスガスを含む雰囲気の中で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】

前記プロセスガスは窒素ガスを含む、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記物品を形成後にエネルギーにさらして前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記物品を形成後にエネルギーにさらすことは、前記物品を炉内で加熱して前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることを含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
ａ）第１の粉末材料、第２の粉末材料および希釈物質を含む混合粉末を用意すること、前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに化学的に反応して反応生成物を形成することができ、前記希釈物質は化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
ｂ）前記混合粉末から第１の層を形成すること；
ｃ）前記第１の層の一部を前記第１の粉末材料と前記第２の粉末材料の間で前記化学反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらして前記反応生成物を形成すること、前記第１の層における前記反応生成物は前記物品の第１の部分を形成する；
ｄ）前記第１の層の上に追加の量の前記混合粉末を供給して第２の層を形成すること；および
ｅ）前記第２の層の一部を前記エネルギーにさらして前記反応生成物を形成すること、前記第２の層における前記反応生成物は前記物品の第２の部分を形成する
を含む、前記方法。
【請求項１９】
前記物品が完全に形成されるまで工程ｄ）およびｅ）を繰り返すことをさらに含む、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記第１の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第１の層の前記一部を指向性のエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第２の層の前記一部を前記指向性のエネルギーにさらすことを含む、請求項１８または１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記第１の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第１の層の前記一部を局所的なエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の前記一部を前記エネルギーにさらすことは、前記第２の層の前記一部を前記局所的なエネルギーにさらすことを含む、請求項１８または１９に記載の方法。
【請求項２２】
前記混合粉末を圧縮して第１の圧縮層を形成することをさらに含む、請求項１８～２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
前記物品を形成後にエネルギーにさらして前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることをさらに含む、請求項１９～２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
物品を製造する方法であって、以下の工程：
第１の材料を粉末の形態で用意すること；
第２の材料を粉末の形態で用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と化学的に反応して反応生成物を形成することができる；
希釈物質を用意すること、前記希釈物質は前記第１の材料と前記第２の材料の間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質を第３の材料とともに合体させて混合ペーストを形成すること、前記混合ペーストは前記第１の材料、前記第２の材料、前

記希釈物質および前記第３の材料の実質的に均質な混合物を含む；
前記混合ペーストを押し出して未処理の物品を形成すること；および
前記第１の材料と前記第２の材料の間で前記化学反応を開始させるのに十分な温度まで前記未処理の物品を加熱して前記物品を形成すること、前記物品は前記反応生成物を含むを含む、前記方法。
【請求項２５】
前記押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成することは、互いに隣接する前記押し出した混合ペーストの個々の層を堆積させることによって層状の構造物を形成することを含む、請求項２４に記載の方法。
【請求項２６】
前記第３の材料は水を含み、そして前記合体させることは、前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質を前記水と合体させて前記混合ペーストを形成することを含む、請求項２４または２５に記載の方法。
【請求項２７】
前記第３の材料は結合剤を含み、そして前記合体させることは、前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質を前記結合剤と合体させて前記混合ペーストを形成することを含む、請求項２４～２６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２８】
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
混合ペーストを用意すること、前記混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料、希釈物質および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、少なくとも前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに化学的に反応して反応生成物を形成することができ、前記希釈物質は前記第１の粉末材料と前記第２の粉末材料の間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
前記混合ペーストを押し出すこと；
前記混合ペーストの個々の層を作り上げることによって、前記押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成すること；および
前記第１の粉末材料と前記第２の粉末材料の間で前記化学反応を開始させるのに十分な温度まで前記未処理の物品を加熱して前記物品を形成すること、前記物品は前記反応生成物を含む
を含む、前記方法。
【請求項２９】
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
混合ペーストを用意すること、前記混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料、希釈物質および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、少なくとも前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに化学的に反応して反応生成物を形成することができ、前記希釈物質は前記第１の粉末材料と前記第２の粉末材料の間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
前記混合ペーストを押し出して前記物品の少なくとも一部を形成すること；および
前記押出しの間に前記混合ペーストをエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記混合ペーストにおいて前記化学反応を開始させて前記反応生成物を形成するのに十分なものである；
を含む、前記方法。
【請求項３０】
予め存在する物品に材料を付加する方法であって、以下の工程：
第１の材料を粉末の形態で用意すること；
第２の材料を粉末の形態で用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と化学的に反応して反応生成物を形成することができる；
希釈物質を用意すること、前記希釈物質は前記第１の材料と前記第２の材料の間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；

前記予め存在する物品の一部分の上に前記第１の材料、前記第２の材料および前記希釈物質から層を形成すること；および
前記層の一部を前記第１の材料と前記第２の材料の間で前記化学反応を開始させて前記反応生成物を形成するのに十分なエネルギーにさらすこと、前記反応生成物は前記予め存在する物品上の追加の層を含む
を含む、前記方法。
【請求項３１】
物品を製造するための方法であって、以下の工程：
（ａ）第１の材料を用意すること；
（ｂ）プロセスガスの供給物を用意すること、前記プロセスガスは前記第１の材料と化学的に反応して反応生成物を形成することができる；
（ｃ）希釈物質を用意すること、前記希釈物質は前記第１の材料と前記プロセスガスの間の化学反応の伝播の度合いおよび／または速度を制御する；
（ｄ）前記第１の材料および前記希釈物質から第１の層を形成すること；
（ｅ）前記第１の層の一部を前記プロセスガスの存在下でエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記第１の材料と前記プロセスガスの間で前記化学反応を開始させて前記物品の第１の部分を形成するのに十分なものであり、前記物品の前記第１の部分は前記反応生成物からなる；
（ｆ）前記第１の層の上に前記第１の材料の第２の層を形成すること；および
（ｇ）前記第２の層の一部を前記プロセスガスの存在下で前記エネルギーにさらして前記物品の追加の部分を形成すること、前記物品の前記追加の部分は前記反応生成物からなり、そして
（ｈ）前記反応生成物からなる前記物品が完全に形成されるまで工程（ｆ）および（ｇ）を繰り返すこと、
からなる、前記方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、概して言えば付加製造に関し、特に、反応性材料を用いて付加製造を行うための方法と装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
付加製造の技術は数十年間にわたって知られていて、現在はあらゆる広範囲の用途に適した広範囲の部品および物品を製造するために用いられる。最も一般的な付加製造のプロセスは、次の三つの主要なカテゴリーに分類することができる。すなわち、粉末床の焼結または溶融、押出し、および噴射またはワイヤ送給による指向性エネルギー堆積である。一つのタイプの粉末床焼結法または溶融法（これは選択的レーザー焼結または溶融あるいは直接金属レーザー焼結と呼ぶことができる）は、単一層の粉末材料の中に模様を描くためにレーザービーム指向性エネルギー源を利用する。レーザーからの熱が、なぞった模様を焼結または溶融させて、その層の厚さを有する固体ピースとする。適当な材料供給装置を用いて、焼結したばかりの層の上に別の粉末の層を施すことができる。次いで、このプロセスを繰り返し、三次元の物体が形成されるまで行う。しかし、各々の材料の層を形成するのに要するエネルギーは製造速度を制限し、また物体を製造するのに必要な装置のコストは増大し、この場合、セラミックス材料は典型的に金属よりも多くのエネルギーを必要とし、同様にプラスチックよりも多くのエネルギーを必要とする。
【０００３】
物品を形成するための別のプロセスは反応合成である。反応合成は、従来の焼結プロセスで可能な速度よりもずっと速く焼結材を形成するために用いることができる化学的プロセスである。典型的な反応合成プロセスには、化学的性質が似ていない二つ以上の反応物質（典型的には粉末の形態のもの）を共に混合することが含まれる。混合粉末を圧縮して

圧縮物品または圧縮粉を形成するために、プレス型を用いることができる。あるいは、粉末混合物を収容するために金型またはるつぼを用いてもよい。次いで、成分の間で化学反応を開始させるために熱を加えることができる。このプロセスはしばしば発熱を伴い、その結果、一つ以上の新たな相が形成する。例えば、炉または炎からの熱によって、チタンと炭素粉末の混合物の中で反応を開始させることができる。結合の反応によって熱が放出されて、炭化チタンの焼結セラミックス相が形成する。この反応によって生成する熱はその周囲の粉末へ広がり、存在するあらゆる反応物質を通して伝播する反応を生じさせる。そのようなプロセスの幾つかには、熱を吸収することによって反応を制御するための一つ以上の不活性種（これは希釈剤と呼ばれることがある）の添加が含まれる。

【０００４】

反応合成法は、セラミックス、金属、金属間化合物、ポリマー、および複合材料を含めた多くのタイプの材料を製造するために用いられてきた。しかし、大部分の反応合成法はダイや金型の設計と製作を含む広範な加工処理工程を必要とし、典型的には、細部に制限のある単純な形状の物品を製造するために用いることができるに過ぎず、従って、このようなプロセスには限界がある。

【発明の概要】

【０００５】

物品を製造するための付加製造方法の一つの態様は、以下の工程を含むことができる：第１の材料を用意すること；第２の材料を用意すること、この第２の材料は第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；少なくとも第１の材料から第１の層を形成すること；第１の層の少なくとも一部を第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、このエネルギーは第１および第２の材料の間で反応を開始させて物品の一部分を形成するのに十分なものであり、その物品の一部分は反応生成物を含む；第１の層の上に少なくとも第１の材料の第２の層を形成すること；および、第２の層の少なくとも一部を第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、このエネルギーは第１および第２の材料の間で反応を開始させて物品の追加の部分を形成するのに十分なものである。

【０００６】

物品を製造するための付加製造方法の別の態様は、以下の工程を含むことができる：第１の粉末材料と第２の粉末材料を含む混合粉末を用意すること、第１および第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；混合粉末から第１の層を形成すること；第１の層の少なくとも一部を第１および第２の粉末材料の間で反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらして反応生成物を形成すること、第１の層におけるその反応生成物は物品の一部分を形成する；第１の層の上に追加の量の混合粉末を形成して第２の層を形成すること；および、第２の層の少なくとも一部を第１および第２の粉末材料の間で反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらして反応生成物を形成すること、第２の層におけるその反応生成物もまた物品の一部分を形成する。

【０００７】

同様に開示されるものは、物品を製造する方法であって、この方法は以下の工程を含む：第１の材料を粉末の形態で用意すること；第２の材料を粉末の形態で用意すること、この第２の材料は第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；第１および第２の材料を第３の材料とともに合体させて混合ペーストを形成すること、この混合ペーストは第１、第２および第３の材料の実質的に均質な混合物を含む；混合ペーストを押し出すこと；押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成すること；および、少なくとも第１および第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な温度まで未処理の物品を加熱して物品を形成すること、この物品は反応生成物を含む。

【０００８】

以下の工程を含む、物品を製造するための付加製造方法も開示される：混合ペーストを用意すること、この混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、第１および第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；混合ペーストを押し出すこと；混合ペース

トの個々の層を作り上げることによって、押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成すること；および、第１および第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な温度まで未処理の物品を加熱して物品を形成すること、この物品は反応生成物を含む。

【０００９】

物品を製造するための別の付加製造方法は、以下の工程を含むことができる：混合ペーストを用意すること、この混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、少なくとも第１および第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；混合ペーストを押し出して物品の少なくとも一部を形成すること；および、前記の押出しの間に混合ペーストをエネルギーにさらすこと、このエネルギーは前記の混合ペーストにおいて反応を開始させて反応生成物を形成するのに十分なものである。

