



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105849208 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201480057373.0

(22)申请日 2014.10.17

(30)优先权数据

61/891,926 2013.10.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/065401 2014.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/056231 EN 2015.04.23

(71)申请人 XJET有限公司

地址 以色列雷霍沃特

(72)发明人 阿克塞尔·本尼楚 烈·洛费尔

(74)专利代理机构 北京华睿卓成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11436

代理人 程淼 彭武

(51)Int.Cl.

G09D 11/101(2006.01)

G09D 11/30(2006.01)

G22C 29/08(2006.01)

B22F 3/10(2006.01)

B28B 1/00(2006.01)

B29C 67/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

用于3D喷墨打印的碳化钨/钴油墨组合物

(57)摘要

公开了用于三维(3D)打印的油墨组合物。该油墨组合物包含:碳化钨(WC)颗粒和钴(Co)颗粒的液体分散体,以及,用于所述碳化钨颗粒的分散体和所述钴颗粒的分散体的载体媒介物。该油墨组合物具有适用于3D打印的喷墨打印头的粘度。

1. 一种油墨组合物, 包含: (a) 碳化钨颗粒和钴颗粒的液体分散体, 其中碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约8:2至约9.5:0.5; 以及, (b) 用于所述碳化钨颗粒的分散体和所述钴颗粒的分散体的载体媒介物, 其中所述组合物具有在约10cPs至约30cPs之间的粘度。

2. 根据权利要求1所述的油墨组合物, 其中所述液体分散体包括碳化钨颗粒的一种液体分散体和钴颗粒的一种液体分散体。

3. 根据权利要求2所述的油墨组合物, 其中所述碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约9:1。

4. 根据权利要求2所述的油墨组合物, 其中所述碳化钨颗粒具有小于2微米的直径大小。

5. 根据权利要求2所述的油墨组合物, 其中所述钴颗粒具有小于2微米的直径大小。

6. 根据权利要求5所述的油墨组合物, 其中所述钴颗粒具有小于50纳米的直径大小。

7. 根据权利要求5所述的油墨组合物, 其中所述钴颗粒具有能抑制与其他钴颗粒的磁性吸引的直径大小。

8. 根据权利要求7所述的油墨组合物, 其中所述钴颗粒具有小于20纳米的直径大小。

9. 根据权利要求1所述的油墨组合物, 其中所述碳化钨和钴颗粒是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

10. 根据权利要求1所述的油墨组合物, 其中所述载体媒介物是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

11. 一种用于打印三维物体的方法, 包括:

使用喷墨打印头由油墨组合物打印三维物体, 所述油墨组合物包含以下:

(a) 碳化钨颗粒和钴颗粒的液体分散体, 其中碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约8:2至约9.5:0.5; 以及,

(b) 用于所述碳化钨颗粒的分散体和所述钴颗粒的分散体的载体媒介物, 其中所述组合物具有在约10cPs至约30cPs之间的粘度; 以及

热处理所述被打印的物体。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述热处理包括熔融所述Co颗粒以及烧结所述WC颗粒。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述物体包括切割工具。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述液体分散体包括碳化钨颗粒的一种液体分散体和钴颗粒的一种液体分散体。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约9:1。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述碳化钨颗粒具有小于2微米的直径大小。

16. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述钴颗粒具有小于2微米的直径大小。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述钴颗粒具有小于50纳米的直径大小。

18. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述钴颗粒具有能抑制与其他钴颗粒的磁性吸引的直径大小。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述钴颗粒具有小于20纳米的直径大小。

20. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述碳化钨和钴颗粒是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

21. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述载体媒介物是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

用于3D喷墨打印的碳化钨/钴油墨组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请与2013年10月17日提交的名称为:3D Particle Printing的共同所有的美国临时专利申请第61/891,926号相关并且要求其优先权,其公开内容以其整体通过引用并入本文。

[0003] 本申请还与以下共同所有的PCT专利申请相关:1)名称为:3D Particle Printing,案卷号4619/20,以及,2)名称为:Support Ink,案卷号4619/22,上文提到的两件PCT专利申请在与本申请相同的日期提交,并且其公开内容以其整体通过引用并入本文。

技术领域

[0004] 本发明总体上涉及用于喷墨打印头的油墨,并且具体地涉及用于3D(三维)打印的油墨。

[0005] 发明背景

[0006] 3D(三维)打印市场正在快速地成熟。3D打印或增材制造(Additive Manufacturing,AM)是用于从3D计算机模型或其他电子数据源制造具有几乎任何形状的3D物体的多种工艺中的任何一种,主要通过增材工艺进行,其中材料的连续的层在计算机控制下被铺设。3D打印机是一种工业机器人,其利用打印技术以制造所需要的物体。

[0007] 常规的3D工艺包括采用紫外激光固化光聚合物的立体平版印刷术、利用UV辐射聚合光单体和低聚物的喷墨打印机、金属烧结(例如选择性激光烧结和直接金属激光烧结)、熔融沉积建模(FDM,基于挤出技术)、以及液体结合剂向粉末上的沉积。

[0008] 3D打印在诸如产品开发、数据可视化、快速成型、专业化制造和生产(分批生产、大规模生产和分布式制造)的应用中使用。这样的3D打印技术在许多领域中使用,例如构造、建筑(AEC)、工业设计、汽车、航天、军事、工程、牙科和医疗行业、生物技术(人类组织更换)、时尚、鞋类、首饰、眼镜、教育、地理信息系统、食品和许多其他的领域。

[0009] 麻省理工学院提供了三维打印(3DP)中的许多早期开发。这些三维打印工艺经常被与喷墨工艺比较。然而,在3D打印工艺中,代替油墨,聚合物“胶接剂”被沉积在金属粉末层上。当三维物体的“打印”已经完成时,不含胶接剂的粉末随后通过真空被除去,然后是另外的清洁,包括刷洗。

[0010] WC-9wt%(重量百分数)Co的实体自由成形制造(SFF)-也被称为快速成型(RP)已经在之前研究,通过混合并且机械地合金化的小于25至50微米WC和2-4微米Co粉末的选择性激光烧结,以形成厚的2D层,而非3维零件。在金属切割应用中,小的(1微米)WC晶粒是为了足够的韧性被需要的;而在磨损应用中,更大的WC晶粒是可忍受的。

[0011] 基于浆料的三维打印(3DP)是另一种SFF技术。陶瓷粉末床通过以下形成:把浆料经过被光栅扫描经过多孔基板的小直径喷嘴喷射,形成材料的薄的灌浆成型层。在干燥之后,结合剂材料被喷墨打印入粉末床中以形成层几何构型;随后是第二干燥步骤。该过程被重复,把每个层构建在前一个层的顶部上,直到零件被完成。大量的结合剂必须被打印以形成层几何构型,穿透顶部灌浆成型层的厚度至下方的层并且把这些层连接在一起。未打印

材料的区域作为对于已打印区域的支撑物起作用,使复杂的几何构型的形成成为可能,例如内部空腔、通道或负拔模角度。在该过程中,用作支撑物的大量金属粉末不能够被完全地再循环以用于进一步的打印。在打印被完成之后,结合剂被固化并且零件随后从粉末床以被称为再分散的高成本工艺收集。

