



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102886900 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201210252527.4

(22)申请日 2012.07.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 102886900 A

(43)申请公布日 2013.01.23

(30)优先权数据  
102011079521.9 2011.07.21 DE

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司  
地址 德国埃森

(72)发明人 M.格雷贝 S.蒙沙伊默 W.迪克曼  
J.克吕茨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 臧永杰 卢江

(51)Int.Cl.

B29C 67/04(2017.01)

H01S 5/02(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

(56)对比文件

EP 2335848 A1,2011.06.22,

审查员 蒲珏文

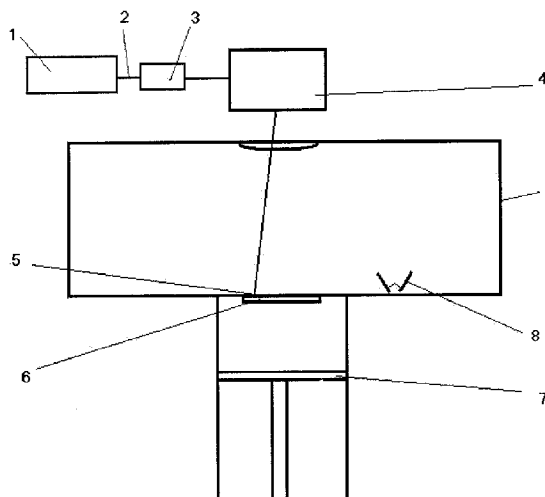
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

通过激光烧结中的射线形成改善的器件特性

(57)摘要

本发明涉及用于逐层地制造三维对象的设备,用于逐层地制造的方法以及相应的成型体。



1. 用于由聚合物粉末逐层地制造三维对象的方法,其中通过至少包括激光器以及射线形成系统的设备对聚合物粉末进行选择性熔化或烧结,其中所述射线形成系统是折射光束整形器,所述设备的焦点中功率密度的最大值比焦点中功率密度的平均值高不到10%,其中所制造的成型体具有根据ISO307的溶液粘度,该溶液粘度比所采用的聚合物粉末的溶液粘度小至多10%。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,焦点中功率密度的最大值比焦点中功率密度的平均值高不到20%。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,焦点中功率密度的最大值比焦点中功率密度的平均值高不到50%。

4. 根据权利要求1至3之一的方法,其特征在于,焦点中的功率密度分布借助射线变换来调节。

5. 根据权利要求4的方法,其特征在于,借助折射光束整形器和/或均化器来进行射线变换。

6. 用于按照根据权利要求1至5之一所述的方法逐层地制造三维对象的设备。

7. 根据权利要求6的设备,其特征在于,所述射线形成系统是折射光束整形器和/或均化器。

8. 利用根据权利要求6至7之一的设备或利用根据权利要求1至5之一的方法由聚合物粉末制造的成型体。

## 通过激光烧结中的射线形成改善的器件特性

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于逐层地制造三维对象的设备、用于逐层地制造的方法以及相应的成型体。

### 背景技术

[0002] 顺畅地提供原型是最近经常提出的任务。能够实现这一点的方法称为快速原型建造(Rapid Prototyping)/快速制造或者还称为添加式制造方法。特别合适的是基于粉末状原料工作以及其中逐层地通过选择性的熔化和固化制造期望结构的方法。在此可以放弃在悬垂和咬边时的支承构造,因为包围熔化的区域的粉末床提供足够的支承作用。同样取消去掉支承的追加工作。这些方法还适于制造小批量。结构空间温度被选择为,使得在构建过程期间不导致逐层制造的结构变形。

[0003] 一种特别良好地适用于快速原型建造/快速制造目的的方法是选择性激光烧结(SLS)。用于表示由粉末状聚合物制成的成型体的激光烧结方法(快速原型建造)在专利文献US6136948和W096/06881(两个都是DTM公司的)中详细描述。针对该应用对多种聚合物和共聚物要求保护,例如多醋酸盐(Polyacetat)、聚酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、离聚物和聚酰胺。

