

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2002 年 1 月 24 日；60/351,555

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及耐火金屬零件的製造與再生，特別是涉及具有受控微結構的網形或近似網形的耐火金屬零件的製造與再生。

【先前技術】

用於生產如鈹板和鈹合金片（用作濺鍍靶材、管材、熔爐部件等）等高純度耐火金屬零件的當前製程包括粉末冶金和鑄錠冶金。鑄錠冶金先是選擇和混合適當的粉末，壓成條狀並燒結。使用電子束爐或電漿加熱爐或電弧爐將金屬條熔化，並將其冷卻成鑄錠。熔化可分多步完成。電子束熔化和再熔化可去除雜質，以便製成基本上純淨的鈹鑄錠。常規情況下可獲得含鈹 99.9% 的純度。鑄錠經過熱機械處理，再進一步根據需要進行冷/熱處理（或採用中間退火進行冷處理）形成所需的形狀，如板狀、片狀、桿狀或現成構件（半球、半半球形、圓錐形、碟形板、杯形、盒形等）。零件也可直接由鑄錠加工而成。

整個過程相對比較緩慢，且最後良率只能達到大約 40%~60%。燒結過程耗費了大量的爐內處理時間，但必須如此才能夠使金屬條產生充分的機械強度，並且這也是如鈹等耐火金屬粉末的初步脫氧步驟。金屬條通常在高真空的環境下用電子束熔化，以去除化學雜質。電子束熔化過程也會消耗大量的爐內處理時間和功率，如

三個電子束槍以 105 千瓦的功率工作 8~16 小時。通常還需要進行再熔化，這個過程也極為耗費爐內處理時間和功率，如四個電子束槍以 150 千瓦的功率工作 8~16 小時。

雷射添加製造 (Laser Additive Manufacturing, LAM) 是一種直接沈積製程，它利用高功率雷射和粉末加料系統，以金屬粉末為材料製造複雜的三維零件。高功率雷射和多軸定位系統直接從 CAD 文件開始處理，使用適當的金屬粉末熔造零件。這種製程類似於立體微影術和選擇性雷射燒結技術以及雷射焊接等傳統的快速成形技術，雷射焊接技術是將兩個零件焊接在一起，或將某一物品與某一零件加工在一起。但是，完全緻密的金屬零件只有通過諸如鑄造或 HIP (熱等靜壓技術) 等附加步驟才能製造。這種雷射製程已用於為航空和航太工業製造近網狀鈦零件。但是目前還沒有一種製程能夠熔化諸如鈹等具有更高熔點的耐火金屬。

此外，高溫材料的濺鍍靶材，如用於積體電路製造和其他有關電、電磁和光學產品製造的鈹和其他耐火金屬 (Ta、Nb、Ti、Mo、Zr 等金屬和合金；氮化物、氮化物以及其他化合物)，通常在濺鍍過程中以不均勻的方式腐蝕，導致在靶材操作側形成類似跑道的溝槽。為了防止基底的污染或靶材後冷却液的嚴重穿透，靶材一般在耐火濺鍍金屬被穿透前就被報廢了，因此，少量濺鍍金屬消耗後就需要有新的靶材。濺鍍靶材的主要部分只能按廢料價格轉售或經過艱難的過程被回收使用；除

此之外，靶材的托板需要拆除，而且為了回收使用也可能會重新焊接一個新的濺鍍金屬板。

結果，為了消除在僅有少量鉬板被消耗後對整個靶材回收使用的需要，就需要再生濺鍍靶材的耐火金屬。

【發明內容】

本發明的目的之一是為耐火金屬及其合金提供一種雷射加工的方法，耐火金屬及其合金會生成十分稠密的平坦或彎曲的沈積物，沈積物具有至少相當於傳統熔化、組合、軋製和退火部件的宏觀和微觀機械性能。