[0012] 概述

[0013] 本发明的实施方案涉及来自设计用于3D打印的喷墨打印头的用于3D打印的油墨。

[0014] 本发明的实施方案涉及包含液体载体中的碳化钨和钴的用于3D打印物体的材料和组合物。3D打印的物体然后经受热处理以获得最终的产品。

[0015] 本发明的实施方案提供用于3D打印的油墨。这些油墨包含作为载体起作用的液体媒介物,作为亚微米颗粒、纳米粒子的碳化钨(WC)和钴(Co)。钴也可以在油墨中以前驱体(precursors)的形式存在,例如可溶解的有机钴化合物、盐或络合物。本发明的实施方案还提供用于3D打印的油墨,其也包含添加剂,取决于油墨和在打印后处理例如热处理之后所得到的物体所得到的期望的物理性质。这些添加剂包括,例如,润湿剂、分散剂、结合剂(binders)、流变剂、均化剂。添加剂可以还包含结合剂材料,包括有机结合剂,其向已打印的物体提供对于在任何打印后过程例如热处理之前保持其形状(一旦作为“生坯”或“生体”被打印和形成)来说必需的机械强度。

[0016] 在本文件全文中,“生体”(green bodies)和“生坯”(green parts)可互换使用,以描述这样的零件,这些零件使用所公开的3D打印技术的油墨打印,但是尚未进行任何加工后处理,典型地热处理,例如烧结。

[0017] 如本文使用的,“烧结”是用于把分别的颗粒融合为连续的整体结构的工艺。烧结涉及加热和/或加压材料中的颗粒,而不熔融它们至液化点,以形成该材料的固体块体。在烧结期间,颗粒中的原子扩散跨越颗粒的边界,把颗粒融合在一起并且创造一个固体块。因为烧结温度不必达到材料的熔点,所以烧结经常被选择作为用于具有极高熔点的材料例如钨(W)的成形工艺。所需要的烧结温度主要取决于颗粒的种类和大小以及颗粒材料的熔点。

[0018] 本发明的实施方案涉及被打印的零件,当它们还是“生坯”的时候,的后处理工艺。这些打印后工艺典型地是热处理,包括用于烧结颗粒或“生坯”或“生体”的那些热处理。烧结将产生具有已烧结的或已统一化的WC和Co颗粒的物体,当与正在打印的物体相比时,其具有增强的机械性质。已烧结的物体可用作例如切割工具。

[0019] 在打印之后,生坯经受烧结过程,由以下组成:在真空和低温度(几百摄氏度)下加热,其中有机材料被除去(脱结合阶段),随后是在接近于Co的熔点的温度进行的液相烧结。在烧结之后,WC/Co物体具有用作例如切割工具所需要的机械强度和硬度。

[0020] 本发明其他实施方案可以使用用于特定材料的局部沉积的另外的油墨,例如,通过把其加入打印头中或通过使用另外的打印头,以在打印期间的某些时间把油墨加入至被打印的物品。

[0021] 本发明的实施方案涉及使用由微米和亚微米粉末形成的油墨的3D打印,从而生产金属刀片(研磨、车削等等)。

[0022] 本发明的实施方案提供用于生产期望的3D打印物体的油墨。这些公开的油墨还可与支撑物油墨共同使用,其典型地在打印期间的某些时间使用,但是也可以在整个3D打印过程中使用。支撑物油墨被用于例如支撑物体的“负向的”倾斜的壁。

[0023] 在本文件全文中,术语“分散体”通常是指被分布和悬浮在液体中的颗粒。

[0024] 本发明的实施方案涉及油墨组合物。所述油墨组合物包含:(a)碳化钨(WC)颗粒和钴(Co)颗粒的液体分散体,其中碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约(或大约)8:2至约(或大约)9.5:0.5;以及,(b)用于所述碳化钨颗粒的分散体和所述钴颗粒的分散体的载体媒介物,其中所述组合物具有在约(或大约)10cPs至约30cPs之间的粘度。

[0025] 任选地,所述液体分散体包括碳化钨颗粒的一种液体分散体和钴颗粒的一种液体分散体。

[0026] 任选地,所述碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约9:1。

[0027] 任选地,所述碳化钨颗粒具有小于2微米的直径大小。

[0028] 任选地,所述钴颗粒具有小于2微米的直径大小。

[0029] 任选地,所述钴颗粒具有小于50纳米的直径大小。

[0030] 任选地,所述钴颗粒具有能抑制与其他钴颗粒的磁性吸引的直径大小。

[0031] 任选地,所述钴颗粒具有小于20纳米的直径大小。

[0032] 任选地,所述碳化钨和钴颗粒是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

[0033] 任选地,所述载体媒介物是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

[0034] 另一个实施方案涉及用于打印三维物体的方法。所述方法包括,例如,以下步骤或过程:使用喷墨打印头由油墨组合物打印三维物体,所述油墨组合物包含:(a)碳化钨颗粒和钴颗粒的液体分散体,其中碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约8:2至约9.5:0.5;以及,(b)用于所述碳化钨颗粒的分散体和所述钴颗粒的分散体的载体媒介物,其中所述组合物具有在约10cPs至约30cPs之间的粘度;以及,热处理所述已打印的物体。

[0035] 任选地,所述热处理包括熔融所述Co颗粒以及烧结所述WC颗粒。

[0036] 任选地,所述物体包括切割工具。

[0037] 任选地,所述液体分散体包括碳化钨颗粒的一种液体分散体和钴颗粒的一种液体分散体。

[0038] 任选地,所述碳化钨颗粒与钴颗粒的重量比率是约9:1。

[0039] 任选地,所述碳化钨颗粒具有小于2微米的直径大小。

[0040] 任选地,所述钴颗粒具有小于2微米的直径大小。

[0041] 任选地,所述钴颗粒具有小于50纳米的直径大小。

[0042] 任选地,所述钴颗粒具有能抑制与其他钴颗粒的磁性吸引的直径大小。

[0043] 任选地,所述钴颗粒具有小于20纳米的直径大小。

[0044] 任选地,所述碳化钨和钴颗粒是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

[0045] 任选地,所述载体媒介物是所述油墨组合物的约40至约60重量百分数。

[0046] 除非另有定义,否则所有在本文中使用的技术和/或科学术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。虽然相似或等效于本文描述的那些的方法和材料可以在本发明的实施方案的实践或测试中使用,但是示例性的方法和/或材料在下文描述。在冲突的情况下,本专利说明书,包括定义,将优先。此外,材料、方法和实施例仅是例证性的并且不意图是必要地限制性的。

[0047] 附图简述

[0048] 本发明的某些实施方案参照附图仅以例子的方式在本文中描述。现在具体地详细

地参照附图,需要强调的是,所示出的具体细节是以举例的方式并且为了本发明实施方案的例证性讨论的目的。在这点上,对于本领域技术人员而言,与附图共同提出的描述使得本发明的实施方案可以被如何实践变得明显。

