



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117615911 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202280048832.3

(22) 申请日 2022.07.11

(30) 优先权数据

2150939-3 2021.07.14 SE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/069232 2022.07.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/285338 EN 2023.01.19

(71) 申请人 迈克尔·福金

地址 瑞典萨尔特舍-博

申请人 塔拉斯·奥里霍夫 刘春昕

(72) 发明人 迈克尔·福金 塔拉斯·奥里霍夫

刘春昕

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.

B33Y 70/00 (2006.01)

B33Y 40/00 (2006.01)

B29C 64/314 (2006.01)

B29C 64/194 (2006.01)

C03B 19/02 (2006.01)

B29C 64/118 (2006.01)

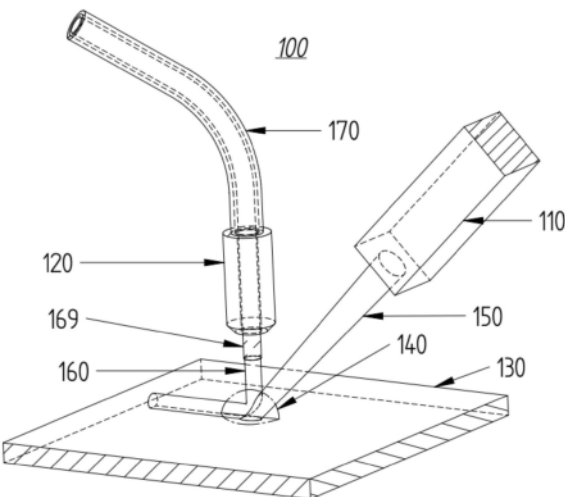
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

玻璃的增材制造的方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及一种生产由玻璃制成的三维部件的增材制造方法,所述方法包括以下步骤:从纤维供给喷嘴(120)连续供给玻璃纤维丝(160),所述玻璃纤维丝具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜(169),供给到加热源以去除所述阻燃或自熄的保护膜并且软化所述玻璃纤维,将所述软化的玻璃纤维丝施加到基底(130)或物体的表面,其中所述阻燃或自熄的保护膜由聚酰亚胺系材料制成并且具有1微米至50微米范围内的厚度,其中所供给的玻璃纤维丝长度小于5毫米。本发明还涉及一种玻璃纤维丝及其用途。



1. 一种生产由玻璃制成的三维部件/物体的增材制造方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 从纤丝供给喷嘴(120)连续供给玻璃纤维丝(160),其中所述玻璃纤维丝(120)具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜(169),供给到加热源以去除所述阻燃或自熄的保护膜(169)并软化所述玻璃纤维丝(160),
 - b. 将所述软化的玻璃纤维丝(160)施加到基底(130)或物体的表面,其中所述阻燃或自熄的保护膜(169)由聚酰亚胺系材料制成并且具有 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度,
 - c. 其中所供给的玻璃纤维丝长度(L)小于5毫米。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述玻璃纤维丝是具有 $100\text{-}500\mu\text{m}$ 范围内的直径的玻璃纤维。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述加热源是至少一个激光源。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述玻璃纤维丝(160)是中空的,并且其中所述方法还包括在所述中空纤丝内部提供气体压力以产生具有所述中空特征的三维部件的步骤。
5. 一种用于玻璃的三维部件的增材制造的玻璃纤维丝(160),所述玻璃纤维丝(160)具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜(169),其中所述膜(169)由聚酰亚胺系材料制成并且具有 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度。
6. 根据权利要求5所述的玻璃纤维丝,其中所述玻璃纤维丝(160)是具有 $100\text{-}500\mu\text{m}$ 范围内的直径的玻璃纤维。
7. 根据权利要求6所述的玻璃纤维丝,其中所述玻璃纤维丝(160)是光纤。
8. 根据权利要求6或7所述的玻璃纤维丝,其中所述玻璃纤维丝(160)是中空的。
9. 根据权利要求8所述的玻璃纤维丝,其中所述中空部分的体积是所述玻璃纤维丝(160)中的所述玻璃内容物的体积的 $10\text{-}70\%$ 。
10. 玻璃纤维丝(160)在生产由玻璃制成的三维部件的增材制造方法中的用途,其中所述玻璃纤维丝(160)具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜(169),其中所述膜(169)由聚酰亚胺系材料制成并且具有 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度。

玻璃的增材制造的方法和设备

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及增材制造领域。特别地,本发明涉及一种由玻璃制成的原材料形成三维部件的方法和设备。

背景技术

[0002] 在玻璃3D打印或增材制造中,可以按如下方式提供原材料:(1) 熔融形式(熔融玻璃), (2) 液体形式(玻璃填充的液体树脂), (3) 使用玻璃棒的固体形式,或(4) 玻璃纤维。

[0003] (1) 在US10464305B2和US10266442B2中,利用平移台以预定几何形状,使用大坩埚将熔融玻璃倒出到构造板上。这种方法的缺点是喷嘴被熔融玻璃损坏的风险,因此局限于具有较低熔化温度的多组分硅酸盐玻璃,诸如钠钙玻璃或硼硅酸盐玻璃。

[0004] (2) 在US2019/0292377A1k、US2020/0039868A1、W02017/214179A1和W02020/118157A1中,使用例如光刻法或喷墨打印技术,利用填充有玻璃纳米颗粒的液体树脂来构造3D实体(solid body)。随后将任何有机粘合剂烧掉,此后在高温下将多孔物体烧结成实心玻璃物体。这些技术的缺点是需要耗时的后处理,并且打印物体的厚度/尺寸有限(至几毫米)。打印精度在很大程度上取决于收缩控制和混合物的均匀性。难以避免缺陷,即变形、孔隙和裂纹。

