



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106881856 B

(45)授权公告日 2020.01.24

(21)申请号 201610903698.7

(22)申请日 2011.04.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106881856 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(30)优先权数据

61/327,693 2010.04.25 US

61/327,692 2010.04.25 US

61/447,743 2011.03.01 US

(62)分案原申请数据

201180031502.5 2011.04.21

(73)专利权人 斯特塔西有限公司

地址 以色列里肖沃特

(72)发明人 丹尼尔·季科夫斯基

阿夫拉汉姆·莱维

爱德华多·纳帕登斯基

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 沈敬亭 李海霞

(51)Int.Cl.

B29C 64/10(2017.01)

B29C 64/182(2017.01)

B29C 64/393(2017.01)

B33Y 10/00(2015.01)

B33Y 50/02(2015.01)

(56)对比文件

CN 1926470 A, 2007.03.07, 摘要, 说明书第5页第12行至第7页第28行.

CN 1900163 A, 2007.01.24, 摘要, 说明书第5页第24行至第8页第3行.

WO 2009013751 A2, 2009.01.29, 摘要, 说明书第33页第25行至第34页第11行.

审查员 袁俊轩

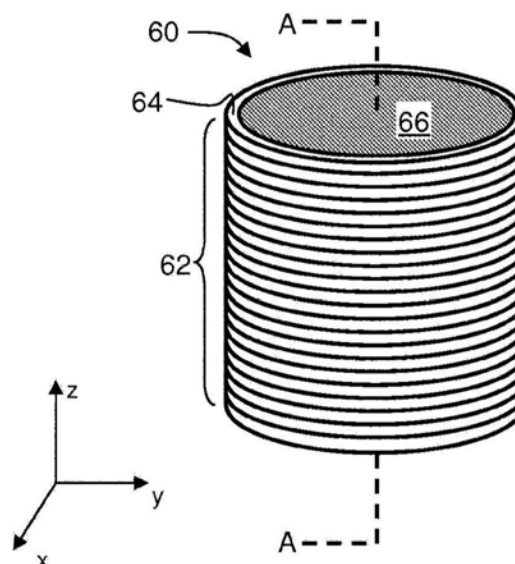
权利要求书2页 说明书27页 附图14页

(54)发明名称

带外壳物体的实体无模制造

(57)摘要

本申请涉及带外壳物体的实体无模制造。本发明公开了一种层状实体无模制造方法。对于至少少数层中的每一层而言,所述方法包括分配和硬化至少第一成型材料和第二成型材料,从而形成核心区域(66)以及至少部分地包围所述核心区域的一个或多个封套区域(64)。在一些实施方式中,当硬化时,邻近区域的弹性模量之间的比率为约1至约20。



1. 一种层状实体无模制造方法,对于至少数层中的每一层而言,所述方法包括:

通过喷墨技术分配多种成型材料,从而形成核心区域以及至少部分地包围所述核心区域的封套区域,其中所述核心区域和所述封套区域由不同成型材料制成或由成型材料的不同组合制成,其中所述封套区域的特征性热挠曲温度(HDT)高于所述核心区域,且其中表征所述封套区域的所述HDT高于60℃;以及

硬化所述多种成型材料;

由此制造出由多个硬化层和由核心区域构成的层状核心以及由封套区域构成的层状外壳构造的物体,其中所述核心的至少一个层与所述外壳的一个层接合同一平面。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述封套区域比所述核心区域具有更高的弹性模量。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的方法,进一步包括分配所述多种成型材料,从而形成平行于所述层的至少一个外壳部件,其中表征所述至少一个外壳部件的材料性质与表征所述核心的材料性质不同。

4. 根据权利要求1和2中任一项所述的方法,包括形成多个封套区域,从而形成多个层状外壳。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中对于所述层中的任何对的封套区域而言,所述对的外部封套区域比所述对的内部封套区域具有更低的弹性模量。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中对于所述层中的至少两个封套区域而言,在硬化时,所述至少两个封套区域的外部封套区域的特征性断裂伸长率值(ϵ_R),高于所述至少两个封套区域的内部封套区域的 ϵ_R 。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中对于所述层中的至少两个封套区域而言,在硬化时,所述至少两个封套区域的外部封套区域的特征性Izod抗冲击强度(IR)值,高于所述至少两个封套区域的内部封套区域的IR。

8. 根据权利要求4所述的方法,其中至少一个所述外壳在法向于所述物体的表面的方向上的厚度是0.17mm至0.34mm。

9. 根据权利要求4所述的方法,其中至少一个所述外壳在法向于所述物体的表面的方向上的厚度是0.5mm至1mm。

10. 根据权利要求4所述的方法,其中至少一个所述外壳在法向于所述物体的表面的方向上的厚度是约0.085mm。

11. 根据权利要求4所述的方法,其中至少一个所述外壳在法向于所述物体的表面的方向上的厚度是约0.25mm。

12. 根据权利要求4所述的方法,其中至少一个所述外壳在法向于所述物体的表面的方向上的厚度是约0.43mm。

13. 根据权利要求4所述的方法,其中所述多个层状外壳包括厚度约0.4mm至约2mm的中间外壳。

14. 一种用于实体无模制造(SFF)系统的计算机控制器,所述计算机控制器配置为操作所述SFF系统从而:

通过喷墨技术分配多种成型材料,从而形成核心区域以及至少部分地包围所述核心区域的封套区域,其中所述核心区域和所述封套区域由不同成型材料制成或由成型材料的不

同组合制成,其中所述封套区域的特征性热挠曲温度(HDT)高于所述核心区域,且其中表征所述封套区域的所述HDT高于60℃;以及

硬化所述多种成型材料;

由此制造出由多个硬化层和由核心区域构成的层状核心以及由封套区域构成的层状外壳构造的物体,其中所述核心的至少一个层与所述外壳的一个层接合同一平面。

15.一种通过实体无模制造方法制造的层状聚合物结构,包括被一个或多个层状外壳至少部分地包围的层状核心,从而使得所述核心的至少一个层与至少一个所述外壳的一个层接合同一平面,

其中表征所述至少一个所述层状外壳的特征性热挠曲温度(HDT)高于表征所述层状核心的HDT,且其中表征所述至少一个所述层状外壳的所述HDT高于60℃。

带外壳物体的实体无模制造

[0001] 本申请是申请日为2011年4月21日的题为“带外壳物体的实体无模制造”的中国专利申请No.201180031502.5的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求于2010年4月25日提交的美国临时申请号61/327,692,于2010年4月25日提交的美国临时申请号61/327,693,以及于2011年3月1日提交的美国临时申请号61/447,743的优先权权益。

[0004] 所有上述文件的内容都通过引用结合在此,如同在此充分提出一样。

技术领域

[0005] 本发明,在其一些实施方式中,涉及实体无模制造(实体自由成型制造,solid freeform fabrication,SFF),并且更具体地,但并非排他地,涉及带外壳物体的SFF。

背景技术

[0006] SFF是能够通过另外的成型步骤直接地从计算机数据制造出任意形状结构的技术。任何SFF系统的基本操作由将三维计算机模型切成薄的横截面,将结果转变为二维位置数据,以及将数据输入以分层方式建造三维结构的控制设备中组成。

[0007] 实体无模制造为制造方法提供了许多不同途径,包括三维打印、电子梁柱熔化、立体光刻、选择性激光烧结、分层物体制造、熔化沉积制造等。

[0008] 例如,在三维打印过程中,从具有一组喷嘴的分配头分配构建材料(building material)从而在支持结构上沉积多个层。根据构建材料,然后可以使用适当的装置来将这些层固化或凝固。构建材料可以包括形成物体的成型材料(造型材料,modeling material)以及当它进行构建时支持所述物体的支持材料。存在多种三维打印技术并且公开于例如美国专利号6,259,962,6,569,373,6,658,314,6,850,334,7,183,335,7,209,797,7,225,045,7,300,619和7,500,846,以及美国公开申请号20050104241和20060054039中,所有这些均为同一受让人,其内容通过引用结合在此。

[0009] 实体无模制造典型地用于设计相关领域,在这些领域中它用于可见显示、图形显示以及机械原型法。因此,SFF有助于以最少的工具和劳动力投资来快速制造功能性原型机。通过为设计者提供快速和有效的反馈,这类快速原型法缩短了产品开发周期并且改进了设计工艺。SFF还可以用于快速制造非功能性部件,例如出于评估设计的不同方面的目的,如美学、适合度、组装等等。此外,SFF技术已证实可用于其中在执行操作之前将预期结果模型化的医药领域。应当认识到许多其他领域也可以得益于快速原型化技术,包括,但不限于,建筑领域、牙医领域以及利用整形外科领域,在这些领域中特定设计和/或功能的可视化是有用的。

[0010] 数种SFF技术可以使用多于一种成型材料来另外地形成物体。例如授予本发明受让人的美国公开申请号20100191360(其内容通过引用结合在此)公开了包含实体无模制造设备的系统,所述实体无模制造设备具有多个分配头,配置成将多种构建材料提供给制造

设备的构建材料供给设备,以及配置成用于控制所述制造和供给设备的控制单元。所述系统具有数种操作模式。在一个模式中,在制造设备的单个构建扫描循环期间,所有分配头均工作。在另一个模式中,在单个构建扫描循环或其一部分期间分配头中的一个或多个不工作。

发明内容

[0011] 根据本发明一些实施方式的一个方面,提供了分层实体无模制造的方法。对于至少少数层中的每一层而言,所述方法包括:分配和硬化至少第一个成型材料和第二个成型材料,从而形成核心区域和至少部分地包围核心区域的一个或多个封套区域,由此制造出由多个层和由核心区域构成的层状核心以及由封套区域构成的层状外壳构建的物体。

[0012] 根据本发明一些实施方式,一个或多个封套区域包括多个封套区域。

[0013] 根据本发明一些实施方式,硬化时,邻近区域的弹性模量之间的比率为约1至约20。

[0014] 根据本发明一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,表征该对的内部区域的热挠曲温度(HDT)高于50℃,而表征该对的外部区域的HDT低于50℃。

[0015] 根据本发明一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域具有低于该对的内部区域的弹性模量。

[0016] 根据本发明一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域具有高于该对的内部区域的弹性模量。

[0017] 根据本发明一些实施方式,对于层中的任何一对区域而言,该对的外部区域具有低于该对的内部区域的弹性模量。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,表征核心区域的热挠曲温度(thermal deflection temperature,HDT)低于约50℃,而表征至少一个封套区域的HDT高于约50℃。根据本发明的一些实施方式,对于至少一对封套区域而言,表征该对的内部封套区域的HDT高于50℃,而表征该对的外部封套区域的HDT低于50℃。根据本发明一些实施方式,对于至少一对封套区域而言,表征该对的内部封套区域的HDT高于50℃,而表征该对的外部封套区域的HDT低于50℃。根据本发明的一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域的特征性HDT高于该对的内部区域。

[0019] 根据本发明的一些实施方式,硬化时,通过断裂伸长率值(ϵ_R)来表征核心和封套区域的每一个,其中任何封套区域的特征性 ϵ_R 高于核心区域。根据本发明的一些实施方式,对于层中的任何一对区域而言,该对的外部区域的特征性 ϵ_R 高于该对的内部区域。根据本发明的一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域的特征性 ϵ_R 比该对的内部区域的特征性 ϵ_R 高至少30%。根据本发明的一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域的特征性 ϵ_R 为至少30%,而该对的内部区域的特征性 ϵ_R 为约2%至约15%。

[0020] 根据本发明一些实施方式,通过低于10℃的玻璃转化温度(T_g)来表征第一个成型材料和第二个成型材料。根据本发明的一些实施方式,对于层中的至少一对区域而言,该对的外部区域的特征性 ϵ_R 为至少200%,而该对的内部区域的特征性 ϵ_R 为约1%至约100%。根据本发明的一些实施方式,核心区域的特征性抗拉伸撕裂强度(tensile tear

resistance, TR) 低于至少一个封套区域的特征性TR。

[0021] 根据本发明的一些实施方式,硬化时,通过Izod(缺口)抗冲击强度(IR)值和HDT来表征每个区域,其中对于层中的至少一对区域而言,该对的内部区域特征在于具有相对于该对的外部区域,更低的IR值和更高的DT值。根据本发明的一些实施方式,内部区域的特征为约为20J/m的IR值。根据本发明的一些实施方式,外部区域的特征为至少40J/m的IR值。根据本发明的一些实施方式,内部区域的特征为至少60℃的HDT。根据本发明的一些实施方式,内部区域的特征为最多50℃的HDT。

[0022] 根据本发明的一些实施方式,外部区域为该对的最外层区域。

[0023] 根据本发明的一些实施方式,内部区域为核心区域。

[0024] 根据本发明的一些实施方式,内部区域为封套区域。

[0025] 根据本发明的一些实施方式,横过所述层封套区域的宽度是不均匀的。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,针对每层单独计算封套区域的宽度。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,封套区域的宽度为至少10 μ m。

[0028] 根据本发明的一些实施方式,核心区域和封套区域中的至少一个包含在相应区域上以像素化方式交织的第一和第二材料,并且其中对于第一材料和第二材料中的每一种而言,核心区域中材料的相对表面密度与封套区域中材料的相对表面密度不同。

[0029] 根据本发明的一些实施方式,核心区域包括在核心区域上以像素化方式交织的第一和第二材料,并且其中封套区域仅包括第二材料。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,所述方法进一步包括分配第一成型材料和第二成型材料中的至少一种,以形成与层平行的至少一个外壳部件,其中表征至少一个外壳部件的材料特性与表征核心的材料特性不同。

[0031] 根据本发明的一些实施方式,所述一个或多个外壳部件至少包括一个层,所述层在具有核心区域以及一个或多个封套区域的任一层之后分配。

[0032] 根据本发明的一些实施方式,所述一个或多个外壳部件包括至少一个层,所述层在具有核心区域以及一个或多个封套区域的任一层之前分配。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,所述一个或多个外壳部件具有小于封套侧面宽度的厚度。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,通过选自由以下组成的组中的至少一个特性来表征第一材料:约10J/m至约20J/m的抗冲击强度,在0.45MPa下约51℃至约150℃的热变形温度,约2%至约15%的断裂应变,约2.3GPa至约3.5GPa的弹性模量,以及约70℃至约170℃的玻璃转化温度。

[0035] 根据本发明的一些实施方式,通过选自由以下组成的组中的至少一个特性来表征第二材料:约45-120J/m的抗冲击强度,在0.45MPa下约25-39℃的热变形温度,约40-100%的断裂应变,约0.5-1.5GPa的弹性模量,以及约25-40℃的玻璃转化温度。

[0036] 根据本发明的一些实施方式,通过由选自由以下组成的组中的至少一个特性来表征第一材料:约3MPa至约5MPa的拉伸强度,约45%至约50%的断裂应变,约8Kg/cm至约12Kg/cm的抗拉伸撕裂强度,以及约0℃至约4℃的玻璃转化温度。

[0037] 根据本发明的一些实施方式,通过由选自由以下组成的组中的至少一个特性来表征第二材料:约1MPa至约2MPa的拉伸强度,高于50%的断裂应变,以及约-12℃至约0℃的玻

璃转化温度。

[0038] 根据本发明的一些实施方式,通过由选自以下组成的组中的至少一个特性来表征第一材料:约45℃至约51℃的热变形温度以及约20J/m至约30J/m的Izod(缺口)抗冲击强度值。

[0039] 根据本发明的一些实施方式,通过由选自以下组成的组中的至少一个特性来表征第一材料:在0.45MPa下约34℃至约38℃的热变形温度以及约40J/m至约50J/m的Izod抗冲击强度值。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,当硬化时这些区域中任何两个邻近区域彼此结合。

[0041] 根据本发明一些实施方式的一个方面,提供了计算机软件产品,包括其中其中存储有程序指令的计算机可读介质,当被实体无模制造系统的计算机控制器读取时,这些指令使系统执行在此所述方法的至少一些操作。

[0042] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了可以通过在此所述的实体无模制造方法由热固性材料制造层状结构。

[0043] 根据本发明一些实施方式的一个方面,提供了通过实体无模制造方法由热固性材料制造的层状聚合物结构,包括被一个或多个层状外壳至少部分地包围的层状核心,从而使得核心的至少一层与至少一个外壳的层接合同一平面,其中核心与外壳的弹性模量之间的比率为约1至约20。

[0044] 根据本发明的一些实施方式,通过选自以下组成的组中的至少一个特性来表征层状结构:(i)在约25℃至约40℃的温度范围内,至少80%的断裂应变;(ii)在所述温度范围内,至少3MPa的拉伸强度;以及(iii)低于室温的T_g;

[0045] 根据本发明的一些实施方式,通过由选自以下组成的组中的至少一个特性来表征层状结构:(i)在约25℃至约40℃的温度范围内,至少15%的断裂应变;(ii)在所述温度范围内,至少25MPa的拉伸强度;(iii)高于室温的HDT;以及(iv)高于40J/m的抗冲击强度。