[0049] 在附图中:

[0050] 图1A是根据本发明的一个实施方案的示例性的碳化钨(WC)颗粒在油墨中的分散体的显微照片;

[0051] 图1B是根据图1A的实施方案的示例性的碳化钨(WC)颗粒在油墨中的分散体的图解;

[0052] 图2是在钴(Co)熔融的温度的打印后处理期间并且在碳化钨(WC)颗粒已经烧结之前的碳化钨/钴(WC/Co)颗粒分散体的示意图;

[0053] 图3是在碳化钨颗粒已经被烧结之后的已打印的WC/Co油墨的显微照片;

[0054] 图4是10wt%Co的Co-W-C体系的相图的竖直部分。FCC(面心立方)-Co是面心立方结晶相,并且,

[0055] 图5是WC/Co打印零件的烧结温度曲线的图解。

[0056] 详细描述

[0057] 本文描述了可用作3D打印机油墨的稳定液体制剂以及使用所公开的油墨打印的工艺。这些油墨包含液体载体中的碳化钨(WC)颗粒和钴(Co)颗粒,以及另外的添加剂,或者单独存在,或者以任何组合的形式,也是油墨的一部分。这样的添加剂可以包括,例如,分散剂、润湿和均化剂、流变剂和结合剂。油墨组合在喷射温度下具有约10cPs(厘泊)至约30cPs之间并且典型地 15 ± 5 cPs的粘度,从而适合于作为喷墨打印油墨使用。

[0058] 本发明的油墨允许用于设计迭代、测试或小规模生产运行的原型零件(prototype parts)的快速制造,典型地以小批量进行。

[0059] 本文公开的本发明的实施方案利用液体分散体中的碳化钨(WC)颗粒和钴(Co)颗粒以形成油墨,该油墨在3D打印操作中使用。这些油墨具有长期稳定性,因为该颗粒向大气氧气和其他污染物的暴露被阻止。

[0060] 颗粒

[0061] 用于油墨的颗粒包括碳化钨(WC)和钴(Co)的颗粒。这些颗粒是例如球形的,但是可以具有另一种形状,包括圆形的、部分地圆形的、多边形的、矩形的和类似的。颗粒可以是结晶的或无定形的,或其组合。在本文件全文中,当颗粒大小被列出时,该大小是直径,除非另有明确指示。

[0062] WC颗粒是例如球形的或基本上球形的或圆形的,并且具有小于约2微米例如约1微米或更小的直径。颗粒可以通过物理方法获得,例如研磨大块材料,例如可从General Carbide Corporation,葛林斯堡,宾夕法尼亚州,美国获得的WC粉末。WC粉末也可以通过钨(W)金属和碳(炭黑)在1450-1500°C的反应来制备。

[0063] Co颗粒是例如球形的或基本上球形的或圆形的,并且具有小于约2微米例如约1微米或更小的直径。在另外的实施方案中,Co颗粒可以是约50纳米或更小的。在另外的实施方案中,Co颗粒可以是约20纳米或更小的。颗粒可以通过物理方法获得,例如研磨大块材料,例如可从Global Tungsten&Powder(GTP),托旺达,宾夕法尼亚州,美国获得的Co粉末。具有范围在5至50nm之间的大小的Co纳米粒子的分散体也可以从乙酸钴在多元醇中的还原获

得,如在以下中描述的:Surface investigation and magnetic behavior of Co nanoparticles prepared via a surfactant-mediated polyol process,J.Phys.Chem., 113,5081-508,2009。化学还原可以例如通过把四水合乙酸钴在氩气气氛下在多元醇/油酸混合物中还原来进行。WC颗粒和Co颗粒最初在分别的分散体中。

[0064] WC和Co的这些颗粒大小使其与喷墨打印头相容,例如来自Konica Minolta的Diamatics Sapphire QS-256打印头,并且可用于3D打印工艺,例如本文公开的那些。

[0065] WC颗粒分散体由被分散在含有分散剂的液体载体媒介物即乙二醇醚中的WC粉末(在上文详细描述)形成,所述分散剂在研磨过程中将吸附在WC颗粒上。示例性的WC分散体包含乙二醇醚类中的 $55 \pm 2\text{wt}\%$ WC粉末(0.8微米),约45wt%,并且被WC颗粒上的高至约5wt%的聚合物分散剂稳定化)。

[0066] Co分散体由被分散在含有分散剂的液体载体媒介物即乙二醇醚中的钴粉末(在上文详细描述)形成,所述分散剂在研磨过程中将吸附在Co颗粒上。示例性的Co分散体包括把约60wt%具有约70nm直径的Co粉末以约40wt%分散在乙二醇醚类中,并且被WC颗粒上的高至约5wt%的聚合物分散剂稳定化。例如,根据某些实施方案,润湿和均化剂可以被加入至Co分散体以调整油墨的特定性质,例如粘度、表面张力、干燥行为。

[0067] WC/Co粉末的总的重量百分数是油墨(油墨组合物)的约40至约60重量百分数。

[0068] 或者,可以具有代替或伴随Co分散体的钴前驱体(有机钴化合物)溶液。在这种情况下,被溶解在油墨液体载体中的钴前驱体将在打印后过程期间逆转至金属Co。有机钴化合物可以从以下非限制性列表取得:八羰基二钴、二羰基环戊二烯钴(Cyclopentadienylcobalt dicarbonyl)、二羰基环戊二烯基钴(Dicarbonylcyclopentadienyl cobalt)、二羰基五甲基环戊二烯基钴(I)、四羰基钴(Sigma,USA)。因为这些分子将以溶解的方式结合在油墨载体中,所以在大多数情况下不需要分散剂。在某些实施例,低分子表面活性剂可以被加入至有机钴化合物溶液中,以控制新形成的Co纳米粒子的大小并且增强其溶解度。可能的表面活性剂可以是:月桂酸、油酸、月桂胺、油胺,浓度为基于Co含量的5-10wt%。

[0069] WC和Co分散体使得各自的金属颗粒本身是,例如,在约 89 ± 10 重量百分数WC金属颗粒,和 11 ± 10 重量百分数Co金属颗粒的混合物中,或以约9:1的WC与Co金属颗粒重量比率。虽然该9:1的重量比率是优选的,但是WC金属颗粒(比率中的第一个数字)与Co金属颗粒(比率中的第二个数字)的重量比率可以在约8:2至约9.5:0.5范围内。该混合物然后与期望的添加剂混合以形成具有受控的WC/Co重量比率的最终油墨,以实现被3D打印的物品(物体)的正确的力学行为。

[0070] 或者,WC和Co颗粒在单一分散体中获得。典型的混合物分散体中,WC颗粒与Co颗粒的近似重量比率的范围从约80:20至约95:5。单一分散体通常由90wt%(重量百分数)WC颗粒和10wt%(重量百分数)Co颗粒形成,其在载体媒介物例如乙二醇醚类和它们的混合物中,如下文详细描述。在某些分散体中,一定量的更小的颗粒例如20nm大小Co颗粒可以被加入。Co纳米粒子分散体通过在有机液体中在氩气气氛下的化学还原制备,如在以下程序之一中描述的:

[0071] 1.Surface investigation and magnetic behavior of Co nanoparticles prepared via a surfactant-mediated polyol process,J.Phys.Chem.C,113,5081-508,

2009

[0072] 2.Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process,J.Appl.Phys.,95(11),2004

[0073] 3.Process for the reduction of metallic compounds by polyols,and metallic powders obtained by this process,根据美国专利第4,539,041号。

[0074] 这些纳米粒子允许所形成的生体的紧密堆积,并且还使得在明显更低的温度(例如约400℃)下引发烧结过程成为可能,所述温度比用于大的钴颗粒(GTP,托旺达,宾夕法尼亚州,美国)的温度低的多。例如,以约20nm或更小尺寸的Co纳米粒子与约2微米的大的WC颗粒组合,产生稳定的油墨制剂。该稳定性至少部分地由于分散剂的存在导致的立体稳定化机理。应当注意,其他的稳定化机理可以被利用,例如静电的、电位阻的、基于颗粒的稳定化和其组合。此外,具有基本相同的大小的WC和Co颗粒的混合物,例如直径约1微米的球形和/或圆形颗粒的混合物,也是稳定的,这是由于当与WC的熔点(2870℃)比较时Co的熔点(1495℃)更低,使得Co颗粒在WC颗粒之前烧结。用于WC颗粒的典型的烧结温度范围从约1430℃至1490℃,而纯钴在1495℃熔融。在烧结期间,Co颗粒液化并且容易地溶解钨(W)和碳(C),这降低熔融温度。在固化之后,结合剂(钴)仍然获得面心立方(FCC)晶体结构,但是由于被溶解的钨(W)的高浓度,向六方密积(HCP)晶体结构的自然相变被减少至某个程度。具有堆垛层错的HCP和FCC的组合是所得到的结构。Co晶粒经常是树枝状的并且可以生长至非常大的尺寸,高至约1mm。

[0075] 本发明的混合物还把钴颗粒的磁性本质考虑在内,通过使用直径小于约20纳米的球形和/或圆形钴颗粒来进行。该尺寸最小化钴颗粒之间的磁性吸引。当上文提到的钴颗粒是非结晶的或具有合适的晶体结构时,可以发生磁性吸引的进一步减少。大块钴在两个同素异形体中存在,即:(a)六方密堆积的Co(HCP-Co)和(b)面心立方的Co(FCC-Co)。热力学上,HCP-Co是低于450℃时的稳定相,而FCC-Co在更高的温度形成。据此,这些相在约422℃-427℃处于平衡中。因为晶体结构的这种差异,产生该两个多形体之间物理和磁性性质的变化。HCP-Co比FCC-Co密度略高,即使两个相二者都是密堆结构。此外,由于其磁各向异性和高矫顽力,HCP-Co还是比FCC相磁性地更硬的,这是与对称的和低矫顽力的FCC相相比而言。HCP-Co在室温下是稳定相;两个相可以在环境温度下在大块样品中共存。在细Co颗粒的情况下,最近关于通过低温溶液化学制备Co纳米粒子的工作已经类似地产生了HCP和FCC-Co的混合物,其中FCC作为主要的相。发现当颗粒尺寸减小时,FCC-Co在环境条件下变得更稳定。

[0076] 纳米Co颗粒溶液

[0077] 磁偶极子P的量级与颗粒体积成比例,即至 $P \sim r^{(3)}$,其中r是颗粒半径。两个偶极子P之间的磁性吸引力 F_m 与 $P \times P \times d^{(-4)}$ 成比例,其中d是两个偶极子之间的距离($\times$ 是乘法操作)。因此能量与两个偶极子相互作用相关联 $W_m \sim P \times P \times d^{(-3)}$ 。对于钴在分散体中给定的比例,当颗粒半径改变时,距离d随着d线性地改变,即 $d \sim r$ 。因此 $F_m \sim P \times P \times r^{(-4)} \sim r^6 \times r^{(-4)} = r^2$,并且 $W_m \sim P \times P \times r^{(-3)} \sim r^3$ 。与每个自由度相关联的热能是 $kT/2$,包括三个平移自由度(x,y,z)和三个旋转自由度。该能量把颗粒彼此分离并且随机地旋转磁化方向。因此,虽然对抗颗粒团聚的能量不取决于r,但是每个颗粒的鼓励团聚的能量与 r^4 成比例地减少。作为结果,对于足够小的r,钴颗粒团聚的趋势消失,这使得分散体稳定。据此,如果颗粒的尺寸越

小,那么这样的颗粒的分散体越稳定,这是由于相对于颗粒沉淀的重力趋势布朗运动具有更高的优势。定性经验显示出 $r < 50\text{nm}$,并且,特别地,20nm是需要的,以便把颗粒之间的磁相互作用减少至低于不重要的水平。

[0078] 载体媒介物

[0079] 载体媒介物支撑颗粒的分散体,例如,上文详细描述的王C和Co颗粒。示例性的载体媒介物包括溶剂,例如有机溶剂、水和其混合物。当载体媒介物是溶剂时,油墨被称为溶剂基的。当载体媒介物是水时,油墨被称为水基的。

[0080] 载体媒介物可以包括一种或多种可混合的液体,使参数的合适的控制成为可能,所述参数包括例如蒸发速率、潜热(latency)、粘度和表面张力。载体媒介物在打印之后迅速蒸发,使得后续的层被沉积在固体层上。为了实现这种特性,载体媒介物的沸点为打印期间物体表面的温度或低于该温度,同时还允许打印头的适当运行。

[0081] 示例性的载体媒介物包括乙二醇醚类,和水可溶解的液体例如乙二醇、丙二醇。可以使用乙二醇醚类,例如来自Dow Chemical的丙二醇或乙二醇系列,二甲氧基乙烷,也被称为甘醇二甲醚,单甘醇二甲醚,二甲基乙二醇,乙二醇二甲醚,二甲基溶纤剂系列,来自Clariant,和它们的混合物。以这种方式,人们可以实现载体媒介物的沸点的宽范围(从100℃至最高320℃)。

[0082] 当在油墨中存在时,载体媒介物可以是油墨(油墨组合物)的从约40至约60重量百分数。

[0083] WC和Co颗粒在液体载体媒介物中的油墨组合物可以包含添加剂。添加剂在下文提出,其中这些添加剂中的任何一个或多个,例如分散剂、润湿和均化剂、流变剂和结合剂,允许在油墨中出现。

[0084] 分散剂

[0085] 分散剂例如表面活性剂和聚合物可以被用作稳定剂以稳定化油墨。分散剂应当具有以下组成:具有对于WC和/或Co颗粒表面的亲合力,并且通过位阻的、静电的或电位阻的稳定化机理,防止分散的WC和/或Co颗粒的团聚。