本發明的另一個目的是藉由網形或近似網形的製程，提高再生良率，另外降低製造時間和費用。

本發明還有一個目的是降低耐火金屬部件的回收費用，如濺鍍靶材所用的鉬板(包括其托板)。

本發明還有一個目的是減少拆除諸如濺鍍靶材等耐火金屬部件和重新使用之間的週期時間。

本發明涉及一種製造耐火金屬部件的製程，包括：

- (a) 將金屬粉末顆粒載入一給料斗，以供料至一雷射添加室；
- (b) 將基質載入該雷射添加室；
- (c) 在一線性掃描中，將該金屬粉末添加到該添加室內的基質上的連續點之上；
- (d) 以雷射束將該基質和該粉末熔化，且構成受控微結構的複合覆層；
- (e) 以一組合沈積物和熔化光束掃描該基質上的一個

選擇區域，並在複合層中構成一受控微結構的覆層；及

(f) 自覆層構成一沈積物，且形成一耐火金屬部件。

同時本發明也涉及一種鉍濺鍍靶材的再生方法，包括使鉍濺鍍靶材的腐蝕區經過電漿沈積，形成全緻密覆層，並因此使鉍濺鍍靶材再生。

本發明還涉及一種鉍濺鍍靶材的再生方法，包括使鉍濺鍍靶材的腐蝕區經過雷射燒結，形成全緻密覆層，因此使鉍濺鍍靶材再生。

本發明還涉及另一種鉍濺鍍靶材的再生方法，包括使鉍濺鍍靶材的腐蝕區經過熱等靜壓，形成全緻密覆層，並填充鉍濺鍍靶材的腐蝕區，因此使鉍濺鍍靶材再生。另外，本發明還可包括由此製程製成的產品。

因而，本發明是一種製程及最終產品。此製程是一種用化學方法精煉和固結耐火金屬及其合金，使其成為網形或近似網形加工製品的，具有較高的產量、更佳的一致性，並且與先前的製程相比生產費用更低。金屬粉末載入給料斗，以送料給 LAM 設備。適當的基質被載入一 LAM 室，在 LAM 室內粉末將以點掃描程序沈積並固結。由於粉末是在線性掃描中添加到基質表面的連續點之上的，所以雷射可用於加熱和部分熔化基質，並部分或全部熔化粉末。一種組合沈積和熔化光束可以反復掃描基質表面之一選擇區域，構成一受控微結構的多層緻密覆層。全緻密沈積構成所需的形狀。在諸如氬氣之惰性條件下，整個製程在室內通過近似或低於大氣壓

力下完成，但也可在高度真空條件下完成。

相對較高的熱量或功率輸入給粉末晶粒，較短的擴散距離導致粉末的純化和最終產品的形成。該製程的良率量為 90% 或更高，根據最終形狀和最終應用，需要很少的機械加工以處理沈積邊緣和產品表面。

如在濺鍍靶材製造中所使用的，此製程將產生必要的晶粒純度，並具有柱形晶粒結構以便於形成一致的濺鍍特性。

出於再生目的，以雷射燒結、電漿沈積或 HIP 粘結粉/片材料將損壞的鈹濺鍍靶材表面的軌道槽填充，在表面形成全緻密的覆層。在雷射燒結或電漿沈積的情況下，靶材無需將托板與靶材鬆解即可再生。在 HIP 粘結情況下，低氧鈹粉或其他鈹片材料都可使用。如果以上述建議方法填充軌道槽比整個靶材的回收利用便宜，再生就是一種經濟的製程。無需鬆解托板。它可根據需要重複使用多次。

用過的濺鍍靶材可被加工，以填充靶材表面的軌道槽或其他腐蝕區，此可藉由採用濺鍍金屬沈積和雷射燒結或電子束燒結加熱，電漿放電與沈積或 HIP 粘結粉/片材料結合等方法。使用這些方法將會產生全緻密的覆層。這樣可避免將鈹與銅分開、以鈹粉填充鈹片的腐蝕區、以及 HIP 粘結和重新裝配的需要。在雷射或電子束掃描燒結或電漿放電結合沈積的情況下，靶材可再生，而無需將托板從靶材上分離。

這些不同形式的再生生成具有類似於靶材的餘料

的微結構的填充腐蝕區。

耐火金屬（如鈮）靶材的再生消除了在僅有少量濺鍍板消耗時對整個靶材回收利用這一需要。這種再生比整個靶材的回收使用更加經濟。無需分離粘結的托板（例如銅）。

再生可根據需要多次使用。通過下列最佳實施例的具體說明及所附的圖，其他目的、特徵和優點是顯而易見的。

【實施方式】

本發明的一個實施例是雷射製程，用耐火金屬粉末生成高純度耐火金屬及合金。在此根據第 6,269,536 號美國專利中所述之應用於沈積設備的鈮片基質及鈮粉（-120+325 目）整體考量。釋放的雷射能量大約 17 千瓦。圖 1 是由雷射製程形成的 5 種沈積物。每種沈積物是大約 5 至 7 層，每層厚度大約為 0.010 英寸。

