(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114025930 B
(45)授权公告日 2024.03.29

(21)申请号 201980097281.8
(22)申请日 2019.05.07
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114025930 A
(43)申请公布日 2022.02.08
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/053749 2019.05.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/225591 EN 2020.11.12
(73)专利权人 三全音科技有限公司
地址 以色列罗什艾因市
(72)发明人 哈盖·佩莱德
(74)专利代理机构 上海翼胜专利商标事务所(普通合伙) 31218
专利代理师 翟羽
(51)Int.Cl.
B28B 1/00(2006.01)
B33Y 10/00(2015.01)
B33Y 70/00(2020.01)
B33Y 70/10(2020.01)
B33Y 80/00(2015.01)
C04B 35/64(2006.01)
B22F 3/12(2006.01)
(56)对比文件
CN 110831711 A,2020.02.21
US 2003044301 A1,2003.03.06
审查员 许玲玲

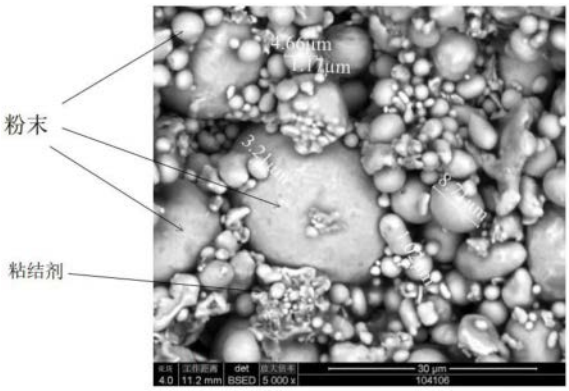
权利要求书3页 说明书26页 附图15页

(54)发明名称

含有可烧结材料的三维物体的增材制造配方

(57)摘要

本发明提供了一种可在一铸模工艺中用作铸造材料与一模具材料制剂组合的可烧结糊料制剂。所述可烧结糊料制剂包括一可烧结材料的一粉末,所述可烧结材料的所述粉末的量为所述制剂的总重量的至少85%重量,如说明书所述的一粘结剂,及一水溶液,所述水溶液包括水和一水溶性有机溶剂,所述有机溶剂特征为以一乙酸正丁酯作为比例的一蒸发率在0.3至0.8范围内。本发明还提供了使用所述制剂的方法以及由此获得的多种物体和产品。



CN 114025930 B

1.一种可在一铸模工艺中用作为铸造材料与一模具材料制剂组合的可烧结糊料制剂,其特征在于,所述可烧结糊料制剂包括一可烧结材料的一粉末、一粘结剂和一水溶液,其中所述粉末的量为所述制剂的总重量的至少85%重量,所述水溶液包括水和一水溶性有机溶剂,以一乙酸正丁酯作为比例,所述有机溶剂的一蒸发率在0.3至0.8范围内。

2.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述水溶液的总量占所述制剂的总重量的6%至10%重量。

3.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述水溶液中所述水溶性有机溶剂的量为在所述水溶液总重量的20至80、20至60或20至40重量百分比范围内。

4.如权利要求2所述的制剂,其特征在于,所述水溶液中所述水溶性有机溶剂的量为在所述水溶液总重量的20至80、20至60或20至40重量百分比范围内。

5.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择使得所述粘结剂可溶解和/或分散在所述有机溶剂中。

6.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择为彼此具有化学惰性。

7.如权利要求5所述的制剂,其特征在于,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择为彼此具有化学惰性。

8.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述有机溶剂为一亚烷基乙二醇。

9.如权利要求5所述的制剂,其特征在于,所述有机溶剂为一亚烷基乙二醇。

10.如权利要求6所述的制剂,其特征在于,所述有机溶剂为一亚烷基乙二醇。

11.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂的量不超过所述制剂的总重量的10%或5%重量。

12.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂的量为所述制剂的总重量的0.8%至2%重量。

13.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂可在比所述可烧结材料的一烧结温度低至少100℃的一温度下加热。

14.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,当所述粘结剂处于所述模具材料被移除的一条件下时,所述粘结剂保持完整。

15.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂具有一玻璃化转变温度为至少30℃。

16.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂的特征在于一成膜温度至少为0、或至少为5、或至少为10℃。

17.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述粘结剂的特征为以下的至少一种:

所述粘结剂可在比所述可烧结材料的一烧结温度低至少100℃的一温度下加热;

当所述粘结剂处于所述模具材料被移除的一条件下时,所述粘结剂保持完整;及

所述粘结剂的特征在于一成膜温度至少为0、或至少为5、或至少为10℃。

18.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,特征为一pH值在至少8的一范围内或8至10之间。

19.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,特征为一粘度在10000到50000厘泊的一范围内。

20.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,特征为在5毫巴或10毫巴的减压下无剪切稀化行为。

21.如权利要求1所述的制剂,其特征在于以下的至少一种:

一pH值在至少8的一范围内或8至10之间;

一粘度在10000到50000厘泊的一范围内;及

在5毫巴或10毫巴的减压下无剪切稀化行为。

22.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述模具材料制剂包括至少20个碳原子的一碳氢化合物。

23.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述制剂包括:

所述可烧结材料的所述粉末的重量百分比为85%至95%;

一水溶液的重量百分比为6%至10%,所述水溶液包括水和至少20%的所述有机溶剂;及

所述粘结剂的重量百分比为1%至2%。

24.如权利要求21所述的制剂,其特征在于,所述制剂包括:

所述可烧结材料的所述粉末的重量百分比为85%至95%;

一水溶液的重量百分比为6%至10%,所述水溶液包括水和至少20%的所述有机溶剂;及

所述粘结剂的重量百分比为1%至2%。

25.如权利要求22所述的制剂,其特征在于,所述制剂包括:

所述可烧结材料的所述粉末的重量百分比为85%至95%;

一水溶液的重量百分比为6%至10%,所述水溶液包括水和至少20%的所述有机溶剂;及

所述粘结剂的重量百分比为1%至2%。

26.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述制剂还包括一pH调节剂、一分散剂、一消泡剂及其任何组合。

27.如权利要求24所述的制剂,其特征在于,所述制剂还包括一pH调节剂、一分散剂、一消泡剂及其任何组合。

28.如权利要求1所述的制剂,其特征在于,所述可烧结材料为一金属。

29.一种制备如权利要求1至28任一项所述的制剂的方法,其特征在于,所述方法包括在室温下混合粘结剂、水溶液和粉末。

30.一种形成包括一烧结材料的三维物体的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

使用一模具材料制剂,根据所述物体的一形状形成一模具;

使用如权利要求1至28任一项所述的一可烧结糊料制剂来填充所述模具,从而获得一模铸产品;

硬化所述模铸产品;

从所述模铸产品中移除所述模具,从而获得一生胚;

将粘结剂从所述生胚上移除,从而获得一棕色体;及

将所述棕色体经受一烧结条件,从而形成所述物体

其中所述硬化步骤包括在一预定时间段内使所述模铸产品承受一减压。

31.如权利要求30所述的方法,其特征在于,所述填充步骤包括将所述可烧结糊料制剂倒入所述模具中。

32.如权利要求30所述的方法,其特征在于,所述填充步骤包括将所述可烧结糊料制剂注射成型到所述模具中。

33.如权利要求30所述的方法,其特征在于,所述填充步骤包括使用一刮板压靠在所述模具以将所述可烧结糊料制剂散布到所述模具中,或者所述填充步骤包括使用与所述模具的表面间隔开的一刀具将所述可烧结糊料制剂散布到所述模具中。

34.如权利要求30所述的方法,其特征在于,移除所述模具步骤包括加热和使所述模具与一有机溶剂相接触中的一种。

35.如权利要求30所述的方法,其特征在于,形成所述模具步骤包括通过以与所述物体的形状相对应的一配置图案分配所述模具材料制剂的多个层来形成一分层模具。

36.如权利要求35所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

打印所述模具材料的一第一层以定义所述分层模具的一个层;

使用所述可烧结糊料制剂填充所述模具材料的所述第一层,从而形成一第一模铸层;

通过在一预定时间段内使所述第一模铸层或物体承受一减压来硬化所述第一模铸层;

在所述第一模铸层的顶部打印所述模具材料的一第二层,以定义所述分层模具的一第二层;及

使用所述可烧结糊料制剂在所述第一模铸层上填充所述模具材料的所述第二层。

37.如权利要求36所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括在形成所述第一模铸层后和打印所述模具材料的所述第二层之前表面处理所述第一模铸层;从而在所述第一层的经表面处理的表面上形成所述第二层。

38.如权利要求35所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括,在经受一减压之前,向所述模铸层或物体施加热空气。

39.如权利要求30所述的方法,其特征在于,所述减压范围为0.01毫巴至100毫巴、或0.1毫巴至25毫巴、或1毫巴。

40.如权利要求30所述的方法,其特征在于,所述预定时间段范围为10至150秒、或为30秒。

41.一种包括一烧结材料的产品,其特征在于,通过如权利要求30所述的方法获得。

42.一种制造的物品,其特征在于,所述制造的物品包括如权利要求41所述的产品。

含有可烧结材料的三维物体的增材制造配方

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 在本发明的一些实施例中,本发明涉及增材制造,更特别地,但不排他地,涉及含有多种可烧结材料(例如金属和陶瓷粉末)的多种制剂,其可用于增材制造和其他工艺,以提供含有多种烧结材料的物体,以及随后提供含有多种烧结材料的产品。

[0003] 增材制造(additive manufacturing,AM)或实体自由成形制造(solid freeform fabrication,SFF)通常是一种利用物体的计算机模型制造三维(3D)物体的工艺。任何增材制造系统的基本操作包括将三维计算机模型切片为多个薄截面,将结果转换为二维位置数据,并将数据输入控制设备,所述控制设备以分层方式制造三维结构。

[0004] 已存在各种增材制造技术,其中包括立体光刻、数字光处理(DLP)和三维(3D)打印。这种技术通常是通过一种或多种建造材料的逐层沉积和固化来执行的。

[0005] 例如,在三维打印过程中,从具有一组喷嘴的打印头分配建造材料以在支撑结构上沉积多个层。取决于建造材料的不同,所述多个层接着固化(solidify)、硬化(harden)或被固化(cure),可选地使用合适的装置。

[0006] 通常,在增材制造中,通过以与物体的形状相对应的配置图案形成多个层,以分层方式基于计算机物体数据来制造三维物体。计算机物体数据可以是任何已知格式,包括但不限于标准曲面细分语言(Standard Tessellation Language,STL)或立体光刻轮廓(StereoLithography Contour,SLC)格式、虚拟现实建模语言(Virtual Reality Modeling Language,VRML)、增材制造文件(Additive Manufacturing File,AMF)格式、绘图交换格式(Drawing Exchange Format,DXF)、多边形文件格式(Polygon File Format,PLY)或适用于计算机辅助设计(Computer-Aided Design,CAD)的任何其他格式。

[0007] 每一层由增材制造设备形成,所述增材制造设备扫描二维表面并对其进行图案化。扫描时,装置访问二维层或表面上的多个目标位置,并针对每个目标位置或多个目标位置的群组,确定目标位置或多个目标位置的群组是否将被建造材料占据,以及交付的建造材料类型。所述决定根据表面的计算机图像来做出。

[0008] 如今,增材制造或3D打印广泛用于制造原型部件和小规模制造。一种广泛使用的技术是熔融沉积成型(fused deposition modeling,FDM),其中塑料丝从线圈上解绕,熔融并通过喷嘴,以扁平线的形式铺设以形成多个层,最终形成3D物体。

[0009] 另一种使用的技术是立体光刻。立体光刻是一种增材制造工艺,其工作原理是将紫外线(UV)激光聚焦到一桶光聚合树脂上。在计算机辅助制造或计算机辅助设计软件(CAM/CAD)的帮助下,紫外激光用于在光聚合桶表面绘制预编程的设计或形状。由于光聚合物在紫外光下具有光敏性,因此树脂固化并形成所需3D物体的单层。此过程对设计的每一层重复,直到3D物体完成。

[0010] 选择性激光烧结SLS是另一种增材制造层技术,涉及使用高功率激光,例如二氧化碳激光,将小塑料颗粒熔融成具有所需三维形状的团块。激光通过扫描一粉末床表面上部件的三维数字描述(例如CAD文件或扫描数据)生成的多个横截面,选择性地熔融粉末材料。扫描每个横截面后,将所述粉末层降低一层厚度,在顶部施加一层新材料,并重复所述过

程,直到部件完成。

[0011] 由于金属和陶瓷材料的熔化温度相对较高,因此在增材制造工艺程序中更难使用。

[0012] 与传统生产工艺(如机械加工等)相比,增材制造技术通常速度较慢,这是由于部件逐层成型的制造工艺造成的。

[0013] 此外,某些形状无法通过简单的增材制造实现。这些形状中的一些形状可以通过打印出多个支撑区域稍后移除来实现。

[0014] 直接金属烧结激光(Direct Metal Sintering Laser,DMLS)是一种广泛使用的金属打印技术。一层非常薄的金属粉末散布在待打印的表面上。激光横跨表面缓慢而稳定地移动以烧结粉末。然后,再涂敷和烧结另外的多个粉末层,从而一次“打印”物体的一个横截面。通过这种方式,DMLS通过一系列非常薄的层逐渐构建3D物体。

[0015] 3D金属打印的另一种方法是选择性激光熔化(selective laser melting,SLM),在这种方法中,高功率激光完全熔化每一层金属粉末,而不仅仅是将其烧结。选择性激光熔化可产生密度极高、强度极高的打印物体。选择性激光熔化只能用于某些金属。所述技术可用于不锈钢、工具钢、钛、钴、铬和铝部件的增材制造。选择性激光熔化是一个非常高能量的制程,因为每层金属粉末都必须加热到金属熔点以上。SLM制造过程中出现的多个高温梯度也会导致最终产品内部产生应力和位错,从而影响其物理性能。

[0016] 电子束熔融(Electron beam melting,EBM)是一种增材制造工艺,与选择性激光熔化非常相似。与SLM一样,它生成的模型非常致密。这两种技术的不同之处在于,EBM使用电子束而不是激光来熔化金属粉末。目前,电子束熔炼只能用于有限数量的金属。钛合金是此工艺的主要起始材料,但也可使用钴铬合金。

[0017] 上述金属打印技术价格昂贵,速度非常慢,且受建造尺寸和可使用材料的限制。

[0018] 粘结剂喷射3D打印广泛用于打印多种铸件的砂模或生成复杂的陶瓷部件。它也被熟知为一种金属增材制造技术。不是像选择性激光熔化(SLM)或电子束熔融(EBM)那样熔化材料,多种金属粉末是通过粘性油墨选择性地连接。“生胚(green)”部件随后要经过热处理-脱脂(debinding)和烧结,在某些情况下还要其他材料的渗透。

[0019] 通过选择性抑制烧结在陶瓷3D打印中公开了一种陶瓷打印技术-Khoshnevis等人,其中如同金属一样,抑制材料在随后烧结的陶瓷粉末层周围形成边界定义边缘。抑制层随后被去除。

[0020] 斯图亚特·乌拉姆(Stuart Uram)的美国专利申请案公开第2014/0339745A1号公开了一种使用模铸制造物体的方法,包括向使用增材制造来制造的一模具中施加一料浆混合物(slip mixture),然后烧制具有所述混合物在内的所述模具。本发明讨论了重量10-60%的铝酸钙和填充物的组合物。

[0021] 粉末注射成型(Powder Injection Molding,PIM)是一种工艺,将细粉末金属(以金属注射成型(Metal Injection Molding,MIM))或陶瓷(陶瓷注射成型(Ceramic Injection Molding,CIM))与一量测量的粘结剂材料混合以构成能够通过注射成型处理的原料。所述模制工艺允许膨胀的复杂部件在单个步骤中且以大体积成形,所述复杂部件由于所述原料中所述粘结剂的存在而尺寸过大。

[0022] 模制后,所述粉末-粘结剂混合物进行除去模具及粘结剂的脱脂步骤,并且烧结,

以使粉末致密。最终产品是用于各种行业与应用的小型组件。使用流变学定义所述PIM原料流的性质。当前的设备能力要求加工过程仅限于可以使用每次注射到所述模具中的100克或更少的典型量来模制产品。能够在PIM原料中实施的多种材料是广泛的。随后的调节操作是在模制形状上执行,其中去除所述粘结剂材料,以及扩散粘结所述金属或陶瓷颗粒,并且,致密化为在每个维度中具有典型15%收缩率的所需状态。由于PIM部件是用精密注射模具制作的,类似于塑料所用的模具,因此所述工具可是相当昂贵。因此,PIM通常仅用于较大体积部件。

[0023] 弗劳恩霍夫制造技术和先进材料研究所已经实践了在3D丝网打印中使用含有金属粉末和粘结剂的糊料的可打印聚集体(mass)。参见,例如www.ifam-dd.fraunhofer.de。

[0024] www.rapidia.com描述了使用无溶剂水基金属、陶瓷或支撑糊料的3D金属打印。打印的物品直接转移到熔炉进行烧结,聚合物支撑材料在烧结过程中蒸发。