[0046] 根据本发明的一些实施方式,所述一个或多个层状外壳包括至少第一层状外壳和第二层状外壳,使得所述第一层状外壳的至少一个层与所述第二层状外壳的层接合同一平面,其中第一层状外壳在核心与第二层状外壳之间。

[0047] 根据本发明的一些实施方式,所述核心具有小于至少一个外壳的卷曲性(卷曲趋势, curling tendency)的卷曲性,其中表征核心区域的HDT为约50℃或更小,其中所述第一外壳包括具有HDT高于50℃的材料,并且其中所述第二外壳具有大于40J/m的Izod抗冲击强度。

[0048] 除非另外定义,否则在此使用的所有技术术语和/或科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同含义。虽然与在此所述相似或等效的方法和材料可以用于实践或测试本发明的实施方式,下面说明示例性的方法和/或材料。在冲突的情况下,以说明书(包括定义)为准。另外,材料、方法和实施例仅仅是示例性的,并不用来进行不必要的限制。

[0049] 执行本发明实施方式的方法和/或系统可以涉及以手动、自动或它们组合的方式执行或完成所选任务。此外,根据本发明的方法和/或系统的实施方式的实际仪器和设备,可以使用操作系统,通过硬件、软件或固件或它们的组合来执行多个所选任务。

[0050] 例如,能够以芯片或电路形式实现用于执行根据本发明实施方式的所选任务的硬

件。对于软件而言,能够以使用任何适当的操作系统通过计算机执行的多个软件指令的形式实现根据本发明实施方式的所选任务。在本发明的示例性实施方式中,通过数据处理器进行根据如在此所述的方法和/或系统的示例性实施方式的一个或多个任务,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和/或数据的易失性贮存器和/或非易失性贮存器,例如用于存储指令和/或数据的磁性硬盘和/或可移动介质。可选地,还可以提供网络连接。还可选地提供显示器和/或用户输入设备如键盘或鼠标。

附图说明

[0051] 在此通过参考附图和图像,仅通过举例方式,说明本发明的一些实施方式。现在详细地具体参考附图,应当指出的是所显示的细节仅作为举例并且用于本发明实施方式说明性讨论的目的。在此方面,说明连同附图一起使本领域技术人员清楚如何实践本发明的实施方式。

[0052] 在这些图中:

[0053] 图1A-B是根据本发明的一些实施方式,适合用于实体无模制造系统的代表性以及非限制性实施例的示意图;

[0054] 图2A-D是根据本发明的一些实施方式的结构代表性以及非限制实施例的示意图;

[0055] 图3是包括交织的成型材料的区域的示意图;

[0056] 图4A-E是根据本发明的一些实施方式,不同类型层的示意图;

[0057] 图5显示了根据本发明的一些实施方式进行的实验结果,用于确定数种成型材料中热变形温度(HDT)与抗冲击强度之间的关系;

[0058] 图6是在制造的结构垂直侧面的显微表面裂缝的示意图;

[0059] 图7A和7B显示了如在根据本发明的一些实施方式进行的实验中测量的,使用**FullCure®535**成型材料打印的梁柱(**beam**)的断裂挠变以及断裂最大负荷;

[0060] 图8A-D是在根据本发明的一些实施方式进行的测试实验中制造的样品的示意图;

[0061] 图8E是示意图,说明了在打印托盘上结构的数个方向;

[0062] 图8F显示了如在根据本发明的一些实施方式进行的实验中测量的,带外壳和不带外壳结构的拉伸实验的比较结果;

[0063] 图9A-C是示意图(图9A和9C)和图像(图9B),说明了根据本发明的一些实施方式进行的弯曲实验;

[0064] 图10A-B显示了针对具有和不具有外壳的1mm、2mm和3mm结构,根据本发明的一些实施方式获得的弯曲实验结果;

[0065] 图11显示了在根据本发明的一些实施方式进行的实验中获得实验结果,用来研究高分辨率打印模式的影响;

[0066] 图12A-B显示了如在根据本发明的一些实施方式进行的实验中获得,拉伸应力,为拉伸应变的函数;并且

[0067] 图13是具有可以根据本发明的一些实施方式制造的薄部件的层的示意图。

具体实施方式

[0068] 本发明,在其一些实施方式中,涉及实体无模制造(SFF),并且更具体地,但并非唯一地,涉及带外壳物体的SFF。

[0069] 在详细说明本发明的至少一个实施方式之前,应当理解的是本发明在其应用上不必限于在下面说明中提出的和/或在附图和/或实施例中说明的组件和/或方法的构建以及安排的细节。本发明可以具有其他实施方式或以不同方式实践或进行。

[0070] 通过以相应于物体形状的配置模式形成多个层,本发明实施方式的方法和系统以分层方式制造出三维物体。

[0071] 如在此使用的,术语“物体”是指整个物体或其一部分。

[0072] 通过扫描二维表面并对其进行仿造的实体无模制造设备来形成每个层。当扫描时,设备访问二维层或表面上的多个目标位置并且针对每个目标位置或一组目标位置判断所述目标位置或所述组的目标位置是否被构建材料占据,以及哪种类型的构建材料将被递送到其上。根据表面的计算机图像做出决定。

[0073] 在本发明的一些实施方式中,SFF包含三维打印。在这些实施方式中,从具有一组喷嘴的分配头分配构建材料,从而将构建材料分层地沉积在支持结构上。因此,SFF设备将构建材料分配在将被占用的目标位置中并且留下其他目标位置保持空缺。所述设备典型地包括多个分配头,每个分配头可被配置用来分配不同的构建材料。因此,不同的目标位置可以被不同的构建材料占据。可以将构建材料的类型分为两大类:成型材料和支持材料。支持材料用作支持性基体或构建物,用于在制造过程和/或其他目的期间支持物体或物体部件,例如,提供中空的或多孔的物体。此外,支持构建体可以包括成型材料元件,例如用于进一步支持强度。

[0074] 成型材料通常地为组合物,所述组合物被配制用于实体无模制造并且能够在其自身上形成三维物体,即不必与任何其他物质混合或结合。

[0075] 最终的三维物体由成型材料或成型和支持材料的组合或其变体(即,随后固化)制得。所有这些操作都是实体无模制造领域技术人员所熟知的。

[0076] 在本发明的多个示例性实施方式中,通过分配两种或更多种不同的成型材料来制造物体,每种材料来自SFF的不同的分配头。在打印头的相同通过期间,这些材料可选地并且优选地分层沉积。根据物体希望的特性来选择层内的材料以及材料组合。

[0077] 图1A-B说明了根据本发明的一些实施方式,适合用于物体12的SFF的系统10的代表性以及非限制性实施例。系统10包括具有多个分配头21的实体无模制造设备14。每个头优选地包括通过其分配构建材料24的一个或多个喷嘴22的阵列(如图1B所示)。

[0078] 优选地,但并非强制性地,设备14为三维打印设备,在这种情况下分配头21为打印头,并且通过喷墨技术来分配构建材料。情况并非总是如此,因为对于一些应用而言,实体无模制造设备不必使用三维打印技术。根据本发明的多种示例性实施方式考虑的实体无模制造设备的代表性实施例包括,但不限于,粘结剂喷射粉末类设备以及熔化沉积成型设备、熔化材料沉积设备。

[0079] 可选地并且优选地,通过构建材料贮存器来进料每个分配头,所述贮存器可以可选地包括温度控制单元(如,温度传感器和/或加热装置),以及料位传感器。为了分配构建材料,将电压信号施加到分配头上,以便通过分配头喷嘴选择性地沉积材料液滴(例如以压

电喷墨打印技术)。每个头的分配速率取决于喷嘴数目、喷嘴类型以及施加的电压信号速率(频率)。这类分配头是实体无模制造领域技术人员已知的。

[0080] 优选地,但并非强制性地,选择分配喷嘴或喷嘴阵列的总数量,使得一半的分配喷嘴指定用于分配支持材料,而一半的分配喷嘴指定用于分配成型材料,即喷射成型材料的喷嘴数与喷射支持材料的喷嘴数相同。在图1A的代表性实施例中,显示了四个分配头21a、21b、21c和21d。头21a、21b、21c和21d中的每一个都具有喷嘴阵列。在这个实施例中,头21a和21b可以指定用于一种或多种成型材料,而头21c和21d可以指定于支持材料。因此,头21a可以分配第一成型材料,头21b可以分配第二成型材料,而头21c和21d都可以分配支持材料。在替代实施方式中,例如将头21c和21d结合成具有两个喷嘴阵列的单一头,用于沉积支持材料。

[0081] 但是,应当理解的是不旨在限制本发明的范围,并且成型材料沉积头(成型头)的数目和支持材料沉积头(支持头)的数目可以不同。通常地,选择每个相应的头或头阵列中的成型头数目、支持头数目以及喷嘴数目,从而提供支持材料的最大分配速率与成型材料的最大分配速率之间的预定比率a。优选地,选择预定比率a的值以确保在每个制造层中成型材料的高度等于支持材料的高度。a的典型值为约0.6至约1.5。

[0082] 如在此使用的,术语“大约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0083] 例如,对于 $a=1$ 而言,当所有的成型头和支持头都运行时,支持材料的总分配速率通常等于成型材料的总分配速率。

[0084] 在优选实施方式中,存在各自具有p个喷嘴的m个阵列的M个成型头,以及各自具有q个喷嘴的s个阵列的S个支持头,从而使得 $M \times m \times p = S \times s \times q$ 。M个成型阵列和S个支持阵列中的每一个均可制造成可以由阵列组组装以及拆卸的单独物理单元。在这个实施方式中,每个这样的阵列可选地并且优选地包含它自己的温度控制单元和料位传感器,并且针对其运行接受单独控制的电压。

[0085] 设备14可以进一步包括一个或多个辐射源26,这些辐射源可以是例如紫外灯或可见光灯或红外灯,或其他电磁辐射源,或电子束源,这取决于所使用的成型材料。辐射源26用于固化或凝固成型材料。

[0086] 分配头21和辐射源26优选地安装在框架或区块28中,所述框架或区块优选地操作以便在作为工作表面的托盘30上往复移动。根据惯例,将托盘30定位在X-Y平面上。优选地,将托盘30配置成垂直移动(沿着Z方向),典型地向下移动。在本发明的多个示例性实施方式中,设备14进一步包括一个或多个水平调节装置32,如滚筒34。水平调节装置32用于在其上形成连续层之前将新形成的层变直、变平和/或确定其厚度。水平调节装置32优选地包括用于收集水平调节期间产生的过量的材料的废料收集装置36。废料收集装置36可以包括将材料递送到废料罐或废料盒中的任何机构。

[0087] 在使用时,分配头21在扫描方向上移动(在此所述方向称为X方向),并且在它们通过托盘30的过程中,以预定的配置选择性地分配构建材料。构建材料典型地包含一种或多种类型的支持材料以及一种或多种类型的成型材料。通过头21之后,紧接着通过辐射源26来固化一种或多种成型材料。当头21反向通过,返回到它们的刚刚沉积的层的起点时,根据预定配置,可以进行构建材料的另外的分配。当头21正向或反向通过时,通过水平调节装置32将这样形成的层变直,这优选地遵循在其正向和/或反向移动中头21的路径。一旦头21沿

着X方向返回至其起点,它们可以沿着指标化方向(在此称为Y方向)移动至另一个位置,并且通过沿着X方向往复移动继续构建相同的层。可替代地,头21可以在正向与反向移动之间或在多于一次正向-反向移动之后,在Y方向上移动。由头21进行连续扫描从而完成单个层在此称为单扫描循环。

[0088] 一旦层被完成,根据随后有待打印的层的希望的厚度,在Z方向上将托盘30降至预定的Z水平。重复该过程从而以分层方式形成三维物体12。

[0089] 在另一个实施方式中,托盘30可以在层内在头21的正向和反向行程之间在Z方向上移动。进行这种Z移动从而在一个方向上使水平调节装置与表面接触,并且阻止在其他方向上接触。

[0090] 系统10进一步包括构建材料供应设备50,所述供应设备包括构建材料容器或套筒,并且将多种构建材料供应到制造设备14中。基于系统10的操作模式,控制单元52控制制造设备14以及供应设备50。优选地,控制单元52与数据处理器54连通,所述数据处理器基于计算机物体数据,例如以Standard Tessellation Language (STL) 形式或Stereolithography Contour (SLC) 形式传输关于制造指令的数字数据。典型地,控制单元52控制施加到每个分配头或喷嘴阵列上的电压以及相应打印头中构建材料的温度。

[0091] 如下文进一步详细说明的,本发明实施方式考虑了通过从不同分配头分配不同材料来制造物体。本发明实施方式,除了别的之外,提供了从给定数目材料中选择材料以及确定所选择材料的希望的组合以及它们的特性的能力。根据本发明的实施方式,将每种材料在层中沉积的空间位置限定为通过不同材料占据不同的三维空间位置,或通过两种或更多种不同材料占据基本上相同的三维位置或邻近的三维位置,从而可以将材料沉积后空间组合在层中,由此在相应的一个或多个位置形成复合材料。

[0092] 还考虑了成型材料的任何沉积后组合或混合。例如一旦分配某一材料,它可以保持其初始特性。然而,当使用分配在相同或邻近位置的其他成型材料或其他分配材料同时分配时,形成了与分配材料具有不同的一种或多种特性的复合材料。

[0093] 因此,本发明实施方式能够沉积广泛的材料组合,并且根据表征物体的每个部分所希望的特性制造在物体的不同部分中可以由材料的多种不同组合组成的物体。

[0094] 在美国公开申请号20100191360中找到了关于SFF系统(如系统10)的原理和操作的进一步详细说明,其内容通过引用结合在此。

[0095] 尽管SFF被广泛实践并且已成为全世界范围内用于制造任意形状结构的常规步骤,发明人发现它并非没有某些操作限制。例如,发明人发现可以从目前可供使用的成型材料获得的热力学性质的范围通常是不适当的(特别是对于涉及UV聚合以及由低分子量原料(如单体和低聚物)形成的那些成型材料而言,并且尤其地如果原始材料通过自由基机制聚合时,如丙烯酸官能团的加成反应)。

[0096] 例如,在由以色列Objet Geometries有限公司销售的PolyJet™系统中,通过按配方制造产品获得了具有高于室温的热变形温度(HDT)(如高于50℃或更高)的刚性材料,当UV照射时所述产物可以产生交联的聚合物材料。作为比较,在热塑性聚合物中,可以通过结晶区域、聚合物链缠结或高平均分子量聚合物来实现刚度,并且这不需要交联。虽然在原则上,当使用高分子量低聚物(如高于50,000gr/mol)时,在UV聚合的材料中可能发生这种缠结,这些很少被工业优选,因为这类低聚物的较高粘度使它们难以以喷墨类打印或立体光

刻法来实施。

[0097] 使用具有低分子量(如低于5000gr/mol)的成型材料容易产生具有与聚合物玻璃转化温度(T_g)和HDT相关的机械特性的无定形结构。 T_g 值,进一步地,除了其他之外,取决于聚合物主链的柔性以及交联密度,或更具体地,取决于每个原料分子的反应基团的平均数量。发明人发现当无定形材料的 T_g 增加时,材料的脆性也增加,并且因此材料的应力散失能力也降低。

[0098] 在发明人进行的实验中,在成型材料的抗冲击强度与其HDT之间发现了负相关性(见图5,在下面实施例部分中)。发明人发现了断裂伸长率与 T_g 或HDT之间类似的相关性。

[0099] 作为另外的实施例,考虑了典型地用于PolyJet™系统中的橡胶类材料。按配方制造这些材料,以便具有例如可以通过喷墨分配的较低粘度以及以便发展 T_g (所述 T_g 低于室温,如10℃或更低)。可以通过配制具有较低交联度的产物以及通过使用具有内在柔性分子结构的单体和低聚物来获得后者。然而,当例如与橡胶材料比较时,PolyJet橡胶类材料倾向于具有较低的抗扯强度(TR)值和/或变形后较慢的恢复速度。

[0100] 在此,“ T_g ”是指定义为 E'' 曲线局部最大值位置的玻璃转化温度,其中 E'' 是材料的损耗模量,为温度函数。

[0101] 应当理解的是一些成型材料,具体地UV可聚合材料,在物体的无模制造期间,显示不希望的变形(如卷曲)。在本发明的发明人寻找对于卷曲问题的解决方案时,发现了卷曲程度与聚合反应过程期间材料经历的体积收缩程度以及材料HDT与制造期间系统的温度之间的温度差成正比。发明人发现对于具有较高的体积收缩率以及较高的HDT(如在聚合反应温度范围内)的材料,卷曲尤其明显。