【００１０】

同様に開示されるものは、予め存在する物品に材料を付加する方法であって、この方法は以下の工程を含む：第１の材料を用意すること；第２の材料を用意すること、この第２の材料は第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；少なくとも第１の材料を予め存在する物品の少なくとも一部分の上の層を形成すること；および、層の少なくとも一部を第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、このエネルギーは第１および第２の材料の間で反応を開始させて反応生成物を形成するのに十分なものであり、この反応生成物は予め存在する物品の少なくとも一部分の上の追加の層を含む。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

本発明の例示的かつ現在において好ましい典型的な態様を図面で示す。

【図１】図１は、本発明の第１の態様に係る反応性付加製造プロセスの工程流れ図である。

【図２】図２は、本発明の第２の態様に係る反応性付加製造プロセスの工程流れ図である。

【図３】図３は、反応性付加製造プロセスの第３の態様の工程流れ図である。

【図４】図４は、実施例１の物品の一部分の５０００倍の倍率での走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

反応性付加製造プロセス１０の一つの態様は図１に例示されていて、これは、少なくとも第１の材料１２と第２の材料１４の供給物を用意することを含むことができる。第１および第２の材料１２および１４は、最終の物品または製品１６を形成するためのエネルギーを加えると互いに反応することができる。幾つかの態様において、第１および第２の材料１２および１４は粉末を含むことができるが、しかし、第１および第２の材料１２および１４を粉末の形態で供給することは必須のことではない。例えば、別の態様においては、第２の材料１４をガス状で（例えば、第１の材料１２を包囲する雰囲気で）供給してもよく、そしてプロセスを行う間の適当な時点で第１の材料１２と反応するように利用してもよい。さらに、本明細書中で後にもっと詳しく説明するが、製造するべき最終の製品１６のタイプを含めた広範な因子に応じて、追加の反応物質の材料１８、希釈剤２０、液体２２、および結合剤２４のような追加の材料を添加してもよい。

【００１３】

幾つかの態様において、用いられる特定の（複数の）材料を（例えば、ミキサーまたはブレンダー２６の中で）結合させるか、あるいは混合して、混合材料２８を形成してもよい。次いで、混合材料２８を（例えば、工程３０において）適当な基部３４の上で第１の層３２に形成することができる。あるいは、一つの主要な成分だけが関与する場合は（例えば、第２の材料１４がガス状で供給される態様においては）、混合工程を省いて、第１の材料１２から単独で第１の層３２を形成してもよい。幾つかの態様において、第１の層３２を、任意の圧縮プロセス３６において材料（例えば、第１の材料１２または混合材料

２８のいずれか）を圧縮することによって形成してもよい。あるいは（そして／または追加して）様々な材料（例えば、第１の材料１２または混合材料２８）を任意の蒸発プロセス３８にさらして、それにより、場合によっては第１の材料１２または混合材料２８のいずれかの中に存在するかもしれない液体成分を除去してもよい。

【００１４】

第１の層３２を形成するために用いることができる特定の材料およびプロセスの如何にかかわらず、次いで、反応性付加製造プロセス１０を工程４０へ進めてもよく、ここで第１の層３２の少なくとも一部は、少なくとも第１および第２の材料１２および１４の間の反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらされ、それにより反応生成物が形成される。幾つかの態様において、レーザービーム４４のような指向性エネルギーのビーム４２によってエネルギーを供給してもよい。別の態様において、ヒーターまたは熱フィラメント２４３のような局所的なエネルギー源によってエネルギーを供給してもよい（図３）。エネルギーが指向性エネルギービーム４２によって供給される態様においては、指向性エネルギーのビーム４２を、第１の層３２の上を所望のパターンで移動させてもよく、その結果、製造されている物品１６の反応した部分または層３２’が形成するだろう。物品１６の反応した部分または層３２’は主として反応した生成物で構成されているであろうが、しかしそれは、未反応の量の第１および第２の材料１２および１４および／または第１および第２の材料１２および１４の部分的に反応した生成物のような、他の材料を比較的少ない量で含んでいてもよい。特定の態様に応じて、工程４０を、反応性ガス（例えば、これは幾つかの態様における第２の材料１４を含んでいてもよい）または不活性ガスのようなプロセスガス４６の存在下で行ってもよい。あるいは、工程４０を真空４８または部分真空の中で行ってもよい。

【００１５】

所望の物品１６の第１の層３２が反応して、反応した第１の層３２’が形成した後、工程３０を繰り返してもよく、これにおいて、反応したばかりの第１の層３２’の上に第２の層５０が形成される。その後、工程４０を再び行ってもよく、これにおいて、物品１６の反応した第２の層５０’を形成するために、エネルギー（例えば、指向性エネルギービーム４２からのエネルギー）が第２の層５０へ、少なくとも第１および第２の材料１２および１４の間の反応を開始させるのに十分な量で供給される。物品１６の反応した第２の部分または層５０’もまた、主として少なくとも第１および第２の材料１２および１４の反応生成物で構成されているであろうが、しかしそれにもまた、他の材料が含まれていてもよい。物品１６が完成したことを（例えば、工程５２において）判別した後、プロセス１０を終えることができる。

【００１６】

特定の態様に応じて、製造したばかりの物品１６は、様々な反応した層（例えば、３２’および５０’）を形成するために用いられた第１および第２の材料１２および１４の未反応の部分によって取り囲まれているかもしれない。最終の製品または物品１６を露出させるために、（例えば、機械的に）そのような材料を除去してもよい。

【００１７】

本発明の顕著な利点は、広範囲の形状、材料組成、および機械的または構造的な特性を含む物品を製造するためにこれを用いることができる、ということである。特に、高強度の部品を製造するための現行の付加製造方法は典型的に、所望の製品の組成と同じ組成の均質な粉末材料を用いる。このやり方では、高品質の部品を製造するためには、現行の付加製造プロセスによって首尾よく利用することができる材料の選択が限定されていた。最も一般的な商業的に利用できる付加製造プロセスのための現行の材料の選択は、現在は主としてポリマーと特定の合金に限定されている。大部分の現行の付加製造プロセスは材料の溶融温度の近傍またはそれよりも高い温度まで部品の層を加熱することを拠りどころとしているので、多くのセラミックスのような高温材料は高いエネルギーの入力を必要とし、これらのプロセスで製造することは困難である。現行のプロセスの限界のために、セラミックス、金属間化合物、および金属セラミックス複合材料は、付加製造プロセスで用い

るためには多くは利用できない。

【００１８】

セラミックス材料の場合、従来のセラミックス加工法によって製造されるセラミックス物品の特性は、微細粒の焼結セラミックス物品を製造するために小さな粒子サイズ（例えば、約１０μｍ未満、そしてしばしば約１μｍ未満の直径）のセラミックス成分の粉末の使用によって、しばしば改善することができる。そのような極度に微細な粒子サイズは、大部分の現行の粉末床付加製造プロセスにおいては用いることができない。何故ならば、微細な粉末の低い流動性のために、平らに広がった層を得ることが困難になるからである。

【００１９】

公知の製作プロセスと関連する様々な制限、欠点、および不利益と対比して、本発明の反応性付加製造プロセスは、材料の組成、エネルギー要件、および製造の容易さの点で顕著な改善と選択肢を与える。

【００２０】

例えば、様々な成分（例えば、第１および第２の材料１２および１４）の間の発熱性の化学反応によってエネルギーが放出される態様においては、粉末の形態の材料の完成した物品１６への融合を達成するために必要な外部エネルギーの入力は、より少ない。低い外部エネルギーの要件は、製造速度の増大および／または設備コストの低下を可能にする。本発明は、従来の付加製造プロセスでは可能あるいは実際的であるとは考えられていなかった材料を使用するための付加製造技術を可能にする。反応物質の融点は多くの場合、製品物質の融点よりも低いので、本発明によって利用されるその場での製品の合成は、高温の製品段階で直接に焼結または溶融しようとする従来の付加製造技術と比較して、製品の密度が改善する結果となりうる。加えて、製品の段階のものがその場で形成されるので、比較的大きなサイズの反応物質を用いても、微細粒の製品物質を形成することができる。これにより、最適な粉末流動性と配合混合物についての分散特性を維持しながら、製品の特性を改善することが可能になる。

【００２１】

構成要素の反応物質を用いることはまた、成分材料の比率を変えることによって混合物の組成を容易に変更するための適応性を増大させることを可能にする。例えば、２０容量％のセラミックスを含むセラミックス・金属マトリックス複合材料を製造するために設計された配合混合物は、別の２５容量％のセラミックス・金属マトリックス複合材料を製造するために容易に改変することができた。この適応性は開発研究のために特に有用であるが、しかしまた、製造物品に最も適した特定の組み合わせに基づく材料特性を容易にカスタマイズするのにも有用であろう。

【００２２】

本発明に係る反応性付加製造プロセスの一つの態様１０について簡単に説明したが、同様に、本発明で可能な、さらに顕著な特徴と利点、様々な態様、修正、および代替の配置の幾つかのものについて以下で詳しく説明する。しかし、詳細な説明に進む前に、様々な典型的な態様がここで示されて、そして説明されているのは、特定の出発材料を用いてそれらを利用して、それによりこれらの材料の反応性成分を含む物品を製造することができるからである、ということを認識すべきである。しかし、当業者であればここで提示される教示に精通した後に自明になるであろうが、本発明は種々様々な出発材料を用いて利用して、それにより広範な形状、組成、材料、および構造的特性を含む種々様々な物品を形成することができる。従って、本発明は、ここで示されて説明される特定の材料、加工処理工程、物品の形状、組成、および材料の特性に限定されるものとみなすべきではない。

【００２３】

ここで再び図１を参照すると、本発明の一つの態様に係る反応性付加製造プロセス１０は、第１の材料１２と第２の材料１４の供給物を用意することを含むことができる。少なくとも第１および第２の材料１２および１４は、（単一または複数の）反応生成物を形成するためのエネルギーを加えると互いに反応することができる。前に説明したように、材

料１２および１４と反応することができる任意の反応物質の材料１８を添加して、（単一または複数の）反応生成物を形成してもよい。

【００２４】

幾つかの態様において、熱を吸収し、また反応速度、反応温度、および反応の伝播速度および／または反応の度合いを低下させるために、１種以上の希釈物質２０を添加してもよい。追加の希釈物質２０は、主要な化学反応（例えば、第１および第２の材料１２および１４および何らかの追加の反応物質の材料１８の間の反応）を開始させるのに必要なエネルギーの入力を減少させることができる中間反応物質、溶媒、または触媒として反応に関与させてもよい。１種以上の希釈物質２０を添加する場合、１種以上の反応生成物と同じ組成の予め合成した生成物質を用いるのが望ましいだろう。また、反応で合成されるセラミックス相に対するマトリックスとして提供するために、物品１６に有益な特性を付与する希釈物質２０（例えば、金属または合金）を用いることも望ましいかもしれない。希釈物質２０はまた、製造段階の焼結における助剤のように他の利点を与えるために、あるいは結晶粒成長を抑制するために、選択してもよい。

【００２５】

関与する反応物質の種の相対的な量についての化学量論比を決定するために、反応式を用いてもよい。化学量論比は、化学種の分子量または原子量を用いて質量比に容易に変換することができるが、このことは、当業者であればここで提示される教示に精通した後に自明になるであろう。反応によって放出または吸収される化学的エネルギーは、表にされた化学熱力学データ表（例えば、ＪＡＮＡＦ熱化学表）を用いて計算することができる。その表は、開示している全ての事項について引用文献として本明細書に特に組み込まれる。計算された反応のエネルギーは、所望の物質系について断熱反応の温度を計算するために、温度依存の熱容量および相変化エネルギーのデータとともに用いることができる。加工処理工程４０の間に得られるであろう断熱ピーク温度を見積もるために、反応のエネルギー、温度依存の熱容量データ、および指向性エネルギーのビーム４２からのエネルギー密度の入力または局所的なエネルギー（例えば、ヒーターまたはフィラメント２４３からのエネルギー（図３））を用いることができる。