[0004] 在上述方法中的问题是,聚合材料通过激光焦点中的局部温度峰值受到损坏。局部温度峰值可能导致聚合物的分子链的断裂。此外在该处理时偶尔通过激光焦点中的温度峰值释放聚合原料的成分。所释放的物质干扰该过程,因为这些物质在如透镜或高温计的重要器件处沉积并且影响其功能。简单地减小激光能量不引向目标,因为用以使粉末状材料足够快速地熔化的能量于是不足够地被引入。过程将会由于该措施明显变慢。

### 发明内容

[0005] 因此本发明的任务是激光烧结过程的改善。

[0006] 令人吃惊地发现,该问题可以用激光焦点中的合适的功率密度分布或能量密度分布来解决。

[0007] 本发明的第一主题是一种用于逐层地制造三维对象的设备,至少包括激光器,其中该设备包含射线形成系统。优选地,通过该射线形成系统将焦点中功率密度的最大值调节到比焦点中功率密度的平均值高不到50%(weniger als...über...),优选不到20%和特别优选地不到10%。

[0008] 令人吃惊地已经表明,如果功率密度分布被构成为,使得激光焦点中的功率密度的最大值超过整个焦点上的功率密度的值至多(nicht mehr als)50%,则由此可以避免分子量分解。对于激光射线来说常见的几乎高斯形的功率密度分布(电磁场的振幅随着至传播轴的距离而以指数下降)正好不满足该要求,更确切地说分子量分解被观察。尤其是本发明的设备具有以下优点,即仅通过射线形成系统的存在就可以实现本发明的优点,而无需对涂层设备进行更大的改造。

[0009] 原则上,技术人员已知的每一个射线形成系统在根据本发明的设备中适用,优选地是折射光束整形器和/或均化器。

[0010] 根据本发明的设备的实施方式从图1中可看出。从而用于逐层地制造对象的设备具有结构容器(9)。在该容器中设置具有基本上平坦的并且与结构容器的上边缘基本上平行取向的上侧的载体(7)。载体(7)被构成用于承载待形成的对象(6)。载体(7)可以通过(未示出的)高度调节装置在垂直方向上移动。其中施加和固化粉末材料的平面形成工作平面(5)。在借助扫描系统(4)将激光射线(2)偏转到粉末表面(5)上之前,借助合适的设备(3)从激光器(1)对激光射线(2)进行变换。

[0011] 结构容器可以退火和/或用惰性气体(例如用氩)惰性化。

[0012] 本发明的另一个主题是用于由聚合物粉末逐层地制造三维对象的方法,其中通过激光器对聚合物粉末进行选择性熔化或烧结,所述激光器的焦点中功率密度的最大值比焦点中功率密度的平均值高不到50%。优选地,焦点中功率密度的最大值比焦点中功率密度的平均值高不到20%,特别优选地不到10%。

[0013] 在本发明的方法中,焦点中的功率密度分布尤其是借助射线变换调节,优选在如上所述的设备中,特别优选的是借助折射光束整形器和/或均化器来进行射线变换。

[0014] 原则上,技术人员已知的所有聚合物粉末都适合于在本发明的设备或本发明的方法中使用。尤其合适的是热塑性塑料和热弹性物,例如聚乙烯(PE, HDPE, LDPE)、聚丙烯(PP)、聚酰胺、聚酯、聚酯酯、聚醚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚对苯二甲酸亚烷基酯、尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇缩醛、聚氯乙烯(PVC)、聚苯氧化物(PPO)、聚甲醛(POM)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜、热塑性聚氨酯(TPU)、聚芳醚酮、尤其是聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚芳醚醚酮(PEEEK)或聚醚酮酮酮(PEKEKK)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚芳硫醚、尤其是聚苯硫醚(PPS)、热塑性聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚偏氟乙烯以及这些热塑性塑料的共聚物,例如聚芳醚酮(PAEC)/聚芳醚砜(PAES)共聚物、混合物和/或聚合物混合物。特别优选地,聚合物粉末包括至少一种聚酰胺,尤其是聚酰胺12。