上述物理性能的差異還表明沈積速率必須遠低於鈦。與鈦相比，鈮的較高的熔化溫度和導熱性表明鈮的熔池可能較小並且現有的雷射功率熔化的粉末量也較少。

表 1 是初始粉末和最終沈積的化學分析結果（GDMS）。一般來說，與初始粉末相比，沈積的耐火金屬含量（例如，Nb 和 W）變化很小。除了鈦和鈮以外，沈積的金屬雜質有一可量測的減少。鈦和鈮的雜質來自以前用測試設備對 Ti-6Al-4V 合金進行的測試結

果。

表 1

	濃度 (ppm)	濃度 (ppm)	
元素	粉末	沈積物	粉末－沈積物的 PPM 減少量
B	0.18	0.04	0.14
Mg	35	0.21	34.79
Al	1.4	0.46	0.94
Si	30	4.2	25.80
P	1.1	0.1	1.00
Ti	0.9	30	(-29.10)
V	0.1	3.1	(-3.00)
Cr	3.8	1.4	2.40
Mn	0.8	0.07	0.73
Fe	50	4.5	45.50
Co	0.47	0.07	0.40
Ni	700	29	671.00
Cu	4.6	0.05	4.55
Nb	91	90	1.00
Mo	1.8	0.44	1.36
W	2.6	2.4	0.20
%Ta	99.908	99.983	----
總計	925	166	759

圖 2 是每種沈積物的典型金相學截面。除沈積物的最表層外，沒有在被檢查的截面內發現孔隙。越過它們的寬度，被檢查的沈積物有二至五個晶粒（晶粒的界線用箭頭標誌）。

這些晶粒是由底板內的原始晶粒產生的。在沈積物內沒有出現內部缺陷的證據（即裂縫、雜質、外來粒子等）。

表 2 和表 3 是機械性能試驗結果。其中三個樣品的維氏硬度值（VHN，500 克）比軋製的退火鈹片的預期值（VHN 大約為 100）稍高。這些沈積物沒有經過退火處理，並且 VHN 表明材料並非是易碎材料。與樣品 2 和樣品 3 相比，樣品 1 的稍高硬度是其氧含量稍高的結果。表 3 表明這三種沈積物的室溫降伏以及極限強度滿足軋製退火鈹片的 ASTM（美國材料實驗協會）規範。儘管延伸率稍低於規範的最低值，樣品 1、2 和 3 還是可接受的（注意樣品 3 是在接近試棒半徑時斷裂的，而不是的在量規的中心部分斷裂的，因此被認為是失敗的試驗）。

表 2 維氏硬度值，500 克

樣品 1	樣品 2	樣品 3
121.7	114.0	109.8
120.0	106.6	109.2
125.4	107.4	110.7
125.0	106.6	108.3
124.3	106.6	111.6
123.2	111.5	110.7
121.1	111.7	110.1
121.4	105.4	109.9
121.1	112.1	106.8
123.5	110.0	106.2
平均 122.9±1.8	109.2±3.0	109.3±1.7

表 3 室溫拉力試驗結果

樣品號	屈服強度 (ksi)	極限抗拉強度 (ksi)	總延伸率
1	29.7	31.7	24.1
2	25.9	31.5	23.5
3	26.4	30.0	12.7
ASTM B365 (最低值)	15.0	25.0	25.0

上面顯示的結果表明雷射形成的鈮沈積物具有與

軋製退火鈹片相當的化學和機械性能。除在最表層以外，沈積物是無孔、全緻密的。

在圖 3-6 中說明了耐火金屬部件的再生。圖 3-4 顯示了粘結在銅 (Cu) 托板上的鈹 (Ta) 濺鍍板，銅托板的複雜性可能會更高，比如可能會包括粘結的水冷卻管 (CL) 或甚至大型冷卻液容器的一部分，和/或具有複雜凸緣以及機械和電學附屬結構。