【００２６】

発熱性の化学反応については、指向性のエネルギー源または局所的なエネルギー源による熱の入力および化学反応によって放出される熱は、材料によって隣接する領域へ伝えられ、そしてこれら隣接領域において化学反応を開始させるのに十分なものであろう。化学反応だけによって放出される熱が隣接する層において反応を開始させるのに十分なものである場合は、接触している反応物質の材料の全体を通して反応が伝播するかもしれない。化学反応だけによって放出される熱が隣接する層において反応を開始させるのに十分ではない場合は、指向性のエネルギー源４２または局所的なエネルギー源２４３からの追加の熱の入力により、限定された局所的な反応の伝播がなお起こるかもしれない。局所的な反応の伝播の距離は、指向性のエネルギー源からのエネルギーの入力および化学反応によって放出されるエネルギーによって影響される。すでに述べたように、伝播の度合いおよび／または速度を制御するために、１種以上の希釈物質２０を利用してもよい。

【００２７】

粉末床の態様については（例えば、様々な層３２、５０が粉末から形成される場合）、限定された局所的な反応の伝播は、加工速度および有利なミクロ構造を増大させることによって有益なものになるかもしれないが、しかし、過剰な伝播は一般に望ましくはなく、というのは、それは付加製造プロセスによって達成しうる細部と許容度を低下させるだろうからである。従って、粉末床の態様については、反応の伝播を制限するように反応物質の系を設計するのが一般に好ましい。

【００２８】

さらに、材料が粉末状で用意される態様においては、球形または球の形態を有する粉末を用いることが、それらの流動性の故に、一般に望ましいかもしれない。すなわち、流動性の粉末の使用は、粉末が散布されて均一な層になる能力を改善する。粉末の流動性は粒

子の直径によっても影響され、低い流動特性を有する小さすぎる粒子および大きすぎる粒子は微細な物品の細部を形成する能力を制限し、また化学的な活性を妨げる。

【００２９】

構成要素の粉末のそれぞれの粒子サイズは、望ましいサイズの粉末を用意するための粉末製造技術または分級工程（例えば、篩い分け）によって個々に制御することができる。各々の構成粉末の好ましいサイズは、密度、形態、吸湿性、酸素の親和性と酸化物または水酸化物の層の特性、および静電気的相互作用を含めた成分材料の特性に基づくであろうが、これもまた、当業者であればここで提示される教示に精通した後に自明になるであろう。

【００３０】

ここで再び図１を参照すると、混合物に１種以上の液体２２および／または結合剤２４を添加することも望ましいかもしれない。液体２２および／または結合剤２４は、微細な粒子（例えば、材料１２、１４、１８および２０）を結合させて凝集物にすることによって粒子の流動性を改善するか、あるいは、ペースト、スラリー、懸濁液、コロイド懸濁液、または塑性変形性の複合材料を形成するために添加することができる。添加される液体２２および／または結合剤２４のいかなるものも、層を形成した後で、化学反応を開始させるためにエネルギーを適用する前か、または適用している間に、揮発または分解するように選択してもよい。そのような材料２２および２４はまた、化学反応に関与して、それにより物品１６の中で生成物の相を形成してもよい。

【００３１】

例として、液体２２および／または結合剤２４は、液体であるか、または粘稠液体であるような、または室温においてか、あるいは混合工程の前またはその間に粘性流れを受けることができるような、何らかの広範囲のワックス、ポリマー、またはその他の低融点材料を含んでいてもよい。

【００３２】

第１および第２の材料１２および１４、そして任意の何らかの反応物質、希釈剤、液体、および／または結合剤の物質１８、２０、２２および２４を、適当なミキサー２６の中で合体させるか、あるいは混合して、混合材料２８を形成してもよい。ミキサー２６は、タンブラー、ミキサー、ボールミル、またはブレンダーなど、当分野で知られているか、あるいは特定の用途（例えば、スラリーまたはコロイド懸濁液の形成）および関連する材料に適した（あるいは、適することになるであろう）将来開発されるかもしれない何らかの広範囲の混合装置を含んでいてもよい。得られた混合材料２８は、工程３０において広げて、それにより第１の層３２を形成することができる。混合材料２８は広範な展開装置および形成装置（図示せず）のいずれかによってそのように形成することができるが、そのような装置は、例えば、当分野で知られているか、あるいは所望の層を形成するのに適した（あるいは、適することになるであろう）将来開発されるかもしれない塗布用ブレード、ブラシ、ローラー、噴霧器、またはディスペンサーである。

【００３３】

第１の層３２は適当な基板３４の上に広げるか、または形成することができる。あるいは、第１の層３２は、物品１６と同じ材料で構成されるかもしれない予め存在する物品３４’の上に形成してもよい。そのような態様においては、そのように形成される物品１６を予め存在する物品３４’に溶接するか、あるいは結合させてもよいが、しかし、これは必須のことではない。

【００３４】

様々な層（例えば、３２、５０）を形成する材料（例えば、第１の材料１２単独、または混合材料２８）は、任意に（例えば、工程３６において）圧縮するか、または固めてもよく、それにより圧縮された層が形成される。そのような圧縮工程は、圧縮プレート、ダイ、またはローラーなどの広範な圧縮装置のいずれかによって遂行することができる。あるいは、様々な層（例えば、３２、５０）は等方圧によって圧縮するか、または固めることができる。液体２２および／または結合剤２４が添加された場合は、液体２２および／

または結合剤の物質２４を工程３８において蒸発または分解させることができる。工程３８は、液体２２および／または結合剤２４を蒸発または分解させるのに十分な時間にわたって熱および／または減圧（例えば、真空または部分真空）を適用することを含んでいてもよい。

【００３５】

その後、次に層３２の少なくとも一部を、層３２を構成する材料の少なくとも幾つかの間で反応を開始するのに十分なエネルギーにさらすことができる（すなわち、工程４０の間）。幾つかの態様において、反応を開始するのに十分なエネルギーは指向性エネルギーのビーム４２によって与えることができ、このビームは層３２の上に所望のパターンで向かうようにすることができる。指向性エネルギーのビーム４２は、レーザー（または同様のタイプの電磁放射線）のビーム４４、電子（またはその他の粒子の）ビーム、あるいは電気プラズマアークのような、広範な指向性エネルギーのビームのいかなるものも含んでいてもよい。他の態様において、反応を開始するのに必要なエネルギーは、層３２に隣接して配置された熱フィラメントまたはヒーター２４３（図３）のような、局所的なエネルギーの供給源を含んでいてもよい。

【００３６】

特定の系（すなわち、層３２における（複数の）材料の組み合わせ）について化学反応を開始させるのに必要な温度は、実験的に決定するか、文献から得るか、あるいは理論的に見積もることができる。反応開始温度は、反応物質についての熱容量と相変化エネルギーのデータを用いてエネルギーの要求量に変換することができ、これについては、当業者であればここで提示される教示に精通した後に自明になるであろう。

【００３７】

指向性エネルギーのビーム４２を利用する態様において、層３２の一部に十分なエネルギーを与えることによって混合材料２８における材料の間で反応を開始させ、それにより反応生成物が形成するとともに材料どうしを融合させて物品１６の中に反応した層３２’が形成するように、指向性エネルギーのビーム４２を構成または改変することができる。基板３４または予め製作された物品３４’の上に第１の層３２が広げられた場合、指向性エネルギーのビーム４２および／または反応のエネルギーは、反応した第１の層３２’を基板３４または物品３４’に融合させることもできる。

【００３８】

前に簡単に述べたように、また特定の態様に応じて、工程４０を、反応性ガス（例えば、幾つかの態様において、これは第２の材料１４を含みうる）または不活性ガスのようなプロセスガス４６の存在下で行ってもよい。あるいは、工程４０を真空または部分真空４８の中で行ってもよい。その場合、工程４０を適当な処理チャンバ５４の中で行うことができる。

【００３９】

既に述べたように、物品１６の反応した部分または層３２’は、主として、反応物質の生成物と任意の希釈剤を含む平衡相を含むことができるが、しかし、それはまた、未反応の反応物質の材料と第１および第２の材料１２および１４の中間化合物、および場合によっては追加の反応物質の材料１８、希釈物質２０、および液体と結合剤の物質２２および２４を含む少ない量の非平衡相も含むかもしれない。

【００４０】

所望の物品１６の第１の層３２’が十分に形成された後、工程３０を繰り返してもよく、これにおいて、追加の量の反応性物質（例えば、特定の態様に応じて、第１の材料１２または混合材料２８）が、物品１６の形成されたばかりの層３２’の上に広げられるか、あるいは形成されて、第２の層５０となる。その後、工程４０を再び実行することができ、これにおいて、物品１６の第２の反応した部分または層５０’を形成するために、指向性エネルギーの供給源またはビーム４２が第２の層５０の上に向けられる。物品１６の第２の部分または反応した層５０’もまた、主として平衡生成物の相を含むことができるが、しかし、それもまた、他の非平衡相も含むかもしれない。（工程３０において）追加の

層を付加し、そして（工程４０において）それらを指向性エネルギーにさらす工程は、物品１６が完成したことを工程５２において判定するまで繰り返すことができる。物品１６が完成すると、プロセス１０を終了させることができる。

【００４１】

多くの態様において、製造された物品１６は、様々な層を形成するために用いられた材料の未反応の部分および非融合部分によって包囲されているだろう。そのような材料は、最終的な製品または物品１６を露出させるために、（例えば、機械的に）除去することができる。

【００４２】

反応性付加製造プロセスの第２の態様１１０は図２に例示されていて、これもまた、第１の材料１１２と第２の材料１１４の供給物を用意することを含むことができる。しかし、第２の態様１１０においては、第２の材料１１４をガスの形で適当な処理チャンバ１５４へ供給してもよく、それによりガス状の物質１１４が様々な層１３２、１５０の周囲に雰囲気を形成するようにする。従って、この代替形においては、第２の材料１１４をプロセスガス１４６と呼んでも良い。第１の材料１１２はエネルギーを加えるとガス状の物質１１４と反応することができ、それにより反応生成物または製品を形成する。

【００４３】

説明を進める前に、他の態様においては第２の材料１１４をガスの形で供給する必要はないことを認識するべきである。例えば、他の態様においては、第２の材料１１４を蒸気、ミスト、スプレーまたは液体として供給してもよい。さらに他の態様においては、第２の材料１１４をワイヤ、チューブまたはストリップの形で供給してもよい。そのような態様においては、指向性エネルギーをプラズマアークまたは電子ビームの形で供給するために、第２の材料１１４のワイヤ、チューブまたはストリップを消耗電極の形で供給してもよい。

【００４４】

第１の態様１０の場合と同様に、反応生成物または製品を形成するために、材料１１２、１１４と反応することができる１種以上の追加の反応物質の材料１１８を任意に添加してもよい。熱を吸収し、また反応速度、反応温度、反応の度合い、または反応の伝播の量を低下させるために、１種以上の希釈物質１２０を添加してもよい。既に述べたように、追加の希釈物質１２０は、主要な化学反応を開始させるのに必要なエネルギーの入力を減少させることができる中間反応物質、溶媒、または触媒として反応に関与させてもよい。希釈物質１２０を添加する場合、１種以上の反応生成物と同じ組成の予め合成した生成物質を用いるのが望ましいだろう。また、反応で合成されるセラミックス相に対するマトリックスとして提供するために、最終の物品１１６に有益な特性を付与する希釈物質１２０（例えば、金属または合金）を用いることも望ましいかもしれない。希釈物質１２０はまた、製造段階の焼結における助剤のように他の利点を与えるために、あるいは結晶粒成長を抑制するために、選択してもよい。