[0025] 其他背景技术包括全部由当前申请人申请的PCT国际专利申请案公开第WO2018/203331号、2018年8月29日提交的美国临时专利申请案第62/724,120号(具有律师卷宗号74484)、2018年12月16日提交的和美国临时专利申请案第62/780273号(具有律师卷宗号75727),全部通过引用并入本文,如同在本文中所述。

发明内容

[0026] 根据本发明的一些实施例的一个方面提供了一种可在一铸模工艺中用作铸造材料与一模具材料制剂组合的可烧结糊料制剂,所述可烧结糊料制剂包括一可烧结材料的一粉末、一粘结剂和一水溶液,其中所述粉末的量为所述制剂的总重量的至少85%重量,所述水溶液包括水和一水溶性有机溶剂,以一乙酸正丁酯作为比例,所述有机溶剂的一蒸发率在0.3至0.8范围内。

[0027] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述水溶液的总量占所述制剂的总重量的6%至10%重量。

[0028] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述水溶液中所述水溶性有机溶剂的量为在所述水溶液总重量的20至80、20至60或20至40重量百分比范围内。

[0029] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择使得所述粘结剂可溶解和/或分散在所述有机溶剂中。

[0030] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择为彼此具有化学惰性。

[0031] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,有机溶剂是或包括一亚烷基乙二醇。

[0032] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂的量不超过所述制剂的总重量的10%或5%重量。

[0033] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂的量为所述制剂的总重量的0.8%至2%重量。

[0034] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂可在比所述可烧结材料的一烧结温度低至少100℃的一温度下加热。

[0035] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,当所述粘结剂处于所述模具材料被移除的一条件下时,所述粘结剂保持完整。

[0036] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂具有一玻璃化转变温度为至少30℃。

[0037] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂的特征在于一成膜温度至少为0、或至少为5、或至少为10℃。

[0038] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,制剂的特征为一pH值在至少8的一范围内或8至10之间。

[0039] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂的特征为一粘度在10000到50000厘泊的一范围内。

[0040] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂的特征为在5毫巴或10毫巴的减压下无剪切稀化行为。

[0041] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述模具材料制剂包括至少20个碳原子的一碳氢化合物。

[0042] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述模具材料制剂包括一矿物蜡,例如,如本文所述的一矿物蜡。

[0043] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂包括:

[0044] 所述可烧结材料的所述粉末为85%至95%的重量;水溶液为6%至10%的重量,所述水溶液包括水和至少20%的有机溶剂;以及所述粘结剂为1%至2%的重量。

[0045] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂还包括一pH调节剂、一分散剂、一消泡剂及其任何组合。

[0046] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述可烧结材料是或包括一金属。

[0047] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂包括表1、表2或表3所示的材料或由表1、表2或表3所示的材料组成。

[0048] 根据本发明的一些实施例的一个方面提供了一种制备如本文所述的相应实施例中的任何实施例的制剂的方法,所述方法包括在室温下混合所述粘结剂、所述水溶液和所述粉末。

[0049] 根据本发明的一些实施例的一个方面提供了一种形成包括一烧结材料的三维物体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0050] 使用一模具材料制剂,根据所述物体的一形状形成一模具;使用如本文所述的相应实施例的任何实施例的一可烧结制剂来填充所述模具,从而获得一模铸产品;从所述模铸产品中移除所述模具,从而获得一生胚;将所述粘结剂从所述生胚上移除,从而获得一棕色体;及将所述棕色体经受一烧结条件,从而形成所述物体。

[0051] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述填充步骤包括将所述可烧结糊料制剂(作为铸造材料制剂)倒入所述模具中。

[0052] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述填充步骤包括将所述可烧结糊料制剂(作为铸造材料制剂)注射成型到所述模具中。

[0053] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述填充步骤包括使用一刮板压靠在所述模具以将所述可烧结制剂散布到所述模具中,或者所述填充步骤包括使用与所述模具的表面间隔开的一刀具将所述可烧结制剂散布到所述模具中。

[0054] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,移除所述模具步骤包括加热和使所述模

具与一有机溶剂相接触中的一种。

[0055] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述方法进一步包括在移除所述模具之前,硬化所述模铸物体。

[0056] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,形成所述模具步骤包括通过以与所述物体的形状相对应的一配置图案分配所述模具材料制剂的多个层来形成一分层模具。

[0057] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述方法包含:

[0058] 打印所述模具材料的一第一层以定义所述分层模具的一个层;使用所述可烧结制剂填充所述第一模具,从而形成一第一模铸层;在所述第一模铸层的顶部打印所述模具的一第二层,以定义所述分层模具的一第二层;及使用所述可烧结制剂在所述第一层上填充所述第二层。

[0059] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述方法进一步包括在形成所述第一层后和打印所述第二模具之前表面处理所述第一层;从而在所述第一层的经表面处理的表面上形成所述第二层。

[0060] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述方法进一步包括在所述填充之后,硬化所述模铸层。

[0061] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述硬化步骤包括在一预定时间段内使所述模铸层承受一减压。

[0062] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述方法进一步包括,在经受一减压之前,向所述模铸层施加热空气。

[0063] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述减压范围为0.01毫巴至100毫巴、或0.1毫巴至25毫巴、或从1到10毫巴。

[0064] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述预定时间段范围为10至150秒、或约为30秒。

[0065] 根据本发明的一些实施例的一个方面提供了一种产品物体,其包括一烧结材料,所述烧结材料通过如本文所述的相应实施例中任何实施例的方法获得。

[0066] 根据本发明的一些实施例的一个方面提供了一种制造的物品,所述制造的物品包括如本文所述的产品。

[0067] 除非另有定义,否则本文中使用的所有技术和/或科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。尽管在本发明实施例的实行或测试中可以使用与本文所述的方法和材料类似或等效的方法和材料,但下文为描述示例性方法和/或材料。如有冲突,以专利说明书(包括定义)为准。此外,所述材料、方法和示例仅为说明性的,并不旨在必要的限制。

[0068] 本发明实施例的三维打印装置的操作可以包括手动,自动或其组合来执行或完成所选择的任务。此外,根据实际仪器及本发明的方法及/或系统的实施例的设备,可以使用操作系统通过硬件,通过软件或通过固件或通过它们的组合实现数个选择的任务。

[0069] 例如,根据本发明的实施例执行选择的任务的硬件可以实现为芯片或电路。作为软件,根据本发明的实施例选择的任务可以实现为使用任何合适的操作系统通过计算机执行的多个软件指令。在本发明的示例性实施例中,根据本文所述的方法及/或系统的示例性实施例通过数据处理器执行一个或多个任务,例如用于执行多个指令的计算平台。可选地,

数据处理器包括用于存储指令及/或数据的易失性存储器及/或用于存储指令及/或数据的非易失性存储器,例如磁硬盘及/或可移动介质。可选地,还提供网络连接。还可选地提供显示器及/或用户(使用者)输入设备,例如键盘或鼠标。

附图说明

[0070] 本文仅以示例的方式,参考附图描述本发明的一些实施例。现在详细地具体参考附图,应该强调的是所示的细节是作为示例并用于本发明实施例的说明性讨论。在此方面,利用附图进行的描述使本领域技术人员清楚地知道如何实施本发明的实施例。

[0071] 在图示中:

[0072] 图1A是根据本发明的一些实施例用于生产分层模制产品或部件的程序的简化流程图;

[0073] 图1B是显示了图1A的程序的更详细实施例的简化流程图。

[0074] 图2是示出根据本发明一个示例性实施例用于硬化散布到模具中的糊料形成的层的程序的简化流程图;

[0075] 图3是显示了图1A至B中程序的变体的简化流程图,其中对各别的层重复某些硬化阶段;

[0076] 图4是根据本发明的一些实施例用于生产分层模制产品或部件的程序的简化流程图;

[0077] 图5是显示水的相位特性的简化图;

[0078] 图6A-H呈现了如本文所述流程的各个阶段中可烧结材料粉末的SEM图像;及

[0079] 图7显示了使用如本文所述的示例性制剂制备的狗骨形状的照片,上部照片为经过拉伸强度试验的生胚(greenbody),下部照片为最终烧结产品。

具体实施方式

[0080] 在本发明的一些实施例中,本发明涉及增材制造,更特别地,但不排他地,涉及含有多种可烧结材料(例如金属和/或陶瓷粉末)的多种制剂,其可用于增材制造其他工艺,其提供含有多种烧结材料的物体,以及随后提供含有相应的多种烧结材料的产品。所述多个制剂特别适用于涉及模铸方法和/或减压应用的增材制造工艺中的多种铸造材料。

[0081] 如上文背景技术部分中所讨论的,与例如机械加工和快速原型制造的方法相比,含有至少一部分的金属和/或陶瓷材料的三维物体的增材制造具有高度优势,但在使增材制造工艺效率方面存在一些挑战。一些目前实践的由金属和/或陶瓷制成的增材制造工艺的物体采用金属/陶瓷粉末,可能为进一步包括粘结剂的金属/陶瓷糊料形式。

[0082] 由本申请人申请的PCT国际专利申请案公开第WO2018/203331号公开了一种由多种陶瓷和/或多种金属制成的物体的增材制造方法,所述方法相对快速,能够创建复杂的几何形状并与多种材料兼容。本发明教导将增材制造与模制技术相结合,以便构建迄今为止传统模制或机械加工技术无法实现的形状,或以便使用难以或不可能用于与已知增材制造技术一起使用的材料,或者比已知的增材制造技术更快地构建形状。在示例中,增材制造用于使用模具材料制作模具,然后用最终产品的材料(铸造材料)填充模具。铸造材料可包括可烧结材料,例如金属或陶瓷粉末,如本文所定义。在一些变体中,最终产品的多个层使用

各自的模具单独构造,其中后续层在先前模制的层上制作。先前模制的层实际上可以支撑新层的模制,并且为新层提供底盘。

[0083] 在一个变体中,提供了一种打印单元,所述打印单元具有第一喷嘴,用于3D打印材料以形成模具,及第二(分离)喷嘴,用于提供填充物(铸造材料)。第二喷嘴可以被调整以提供不同尺寸的开口以有效填充不同尺寸的模具。在其他变体中,提供了两个单独的施加器,一个用于打印模具并具有3D打印所需的三个自由度,另一个用于在使用铸造材料形成后填充模具。

[0084] 一种变体包括喷墨打印头使用蜡或任何其他热熔物(例如,作为相转移油墨)或热固性材料来打印模具的使用,以及通过使用自流平铸造材料在其为糊料时,整平铸造材料的沉积层的可能性。整平铸造材料的一种替代方法是在模制后立即振动铸造材料,另一种替代方法包括使用机械工具(如刮刀或刀具)填充和整平模具材料和/或铸造材料。

[0085] 在此变体中,铸造材料(例如,金属或陶瓷糊料)为液态,并通过刮刀(doctor blade或squeegee)的方式在模具内施加并形成薄层。刨削工艺使用刀具或刨床加工硬化的糊料,以形成光滑表面。

[0086] 在刨削之前,可对糊料进行干燥程序。在干燥程序中,可以去除糊料中的部分液体,并且希望干燥相对较快,以不减慢此部分的制造。

[0087] 干燥可以通过提高温度来进行,例如使用热空气。然而,当采用PCT专利申请案公开第WO2018/203331号中涉及连续沉积多个模铸层的方法时,应注意在符合工艺要求的温度、时间段和其他条件下进行干燥。例如,干燥温度应低于模具材料通常已经很低的熔化温度,但应足够快,以使增材制造工艺有效率。此外,高温可能导致热膨胀,并导致变形、损坏和/或物体特性的其他不利影响。

[0088] 当前申请人在2018年8月29日提交的美国临时专利申请案第62/724120号(律师卷宗号74484)提出了一种解决使用高温干燥模制的多个层可能产生的问题的方法,通过教示一种方法,在这种方法中,真空被用来辅助干燥,更具体地说,是用来硬化用于模具中形成所述层的糊料或其他填充物。更具体地说,在每一层处模具被形成,然后填充糊料或其他物质,之后将新填充的层表面置于真空中,以便使压力迅速下降以改变层中液体的沸点。因此,液体蒸发使所述层硬化。硬化后,将真空释放,并将容积(volume)通气。

[0089] 本发明的发明人设计了含有多种可烧结材料的新颖制剂,其可用作制造产品的铸造材料或其部件,其中含有金属、玻璃和陶瓷等材料,尤其是可用于增材制造工艺(如PCT专利申请案公开第WO2018/203331号所述)和/或使用铸模方法的任何其他制造工艺的铸模材料。

[0090] 所述新颖制剂的设计旨在满足(例如,增材)制造工艺的要求,即通过所选的喷嘴或任何其他分配器的可分配性、每层的快速硬化以允许有效率的程序,同时在化学上与其他制造步骤的工艺要求兼容,如去除模具材料、脱脂(debinding)和烧结。在一些实施例中,所述新颖制剂被设计成适当地粘附到模具材料和先前的铸造层。在一些实施例中,所述新颖制剂被设计成在减压下进行干燥而不影响铸造材料的均匀性和/或尺寸(例如,不经历热收缩)。所述新颖制剂也可用于例如金属注射成型和使用多种可烧结材料的任何其他工艺中。

[0091] 本发明的实施例涉及包括多种可烧结材料的新颖制剂,以及涉及在例如模铸方法

中使用这些制剂作为铸造材料的工艺,例如,模铸增材制造的三维物体含有金属、陶瓷和/或玻璃材料,以及涉及使用这些制剂制作的物体。

[0092] 在详细解释本发明的至少一个实施例之前,应当理解,本发明的应用不一定限于以下描述和/或附图和/或示例中所示的组件和/或方法的构造和配置的细节。本发明能够有其他的实施方案,或以各种方式实施或执行。

[0093] 本文及在本技术领域中,短语“模铸工艺(mold-cast process、mold casting process)”、“铸模方法(mold-cast method、mold casting method、mold-cast methodology、mold casting methodology)”以及与模具(mold)和铸造(cast)的组合相关的任何其他短语描述了一种工艺,在所述工艺中,模具,通常为牺牲的模具,在形成同时包围至少一个自由空间,并且所述至少一个自由空间填充有可有可分配的(例如,可流动的、流动的)铸造材料。一旦铸造材料至少部分硬化,使得其硬度足以自支撑和/或保持其形状,则移除模具。通常,模铸方法还包括一附加步骤:进一步硬化铸造材料。

[0094] 本文中,短语“模具材料”描述用于形成模具的材料。当模具材料在程序中硬化时,此短语与硬化的模具材料有关,并且分配以提供模具材料的预硬化材料被称为模具材料制剂。在一些实施例中,模具材料制剂的硬化不会改变材料的化学成分,在这种情况下,“模具材料制剂”和“模具材料”可互换使用。

[0095] 本文使用的短语“铸造材料制剂”或“铸造制剂”描述了硬化前填充模具的材料。短语“铸造材料”描述了铸造材料制剂的硬化形式(例如,如本文定义的生胚(green body))。

[0096] 本文使用的短语“生胚(green body)”描述了由增材制造(AM)工艺形成的物体,其至少有一部分仅部分被硬化或固化,并且需要额外硬化以获得完全固化的物体。通常,但不是强制性的,生胚是能够保持其几何形状的自支撑物体。在本实施例的上下文中,生胚涉及由增材制造使用模铸方法并在移除模具材料制备的物体。

[0097] 本文和本领域中使用的短语“棕色体(brown body)”描述了在去除模具材料和粘结剂(脱脂后)后通过模铸工艺制备的物体。

[0098] 贯穿本文,术语“物体”描述了增材制造工艺或模铸工艺的产品。术语“产品”是指多种可烧结材料经过烧结或任何其他工艺以熔融粉末材料的最终产品。所述产品可以是最终制造的物品或其一部分。

[0099] 在本文描述的任何实施例中的一些实施例中,在模铸工艺中,模具由增材制造工艺形成,并且在一些实施例中,所述增材制造是三维(3D)打印,例如,三维(3D)喷墨打印。

[0100] 在本文所述的一些实施例中,模铸工艺包括模具材料的逐层形成,其中模具材料的每一层填充有铸造材料制剂,如PCT专利申请案公开第WO2018/203331号中所述,下文将进一步详细描述。

[0101] 本文所述的铸造材料制剂可用于任何其他模铸工艺中。

[0102] 在一些实施例中,铸造材料制剂可用于在减压下进行模铸工艺中铸造材料制剂的硬化,如下文进一步详细描述。

[0103] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种铸造材料制剂。在一些实施例中,所述铸造材料制剂可用于模铸工艺,例如,如本文示例性实施例中所述的模铸工艺。

[0104] 根据本实施例的制剂包括一可烧结材料的粉末和一水溶液(本文也称为水性载体)。在一些实施例中,所述制剂包括分散在一水溶液中的一可烧结材料粉末。

[0105] 在本文所述的一些实施例中,所述水溶液包括水和一水溶性有机溶剂。在一些实施例中,所述水溶性有机溶剂的特征在于一蒸发速率在0.3至0.8或约0.3至约0.65的范围内。