[0102] 发明人已经设计出具有热力学特性的层状聚合物物体或结构,与通过SFF制造的其他物体相比较,所述热力学特性得以改善。

[0103] 通常地,根据本发明的多个示例性实施方式的结构是由两种或更多种热固性(例如UV可聚合的)成型材料制造的壳体结构。所述结构典型地包括被一个或多个层状外壳至少部分地覆盖的层状核心,使得核心的至少一个层与外壳中至少一个的层接合同一平面。如垂直于结构的表面测量的,每个外壳的厚度典型地为至少10 μ m。在本发明的多个示例性实施方式中,核心和外壳在它们的热力学特性方面彼此不同。可以通过由不同的成型材料或成型材料的不同组合制造核心和外壳来轻易地实现这一点。核心和外壳的热力学特性在此分别称为“核心热力学特性”和“外壳热力学特性”。

[0104] 在图2A-D中显示了根据本发明的一些实施方式的结构的表现性以及非限制性实施例。

[0105] 图2A是结构60的透视图的示意图,而图2B是沿着图2A的线A-A结构60的截面图。为了表达清楚,还显示了笛卡尔坐标系。

[0106] 结构60包括沿着Z方向堆叠的多个层62。结构60典型地通过SFF技术来制造(例如使用系统10),由此以顺序方式形成这些层。因此,Z方向在此也称为结构的“构建方向”。因此,层62垂直于构建方向。虽然结构60显示为圆柱体,情况并非总是如此,因为本发明实施方式的结构可以具有任何形状。

[0107] 结构60的外壳和核心分别显示为64和66。如所示,核心66的层和外壳64的层共平面。SFF技术可以同时制造外壳64和核心66,由此对于具体形成的层而言,所述层的内部部

分构成核心层,并且所述层的周边或其一部分,构成外壳层。

[0108] 有助于外壳64的层的周边部分在此称为层的“封套区域”。在图2A和2B的非限制性实施例中,层62的每一层均具有封套区域。即,图2A和图2B中的每个层均有助于核心和外壳。然而,情况并非总是如此,因为对于一些应用而言,可能希望使核心暴露于一些区域中的环境。在这些应用中,这些层中至少一些不包括封套区域。在图2C的截面图中显示了这种结构的代表性实施例,显示了有助于核心但并非有助于外壳的一些层68,以及有助于核心和外壳两者的一些层70。在一些实施方式中,一个或多个层不包括具有核心热力学特性的区域,而只包括具有外壳热力学特性的区域。当结构具有一个或多个薄部件时这些实施方式是特别有用的,其中形成结构的那些部件的层优选地缺乏核心区域。图13中显示了这种结构的代表性实施例,在下面实施例部分中对其进行更详细地说明。还考虑了一些实施方式,其中一个或多个层不包括具有外壳热力学特性的区域,而仅包含具有核心热力学特性的区域。

[0109] 相对于Z方向,外壳还可以可选地并且优选地从上和/或从下覆盖结构60。在这些实施方式中,结构60的最顶部分和/或最底部分的一些层具有与核心66不同的至少一种材料特性。在本发明的多个示例性实施方式中,结构60的最顶部分和/或最底部分具有与外壳64相同的材料特性。在图2D中显示了这个实施方式的代表性实施例。结构60的顶部/底部外壳可以比侧面外壳更薄(如薄2倍)(例如,当顶部或底部外壳包括位于结构之上或之下的层时),并且因此具有与这些层形成物体所需要的相同厚度。

[0110] 下面说明了适合通过SFF来形成结构的优选方法。

[0111] 在提供根据本发明的一些实施方式的结构和方法的进一步详细说明之前,应当注意由其提供的优点和潜在应用。

[0112] 本发明设计了一种分层制造SFF技术,可以建造具有改进的热力学特性的物体(即使当用于制造物体的任何一种成型材料不具备这些特性时)。例如,本发明的实施方式可以制造具有高温耐受性以及高韧性的结构。在利用热固性材料(如UV可固化材料)的SFF领域中,任何已知的成型材料并不具备这类特性,因为具有高温耐受性的成型材料是相对脆性的,而具有高韧性的成型材料具有相对低的温度耐受性。本发明的实施方式还可以制造出具有例如高温耐受性以及低卷曲性的结构。本发明的实施方式还可以制造出基于弹性体材料的结构。例如,本发明的实施方式可以建造具有较快恢复时间以及增加的抗扯强度的弹性体结构。

[0113] 由于本发明的一个或多个外壳和核心被同时制造,可以使用高精度水平来控制所述一个或多个外壳的参数如厚度、选择性覆盖率、可变厚度以及组成等。这与传统的制造后涂覆技术相反,在所述制造后涂覆技术中难以控制这些参数。

[0114] 发明人出人意料地发现与相同尺寸的无壳结构相比较,即使相对薄的外壳(例如,约100 μm ,如在垂直于结构表面的平面中测量的)也可以显著地影响结构的热力学特性。发明人发现这些影响由外壳的特性以及邻近和内部外壳或核心的特性指示。这种影响是有利的,因为它可以建造出具有不能由在缺少核心-外壳关系下制造的结构提供的热力学特性的结构。

[0115] 在本发明的一些实施方式中,刚性结构的外壳材料通过在约25 $^{\circ}\text{C}$ 至约40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内至少80%的断裂伸长率来表征。在本发明的一些实施方式中,外壳材料通过在约25

℃至约40℃的温度范围内至少1000MPa的拉伸强度来表征。在本发明的一些实施方式中,外壳材料通过至少25℃的热变形温度(HDT)来表征。在本发明的一些实施方式中,外壳材料通过在约25℃至约40℃的温度范围内约45J/m的抗冲击强度来表征。

[0116] 通过明知地选择由其形成核心和外壳的成型材料的特性以及构成,可以实现前面机械性质和热性质中任何一项或其组合。在本发明的一些实施方式中,外壳具有比核心更低的刚度。在发明人进行的实验中,发现可以通过选择两种相邻外壳材料之间或外壳(覆盖核心)材料与核心材料之间的弹性模量比率为约1至约20,来获得改进的热力学特性。在一些实施方式中,所述比率为约1.3至约5。

[0117] 当希望制造具有增强的韧性的结构时,优选地,将具有最低模量的材料用作外壳材料,并且优选地,将具有较高模量的材料用作内壳或核心材料。

[0118] 当希望制造具有增强的热耐性和减少的卷曲贡献的结构时,优选地,将具有较高模量的材料用作外壳,并且优选地,将具有较低模量的材料用作核心。还考虑了多个实施方式,其中添加额外的最外层外壳,使得所述结构具有分别通过低卷曲性、高温耐受性和高韧性表征的核心,以及中间外壳和最外层外壳。

[0119] 在本发明的一些实施方式中,如通过ASTM标准方法测量的,核心具有低于60℃、50℃或低于40℃或低于30℃的HDT,并且外壳具有高于60℃或高于50℃或高于40℃或高于30℃的HDT(如下文进一步详细说明的)。在这些实施方式中,可以获得具体相对低的卷曲度以及高温耐受性的物体,低HDT核心具有较低的卷曲度,而外壳的高HDT有助于所制造物体的高温耐受性。

[0120] 在一些实施方式中,所制造结构的核心和外壳在它们的热变形温度(HDT)和/或Izod抗冲击强度(IR)方面不同。例如,表征核心的IR可以低于表征外壳的IR,并且表征核心的HDT可以高于表征外壳的HDT。在这个实施方式中,较高的HDT核心引起高温耐受性,并且较高的外壳IR使得用这类核心-外壳结构和材料生产的整个物体具有韧性。可选地并且优选地,针对相同结构,实现了两种关联性,即核心区域的IR值比外壳更低,但是核心区域的HDT比外壳更高。

[0121] 如在此使用的,术语“热变形温度(HDT)”是指在某些温度下,在预定负荷下,相应的材料或材料的组合发生变形的温度。用于测定材料或材料组合的HDT的适当的测试操作为ASTM D-648系列,具体地ASTM D-648-06和ASTM D-648-07方法。在本发明的多个示例性实施方式中,所述结构的核心和外壳,在如通过ASTM D-648-06方法测量的它们的HDT以及如通过ASTM D-648-07方法测量的它们的HDT方面,存在差异。在本发明的一些实施方式中,所述结构的核心和外壳,在如通过ASTM D-648系列中任何方法测量的它们的HDT方面,存在差异。在本文的大多数实施例中,使用处于0.45MPa压力下的HDT。

[0122] 如在此使用的,术语“Izod抗冲击强度”是指在将冲击力施加到相应的材料或材料组合上之后,每单位厚度能量的损失。适合用于测定材料或材料组合的Izod抗冲击强度的测试操作为ASTM D-256系列,具体地ASTM D-256-06系列。在本发明的一些实施方式中,所述结构的核心和外壳,在如通过ASTM D-256-06系列中任何方法测量的它们的Izod抗冲击强度不值方面,存在差异。应当指出的是在标准ASTM方法中需要机加工一个凹口。然而,在许多情况下,这个过程切开外壳,使核心暴露于凹口尖端。因此,这种标准方法很少优选用于评估根据本发明的一些实施方式建造的结构抗冲击强度。现在将说明用于测定抗冲击

强度的优选操作。当SFF包含三维打印时这些操作是特别有用的。

[0123] 根据第一方法,将测试样品打印有由外壳材料制造的矩形贴片。以这种方式计算所述贴片的尺寸,即在制备凹口之后(如标准ASTM方法所要求的),外壳材料的0.25mm层保持完整。

[0124] 根据第二方法,将测试样品打印成在样品打印之后具有凹口,而不用切割所述凹口。在托盘上样品的方向是垂直的,例如在Z-Y平面中(在此称为“方向F”)。

[0125] 适合用于本发明的一些实施方式的IR值的代表性范围包括,但不限于,对于核心约20J/m,并且对于外壳约40J/m。适合用于本发明的一些实施方式的热变形温度的代表性范围包括,但不限于,对于核心约50℃并且对于外壳约70℃。

[0126] 在本发明的一些实施方式中,由通过在0.45MPa压力下约40℃至约50℃的HDT表征的材料来制造核心。具有这类热性质的成型材料的典型实施例是在商品名VeroGray™下由Objet Geometries销售的成型材料。在本发明的一些实施方式中,由通过约40J/m至约50J/m的IR值(如约40J/m)表征的材料来制造外壳。具有这类热性质的成型材料的代表性实施例是在商品名DurusWhite™下由Objet Geometries销售的成型材料。

[0127] 在本发明的一些实施方式中,核心和外壳均为橡胶类材料。

[0128] 如在此使用的,“橡胶类材料”是指其特征为 T_g 显著地低于室温的材料。例如 T_g 为约10℃或更低。

[0129] 当由橡胶类材料制造核心和外壳时,核心材料可以具有比外壳材料更低的断裂伸长率值 ϵ_R ,如 $\epsilon_R > 1\%$ 。优选地,核心 ϵ_R 与外壳 ϵ_R 之间存在至少30%或至少60%或至少90%或至少120%的差异。例如,当核心具有50% ϵ_R 值时,外壳具有至少30%更大的 ϵ_R 值,即 ϵ_R 值为80%或更多。典型地,但不是必须地,外壳的 ϵ_R 值为至少100%。

[0130] 在本发明的一些实施方式中,由通过约2Kg/m至约12Kg/m的TR(如约4Kg/m或约10Kg/m),以及约45%至约50%的 ϵ_R 值表征的材料来制造核心。在一些实施方式中,所述材料还具有以下特性中的一项或多项:约1MPa至约5MPa的拉伸强度(如约2MPa或约4.36MPa),以及约-12℃至约4℃的玻璃转化温度(如约-10.7℃或约2.6℃)。具有这类热性质的成型材料的代表性实施例是在商品名TangoBlack™和TangoGray™下由Objet Geometries销售的成型材料。

[0131] 在本发明的一些实施方式中,由通过约2Kg/m至约4Kg/m的TR(如约3Kg/m),以及约200%至约236%的 ϵ_R 值表征的材料来制造外壳。在一些实施方式中,所述材料还具有以下特性中的一项或多项:约1MPa至约2MPa的拉伸强度,以及约-12℃至约-8℃的玻璃转化温度。具有这类热性质的成型材料的代表性实施例是在商品名TangoBlack Plus™和Tango Plus™下由Objet Geometries销售的成型材料。

[0132] 成型材料可以是包含在实体无模制造设备的特定容器或盒中的材料或由设备不同容器沉积的成型材料组合。根据上述一个或多个实施方式,可以由其形成本发明的核心和外壳的成型材料自身可以具有希望的热性质以及力学性质。然而,情况并非总是如此,因为本发明的发明人已经设计出由材料组合用于获得希望的特性的技术。现在将说明这种技术。

[0133] 例如,假定希望获得具有希望的HDT的核心。进一步假定存在可商购的成型材料(称为材料A),它具有高于希望的HDT的HDT;以及另一种可商购的成型材料(称为材料B),它

具有低于希望的HDT的HDT。根据本发明的一些实施方式,由这两种材料形成核心,其中对于结构的每一层而言,材料A和材料B以像素化方式交织在所述层的核心区域上,从而提供通过希望的HDT表征的组合。因此,不是预先使用用于形成所述层的混合物混合所述材料,材料A和材料B占据不同空间位置,所述空间位置在所述层的核心区域上彼此侧向位移,其中每种材料的基本位移单位是单个像素(或用来表示三维像素的体素)。这种组合称为数字材料(DM)。图3中显示了数字材料的代表性实施例,显示了在层的区域上以像素化方式交织的材料A和材料B。

[0134] 作为代表性实施例,考虑了通过约40°C的HDT表征的材料A,以及通过约75°C的HDT表征的材料B。当材料A和材料B以A:B=3:1的相对表面密度比率沉积时(即材料A的三个像素相对于材料B的每个像素),可以获得通过约50°C的HDT表征的DM。对于任何预先确定的材料的表面密度比率而言,例如可以通过有序或随机交织来形成数字材料。还考虑了多个实施方式,其中交织是半随机的,例如子区域的重复模式,其中每个子区域包含随机交织。

[0135] 虽然上述实施方式特别着重地说明了针对所述结构核心的DM,应当理解的是对核心更详细的提及不应解释为以任何方式限制本发明的范围。特别地,可以由DM形成核心和外壳中任何一个。

[0136] 当核心和外壳都由包括相同成型材料的DM制造时,核心中成型材料的任何一种的相对表面密度与外壳或封套区域中该材料的相对表面密度不同。然而,在一些实施方式中,核心由DM形成,外壳由单个成型材料形成,或反之亦然。

[0137] 在本发明的多个示例性实施方式中,横过建造方向上,外壳的厚度(如在X-Y平面中(垂直于建造方向Z)测量的)是不均匀的。换言之,所述结构的不同层可能具有不同宽度的封套区域。例如,可以将沿着平行于X-Y平面方向外壳的厚度计算为沿着该方向相应层的直径的百分比,从而使厚度依赖于层的大小。在本发明的多个示例性实施方式中,横过与外壳的外表面相切并且垂直于建造方向的方向上,外壳的厚度是不均匀的。就结构的层而言,这些实施方式相应于具有沿着相应层的周边不均匀的宽度的封套区域。

[0138] 在本发明的一些实施方式中,结构的外壳或其一部分本身就是“带壳的”结构,不只包括封套区域。具体地,在这些实施方式中,所述结构包括被至少一个中间封套区域至少部分地包围的内部核心,其中所述一个或多个中间封套被外部封套区域包围。如垂直于建造方向测量的,所述一个或多个中间封套区域的厚度,可选地并且优选地,大于(如大10倍)最外层封套区域的厚度。在这些实施方式中,所述一个或多个中间封套区域用作结构外壳,并且因此具有如上文进一步详细说明的外壳的特性。最外层封套外壳还可以用于保护所述一个或多个中间封套区域避免在负荷下断裂。

[0139] 发明人发现在中间封套区域的最外层界面与最外层封套上的不规则性负荷下,可以导致裂缝出现,这些裂缝延伸进入外壳中并且有可能进入核心中。在本发明的多个示例性实施方式中,最外层封套提供了保护层,用来防止或减少在中间封套区域与最外层封套区域之间的界面处出现的裂缝蔓延。最外层封套还可以用于消除在最外层封套-空气界面开始的裂缝。发明人还发现当最外层封套阻止在封套-封套界面处出现裂缝的能力与封套-封套材料模量比率相关时,最外层封套经受裂缝从封套-空气界面蔓延的能力与最外层封套的韧性相关。因此,将最外层封套的弹性模量表示为 ϵ_1 ,而将紧挨着最外层的封套的弹性模量表示为 ϵ_2 ,根据本发明的一些实施方式, ϵ_2/ϵ_1 的比率为约1.3至约5,并且最外层封套的