[0015] 在运行中,首先一般在计算机中基于构造程序等产生或存储关于待制造对象(6)的形状的数据。为了制造该对象如此对这些数据进行处理,使得该对象被分解为多个水平的、与对象维度相比薄的层,并且形状数据例如以数据组的形式—例如CAD数据—为所述多个层中的每一个提供。在此,可以在制造每个层之前或者与制造每个层同时地为每个层产生和处理数据。

[0016] 接着首先借助高度调节装置将结构平台(7)移动到最高位置,结构平台(7)的表面在该最高位置中位于具有结构空间的表面的平面中,并且接着降低第一材料层的所设置的厚度的数值,从而在所形成的片段内形成降低的区域,该区域在侧面由该片段的壁以及在下方由结构平台(7)的表面限制。由此例如借助施加装置(8)将待固化材料的具有所设置的层厚度的第一层施加到由所述片段和结构平台(7)形成的空腔或降低的区域中,并且必要时由加热装置加热到合适的工作温度,例如100°C至360°C,优选120°C至200°C,特别优选地140°C至160°C。接着,控制单元(4)这样控制偏转装置,使得被偏转的光射线(2)相继射在该层的所有位置处并在那里对材料进行烧结或熔化。通过这种方式可以首先形成固定的底

层。在第二步骤中借助高度调节装置将结构平台(7)降低一个层厚度的数值,并且借助施加装置(8)将第二材料层引入到所述片段内的由此形成的降低的区域中,必要时又由加热装置加热。

[0017] 在一种实施方式中,偏转装置这次可以由控制单元(4)这样控制,使得被偏转的光射线(2)仅射在材料层的与所述片段的内面邻接的区域上并在那里通过烧结对材料层进行固化,由此形成具有大约2至10mm的壁厚的第一环形壁层,该第一环形壁层完全包围该层的剩余的粉末状材料。由此控制装置的该部分是用于产生包围待形成对象(6)的容器壁同时在每一层中形成对象的装置。

[0018] 在按照与上面相同的方式将结构平台(7)降低下一层的层厚度的数值、施加材料并且加热之后,现在可以开始对象(6)本身的制造。为此,控制单元(4)这样控制偏转装置,使得被偏转的光射线(2)射在该层的应当相应于待制造对象(6)的存储在控制单元中的坐标而被固化的这样的位置。对于其它层类似地进行。在以容器壁的形式期望地制造环形壁区域的情况下,其中所述容器壁包围所述对象连同剩余的、未被烧结的材料并且从而在将结构平台(7)降低到工作台下方时防止材料的溢出,对于每个对象层借助所述装置将环形壁层烧结到位于下方的环形壁层上。如果使用相应于EP1037739的更换容器或者固定安装的容器,则可以放弃产生所述壁。

[0019] 在冷却之后可以从所述设备中提取出所形成的对象。

[0020] 利用本发明的设备,可以通过简单的方式制造任意的成型体。由此利用本发明的设备或利用本发明的方法由聚合物粉末制造的成型体同样是本发明的主题。特别优选地,根据本发明所制造的成型体具有根据IS0307(Schott AVS Pro,溶剂间甲酚酸(m-Kresolsauer),容积测定方法,双重确定,溶解温度100℃,溶解时间2h,聚合物浓度5g/l,测量温度25℃)的溶液粘度,该溶液粘度比所采用的聚合物粉末的溶液粘度小至多10%(nicht mehr als...kleiner...)

[0021] 即使没有其它实施方式也假定,技术人员可以在最宽的范围中使用上面的描述。因此这些优选的实施方式和示例应只被理解为描述性的、而绝不能理解为以任何方式限制的公开。

## 附图说明

[0022] 下面借助示例详细阐述本发明。本发明的替换实施方式能以类似的方式获得。

## 具体实施方式

[0023] 示例:

[0024] 在本发明的范围中使用表格1中所述的测量方法,其中只要技术上可行这些测量方法就既被用于确定所采用的材料的特性又被用于获得的产品:

[0025]