[0106] 本文使用的蒸发率是指以乙酸正丁酯作为参考材料。

[0107] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种可在一铸模工艺中用作铸造材料与一模具材料制剂组合的可烧结糊料制剂。根据本发明的一些实施例,所述可烧结糊料制剂包括一可烧结材料的粉末,如本文的多个相应实施例的任何实施例中所述(参见,例如,下文中的实施例1),一粘结剂,如本文的多个相应实施例的任何实施例中所述(参见,例如,下文中的实施例1),及一水溶液,如本文在多个相应实施例中任何实施例中所述。

[0108] 根据本文所述的任何实施例中的一些实施例,所述粉末的量为制剂的总重量的至少85%的重量。根据本文所述实施例中的一些实施例,所述粉末的量为制剂的总重量的至少87%、或88%、或89%、或至少90%、至少91%或至少92%的重量。根据本文所述实施例中的一些实施例,所述粉末的量为制剂的总重量的约85%至约95%或约88%至约92%的重量,包括其之间的任何中间值和子范围。

[0109] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述水溶液包括水和水可混溶的有机溶剂。

[0110] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述有机溶剂在以乙酸正丁酯作为比例的蒸发速率在0.3至0.8、或0.3至0.7、或0.4至0.8、或0.4至0.7、或0.5至0.7的范围内。

[0111] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述水溶液(例如水和有机溶剂)的量为制剂的总重量的6至10,或7至10,或6至9,或7至9,或7至9%的重量的范围,包括其之间的任何中间值和子范围。

[0112] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述水溶液中的水可混溶有机溶剂的量为水溶液的总重量的20%到80%,或20%到60,或20%到40%的重量的范围。

[0113] 根据本文所述实施例中的一些实施例,水溶性有机溶剂和粘结剂被选择,使得所述粘结剂可溶解和/或可分散在有机溶剂或含有所述有机溶剂的水溶液中。“可溶解或可分散”是指当与水溶液或有机溶剂混合时,粘结剂的重量不超过30%,或不超过20%,或不超过10%。

[0114] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述水溶性有机溶剂和所述粘结剂被选择为彼此具有化学惰性,即,有机溶剂和粘结剂在接触时彼此不发生化学反应,例如,当在室温和/或在本文所述的模铸工艺中使用的条件下彼此接触时(脱脂之前)。

[0115] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述有机溶剂为亚烷基乙二醇,例如,具有以下化学式的亚烷基乙二醇:

[0116] RaO-[(CR'R")z-O]y-Rb

[0117] 其中Ra、Rb、R'及R"各自独立地为氢、烷基、环烷基或芳基,且z为1至10的整数、优选地为2至6、更优选地为2或3,且y为1或更多的整数。优选地,R'和R"均为氢。优选地,Ra和Rb中的一个或两者为烷基。当z为2,y为1时,此基团为乙二醇。当z为3,y为1时,此基团为丙二醇。

[0118] 根据示例性实施例,所述有机溶剂为丙二醇,及在一些实施例中为丙二醇甲基醚。

[0119] 预期具有本文定义的蒸发速率的其他水溶性有机溶剂。

[0120] 根据本文所述的实施例中的一些实施例,所述粘结剂的量为制剂的总重量的不超过10%、不超过5%、不超过3%、不超过2%的重量。

[0121] 在一些实施例中,所述粘结剂的量为制剂的总重量的0.8%至2%的重量的范围内,包括其之间的任何中间值和子范围。

[0122] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述粘结剂可在比可烧结材料的烧结温度低至少100℃的温度下热化,以确保在脱脂阶段粘结剂完全热化,和/或确保棕色体烧结时粘结剂不会残留。

[0123] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,当所述粘结剂处于所述模具材料被移除的一条件下时,所述粘结剂保持完整。例如,当与溶解模具材料的有机溶剂和/或在模具材料的熔化温度下接触时,粘结剂不溶解。

[0124] 根据本文所述的任一实施例中的一些实施例,当经受约5毫巴的减压时,所述粘结剂的体积收缩小于1%。

[0125] 根据本文所述的一些实施例,粘结剂具有至少30℃或至少40℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0126] 根据本文所述的任何实施例中的一些实施例,所述粘结剂的特征在于成膜温度(TMF)至少为0℃,或至少为5℃,或至少为10℃。在一些实施例中,TMF在0到10℃的范围内。在一些实施例中,TMF不超过水溶液的温度(水性载体)在减压下蒸发。

[0127] 在下面的示例部分中描述了粘结剂的附加特征和示例性合适的粘结剂。

[0128] 在本文所述的一些实施例中,粘结剂为或包括(甲基)丙烯酸聚合物,即丙烯酸和/或甲基丙烯酸聚合物或共聚物。丙烯酸共聚物可以是,例如,一共聚物包括丙烯酸/甲基丙烯酸主链单元和芳香族主链单元(例如苯乙烯主链单元)。

[0129] 根据本文所述的实施例中的一些实施例,所述制剂包括一种或多种附加材料(本文也称为添加剂)。此类材料包括例如分散剂(dispersing agent、dispersant)、pH调节剂、消泡剂、流变改性剂、增稠剂、表面活性剂等。

[0130] 在下面的示例部分中描述了示例性的此类材料。

[0131] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述制剂特征为具有碱性pH值,例如,pH值在至少8或8到10的范围内。在一些实施例中,pH值被选择以使粘结剂在完好无损时不会硬化。

[0132] 根据本文所述的实施例中的一些实施例,所述制剂表明一粘度在10000到50000,或10000到30000厘泊的范围内,包括其之间的任何中间值和子范围。

[0133] 根据本文所述实施例中的一些实施例,所述制剂被设计成在5毫巴或10毫巴的减压下无剪切稀化行为。

[0134] 根据本文所述的一些实施例,模具材料制剂或模具材料包括至少20个碳原子的饱和及/或不饱和碳氢化合物。在一些实施例中,所述碳氢化合物由碳原子和氢原子组成。在一些实施例中,所述碳氢化合物长度为30、32、34、36、38、40或更多碳原子。示例性的模具材料是蜡,例如,矿物蜡,其包括聚烯烃或聚烯烃混合物,可选地与氧化蜡和/或微粉蜡组合。预期具有本文所述熔化温度,以及本文所述的任何其他期望/要求特征的任何其他蜡材料。

[0135] 根据本文描述的实施例中的一些实施例,所述制剂包括:

[0136] 如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中,所述可烧结材料的所述粉末为

85％至95％的重量；

[0137] 如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中，所述水溶液为6％至10％的重量，所述水溶液包括水和有机溶剂；及

[0138] 如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中，所述粘结剂为1％至2％的重量。

[0139] 根据本发明的一些实施例，提供了一种套件，所述套件包括如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的铸造材料制剂及其任何组合，以及如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的模具材料制剂。铸造和模具制剂单独包装在套件中。

[0140] 根据本发明的一些实施例，提供了一种套件，所述套件包括如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的铸造材料制剂，以及如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的程序中使用所述制剂的说明。在一些实施例中，所述套件包括使用如本文所述的多个相应实施例的任何实施例的制剂与模具材料制剂的说明。

[0141] 根据本发明的一些实施例的一个方面，提供了一种由本文所述的铸造材料制剂形成的铸造材料。在一些实施例中，所述铸造材料在至少一部分水和/或有机溶剂蒸发后形成。

[0142] “至少一部分”是指水和/或有机溶剂的至少20％、或至少30％、优选地至少40％、或至少50％、或至少60％、或至少70％、或至少80％、或至少90％、甚至100％。

[0143] 在本文所述的一些实施例中，所述铸造材料包括可烧结材料粉末和粘结剂，及如果存在于制剂中，还包括分散剂、消泡剂、流变改性剂和/或pH调节剂。

[0144] 在本文所述的一些实施例中，所述铸造材料包括至少95％或至少97％的重量的可烧结材料，例如，从约95.5％到约99％，或从约97％到约99％，所述铸造材料的剩余组分为粘结剂和一个或多个附加组分(如果制剂中存在)。

[0145] 在本文所述的一些实施例中，在本文定义的减压(真空)下移除溶剂后获得铸造材料。

[0146] 在本文所述的任何实施例中的一些实施例中，在将制剂经受多个条件将制剂的至少一部分(如本文所定义)的水和/或有机溶剂从制剂中去除来获得铸造材料。

[0147] 根据一些实施例，这些条件包括热空气的应用。根据一些实施例，这些条件包括使制剂经受减压。根据一些实施例，这些条件包括例如如本文所述的热空气的应用，及在热空气应用之后经受减压，优选地但不是强制性的。

[0148] 下文将更详细地描述应用热空气和减压的条件。

[0149] 根据本发明的一些实施例，提供了一种铸造材料制剂，如下文的实施例部分中的实施例1所述。铸造材料制剂在本文中也称为可烧结糊料制剂。

[0150] 根据本发明的一些实施例，提供了一种铸造材料制剂，包括表1、2或3及随附说明中所示的材料/组分或由表1、2或3及随附说明中所示的材料/组分组成。

[0151] 根据本发明的一些实施例，提供了一种铸造材料，包括表4和随附说明中所示的组分或由表4和随附说明中所示的组分组成。

[0152] 根据本发明的一些实施例，提供了一种如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中制备铸造材料制剂的方法，所述方法包括在室温下混合粘结剂、水溶液和粉末。在下面的示例部分中描述了示例性的这样的程序。

[0153] 根据本发明的一些实施例的一个方面，提供了一种增材制造物体(例如，三维物

体)的方法,所述物体包括烧结材料或由烧结材料组成,其利用如本文所述的铸造材料制剂。

[0154] 根据本发明的一些实施例,增材制造为模铸工艺或包括模铸工艺,如本文所述。

[0155] 通常使用的方法包括:

[0156] a)打印第一模具以定义物体的一层;

[0157] b)以如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的铸造材料制剂填充第一模具,从而形成物体的第一层;

[0158] c)在所述第一层的顶部打印第二模具以定义第二层;及

[0159] d)在所述第一层上填充第二模具,如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的铸造材料制剂,以形成第二层。

[0160] 所述过程继续交替模具打印和铸造,直到形成模制的分层物体。

[0161] 下文中,每当提及"糊料"或"铸造材料"时,其包括根据本实施例,及如本文所述的多个相应实施例的任何实施例中的铸造材料制剂。

[0162] 在一些实施例中,在打印位置处提供密封罩,所述密封罩最初打开至第一位置,允许在模具内施用糊料,然后关闭以为在模具周围和在模具内施用的糊料提供气密密封。然后真空源从密封罩的关闭位置排出空气,从而对糊料施加真空。真空将多种液体从糊料中去除,从而使糊料变硬。

[0163] 然后移除模具材料以获得生胚,再然后移除粘结剂以获得棕色体。然后可以应用烧结,从而提供含有烧结材料或由烧结材料组成的最终物体。

[0164] 最终物体可以是产品本身或产品部件。

[0165] 当需要烧结时,提供了处理不规则形状的附加方法。在相关工艺中,也使用本文定义的增材制造方法,打印具有与产品或部件互补形状的支撑组件。在放入炉中进行烧结之前,所述支撑组件通过装配成物体的互补形状,在烧结期间支撑物体。

[0166] 图1A是示出根据本实施例的一些实施例中的模制分层物体的制造方法的简化流程图。第一方框10表示打印第一模具以定义物体的一层,例如,通过根据物体的最终形状以配置的图案来分配如本文所述的模具材料制剂。如本文所述,可使用已知的增材制造技术来打印模具。方框12表示将铸造材料制剂(例如,如本文所述的多个相应实施例的任何实施例所述)倒入以填充在方框10中打印的模具。铸造材料随后可形成最终模制分层物体的第一层。

[0167] 在方框14中,然后在第一层和/或第一模制层上打印第二层模具。在某些情况下,第二层在至少一个维度上小于第一层,因此第二层模具沉积在第一层的铸件上。如下文将更详细地讨论的,铸造层可被硬化以支持打印,或第二层模具的打印,可等待直到第一层充分干燥、或硬化以支持第二层模具。

[0168] 在方框16中,将铸造材料制剂(例如,如本文所述的多个相应实施例的任何实施例)倒入第二层模具中以形成物体的第二层。如方框18所示,根据需要重复所述程序,以形成具有所需层数的模制分层物体。应当了解,不同层可具有不同厚度。可使用相同或不同的铸造材料制剂来形成不同的层。不同的铸造材料制剂可以通过例如本文所述的可烧结材料的类型和/或粒度和粒度分布、一种或多种粘结剂材料的类型和/或有机溶剂的类型和/或数量而彼此不同。

[0169] 浇铸后,铸造层的新表面可选择使用表面处理工具进行表面处理或抛光,如图20和22所示。

[0170] 可以使用任何标准模具打印材料来打印模具,材料的强度足以在铸造温度和其他铸造条件下托住铸造材料。任何标准3D打印技术,如熔融沉积成型(FDM)或喷墨打印(如3D喷墨打印),均可用于打印模具。

[0171] 在一些实施例中,模具材料的熔点温度低于铸造材料的熔点,因此一旦打印的物体准备好,就可以使用加热来清除模具。

[0172] 在一些实施例中,所述程序的升温趋势可能加热超过所需温度。因此,可以使用冷却程序,例如使用气流。

[0173] 铸造材料制剂的硬化可包括蒸发或激活反应,包括能量固化,例如热固化或UV固化等。可使用红外、微波或紫外辐射以及暖/热空气吹扫。

[0174] 然后,可加热通过增材制造方法获得的分层物体以熔化模具材料,或将其浸入溶剂中以溶解模具材料,然后可浸入溶剂中以淋溶出部分添加剂,并可加热至更高温度以去除粘结剂,还可进一步烧结以熔融粉末,甚至可经受例如HIP(热各向同性压力)等其他常见热处理。

[0175] 因此,本实施例可提供一种制造含有多种可烧结材料的模制物体的方法。

[0176] 在一些实施例中,模具和铸造材料被选择,使得铸造材料在模具材料中不互溶,反之亦然。在示例性实施例中,铸造材料制剂为如本文所述的水基制剂,且模具材料为如本文所述的疏水材料,例如蜡或其他长链碳氢化合物。

[0177] 在本文所述的任何实施例中的一些实施例中,本实施例的铸造材料制剂(糊料)具有流变特性,能够从一侧流动和填充模具,并且能够在模具界面表面正确地铺设到沉积的模具材料。

[0178] 模具设计方法可允许减少模具材料在料浆铸造材料上的负载。设计工艺的工程设计可确保沉积的模具材料的重量分配在尽可能大的区域上,以支撑结构。

[0179] 在多个实施例中,模具材料的粘度可高于铸造材料的粘度,以便在倒入铸造材料时模具保持完整。铸造材料可具有良好的润湿性,以正确填充模具。

[0180] 在多个实施例中,铸造材料制剂可在室温下具有低粘度和与模具材料的良好润湿能力。铸造材料制剂可在沉积后通过暴露于固化条件而硬化,如本文所述。

[0181] 使用如本文所述的分层物体的形成,在增材制造工艺中,产品可以以无机械或化学缺陷的强分层结合来构建。

[0182] 铸造或浇注可在高温下进行,使用严格控制的材料以提供必要的机械性能。浇注可使用由分配控制单元组成的液体分配系统。填充材料的数量可根据子模具参数(Sub Mold parameters)(如体积、溢出因子等)进行设置。然后,可通过机械方式(如刮刀或刀片)或根据其自身的自流平特性,搭配可选的振动工艺,对铸造材料进行整平。

[0183] 随后,可通过将组件暴露于较高温度,或使用化学溶解程序(例如使用酸)或通过浸入溶剂以溶解模具材料或其他工艺来移除子模具,即各层的模具。蜡基模具的适合温度范围为50至250℃。

[0184] 脱脂和烧结阶段可能涉及增加温度,以允许对铸造材料的活性部分进行脱脂和烧结,脱脂和烧结的通常温度范围为200℃至1800℃,具体取决于最终产品的确切材料和所需

机械性能。

[0185] 根据本实施例的提出的工艺,在高剪切力和受控温度下铸造糊料状的铸造材料。本实施例中的糊料状铸造材料可以高粘度、硬度铸造且可以为较低温度的铸造材料在前一层上沉积。

[0186] 干燥、脱脂和烧结可以在烘箱中进行,烘箱可以被集成在单个装置中,也可以单独提供。

[0187] 现在更详细地细想根据图1A的程序。

[0188] 所述程序可使用铸造材料制剂和模具材料制剂。例如,模具材料制剂可以在温度低于300℃凝固且具有明确熔点(sharp melting point)的任何材料,例如矿物蜡。模铸材料可通过任何受控的增材制造工具(如上文所述的FDM或喷墨技术)施用,因此从适合于此类工艺的材料中选择。

[0189] 现在参考图1B,所述方法包括如方框10所示的构建模具,其中3D打印可使用以下任一种:矿物蜡特征为熔化温度至少为60℃、UV/EB固化丙烯酸、甲基丙烯酸、热固化环氧树脂、聚氨酯等,以形成模具部件。优选地,模具材料是如本文所述的蜡。

[0190] 将托盘放置在定位,第一层模具子部件构建在所述托盘上。

[0191] 然后用铸造材料制剂(例如,如本文所述的糊料)填充模具12。铸造材料可在高剪切力下倒入或在多个实施例中被注入到模具中,以确保与模具壁紧密接触,从而确保模具的适当和完全填充。模具本身的机械强度可足以应付注射的力量。