抗冲击强度为至少40J/m或至少50J/m或至少60J/m或至少70J/m,如约80J/m或更多。

[0140] 如所述,可以例如使用上述系统10以分层方式形成本发明实施方式的结构。在本发明的多个示例性实施方式中,计算机实现的方法自动地使外壳与结构的具体元件动态地适配。所述方法可以可选地并且优选地,使用用户输入来计算所述结构每个区域的外壳,并且将外部表面的体素指定给相应的成型材料或成型材料组合。可以通过经由数据处理单元(如数据处理单元54)控制实体无模制造设备的控制单元(如控制单元52,见图1)来执行计算机实现的方法。

[0141] 实现本发明实施方式的方法的计算机程序通常可以在分配介质上分发给用户,例如,但不限于,软盘、CD-ROM、闪速贮存器和便携式硬盘驱动器。计算机程序可以从分配介质复制到硬盘或类似的中间存储介质中。通过将计算机指令从其分配介质或从其中间存储介质加载到计算机的执行贮存器中,配置计算机以便根据本发明方法起作用,来运行计算机程序。所有这些操作都是计算机系统领域技术人员所熟知的。

[0142] 能够以多种形式实施本发明实施方式的计算机实现的方法。例如,它可以体现在有形介质中,如用于执行所述方法操作的计算机。它可以体现在计算机可读取介质上,包括用于进行所述方法操作的计算机可读取指令。它还可以体现在具有数字计算机能力的电子设备中,所述数字计算机被安排用来运行有形介质上的计算机程序或执行计算机可读取媒介上的指令。

[0143] 图4A显示了可以在制造过程期间形成的单层80。层80包括核心区域82和包围核心区域82的封套区域84。因此,区域82有助于结构的核心并且区域84有助于结构的外壳,因为当类似于层80的数个层沉积在彼此之上时,核心区域形成层状核心区域,并且封套区域形成层状外壳。

[0144] 图4B显示了可以在制造过程期间形成的另一个层90。层90包括核心区域92和仅部分地包围核心区域92的封套区域94。当所述结构包括类似于层90的一个或多个层时,所形成的外壳并不完全包围核心。

[0145] 如图4A和图4B所示,在这些层的周边上封套区域84和94的宽度是不均匀的。图4C中显示了具有包围核心104的封套区域102的均匀宽度的层100的代表性实施例。这些层也被发明人考虑。

[0146] 如所述,横过所述结构的建造方向封套区域的宽度可以改变。图4D和图4E显示了对应于沿着建造方向的不同位置的两个层110和120。层110(图4D)具有被封套区域112包围的核心区域114,而层120(图4E)具有被封套区域122包围的核心区域124。

[0147] 一旦形成结构的这些层,就将形成核心和封套区域的成型材料硬化,从而使核心区域周边结合到所述封套区域的周边上。

[0148] 在本发明的一些实施方式中,分配了一个或多个额外的外壳层,从而还在所述结构的最顶部分和/或最底部分上形成外壳。优选地,这些层缺乏核心区域,因为它们用于从上或从下为核心加外壳。当希望从上面为核心加外壳时,将额外的一个或多个外壳层分配在所有其他层的顶部,而当希望从下面为核心加外壳时,将额外的一个或多个层分配在工作表面上(如托盘30,见图1),此后分配所有其他层。

[0149] 可选地,任一封套区域具有至少10 μ m的宽度。优选地,所有封套区域具有至少10 μ m的宽度。

[0150] 核心和封套区域中任一个,以及可选地最顶部和/或最底部额外的层可以使用具有上述关于所述结构的核心和外壳的热性质和/力学性质的成型材料或成型材料组合(如数字材料)来制造。

[0151] 因此,在一些实施方式中,当硬化时,核心与封套区域的弹性模量之间的比率为约1.3至约20;在一些实施方式中,核心区域的特征性 T_g 或HDT低于约50°C而封套区域的特征性 T_g 或HDT高于约50°C;在一些实施方式中,当硬化时,核心区域的特征性 ϵ_R 值低于封套区域的特征性 ϵ_R 值;在一些实施方式中,当硬化时,核心区域的特征性TR值低于封套区域的特征性TR值;在一些实施方式中,核心区域的特征性IR值低于封套区域的特征性IR值;并且在一些实施方式中,核心区域的特征性HDT高于封套区域的特征性HDT。

[0152] 在本发明的一些实施方式中,在所述结构的不同区域内选择性地制造外壳,从而仅在选择区域内改变材料特性,而不影响其他区域的力学特性。

[0153] 可以预期的是在从本申请开始的专利成熟的生命期间,可以开发针对SFF的许多相关的成型材料,并且术语成型材料的范围旨在包括所有这类演绎的新技术。

[0154] 如在此使用的,术语“大约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0155] 在此使用词语“示例性”用来表示“用作举例、实例或说明”。描述为“示例性”的任何实施方式不必解释成比其他实施方式优选或有利和/或不包括结合来自其他实施方式的特征。

[0156] 在此使用词语“可选地”是指“在一些实施方式中提供而在其他实施方式中不提供”。本发明的任何具体实施方式可以包括多个“可选择的”的特征,除非这些特性冲突。

[0157] 术语“包含”、“包含了”、“包括”、“包括了”、“具有”以及它们的同根词是指“包括但不限于”。

[0158] 术语“由...组成”是指“包括并且限于”。

[0159] 术语“基本上由...组成”是指组成、方法或结构可以包括额外的成分、步骤和/或部分(但是仅当额外的成分、步骤和/或部分不显著地改变要求权利的组成、方法或结构的基本和新颖的特征时)。

[0160] 如在此使用的,单数形式“一”、“一个”以及“该”包括复数引用,除非上下文另有明确规定。例如,术语“一种化合物”或“至少一种化合物”可以包括多种化合物,包括它们的混合物。

[0161] 贯穿本申请,本发明的多个实施方式可以用范围形式表示。应当理解的是范围形式的描述仅为了方便和简洁的目的,而不应解释为僵硬地限制本发明的范围。因此,范围的说明应该认为已经明确地公开所有可能的子范围以及所述范围内的单个数值。例如,范围的说明如1至6应当认为已经明确地公开了子范围如1至3,1至4,1至5,2至4,2至6,3至6等,以及所述范围内的单个数值如1,2,3,4,5和6。无论范围宽度如何这均适用。

[0162] 每当在此指出数值范围时,意味着包括在指示的范围内的任何引用的数值(分数或整数)。短语“范围/范围在第一指示数字与第二指示数字之间”,以及“范围/范围从第一指示数字至第二指示数字”,在此可互换地使用并且是指包括所述第一和第二指示数字以及其间的所有分数和整数。

[0163] 应当理解的是,为了清楚起见,在单独实施方式的上下文中说明的本发明的某些特征还能够结合地提供在单个实施方式中。相反地,为了简洁起见,在单个实施方式的上下

文中说明的本发明的多个特征还能够单独地或以任何合适的子组合形式或以适当形式提供在任何其他描述的本发明实施方式中。多个实施方式的上下文中描述的某些特征不应认为是这些实施方式的基本特征,除非所述实施方式没有这些元件无法工作。

[0164] 如上限定的以及如下面权利要求书部分所述的本发明的多个实施方式和方面可以在下面的实施例中找到实验支持。

[0165] 实施例

[0166] 现在参考下面的实施例,连同前面的说明一起以非限制性方式说明了本发明的一些实施方式。

[0167] 发明人进行了不同成型材料的效果和特性的研究。

[0168] 图5显示了实验结果,表明在数种成型材料中HDT与抗冲击强度之间的反相关性。图5中提供的成型材料是由以色列Objet Geometries有限公司销售的可商购的成型材料。这种关系证明了发明人的发现:即在这两种特性之间存在权衡,并且在可商购的材料中,很少能够得到显示这种预先确定的热力学性质组合的材料。

[0169] 发明人在三种属性方面(形状、适合度以及功能)分析了材料的数个组合。

[0170] 对于刚性材料而言,发明人发现由于这类 T_g 材料的环境变形特性(例如材料蠕变),中等 T_g 或HDT以及韧性材料可以为该功能提供解决方案,同时损害了其他属性(形状和适合度)。发明人发现韧性材料可以为未暴露于温暖环境的坚固的几何形状或结构提供解决方案,但是对于其他结构不能提供适当的解决方案。发明人进一步发现高 T_g 和脆性材料不能用于需要柔韧性或抗冲击强度的功能应用中,但是对于形状和适合度属性而言,可以提供令人满意的结果。具有甚至更高 T_g (如高于50℃)的材料甚至更脆,并且具有显著的卷曲(如打印期间的变形)。

[0171] 对于橡胶类材料而言,发明人发现虽然具有高伸长率的材料已经可供使用,这些材料不具有良好的弹性体特性,而是弹性性质与塑性性质之间的组合。发明人发现具有更多弹性体类性质的其他材料可能太脆(低撕裂强度)以至于不能用于需要标准橡胶材料的应用中。

[0172] 在发明人进行的实验中,已经通过SFF制造了具有数个核心-外壳结构的物体。所述结构获益于改进的特性。例如发明人成功制造出具有中等HDT和高韧性的组合的刚性结构,具有温度耐受性(例如高HDT)和减少的卷曲的组合的刚性结构,具有高HDT和显著改进的韧性的组合的刚性结构,具有高HDT、减少的卷曲和显著改进韧性的组合的刚性结构以及具有高断裂伸长率、变形后快速恢复和可调模量的组合的橡胶类结构。

[0173] 可以通过制造核心-外壳结构来获得具有中等HDT和高韧性的组合的刚性结构材料,其中外壳具有高韧性,这防止了裂缝从表面向核心蔓延。核心可以由具有中等HDT但相对高脆性的材料制成。可以选择外壳厚度来减少它对除韧性之外的全部力学性质的影响。例如,在法向于物体表面的方向上厚度可以是0.17mm至0.34mm之间的厚度。

[0174] 可以通过制造核心-外壳结构来获得具有高HDT和减少的卷曲的组合的刚性结构,其中外壳包括高 T_g 或高HDT材料。外壳可以为结构提供高HDT以及降低的蠕变(随时间推移或在升高的温度下)。外壳厚度取决于核心或中间外壳(如果存在的话)的HDT和卷曲特性,以及结构的希望的特性。典型地,但并非必须地,可以使用具有约75℃的HDT的材料来制造厚度0.5mm-1.0mm的外壳。核心可以包括具有中等HDT(典型地,但并非必须地,约45℃至约

50℃)的材料,它在SFF过程期间不会产生显著卷曲。如前面进一步详细说明的,外壳和核心的每一个可以由数字材料制成。例如,可以分别使用具有40℃CHDT的成型材料与具有75℃的成型材料之间3:1的表面密度比率来制造核心,从而提供具有约50℃CHDT的DM以及当打印时小于3.5mm的卷曲,如10×10×230mm的梁柱。

[0175] 可以通过制造核心-外壳结构来获得具有高HDT和显著改进的韧性的组合的刚性结构,其中外壳包括高韧性材料,这些材料保护核心和中间外壳(如果存在的话)避免在负荷下断裂。外壳厚度可以选择足够小,从而降低它对除韧性之外的全部力学性质的影响。典型地,但并非必须地,外壳厚度可以是约0.17mm至约0.34mm。核心可以包含高 T_g 或高HDT的材料。核心为结构提供了高HDT以及降低的材料蠕变(随时间推移或在升高的温度下)。

[0176] 可以使用具有核心、中间外壳和最外层外壳的结构来获得具有高HDT、减少的卷曲以及显著提高的韧性的组合的刚性结构。最外层外壳可以包括高韧性材料。这种外壳的作用是保护中间外壳(以及因此还有核心)避免在负荷时损坏(如断裂)。中间外壳可以包括高 T_g 或高HDT的材料。这种外壳为结构提供了高温耐受性以及降低的蠕变(随时间推移或在升高的温度下)。中间外壳的厚度取决于核心的HDT和卷曲性质以及结构希望的性质。典型地,但并非必须地,可以使用具有约75℃CHDT的材料来制造中间外壳,如厚度0.5mm至1.0mm。核心可以包括中等HDT的材料(如约45℃至约50℃的HDT)以及适当的低卷曲特性(如卷曲低于4mm,其中卷曲定义为当将300g负荷施加到其相对边缘上时,打印的10×10×230梁柱的边缘超过平坦表面的高度)。核心可以由高HDT成型材料(如约75℃至约200℃的HDT)和适当的低HDT成型材料(如约25℃至约45℃的HDT)的DM混合物形成。根据希望的HDT和卷曲特性来选择表面密度比率。

[0177] 可以通过制造核心-外壳结构来获得具有高断裂伸长率、变形后快速恢复和可调模量的组合的橡胶类结构,其中外壳包含高伸长率材料,这防止或降低裂缝从表面蔓延。外壳保护内部核心和中间外壳(如果存在的话)免遭当负荷时损坏。外壳厚度可以选择足够小,从而降低它对除了防止裂缝蔓延之外所有力学性质的影响。典型地,但并非必须地,外壳厚度为约0.17mm至约0.34mm。核心可以包括具有希望的拉伸和压缩模量、变形后较快的恢复时间,但是比外壳更低的断裂伸长率的材料或材料组合(如,数字材料)。

[0178] 当通过SFF制造结构时,常可观察到性能不一致的现象。主要表现为当考虑材料韧性时,其可从一个制造的结构显著地变成其他结构并且还在相同结构的不同区域之间(如核心和外壳)。其原因在于分层制造工艺。例如,在喷墨类3D打印机中,在构建方向上以及在横向平面中(平行于打印托盘)上,分层制造工艺可以导致不同的表面形态。结构的垂直侧面可以包含具有尖锐尖端(图6)的显微表面裂缝,这显著地降低了制造结构的韧性。在某些结构中,力学参数如断裂挠变、断裂最大负荷以及强度可降低10至20的因子。图7A和7B中证明了这一点,其中显示了使用**FullCure®535**成型材料打印的梁柱的断裂挠变和断裂最大负荷。这些图表明断裂挠变(“deflection”)和最大负荷(“max load”)是打印梁柱与X-Y平面之间角度的函数。

[0179] 当制造结构同时在制造的某一阶段保持外表面处于液体形式且不与任何其他材料接触时,引力和润湿导致液态树脂流动,从而平滑所述结构的表面。这可以在正角度表面上实现(朝上或朝外的表面)。对于其他角度(朝下的表面),需要添加支持材料或支持构造,以避免结构倒塌。发明人发现成型材料与支持材料之间的接触导致裂缝表面形态,这显著

地降低了结构的整体韧性。表面上的这种粗糙度导致了在结构的特性方面产生各向异性,如各项异性的弯曲模量或各向异性的抗刮擦性。粗糙度的另一个作用是提高了脆性,这可以通过较低的抗冲击强度和较低的断裂伸长率/挠曲来证明。

[0180] 以下为发明人进行的实验的说明,用于研究本发明实施方式的核心-外壳结构特性。

[0181] 材料

[0182] 本实验使用了售自Objet Geometries有限公司的成型材料。这些材料具有一系列特性。例如VeroGray™为刚性成型材料且TangoPlus™(Tango+)为柔软的橡胶类成型材料。材料**FullCure®535**(FC535)(亦称RGD535)和**FullCure®515**(FC515)(也称RGD515)拓宽了可供使用特性的范围,并且其为Objet Geometries的多个材料Connex™平台所专用并通常与其他材料结合地使用。用于本研究的其他材料包括VeroGray™、DurusWhite™、**FullCure®970**(TangoBlack™)和**FullCure®980**(TangoBlack Plus™)。

[0183] 在实验中(其中打印后形成外壳作为比较研究),使用了标准树脂、额外的制造回火材料、环氧树脂和硅A+B树脂,例如RP Tempering™化合物(Par3技术,USA),以及用FC515手工涂覆(使用刷子),然后在UV室中固化。

[0184] 在下文中,术语高冲击性材料(HIM)用于描述具有良好抗冲击强度的坚韧材料(如FC515)而术语高T_g材料(HTM)用于描述具有高T_g和高HDT的刚性材料(如FC535)。

[0185] 软件

[0186] 开发出软件从而能够设计和测试两种不同成型材料和一种支持材料的不同空间排列。软件还可能设计出不同的数字材料。此外,软件包括壳化特征,这可以限定预定厚度的精确(偏差变化为+0.03mm至+0.08mm,取决于具体表面的空间方向)外壳。软件还包括多重壳化特征,这可以限定一个或多个外壳层。

[0187] 软件还包括随机DM发生器,这可以产生随机位图(两种或更多种成型材料的随机组合)。这提供了用于产生一系列均匀DM的简单并且直接的工具,所述均匀DM的特性可以本质上地,连续地改变。