	值	单位	检验类型/检验设备/检验参数
松装密度	0.445	g/cm <sup>3</sup>	DIN 53466
粒度 d50	55	μm	Malvern Mastersizer 2000, 干燥测量, 借助 Seirocco 干燥分散设备添加 20-40g 粉末。 输送速率 振动槽 70%, 分散气压 3 巴。 样本的测量时间 5 秒 (5000 单个测量), 确定具有 1.52 的折射率和填充值。通过 Mie 理论进行分析
粒度 d10	37	μm	Malvern Mastersizer 2000, 参数参见粒度 d50
粒度 d90	78	μm	Malvern Mastersizer 2000, 参数参见粒度 d50
<10.48μm	4.0	%	Malvern Mastersizer 2000, 参数参见粒度 d50
松散度	32	s	DIN 53492
溶液粘度	1.6	-	ISO 307, Schott AVS Pro, 溶剂间甲酸酸, 容积测定方法, 双重确定, 溶解温度 100°C, 溶解时间 2h, 聚合物浓度 5g/l, 测 量温度 25°C
BET (特殊表 面)	6.4	m <sup>2</sup> /g	ISO 9277, Micromeritics TriStar 3000, 氮的气体吸收, 非连续的容积测定方法, 在相对压力 P/P0 在大约 0.05 和大约 0.20 之间的情况下 7 个测量点, 借助 He 对死 容积的校准 (99.996%), 在 23°C 时样本准备 1h+ 在真空下在 80°C 时 16h, 特殊表面涉及脱气样本, 借助多点确定进行分析
熔点 1, 加热	187	°C	DIN 53765 DSC7 参看 (v.) Perkin Elmer 加热/冷却 速率 20K/min
再结晶温度	138	°C	DIN 53765 DSC 7 参看 Perkin Elmer 加热/冷却速率 20K/min
材料调理	材料在处理之前在 23°C 和 50%空气湿度的情况下存放至少 24h		

[0026] 表格1。

[0027] 在所有示例中, 根据DE19747309利用表格1中提及的粉末特征值来处理不能后缩合的聚酰胺12粉末。所有示例都相应于下面的描述和图1地进行探讨。结构室(9)被预加热

到155℃180分钟。此后提高结构室中的温度,从而粉末表面处的温度为168℃。在第一次曝光之前施加没有曝光的40个层。在非根据本发明的示例中,从激光器(1)中激光射线(2)借助扫描系统(4)被偏转到退火的(168℃)和惰性化的(氩)粉末表面(5)上。在根据本发明的示例中,在激光射线(2)借助扫描系统(4)被偏转到退火的(168℃)和惰性化的(氩)粉末表面(5)上之前,首先借助合适的设备(3)变换激光射线(2)。

[0028] 待曝光的器件定位在结构场的中央。在没有轮廓曝光的情况下熔化具有50mm的边长度的正方形面。此后将结构平台(7)降低0.15mm并且借助涂层装置(8)以100mm/s的速度施加新的粉末层。这些步骤重复,直到形成6mm高的三维器件(6)为止。在曝光结束之后,在所述设备的加热元件关闭并且冷却阶段开始之前还要施加40个另外的层。对于层分别需要的时间在整个构建过程期间低于40s。

[0029] 在至少12h的冷却时间之后,提取出所述器件并且消除附着的粉末。从器件中心的核中提取出用于其它检查的样本。在该样本处确定根据ISO 307的溶液粘度(检验设备Schott AVS Pro,溶剂间甲酚酸,容积测定方法,双重确定,溶解温度100℃,溶解时间2h,聚合物浓度5g/l)。这样确定的粘度数给出针对聚合物的分子质量的度量。

[0030] 激光焦点中的功率密度分布在此在所有示例中利用PRIMES有限公司的焦点监视器(FocusMonitor)依据ISO13694来测量。激光功率依据ISO 11554用Coherent 德国有限公司的LM-1000测量,其中说明平均功率。激光射线的焦点在结构场的中心根据ISO 11146(方法2,瞬时)来测量。所述实验装置分别被构成为,在粉末表面的高度上的焦点直径为0.3mm。功率密度的平均值通过以下方式确定,即激光功率除以激光焦点的面积。所述测量在实验室中在23℃/50%空气湿度情况下执行。在这些示例中对激光的功率控制借助用PWM工作的控制设备进行,这导致激光的脉冲形功率输出。

[0031] 示例1(非根据本发明)