【００４５】

ここでまた、第１の態様１０の場合と同様に、関与する反応物質の種の相対的な量についての化学量論比を決定するために、第２の態様１１０において反応式を用いてもよい。化学量論比は、関与する特定の化学種の分子量または原子量を用いて質量比に容易に変換することができる。反応によって放出または吸収される化学的エネルギーは、表にされた化学熱力学データ表（例えば、ＪＡＮＡＦ熱化学表）を用いて計算することができる。この計算された反応のエネルギーは、物質系について断熱反応の温度を計算するために、全ての成分についての温度依存の熱容量および相変化エネルギーのデータとともに用いることができる。加工処理工程の間に得られるであろう断熱ピーク温度を見積もるために、反応のエネルギー、温度依存の熱容量データ、および指向性エネルギーの供給源からのエネルギー密度の入力を用いることができる。

【００４６】

発熱性の化学反応については、指向性のエネルギー源による熱の入力および化学反応に

よって放出される熱は、層１３２における材料によって隣接する領域へ伝えられ、そしてこれら隣接領域において化学反応を開始させるのに十分なものであろう。化学反応だけによって放出される熱が隣接する層（例えば、第２の層１５０）において反応を開始させるのに十分なものである場合は、接触している反応物質の材料の全体を通して反応が伝播するかもしれない。化学反応だけによって放出される熱が隣接する層において反応を開始させるのに十分ではない場合は、指向性のエネルギー源１４２からの追加の熱の入力により、限定された局所的な伝播がなお起こるかもしれない。局所的な伝播の距離は、指向性のエネルギー源１４２からのエネルギーの入力および化学反応によって放出されるエネルギーによって影響される。伝播の度合いを制御するために、希釈物質１２０を利用してもよい。

【００４７】

第２の態様１１０の大部分の変形において、第１の材料１１２および任意の材料１１８および１２０は粉末を構成するであろうが、しかし、粉末の形態で供給することは必須ではない。ここでもまた、粉末を散布して均一な層にする能力（すなわち、粉末の流動性）を改善するために、球形の粉末の形態が一般に好ましい。粉末の流動性は粒子の直径によっても影響され、低い流動特性を有する小さすぎる粒子および大きすぎる粒子は微細な物品の細部を形成する能力を制限し、また化学的な活性を妨げる。構成要素の粉末のそれぞれの粒子サイズは、望ましいサイズの粉末を用意するための粉末製造技術または分離技術（例えば、篩い分け）によって個々に制御することができる。各々の構成粉末の好ましいサイズは、密度、形態、吸湿性、酸素の親和性と酸化物または水酸化物の層の特性、および静電気的相互作用を含めた成分材料の特性に基づくであろう。

【００４８】

第２の態様１１０において、第１の材料１１２に１種以上の液体１２２および／または結合剤１２４を添加することも望ましいかもしれない。ここでもまた、液体１２２および／または結合剤１２４は、第１の材料１１２および／または任意の添加材料（例えば、材料１１８および１２０）を結合させて凝集物にすることによって材料の流動性を改善するか、あるいは、ペースト、スラリー、懸濁液、コロイド懸濁液、または塑性変形性の複合材料を形成するために添加することができる。添加される液体１２２および／または結合剤１２４のいかなるものも、層を形成した後で、化学反応を開始させるためにエネルギーを適用する前か、または適用している間に、揮発または分解するように選択してもよい。そのような材料１２２および１２４はまた、化学反応に関与して、それにより物品１１６の中で生成物の相を形成してもよい。液体１２２および／または結合剤１２４は、液体であるか、または粘稠液体であるような、または室温においてか、あるいは混合工程の前またはその間に粘性流れを受けることができるような、何らかの広範囲のワックス、ポリマー、またはその他の低融点材料を含んでいてもよい。

【００４９】

第１の材料１１２および任意の何らかの追加の反応物質、希釈剤、液体、および／または結合剤の物質１１８、１２０、１２２および／または１２４を（例えば、適当なミキサー１２６の中で）合体させるか、あるいは混合して、混合材料１２８を形成してもよい。得られた混合材料１２８は、工程１３０において基部１３４または予め存在する物品１３４’の上に広げて、それにより第１の層１３２を形成することができる。第１の態様１０の場合と同様に、塗布用ブレード、ブラシ、ローラー、噴霧器、またはディスペンサーのような、あらゆる範囲の展開装置および形成装置をこの目的のために用いることができる。

【００５０】

様々な層を形成する材料（例えば、第１の材料１１２単独、または混合材料１２８）は、任意に工程１３６において圧縮するか、または固めてもよく、それにより圧縮された層が形成される。この場合もまた、この目的のために、圧縮プレート、ダイ、またはローラーなどの広範な圧縮装置のいずれかを用いることができる。層はまた、等方圧を用いて圧縮するか、または固めてもよい。液体１２２または結合剤１２４が添加された場合は、そ

のような物質１２２および１２４を任意の蒸発工程１３８において蒸発または分解させることができる。場合によっては、工程１３８は、液体および／または結合剤の物質１２２、１２４の実質的に全てを蒸発または分解させるのに十分な時間にわたって熱および／または減圧を適用することを含んでいてもよい。この場合もまた、圧縮および蒸発の工程１３６および１３８を別個に、または組み合わせて、行うことができる。あるいは、圧縮および蒸発の工程１３６および１３８のいずれも行う必要はない。

【００５１】

第２の態様１１０において、第２の材料１１４（すなわち、これはプロセスガス１４６を構成していてもよい）を処理チャンバ１５４に導入してもよい。プロセスガス１４６は、単一の反応性ガスのタイプ（例えば、第２の材料１１４）、複数の反応性ガスのタイプ、あるいは１種以上の不活性ガス（例えば、アルゴン）を伴う反応性ガスから成っていてもよい。

【００５２】

その後、工程１４０の間に第１の層１３２をエネルギーにさらすことができ、それにより、製造されるべき物品１１６の反応した部分または層１３２’が形成する。ここでもまた、供給されるエネルギーは指向性エネルギーを含んでいてもよい（例えば、指向性エネルギーのビーム１４２からのエネルギー）。あるいは、エネルギーは局所的なエネルギー、例えば、熱フィラメントまたはヒーター２４３（図３）からのエネルギーを含んでいてもよい。反応プロセスの間に反応生成物、速度、ピーク温度、反応の伝播、または完成の度合いを制御するために、プロセスガス１４６（すなわち、これは第２の反応物質の材料１１４を含んでいてもよい）を制御された圧力、流量、および／または比率で供給してもよい。処理チャンバ１５４を含む態様については、任意の圧縮１３６および／または蒸発１３８の工程を含めて、層を広げることから工程１４０においてエネルギーにさらすまでの間、プロセスガス１４６の雰囲気を維持してもよい。処理チャンバ１５４を圧力容器としても用いてもよい態様においては、プロセスガス１４６の圧力は、何らかの所望の圧力で、すなわち、周囲圧力よりも上か下の圧力で維持されるように選択してもよい。あるいは、プロセス１４０を真空または部分真空１４８の中で行ってもよい。

【００５３】

反応を開始させるのに必要なエネルギーが指向性エネルギーによって供給される態様においては、層１３２の一部に十分なエネルギーを与えることによって材料の間で反応を開始させ、それにより反応生成物が形成するとともに材料どうしを融合させて反応した層１３２’が形成するように、指向性エネルギーのビーム１４２を制御または構成することができる。適合する基板１３４または予め製作された物品１３４’の上に第１の層１３２が広げられた場合、指向性エネルギーのビーム１４２および／または反応のエネルギーは、第１の層１３２’を基板１３４または予め製作された物品１３４’に融合させることもできる。反応生成物には、配合した混合物１２８の中の反応性材料の成分の反応によって形成された生成物、配合した混合物１２８の中の成分とプロセスガス１４６を構成する様々な化学種（すなわち、第２の反応物質１１４）との反応によって形成された生成物、およびプロセスガス１４６の成分がプロセスガス１４６の中の他の成分と反応する反応によって形成された生成物が含まれるかもしれない。反応した層１３２’は、反応物質の生成物と任意の希釈物質を含む平衡相をも含むことができるが、しかし、それはまた、未反応の反応物質の材料および混合材料１２８の成分とプロセスガス１４６の中間化合物を含む非平衡相も含むかもしれない。

【００５４】

所望の物品１１６の第１の層１３２’が十分に形成された後、工程１３０を繰り返してもよく、これにおいて、追加の量の混合材料１２８が、物品１１６の形成されたばかりの層１３２’の上に広げられるか、形成されるか、あるいは（任意に）圧縮されて、第２の層１５０が形成する。その後、工程１４０を再び実行することができ、これにおいて、製造されるべき物品１１６の第２の反応した部分または層１５０’を形成するために、指向性エネルギーのビーム１４２が第２の層１５０の上に向けられる。物品１１６の第２の部

分または層１５０’もまた、様々な成分の平衡生成物の相を含むことができるが、しかし、それもまた、他の非平衡相も含むかもしれない。追加の層を付加し、そしてそれを指向性エネルギーにさらす工程１３０および１４０は、物品１１６が完成したことを工程１５２において判定するまで繰り返すことができる。物品１１６が完成すると、プロセス１１０を終了させることができる。この第２の態様１１０の大部分のやり方において、製造された物品１１６は、様々な層（例えば、１３２’、１５０’）を形成するために用いられた混合材料１２８の未反応の部分および非融合部分によって包囲されているだろう。そのような材料は、最終的な製品または物品１１６を露出させるために、（例えば、機械的に）除去することができる。

【００５５】

本発明のさらに他の変形および修正が可能である。例えば、ここで主として図３を参照すると、本発明に係る反応性付加製造プロセスの第３の態様２１０は混合ペースト材料２２８の形成を含むことができ、このペースト材料はその後に工程２３０において押し出すことができ、それにより「未処理の」物品２１５が形成される。製造されるべき特定の最終物品２１６に応じて、未処理の物品２１５は最終の物品２１６の実質的に全体を含んでいてもよい。あるいは、未処理の物品２１５はもっと小さな部分を含むか、あるいは最終の物品２１６の個々の層２３２を含んでいてもよい。

【００５６】

未処理の物品２１５または層２３２が十分に形成されたならば、次にそれを（例えば、ヒーター２４３によって）加熱してもよく、それにより一つ以上の化学反応が開始し、そして最終の物品２１６が形成される。あるいは、次の層２５０を付加する前に、未処理の物品２１５または層２３２を指向性エネルギーのビーム２４２にさらしてもよい。熱または指向性エネルギーは層２３２、２５０を部分的または完全に融合させることができ、これは層の中で一つ以上の化学反応を開始させるのに十分であるか、あるいは十分ではないかもしれない。この態様において、層を熱または指向性エネルギーにさらしたときに、化学反応によって所望の生成物相がすでに形成されたならば、（例えば、工程２５６を行う間に）さらに熱にさらす必要なくして、完全に形成された物品２１６は最終の物品２１６を構成するだろう。第１の態様１０と比較して、この第３の態様２１０における最も重要な相違点は、第１の態様１０の場合には層の全体の上に混合材料が広げられるのに対して、物品が形成されるべき層の位置にのみ混合材料２２８が適用される、ということである。

【００５７】

具体的には、方法２１０は、第１および第２の材料２１２および２１４と任意の追加の反応物質および希釈物質２１８および２２０を用意することを含むことができる。第１および第２の態様１０および１１０の場合と同様に、第１および第２の材料２１２および２１４と任意の反応物質の材料２１８は、エネルギーを加えると互いに反応することができ、それにより、物品２１６を形成するための所望の反応生成物または製品が形成される。