[0086] 为了稳定性目的,分散剂是与载体媒介物分子地相容的。在水基的油墨中,稳定化可以通过表面性质的合适控制实现,例如通过改变分散体的pH。应当注意,稳定剂可以通过共价键或通过物理吸附结合于颗粒的表面。分散剂也应当使得其可以在任何期望的后处理阶段之前从被打印的物体除去,特别是在对于打印的物体进行热处理例如烧结之前。通过除去分散剂,WC和Co颗粒之间的烧结可以进行,而不会被分散剂的颗粒干扰或污染。此外,随着分散剂被除去,在已打印的物体内存散剂颗粒的“岛”的形成(其将弱化所得到的已固化的3D结构)被防止。聚合物分散剂和其他的非挥发性化合物典型地在打印后处理期间被烧掉或燃烧除去。

[0087] 示例性的分散剂包括:来自Byk Chemie的Disperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 163。来自Lubrizol的Solsperse 39000、Solsperse 33000、Solsperse 35000。来自Coatex(Arkema)的Rheospense 3020、3450、3620,来自BASF的Efka 7701、Efka 7731、Efka 7732。

[0088] 当在油墨中存在时,分散剂可以是油墨的约1至约10重量百分数,取决于所得到的油墨性质,例如粘度。

[0089] 润湿和均化剂

[0090] 这些通常是表面活性分子,其使油墨的表面张力可以得到控制,从而:1)使油墨可以从喷墨打印头进行合适的喷射(排出),2)使油墨小滴在与基板接触时可以进行合适的润湿,以及,3)可以控制被沉积材料的流动和所得到的打印型式的形态,这是通过防止或诱导表面张力梯度来进行的。

[0091] 示例性的润湿和均化剂包括来自Byk Chemie的Byk 333、Byk 307,来自Evonik的Tego Wet 270、Tego Wet 280、Tego Wet KL245。

[0092] 当在油墨中存在时,润湿和均化剂可以是油墨的约0.01至约5重量百分数。

[0093] 流变剂

[0094] 这些分子使油墨的流变性质的控制成为可能,流变性质影响油墨在储存期间的稳定性(主要是沉降速率)、喷射(排出)性能和在被沉积之后的油墨的流动。应当注意,油墨可以是牛顿液体或假塑液体。后者可以,例如,最小化储存期间的颗粒沉降(低的剪切速率下高的粘度),以及减少打印之后油墨的流动(为了更好的打印分辨率)。流变剂包括,例如,纤维素聚合物例如乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙酸纤维素。根据下文详细描述的结合剂,这些流变剂可以也作为结合剂起作用。

[0095] 当在油墨中存在时,它们可以是油墨的约0.01至约10重量百分数。

[0096] 结合剂

[0097] 结合剂(粘合剂)用于促进在打印终结之后,例如在打印后工艺例如烧结中,WC和Co颗粒的结合。当在打印后并且未烧结的物体或“生体”中时,结合剂辅助物体在热处理过程例如烧结之前保持其物理形状。结合剂可以包括各种材料,例如有机聚合物或表面活性剂。此外,上文讨论的分散剂也可以作为结合剂起作用。

[0098] 当在油墨中存在时,结合剂可以是油墨的约0.1至约30重量百分数。

[0099] 上文公开的油墨在3D打印机中使用,3D打印机由部件形成,部件包括:打印头,例如来自Konica Minolta的Diamatics Sapphire QS-256打印头,从油墨插盒/瓶子至打印头的油墨传送系统、x-y扫描系统、基板保持器、保持已打印的层和打印头内容物之间距离的机动化基板阶梯、水平调节装置和加热系统(任选的)。示例性的适合于与上文公开的油墨共同使用的打印系统在上文提到的名称为:3D Particle Printing案卷号4619/20的共同所有的相关PCT专利申请中描述。

[0100] 分配引擎的一个实例包括在X(扫描)方向上的相继的一个或多个喷墨头,每个包括喷嘴的喷墨阵列,包括30 μm (μm =微米)直径的喷嘴,其中喷嘴阵列被沿着Y(交叉扫描)方向对准。

[0101] 为了避免喷嘴阻塞并且为了确保合适的喷射动力和方向,颗粒应当小于喷嘴直径的约1/20。因此,在本实施例中,颗粒大小应当优选等于或小于1.5 μm 。

[0102] 具有油墨的分配头被保持在20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度,并且在邻近处在物体上方扫描(例如在物体表面上方1.5mm)。因为物体被保持在与液体载体的沸点可比较的高的温度(例如200 $^{\circ}\text{C}$),所以需要热缓冲以保护头部抵抗物体的高温度。辐射加热装置将进一步加热新分配的层,由此辅助蒸发液体载体。分配引擎包括一个或多个被“遮蔽物”(即热缓冲)保护的喷墨头,如在上文提到的名称为:3D Particle Printing的共同所有并且相关的专利申请(案卷号4619/20)中说明的。冷却遮蔽物被保持在与正在被打印的物体的温度相比的

相对地低的温度(例如10至40℃)。

[0103] 打印后处理

[0104] 应当注意,为了获得具有合适的机械性质的3D WC-Co物体,所有的另外的材料,例如有机材料,应当在打印期间和/或在高温处理包括烧结阶段之前被从该主体除去。这可以通过各种手段实现,例如燃烧或分解以在蒸发之前溶解分散剂。在本文件的文本中,术语“烧尽”或“烧掉”或“燃烧除去”指代蒸发或破碎/分解,随后是蒸发油墨的组分。

[0105] 在打印完成之后,物体典型地被放置在烘箱中,在其中物体被燃烧至所需要的温度直到完全的烧结发生。该最终的(完全的)烧结阶段可以包括以下的步骤:1)初始的暖化以烧尽所有的有机材料;2)进一步暖化以液化无机添加剂,包括钴颗粒;以及,3)最终的暖化以烧结在液相中的颗粒例如WC颗粒。

[0106] 燃烧步骤的一部分可以包括施加真空,施加压力,加入惰性气体以防止氧化,以及加入可以加入期望的分子扩散或与主体的化学反应的其他气体。图4描述了以90:10重量比率的WC/Co的相图。在此,钴颗粒已经熔融以作为用于烧结WC颗粒的结合剂起作用,该烧结在约1400℃发生,并且例如,是根据“WC Grain Growth During Sintering of Cemented Carbides”,Mannesson K., Doctoral Thesis, KTH, Stockholm, Sweden 2011进行。

[0107] 图4示出了经过10wt%Co的Co-WC体系计算出的竖直部分。如果在最终的物体中仅期望WC和Co,那么含量被限于碳范围5.38-5.54wt%,如被两相区(WC+FCC Co)显示的。在烧结期间某些碳与存在的氧反应并且最终的碳含量应当在该过程中被调整以平衡碳损失并且获得最终产品的期望的组成。在液相烧结期间该微结构随着稠化过程同时地粗化。小的晶粒溶解并且作为更大的晶粒再沉淀。平均粒度将因此随着烧结时间的增加而增加。