[0032] 作为激光器(CO<sub>2</sub>,波长10.6μm)使用Universal Laser Systems有限公司的ULR-50,连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器(Laser-Multi Controller)LCT3001以及Synrad DC-5电源。采用具有varioSCAN 60的扫描仪Scanlab powerSCAN50。脉宽调制(PWM)时钟脉冲频率为2kHz和占空率为40%。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率20.6W,激光射线的扫描速度1144mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量在整个焦点上的平均功率密度29.1kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为64.3 kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.55。

[0033] 示例2(非根据本发明)

[0034] 在此采用Optotools的OTF150-30-0.2二极管激光器(波长980nm),连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001,Heim Electronic的DL1600电源以及Raylase SS-20扫描仪。用2kHz时钟脉冲频率和40%占空率调定PWM。为了更好地吸收激光能量,将0.1% Printex alpha与PA 12粉末混合。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率52.6W,扫描速度2922mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度74.4kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为184.8kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.54。

[0035] 示例3(非根据本发明)

[0036] 在此采用IPG-ELR-100-1550光纤激光器(波长1550)连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001,Heim Electronic的DL1600电源以及Raylase SS-

10扫描仪。脉宽调制(PWM)时钟脉冲频率为2kHz和占空率为40%。为了更好地吸收激光能量,将0.1% Printex alpha与PA 12粉末混合。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率42.1W,扫描速度2338mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度59.6kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为144.2kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.55。

[0037] 示例4(根据本发明)

[0038] 作为激光器使用Universal Laser Systems有限公司的ULR-50连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001(PWM时钟脉冲频率2kHz,占空率40%)以及Synrad DC-5电源。借助MolTech有限公司的piShaper 7\_7\_10.6对激光射线进行变换。在对激光射线变换之后,又借助具有varioSCAN 60的扫描仪Scanlab powerSCAN 50将该激光射线偏转到粉末表面上。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率20.4W,激光射线的扫描速度1133mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度28.8kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为30.5kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.58。

[0039] 示例5(根据本发明)

[0040] 在此采用Optotools的OTF150-30-0.2二极管激光器(波长980nm)连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001,Heim Electronic的DL1600电源。用2kHz时钟脉冲频率和40%占空率调定PWM。借助MolTech有限公司的piShaper 6\_6\_TiS对激光射线进行变换,然后利用Raylase SS-20扫描仪将该激光射线偏转到粉末表面上。为了更好地吸收激光能量,将0.1% Printex alpha与PA 12粉末混合。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率52.5W,扫描速度2916mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度74.3kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为78.1kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.58。

[0041] 示例6(根据本发明)

[0042] 在此采用IPG-ELR-100-1550光纤激光器(波长1550)连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001以及Heim Electronic的DL1600电源。脉宽调制(PWM)时钟脉冲频率为2kHz和占空率为40%。借助MolTech有限公司的piShaper 6\_6\_1550对激光射线进行变换,然后利用Raylase SS-10扫描仪将该激光射线偏转到粉末表面上。为了更好地吸收激光能量,将0.1% Printex alpha与PA 12粉末混合。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率42.0W,扫描速度2333mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度59.4kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为62.5kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.58。

[0043] 示例7(根据本发明)

[0044] 作为激光器使用Universal Laser Systems有限公司的ULR-50连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001(PWM时钟脉冲频率2kHz,占空率40%)。借助Laser Components有限公司的光束整形器TH-205-A-Y-A对激光射线进行变换。在对激光射线变换之后,又借助具有varioSCAN 60的扫描仪Scanlab powerSCAN50将该激光射线偏转到粉末表面上。激光的能量输入为60mJ/mm<sup>2</sup>(激光功率20.5W,激光射线的扫描速度1138mm/s,距离曝光线0.3mm)。测量整个焦点上的功率密度29.0kW/cm<sup>2</sup>。功率密度的最大值为30.5kW/cm<sup>2</sup>。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.59。

[0045] 示例8(根据本发明)