[0005] (3) 在W02018/163006A1 US2020/0016840A1中,使用连续棒进料用于玻璃3D打印。打印使用玻璃棒作为原材料。进料棒被加载在旋转盒中,并通过打印头进料,该打印头将玻璃熔化,随后沉积在基底上。通过在该过程中对棒进行热粘合来实现连续进料。使用坩埚来熔化玻璃,该技术局限于具有较低熔化温度的多组分硅酸盐玻璃,例如钠钙玻璃或硼硅酸盐玻璃。由于熔融玻璃的腐蚀性,这种技术也有喷嘴损伤的风险。

[0006] (4) 细玻璃纤维或光纤的激光基熔化[J.M.Hostetler等人,FIBER-FED PRINTING OF FREE-FORM FREE-STANDING GLASS STRUCTURES,Solid Freeform Fabrication 2018: Proceedings of the 29th Annual International,994-1002],[T.Grabe等人,Additive Manufacturing of fused silica using coaxial laser glass deposition, experiment,simulation and discussion,Proc.SPIE 11677,Laser 3D Manufacturing VIII,116770Z(2021年3月8日)]也已被用于玻璃3D打印。使用激光,实现了非接触加热,因此熔体不会与坩埚壁持续接触,从而避免坩埚腐蚀和玻璃熔体的污染。这里,氧化硅玻璃纤维/纤丝在足以软化该玻璃的温度下被连续地供给到热区中。对于氧化硅玻璃(石英或熔融氧化硅),需要高达1800至2000℃的温度。一种方法是供给裸玻璃纤维,特别是直径典型大于1mm的纤丝尺寸。

[0007] 然而,在光纤制造领域中众所周知,如果没有用薄的保护涂层或保护膜进行适当保护,裸的细玻璃纤维会变得脆弱和断裂。该保护涂层或保护膜用于保护纤维表面免受快速降低纤维力学强度的机械(例如划痕)或化学(例如与水或其它化学物质的反应)相互作用的影响。对于通信光纤,涂层/薄膜还具有减少由于微弯曲而引起的机械损耗的功能。

[0008] 出于相同原因,当使用细玻璃纤维进行增材制造时,为了在储存和操纵期间保护

玻璃纤维丝,需要使用保护涂层。在纤维制造期间可以施加保护涂层。

[0009] 在现有的纤维基玻璃增材制造中,需要在打印之前从玻璃纤维丝上去除保护涂层[J.M.Hostetler等人,FIBER-FED PRINTING OF FREE-FORM FREE-STANDING GLASS STRUCTURES,Solid Freeform Fabrication 2018:Proceedings of the 29th Annual International,994-1002]。在将纤维供给到热增材制造区之前,可以使用机械或化学手段(例如,使用硫酸、二氯甲烷)进行涂层的剥离。

[0010] 由于涂层的机械剥离可能进一步削弱纤维的力学强度,这不是理想的方案,因为打印期间的纤维断裂将导致打印过程的严重中断。由于在使用强酸(硫酸)或二氯甲烷(致癌)时涉及的风险,使用化学手段法是不优选的。然而,这种方法会导致在最后阶段期间纤维没有受到保护:将纤维机械供给到热区。剥离工艺还限制了可打印玻璃纤维的总长度(即,最大机械剥离小于几米,最大化学剥离小于几十米),这严重损害了3D打印工艺的连续性和能力(体积)。

[0011] 由于在没有涂层的情况下纤维可能变脆,剥离涂层可能进一步削弱纤维的力学强度,这会带来额外的风险,因为在打印期间纤维断裂会导致打印过程的严重中断。

[0012] 一种替代方法是烧掉涂层,如[T.Grabe等人,Additive Manufacturing of fused silica using coaxial laser glass deposition,experiment,simulation and discussion,Proc.SPIE 11677,Laser 3D Manufacturing VIII,116770Z(2021年3月8日)]所示。当热区被加热到极高温时,涂层将在热区附近开始燃烧,即热区本身可以用来去除涂层。对于常用的纤维涂层,所述方法的问题在于,它可能导致不合意的燃烧副产物(bi-product),更有可能留下残留物从而影响打印物的纯度,并且它不是节能的。该方法的另一个问题是存在控制烧掉的涂层的量的问题;即使在关闭热源之后,涂层也可能点燃并开始烧掉长的纤维长度。

[0013] 对标准电信玻璃纤维进行了实验性火焰蔓延测试。该玻璃纤维的直径为125 μm ,具有62.5 μm 厚的标准丙烯酸系涂层,从而导致250 μm 的总直径。使用CO₂激光器点燃涂层,并且当关闭激光器时,火焰蔓延以约10mm/s(600mm/min)的火焰行进速度发生,这通常比玻璃3D打印期间的纤维供给速度更快。

[0014] 当向打印基底上沉积第一层时,纤维供给典型缓慢以确保充分附着到构造板上。在典型的条件下,3D打印玻璃不是通过以恒定的供给速率沉积单个的大长度连续玻璃纤维丝进行的,而是根据要打印的物体的几何形状逐层分段沉积玻璃纤维丝。在段之间,将纤维切断,在此期间,纤维的供给速率为零或甚至为负(纤维回缩)。然后将供给喷嘴的相对位置移动到新位置以便继续不同段的打印。因此,在打印期间,存在若干不同的打印条件、激光照射条件(热区温度)和纤维供给速率的组合以及供给方向。