E 表示在濺鍍處理中產生的典型軌道 (race track) 腐蝕區。

圖 5 是本發明的實施流程圖。為已使用的 Ta-Cu 靶材部件建立一個真空或惰性氣體區。腐蝕區 (E 區) 以濺鍍金屬的粉末填充 (用雷射或電子光束 (EB) 光柵掃描熔化粉末表面，而不是全部晶粒，從而使其粘合)。熔化可在沈積過程中或在逐層沈積後進行。粉末所形成的金屬薄片還可以預製並放入槽內。

在所有情況下，都需將填充物燒結使其自粘合和與靶材粘附，並且通過加工、打磨或其他磨蝕和/或預先的濺鍍加工將填充物整平。

下面是再生耐火部件的一些具體方法。如圖 6 所示，這種板可放置於真空室內 (VC)，利用傳統的泵 P 和帶閥 V 的氣體回填設備 G 抽出大氣壓純化的惰性氣體 (氬)。具有多噴嘴的粉末加料器將多條鈹粉高速射流 (-100 至 325 目) 插入腐蝕區 (帶)。粉末加料器可以沿腐蝕區掃描或者靶材可相對於固定的粉末加料器進行移動。由箱 C 和用一視窗作為光束通道、完全位於

室內或部分位於室外的傳統掃描光學器件 M1、M2 構成的 15-20 千瓦（最好是 20-25）的雷射光束（LB），可以用光柵掃描方式在整個腐蝕區內掃描，當粉末降落時，熔化粉末晶粒的表面，使晶粒與晶粒結合和在腐蝕區周圍連續、反復地與腐蝕區的底部結合直至其填充滿。粉末質量計算和/或光學監控可用於測定填充的完成和中止。雷射可以提供填充後的熱量來完成燒結。獨立的靶材加熱器可以用於在再生中對靶材預加熱或提供額外加熱。

用於耐火金屬製造和再生的一種設備形式是 AeroMet 公司的 Lasform 直接金屬沈積系統，具體描述例如 Abbott 等所著的“雷射成形鈦零件”（Laser Forming Titanium Components，《Advanced Metals & Processes》1998 年 5 月版）、以及 Arcella 等所著的“使用雷射成形技術以粉末生成鈦航太零件”（Producing Titanium Aerospace Components From Powder Using Laser Forming，《Journal of Metals》2000 年 5 月版第 28-30 頁）。