[0192] 现在形成的(n-1)层为下一层(第n层)提供了基础。

[0193] 固化或硬化(步骤23)铸造材料浆料或糊料可被需要,以使所述层能够承受后续模具材料层的负载。在其他情况下,已经形成的层的粘度可能是足够的。铸造材料制剂的固化或硬化可通过使用不同的方法来实现,具体取决于制剂的成分。下文列出了多种示例性方法

[0194] 使铸造材料制剂经受一固化条件,在此条件下发生粘结剂的聚合和/或交联;

[0195] 使铸造材料制剂经受使至少一种组分固化的温度;和/或

[0196] 蒸发至少一部分的液体载体(例如,如本文所述的水溶液),从而硬化糊料制剂。

[0197] 然后,通过打印下一个模具层14来继续所述方法。

[0198] 第二模具层可以被打印在先前铸造糊料材料的表面上,也可以构建在来自先前层的模具材料上。

[0199] 下一阶段是填充第二模具层,填充方式与第一个模具层类似(步骤16)。固化步骤24也可根据需要提供。

[0200] 对于产品中所需的每一外加层,重复硬化、打印和填充阶段(步骤18)。

[0201] 以最终物体形状的硬化铸造材料糊料现在内嵌在多个子模具中。

[0202] 最终物体现在可以被稳定化(stabilized)(步骤25)。在停止剪切力的同时,浆料或糊料可能开始硬化,从而使铸造材料产生生坯强度(green strength)。生坯强度是指可赋予压实粉末的机械强度,以使粉末能够承受烧结前的机械操作,而不会损坏其细部和锐边。

[0203] 然后模具材料可以被移除(步骤26)。移除可能涉及将产品和模具加热至模具的熔点,使得模具材料液化并可被收集起来重新使用。或者,如本文所述,可通过溶解模具材料

的适当有机溶剂中的化学溶解来移除模具。

[0204] 在所有模具和子模具部件生产中,可提供一个储槽,用于收集熔化的模具材料(如矿物蜡),以供再次使用。

[0205] 一旦移除模具并获得本文中定义的坯体,然后移除糊料的可牺牲材料(例如,粘结剂材料)(步骤27),例如通过分解可牺牲材料,通过可控地加热至最佳温度。

[0206] 在移除可牺牲材料后,活性材料的粉末可熔融成固体形式(例如,烧结)。可进行热处理(方框27),如烧结,以获得产品所需的最终性能。如上所述,可使用400℃至1800℃之间的示例性温度,尤其是超过500℃的温度。

[0207] 上述方法的一种变体是在制造过程中施加真空以促进部件的硬化。

[0208] 物质的沸腾温度是压力的函数。例如,在1巴(1大气压)的压力下,水的沸腾温度约为100℃。在海拔4500米的山顶上,由于较低的大气压力,水的沸腾温度仅为85℃。例如,参见图5。

[0209] 在低的近乎真空压力的20毫巴下,水的沸点约为25℃,在10毫巴时,沸点约为7℃,而在1毫巴的更低压力下,真空不仅提供更低的沸点,而且还可抽出留在糊料和模具中的液体。因此,真空对糊料硬化的影响不仅仅是实际的干燥,还包括去除截留的液体。

[0210] 基于上述内容,本发明的一个实施例涉及首先形成一层,例如通过打印模具,然后用糊料填充模具。然后,可在45℃下(例如30秒)用热空气加热构建的部件层。

[0211] 加热后,用真空罩覆盖所述层,所述真空罩在所述层周围形成真空密封。只要当其已经被制造,密封件通常可以围绕部件的其余部分延伸。然后泵送罩内的容积(volume)以提供适当的真空度,例如在约1毫巴的压力水平下,然后将低压保持预定的时间量,例如30秒。

[0212] 最后,将容积通气至大气压力。

[0213] 第一(加热)阶段可激发(excite)部件表面,以增加液体分子(通常为水或各种溶剂)的能量。

[0214] 在多个实施例中,可在真空后的使用多个循环的加热。在进一步的实施例中,释放真空的通气可使用加热空气进行。

[0215] 一种用于实施上述硬化模具壁内糊料的方法的可能装置,可包括密封罩,所述密封罩打开至第一位置,以允许在模具内施用糊料,然后关闭以在模具和施用在模具内的糊料的周围提供气密密封。然后,真空源从密封罩的关闭位置排出空气,以对糊料施加真空。真空将水或其他液体从糊料中去除,从而使糊料变硬。

[0216] 图2是显示了制造模制分层物体的方法的简化流程图。使用糊料形成第一层(方框200)。如下文将解释的,在多个实施例中,可以打印模具,所述模具包围将被糊料填充的区域,并且糊料在打印的模具内散布以形成所述层。可以使用其他方法以从糊料形成一个层。

[0217] 如方框202所示,存在加热所述层的可选阶段。例如,可以将热空气吹到新形成的层上。加热是可选的,因为使用真空来硬化即使在事先没有加热糊料的情况下也能作业。然而,使用加热可以提高蒸发率和效率。模具通常由低熔点材料制成,替代地由易溶解材料制成,以便在打印后容易移除。因此,加热可能被限制在低于模具熔化温度的温度范围内,例如保持在低于熔化温度20℃的温度。因此,例如,如果模具熔化温度为80℃,则加热可限制在60℃。如果使用暖空气进行加热,则暖空气至少略低于模具材料的熔化温度。

[0218] 随后,可将新形成的层密封到气密室中,例如通过关闭正在被形成的部件或产品的暴露结构上的真空罩(方框204)。

[0219] 然后,可将真空施加到所述层上在预设的时间量下,以使糊料硬化。真空状态必须足以使糊料中的液体在当前温度下沸腾。

[0220] 图5显示了基于对数比例的水的相图,对于低压(如10毫巴),水的沸点温度为6.8℃。在1毫巴的更低压力下,沸点可能不再是唯一有关联的机制,低压实际上可能从糊料中牵引残余蒸汽。真空可以保持一个选择为有效的预设延迟,例如30秒(如根据方框208)。本文还指出,糊料可能含有除水以外的溶剂,这些溶剂可能具有自己的相图。

[0221] 真空可被释放并移除真空罩(如根据方框210)。

[0222] 所述方法可以通过在前一层上打印连续的附加层来继续212。根据本实施例,对于每一层,模具用铸造材料糊料制剂打印并填充。所述层是密封的。真空被施加,保持所需时间然后释放,最终可形成模制分层产品或部件。

[0223] 如图中的方框20所示,可对当前正在形成的层进行平滑化。在硬化前,可用抹刀、刀具或类似工具在表面上进行平滑化。替代地,或者另外地,可以在硬化后进行平滑化,例如通过使用刨削工艺去除任何不需要的突出物。作为另一种替代,可在硬化前和硬化后进行平滑化。在任何一种情况下,都可以提供一个平滑的表面作为为下一层打印模具的基础。这是为了确保下一层是在前一层的经表面加工的表面上来生产。

[0224] 现在参考图3,其示出了图2中所示的实施例的变体。与图2中相同的部件被赋予相同的附图标记,并且除了为了理解本变体的需要之外,不再讨论这些部件。如图3所示,对各别的层重复密封204、通过减压206施加真空、保持一预设时间208并释放真空,以便可对各别的层施加两次、三次或更多次真空。

[0225] 加热202也可施加两次、三次或更多次。在一个实施例中,真空罩在整个循环中保持在所述层上。首先加热所述层,然后应用真空罩。真空被施加并保持必要的时间,然后通过让热空气进入真空罩来释放。然后通过抽取真空罩中的热空气重新施加真空。

[0226] 硬化后,可对每层进行刨削。

[0227] 在一个实施例中,在一个循环后测试所述层的硬度。如果硬度低于预定水平,则进行进一步循环。

[0228] 更详细地说,在打印模具后,施用糊料制剂并用刮刀填充模具,糊料是湿的。在下一个程序中,空气干燥程序中,糊料中的部分液体被去除,但是,所述层不够硬,无法在刨削过程中继续存在。

[0229] 真空阶段干燥并去除构建期间物体中吸收的大部分液体。

[0230] 在应用真空工艺后,所述层可能足够硬,足以承受切割(刨削)工艺,并且硬度和强度之间存在相关性-对于部件而言,硬的层意味着强大的生胚(green)强度。下文将更详细地讨论生坯强度。

[0231] 测量硬度有几种方法和标度,工程和冶金领域常用的方法是压痕硬度测量(Indentation hardness measures)。常见的压痕硬度标度包括洛氏硬度(Rockwell)、维氏硬度(Vickers)、肖氏硬度(Shore)和布氏硬度(Brinell)和其他,在一个实施例中,肖氏A硬度测试使用硬度计进行。达到或高于90肖氏硬度水平的层可有效刨平。硬度低于90肖氏A的层可能在刨削程序中受损。因此,在一个实施例中,如果真空和热的一个循环没有使所述层

硬化至90肖氏A硬度,则重复所述循环。如果达到要求的硬度,则不使用进一步的循环。

[0232] 在另一个实施例中,一旦所述层形成后真空罩可立即初步设置在所述层上,并且初步加热也可通过将热空气引入罩中来执行。在一些实施例中,随后的真空可涉及在适当低压下加热的空气。其他加热方法包括使用红外线辐射。真空期间可进行辐射加热。

[0233] 需要注意的是,物体的多个连续层可以由相同的材料制成,从而促进层的熔融。替代地,可以在不同的层中使用不同的铸造材料制剂,例如,当最终产品在不同的位置需要不同的机械性能时。

[0234] 现在参考图4,其是示出根据本实施例中的模制分层物体的制造方法的简化流程图。第一方框310表示打印第一模具以定义物体的一层。可使用已知的增材制造技术(例如,3D喷墨打印)打印模具。方框312表示铺展铸造材料制剂(根据本实施例)以填充方框310中打印的模具。刮刀可将铸造材料制剂铺展在模具上。

[0235] 然后,糊料形式的铸造材料制剂可形成最终模制分层物体的第一层,但目前是软的,含有一数量的液体(如本文所述的水溶液),并且程序如图2或3所示可用于硬化所述层-方框313。

[0236] 在方框314中,然后在第一层和/或第一模制层上打印第二层模具。在某些情况下,第二层在至少一个维度上小于第一层,第二层模具沉积在第一层的铸造材料部分上。如下文将更详细讨论的,铸造材料层现已硬化,以支撑第二层模具的打印。

[0237] 在方框316中,将更多铸造材料制剂倒入第二层模具中以形成物体的第二层。如方框317中所示,图2或3的硬化程序被执行。如方框318所示,添加更多层以形成具有所需层数的模制分层产品或部件。

[0238] 浇注后及可选的在硬化前或硬化后或两者,铸造材料层的新表面可选地使用表面处理工具进行平滑化、表面处理,刨削或抛光,如步骤320、321、322和323所示。

[0239] 如本文所述,可使用强度足以托住铸造材料的任何标准模具材料打印模具。在多个实施例中,所述层可以被铸造,并且在这种情况下,可能需要模具在铸造温度和其他铸造条件下托住铸造材料。

[0240] 任何标准3D打印技术,如熔融沉积成型(FDM)或3D喷墨打印,均可用于打印模具。

[0241] 在多个实施例中,模具打印材料具有熔点温度低于铸造材料或其他填充材料的熔点,因此一旦产品准备好,可以使用加热来清除模具。或者,可以通过在合适的溶剂中溶解来移除模具。

[0242] 在一些实施例中,然后,最终物体可被加热到熔化模具材料,或将其浸入溶剂中以溶解模具材料,然后可浸入溶剂中以淋溶出部分添加剂,和/或可被加热至更高温度以去除粘结剂,还可进一步被烧结以熔融粉末,甚至可经受例如HIP(热各向同性压力)等其他常见热处理。因此,本实施例可提供制造模制的陶瓷或金属或化合物产品的方法。

[0243] 在一些实施例中,模具材料可具有粘度高于铸造材料制剂的粘度,以便在铺展铸造材料制剂时模具保持完整。铸造材料制剂可具有良好的润湿性,以填充模具。

[0244] 将铸造(case)材料制剂(例如,通过铺展和/或浇注)分配到模具层中可在升高的温度下执行,并对材料的严格控制以提供必要的机械性能。浇注可使用由分配控制单元组成的液体分配系统。铸造材料制剂的数量可根据提供的子模具参数(如体积、溢出因子等)进行设置。然后,铸造材料制剂可通过机械方式(如上文所述的刮刀或刀具)或在其自身的

自流平特性下通过可选的振动程序进行整平。

[0245] 随后,可通过将组件暴露于较高温度,或使用化学溶解程序(例如使用酸)或通过浸入溶剂以溶解模具材料或其他工艺来移除子模具,即各层的模具。蜡基模具的情况下的合适温度可能在100-200℃之间。

[0246] 脱脂和烧结阶段可能涉及增加温度,以允许对铸造材料的活性部分进行脱脂和烧结,脱脂和烧结的通常温度范围为200℃至1800℃,具体取决于最终产品的确切材料和所需机械性能。

[0247] 根据本实施例提出的工艺,在高剪切力和受控温度下分配铸造材料糊料制剂。本实施例中的糊料状铸造材料可沉积在前一层的硬化铸造材料上。

[0248] 当两个连续层由相同的材料组成时,它们可能具有相同的特性。干燥和烧结可以在烘箱中进行,烘箱可以被集成在单个装置中,也可以单独提供。

[0249] 现在更详细地细想图4的程序。

[0250] 糊料铸造材料制剂可在高于凝固温度且低于模具材料熔点的温度下干燥和硬化。为确保第一层铸造材料的稳定性,铸造材料制剂设计为具有流变特性,使得静止不流动的材料硬化,并在需要时,包括适当的剪切稀化性和触变性,使得粘度可以变化也可以不变化。

[0251] 现在参考图4,所述方法包括如方框310所示的构建模具,其中3D打印可使用矿物蜡具有熔点为至少120℃以形成模具部件。

[0252] 然后用根据本实施例的铸造材料制剂填充模具312。铸造材料制剂可在高剪切力下倒入或在多个实施例中被注入到模具中,以确保与模具壁紧密接触,从而确保模具的适当和完全填充。模具本身的机械强度可足以应付注射的力量。

[0253] 现在形成的(n-1)层为下一层(第n层)提供了基础。

[0254] 如图2和3所示硬化糊料可使所述层能够承受模具材料的后续层的负载。

[0255] 然后,通过打印下一个模具层314来继续所述方法。

[0256] 第二模具层可以被打印在前一层的表面上,甚至可以构建在前一层的模具材料上。

[0257] 下一阶段是填充第二模具层,填充方式与第一个模具层类似(步骤316)。也可为第二层单独提供硬化317。

[0258] 对于物体中所需的每一外加层,重复打印、填充、可选地加热和硬化的阶段(步骤318)。

[0259] 最终物体形状中的硬化铸造材料现在内嵌在子模具中,即用于每层制造的模具。

[0260] 一旦制造了所有层,最终物体可选择地被稳定化。在停止剪切力的同时,铸造材料制剂可能开始硬化,从而使铸造材料产生生坯强度。

[0261] 然后模具材料可以被移除。移除可能涉及将产品和模具加热至模具的熔点,使得模具材料液化并可被收集起来重新使用。替代地,及优选地,可通过如本文所述的化学溶解来去除模具。

[0262] 一般来说,图2和3的硬化程序已从铸造材料中去除液体载体(水溶液)。其他材料(如粘结材料)现在可以通过可控地加热至理想温度来去除。模具已经移除,使得加热不再受模具熔点的限制。

[0263] 在移除可牺牲材料后,粉末可被熔融成固体形式。可以应用例如烧结的热处理来获得产品所需的最终性能。可使用本文所述的示例性温度。

[0264] PCT专利申请案公开第WO2018/203331号中描述了可有利地利用本实施例的制剂的示例性模铸工艺,其通过引用并入本文,如同在本文中完全阐述一样。

[0265] 美国临时专利申请案第62/724120号中描述了可有利地利用本实施例的制剂的示例性模铸工艺,其通过引用并入本文,如同在本文完全阐述一样。

[0266] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种产品,通过如本文所述的多个相应实施例的任何实施例或其任何组合的方法来获得。

[0267] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种三维模铸物体,通过如本文所述的多个相应实施例的任何实施例或其任何组合的模铸工艺来获得。

[0268] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了在移除模具材料后,一种生胚可通过如本文所述的多个相应实施例的任何实施例及其任何组合来获得。

[0269] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了在移除模具材料、(多种)粘结剂材料和任何其他添加剂后,一种棕色体可通过如本文所述的多个相应实施例的任何实施例或其任何组合的铸模工艺来获得。

[0270] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种三维模铸物体,通过如本文所述的多个相应实施例的任何实施例或其任何组合的模铸工艺来获得。

[0271] 根据本发明的一些实施例的一个方面,提供了一种制造的物品或其一部件,其包括如本文所述的产品(例如,使用如本文所述的可烧结糊料制剂获得的产品,可选地使用如本文所述的方法制备)。