[0015] 如果保护涂层显示出自持燃烧(燃烧),则存在火焰蔓延的风险,这可能会损伤供给喷嘴、破坏大长度的纤维,并可能破坏3D打印机并造成人员伤害。因此,使用显示自持燃烧的保护涂层是非常危险的。

[0016] [W02020259898]中所述的用于3D打印玻璃纤维的涂覆溶液包括多糖和聚乙烯,其通常不是阻燃的或自熄的,并且不适合用于常用光纤拉丝塔中的玻璃纤维,但优选通过浸涂或辊子施用。这些涂层典型具有低于400℃的分解温度,从而需要较大长度的挤出纤维,典型长于5至20mm。

[0017] 为了减少火焰蔓延,可以使用惰性气体(例如氮气或氩气)来熄灭火焰,然而问题是,这将显著影响涂层的燃烧(燃除)效率并且留下将会嵌入打印物体中的涂层残留物。另一种选择是使用空气或氧气的强制对流来降低火焰蔓延速度,同时保持涂层的有效分解。这种方法的问题是,它可能不会熄灭火焰,而仅仅降低火焰行进速度。此外,注入的气流将导致温度的显著且不可控的变化,并且热区的温度稳定性降低将导致不良的打印品质或失败的打印。

[0018] 发明目的

[0019] 本发明旨在克服上述问题。本发明的主要目的是提供一种在形成三维部件时使用的改良玻璃纤维。

[0020] 本发明的另一个目的是提供一种生产由玻璃制成的三维部件的增材制造方法。

发明内容

[0021] 根据本发明,通过具有独立权利要求中限定的特征的增材制造方法来实现至少所述主要目的。

[0022] 从属权利要求中进一步限定本发明的优选实施方案。

[0023] 根据本发明的第一方面,提供了一种生产由玻璃制成的三维部件/物体的增材制造方法,所述方法包括以下步骤:

[0024] a. 从纤丝供给喷嘴连续供给玻璃纤维丝,特别是由熔融石英或熔融氧化硅制成的玻璃纤维丝,其中所述玻璃纤维丝具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜,将所述玻璃纤维丝供给到加热源以去除所述阻燃或自熄的保护膜并软化所述玻璃纤维丝,

[0025] b. 将所述软化的玻璃纤维丝施加到基底或打印体/物体的表面,其中所述阻燃或自熄的保护膜由聚酰亚胺系材料制成并且具有 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度,

[0026] c. 其中所供给的玻璃纤维丝长度(L)小于5毫米。

[0027] 当制造三维部件时,该实施方案的优点在于,一旦热源被移除或激光照射被关闭,涂层的燃烧就终止,因为该涂层是阻燃和自熄的。另一个优点是该涂层的燃烧不会产生有毒成分。另一个优点是,在使用传统光纤制造技术的纤丝制造期间,可以容易地将该涂层施加到大长度的纤丝。

[0028] 在根据本发明的各种示例性实施方案中,所述玻璃纤维丝是直径为 $100\text{-}500\mu\text{m}$ 的涂覆玻璃纤维。

[0029] 这些实施方案的优点在于,可以根据三维部件的复杂性和/或设计来选择不同的纤丝直径。

[0030] 在本发明的各种示例性实施方案中,所述加热源是至少一个激光源。

[0031] 这些实施方案的优点在于,一个或多个各种类型的激光源可以用于加热目的。

[0032] 在本发明的另一方面,提供了一种用于增材制造玻璃三维部件的玻璃纤维丝,该玻璃纤维丝具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜,其中该膜由聚酰亚胺系材料制成并且具有 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度。

[0033] 该实施方案的优点在于,它允许增材制造原材料,该原材料是阻燃的、自熄的并且当用于增材制造时不产生任何有毒成分。

[0034] 在本发明的各种示例性实施方案中,所述玻璃纤维丝是中空的。

[0035] 这些实施方案的优点在于,毛细管结构的纤丝可以用于增材打印复杂结构,诸如具有集成微流体结构(即中空特征/结构)的增材制造的部件。所述中空部分的体积可以是所述玻璃纤维中的所述玻璃内容物的体积的10-70%。

[0036] 在本发明的另一方面,提供了玻璃纤丝在生产由玻璃制成的三维部件的增材制造方法中的用途,其中所述玻璃纤丝具有施加到其表面的阻燃或自熄的保护膜,其中该膜由聚酰亚胺系材料制成并且具有1 μ m至50 μ m范围内的厚度。

[0037] 从优选实施方案的以下详细描述将清楚本发明的另外优点和特征。

[0038] 附图简述

[0039] 从结合附图对优选实施方案的以下详细描述,将更全面地理解本发明的上述和其它特征和优点,其中:

[0040] 图1描绘了制造由玻璃制成的三维部件的设备的示例性实施方案的示意性侧视图,该设备可用于执行根据本发明的方法。

[0041] 图2描绘了玻璃纤丝和纤丝供给喷嘴的示意性侧视图。

[0042] 图3a-3c描绘了具有保护涂层的玻璃纤丝的各种示例性实施方案。

[0043] 本发明优选实施方案的详述

[0044] 本发明涉及一种新的增材制造(AM)方法,其中使用数字模型,通过使用能量源(诸如激光束)通过局部熔化将玻璃纤丝逐层熔融在一起、自支撑或局部沉积来构造部件几何形状。