【００５８】

他の態様１０および１１０の場合と同様に、熱を吸収し、そして／または反応速度、反応温度、および反応の伝播の量を低下させるために、１種以上の希釈剤２２０を添加してもよい。追加の希釈物質２２０は、主要な化学反応を開始させるのに必要なエネルギーの入力を減少させることができる中間反応物質、溶媒、または触媒として反応に関与させてもよい。希釈物質２２０を添加する場合、１種以上の反応生成物と同じ組成の予め合成した生成物質を用いるのが望ましいだろう。また、反応で合成されるセラミックス相に対するマトリックスとして提供するために、物品に有益な特性を付与する希釈物質２２０（例えば、金属または合金）を用いることも望ましいかもしれない。希釈物質２２０はまた、製造段階の焼結における助剤のように他の利点を与えるために、あるいは結晶粒成長を抑制するために、選択してもよい。

【００５９】

多くの態様において、第１および第２の材料２１２および２１４、および任意の追加の

反応物質および希釈物質２１８および２２０は粉末の形態で用意することができるが、しかし、これらの材料を粉末の形態で用意することは必須ではない。第１および第２の材料２１２および２１４と任意の追加の反応物質および／または希釈物質２１８および／または２２０を用意したならば、それらを（例えば、適当なミキサー２２６の中で）結合させるか、あるいは混合して、混合材料２２８を形成してもよい。この態様２１０の多くの形において、混合材料２２８は、後の押出しに適したペーストまたはペースト状の材料（例えば、スラリーまたはコロイド）を構成しているべきである。従って、ここで示されて説明される特定の態様において、液体２２２および／または結合剤２２４を混合のプロセスの間に添加して、混合ペーストまたはペースト状の材料２２８を形成してもよい。

【００６０】

他の態様１０および１１０の場合と同様に、関与する反応物質の種の相対的な量についての化学量論比を決定するために、態様２１０において反応式を用いてもよい。化学量論比は、化学種の分子量または原子量を用いて質量比に容易に変換することができる。反応によって放出または吸収される化学的エネルギーは、表にされた化学熱力学データ表（例えば、ＪＡＮＡＦ熱化学表）を用いて計算することができる。この計算された反応のエネルギーは、物質系について断熱反応の温度を計算するために、全ての成分についての温度依存の熱容量および相変化エネルギーのデータとともに用いることができる。加工処理工程の間に得られるであろう断熱ピーク温度を見積もるために、反応のエネルギー、温度依存の熱容量データ、および指向性エネルギーの供給源からのエネルギー密度の入力を用いることができる。

【００６１】

発熱性の化学反応については、工程２４０（または工程２５６）における熱の入力ならびに化学反応によって放出される熱は、反応する材料によって隣接する領域へ伝えられ、そしてこれら隣接領域において化学反応を開始させるのに十分なものであろう。化学反応によって放出される熱が隣接する層において反応を開始させるのに十分なものである場合は、反応物質の材料の全体を通して反応が伝播するかもしれない。化学反応だけによって放出される熱が隣接する層において反応を開始させるのに十分ではない場合は、指向性のエネルギー源２４２またはヒーター２４３からの追加の熱の入力により、限定された局所的な伝播がなお起こるかもしれない。局所的な伝播の距離は、指向性のエネルギー源２４２またはヒーター２４３からのエネルギーの入力および化学反応によって放出されるエネルギーによって影響される。この場合もまた、反応の伝播の度合いを制御するために、１種以上の希釈物質２２０を利用してもよい。（第３の態様２１０のような）押出しをベースとする態様については、化学反応の十分な伝播が望ましいだろう。

【００６２】

様々な成分の材料が合体されて混合された後、生じた混合ペースト材料２２８を工程２３０において押し出すことができ、それにより未処理の物品２１５または製造すべき物品の一部分または層２３２が形成する。添加された何らかの液体および／または結合剤の物質２２２および／または２２４は、場合によっては、工程２３８において熱および／または減圧を十分な時間にわたって適用することによって、押し出した材料から蒸発または分解させてもよい。工程２４０において、押し出された層２３２は、場合によっては、材料を部分的または完全に融合させることによって融合または反応した層２３２’を形成するために、指向性エネルギーのビーム２４２またはヒーター２４３からの熱にさらしてもよい。この態様において、工程２４０の間に指向性エネルギーのビーム２４２またはヒーター２４３によって与えられるエネルギーは未処理の物品２１５または層２３２の中で一つ以上の化学反応を開始させるのに十分であるか、あるいは十分ではないかもしれない、ということを認識すべきである。この態様において、様々な層（例えば、２３２、２５０）を熱または指向性エネルギーにさらしたときに、化学反応によって所望の生成物相がすでに形成されたならば、工程２５６においてさらに熱にさらす必要なくして、完全に形成された物品は最終の物品２１６であろう。

【００６３】

関与する特定の材料および／または製造すべき最終の物品２１６に応じて、工程２４０はプロセスガス２４６の存在下で行ってもよい。プロセスガス２４６は反応性ガスまたは不活性ガスを含んでいてもよい。その場合、プロセス２４０は適当な処理チャンバ２５４の中で行ってもよい。あるいは、工程２４０は真空または部分真空２４８の中で行ってもよい。

【００６４】

物品が完全に形成されるまで（これは例えば、工程２５２において判定される）、追加の押し出した層（例えば、第２の層２５０）を付加してもよい。第３の態様２１０の変形において、層どうしの間の押出しプロセスという不連続を伴わずに、押出しプロセスを連続的なやり方で進行させてもよい。そのような連続的な押出しプロセスにおいては、熱または指向性エネルギーを任意に適用することもまた、物品２１６が完全に形成されるまで連続的なやり方で進行させてもよい。（工程２４０の間に）所望の生成物相を形成するための化学反応を開始させるのに十分な熱または指向性エネルギーに物品の層がさらされていない場合、形成または製造された物品は「未処理の」物品２１５を引き続き構成していて、そしてこれは、混合ペースト２２８を構成する未反応の物質（例えば、第１および第２の材料２１２および２１４と任意の追加の反応物質２１８）、希釈物質２２０、および何らかの液体および／または結合剤の物質２２２および／または２２４を含むだろう。

【００６５】

その後、第１および第２の材料２１２および２１４と任意の追加の反応物質２１８、希釈物質２２０、および何らかの液体および／または結合剤の物質２２２、２２４の間の反応を開始させるために、工程２５６において未処理の物品２１５を加熱してもよい。特定の系について化学反応を開始および完了させるのに必要な温度と時間は、実験的に決定するか、文献から得るか、あるいは理論的に見積もることができる。反応開始温度は、反応物質についての熱容量と相変化エネルギーのデータを用いてエネルギーの要求量に変換することができる。

【００６６】

その結果得られるものは、主として第１および第２の材料２１２および２１４と任意の追加の反応物質２１８および液体および／または結合剤の物質２２２および／または２２４ならびに何らかの任意の希釈物質２２０の反応生成物で構成される最終の物品２１６であろう。関与する特定の材料に応じて、混合ペースト２２８を形成するために用いられた何らかの液体および／または結合剤の物質２２２および／または２２４は、任意の蒸発工程２３８の間あるいは加熱工程２４０または２５６の間のいずれかにおいて除去することができる。あるいは、液体および／または結合剤の物質２２２および／または２２４は、完全に蒸発させるか、または生成物相に寄与するように化学反応に関与させる代わりに、分解させてもよい。

【実施例】

【００６７】

反応式の例：

本発明で説明される方法によって広範囲の生成物質を製造することができる。本発明は金属、金属間化合物、セラミックス、複合材料、およびポリマーを含めた材料を製造するために用いることができる。プロセスの多能性を例証するために適当な反応の例を以下に示すが、本発明はこれらの例によって限定されるべきではない。化学量論係数（示していない場合は１）は各々の化学種のモル数を表している。変数のｘおよびｙは、反応温度および／または生成物の組成を調整するために変化させることができる希釈係数を表すために用いられる。示される化学量論係数についての固相反応に対して、出発温度を２９８Ｋとしたときの、計算される断熱燃焼温度T_{ad}が示されている。

【００６８】

【表１】

表１
例示の反応

反応物質	生成物	エネルギー (kJ)	$T_{ad(298k)}$(K)
Ti + C	TiC	-185	3433
Ti + 2B	TiB_2	-280	3450
3Ti + B_4C	$2TiB_2$ + TiC	-682	3230
Si + C	SiC	-72	1852
W + C	WC	-40	1164
B + 4C	B_4C	-62	957
Ni + Ti	NiTi	-68	1438
Mo + 2Si	$MoSi_2$	-119	1799
4Al + $3TiO_2$ + 3C	$2Al_2O_3$ + 3TiC	-1071	2355
Ti + Si + 2C	TiC + SiC	-256	2763
B_2O_3 + Ti + 2Al	TiB_2 + Al_2O_3	-682	2846
B_2O_3 + 2B + C + 2Al	B_4C + Al_2O_3	-464	2200
Mo + 2Se	$MoSe_2$	-154	2213
Fe_2O_3 + 2Al	Al_2O_3 + 2Fe	-853	2862
3CaO + P_2O_5	$Ca_3(PO_4)_2$	-170	2083

【００６９】

【表２】

表２
希釈剤／中間反応物質／触媒／溶媒の化学種を伴う例

反応物質	生成物	*x*,*y*	ｴﾈﾙｷﾞｰ (kJ)	$T_{ad(298K)}$ (K)
Ti + C + *x*TiC	(1+*x*)TiC	1 5	-185 -185	2075 964
Ti + C + *x*TiC + *y*Al	(1 + *x*)TiC + *y*Al	1,1 2,5	-185 -185	1634 933
Ti + C + *x*Ni	TiC + *x*Ni	1 5	-185 -185	2193 1193
Ti + 2B + *x*Ni	TiB_2 + *x*Ni	1 5	-280 -280	2498 1488
3Ti + B_4C + *x*Al	2TiB_2 + TiC + *x*Al	1 10	-682 -682	2096 1462
W + C + *x*Co	WC + Co	1 0.33	-40 -40	840 1018
Fe_2O_3 + 2Al + *x*Fe	Al_2O_3 + (2 + *x*) + Fe	1 15	-853 -853	2927 1536
(3+*x*)SiO_2 + 4Al + *y*Si + (3+*y*)C	*x*SiO_2 + (3 + *y*)SiC + 2Al_2O_3	1,1 2,5	-906 -1194	2068 1878

【００７０】

【表３】

表３
気相の反応物質を伴う例

反応物質	生成物	エネルギー (kJ)
Ti + ½ N_2	TiN	-338
3Si + 2N_2	Si_3N_4	-829
2Al + $^3/_2$ O_2	Al_2O_3	-1676
Zr + H_2	ZrH_2	-169
Zr + O_2	ZrO_2	-1100
Zr + O_2 + *x*ZrO_2	(1 + *x*)ZrO_2	-1100
Zr + O_2 + *x*CaO	ZrO_2 + CaO	-1100

【００７１】

物品の例：

実施例１-ＴｉＢ$_2$-ＴｉＣ-８５Ａｌ：

重量で７６．８％のアルミニウム、１６．８％のチタン、および６．５％の炭化ホウ素の粉末を含む発熱反応性の混合物を作製して、容量で８５％のアルミニウム、１０．７５％の二ホウ化チタン、および４．２５％の炭化チタンを含むアルミニウムのマトリックスとセラミックスの補強相を有する生成物を製造した。混合物は９３３ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、４０００ｇの総重量を有する混合物を用意した。モーター付きのタンブラーを用いて粉末を混合した。次いで、混合粉末を、EOS of North America, Inc.（米国ミシガン州、ノバイ）から入手できるEOS M290ダイレクトメタルレーザー焼結（ＤＭＬＳ）機械装置のディスペンサートレーの中に置いた。