[0272] 示例性制造的物品或其部件包括但不限于:大型物品,如汽车、卡车、铁路车辆、机身、飞机发动机、船舶、帆船桅杆、路灯杆、铁路轨道、油井套管、水力涡轮机、核反应堆控制棒、窗户、门、镜子、天文仪器等。小型物品,如汽车发动机、齿轮、紧固件、手表、炊具、食品容器、自行车部件、包装材料、消费电子产品外壳、电子电器的散热器、高亮度发光二极管(LED)灯具的基板、五金工具和许多其他金属物品。

[0273] 预计在本申请的专利期限内,将开发许多相关的模制、3D打印和铸造技术,相应条件的范围将旨在包括所有先验的此类新技术。

[0274] 预计在本申请的专利期限内,将开发许多相关的模具材料、可烧结材料、粘结剂和本实施例中可用的任何其他材料,并且相应术语的范围旨在先验地包括所有此类新技术。

[0275] 如本文所用,术语“约”是指±10%或±5%。

[0276] 术语“包括(comprises、comprising、includes、including)”,“具有(having)”及其共轭词意味着包括但不限于。

[0277] 术语“由...组成(consisting of)”是指“包括并限于”。

[0278] 所述术语“基本上由...组成(consisting essentially of)”意味着组合物、方法或结构可包括附加成分、步骤和/或部分,但前提是所述附加成分、步骤和/或部分不会实质性改变所要求保护的组合物、方法或结构的基本和新颖特征。

[0279] 如本文所用,除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一(a、an)”和“所述(the)”包括复数引用。例如,术语“化合物”或“至少一种化合物”可包括多种化合物,包括其混合物。

[0280] 贯穿本申请中,本发明的各种实施例可以范围格式呈现。应当理解,范围格式的描述仅仅是为了方便和简洁,不应当被解释为对本发明范围的不灵活限制。因此,应当认为范围的描述已经具体地公开了所有可能的子范围以及所述范围内的各个数值。例如,从1到6的范围的描述应被视为具有具体公开的子范围,例如从1到3、从1到4、从1到5、从2到4、从2到6、从3到6等,以及所述范围内的单个数字,例如,1、2、3、4、5和6。这适用于任何幅度的范围。

[0281] 每当在本文表示数字范围时,其意指包括表示范围内的任何引用数字(分数或整数)。短语“在第一指示数字和第二指示数字之间的范围(ranging/ranges between)”与“从在第一指示数字“至”第二指示数字之间的范围”在本文可互换地使用并且意指包括第一指示数字和第二指示数字以及其之间的全部分数和整数数值。

[0282] 如本文所用,术语“方法”是指用于完成给定任务的方式、手段、技术和程序,包括但不限于由化学、药理学、生物学、生物化学和医学领域的从业者的已知或易于从已知方式、手段、技术和程序开发的那些方式、手段、技术和程序。

[0283] 应当理解,为清楚起见,在分离的多个实施例的上下文中描述的本发明的某些特征也可以组合在单个实施例中提供。相反地,为简洁起见,在单个实施例的上下文中描述的本发明的各种特征也可以分离地或以任何合适的子组合中提供,或在本发明的任何其他描述的实施例中提供。在各种实施例的上下文中描述的某些特征不应被视为这些实施例的基本特征,除非没有这些元件,所述实施例将无法作业。

[0284] 如上文所述的本发明的各种实施例和方面和如下文的权利要求书部分所要求的将在以下示例中找到实验支持。

[0285] 实施例

[0286] 现在参考以下示例,其与上文描述一起以非限制性方式示出本发明的一些实施例。

[0287] 示例1

[0288] 示例性制剂

[0289] 根据本实施例,用于构成的示例性制剂的材料(含有不锈钢粉末作为可烧结材料)在下表1中给出。

[0290] 表1

[0291]

组分	%wt（重量百分比）
可烧结材料的粉末	88-92
粘结剂（总量）	1-2
水溶剂（总量）	8-9
消泡剂	0.1-1
分散剂	0.001-0.01
水溶性有机溶剂	水溶剂的总量的 20-40%
pH 调节剂	0.005-0.015

[0292]

[0293] 可烧结材料的粉末可包括一种或多种金属、陶瓷和/或玻璃的粉末。在一些实施例中，可烧结材料可在至少500℃或至少800℃或至少1000℃的温度下烧结，以确保烧结前粘结剂的完全热化。

[0294] 所谓“烧结”是指使粉末形成凝聚体(coherent mass)而不熔化。

[0295] 示例性的可烧结玻璃材料包括但不限于钠钙石英玻璃、钠硼硅酸盐玻璃、熔融石英和铝硅酸盐玻璃。

[0296] 示例性的可烧结陶瓷材料包括但不限于金属氧化物，例如二氧化钛、二氧化硅、氧化锆和氧化铝。

[0297] 示例性的可烧结金属材料包括但不限于金、铂、铜、银、锌、铝、锑、钡、铍、铋、硼、镉、钙、铈、铯、铬、钴、铒、铕、钆、镓、锗、铪、钬、铁、镧、铅、镥、锂、镁、锰、钼、钕、镍、铌、锇、钯、钾、镨、铼、铑、铷、钌、钐、钪、硅、钠、锶、钽、碲、铽、锡、钛、钨、钒、钇、镱和锆，包括含有两种或两种以上金属组合的合金，例如黄铜、钢(例如不锈钢)和青铜。

[0298] 在示例性实施例中，可烧结材料为不锈钢粉末或包括不锈钢粉末。

[0299] 如在本文所述的一些实施例中，粉末的平均粒径不超过本文所述增材制造程序期间形成的层的厚度的50％。在示例性实施例中，平均粒径范围为1至约100微米，或1至约50微米，或1至约20微米，例如5至15或5至10微米，包括其之间的任何中间值和子范围。

[0300] 在本文所述的一些实施例中，粉末的特征在于高粒度分布(particles size distribution，PSD)，例如，高于通常用于粘结剂喷射或激光束或电子束增材制造工艺的粒度分布。例如d(50)：10微米，截止值：45微米。在不受任何特定理论约束的情况下，假设高PSD在打印物体中提供更高的振实密度(tapped density)和更致密的粒子封装。

[0301] “粘结剂”是指可固化材料，当暴露于热量或其他固化能量或固化条件(例如，pH变化)时，可被固化(硬化)。粘结剂通常包括可聚合材料或聚合物材料，其在暴露于固化条件(例如，固化能，例如热)时可经历进一步聚合(例如，链延伸)和/或交联，从而提供硬化的材料。

[0302] 在本发明的一些实施例中,粘结剂是当暴露于固化条件时经历交联的聚合物材料。

[0303] 在这些实施例中的一些实施例中,粘结剂经历自交联。

[0304] 根据本实施例,粘结剂被选择以呈现一个或多个、优选地两个或更多个,及优选地全部的以下性质:

[0305] 在经受减压下,低体积收缩率(例如,低于1%);

[0306] 成膜倾向低,例如,成膜温度(TMF)高于当铸造材料硬化时使用的温度(例如,在真空下)5℃或10℃或高于当铸造材料硬化时使用的温度(例如,在真空下);

[0307] 玻璃化转变温度(Tg)为至少30℃或至少40℃;

[0308] 在热化性温度低于可烧结材料的烧结温度的温度,例如,低于1000℃、优选地低于600℃、或低于500℃、但高于模具材料的熔化温度;及

[0309] 低粘度(例如,至少在高剪切速率下的溶液状行为),例如,在高剪切速率下,粘度低于10000厘泊,以及可选地在低剪切速率下较高的粘度(例如,在环境温度下的剪切稀化行为)。在一些实施例中,粘结剂包括两种或两种以上不同的材料,每种材料为制剂提供一种或多种上述性质。例如,一种粘结剂材料可特征为具有高Tg、一种粘结剂材料可特征为具有低粘度、一种粘结剂材料可特征为具有高TMF等,使得所选择的多种粘结剂材料的组合及其相对数量提供本文中所定义的粘结剂的所需特性。

[0310] 在示例性实施例中,粘结剂包括两种粘结剂材料,在本文中也称为“粘结剂A”和“粘结剂B”。在这些实施例中的一些实施例中,粘结剂A特征在于为牛顿流体,并且具有高于30℃或高于40℃的Tg。

[0311] 在这些实施例中的一些实施例中,粘结剂B特征在于剪切稀化行为,并且还起到流变改性剂的作用。

[0312] 在本文所述的一些实施例中,粘结剂A和/或B被选择以赋予多种铸造材料特性,例如刚度、均匀性、在硬化步骤和后续步骤(如果执行)期间抵抗破裂形成、抵抗用于移除模具材料的溶剂。

[0313] 在示例性实施例中,粘结剂材料的重量比范围为1:3至3:1(粘结剂A:粘结剂B),包括其之间的任何中间值和子范围。

[0314] 在本文所述的任何实施例中的一些实施例中,一种或多种粘结剂材料是,或每种粘结材料独立地是(甲基)丙烯酸聚合物,例如,自交联聚-(甲基)丙烯酸聚合物或苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0315] 在本文所述的任何实施例中的一些实施例中,一种或多种粘结剂材料作为乳液预分散在水溶液中。在这些实施例中的一些实施例中,乳液包括40-60%的重量的聚合物粘结剂材料。

[0316] 适合用于用作粘结剂A的示例性材料包括但不限于以以下商标名市售的乳液:Joncryl®8224、Joncryl®2178-E、Joncryl®537-E、Joncryl®8211、Joncryl®617、Joncryl®652、Joncryl®646、Joncryl®142E、Joncryl®1685、Alberdingk®AC 2523。

[0317] 可用作粘结剂A的示例性材料是包括以以下商标名Joncryl®8224市售的乳液。适合用作粘结剂B的示例性材料包括但不限于以以下商标名市售的乳液:Joncryl®661、

Rheovis AS 1125、Rheovis AS 1130、Rheovis HS 1303 EB、Rheovis PU 1291、Carbomer 940;及羧甲基纤维素(CMC)。

[0318] 可用作粘结剂B的示例性材料为Joncryl®661。

[0319] 适于用作分散剂(dispersant、dispersing agent)的示例性材料包括乳化剂,但不限于,十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、硬脂酸和柠檬酸,以及以以下商标名市售的材料:Dispex Ultra PX 4483、Dispex Ultra PX 4484、Dispex Ultra PX 4275、Dsipex Ultra PX 4575、DISPERBYK 180、DISPERBYK 192和DISPERBYK 2060。

[0320] 一种示例性分散剂是十二烷基苯磺酸钠。

[0321] 在示例性实施例中,分散剂溶液或分散剂的分散在水性载体(例如水)中被使用。在示例性实施方案中,将含有5%(按重量计)十二烷基苯磺酸钠和95%(按重量计)的水的溶液用作分散剂。

[0322] 适用于作为消泡剂的示例性材料包括也可作为增塑剂及向制剂提供所需的表面张力的材料,例如但不限于BYK系列的材料,例如以商标名:BYK 024、FoamStar SI 2210、FoamStar ST 2438、FoamStar SI 2240、Byk 093、Byk 025、Byk 1640、Byk 3455、Byk 1680、Foamex 810销售的材料。

[0323] 适合作为pH调节剂的示例性材料包括向制剂施加pH值的材料,在所述pH值下的可烧结材料具有化学稳定性(例如,不经历氧化)和/或粘结剂具有化学稳定性(例如,不经历交联和/或进一步聚合)。

[0324] 在本文所述的一些实施例的任何实施例中,水溶性有机溶剂的特征在于蒸发速率为0.3至0.9,或0.3至0.8,或0.3至0.7,如本文所定义。

[0325] 在不受任何特定理论约束的情况下,假设这样相对较低的蒸发率允许在如本文所述的模铸增材制造工艺中使用所述制剂,使得在分配制剂时溶剂不会蒸发,然而,在分配所述制剂并使其经受(例如,如本文所述,在加热和/或减压下)硬化时溶剂会快速蒸发。

[0326] 在本文所述的一些实施例的任何实施例中,水溶性有机溶剂不与粘结剂和/或模具材料发生化学反应。在一些实施例中,有机溶剂不溶解模具材料。

[0327] 示例性溶剂为丙二醇单甲醚(PM),CAS号为107-98-2(蒸发率:0.62)。其他示例性的合适溶剂包括但不限于丙二醇丙基醚(PnP)、二丙二醇单甲醚(DPM)、丙二醇甲醚醋酸盐(PMA)和二丙酮醇及其任何混合物。

[0328] 需要注意的是,除了具有本文所述的蒸发速率的有机溶剂之外,只要水溶液的总蒸发速率不超过0.8、0.9或1,特征为较高蒸发速率的水溶性溶剂也可包括在水溶剂中。

[0329] 在本文中,短语“水溶液”和“水性载体”被交替使用。

[0330] 根据本发明的一些实施例的示例性制剂包括:

[0331] 作为可烧结材料的粉末:不锈钢316L粉末,特征为平均粒径为8-10微米,例如d50:9微米,从华瑞(中国)公司获得。

[0332] 作为粘结剂A-Joncryl®8224-一种在水中含有45%(按重量计)丙烯酸聚合物的乳液。

[0333] 作为粘结剂B-Joncryl®661-一种乳液,含有约22-23%(按重量计)的丙烯酸聚合物、约53-54%(按重量计)的水、约20-21%(按重量计)的PM溶剂。

[0334] 作为分散剂-水中5％(按重量计)的十二烷基苯磺酸钠。

[0335] 作为消泡剂-BYK 024。作为水溶性有机溶剂-丙二醇单甲醚(PM)CAS号:107-98-2

[0336] 作为pH调节剂-单乙醇胺。

[0337] 作为水-反渗透去离子水。

[0338] 本实施例的制剂通过在室温下混合如本文所述的组分来制备,优选地但非强制性。

[0339] 在示例性程序中,粘结剂B、水和pH调节剂在封闭容器中(可选地在振动磨机中)混合15分钟。随后添加消泡剂,并将所得的混合物再振动5分钟。然后添加有机溶剂,将所得的混合物再振动5分钟,然后添加分散剂并进行进一步混合。然后添加粘结剂A,并进一步混合混合物。在此阶段,添加可烧结材料的粉末,并将所得混合物混合数小时(例如4小时)。所有阶段均在室温下进行。

[0340] 下表2给出了根据本实施例的一些实施例可用于形成铸造材料的制剂的化学组成。可使用下文所述的程序制备制剂。

[0341] 表2

[0342]

组分	%wt（重量百分比）
可烧结材料的粉末	88-92
在水溶液中粘结剂 A 的分散体	2.5-3.5
在水溶液中粘结剂 B 的分散体	1.5-2.5
水	2-3
消泡剂	0.1-1
水溶液中的分散剂	0.05-1.5
水溶性有机溶剂	1-3
pH 调节剂	约 0.01

[0343] 下面表3给出了根据本实施例中的一些实施例用于组成100克示例性制剂的化学成分。

[0344] 表3

[0345]

组分	[克]
316L 不锈钢粉末（如本文所述）	88-92
Joncryl®8224（分散的粘结剂 A）	1.0-1.1
Joncryl®661（分散的粘结剂 B）	3-4
水	约 3
Byk-024（消泡剂）	0.2-0.3
十二烷基苯磺酸钠（分散在水溶液中？？）	0.1-0.2
丙二醇单甲醚作为水溶性有机溶剂	1-2

[0346]

单乙醇胺作为 pH 调节剂	0.01-0.1

[0347] 本文所述制剂的特点是,当在Brookfield R/S流变仪上测量时,粘度约为10000-50000厘泊(例如,约30000厘泊),旋转中心轴P25(Spindle)在21℃温度下以20RPM的速度测量。

[0348] 示例2

[0349] 如上文表2和表3所示,根据本实施例的示例性制剂用于本文所述的模铸3D打印方法中,同时如本文所述在减压下干燥制剂。作为模具材料制剂是使用矿物蜡,例如Fisher-Tropsch聚烯碳氢化合物蜡及微粉蜡以及一些氧化蜡的混合物。

[0350] 一旦模铸工艺完成,通过在升高的温度(例如50-70℃)下将获得的打印物体与脂肪族有机溶剂(例如庚烷)相接触来去除模具材料(例如,本文所述的碳氢化合物蜡),从而提供由铸造材料制成的生胚。

[0351] 下表4呈现了获得的生胚中铸造材料的化学成分。

[0352] 表4

[0353]

组分	%WT(%重量百分比)
可烧结材料粉末（如316L的可烧结材料粉末）	97-99（例如，98）
粘结剂（例如，如下文所述；总量）	1-2（例如，1.4）
溶剂（例如，水中30%的PG）	无
消泡剂	0.1-0.5(例如，0.2-0.3）
分散剂（例如，如下文所述）	0.001-0.01(例如，0.007-0.007）
pH调节剂	0.1-0.5(例如，0.2-0.3）

[0354] 然后对获得的生胚进行以下后处理：

[0355] 将获得的生坯进行脱脂(去除粘结剂材料(s0)，从而提供“棕色体”。例如，在250-650℃，2-10托下，通过加热进行脱脂。

[0356] 然后，在1000至1400℃的温度范围内，在2-10托下对棕色体进行烧结。

[0357] 图6A-H展示使用SEM显微镜拍摄的SEM图像(制造商:FEI型(FEI model):Inspect，使用已安装带有INCA编程的牛津EDS(Oxford EDS)分析仪，以两倍放大率的示例性糊料配方的SEM图像(图6A和6B)，使用示例性糊料配方在铸模材料中获得的生胚的SEM图像(图6C)，脱脂下获得的相应棕色体的SEM图像(图6D)，以及由其制成的部分烧结物体的SEM图像(图6E-H)。