[0108] 碳化钨(WC)和钴(Co)粉末已经在油墨配制和粉末分散期间被研磨。据此,团聚物被破裂并且颗粒获得略微呈圆形的不规则的形状,这使烧结更容易。研磨还提供钴(Co)和碳化钨(WC)颗粒的更均匀的分布并且使表面的反应性更强,促进钴(Co)在碳化物(C)表面上的润湿。由于其六边形的晶体结构,碳化钨(WC)具有各向异性的表面能,并且因此在烧结期间容易地形成棱柱晶粒。见图1A、1B、2和3,WC和Co的颗粒在研磨刚结束之后就具有更圆的形状并且该小面(facet)在烧结期间形成。碳含量还影响WC晶粒的形状。在富碳化物(C)合金中,晶粒有更多的小面并且可以产生具有尖锐角落的三棱柱。

[0109] 注意图5,其示出了用于WC/Co生体的烧结曲线的图解。前两条线501和502示出了温度增加至高约600℃并且保持在该温度持续10小时是对于烧掉在生坯中存在的所有有机物质来说必需的(结果描述也可参见图1A和1B)。线503和504示出了补充性加热至950-980℃,如在图2中示出的。这允许正在穿透WC基质的钴的液化(熔融),WC基质可以在更高的温度(约1400℃)开始烧结,如被线505和506示出的。然后,快速的冷却,如被线507示出的,冻结最终产品的几何构型(图3)和其机械性质。

[0110] 可以通过上文提到的工艺制造的产品包括切割工具。

[0111] 以下的实施例提供了油墨制剂和它们的制备。

[0112] 实施例-1:通过把WC颗粒在液体载体中的分散体与小于100nm的钴颗粒的分散体混合,来制备主要由WC和Co颗粒组成的油墨制剂。

[0113]

金属(克)	材料重量(克)	材料
-------	---------	----

160.0	290.00	WC分散体
19.0	35.0	Co分散体(1号)
0.00	0.7	纤维素聚合物(流变添加剂以及结合剂)
	35.0	乙二醇醚(载体媒介物负载调整)
179.0	360.7	总制剂

[0114]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cps), 25℃
29.0±2.0	表面张力, 25℃

[0115] WC分散体-通过把 $55 \pm 2\text{wt}\%$ WC粉末(0.8微米)分散在乙二醇醚类中制备WC分散体并且使用聚合物分散剂(在WC颗粒上 $5\text{wt}\%$)稳定化。把所有的组分在被0.5mm WC珠填充的立式搅拌器(立式搅拌研磨器)中在15℃混合持续6小时, 体积比率(珠/产品; 体积/体积)为67/33。使用聚合物分散剂稳定化WC分散体, 聚合物分散剂作为分散剂起作用。分散剂包括以下中的一个或多个: 来自德国的Byk Chemie的Disperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 163, 来自英国的Lubrizol的Solspersperse 39000、Solspersperse 33000、Solspersperse 35000, 来自Coatex(Arkema, 法国)的Rheospersperse 3020、3450、3620, 来自德国的BASF的Efka 7701、Efka 7731、Efka 7732。

[0116] Co分散体-通过把60wt% Co粉末(70nm, American Elements, 美国)分散在乙二醇醚类中制备Co分散体并且使用聚合物分散剂(在Co颗粒上 $5\text{wt}\%$)稳定化。把所有的组分在填充0.4mm ZrO₂珠的立式搅拌器中在15℃混合持续12小时, 体积比率(珠/产品; 体积/体积)为67/33。使用聚合物分散剂稳定化Co分散体, 聚合物分散剂作为分散剂起作用。分散剂包括以下中的一个或多个: 来自Byk Chemie的Disperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 163, 来自Lubrizol的Solspersperse 39000、Solspersperse 33000、Solspersperse 35000, 来自Coatex(Arkema)的Rheospersperse 3020、3450、3620, 来自BASF的Efka 7701、Efka 7731、Efka 7732。

[0117] 流变剂/结合剂-纤维素聚合物实例: 乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙酸钠纤维素。

[0118] 载体媒介物-乙二醇醚类实例: 所有的丙二醇或乙二醇系列, 来自Dow Chemical, 米德兰, 密歇根州, 美国, 所有的甘醇二甲醚类系列(二甲氧基乙烷, 也被称为甘醇二甲醚, 单甘醇二甲醚, 二甲基乙二醇, 乙二醇二甲醚, 二甲基溶纤剂), 来自Clariant, 以及它们的混合物。

[0119] 实施例-2: 通过把WC颗粒在液体载体中的分散体与小于20nm的钴颗粒的分散体混合, 来制备主要由WC和Co颗粒组成的油墨制剂。

[0120]

金属(克)	材料重量(克)	材料
160.0	290.00	WC分散体
19.0	35.0	Co分散体(2号)
0.00	0.1	纤维素聚合物(流变添加剂以及结合剂)
	35.0	乙二醇醚(载体媒介物负载调整)
179.0	360.1	总制剂

[0121]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cps), 25℃
29.0±2.0	表面张力, 25℃

[0122] WC分散体-与上文的实施例1中的相同[0123] 流变剂/结合剂-与上文的实施例1中的相同[0124] 载体媒介物-与上文的实施例1中的相同

[0125] Co分散体-通过在有机液体中的化学还原制备Co分散体。化学还原可以例如通过把四水合乙酸钴在氩气气氛下在多元醇/油酸混合物中还原来进行。在Co纳米粒子的典型的合成中,把5克的四水合乙酸钴, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 和0.8克的NaOH在250mL圆底烧瓶中在氩气(Ar)气氛下在100mL的去氧四甘醇(deoxygenated tetraethylene glycol)中混合并且搅拌。以10℃/min的速率把溶液加热至200℃。在该温度,把6克的油酸加入至该溶液。把混合物以5℃/min的速率加热至314℃并且回流6小时。在反应之后,把溶液冷却至室温,并且使用乙醇/丙酮(1/1;wt/wt)进行沉淀。使用过量的乙醇把沉淀物反复洗涤并且使用氮气干燥。

[0126] 实施例-3:通过把WC颗粒在液体载体中的分散体与有机钴化合物混合来制备主要由WC和Co前驱体组成的油墨制剂。

[0127]

金属(克)	材料重量(克)	材料
30.0	80	WC分散体
3.4	56.7	Co前驱体(有机钴化合物)
	0.2	纤维素聚合物(流变添加剂以及结合剂)
	1.3	乙二醇醚(载体媒介物)混合物
33.4	138.2	总制剂

[0128]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cps), 25℃
29.0±2.0	表面张力, 25℃

[0129] WC分散体-与上文的实施例1中的相同[0130] 流变剂/结合剂-与上文的实施例1中的相同[0131] 载体媒介物-与上文的实施例1中的相同

[0132] Co前驱体/分散体-有机钴化合物可以从以下的非限制性列表取得:八羰基二钴、二羰基环戊二烯钴、二羰基环戊二烯基钴、二羰基五甲基环戊二烯基钴(I)、四羰基钴(Sigma,USA)。