本發明還適用於其他耐火金屬粉末，如銻、鎢、鉬、鎢合金、鉬合金、銻合金、鈮、鉭合金和鈮合金等。

其他實施例、改進、細節和使用可與前述的揭示和在本發明範圍內的文字與要旨一致，現在這對於熟知此項技術者來說將是顯而易見的。

【圖式簡單說明】

圖 1 是由本發明製程最佳實施例形成的五種沈積物（產品）；

圖 2 是每種沈積物的典型金相學截面；

圖 3 是典型靶材和托板的橫截面；

圖 4 是正面視圖(包括普通的腐蝕目標)；

圖 5 是再生製程的方塊圖；以及

圖 6 是用於實施本發明的真空或惰性氣體室的略圖。

【主要元件符號說明】

代號	名稱
G	設備
P	泵
V	閥
VC	真空室
C	箱
LB	雷射光束
M1	光學器件
M2	光學器件
Cu	銅
Ta	鉭
CL	冷却管
E	腐蝕區

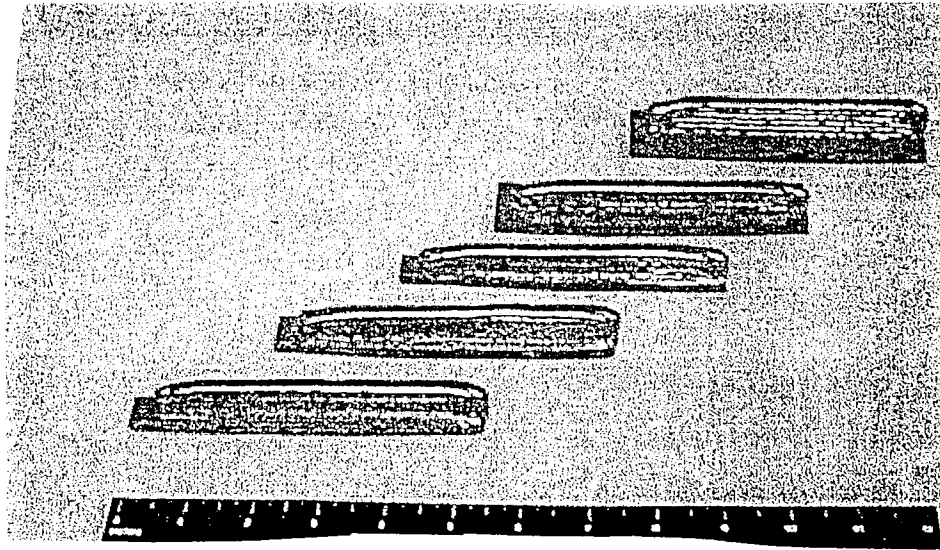
五、中文發明摘要：

將鈿、鈮及其合金化學精煉和固結為網形或近似網形的加工製品的一種製程，具有較高的產量、更佳的一致性，並且與先前的製程相比生產費用更低，或者是使損壞和失效的耐火金屬部件再生的一種製程。將金屬粉末載入給料斗以向雷射成形/熔化設備給料。適當的基質被載入雷射成形/熔化室，粉末將以點掃描方法在雷射成形/熔化室內沈積並固結。由於粉末是在線性掃描中添加到基質表面的連續點之上的，所以雷射可用於加熱和部分熔化基質以及完全熔化粉末。一條組合沈積和熔化光束可以反復掃描基質表面的一個選擇區域，以分層方式構成受控微結構的緻密覆層。一種所需形狀的全緻密沈積物即可構成。

六、英文發明摘要：

A process to chemically refine and consolidate tantalum, niobium, and their alloys to a fabricated product of net shape or near-net shape with higher throughput, more consistency, and lower manufacturing costs compared to prior art routes or rejuvenate damaged and deteriorated refractory metal parts. Powder metal is loaded into hoppers to be fed into laser forming/melting equipment. A suitable substrate is loaded into a laser forming/melting chamber onto which the powder will be deposited and consolidated in a point-scan process. As the powder is fed onto successive points of the surface of the substrate in linear traces, the laser is used to heat and partially melt the substrate and completely melt the powder. A combined deposition and melt beam traces the substrate surface repeatedly over a selected area to build a dense coating of Controlled microstructure in multiple layers. A fully dense deposit is built up that becomes the desired shape.