[0046] 作为激光器使用Universal Laser Systems有限公司的ULR-50连同MCA Micro Controller Applications的激光多控制器LCT3001(PWM时钟脉冲频率2kHz,占空率40%)。借助RD-202-A-Y-A(Laser Components有限公司)对激光射线均化并且利用Laser Components有限公司的光束整形器TH-205-A-Y-A对激光射线进行变换。在对激光射线变换之后,又借助具有varioSCAN 60的扫描仪Scanlab powerSCAN50将该激光射线偏转到粉末表面上。激光的能量输入为 $60\text{mJ}/\text{mm}^2$ (激光功率 $20.3\text{W}$ ,激光射线的扫描速度 $1144\text{mm}/\text{s}$ ,距离曝光线 $0.3\text{mm}$ )。测量整个焦点上的功率密度 $28.7\text{kW}/\text{cm}^2$ 。功率密度的最大值为 $29.5\text{kW}/\text{cm}^2$ 。对器件样本确定根据ISO 307的溶液粘度为1.6。

[0047] 通过射线变换实现:达到激光焦点中的明显更为均匀的功率密度分布。通过避免功率峰值,可以避免或减小通过溶液粘度测量的分子量分解。

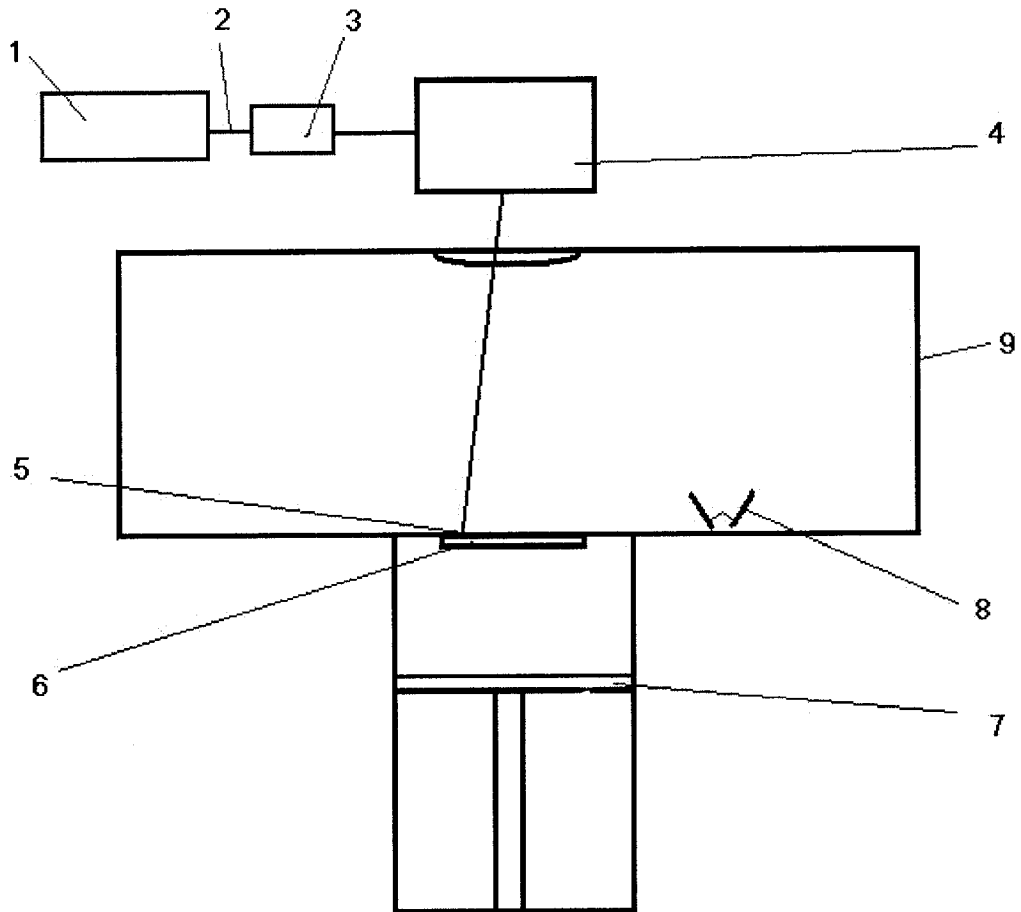


图 1