[0045] 本发明涉及一种在打印过程中通过加入阻燃和/或自熄的保护膜/涂层和将其从玻璃纤丝上除去的直接制造方法。这意味着,该新方法将能够使用玻璃纤丝制造完全或接近完全致密的玻璃部件/物体,并将克服现有技术玻璃制造方法的所有缺点。

[0046] 该新方法将能够直接制造三维玻璃部件,而不会产生有毒的副产物,这可避免健康风险。

[0047] 在这里,我们已经确定聚酰亚胺系涂层是用于激光基3D打印的合适纤丝涂层。聚酰亚胺固有地抵抗火焰燃烧。聚酰亚胺表现出阻燃性和自熄性。实验已表明,当使用明火或CO₂激光加热引发燃烧时,直径约200 μ m的聚酰亚胺涂覆的熔凝氧化硅和熔凝石英纤维在热源被移除或关闭后不会着火或显示持续燃烧。

[0048] 聚酰亚胺系涂层的另一益处是,可以用标准光纤拉丝塔中常用的技术将它们施加到玻璃纤丝。聚酰亚胺涂层的典型涂层厚度范围是1 μ m至50 μ m,典型为5 μ m至25 μ m。

[0049] 另外的益处是,通常在空气(或氧气)气氛中燃烧的聚酰亚胺的燃烧副产物是二氧化碳、水和氮氧化物,即燃烧产生无毒烟雾。

[0050] 因此,至关重要的是,玻璃纤丝膜/涂层抵抗火焰燃烧,其应当是阻燃的和/或显示自熄性,以便保护供给喷嘴、纤丝和纤丝盒、3D打印机以及操作员和周围环境的物理安全。

[0051] 聚酰亚胺分解发生在高于400 $^{\circ}$ C的温度,典型为高于600 $^{\circ}$ C的温度。这种高温是有利的,因为涂层随后在非常靠近热区的地方被去除,使得供给喷嘴的尖端和热区之间的距离更短,从而允许从喷嘴挤出的纤丝的长度更短。供给的玻璃纤丝的长度L应小于5毫米。通过使用从喷嘴挤出的较短长度的纤丝,纤丝的力学性能(刚度)能够显著改善打印期间的打印精度和分辨率。直径为约200 μ m的挤出纤丝的合适长度典型小于5mm,且典型在热区的1mm内去除聚酰亚胺涂层。

[0052] 图1描绘了根据本发明的增材制造设备100的示例性实施方案的示意性侧视图,该设备被配置为制造三维玻璃部件。所述设备100包括台板/基底130、激光源110和纤维供给喷嘴120。纤维供给喷嘴120可以被配置为在x-y平面内相对于所述台板130移动,使得所述纤维供给喷嘴120覆盖所述台板130的预定区域。相对移动可以是:所述台板130固定,而所述纤维供给喷嘴120在x-y-z方向上移动。作为替代,台板130可以在x-y方向上移动,而所述纤维供给喷嘴固定。所述纤维供给喷嘴120和/或所述台板130中的一个或两个可以在Z方向上移动,以便允许增材制造三维部件并将纤维供给喷嘴与将要附着新层的部件顶表面之间的距离保持在恒定距离,即,对每一个新施加的层,台板130可以按对应于新施加层厚度的距离在Z方向中向下移动,或者纤维供给喷嘴120可以按对应于新施加层厚度的距离在Z方向中向上移动,或者所述台板在Z方向中向下和所述纤维供给喷嘴在Z方向中向上的移动的组合,以便将纤维供给喷嘴和将要附着新层的部件的顶表面之间的距离保持在恒定距离。纤维160可以经由导管170被供给到纤维供给喷嘴120。激光源110可以是CO₂激光器、CO激光器、Nd:YAG激光器、光纤激光器、准分子激光器、氮激光器等。激光束150可以是连续的或者脉冲的。激光束使其上要附着所述软化或熔化的玻璃的台板附近的热区140中的纤维软化或熔化。

[0053] 纤维供给喷嘴120和/或台板130可以布置在至少一个机动支撑件上。控制单元可以控制所述纤维供给喷嘴相对于所述台板130的相对移动。所述控制单元还可以控制激光器和激光光学器件。

[0054] 在图1中,纤维供给喷嘴120将原材料160提供到台板130上用以形成三维部件的层。可以在要在其上形成三维部件的台板130上提供构造板。构造板可以由任何材料制成,例如,与最终三维部件相同的材料、陶瓷材料或与三维部件中的材料不同的任何其它金属材料。构造板的厚度可以在十分之几毫米到几厘米的范围内。

[0055] 第一步是将原材料熔融并沉积到台板130上。纤维供给喷嘴沿着预定路径局部沉积原材料。纤维供给喷嘴可以在原材料朝向台板130的途中在其离开喷嘴之前加热原材料。喷嘴可适配于原材料的尺寸和形状。

[0056] 三轴运动学(kinematic)可以将纤维供给喷嘴120定位在机器的工作行程中,并逐层生成三维部件。原材料160是玻璃纤维丝。玻璃纤维丝160具有施加到其表面的阻燃和/或自熄的保护涂层或保护膜169。

[0057] 在图1中,仅示出了使用一个纤维供给喷嘴120。在各种示例性实施方案中,可以串联或并联使用多个纤维供给喷嘴。在各种示例性实施方案中,可以在台板130上同时提供多股原材料160,以便加速原材料向台板130上的沉积。