圖 1



樣品 1

樣品 2

樣品 3

樣品 4

樣品 5

圖 2

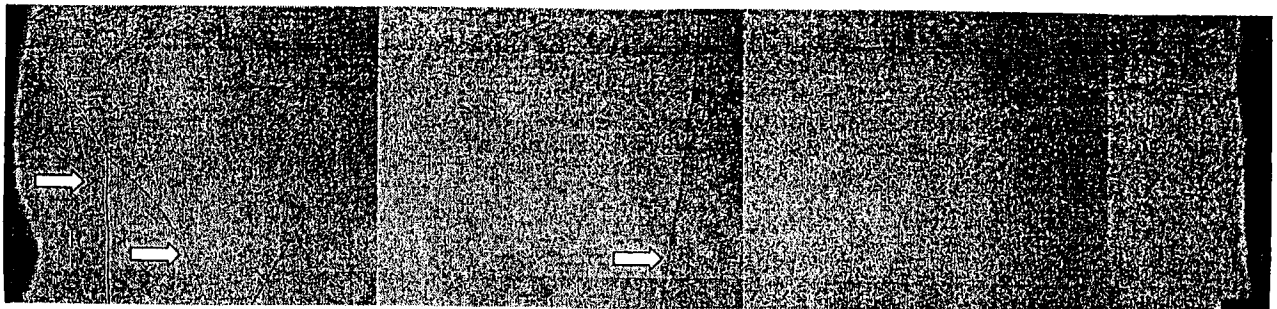


圖 3

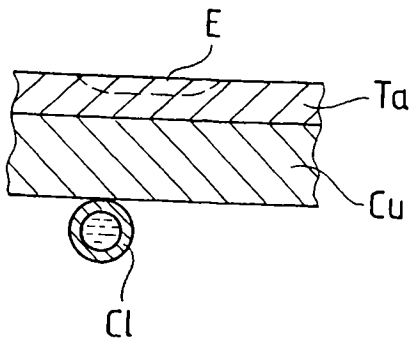


圖 4

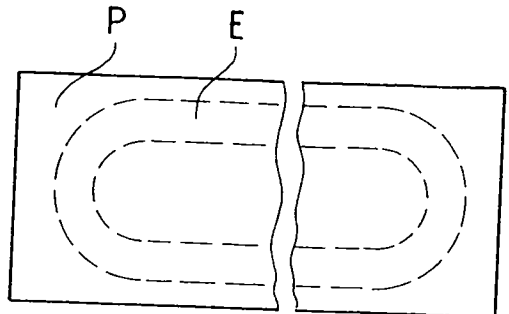


圖 5

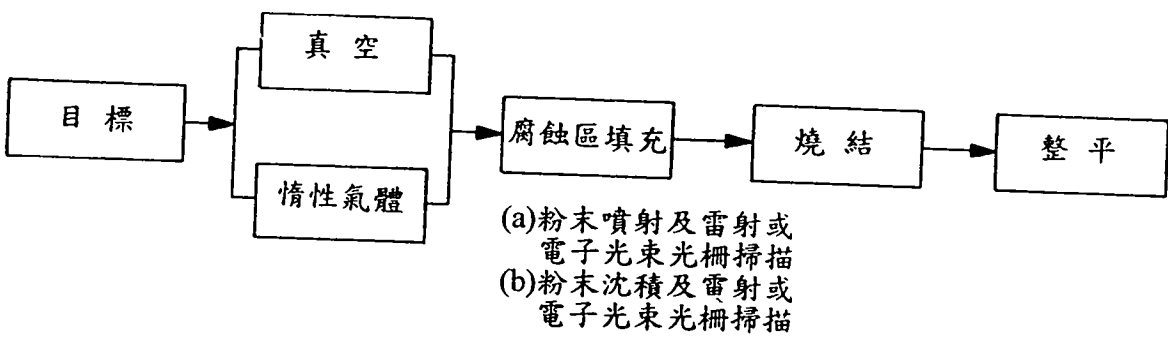
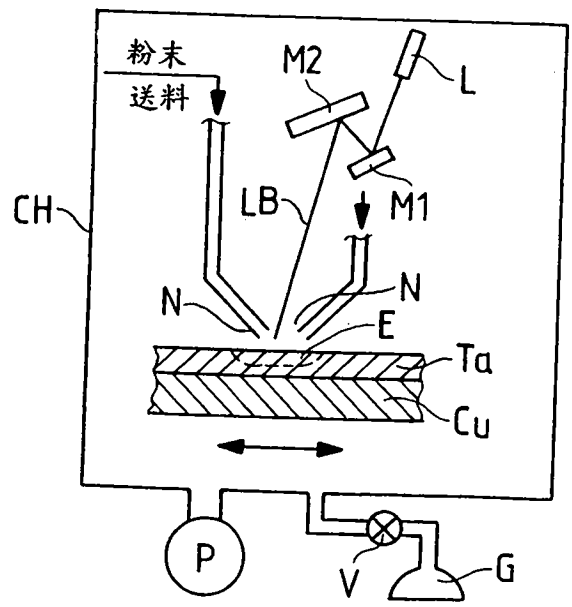


圖 6



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (5) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

公告本

專利申請案第 95136542 號
 ROC Patent Appln. No. 95136542
 修正後無劃線之說明書及申請專利範圍中文本替換頁 - 附件(二)
 Amended Specification and Claims in Chinese - Encl. (II)
 (民國 99 年 9 月 30 日送呈)
 (Submitted on September 30, 2010)

發明專利分割說明書

pp p 30.

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95136542

※ 申請日期：92.1.13

※ IPC 分類：C30C¹⁴/₃₄, ¹⁴/₅₄, ²⁶/₀₀

5 原申請案號：92101421

一、發明名稱：再生鈮濺鍍靶材的方法

METHOD FOR REJUVENATING A TANTALUM
 SPUTTERING TARGET

二、申請人：(共 1 人)

10 姓名或名稱：史達克公司 (簽章) ID :

H.C. STARCK INC.