[0133] 在某些实施例中,低分子表面活性剂可以被加入至有机钴化合物溶液以控制新形成的Co纳米粒子的大小。合适的表面活性剂包括:月桂酸、油酸、月桂胺、油胺,浓度为基于Co含量的5-10wt%。在高温打印后处理期间,该前驱体将被原位地转化为纳米尺度的钴纳米粒子,因而不需要稳定化Co纳米粒子的分散体,因此也不需要分散剂(Synthesis and magnetic properties of ϵ -cobalt nanoparticles, Surf. Interface Anal., 2004;

36:155-160)。

[0134] 术语“包含”、“包括”、“具有”和它们的同源词意指“包括但不限于”。该术语涵盖术语“由.....组成”和“基本上由.....组成”。

[0135] 短语“基本上由.....组成”意指组合物或方法可以包含另外的成分和/或步骤，但是仅当该另外的成分和/或步骤不实质性地改变要求保护的组合物或方法的基本的和新颖的特征时。

[0136] 如本文使用的，单数形式“a”、“an”和“the”包括复数的指代，除非上下文清楚地另有声明。例如，术语“化合物”或“至少一个化合物”可以包括多个化合物，包括其混合物。

[0137] 词语“示例性的”在本文中意指“作为实施例、例子或例证起作用”。任何被描述作为“示例性的”的实施方案不一定被视为相对于其他实施方案是优选的或优越的，和/或不一定排除加入来自其他实施方案的特征。

[0138] 词语“任选地”(optionally)在本文中意指“在某些实施方案中被提供，在其他的实施方案中不提供”。本发明的任何具体实施方案可以包括多个“任选的”特征，除非这样的特征相互冲突。

[0139] 在本申请全文中，本发明的各种实施方案可以以范围格式存在。应当理解，以范围格式进行的描述仅为了方便性和简洁并且不应当被视为对本发明范围的硬性限制。因此，范围的描述应当被认为是已经具体地公开了所有可能的子范围以及在该范围内的分别的数字值。例如，例如从1至6的范围的描述应当被认为是已经具体地公开了子范围，例如从1至3、从1至4、从1至5、从2至4、从2至6、从3至6等等，以及在该范围内的分别的数字，例如，1、2、3、4、5、和6。其适用与范围的宽度无关。

[0140] 当数字范围在本文中被指示时，其意图包括任何在该指示的范围内的所引用的数字(分数或整数)。短语“范围在”第一指示数字和第二指示数字之间和“范围从”第一指示数字“至”第二指示数字在本文中可互换地使用并且意图包括第一和第二指示数字和所有的在其之间的分数数字和整数数字。

[0141] 当表达量、范围和大小、尺寸和其他的可测量的数量时，词语“约”和“左右”可互换使用。

[0142] 应当意识到，本发明为了清楚起见在分别的实施方案的文本中描述的某些特征也可以在单一的实施方案中组合提供。相反地，本发明为了简洁起见在单一的实施方案的文本中描述的各种特征也可以分开提供，或以任何合适的子组合形式提供，或如本发明所描述的任何其他实施方案中那样被合适的提供。在各种实施方案的文本中描述的某些特征不应被认为是那些实施方案的必备特征，除非该实施方案在没有那些要素的情况下是不起作用的。

[0143] 虽然本发明已经结合其具体实施方案描述，但是许多替代形式、修改和变化形式对于本领域技术人员而言是明显的。据此，其意图包括落入所附权利要求的精神和宽的范围内的所有这些替代形式、修改和变化形式。

[0144] 所有在本说明书中提到的公开出版物、专利和专利申请以其整体通过引用并入本说明书中，至如同每个分别的公开出版物、专利或专利申请被特别地和分别地指示被通过引用并入本文相同的程度。此外，本申请中任何参考文献的引用或列出不应当被视为承认这些参考文献是本发明的现有技术。章节小标题被使用时，它们不应当被视为是必要地限制性的。