[0358] 图7展示了使用本文所述的示例性配方制备的狗骨形状的照片。上部照片为经过拉伸强度试验的生胚，下部照片是最终烧结产品。

[0359] 根据ISO 6892-1:2016，使用Instrone 3369仪器测量，最终烧结产品的拉伸强度为512MPa，伸长率为66％。

[0360] 尽管已经结合本发明的具体实施例描述了本发明，但是不言而喻，对于本领域技术人员来说，许多替代方案、修改和变化将是显而易见的。因此，其旨在包括落入所附权利要求书的精神和广泛范围内的所有此类替代、修改和变化。

[0361] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请均以引用的方式整体并入本文，其程度与每个单独的出版物、专利或专利申请被具体地和单独地表示以引用方式并入的程度相同。此外，本申请中引用或标识的任何引用不得解释为承认此类引用可作为本发明的现有技术使用。对于使用章节标题的范围，不应将其解释为必要的限制。

[0362] 此外，本申请的任何优先权文件全部通过引用并入本文。

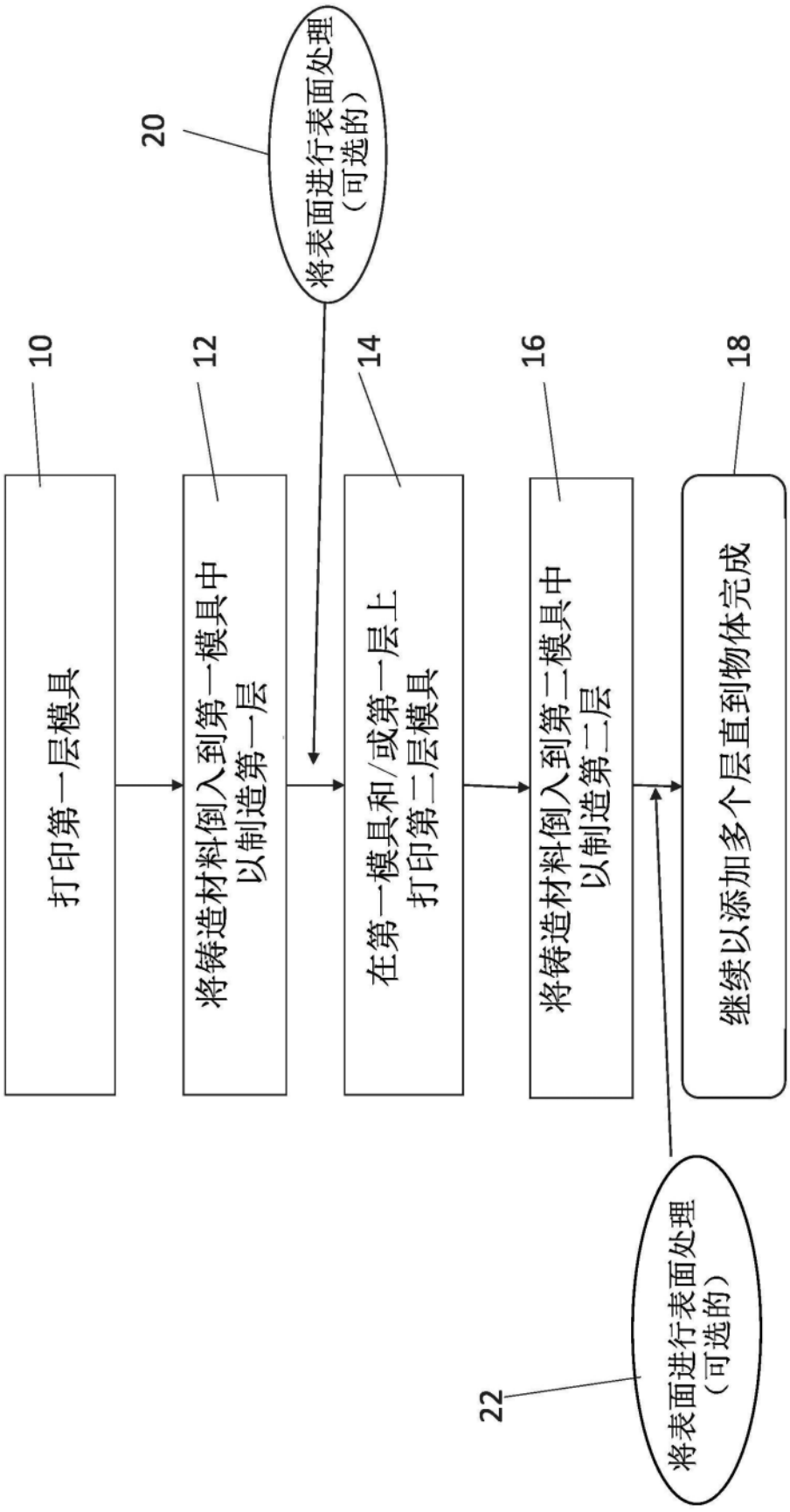

打印第一层模具
10
将铸造材料倒入到第一模具中
以制造第一层
12
将表面进行表面处理
（可选的）
20
在第一模具和/或第一层上
打印第二层模具
14
将铸造材料倒入到第二模具中
以制造第二层
16
继续以添加多个层直到物体完成
18
将表面进行表面处理
（可选的）
22

图1A

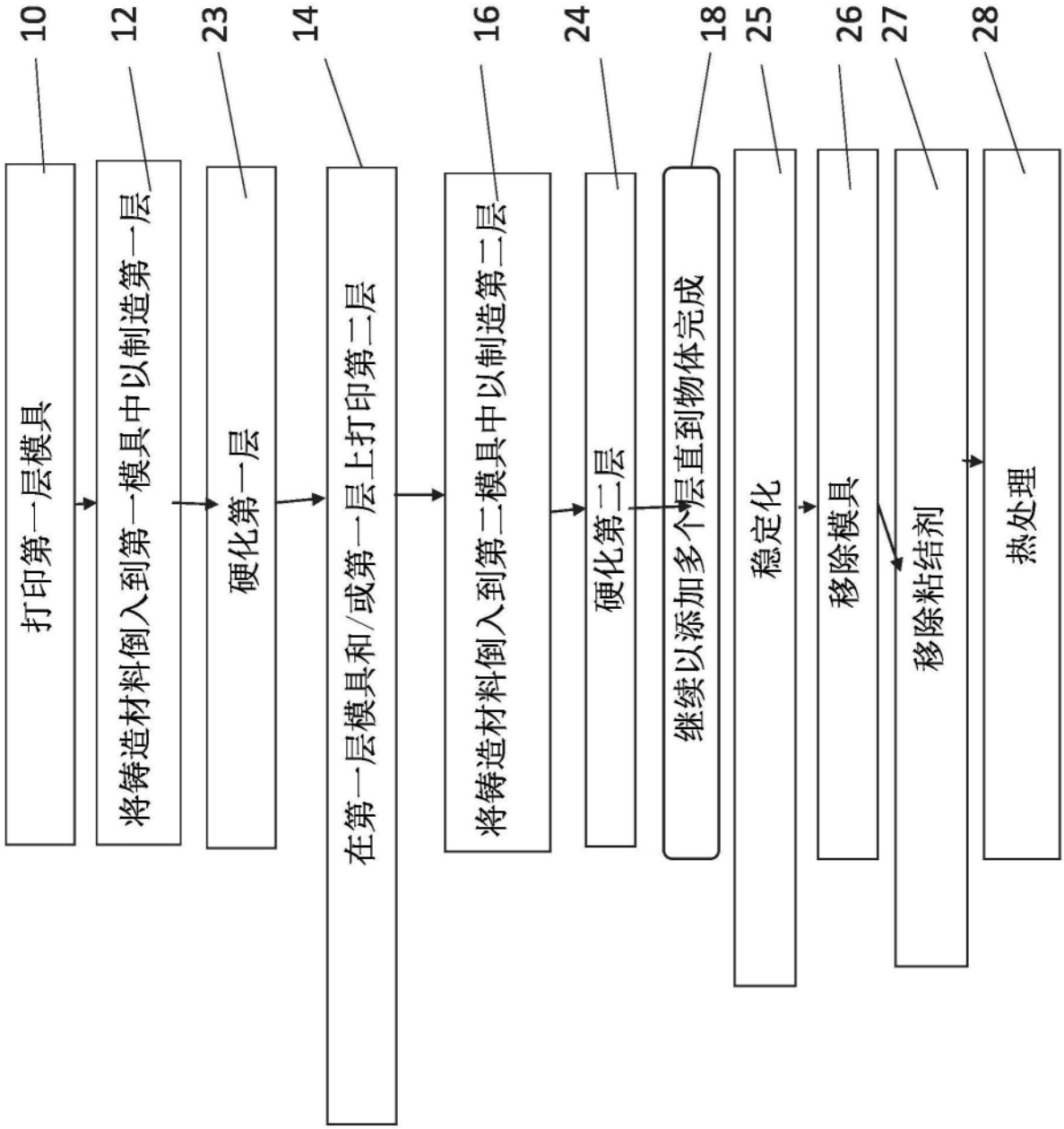

10
打印第一层模具
12
将铸造材料倒入到第一模具中以制造第一层
23
硬化第一层
14
在第一层模具和/或第一层上打印第二层
16
将铸造材料倒入到第二模具中以制造第二层
24
硬化第二层
18
继续以添加多个层直到物体完成
25
稳定化
26
移除模具
27
移除粘结剂
28
热处理

图1B

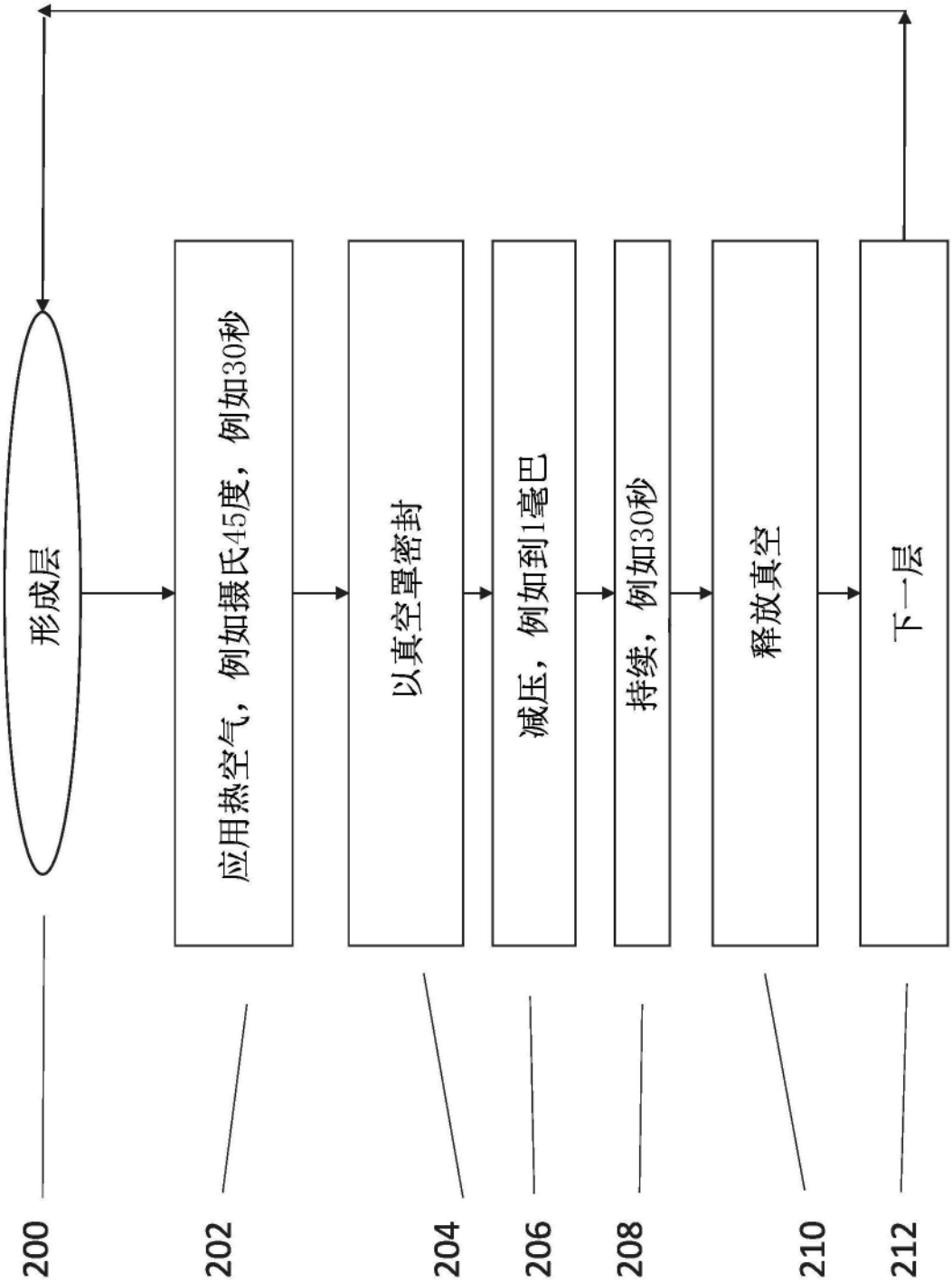

形成层
应用热空气，例如摄氏45度，例如30秒
以真空罩密封
减压，例如到1毫巴
持续，例如30秒
释放真空
下一层
200
202
204
206
208
210
212

图2

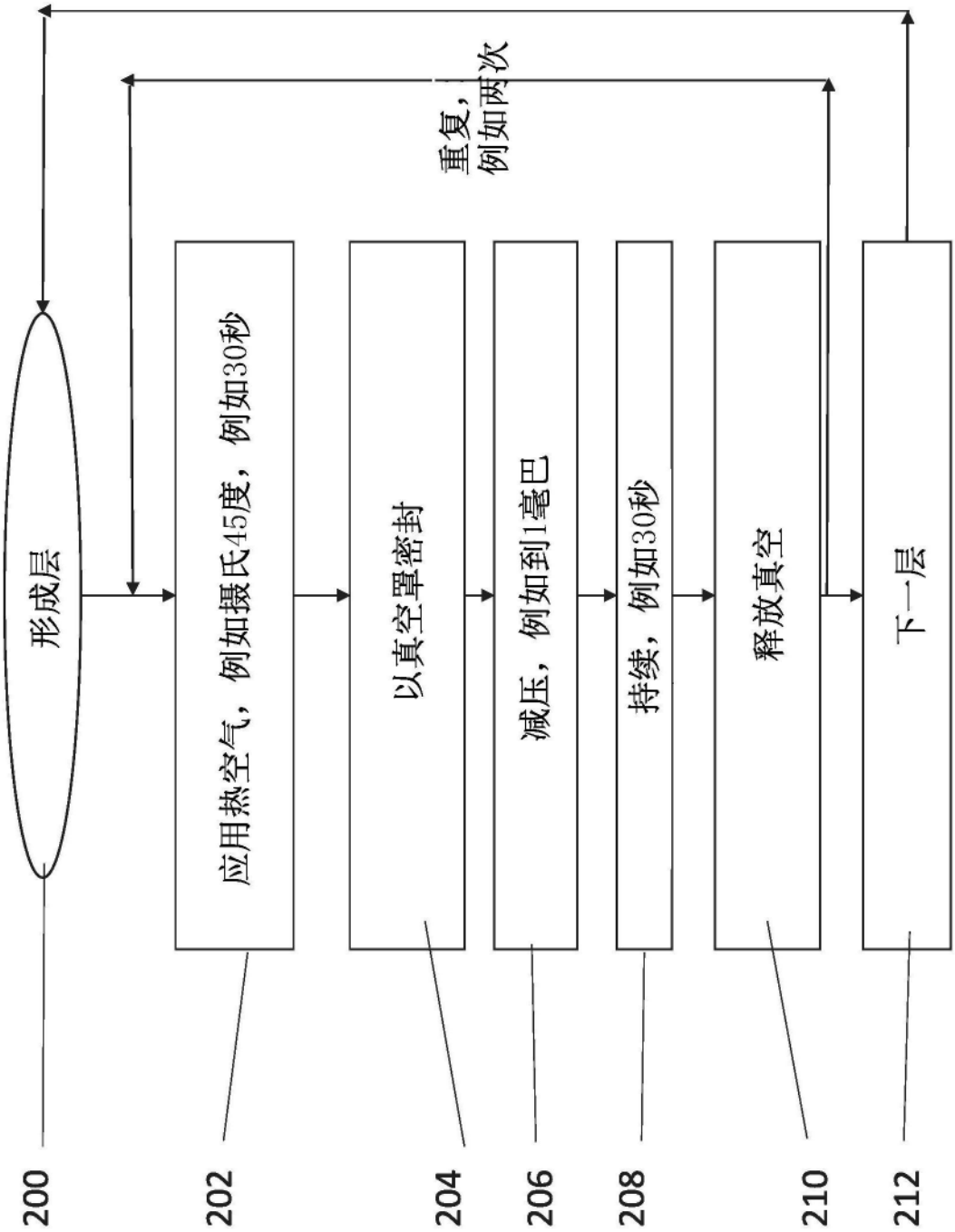

形成层
应用热空气，例如摄氏45度，例如30秒
以真空罩密封
减压，例如到1毫巴
持续，例如30秒
释放真空
下一层
重复，例如两次
200
202
204
206
208
210
212