代表人：1. 勞倫斯 / MCHUGH, LAWRENCE F.

2. 何華德 / GOLDBERG, HOWARD V.

住居所或營業所地址：美國麻州紐頓市工業區 45 號

15 45 Industrial Place, Newton, MA 02461, U.S.A

國 籍：美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾保羅 / AIMONE, PAUL R.

20 2. 庫派哈 / KUMAR, PRABHAT

3. 傑彼得 / JEPSON, PETER R.

國 籍：

1.-3. 皆為美國 / U.S.A.

十、申請專利範圍：

1. 一種再生鈹濺鍍靶材的方法，包括
 - a. 放置一板於一真空室內；
 - b. 利用泵和帶閥的氣體回填設備抽出大氣壓純化的惰性氣體；
 - c. 使用一粉末加料器插入-100 目至 325 目之多條鈹粉高速射流至一腐蝕區；
 - d. 使用一粉末加料器沿該腐蝕區掃描或者相對於固定的粉末加料器移動靶材；
 - e. 使用一雷射光束在該腐蝕區內用光柵掃描方式掃描，其中該雷射光束由一箱和用一視窗作為光束通道、完全位於室內或部分位於室外的掃描光學器件構成；
 - f. 當粉末降落時，熔化粉末晶粒的表面；
 - g. 使晶粒與晶粒結合和在該腐蝕區周圍連續、反覆地與腐蝕區的底部結合直至其填充滿；
 - h. 使該鈹濺鍍靶材的該腐蝕區經過電漿沈積；以及
 - i. 形成一個全緻密的覆層，從而使鈹濺鍍靶材再生。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鈹濺鍍靶材具有一個托板，並且無需將該托板從該靶材上鬆解，該靶材就可再生。
3. 一種再生鈹濺鍍靶材的方法，包括：
 - a. 放置一板於一真空室內；
 - b. 利用泵和帶閥的氣體回填設備抽出大氣壓純化

的惰性氣體；

- c. 使用一粉末加料器插入-100 目至 325 目之多條鈹粉高速射流至一腐蝕區；
 - d. 使用一粉末加料器沿該腐蝕區掃描或者相對於固定的粉末加料器移動靶材；
 - e. 使用一雷射光束在該腐蝕區內用光柵掃描方式掃描，其中該雷射光束由一箱和用一視窗作為光束通道、完全位於室內或部分位於室外的掃描光學器件構成；
 - f. 當粉末降落時，熔化粉末晶粒的表面；
 - g. 使晶粒與晶粒結合和在該腐蝕區周圍連續、反覆地與腐蝕區的底部結合直至其填充滿；
 - h. 使該鈹濺鍍靶材的該腐蝕區經過雷射燒結；以及
 - i. 形成一個全緻密的覆層，從而使該鈹濺鍍靶材再生。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該鈹濺鍍靶材具有一個托板，並且無需將該托板從該靶材上鬆解，該靶材就可再生。
 5. 一種再生鈹濺鍍靶材的方法，包括：
 - a. 放置一板於一真空室內；
 - b. 利用泵和帶閥的氣體回填設備抽出大氣壓純化的惰性氣體；
 - c. 使用一粉末加料器插入-100 目至 325 目之多條鈹粉高速射流至一腐蝕區；
 - d. 使用一粉末加料器沿該腐蝕區掃描或者相對於

固定的粉末加料器移動靶材；

- e. 使用一雷射光束在該腐蝕區內用光柵掃描方式掃描，其中該雷射光束由一箱和用一視窗作為光束通道、完全位於室內或部分位於室外的掃描光學器件構成；
- f. 當粉末降落時，熔化粉末晶粒的表面；
- g. 使晶粒與晶粒結合和在該腐蝕區周圍連續、反覆地與腐蝕區的底部結合直至其填充滿；
- h. 使該鈹濺鍍靶材的該腐蝕區經過熱等靜壓；以及
- i. 形成一個全緻密的覆層，並填充該鈹濺鍍靶材的該腐蝕區，從而使該鈹濺鍍靶材再生。