【００７２】

製造するための物品の三次元モデルをコンピューター支援設計（ＣＡＤ）ソフトウェアプログラムを用いて設計し、そして広げるべき粉末の１層の厚さに相当する層になるようにデジタル方式でスライスした。デジタル情報をEOS M290 DMLS機械装置へ送った。

【００７３】

M290 DMLS機械装置の加工処理チャンバにアルゴンガスを充満させ、そして約３０μｍの厚さを有する粉末混合物の層をアルミニウム基板の全体にリコーターブレードによって広げた。粉末層の上で物品のこの最初のスライスをM290のイッテルビウム繊維レーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、発熱性の化学反応を開始させるのに十分なものであった。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって材料自体およびアルミニウム合金のビルドプレートへの融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上にリコーターブレードによって広げ、そして物品のこの第２のスライスをレーザーによってトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、帯鋸で切り取ることによって、完成した物品をビルドプレートから取り出した。

【００７４】

各々の部品についてレーザー出力と移動速度の設定の独自の組み合わせを行い、一つの層につき一回または二回のレーザー曝露のいずれかを用いて、一回の生産運転において合計で２０個の物品をビルドプレートの上で製造した。Ｘ線回折および走査型電子顕微鏡検査（ＳＥＭ）によって物品の生成物相を検査したところ、アルミニウムのマトリックスの中に主として二ホウ化チタンと炭化チタンが見いだされた。実施例１の物品のうちの一つのＳＥＭ顕微鏡写真を図４として再現する。

【００７５】

部品の密度を、アルキメデス法を用いて３．００ｇ/ｃｍ^{3}の理論密度に対して測定したところ、部品について用いたレーザー曝露とレーザー出力および移動速度の組み合わせに応じて、約９２．０４％から約９９．６３％までの範囲の理論密度を有することが見いだされた。ロックウェルＢスケール（ＨＲＢ）を用いて硬度の値を測定したところ、測定値は、高い相対密度を有する部品について平均で６２．９ＨＲＢ（およそ１１００ＭＰａ）であることが見いだされた。アルミニウムマトリックスの複合材料の測定された硬度は、３０ＢＨＮ５００（およそ２９４ＭＰａ）（これはＨＲＢスケールではゼロ未満である）の報告されたブリネル硬度を有する商業上純粋なアルミニウムについての文献値に都合よく匹敵する。

【００７６】

実施例２-(Ｔｉ-Ｖ)Ｂ$_2$,Ｃ-８５Ａｌ-Ｍｇマトリックス：

重量で７５．１９％アルミニウム/４．５％マグネシウム合金の粉末、１８．２３％チ

タン/６％アルミニウム/４％バナジウムの粉末、および６．５８％の炭化ホウ素の粉末を含む発熱反応性の混合物を作製して、容量で８５％となるアルミニウム/４．５％マグネシウムのマトリックスと容量で１５％となるチタンと二ホウ化バナジウムおよび炭化物を含むセラミックスの補強相を有する生成物を製造した。混合物は９３３ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、４０００ｇの総重量を有する混合物を用意した。モーター付きのタンブラーを用いて粉末を混合した。次いで、混合粉末をEOS M290ダイレクトメタルレーザー焼結（ＤＭＬＳ）機械装置のディスペンサートレーの中に置いた。

【００７７】

製造するための物品の三次元モデルをコンピューター支援設計（ＣＡＤ）ソフトウェアプログラムを用いて設計し、そして広げるべき粉末の１層の厚さに相当する層になるようにデジタル方式でスライスした。デジタル情報をEOS M290 DMLS機械装置へ送った。

【００７８】

ＤＭＬＳ機械装置の加工処理チャンバにアルゴンガスを充満させ、そして約３０μｍの厚さを有する粉末混合物の層をアルミニウムのビルドプレートの全体にリコーターブレードによって広げた。粉末層の上で物品のこの最初のスライスをM290のイッテルビウム繊維レーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって材料自体およびアルミニウム合金のビルドプレートへの融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上にリコーターブレードによって広げ、そして物品のこの第２のスライスをレーザーによってトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ワイヤ放電加工（ＥＤＭ）によって、完成した物品をビルドプレートから取り出した。

【００７９】

各々の部品についてレーザー出力と移動速度の設定の独自の組み合わせを行い、一つの層につき一回または二回のレーザー曝露のいずれかを用いて、一回の生産運転において合計で２０個の物品をビルドプレートの上で製造した。Ｘ線回折およびＳＥＭによって物品の生成物相を検査したところ、アルミニウム・マグネシウム合金のマトリックスの中に主として二ホウ化チタンと炭化チタンおよび少量の二ホウ化バナジウムと炭化物が見いだされた。部品の密度を、アルキメデス法を用いて２．９５ｇ/ｃｍ^{3}の理論密度に対して測定したところ、部品について用いたレーザー曝露とレーザー出力および移動速度の組み合わせに応じて、理論上約９７．７％から約１００％までの範囲であることが見いだされた。ロックウェルＢスケール（ＨＲＢ）を用いて硬度の値を測定したところ、１００％の相対密度を有する部品について平均で９０．４ＨＲＢ（およそ１９００ＭＰａ）であることが見いだされた。アルミニウムマトリックスの複合材料の測定された硬度は、３０ＢＨＮ５００（およそ２９４ＭＰａ）（これはＨＲＢスケールではゼロ未満である）の硬度を有する商業上純粋なアルミニウムについての文献値に都合よく匹敵する。この硬度の値はまた、実施例１で説明した純アルミニウムマトリックスの複合材料の値に都合よく匹敵する。

【００８０】

実施例３- ＮｉＴｉ：

重量で５５．５％のニッケルと４４．５％のチタンを含む発熱反応性の混合物を作製して、金属間化合物のニッケル・チタン形状記憶合金から成る生成物を製造した。混合物は１４３８ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、２５００ｇの総重量を有する混合物を用意した。モーター付きのタンブラーを用いて粉末を混合した。次いで、混合粉末をEOS M290ダイレクトメタルレーザー焼結（ＤＭＬＳ）機械装置のディスペンサートレーの中に置いた。

【００８１】
製造するための物品の三次元モデルをコンピューター支援設計（ＣＡＤ）ソフトウェアプログラムを用いて設計し、そして広げるべき粉末の１層の厚さに相当する層になるようにデジタル方式でスライスした。デジタル情報をEOS M290 DMLS機械装置へ送った。
【００８２】
ＤＭＬＳ機械装置の加工処理チャンバにアルゴンガスを充満させ、そして約４０μｍの厚さを有する粉末混合物の層を３１６Ｌステンレス鋼のビルドプレートの全体にリコーターブレードによって広げた。粉末層の上で物品のこの最初のスライスをM290のイッテルビウム繊維レーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって材料自体および３１６Ｌ合金のビルドプレートへの融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上にリコーターブレードによって広げ、そして物品のこの第２のスライスをレーザーによってトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、帯鋸で切り取ることによって、完成した物品をビルドプレートから取り出した。
【００８３】
各々の部品についてレーザー出力と移動速度の設定の独自の組み合わせを行い、一つの層につき一回または二回のレーザー曝露のいずれかを用いて、一回の生産運転において合計で１２個の物品をビルドプレートの上で製造した。Ｘ線回折およびＳＥＭによって物品の生成物相を検査したところ、主として１対１のニッケル・チタン金属間化合物であることが見いだされた。部品の密度を、アルキメデス法を用いて６．５ｇ/ｃｍ^{3}の理論密度に対して測定したところ、部品について用いたレーザー曝露とレーザー出力および移動速度の組み合わせに応じて、約８６．７％から約９７．２％までの範囲であることが見いだされた。これらの部品は、その後の熱処理と機械的な変形を用いる形状固定に適していた。
【００８４】
実施例４- 押出し：
重量で５５．１２％のチタン、１３．８３％の炭素、および３１．０６％のアルミニウムを含む発熱反応性の混合物を作製して、容量で４５％となるアルミニウムのマトリックスと容量で５５％となる炭化チタンの粒子を有する生成物を製造した。混合物は２３６８ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、２００ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末をナルゲン型のボトルの中で手を使って振り動かし、そしてガラスビーカーの中に注ぎ、続いて、そこに８０ｇのプロピレングリコールを加えた。ステンレス鋼の攪拌用具を用いて手を使って攪拌することによって、粉末を液体のプロピレングリコールと混合した。次いで、混合粉末とプロピレングリコールのスラリーを、材料を収容した袋に圧力をかけることによって材料を押し出すのに適したノズル付きの可撓性のポリマーの袋の中に配置した。
【００８５】
約２１０℃の温度を維持するために、電気ホットプレートの表面上に３枚の鋼シートの金属製ビルドプレートを置いた。３枚のシートの金属製ビルドプレートのそれぞれに個々の物品を押し出し、このときビルドプレートの上昇した温度のために押出し工程の間にプロピレングリコールは蒸発した。材料を連続して押し出すことによって、押出した材料の１５の連続的に供給して相互に連結した層からなる未処理の部品を製造することによって、最初の物品の押出しを完了した。物品の一つの層を連続的に押し出し、次いで、次の層を開始する前に押し出した材料を切り離すことによって、第２の物品を製造した。各々の層の上に一連のセグメントを押し出し、一つのセグメントの端部の間を切り離し、そして次のものを開始して各々の層の間を切り離すことによって、第３の未処理の物品を完成さ

せた。この実施例において押出しのプロセスを手作業で行ったが、このプロセスはコンピューターに基づく自動化に適している。

【００８６】

次いで、未処理の物品を酸素アセチレン炎と局所的に接触させることによって発熱性の化学反応を局所的に開始させ、次にこれを物品の全体に自己伝播させることによって、未処理の物品を反応させた。高温の化学反応によって反応物質は生成物相に急速に変化し、それによって物品は融合して強化するとともに、残留するプロピレングリコールのような全ての揮発性の不純物は蒸発する。反応した物品は押出しの間に生じた形状を維持し、そして炭化チタンの生成物相の硬さのために高い耐摩耗性を有することが示された。

【００８７】

実施例５- ＳｉＣ：

重量で７０．０％のケイ素と３０．０％の炭素を含む発熱反応性の混合物を作製して、炭化ケイ素から成る生成物を製造した。混合物は１８５２ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、１０ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【００８８】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスを充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を鋼製の掻き取り刃を用いて手で平らに削り取った。

【００８９】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、位置決めテーブルの高さを約２００μｍに相当する一段分上昇させ、一方、プレスロッドの位置は静止したままにした。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上に手で広げ、そして鋼製の掻き取り刃を用いてダイの最上部と同じ高さに削り取った。長方形の物品をレーザーによって再びトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約１ｍｍの厚さまたは高さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【００９０】

Ｘ線回折によって物品の生成物相を検査したところ、主として炭化ケイ素であることが見いだされたが、しかし、ケイ素と炭素のピークも存在していた。残留のケイ素と炭素の存在は、約２００μｍの層厚がレーザー加工条件に対して大きすぎるためであると考えられる。

【００９１】

実施例６- ＷＣ-Ｃｏ：

重量で７５．１％のタングステン、４．９％の炭素、および２０．０％のコバルトを含む発熱反応性の混合物を作製して、重量で８０％の炭化タングステンと２０％のコバルト

のマトリックスから成る生成物を製造した。混合物は８７６ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、１０ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【００９２】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスを充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を手で圧縮し、次いで、鋼製のプレートを用いて平らに削り取った。