[0058] 一个原料供给喷嘴可以在三维部件的第一预定层区域处提供原材料或纤维160,并且可以将两个或更多个喷嘴用于三维部件的第二预定层区域,即,层形成可以在一个、两个、三个或更多喷嘴之间改变,这取决于要形成的层的形状和/或要添加的材料类型。在各种示例性实施方案中,用于向基底上提供原料/纤维的多个喷嘴可以具有相同的直径或不同的直径。多个纤维供给喷嘴可以提供不同玻璃材料的原材料。在各种示例性实施方案中,一个原料供给喷嘴可以包括多种不同的原材料,例如,相同材料、不同材料和/或不同直径的多种纤维。

[0059] 与纤维挤出同步,纤维180的尖端根据预定路径定位。该路径是通过将工件的几何

形状切片成层并计算用于挤出纤丝160的时效性轨迹而导出的。可以通过三轴定位单元来进行该定位。它旨在采用五轴运动学来扩展制造灵活性,以便参照地球重力场来进一步重新对准工件。

[0060] 在第一选项中,用行进的激光束同时处理,烧结/熔化沉积的玻璃纤维丝160,紧随在纤丝沉积之后。

[0061] 作为替代,通过对最新打印层的选择性激光扫描,用高功率激光束烧结/熔化玻璃纤维丝的薄层。该过程可能需要受控的热量输入和时序。为了确保几何精度,可以进行原位测量,这使得能够直接补偿过程方差。材料中的缺陷可能需要对烧结/熔化的玻璃层进行品质检查。原位品质控制确保了几何精度,适当的温度,以及打印环境中的气体含量和压力。

[0062] 为了验证和确认加工能力,以下方面可能需要进一步测试,如可实现的制造层的评价,最小几何精度要求的满足,从标称设计的材料收缩的量化,可实现的层附着力的量化,和/或确保无缺陷的3D打印。

[0063] 可以同时使用一个或多个激光束来熔化/软化玻璃纤维丝。

[0064] 发明思想涉及玻璃纤维丝,用于激光基玻璃3D打印机。裸玻璃纤维丝具有差的力学性能,因此容易断裂。为了在储存和操纵期间对玻璃纤维丝进行机械和化学保护,需要保护涂层。为了提高机器操作期间的安全性,涂层需要是阻燃和自熄类型的,以避免自持的明火蔓延。可以在纤丝制造期间施加阻燃和自熄的保护涂层,使用例如用于生产光纤的纤维拉丝塔。窑炉加热预制件(形状和组成都是大尺寸的纤丝)。然后使用织轮并组合以直径规和张力计将软化的玻璃拉伸至正确的纤丝尺寸。当拉伸纤丝时,将预制件进一步送入窑炉中。典型地,可将涂覆树脂引入到涂层杯中,纤丝穿过该涂层杯。然后,可将涂层随后固化(要么热固化,要么使用例如紫外灯),此后将纤丝缠绕到储存和运输卷轴上。聚酰亚胺固有地抵抗火焰燃烧。聚酰亚胺表现出阻燃性和自熄性。光纤上的聚酰亚胺系涂层的固化温度典型可在约100-400℃的温度范围内。

[0065] 光纤上的聚酰亚胺系涂层可以经受约300℃的工作温度,并且通常用于更高温度(感测)的应用。这里典型使用10至15 μm 的涂层厚度。可以通过重复涂覆程序,添加多个涂覆层,来施加更厚的涂层。

[0066] 对于玻璃纤维丝,涂层厚度应尽可能薄,同时确保纤维有足够的机械和化学保护。我们已评估的具有良好结果的纤丝具有约5 μm 的单层聚酰亚胺涂层厚度。

[0067] 玻璃纤维丝的合适外径在100 μm 至500 μm 的范围内。直径对纤丝的力学性能具有大的影响,增加的直径会导致刚度更大的纤丝。在打印期间,喷嘴和纤丝相对于打印结构的平移会在纤丝上产生侧向力。纤丝位置的偏离取决于热区140中的液态玻璃的粘度和表面张力以及打印速度。图2中示出打印喷嘴和挤出纤丝的示意图。对于刚性较大的纤丝,可以增加纤丝供给喷嘴和热区140之间的距离。因此,纤丝直径、喷嘴设计和到热区140的距离对打印分辨率、精度和品质有大的影响。大的纤丝直径和短的挤出纤丝长度将减小打印期间的纤丝偏离。增加纤丝直径会降低打印机的分辨率。如果挤出的纤丝长度过短,则可达到超过2000℃的温度的热区可能损坏纤丝供给喷嘴。

[0068] 纤丝的总偏转/偏离 δ 由下式给出:

$$[0069] \quad \delta = \frac{4FL^3}{4E\pi r^4},$$

[0070] 其中,F是打印过程期间的相对运动施加的保持力,L是挤出纤丝的长度,E是纤丝材料的杨氏模量,r是纤丝的半径。理论上,在相同的加工条件下,直径为200 μm 的纤丝的偏转是直径为125 μm 的纤丝的偏转的四分之一。使用200 μm 的纤丝直径和小于5mm的挤出纤丝长度,偏转为亚微米,可以忽略不计。

[0071] 在玻璃3D打印期间,玻璃纤丝连续供给至1800至2200 $^{\circ}\text{C}$ 的热区。一种常见的方法是使用未涂覆的玻璃光纤进行供给。然而,由于大多数光纤是连同涂层一起生产的,因此在打印之前需要去除涂层169以生产纯玻璃纤丝。剥离涂层169可以使用机械或化学手段(例如,使用硫酸、二氯甲烷)进行。剥离工艺限制了可打印玻璃纤丝的总长度,即最大机械剥离为几米,最大化学剥离为几十米,这严重损害了3D打印过程的连续性和能力(体积)。由于在没有涂层的情况下纤丝可能会变脆,剥离所述涂层可能进一步削弱纤丝的力学强度,这带来额外的风险,因为打印期间的纤丝断裂将导致打印过程的严重中断。由于使用强酸(硫酸)或二氯甲烷(致癌)时涉及风险,因此使用化学方法是不优选的。