图3

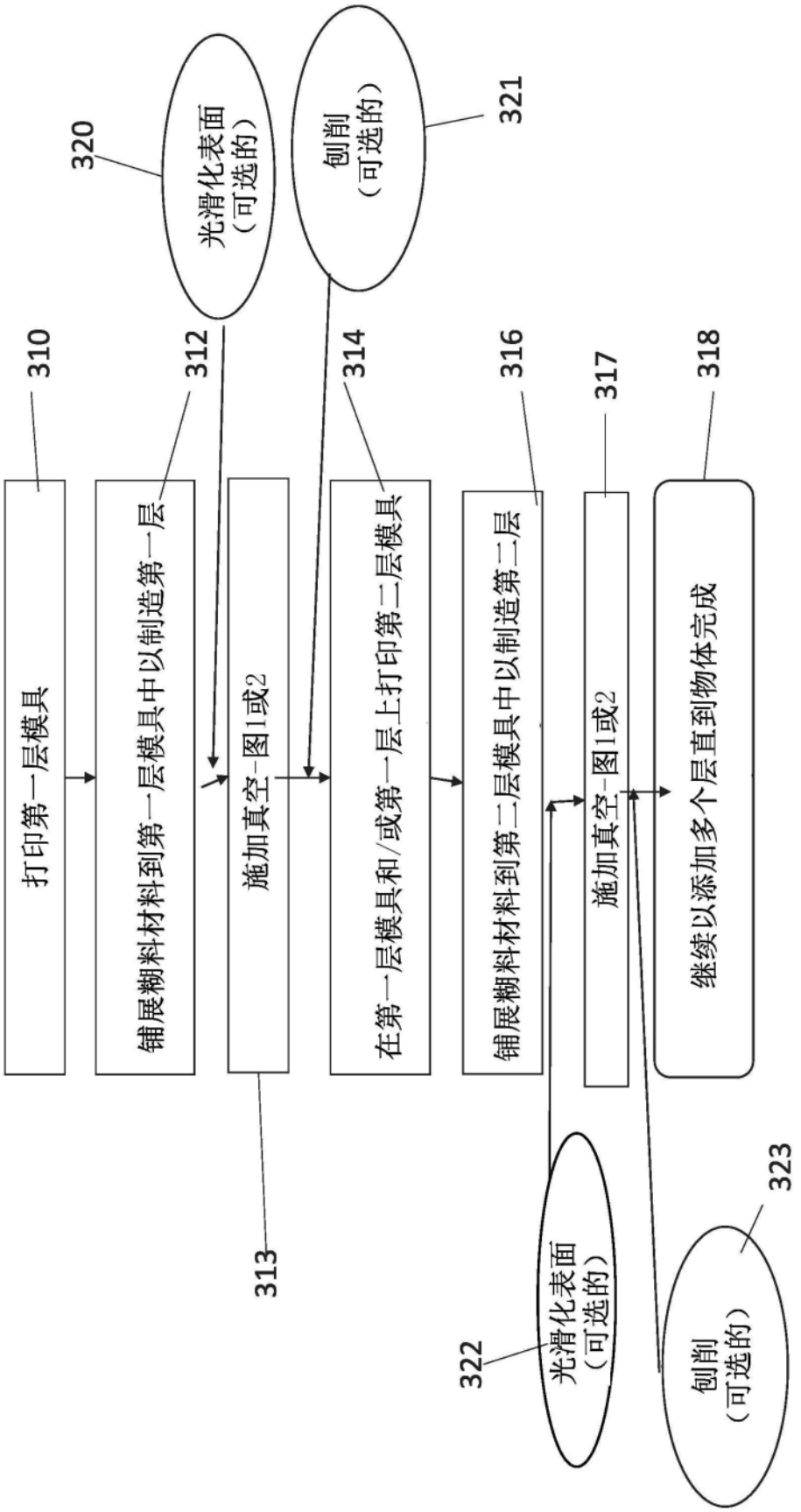

打印第一层模具
310
铺展糊料材料到第一层模具中以制造第一层
312
光滑化表面（可选的）
320
施加真空-图1或2
313
在第一层模具和/或第一层上打印第二层模具
314
刨削（可选的）
321
铺展糊料材料到第二层模具中以制造第二层
316
光滑化表面（可选的）
322
施加真空-图1或2
317
继续以添加多个层直到物体完成
318
刨削（可选的）
323

图4

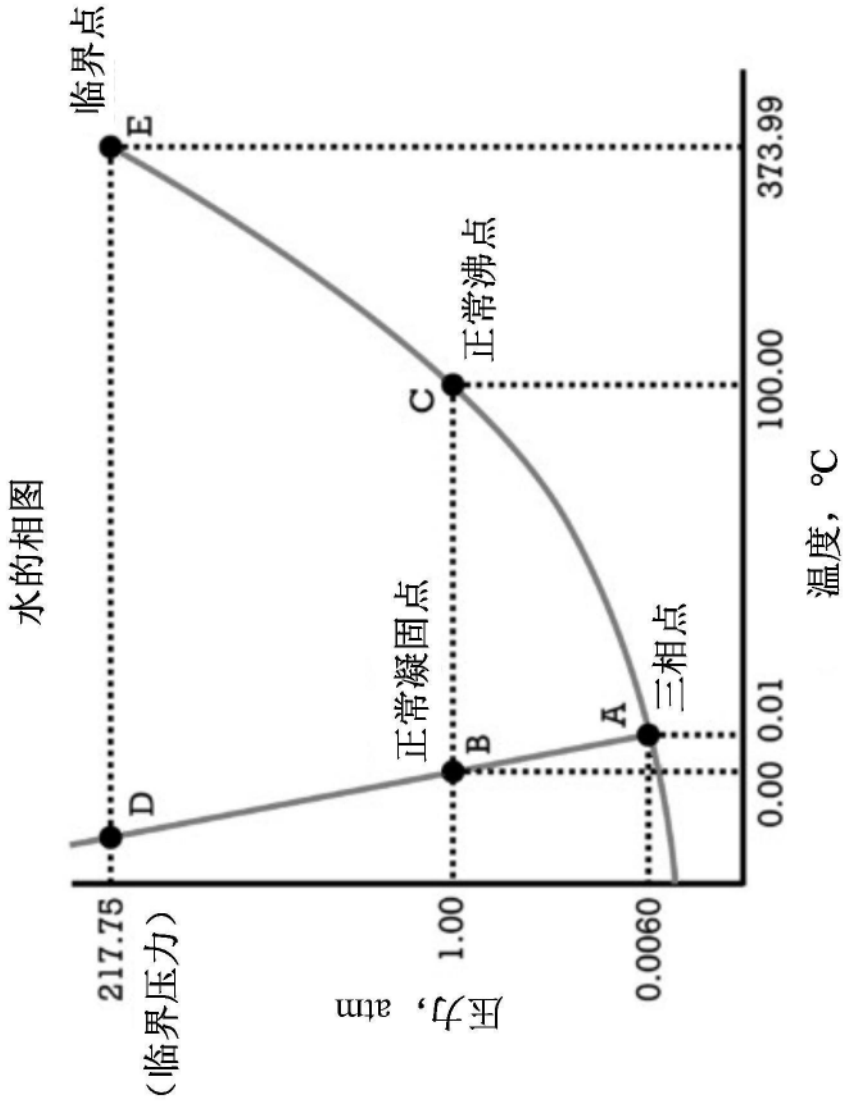

水的相图
临界点
E
正常沸点
C
正常凝固点
B
三相点
A
D
217.75
（临界压力）
1.00
0.0060
压力，atm
0.00
0.01
100.00
373.99
温度，°C

图5

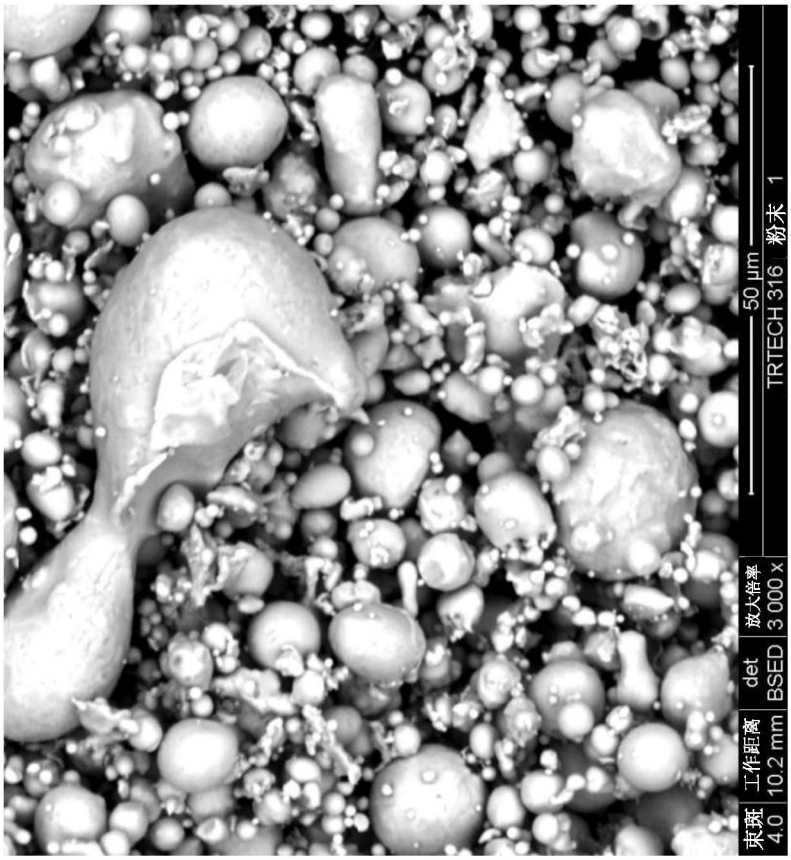


图6A

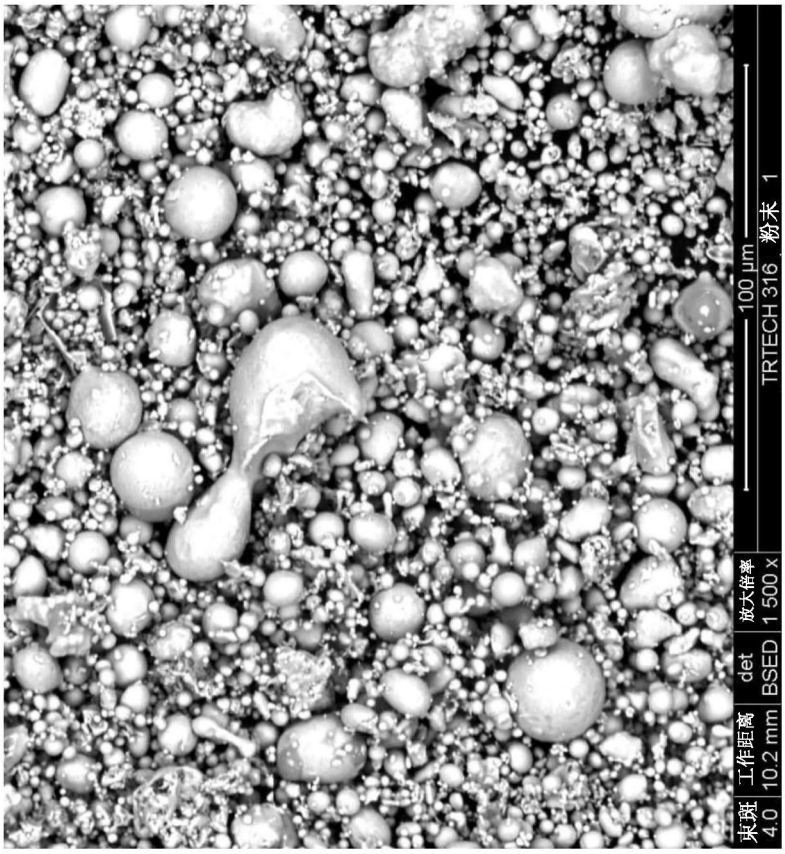


图6B

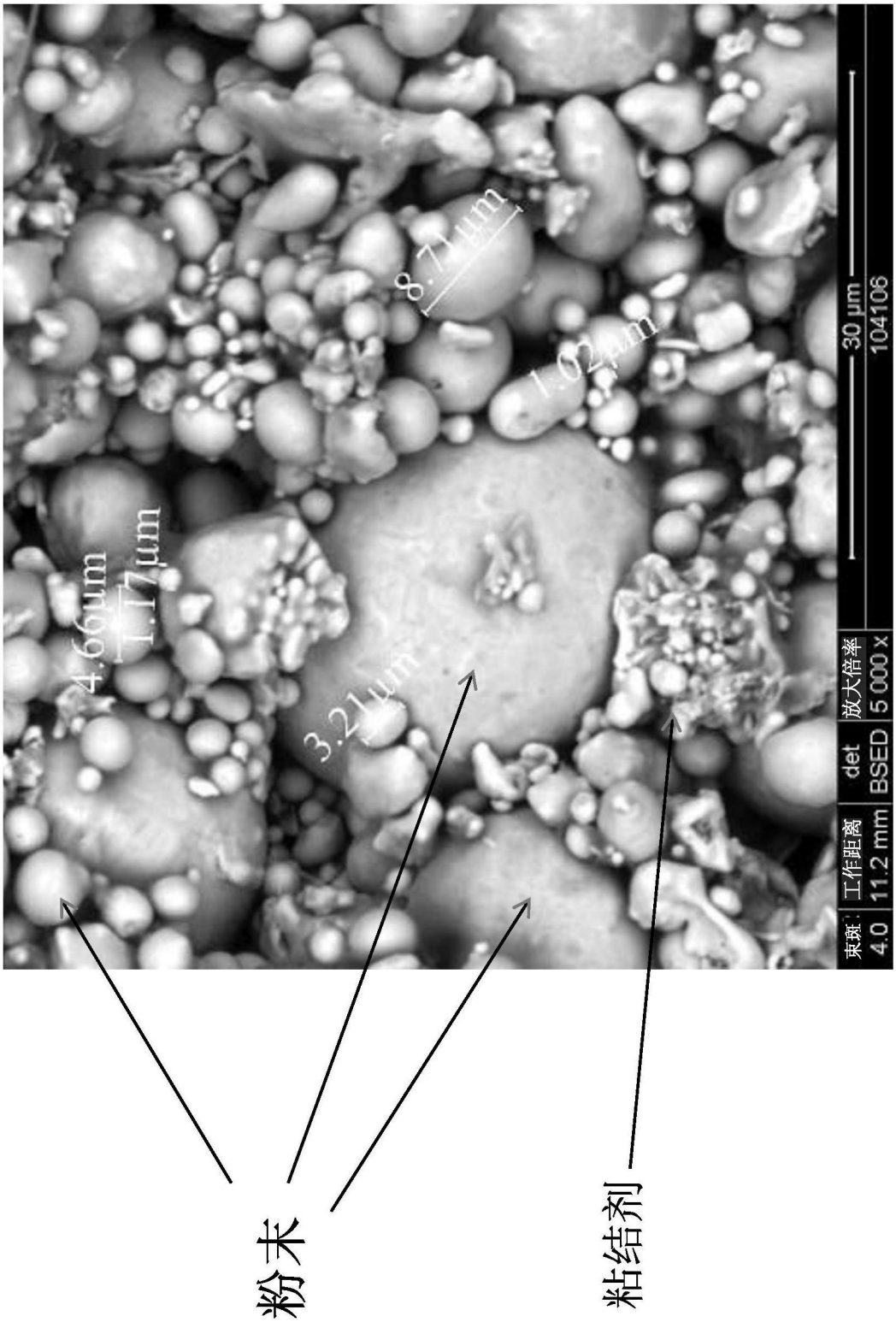

4.66μm
1.17μm
3.21μm
8.71μm
1.02μm
束斑: 4.0
工作距离 11.2 mm
det BSED
放大倍率 5 000 x
30 μm
104106
粉末
粘结剂