【００９３】

約１２．７ｍｍ（約０．５インチ）四方の寸法を有する二次元の正方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で正方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、位置決めテーブルの高さを約２００μｍに相当する一段分上昇させ、一方、プレスロッドの位置は静止したままにした。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上に手で広げてから圧縮し、そして鋼製の掻き取り刃を用いてダイの最上部と同じ高さに削り取った。正方形の物品をレーザーによって再びトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約１ｍｍの高さまたは厚さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【００９４】

Ｘ線回折によって物品の生成物相を検査したところ、主として炭化タングステンとコバルトであることが見いだされたが、しかし、タングステンと炭素のピークも存在していた。残留のタングステンと炭素の存在は、約２００μｍの層厚がレーザー加工条件に対して大きすぎるためであると考えられる。

【００９５】

実施例７- ＴｉＢ$_2$-ＴｉＣ-ガラスマトリックス：

重量で５０．０％のガラス粉末（およそ７４．５％のシリカ、１３．５％のソーダ、１０．５％の石灰、１．５％のアルミナ）、３６．１％のチタン、および１３．９％の炭化ホウ素を含む発熱反応性の混合物を作製して、重量で５０％パーセントのガラスのマトリックス中の二ホウ化チタンと炭化チタンで構成される生成物を製造した。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、５ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【００９６】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に

配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスを充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を手で圧縮し、次いで、鋼製のプレートを用いて平らに削り取った。

【００９７】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤコンピューターソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、位置決めテーブルの高さを約２００μｍに相当する二段分上昇させ、一方、プレスロッドの位置は静止したままにした。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上に手で広げてから圧縮し、そして鋼製の掻き取り刃を用いてダイの最上部と同じ高さに削り取った。長方形の物品をレーザーによって再びトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約０．８ｍｍの高さまたは厚さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【００９８】

Ｘ線回折によって物品の生成物相を検査したところ、主として二ホウ化チタン、炭化チタン、および非晶質物質を含み、加えて少量の反応物質と中間相を含むことが見いだされた。これらの付加的な相の存在は、２００ミクロンの層厚がレーザー加工条件に対して大きすぎるためであると考えられる。

【００９９】

実施例８- B_4C：

重量で７８．３％のホウ素と２１．７％の炭素を含む発熱反応性の混合物を作製して、炭化ホウ素から成る生成物を製造した。混合物は９５７ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、１０ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【０１００】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスを充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を手で圧縮し、次いで、鋼製のプレートを用いて平らに削り取った。

【０１０１】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応か

らの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、位置決めテーブルの高さを約４００μｍに相当する二段分上昇させ、一方、プレスロッドの位置は静止したままにした。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上に手で広げてから圧縮し、そして鋼製の掻き取り刃を用いてダイの最上部と同じ高さに削り取った。長方形の物品をレーザーによって再びトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約５．６ミリメートルの高さまたは厚さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【０１０２】

Ｘ線回折によって物品の生成物相を検査したところ、炭化ホウ素が含まれることが見いだされ、またホウ素と炭素のピークも存在していた。残留のホウ素と炭素の存在は、約４００μｍの層厚がレーザー加工条件に対して大きすぎるためであると考えられる。

【０１０３】

実施例９- B_4C-TiB_2-ＳｉＣの共晶：

重量で６１．３％のホウ素、２５．１％の炭素、１１．１％のケイ素、および２．５％のチタンを含む発熱反応性の混合物を作製して、炭化ホウ素、炭化ケイ素、および二ホウ化チタンから成る３元共晶セラミックス生成物を製造した。混合物は１４０８ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、１０ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【０１０４】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスを充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を鋼製の掻き取り刃を用いて手で平らに削り取った。

【０１０５】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。次いで、位置決めテーブルの高さを約２００μｍに相当する一段分上昇させ、一方、プレスロッドの位置は静止したままにした。次いで、粉末混合物の第２の層を最初の層の上に手で広げ、そして鋼製の掻き取り刃を用いてダイの最上部と同じ高さに削り取った。長方形の物品をレーザーによって再びトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約１．４ｍｍの高さまたは厚さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【０１０６】

実施例１０- ＴｉＣ-ＴｉＣ希釈剤：

重量で４０．０％のチタン、１０．０％の炭素、および５０．０％の炭化チタンの希釈

剤を含む発熱反応性の混合物を作製して、炭化チタンから成る生成物を製造した。希釈剤の炭化チタンは、設計される物品を構成することを意図する領域の外側での反応の伝播が防がれるように、反応温度を下げるために添加された。混合物は２０７６ケルビンの計算上の断熱反応温度を有する。上記のパーセントに従う成分粉末を秤量することによって、１０ｇの総重量を有する混合物を用意した。粉末を振り動かすことによって混合し、次いで、モーターと乳棒を用いて手作業で微粉砕した。

【０１０７】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の直径の円筒形の穴を有する取り外し可能なスチールダイを収容するように改造した。ダイの中で混合粉末の層を二つのプレスロッドの間で１メートルトンの力で押し込み、そしてダイの中に残っている圧縮した粉末で上方のプレスロッドを押し出した。ダイと圧縮粉末をレーザー彫刻機に配置し、そして加工処理チャンバにアルゴンガスを充満させた。

【０１０８】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。総量で０．１ｇの追加の混合粉末を最初の層の上に加え、１メートルトンの力を用いて再度圧縮し、そしてダイと圧縮粉末をレーザー彫刻機に配置した。加工処理チャンバにアルゴンガスを再び充満させ、そして長方形の物品を再びレーザーでトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【０１０９】

Ｘ線回折によって物品の生成物相を検査したところ、主として炭化チタンが含まれることが見いだされ、また少量のチタンと炭素も存在していた。残留のホウ素と炭素の存在は、周囲の粉末を不完全に除去したためであり、また層の高さがレーザー加工条件に対して大きすぎるためであると考えられる。

【０１１０】

実施例１１- Ｔｉ-ＴｉＮ：

重量で１００％のチタンを含む粉末を作製して、これを９０％のアルゴンガスと１０％の窒素ガスから成る雰囲気中で１気圧の圧力において窒素ガスと発熱反応させ、それにより窒化チタンとチタン金属から成る生成物を製造した。

【０１１１】

４０ワットの二酸化炭素レーザーを備えたエピログのZingレーザー彫刻機を、約２５．４ｍｍ（約１インチ）の円筒形の穴を有するスチールダイを有するように改造し、調節可能な高さ位置決めテーブルによってダイの高さを位置決めし、位置決めテーブルにおいて円筒形のプレスロッドを穴に通すことによって機械装置のベース上で固定した高さで平らにした。エピログのZingレーザー彫刻機を制御される雰囲気のグローブボックスの内部に配置し、そしてグローブボックスにアルゴンガスと窒素ガスの混合物を充満させた。プレスロッドとダイの最上部の間に約２ｍｍの隙間ができるように、位置決めテーブルの高さを調節した。混合粉末の層をダイにおけるプレスロッドの最上部に配置し、層の最上部がダイの最上部と同じ高さになるように、粉末の層を鋼製の掻き取り刃を用いて手で平らに削り取った。

【０１１２】

約１２．７ｍｍ×約９．５ｍｍ（約０．５インチ×０．３７５インチ）の寸法を有する二次元の長方形の物品を、ＣＡＤソフトウェアプログラムを用いて設計した。デジタル情

報をエピログのZing４０ワットレーザー彫刻機へ送り、そして粉末層の上で長方形のパターンをレーザーでトレースし、それにより、トレースした領域を窒素ガスと発熱性の化学反応を開始するのに十分な温度まで加熱した。反応の速度と程度は、窒素の有効性によって動力学的に制限された。レーザーおよびトレースした領域における化学反応からの合体したエネルギーは、製品の材料が焼結して溶融することによって融合を生じさせるのに十分なものであった。総量で０．１ｇの追加の混合粉末を最初の層の上に加え、１メートルトンの力を用いて再度圧縮し、そしてダイと圧縮粉末をレーザー彫刻機に配置した。加工処理チャンバにアルゴンガスを再び充満させ、そして長方形の物品を再びレーザーでトレースし、それによりこの層において化学反応を開始させた。レーザーおよび化学反応のエネルギーは、第２の層のトレースした領域をそれ自体および最初の層に融合させた。次いで、約１ｍｍの高さまたは厚さを有する完全な物品が製造されるまで、このプロセスを層ごとに繰り返した。次いで、ピンセットを用いて、完成した物品を周囲の未反応の粉末から取り出した。

【０１１３】

生成物は窒化チタンの金色の特徴を有し、また未反応のチタン金属も含んでいることが見いだされた。窒化チタンに転化される生成物相の量は、窒素の濃度と圧力を増大させることによって、ならびにチタン粒子のサイズと層の厚さを低下させることによって増大させることができる。

【０１１４】

本発明の好ましい態様をここに提示したが、それらの態様に適当な修正がなされうることが予想され、それでもなお、そのようなものは本発明の範囲内のものである。従って、本発明は特許請求の範囲に従ってのみ解釈されるべきである。

［発明の態様］

［１］

物品を製造するための方法であって、以下の工程：

第１の材料を用意すること；

第２の材料を用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；

少なくとも前記第１の材料から第１の層を形成すること；

前記第１の層の少なくとも一部を前記第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させて前記物品の一部分を形成するのに十分なものであり、前記物品の前記一部分は前記反応生成物を含む；

前記第１の層の上に少なくとも前記第１の材料の第２の層を形成すること；および

前記第２の層の少なくとも一部を前記第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させて前記物品の追加の部分を形成するのに十分なものである；

を含む、前記方法。

［２］

前記第１の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第１の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な指向性のエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第２の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な指向性のエネルギーにさらすことを含む、［１］の方法。

［３］

前記第１の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第１の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な局所的なエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第２の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の

間で反応を開始させるのに十分な局所的なエネルギーにさらすことを含む、［１］の方法。

［４］

前記第１の材料および前記第２の材料を混合して混合材料を形成することをさらに含み、前記混合材料は前記第１の材料および前記第２の材料の実質的に均質な混合物を含み、そして前記第１の層および前記第２の層を形成することは、前記混合材料から前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、［１］～［３］のいずれか一の方法。

［５］

前記形成することは、前記混合材料を圧縮して前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、［１］～［４］のいずれか一の方法。

［６］

前記第１の材料および前記第２の材料は粉末を含み、そして前記混合材料は粉末を含む、［１］～［５］のいずれか一の方法。

［７］

前記混合材料を第３の材料と合体させて混合ペーストを形成することをさらに含み、前記混合ペーストは前記第１の材料、前記第２の材料、および前記第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、そして前記第１の層および前記第２の層を形成することは、前記混合ペーストを押し出して前記第１の層および前記第２の層を形成することを含む、［１］～［６］のいずれか一の方法。

［８］

前記第３の材料は液体を含む、［１］～［７］のいずれか一の方法。

［９］

前記第３の材料は結合剤を含む、［１］～［７］のいずれか一の方法。

［１０］

希釈物質の供給を用意することをさらに含み、前記希釈物質は前記第１の材料および前記第２の材料の間の反応を抑制する、［１］～［９］のいずれか一の方法。

［１１］

前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層にレーザービームを向けることを含む、［２］および［４］～［１０］のいずれか一の方法。

［１２］

前記第１の層および前記第２の層にレーザービームを向けることは、前記第１の層および前記第２の層に赤外波長範囲の波長を有するレーザービームを向けることを含む、［１１］の方法。

［１３］

前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層に電子ビームを向けることを含む、［２］および［４］～［１０］のいずれか一の方法。

［１４］

前記第１の層および前記第２の層を指向性のエネルギーにさらすことは、前記第１の層および前記第２の層を電気プラズマアークにさらすことを含む、［２］および［４］～［１０］のいずれか一の方法。