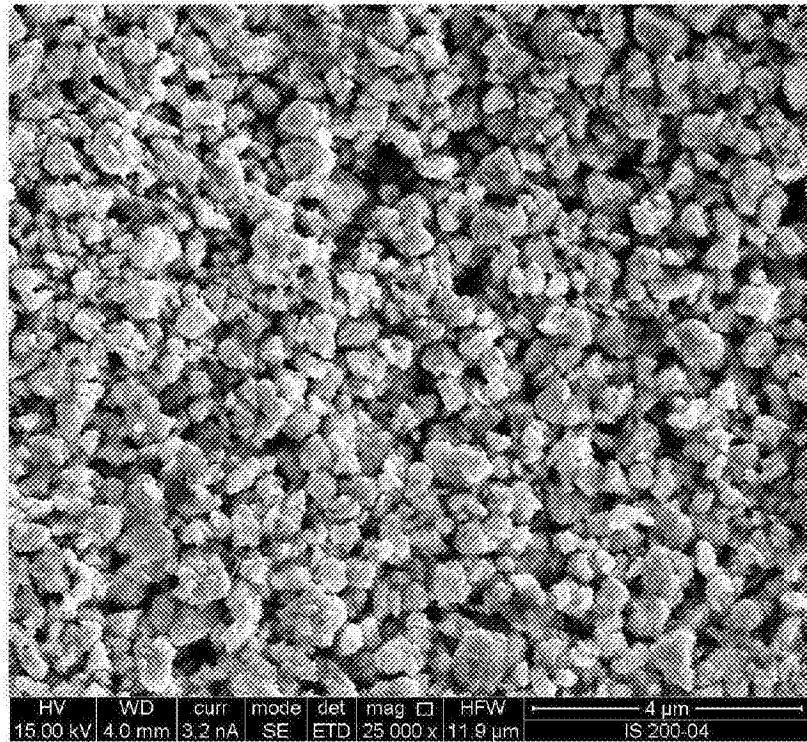


图1A

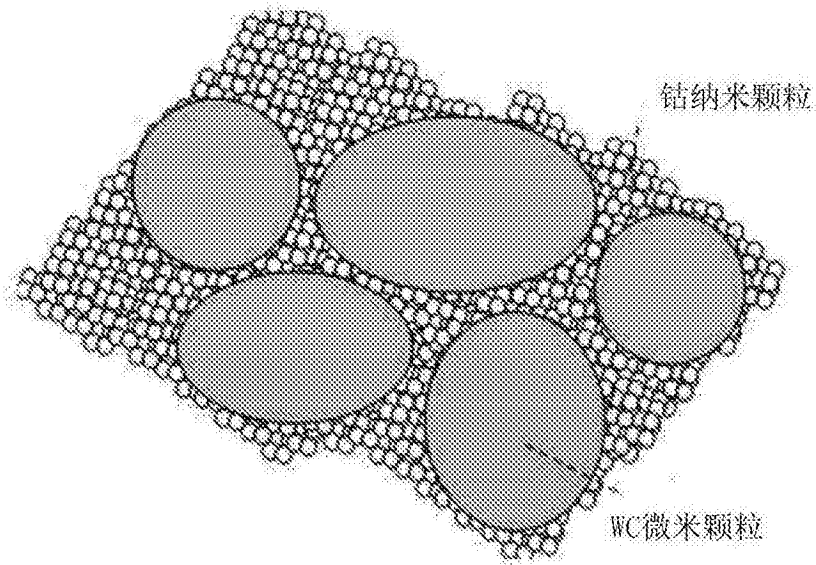


图1B

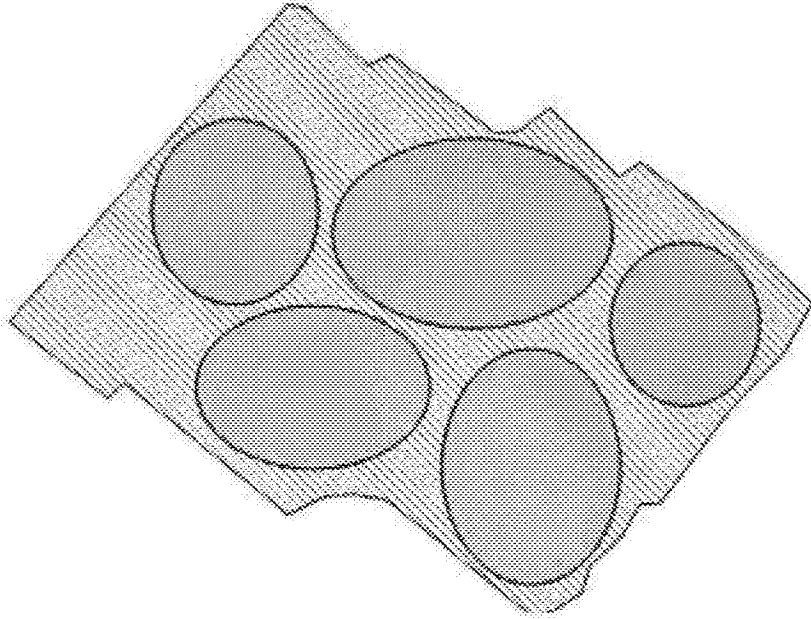


图2

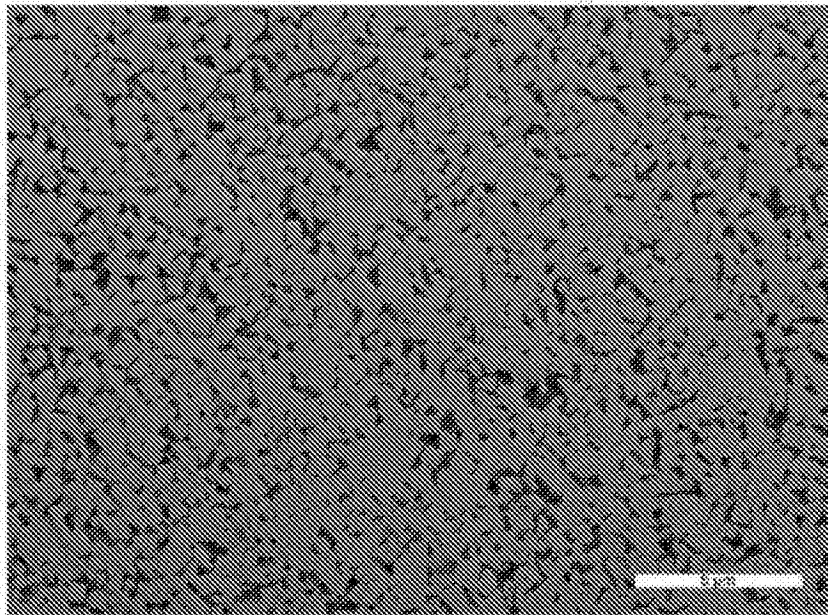


图3

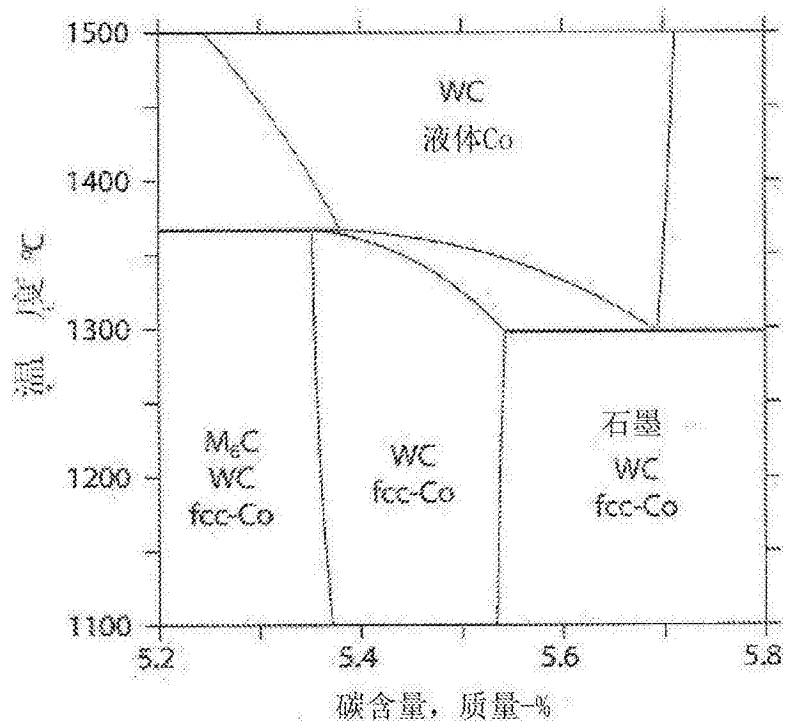


图4

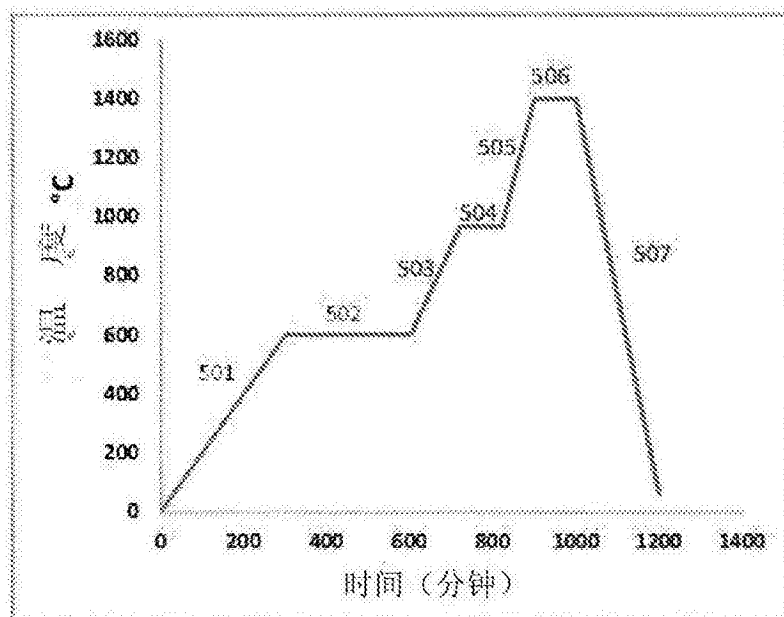


图5