[0188] 实体无模制造设备

[0189] 使用标准的Connex™500打印机(Objet Geometries)来打印所有材料和结构。

[0190] 打印模式

[0191] 实验包括制造粗糙表面以及光滑表面。

[0192] 通过打印与支持材料接触的成型材料来制造粗糙表面。在这种情况下并且由于以下事实,即固化之前两种液体发生接触,它们在界面处部分地混合,从而当移开支持材料时,获得粗糙表面。粗糙打印模式导致物体完全被支持材料覆盖,并且不仅仅在固化之前需要机械支撑的区域中(例如,空隙附近区域)。

[0193] 通过打印除空气之外不与任何其他材料接触的成型材料来制造光滑表面。光滑打印模式可产生光滑闪亮的光滑表面。应当指出的是虽然对于结构的整个表面而言可以获得粗糙表面,仅对于不要求与支持材料接触的表面而言,可以获得光滑表面。

[0194] 测试

[0195] 通过打印10×10×230mm³条棒并且当在另一个样品末端上施加300gr重量时测量一个样品末端高于平坦表面的高度,来定量地评估打印变形(卷曲)。对于本研究而言,对于

大多数主流应用而言,4mm或更低的高度被认为是可接受的。

[0196] 开发了多种应用性测试,用来评估新材料的性能。执行标准ASTM方法和自定义方法,用来表征纯组分和DM结构。

[0197] 结果

[0198] 具有高热稳定性和高韧性的结构

[0199] 研发高 T_g 材料是为了提供具有高于70℃的HDT且显示出相对低的打印变形(低卷曲)(即低于10mm)的材料。配制品FC535具有65℃的 T_g 以及70℃的HDT。下面表1显示了FC535特性。

[0200] 表1 FC535数据表格

[0201]

Izod抗冲击强度(J/m)	15-20
HDT(℃)	63-78
拉伸强度(MPa)	70-75
断裂应变(%)	7-9
拉伸模量(MPa)	3300-3500
抗弯强度(MPa)	110-120
弯曲模量(MPa)	3000-3150
T_g (DMA, E'')	65
吸水率(%)	1.3

[0202] 该材料的打印变形(卷曲)为7.5mm,高于最大可接受值。在相对低的温度(低于100℃)下固化后工艺使FC535的HDT增加至约100℃,而不增加变形。

[0203] 下一个实验用于使FC535具有韧性。无定形HTM(如FC535)具有低抗冲击强度且非常脆,类似于其他可商购的刚性材料。在与支持材料直接接触的结构部分中脆性被放大,并且在平行于它们的垂直打印平面上受到应力。这类应力实际上分离了裂缝边缘,并且在相对低的应变下导致损坏。

[0204] 设计了一系列实验用于定量地评估材料的脆性及其表现。

[0205] 抗冲击性

[0206] (i) 标准凹口样品,打印矩形样品,此后切开凹口(ASTM D256)。

[0207] (ii) 在不同方向打印具有凹口的样品

[0208] 拉伸测试

[0209] 测量断裂伸长百分比(ASTM D638)

[0210] 抗弯曲性

[0211] (i) 在不同方向上打印的样品上进行三点弯曲(挠曲)测试(ASTM D695)

[0212] (ii) 固定梁柱的弯曲。

[0213] 另外的测试包括断裂测试、循环测试、球爪结构测试、和弹簧结构测试。用于这些测试的样品分别如图8A-D所示。

[0214] 下面表2示出了以不同组合用于生产针对上述测试的数字材料的3种成型材料的特性。

[0215] 表2

[0216]

	FC535	FC515	DurusWhite™
抗冲击强度 (J/m)	15	90	41
HDT (°C)	70	37	41
拉伸强度 (MPa)	70	21	30
断裂应变 (%)	8	90	38
拉伸模量 (MPa)	3500	1100	1500
吸水率 (%)	1.3	6.6	1.7

[0217] 位于Izod凹口顶端上的材料显著地影响测量的抗冲击强度值。这种行为明确发生在当坚韧材料(如具有90J/m抗冲击强度值的FC515样品(打印的凹口、光滑的))是由在相同条件下具有约30J/m抗冲击强度值的高T_g FC535材料制造的外部外壳层进行打印时。出人意外地,即使添加最小可能的FC535封套层(约100μm),抗冲击强度也降至30J/m以下。

[0218] 上述实验表明最外层表面的组成决定了结构的抗冲击性能。

[0219] 打印方向

[0220] 打印方向是指相对于打印表面(打印托盘)制造物体的方向。图8E示出了如在此提及的多个不同方向。

[0221] 由FC535和FC515制造的结构

[0222] 由HIM(FC515,在本实施例中)制造的外壳宽度约0.25mm,约为结构总横截面(3×12.7mm)的20%,且核心由FC535制得。虽然在引入HIM外壳之后,拉伸强度和拉伸模量减少了不到10%,但断裂应变从约10%增加至35%以上。发明人设想HIM外壳保护物体避免表面损坏(尤其是粗糙表面),否则这将具有破坏性影响。下面表2a总结了在方向F上多种制造样品的抗冲击强度。

[0223] 表2a

[0224]

样品结构	冲击性 (J/m)	标准差
FC535 参照	14.35	0.55
具有 0.085mm FC515 外壳的 FC535	15.90	0.58
具有 0.17mm FC515 外壳的 FC535	21.70	3.37
具有 0.25mm FC515 外壳的 FC535	42.97	4.53
具有 0.34mm FC515 外壳的 FC535	46.50	1.60
具有 0.43mm FC515 外壳的 FC535	47.13	1.95
具有 0.5mm FC515 外壳的 FC535	50.09	1.13
FC515 参照	90.46	6.62

[0225] 图8F示出了具有0.25mm FC515外壳的FC535相对于不含外壳的FC535的拉伸测试结果。如所示,具有FC515外壳显著地提高了刚性材料FC535的韧性,其断裂伸长率从约10%

提高至约40%，同时其弹性模量仅降低约15%。

[0226] 弯曲测试

[0227] 弯曲测试主要用于模拟突然断裂的情况。在这些情况中，细梁柱发生挠曲，并迅速返回到其初始位置。因此，测量两个相关参数：断裂前的最大弯曲偏移和抗弯曲强度（最大负荷）。这种应用类型希望的特性是具有高断裂挠变的刚性。以不同方向、打印模式和不同梁柱宽度，打印用于弯曲测试的样品。弯曲测试和所测试的样品如图8A和图9A-C所示。

[0228] 下面表3和表4和图10A-B总结了在三种不同情况中，在含有或不含有FC515外壳下所打印和测试的1mm、2mm和3mm FC535梁柱的性能。

[0229] 表3

[0230] 1mm、粗糙、E方向梁柱的弯曲

[0231]

核心	外壳材料	厚度 (mm)	最大负荷 (N)	偏移 (mm)
FC535			45.50	0.60
FC535	FC515	0.085	38.40	0.60
FC535	FC515	0.17	33.70	1.50
FC535	FC515	0.25	22.30	2.40
FC535 光滑			91.80	未断裂

[0232] 表4

[0233] 3mm、粗糙、E方向梁柱的弯曲

[0234]

核心	外壳材料	厚度 (mm)	最大负荷 (N)	偏移 (mm)
FC535			176.10	1.20
FC535	FC515	0.085	168.20	1.20
FC535	FC515	0.17	209.40	2.20
FC535	FC515	0.25	215.30	3.60
FC535 光滑			383.30	4.60

[0235] 上述结果表明增加85微米外壳没有达到最佳结果。据推测，这是因为当以粗糙方式打印时，该层转变成模型-支持物混合层。

[0236] 当外壳厚度增加至170微米时，可观察到对伸长率有显著影响。就3mm梁柱而言，最大负荷也提高了（协同效应）。

[0237] 对于250微米的外壳，所制造的梁柱具有高柔韧性，但1mm梁柱变得稍微更软。

[0238] 在两者的梁柱宽度上，光滑的FCTM535样品即使没有外壳，仍显示出优越的性能。这一事实强调了表面缺陷作用。在没有这类缺陷时，刚性材料具有良好韧性。然而，当出现缺陷时，刚性材料会变脆，而HIM保持坚韧。使用HIM的表面改性可防止材料出现缺陷，从而它对裂缝蔓延更不敏感。换句话说，表面改性将表面缺陷保留在HIM内，从而阻止它们蔓延。

[0239] 通过在不同方向打印梁柱测试样品进一步研究了表面缺陷作用。结果汇总在下面图5中。在E方向中（其中最严重缺陷的方向与弯曲应力梁柱方向平行），断裂伸长率最低。在D方向中，裂缝垂直于应力，从而对脆性影响较小。发明人收集的实验数据表明在D方向上，即使1个像素的外壳也具有显著影响。相对于方向E和方向F，在方向D所做的所有测试均较好。

[0240] 表5

[0241] 3mm、粗糙梁柱的弯曲

[0242]

方向F	最大负荷 (N)	偏移 (mm)
含1px外壳, 断裂0.8mm	—	—
0.8mm参照	9.70	0.40
含3px外壳, 断裂1.6mm	80.70	1.20
1.6mm参照	55.50	0.30
方向D	最大负荷 (N)	偏移 (mm)
含1px外壳, 断裂0.8mm	30.00	3.20
0.8mm参照	36.20	1.60
含3px外壳, 断裂1.6mm	120.70	2.40
1.6mm参照	171.10	1.10
方向E	最大负荷 (N)	偏移 (mm)
含1px外壳, 断裂0.8mm	13.50	0.71
0.8mm参照	12.70	0.48
含3px外壳, 断裂1.6mm	123.40	1.00
1.6mm参照	63.40	0.48

[0243] 在其他的比较测试中,研究了高分辨率打印模式的影响。在由脆性 (FC535) 和具有在E方向上以光滑和粗糙形式打印的0.25mm HIM样品的外壳的高冲击材料 (FC515) 制造的2mm梁柱上进行测试。结果如图11所示。

[0244] 循环断裂测试和断裂部分测试结果汇总于下面表6和表7中。

[0245] 表6

[0246]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	最大负荷 (N)
插入直径 (mm)	39.6	40	40.4	40.8	41.2	41.6	42	42.4	42.8	
FC535_0.17 mm FC515	通过	通过	通过	通过	失败	失败	失败	失败	失败	260
FC535_0.25 mm FC515	通过	通过	通过	通过	通过	失败	失败	失败	失败	240
FC535	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	—
Vero	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	失败	—
水屏蔽	通过	通过	通过	通过	失败	失败	失败	失败	失败	185
Durus	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	230

[0247] 表7

[0248]

	外壳 (μm)	弹簧结构	球爪结构
含 FC515 外壳的参照	没有外壳	失败	失败
	85	失败	失败

[0249]

参照材料	170	失败	失败
	250	通过	通过
	340	通过	通过
	Vero	失败	
	Durus	通过	
	水屏蔽*	失败	通过

[0250] 通过具有DurusWhite™的薄外壳来提高VeroGrey™的韧性

[0251] 在Objet Geometries有限公司的当前可供使用的成型材料中,VeroGrey™ (VG) 可在升高的温度(较低的材料蠕变)下表现出最高的尺寸稳定性。另一方面,VG为最脆性的材料。

[0252] 在Objet Geometries有限公司的可供使用的成型材料中,DurusWhite™ (DW) 拥有最高韧性和抗冲击强度。

[0253] 发明人已证明VG和DW的组合可用于生产其特征在于HDT类似于VG而韧性类似于DW的结构。在一些配置中可观察到协同效应并且复合的、有壳部分的韧性高于纯VG或纯DW的韧性。实验数据汇总于表8-12中。

[0254] 表8

[0255] HDT测试:在0.45MPa下的HDT (ASTM D648)

[0256]

核心材料	外壳材料	外壳厚度(mm)	HDT (°C)	标准差
纯 VG 参照			51.0	0.2
VG	DW	0.085	50.2	0.4
VG	DW	0.17	50.0	0.4
VG	DW	0.25	49.7	0.5
VG	DW	0.34	49.8	0.4
纯 DW 参照			40.1	0.1

[0257] 表9

[0258] 抗冲击强度测试:样品在垂直方向上打印有凹口,并且根据修改的ASTM D256进行测量

[0259]

核心材料	外壳材料	外壳厚度(mm)	Izod 抗冲击强度 (J/m)	标准差.
纯 VG 参照			14.9	0.3
VG	DW	0.085	15.5	1.1
VG	DW	0.17	15.2	1.0
VG	DW	0.25	15.8	1.4

[0260]

VG	DW	0.34	17.2	1.6
VG	DW	0.43	18.2	1.2
VG	DW	0.50	19.1	1.0
纯 DW 参照			18.3	1.4

[0261] 表10

[0262] K_{IC} 测试 (ASTM D5045): 在用刀凹刻之前, 外壳厚度代表初始层。刀凹痕深度约 0.2mm。

[0263]

核心材料	外壳材料	外壳厚度 (mm)	K_{IC} (MPa/m)	标准差
纯 VG 参照			0.76	0.05
VG	DW	0.34	1.37	0.21
VG	DW	0.50	1.44	0.25
纯 DW 参照			1.15	0.04

[0264] 表11

[0265] 折断测试: 弯曲锚定的1mm梁柱, 同时测量断裂挠变和最大负荷

[0266]

核心材料	外壳材料	外壳厚度 (mm)	最大负荷 (N)	标准差	断裂挠变 (mm)	标准差
纯 VG 参照			测试前断裂			
VG	DW	0.085	17.6	2.4	1.00	0.20
VG	DW	0.17	17.7	0.2	1.08	0.06
VG	DW	0.25	19.0	2.0	1.40	0.17
VG	DW	0.34	18.5	1.9	2.20	0.30
纯 DW 参照			13.2	1.0	2.30	0.10

[0267] 表12

[0268] 同表11, 除了3mm梁柱

[0269]

核心材料	外壳材料	外壳厚度 (mm)	最大负荷 (N)	标准差	断裂挠变 (mm)	标准差
纯 VG 参照			103	10.0	1.35	0.10
VG	DW	0.085	114	11.9	1.50	0.17
VG	DW	0.17	142	4.6	3.00	0.40
VG	DW	0.25	134	8.8	2.30	0.40
VG	DW	0.34	130	5.5	3.90	1.20
纯 DW 参照			53.6	4.0	未断裂	

[0270] 表9、10和11证明了协同效应, 其中Izod抗冲击强度、 K_{IC} 和最大负荷特性均高于使用任何纯材料的情况。具体地, 所测量的Izod抗冲击强度 (19.1, 见表9) 高于纯VG (14.9) 和纯DW (18.3), 测量的 K_{IC} 值 (1.37; 1.44, 见表10) 高于纯VG (0.76) 和纯DW (1.15), 并且测量的最大负荷值 (19.0, 见表11) 高于纯VG (太低无法测量) 和纯DW (13.2)。

[0271] 橡胶数字材料

[0272] 由 FullCure®970 (TangoBlack™) 制造的核心和由 FullCure®970 (TangoGrey™) 制造的核心被由 FullCure®980 (TangoBlack Plus™) 制造的外壳和由 FullCure®930 (Tango Plus™) 制造的外壳包围。外壳厚度约 0.25mm。如图 12A-B 中显示了拉伸应力 (为得到的结构的拉伸应变的函数) 和纯材料结构参照。如所示, 得到的带外壳结构的强度比包含它的单独组分的强度高得多。虽然 FullCure®930 的外壳和 FullCure®970 的核心产生比 FullCure®930 更高的伸长率和更高的强度, 相对物导致非常差的结果。因为 FullCure®930 比 FullCure®970 具有相当多的更加塑性的性质, 使得具有 FullCure®930 的外壳导致具有大多数 FullCure®970 (核心材料) 特性的材料, 而不具有显著提高的伸长率和断裂强度。

[0273] 讨论

[0274] 因为在许多情况下, 外壳仅由整个物体体积的非常小的百分比组成, 可以得出结论在一些实施方式中, 外壳显著降低了核心的脆性。较小的外壳厚度足以包括大部分或全部缺陷并且尤其是水平裂缝的边缘点。在不影响结构尺寸精度下生产外壳, 因为实际上它是结构的一部分。外壳除了有助于外壳-空气界面之外, 还有助于外壳-核心 (或外壳-外壳) 界面。在严重裂开的表面 (外壳-界面) 中, 外壳对热力学性质的贡献尤为明显。因为坚韧的封套材料与核心同时生产, 封套材料为外壳提供了与核心的完美相互作用, 并且其中核心-外壳界面中的任何不规则性都用外壳材料填充, 并且反之亦然, 从而在外壳材料与核心材料 (或中间外壳) 之间产生了良好的共价粘合。这形成了模型-模型混合层, 所述模型-模型混合层确保了在界面处材料特性的逐渐转变。坚韧外壳固定了刚性材料界面不规则性 (模型-模型界面) 的边缘并且防止它们蔓延以及转变成裂缝。