[0072] 另一种方法是直接供给涂覆的纤丝。带有保护层169,可打印的纤丝长度于是被扩展到数千米范围。然而,由于纤丝通常被易燃聚合物涂覆,如丙烯酸类,这种方法可能由于高的打印温度而在纤丝上引起明火,从而导致打印失败,并可能破坏纤丝和损坏3D打印机。此外,标准涂层的厚度为约62.5 μm ,对于玻璃3D打印来说太“厚”。直接燃烧“厚”涂层不是理想的方案,因为它可能产生较多的燃烧副产物,更有可能留下影响印刷体纯度的残留物,而且它不节能。

[0073] 我们的方法是生产具有薄的阻燃和自熄涂层169的玻璃纤丝160。当使用例如 CO_2 激光束将热区140加热到非常高的温度时,涂层将在热区140附近开始燃烧,即热区140本身可用于去除保护层169。当保护层169是阻燃和自熄的,消除了明火的风险。一旦激光器和纤丝供给关闭,涂层的燃烧过程将停止。薄涂层将易于被烧掉。除了提高效率和减少环境影响之外,它还将减少燃烧副产物的产生。理想的涂层可以具有无毒的化学组成以进一步减少燃烧期间产生的有毒烟雾,例如不应含有卤素。

[0074] 用于增材制造的本发明纤丝160提供了将薄的阻燃和自熄保护层169施加到玻璃纤丝上的可能性,同时在(临时)储存和操纵期间仍然提供纤丝的机械和化学保护。可以通过热手段(加热/等离子体/激光照射)容易地去除保护层169。保护层169可以不含有毒成分或在燃烧时不产生有毒燃烧产物。保护层169可以不具有自持燃烧的特性。

[0075] 根据本发明的增材制造方法可用于生产由玻璃制成的三维部件。所述方法包括以下步骤:从纤丝供给喷嘴向加热源供给玻璃纤丝,所述玻璃纤丝具有施加到其表面的阻燃和/或自熄的保护膜,以便去除所述阻燃和自熄的保护涂层并软化所述玻璃纤维并且将所述软化的玻璃纤维施加到基底或打印体/物体的表面,其中所述阻燃和自熄的保护涂层由聚酰亚胺系材料制成并且具有1 μm 至50 μm 的厚度,其中所述供给的玻璃纤丝长度L小于5毫米。玻璃纤维的供给可以是连续的或不连续的。

[0076] 图2描绘了纤丝供给喷嘴120的侧视图。纤丝160从所述纤丝供给喷嘴120延伸。从所述纤丝供给喷嘴120的出口到基底130表面的所述纤丝的长度由L表示,至少一个激光束

在此处击射到所述纤丝上。应当理解的是,所供给的玻璃纤丝长度L是纤丝供给喷嘴120和玻璃纤维160施加于其上的表面(基底130的表面或打印体/物体的表面)之间的距离。在各种示例性实施方案中,供给的玻璃纤丝长度L可以大于10mm,但根据本发明小于5mm。大于5mm的L将增加纤丝偏离,如图2中的虚线纤丝所示。任何纤丝偏离(其可以是所述纤丝160的尖端180的未偏离的中心部分到相同尖端180的偏离的中心部分之间的距离)将导致所述纤丝相对于其在所述基底或打印体/物体的所述表面上的预期位置的不对准(misalignment),这进而可能导致有缺陷的三维制品和/或降低增材制造的精度。由于保护层是阻燃的和/或自熄的,在增材制造期间保护层169的小部分将停留在所述纤丝供给喷嘴出口外部的纤丝上。在制造期间,所述剩余保护涂层的所述小部分的长度可以是至少十分之几毫米。

[0077] 图3a-c描绘了三种不同类型的具有保护层169的玻璃纤丝160,其可用于增材制造工艺。图3a描绘了单一组成(棒/纤维纤丝),其中该组成(玻璃类型)可以是高纯度氧化硅玻璃,例如熔凝氧化硅和熔凝石英玻璃(用于打印高纯度透明玻璃)。这些材料具有低的热膨胀系数,即不需要加热的打印板并且后期热退火并不总是必需的。氧化硅玻璃纤维共掺杂有 GeO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 或F或这些的组合。复丝打印(与氧化硅玻璃纤维一起)可用于产生具有设计的形状和折射率结构的3D打印体。示例可以是光纤预制件或不同光学部件的制造。氧化硅玻璃掺杂有诸如Er、Yb、Er/Yb的稀土氧化物,结合有另外的掺杂剂(例如 GeO_2 、 Al_2O_3 、 B_3O_3 、F)。这些纤丝可用于产生活性激光材料的3D打印体。硅酸盐、硼硅酸盐、铝硼硅酸盐和钠钙玻璃是标准类型的(较)低成本材料。由于较高的热膨胀系数,这些可能需要加热的打印板和后期热退火以减轻应力。