［１５］

前記混合する工程、形成する工程、およびさらす工程は不活性雰囲気の中で行われる、［４］～［１４］のいずれか一の方法。

［１６］

前記第２の材料はプロセスガスを含み、前記さらす工程は前記プロセスガスを含む雰囲気の中で行われる、［１］～［１５］のいずれか一の方法。

［１７］

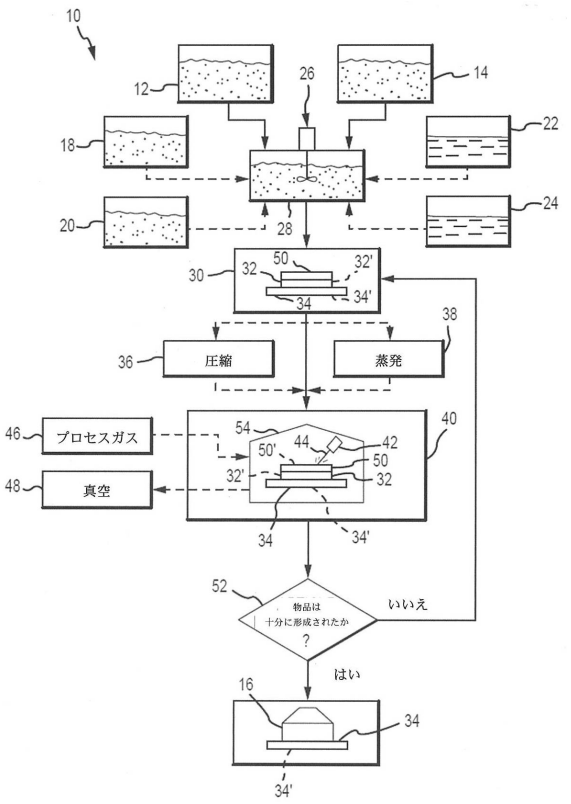
前記プロセスガスは窒素ガスを含む、［１６］の方法。

［１８］
前記物品を形成後にエネルギーにさらして前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることをさらに含む、［１］～［１７］のいずれか一の方法。
［１９］
前記物品を形成後にエネルギーにさらすことは、前記物品を炉内で加熱して前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることを含む、［１８］の方法。
［２０］
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
ａ）第１の粉末材料と第２の粉末材料を含む混合粉末を用意すること、前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；
ｂ）前記混合粉末から第１の層を形成すること；
ｃ）前記第１の層の少なくとも一部を前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料の間で反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらして前記反応生成物を形成すること、前記第１の層における前記反応生成物は前記物品の少なくとも一部分を形成する；
ｄ）前記第１の層の上に追加の量の前記混合粉末を供給して第２の層を形成すること；および
ｅ）前記第２の層の少なくとも一部を前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料の間で前記反応を開始させるのに十分なエネルギーにさらして前記反応生成物を形成すること、前記第２の圧縮された層における前記反応生成物もまた前記物品の一部分を形成する；
を含む、前記方法。
［２１］
前記物品が完全に形成されるまで工程ｄ）およびｅ）を繰り返すことをさらに含む、［２０］の方法。
［２２］
前記第１の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第１の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な指向性のエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第２の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な指向性のエネルギーにさらすことを含む、［２０］または［２１］の方法。
［２３］
前記第１の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第１の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な局所的なエネルギーにさらすことを含み、そして前記第２の層の少なくとも一部をエネルギーにさらすことは、前記第２の層の少なくとも一部を前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な局所的なエネルギーにさらすことを含む、［２０］または［２１］の方法。
［２４］
前記混合粉末を圧縮して第１の圧縮層を形成することをさらに含む、［２０］～［２３］のいずれか一の方法。
［２５］
前記物品を形成後にエネルギーにさらして前記物品中に残っている未反応の物質を反応させることをさらに含む、［２１］～［２４］のいずれか一の方法。
［２６］
物品を製造する方法であって、以下の工程：
第１の材料を粉末の形態で用意すること；
第２の材料を粉末の形態で用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；
前記第１の材料および前記第２の材料を第３の材料とともに合体させて混合ペーストを

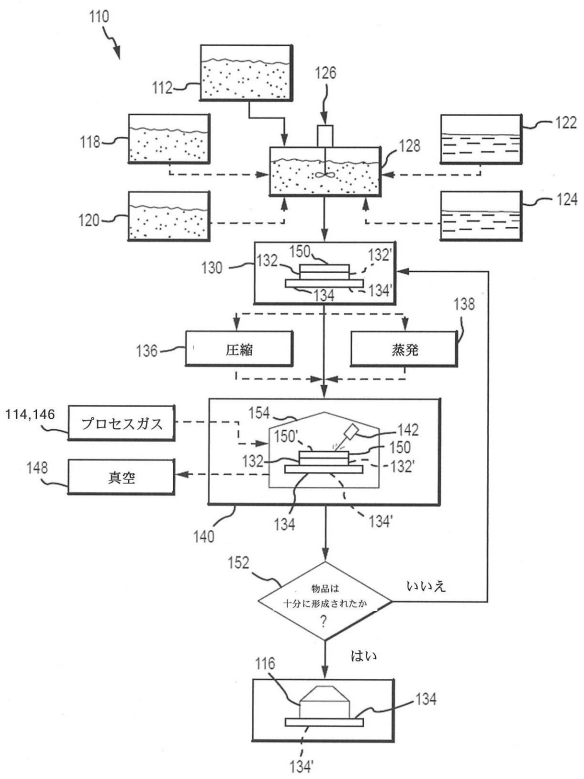
形成すること、前記混合ペーストは前記第１の材料、前記第２の材料および前記第３の材料の実質的に均質な混合物を含む；
前記混合ペーストを押し出して未処理の物品を形成すること；および
前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な温度まで前記未処理の物品を加熱して前記物品を形成すること、前記物品は前記反応生成物を含む；
を含む、前記方法。
［２７］
前記押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成することは、互いに隣接する前記押し出した混合ペーストの個々の層を堆積させることによって層状の構造物を形成することを含む、［２６］の方法。
［２８］
前記第３の材料は水を含み、そして前記合体させることは、前記第１の材料および前記第２の材料を前記水と合体させて前記混合ペーストを形成することを含む、［２６］または［２７］の方法。
［２９］
前記第３の材料は結合剤を含み、そして前記合体させることは、前記第１の材料および前記第２の材料を前記結合剤と合体させて前記混合ペーストを形成することを含む、［２６］～［２８］のいずれか一の方法。
［３０］
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
混合ペーストを用意すること、前記混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、少なくとも前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；
前記混合ペーストを押し出すこと；
前記混合ペーストの個々の層を作り上げることによって、前記押し出した混合ペーストから未処理の物品を形成すること；および
前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させるのに十分な温度まで前記未処理の物品を加熱して前記物品を形成すること、前記物品は前記反応生成物を含む；
を含む、前記方法。
［３１］
物品を製造するための付加製造方法であって、以下の工程：
混合ペーストを用意すること、前記混合ペーストは第１の粉末材料、第２の粉末材料および第３の材料の実質的に均質な混合物を含み、少なくとも前記第１の粉末材料および前記第２の粉末材料はエネルギーを加えると互いに反応して反応生成物を形成することができる；
前記混合ペーストを押し出して前記物品の少なくとも一部を形成すること；および
前記押出しの間に前記混合ペーストをエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記混合ペーストにおいて反応を開始させて前記反応生成物を形成するのに十分なものである；
を含む、前記方法。
［３２］
予め存在する物品に材料を付加する方法であって、以下の工程：
第１の材料を用意すること；
第２の材料を用意すること、前記第２の材料は前記第１の材料と反応して反応生成物を形成することができる；
前記予め存在する物品の少なくとも一部分の上に少なくとも前記第１の材料から層を形成すること；および
前記層の少なくとも一部を前記第２の材料の存在下でエネルギーにさらすこと、前記エネルギーは前記第１の材料および前記第２の材料の間で反応を開始させて前記反応生成物

を形成するのに十分なものであり、前記反応生成物は前記予め存在する物品の少なくとも一部分の上の追加の層を含む；
を含む、前記方法。

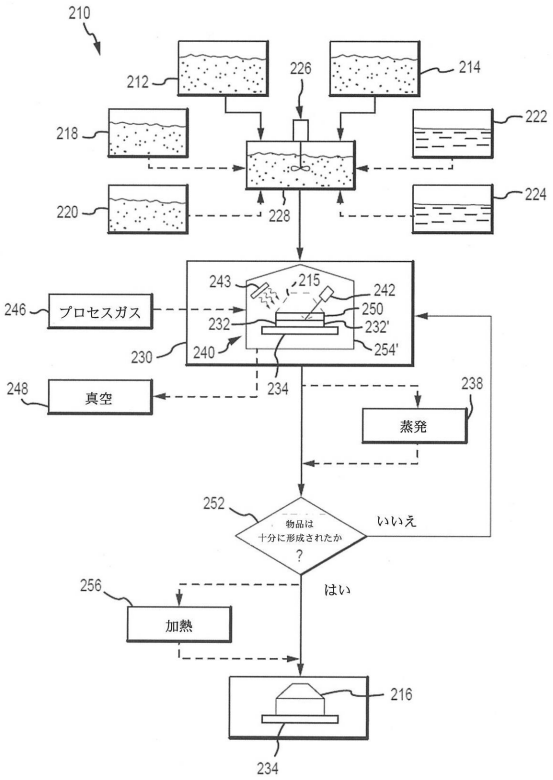
【図１】



【図２】



【図３】


210
212
226
214
218
222
220
228
224
243
215
242
246
プロセスガス
250
232
232'
230
240
254'
234
248
真空
238
蒸発
252
物品は
十分に形成されたか
?
いいえ
はい
256
加熱
216
234

【図４】

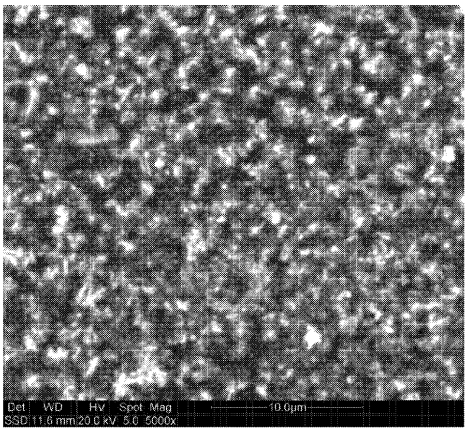

Det WD HV Spot Mag 10.0µm
SSD 11.6 mm 20.0 kV 5.0 5000x

FIG.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
B22F	*3/105*	*(2006.01)*	B22F	3/105
B28B	*1/30*	*(2006.01)*	B28B	1/30
B33Y	*10/00*	*(2015.01)*	B33Y	10/00

前置審査

(72)発明者　ヌエッチターリン，ジェイコブ・エス
アメリカ合衆国コロラド州８０１５６，エリー，ヤング・コート　４０５，ユニット・１００シー
(72)発明者　イテン，ジェレミー・ジョセフ
アメリカ合衆国コロラド州８０１５６，エリー，ヤング・コート　４０５，ユニット・１００シー

審査官　▲高▼橋　理絵

(56)参考文献　特表平０７－５０２９３８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１７３０６２（WO，Ａ１）
特開平０９－１１１３０８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０６７６１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０８８２０１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５１８９３７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５２２３３１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５２９５２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１４６８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２７７３６８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２４１３２０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０６７９９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２０２１６５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／０３０８７９（WO，Ａ２）
米国特許出願公開第２０１４／０２９８７３０（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ　６４／００－６４／４０
Ｂ２２Ｆ　３／１６
Ｂ２２Ｆ　３／１０５
Ｂ２８Ｂ　１／３０
Ｂ３３Ｙ　１０／００