[0275] 本研究表明了本实施方式的核心-外壳结构具有增强的弹性模量和抗裂性。虽然坚韧的外壳材料消除了刚性材料表面的弱点, 它将外表面裂缝重新定位到其自身体积中。因此, 它显示出显著的抗裂特性, 从而为刚性核心提供了适当的保护。这种特性可以通过抗冲击强度、基本断裂功、K_{IC} 或其中将应力施加到预先开裂的样品上的其他测试来表征。在本研究中, 材料的精制是基于针对垂直打印样品测量的 Izod 缺口抗冲击强度值, 其中水平打印缺陷位于凹口表面内部。对于所有现有的测试材料而言, 该测试产生了相对低的抗冲击强度值: VeroGray™~16J/m, FC535~14J/m 以及 DurusWhite™~25J/m。可以设想的是对于良好的防开裂性能而言, 核心-外壳结构可以通过该测试, 抗冲击强度为至少 30J/m。虽然使用软材料可以轻松地实现这个值, 在具有高于 1GPa 的弹性模量以及高于室温 HDT 的材料中, 这是罕见的特性。

[0276] 使用顺应性材料 (如由 TangoPlusBlack™ 封套的 VeroGray™) 制造外壳不能防止裂缝在刚性材料内蔓延, 因为顺应性材料外壳不能限制裂缝的边缘。当施加负荷时模型-模型界面上的急剧的刚性转变导致应力集中并且开始断裂。在一些实施方式中, 外壳模量是核心的至少三分之一。这防止了模型-模型界面的快速开裂并且承受应力, 除非在外壳-支持界面处 (即最外层的外壳表面) 发生开裂。

[0277] 使用一个或多个中间层可以进一步提高韧性。例如, 本实施方式的结构可以包括三个外壳和一个核心, 相应的弹性模量为约 0.2GPa、约 0.6GPa、约 1.8GPa 和约 3.5GPa, 其中最后一个模量是核心的, 而第一个模量是最外层外壳的。

[0278] 优选地,根据打印工艺特征来选择外壳厚度。在本研究中,制造工艺与约150微米的界面粗糙度相结合。因此,优选至少250微米的外壳层,从而实现有效的韧化。对于导致更精确界面的工艺而言,外壳厚度可以更小。对于达到最大韧性的厚度而言,增加外壳厚度可以提高结构韧性。通过本研究中观察到的协同效应证实了这一点。

[0279] 本实施方式工艺的优点在于核心和外壳是同时制造的。这可以在这两种材料之间的界面中最佳地重叠和粘合。测试了用于产生外部壳的不同打印后工艺,并将其与通过核心和外壳同时生产方法获得的结果进行比较。

[0280] 设计方法

[0281] 在本发明的一些实施方式中,计算机实现的方法自动地使外壳与打印结构的具体元件动态地适配,同时考虑以下参数中的至少一个:每个表面的空间方向、打印模式(光滑或粗糙)以及分配厚度。这种计算机实现的方法可以将结构映射在托盘上并提取相关参数。然后它使用用户输入来计算每个区域的相应外壳(周边)结构,并将外部表面的体素指定给第二成型材料。可以通过经由数据处理单元(如数据处理单元54)控制实体无模制造设备的控制单元(如控制单元52,见图1)来执行计算机实现的方法。

[0282] 尺寸稳定性主要表现在典型地经受较高应力并因此易于变形的薄部件中。在针对薄部件的本发明的多个示例性实施方式中,将外壳厚度减小。可替代地,所有HIM或其部分可以用包含较高 T_g 的材料(如,FCTM535)的DM以及HIM来取代(例如两种成型材料的随机50:50分配)。

[0283] 操作者可以提供有元件(结构区域)厚度窗口的列表以及它们相应的外壳结构。例如0.5mm-1.0mm元件可接受0.1mm HIM外壳,1.0mm-2.0mm元件可接受0.2mm外壳,且更厚元件可接受0.3mm外壳。计算机实现的方法可以考虑部件的3D几何形状,以便根据部件的具体元件的几何形状生产适当的外壳结构。在图13中显示了得到的结构的示意图。在图13中,红色部分为HTM,而黄色部分(即外封套)为HIM。

[0284] 外壳结构的试验性测试显示外壳的效能取决于打印方向。这是因为成型和支持材料之间界面的特征以及表面缺陷的严重程度在x、y和z方向上不同。差异主要在x-y平面与z方向之间。具体地,当两种类型的材料接合同一平面时,成型材料与支持材料之间层内界面的缺陷更加突出,而层间界面处不太明显。因此,结构的水平表面(垂直于构建方向)可以包含更薄的外壳,这仍可以提供显著提高的韧性特性。在本发明的多个示例性实施方式中,计算机实现的方法计算外壳厚度,以便在三个正交方向之间保持预先确定的比率。例如,在x:y:z=2:2:1的比率下,本实施方式的计算机实现的方法可以计算出覆盖水平表面的外壳厚度比覆盖非水平表面的外壳厚度薄2倍。

[0285] 在所采用的制造工艺中,在光滑表面和粗糙表面之间的力学特性方面存在差异。试验结果表明对于光滑表面而言,甚至单像素(在本实施例中为0.085mm)的HIM外壳可提供具有显著提高韧性的脆性材料。另一方面,对于粗糙表面而言,试验结果表明使用2个像素(0.17mm)可获得类似效果。因此,在本发明的一些实施方式中,计算机实现的方法计算出针对粗糙和光滑表面的不同外壳厚度。在其他实施方式中,光滑表面可能缺少外壳而仅粗糙表面可以具有外壳。

[0286] 可以利用形成多层外壳的能力来设计复杂的外壳结构,这为打印部件提供了热稳定性与韧性之间优异的平衡。由本发明的发明人开发的计算机实现的方法可以限定具有多

个外壳(例如,从2至10个外壳)的数字材料。每个外壳可以具有绝对厚度并且可以由任何纯材料或DM(包括支持材料和具有支持材料的DM)制成。

[0287] 发明人知道存在以下情况,即其中所述工艺的分辨率不允许以适当的分辨率沉积两种不同材料,以及可能发生外壳的一些剥落,特别是未被支持材料包围的垂直壁。在这些情况下,本实施方式的计算机实现的方法针对制造中间外壳计算出制造参数,所述中间外壳有助于邻近相(外壳-外壳或外壳-核心)之间的粘合。这种中间外壳可以具有约40-200微米的厚度,并且可以由包含成型材料组合的DM制成(优选邻近材料随机的50%:50%沉积)。不能从本发明的范围内排除其他中间外壳。在发明人进行的实验中,1:4至4:1的随机混合物显示提供了显著提高的结构打印可靠性。可以将多于一个DM用于中间外壳。作为代表性实施例,可以制造三个中间外壳:在1:3表面密度比率下的DM制造的85 μ m外壳、在1:1随机的表面密度比率下的DM制造的85 μ m外壳以及在3:1表面密度比率下由DM制造的85 μ m外壳。

[0288] 在本发明的多个示例性实施方式中,计算机实现的方法针对制造一组外壳计算出制造参数,以便横过成型材料之间的界面提供特性的逐渐改变。这些外壳可以可选地并且优选地由DM制造,所述DM包括针对每个外壳具有不同表面密度比率的不同成型材料的空间分布(优选地,但并非必须地,随机分布)。例如,考虑了硬且脆的核心材料。这种核心可以用4个外壳(例如,每个100微米)来加外壳,其中在每个随后的外壳(从最外面向内)中,韧性组分的百分比增加20%,从而使得邻近核心的外壳具有80%的核心材料。这种方法可以降低界面区域中应力集中。

[0289] 在本发明的多种示例性实施方式中,计算机实现的方法针对制造交替外壳计算出制造参数。例如,可以制造出具有交替的热性质和/或力学性质的一组外壳。

[0290] 虽然结合其具体实施方式已经对本发明进行了说明,应当清楚的是许多改变、变更和变化是本领域技术人员清楚的。因此,旨在包括落在所附权利要求的精神和广泛保护范围内的所有这些改变、变更和变化。

[0291] 在本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请都通过引用整体结合在说明书中,其程度如同每个单独的出版物、专利或专利申请明确地并且个别地指示通过引用结合在此一样。另外,本申请中任何参考文献的引用或鉴别都不应解释为承认这个参考文献可作为本发明的现有技术。对于使用的章节标题的重要性而言,它们不应解释为是必要的限制。