[0078] 图3b描绘了具有中心气孔162的玻璃纤丝160,即毛细管或中空结构。这些毛细管/中空纤丝可用于打印不同类型的玻璃/空气结构。如果向毛细管纤丝的内部施加压力控制,则在打印期间纤丝可以主动收缩/膨胀。所述气孔162的体积可以是所述玻璃纤维160中的所述玻璃内容物的体积的10-70%。在所述玻璃纤维160中,气孔162可以居中或不居中。在各种示例性实施方案中,所述玻璃纤维160可以设置有多个气孔。

[0079] 图3c描绘了由氧化硅基组合物组成的玻璃纤维160,其包含折射率调整掺杂剂(例如 GeO_2 、 Al_2O_3 、 B_3O_3 、F)的中央芯结构160'。这些芯/包层纤丝充当光波导,其可用于在不同类型的玻璃基底上打印光电路(optical circuit),用于电信、传感或生物医学应用。除玻璃基之外,其它芯材料包括半导体和合金,例如硅、锗等。

[0080] 可以向基底连续地供给纤丝,同时由单个或多个激光束产生的热区将它们结合在一起。基底和纤丝之间的相对运动处在计算机控制下,以便限定打印形状。

[0081] 通过单一沉积打印简单结构,诸如微球、柱状物、线条、圆和纳米锥等。还展示了打印自支撑模型/阵列。实现了复杂几何形状的多层打印。使用玻璃纤维打印了中空模型(花瓶模式)和密集模型(100%填充)。总之,该玻璃纤维适用于上述所有玻璃3d打印测试,并且性能类似于FDM系统中的塑料纤丝。

[0082] 本发明的可行改变

[0083] 本发明并不仅限于上文所述和附图中所示的实施方案,其主要具有说明和示例的目的。本专利申请旨在涵盖本文所述的优选实施方案的所有调整和变型,因此由所附权利要求书及其等同物的措辞来限定本发明。因此,可以在所附权利要求书的范围内以各种方

式对设备进行改变。

[0084] 在本说明书和随后的权利要求书中,除非上下文另有要求,否则措辞“包含”以及诸如“包括”或“含有”的变体将被理解为暗示包括所述整数或步骤或者整数或步骤的组,但不排除任何其它整数或步骤或者整数或步骤的组。