图6C

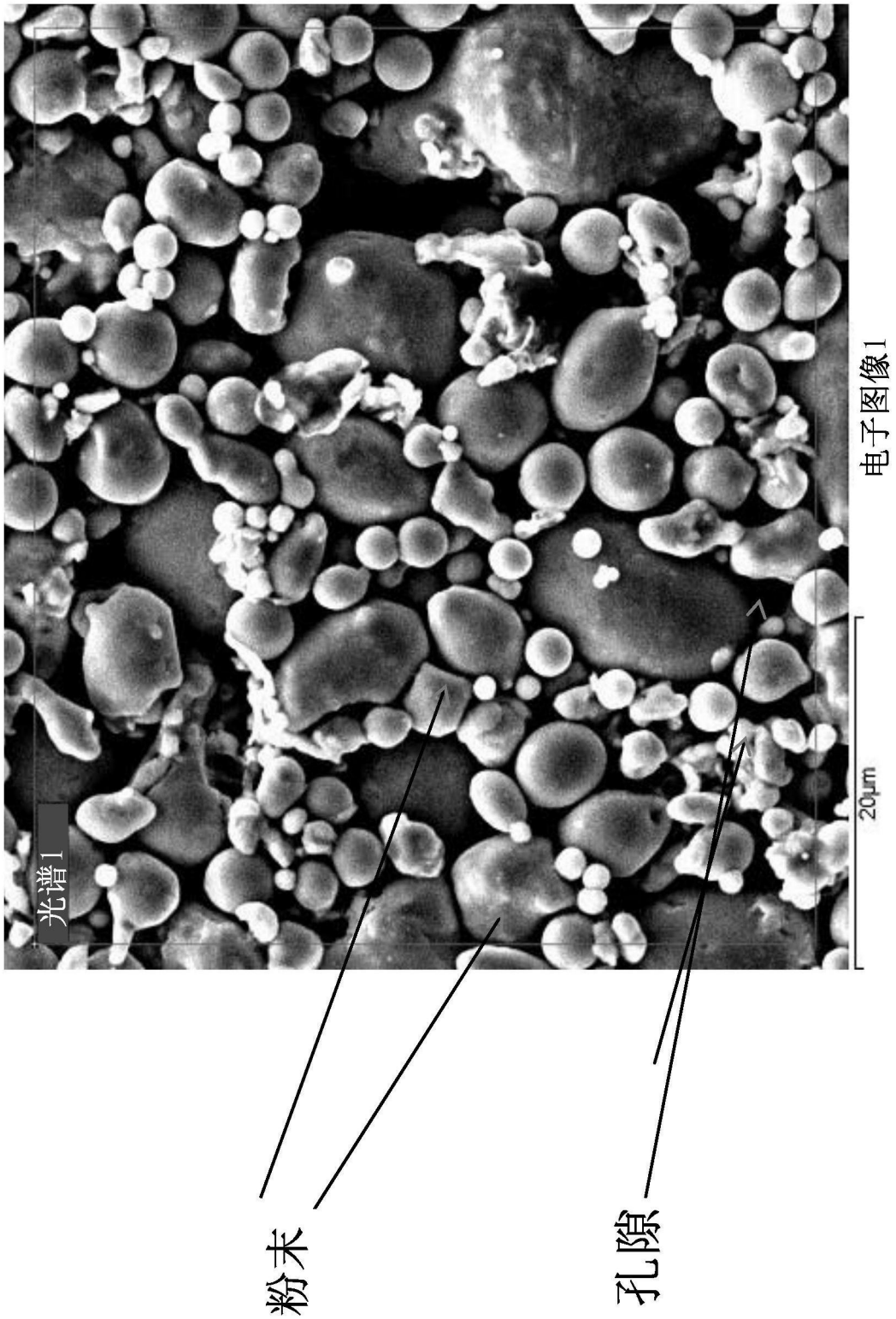


图6D

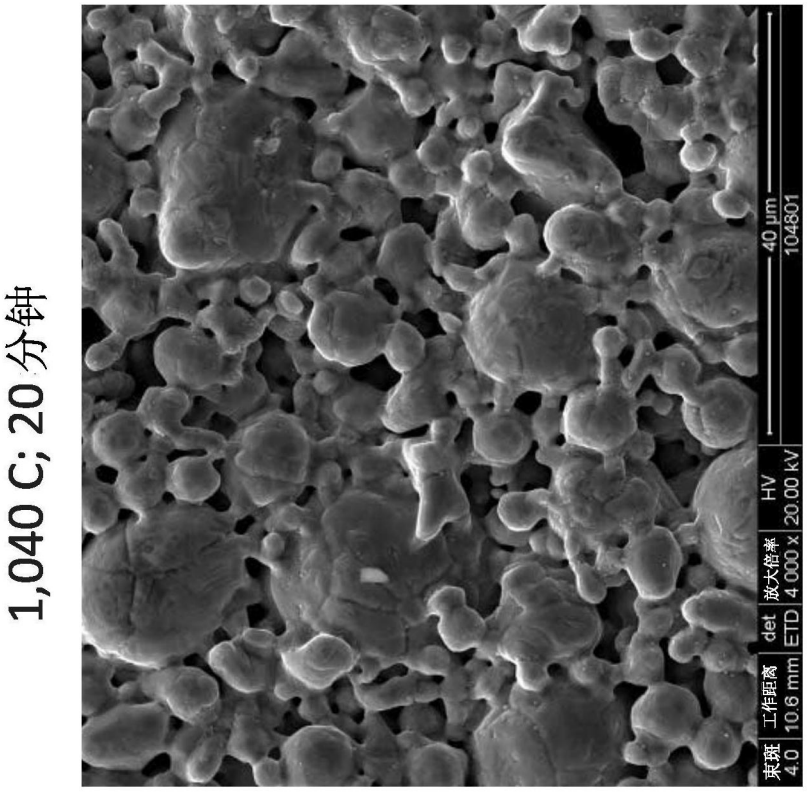

1,040 C; 20 分钟
束斑 4.0
工作距离 10.6 mm
det ETD
放大倍率 4 000 x
HV 20.00 kV
40 µm
104801

图6E

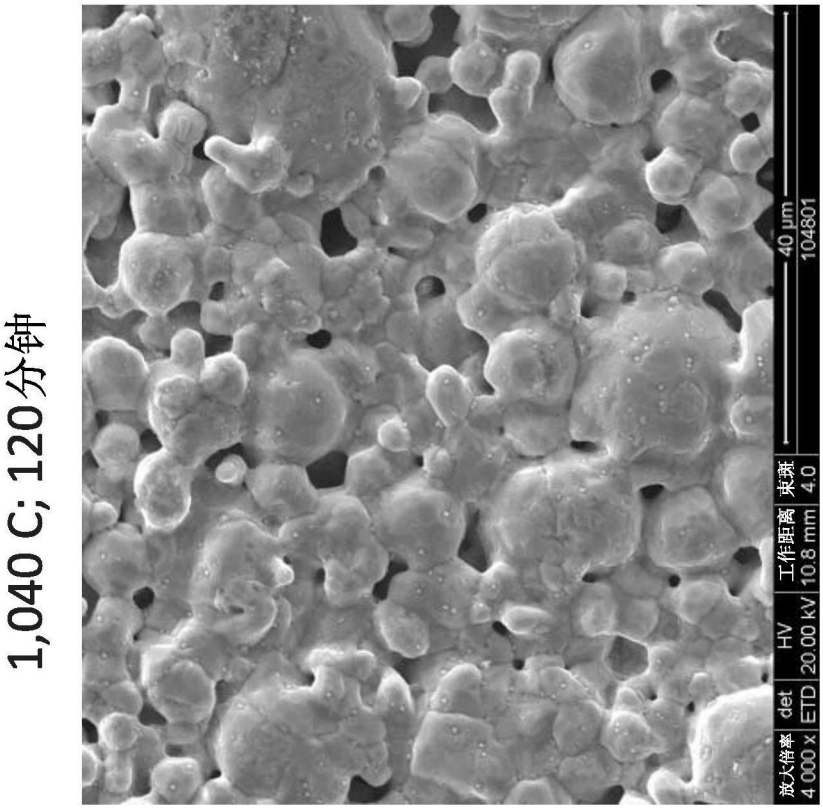

1,040 C; 120分钟
40 µm
104801
束斑 4.0
工作距离 10.8 mm
HV 20.00 kV
det ETD
放大倍率 4 000 x

图6F

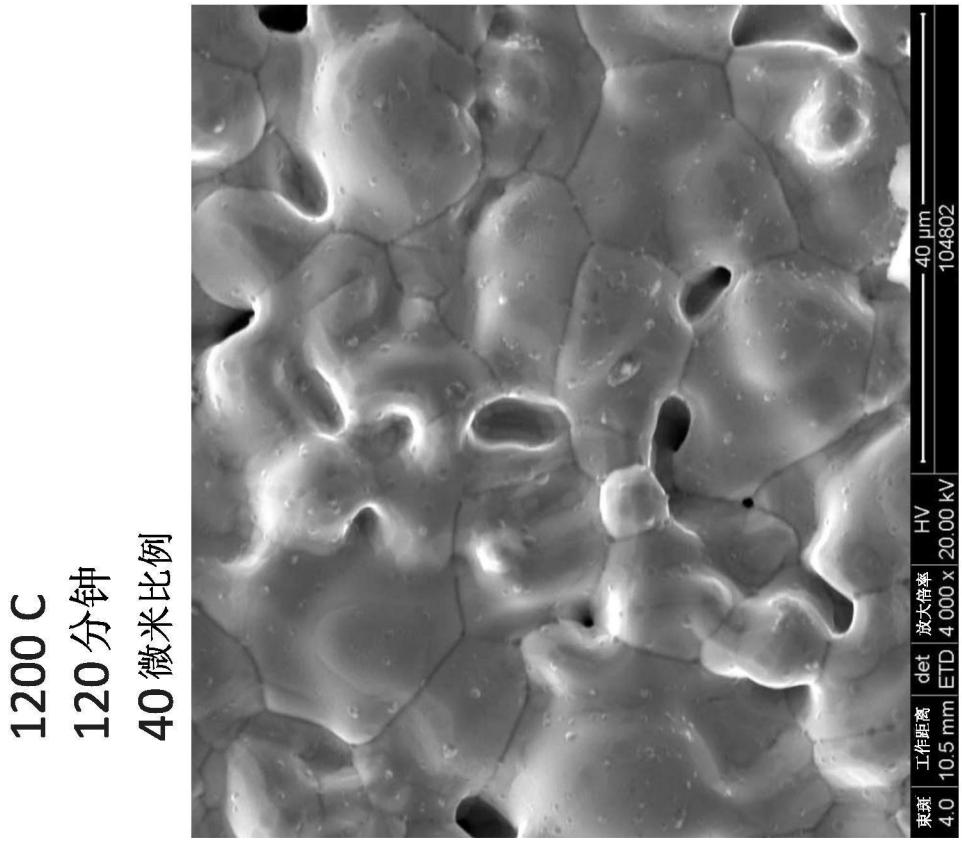

1200 C
120 分钟
40 微米比例
束斑 4.0
工作距离 10.5 mm
det ETD
放大倍率 4 000 x
HV 20.00 kV
40 µm
104802

图6G

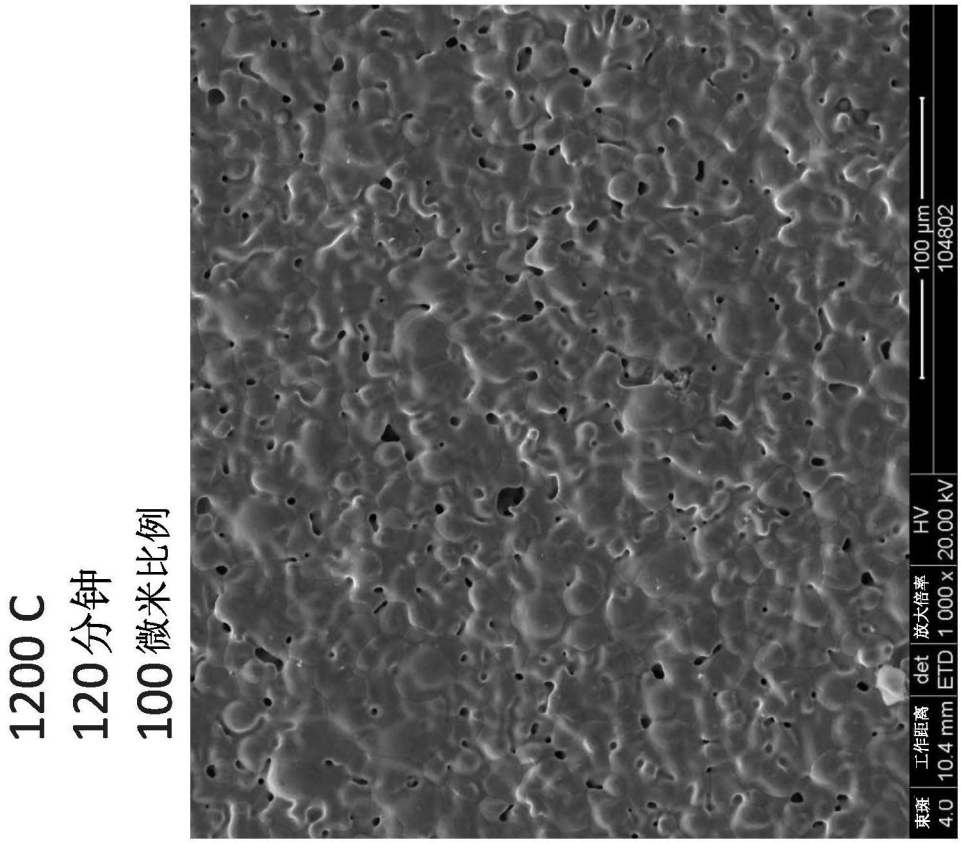

1200 C
120分钟
100微米比例
100 µm
104802
HV
20.00 kV
放大倍率
1 000 x
det
ETD
工作距离
10.4 mm
束斑
4.0

图6H

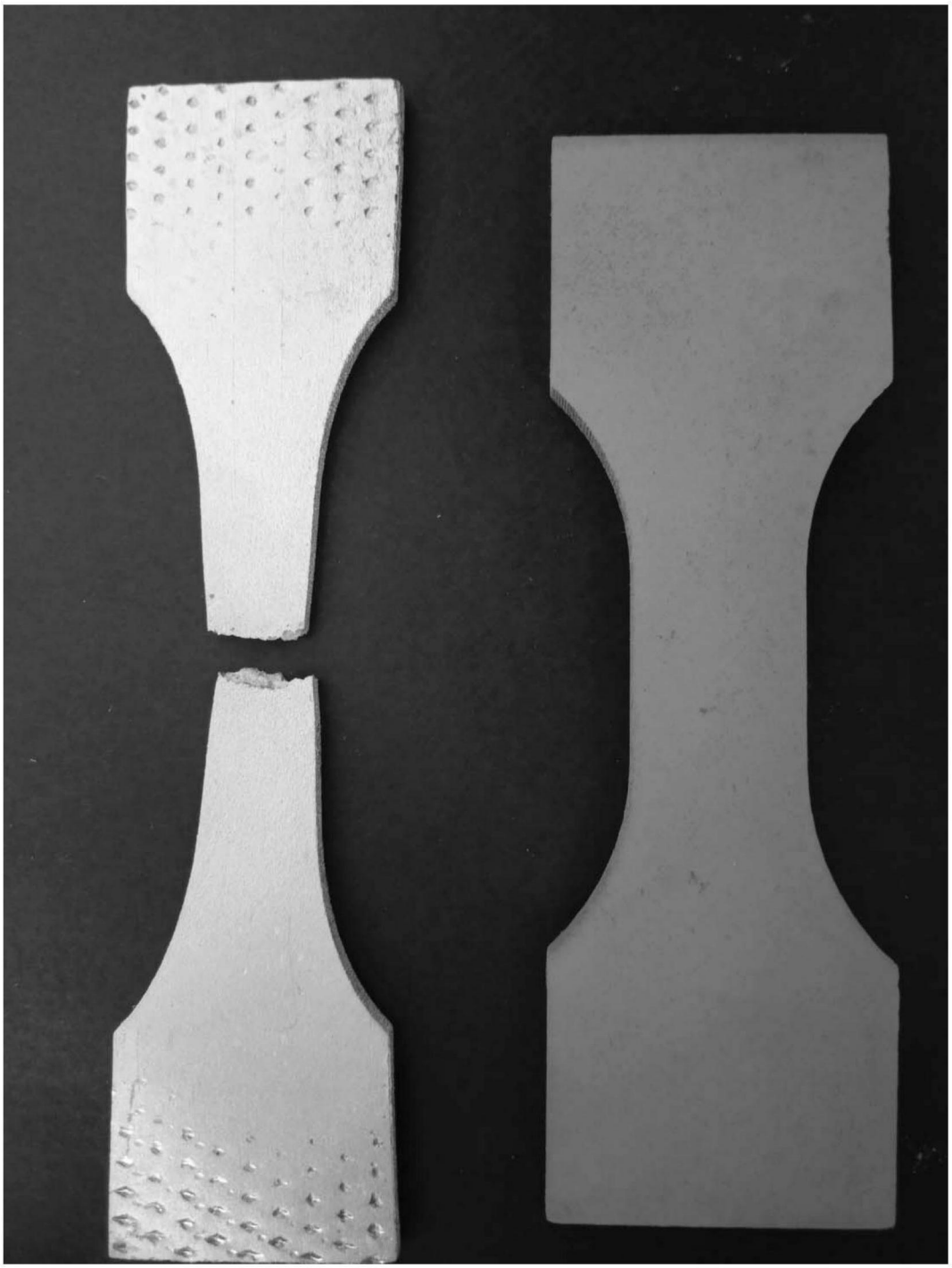


图7