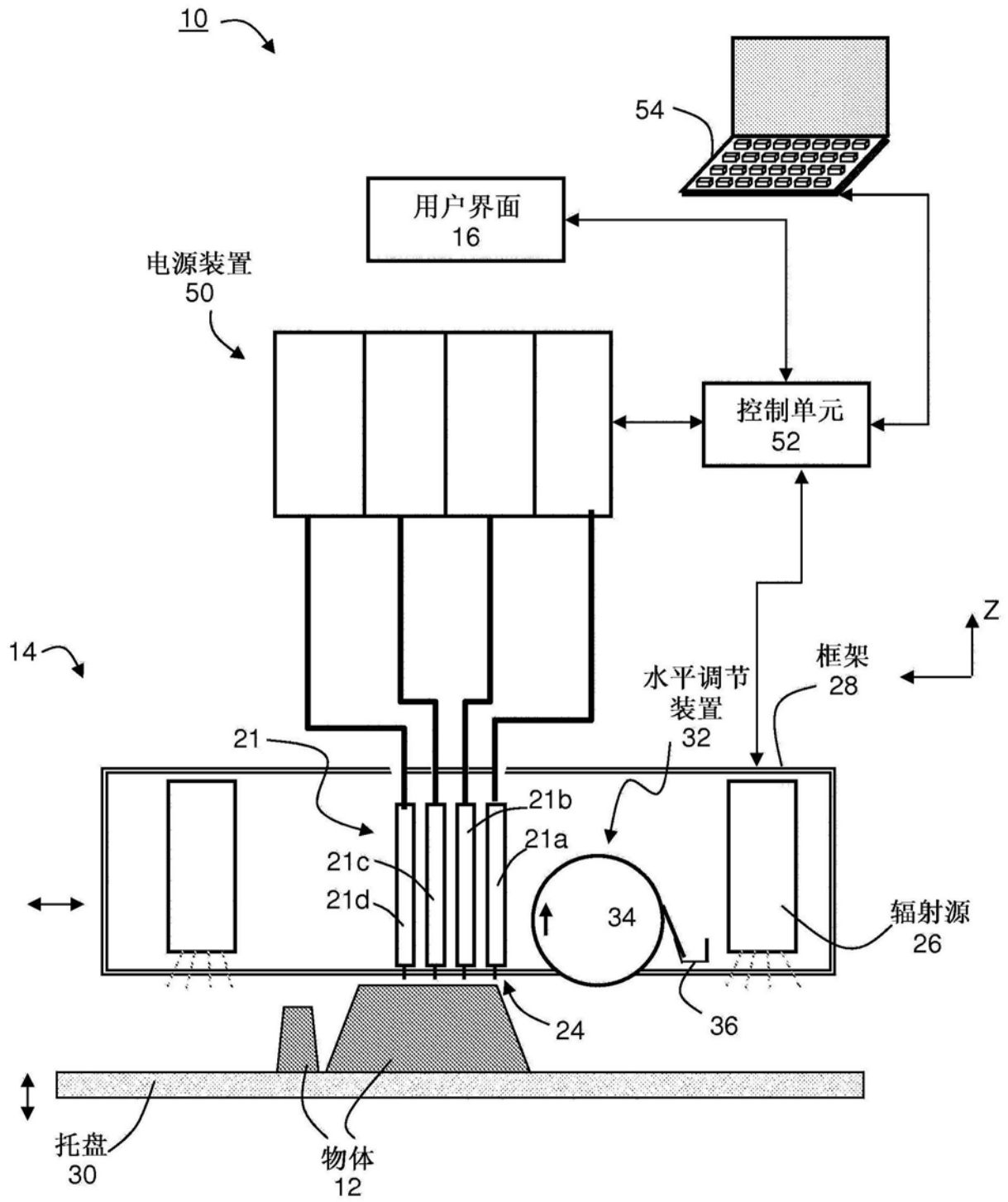


图1A

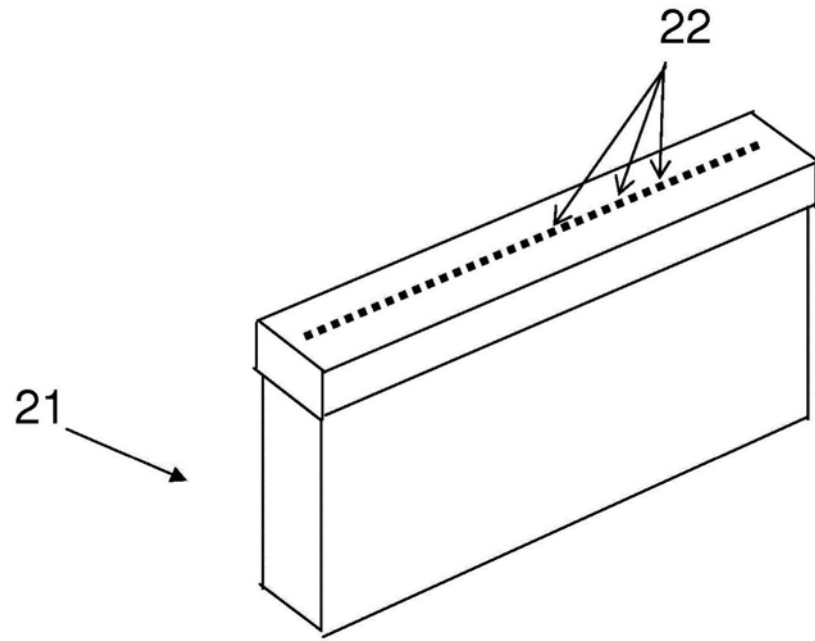


图1B

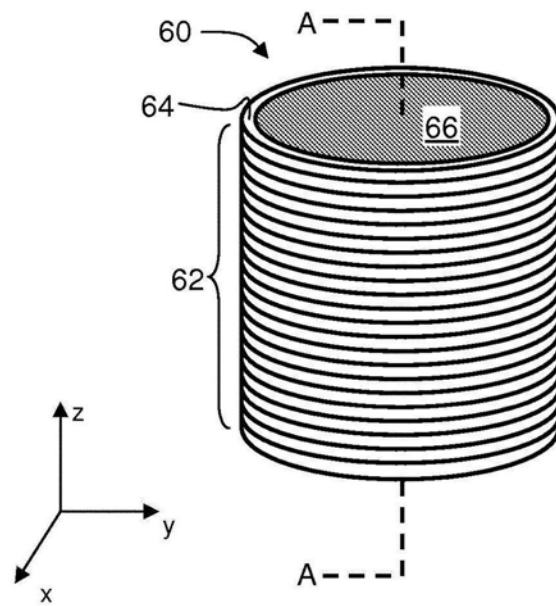


图2A

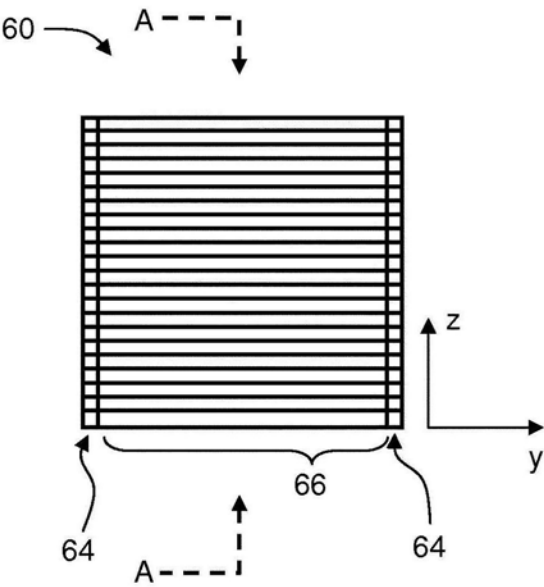


图2B

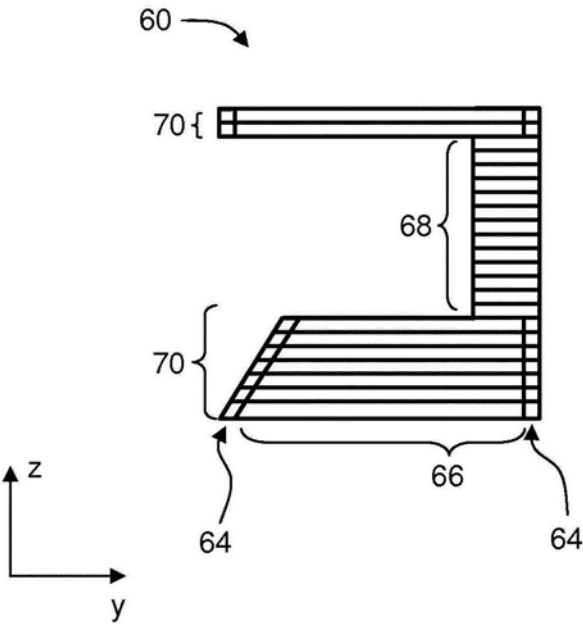


图2C

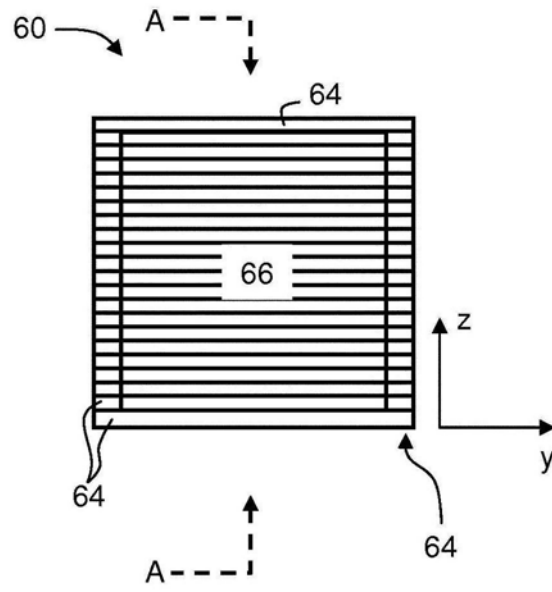


图2D

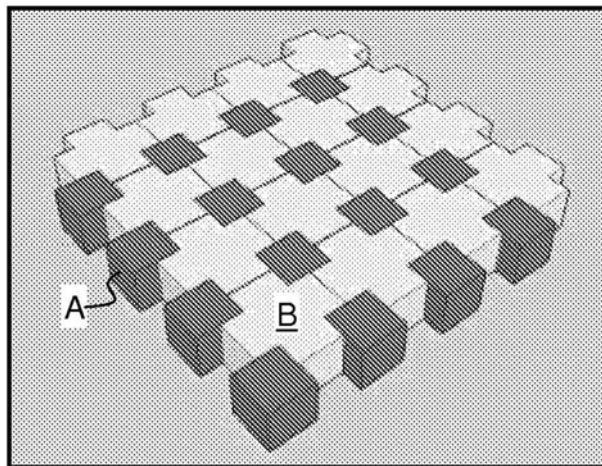


图3

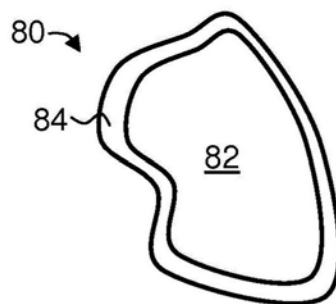


图4A

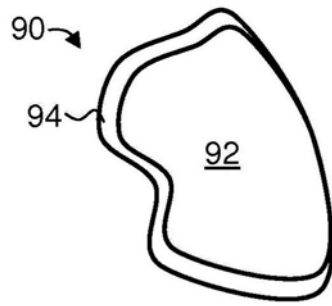


图4B

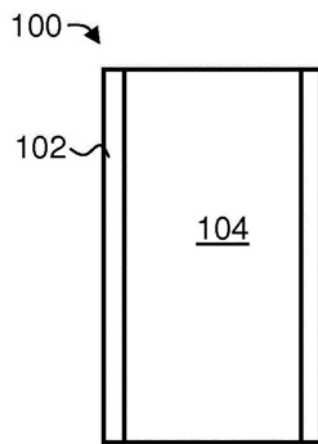


图4C

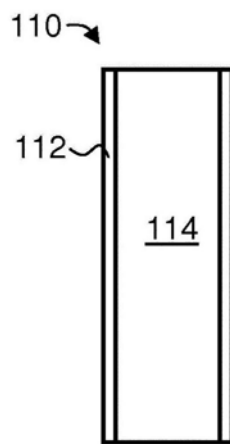


图4D

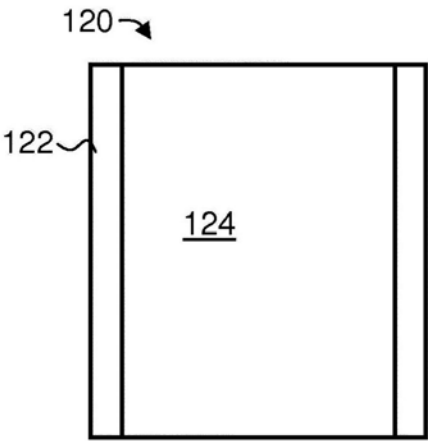


图4E

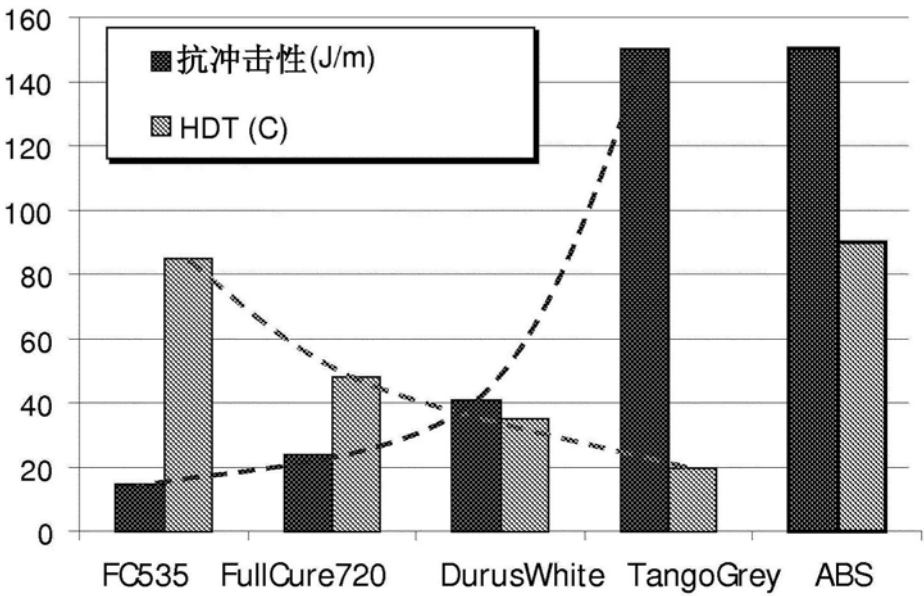


图5

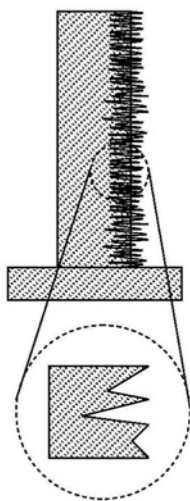


图6

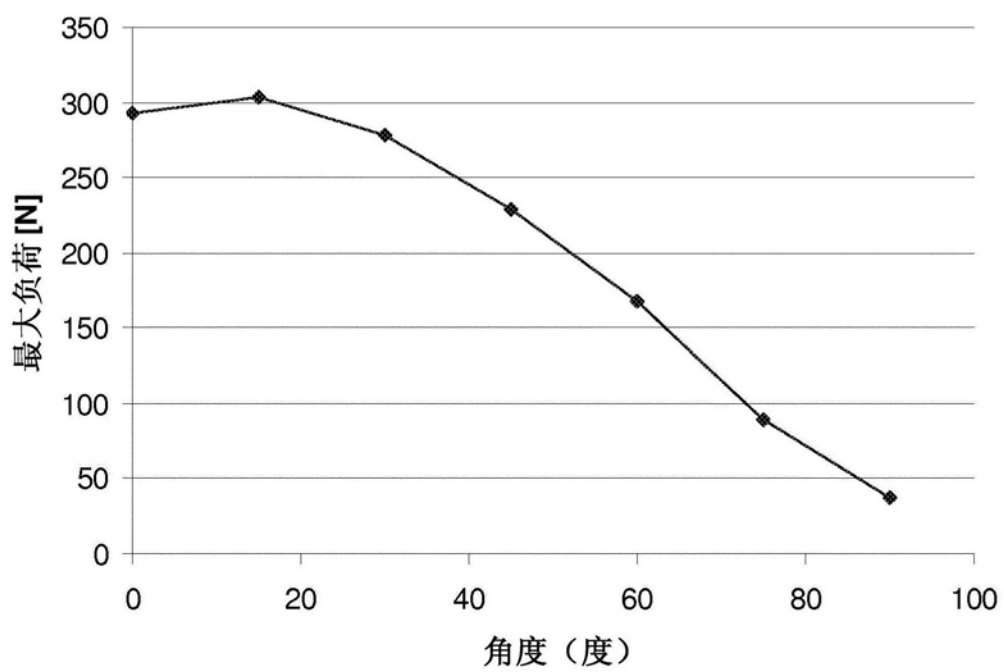


图7A

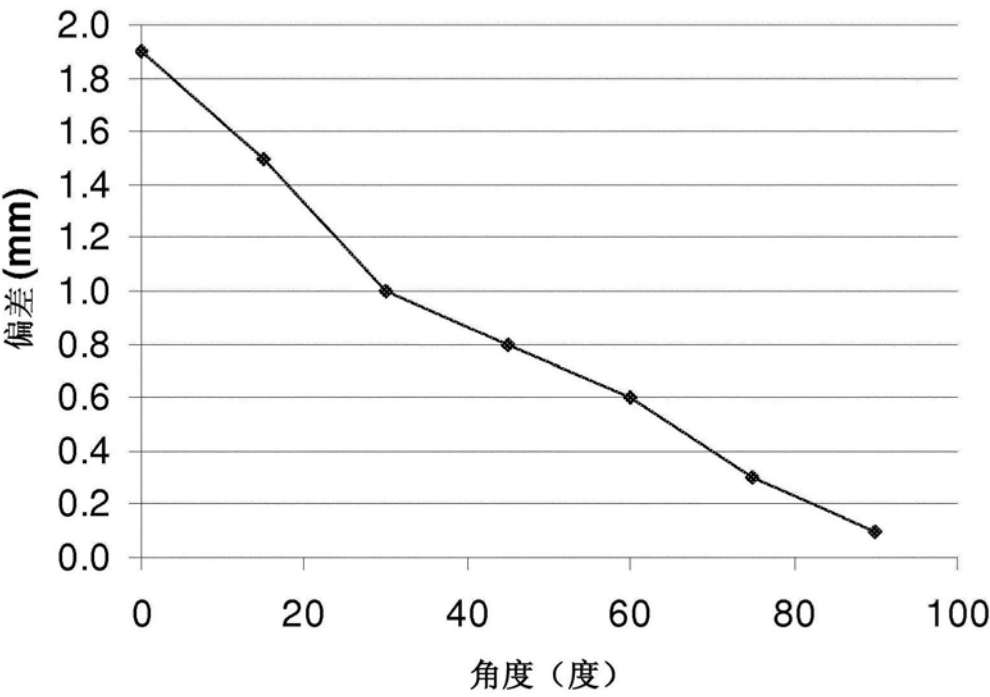