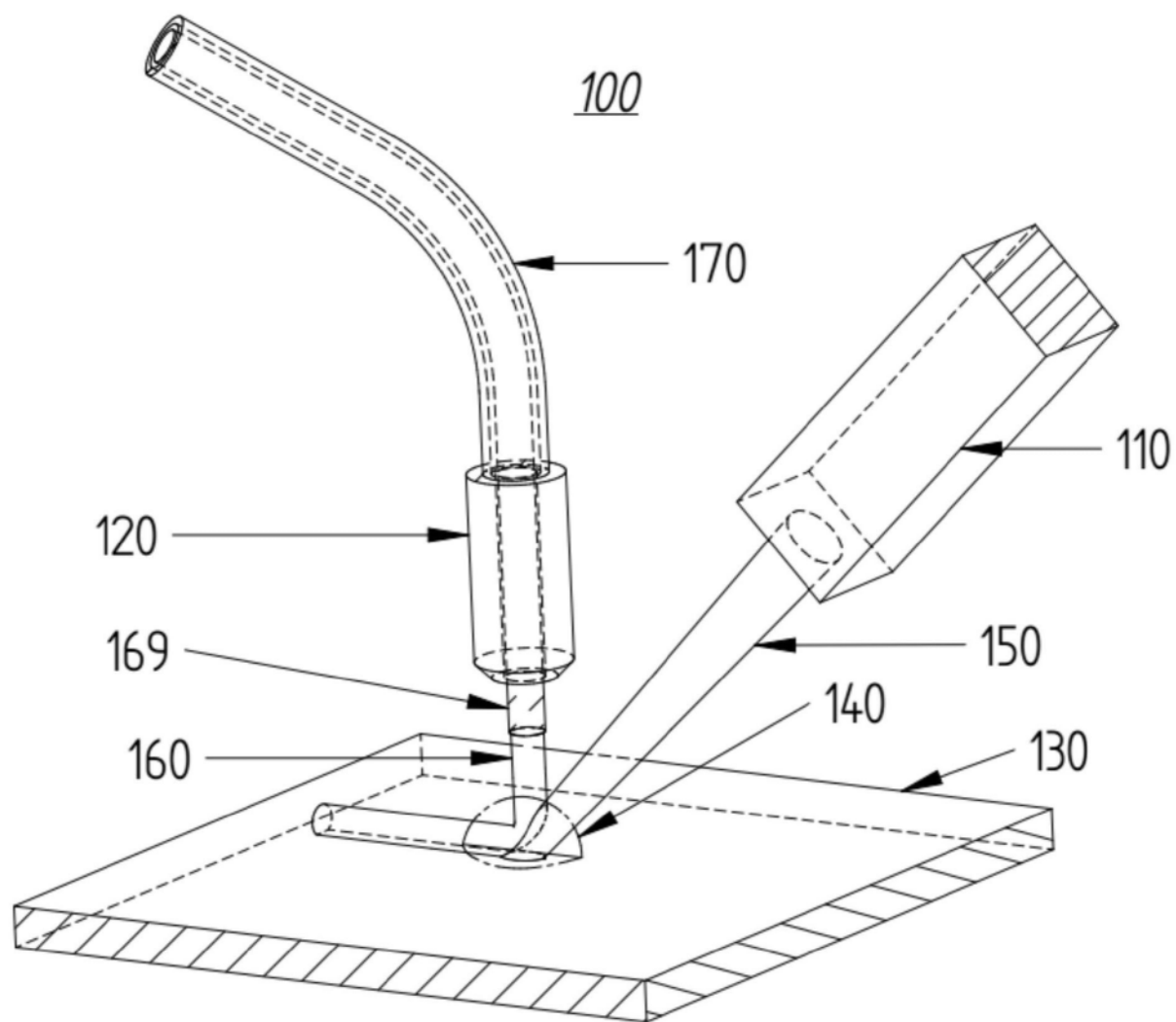


图1

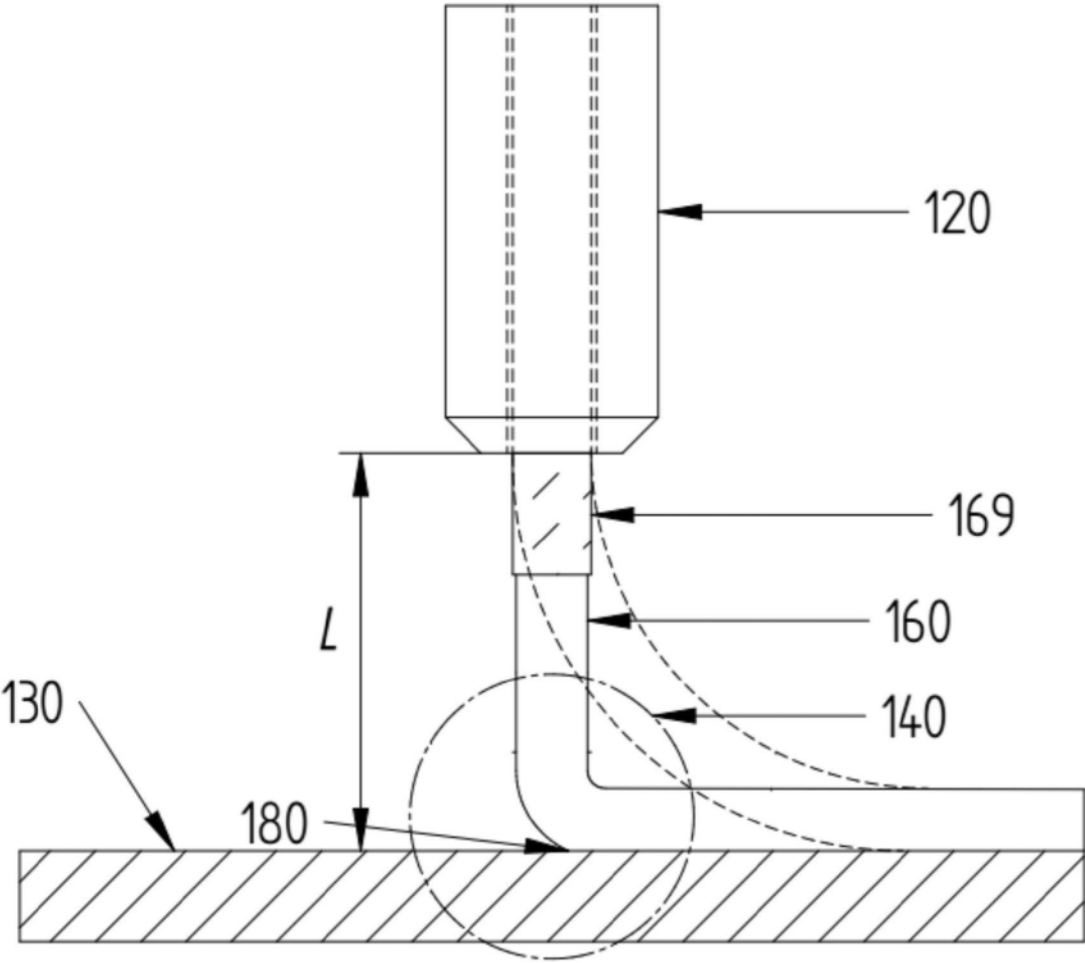


图2

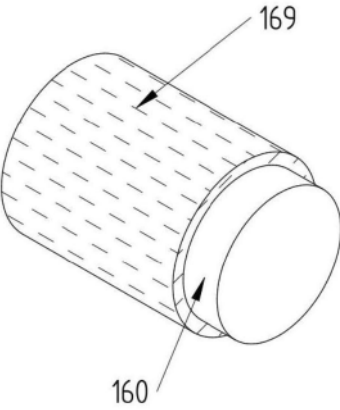


图3a

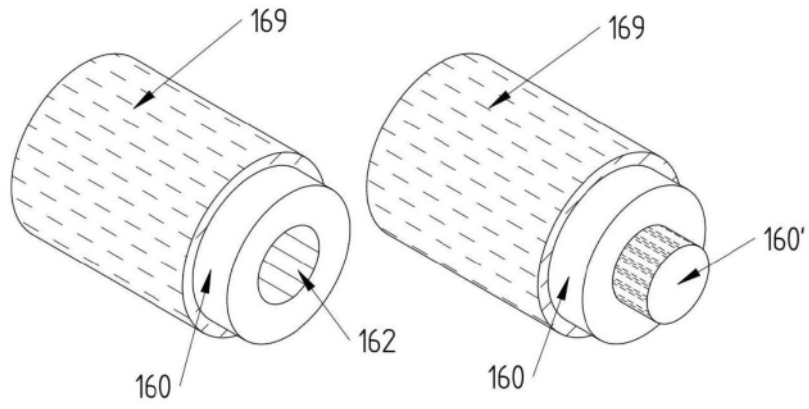


图 3b

图 3c