图7B

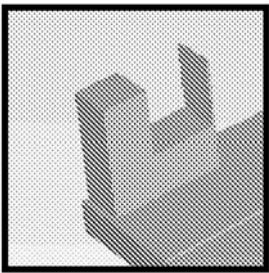


图8A

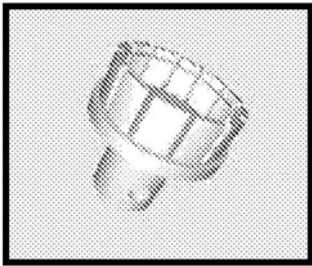


图8B

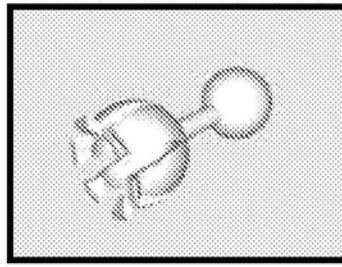


图8C

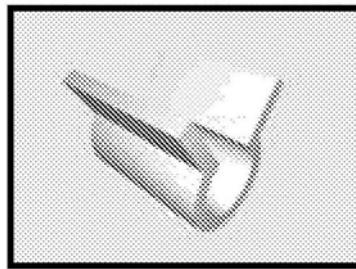


图8D

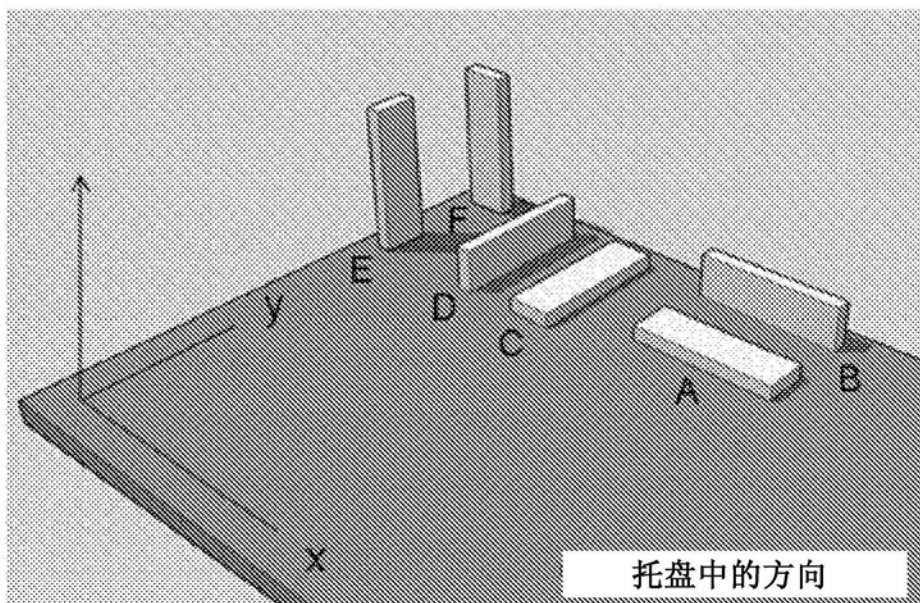


图8E

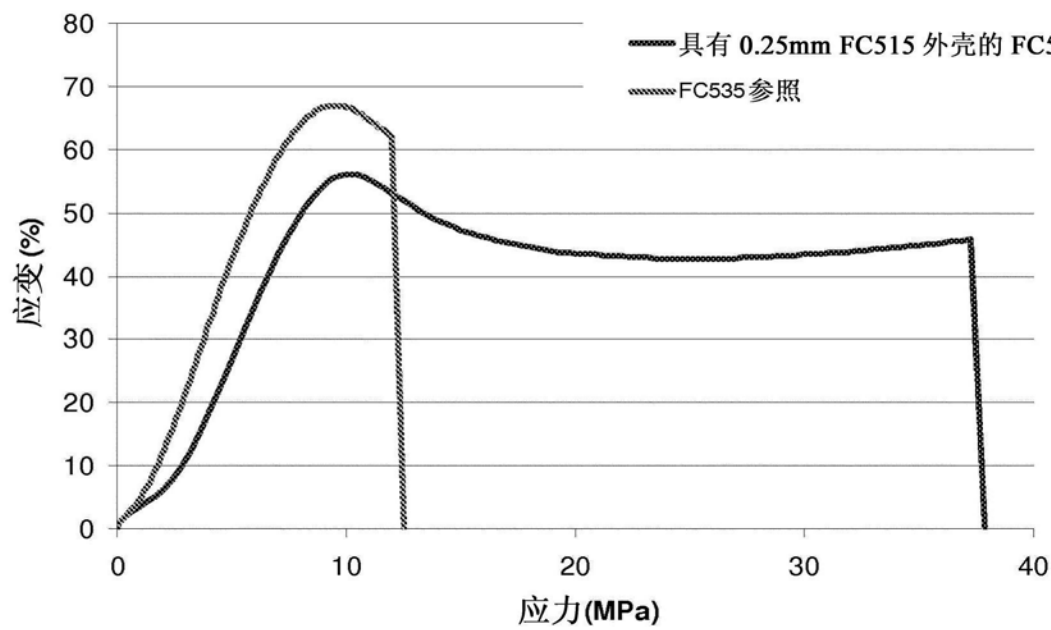


图8F

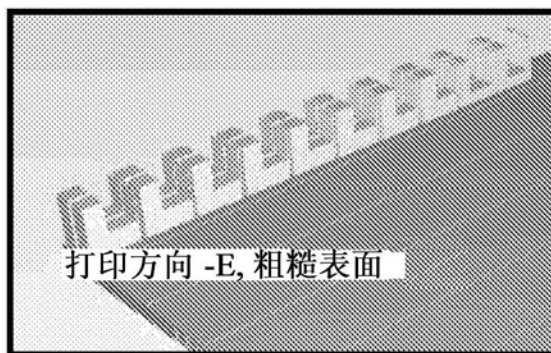


图9A

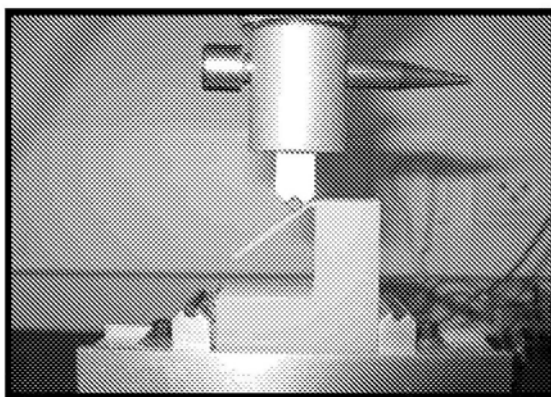


图9B

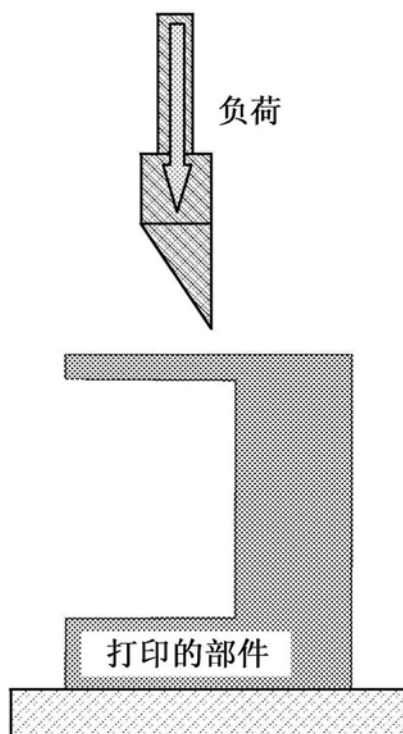


图9C

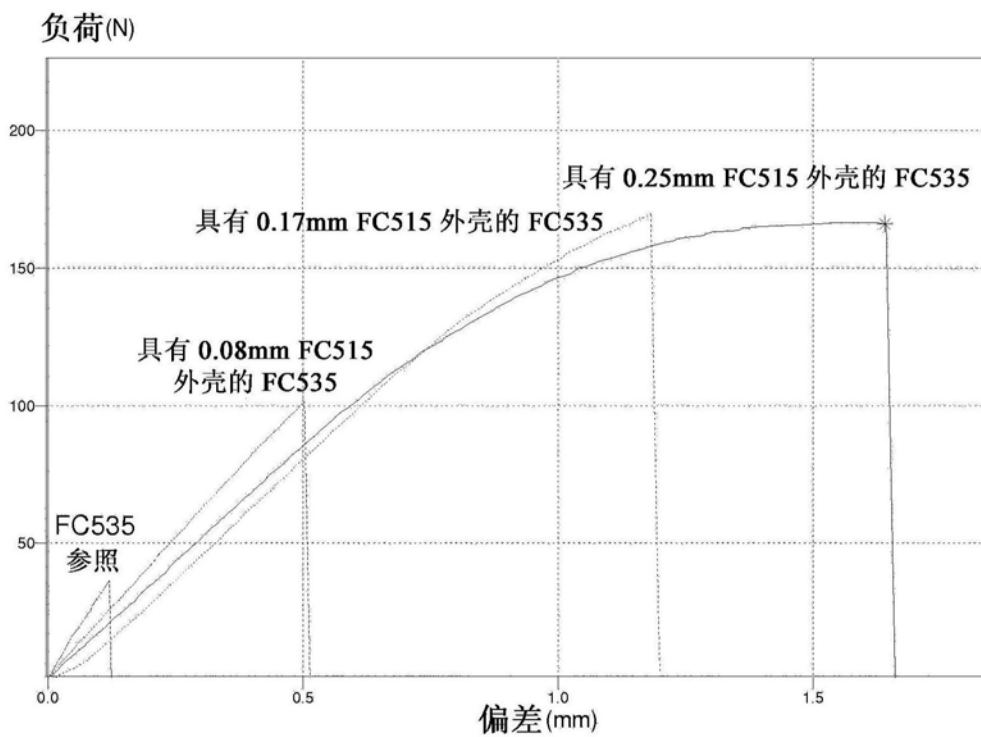


图10A

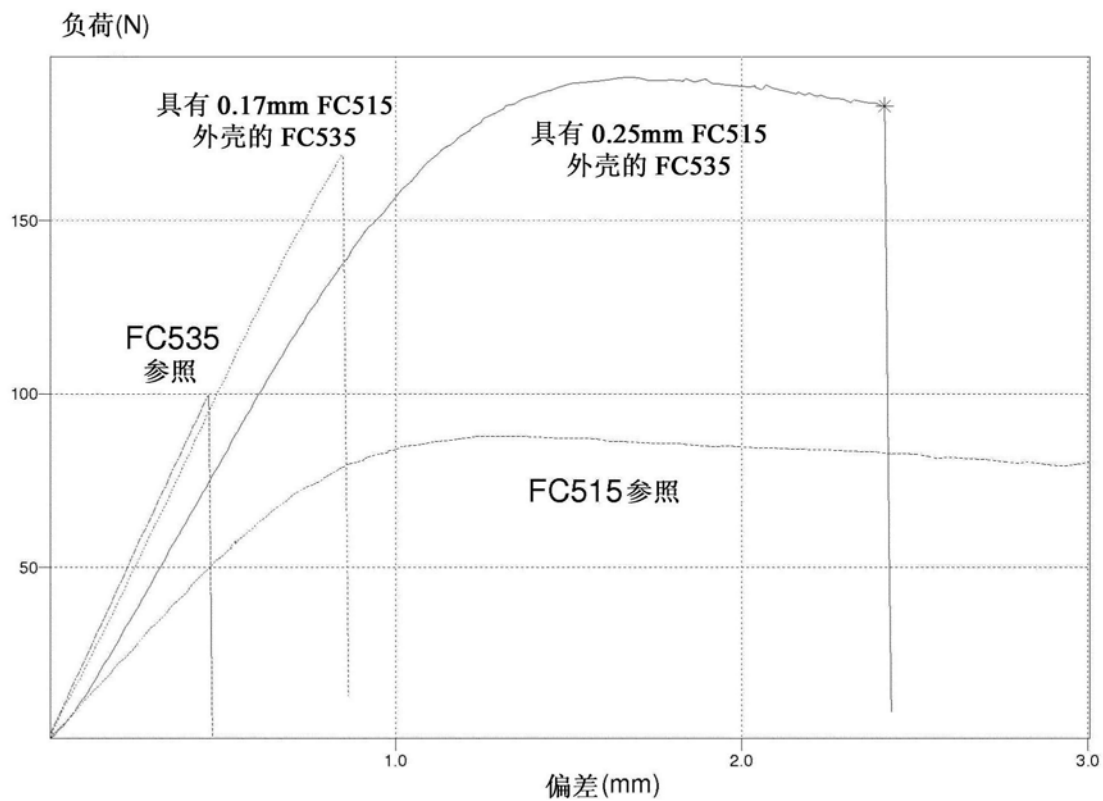


图10B

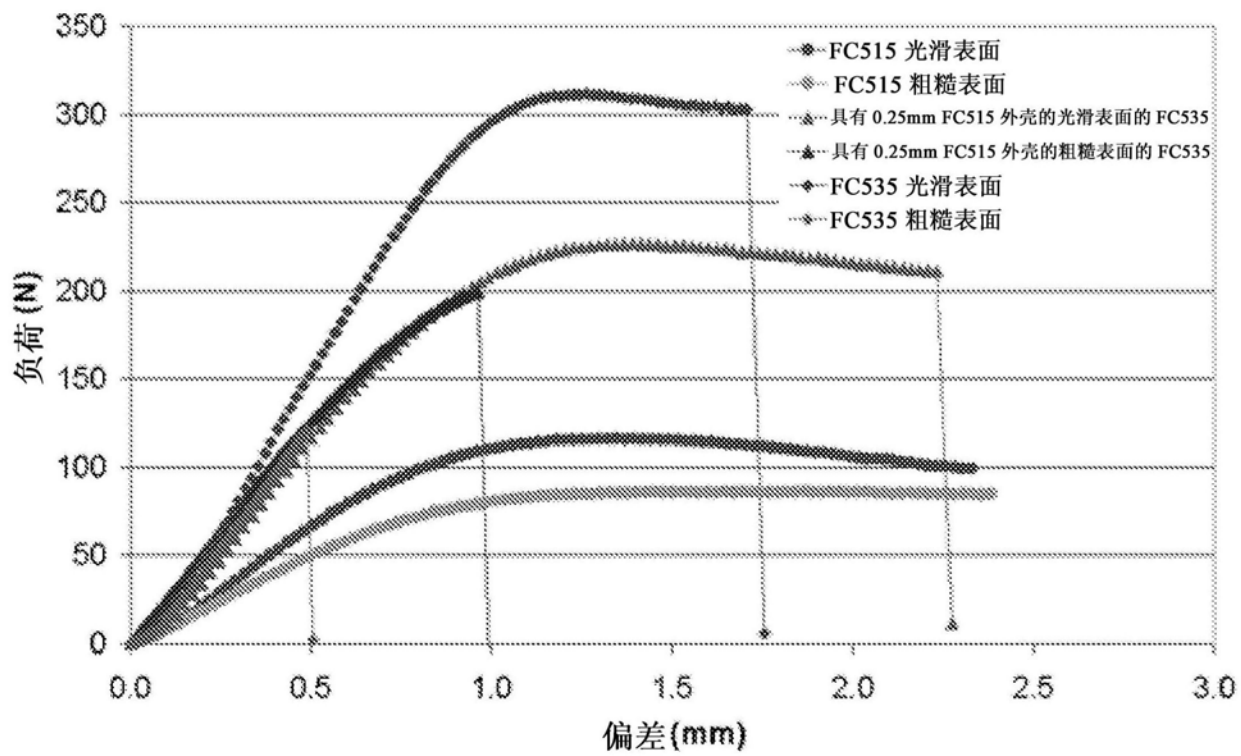


图11

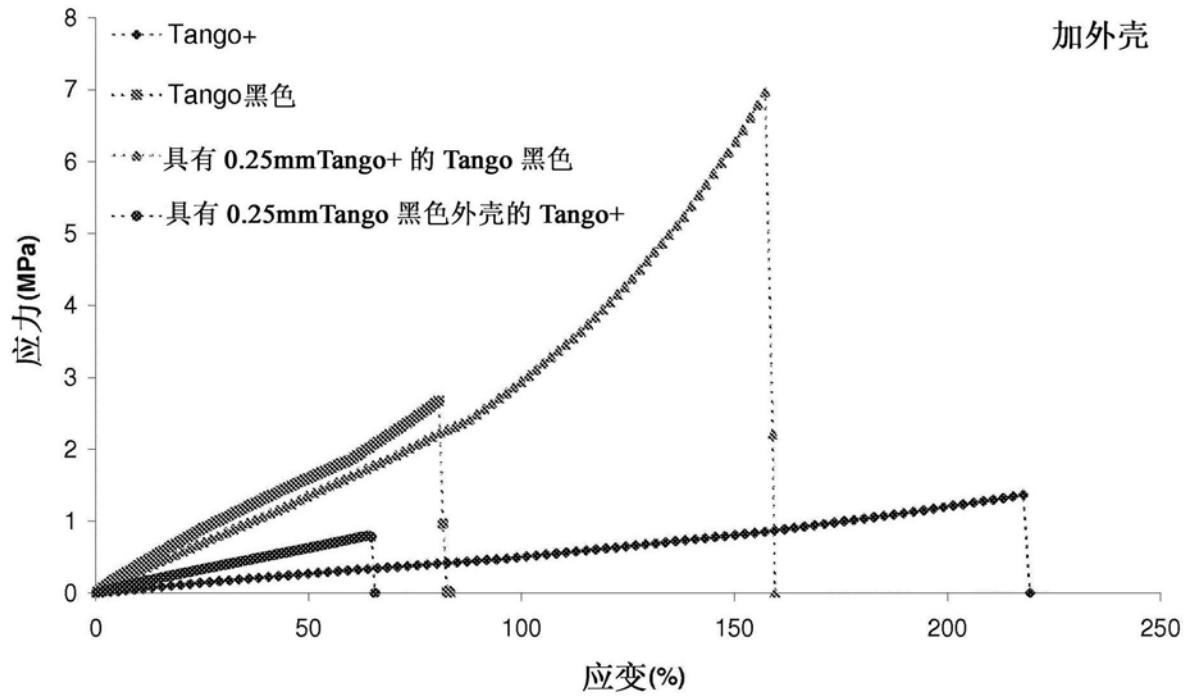


图12A

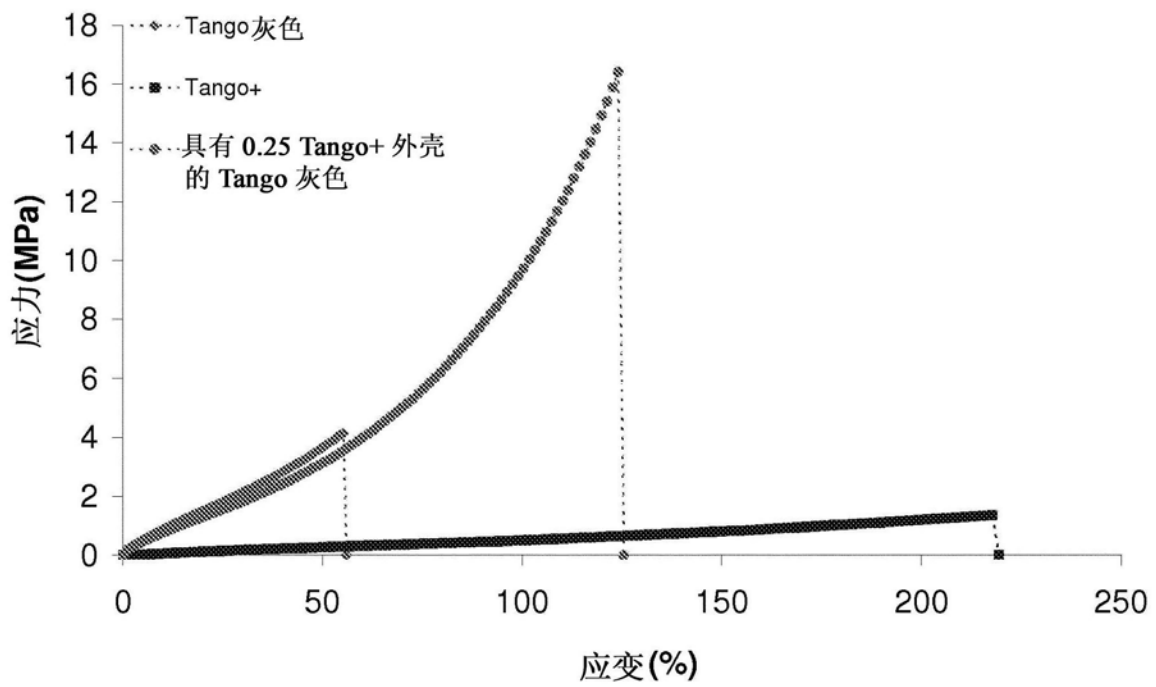


图12B

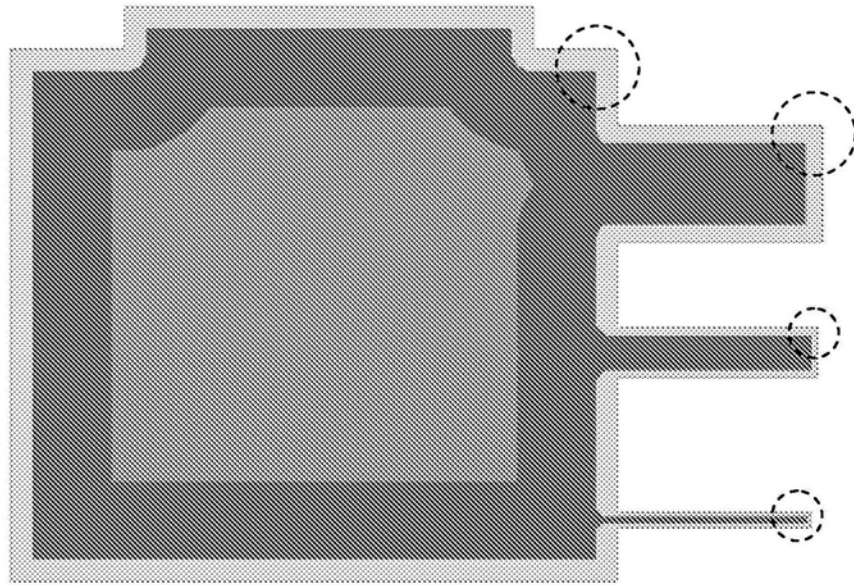


图13