



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111050953 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 16

(21) 申请号 201780092981.9  
 (22) 申请日 2017.07.06  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 111050953 A  
 (43) 申请公布日 2020.04.21  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2020.01.06  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/US2017/040937 2017.07.06  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02019/009906 EN 2019.01.10  
 (73) 专利权人 惠普发展公司, 有限责任合伙企业  
 地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 V·卡斯珀基克 K·瑙卡  
 D·M·英格尔  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
 专利代理师 郭佩 杨戩  
 (51) Int.Cl.  
 B22F 3/105 (2006.01)  
 B33Y 10/00 (2006.01)  
 B29C 64/10 (2006.01)  
 B29C 64/165 (2006.01)  
 B33Y 30/00 (2006.01)  
 B29C 64/20 (2006.01)  
 审查员 肖芳辉

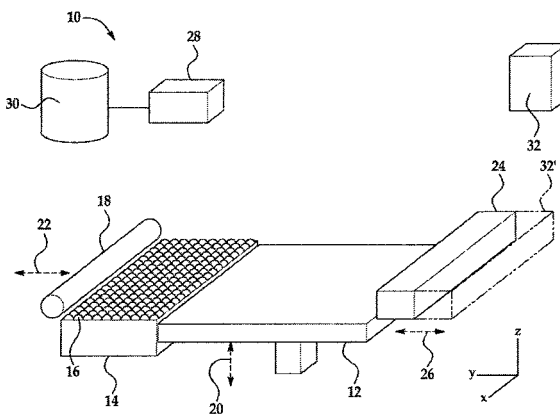
权利要求书2页 说明书21页 附图12页

(54) 发明名称

三维(3D)打印

(57) 摘要

本文中描述了打印三维物体的方法与系统。在一个实例中,打印三维物体的方法可以包括:  
 (i) 施加金属构建材料;(ii) 在金属构建材料的至少一部分上施加粘合剂流体;(iii) 通过施加具有大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于大约1秒可以快速熔合选择性施加的粘合剂流体以粘合该金属构建材料与该选择性施加的粘合剂流体。在该实例中,(i)、(ii)和(iii)可以重复至少一遍以形成该三维物体。该粘合剂流体可以包含液体载体和分散在该液体载体中的聚合物粒子。



1. 用于打印三维物体的方法,其包括:
  - (i) 施加金属构建材料;
  - (ii) 在所述金属构建材料的至少一部分上选择性施加粘合剂流体,其中所述粘合剂流体包含液体载体和分散在所述液体载体中的聚合物粒子;
  - (iii) 通过施加具有 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 至 $20 \text{ J/cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于1秒来快速熔融所述选择性施加的粘合剂流体中的聚合物粒子以粘合所述金属构建材料与所述选择性施加的粘合剂流体;和
  - (iv) 重复(i)、(ii)和(iii)至少一遍以形成所述三维物体。
2. 权利要求1的方法,其进一步包括:
  - (ii-a) 通过从所述粘合剂流体中去除基本上大部分液体来干燥所述选择性施加的粘合剂流体。
3. 权利要求1的方法,其进一步包括:
  - (v) 将所述三维物体加热至烧结温度。
4. 权利要求1的方法,其中:

所述聚合物粒子具有 $25^\circ\text{C}$ 至 $125^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度;并且  
所述聚合物粒子具有 $250^\circ\text{C}$ 至 $600^\circ\text{C}$ 的热分解温度。
5. 权利要求1的方法,其中快速熔融温度为 $125^\circ\text{C}$ 至 $400^\circ\text{C}$ 。
6. 权利要求1的方法,其中使用光子能发射器发生快速熔融,所述发射器将非相干光子能以至少一个脉冲的形式施加到所述金属构建材料与所述选择性施加的粘合剂流体。
7. 权利要求1的方法,其中所述快速熔融照射所述金属构建材料与所述粘合剂流体。
8. 权利要求1的方法,其中:

使用气体放电光子能发射器发生快速熔融;并且  
所述气体放电光子能发射器中使用的气体选自氙、氪、氩、氦、氖、及其组合。
9. 权利要求1的方法,其中所述聚合物粒子以基于粘合剂流体总重量的2重量%至30重量%的量存在于所述粘合剂流体中。
10. 用于打印三维物体的打印系统,所述打印系统包括:

金属构建材料的供应器;  
构建材料分布器;  
粘合剂流体的供应器,所述粘合剂流体包含液体载体和分散在所述液体载体中的聚合物粒子;  
用于选择性分配所述粘合剂流体的喷墨施加器;和  
光子能发射器,其用于通过施加具有 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 至 $20 \text{ J/cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于1秒来快速熔融选择性施加的粘合剂流体中的聚合物粒子以粘合所述金属构建材料与所述选择性施加的粘合剂流体。
11. 权利要求10的打印系统,其进一步包括:

控制器;和  
具有储存在其上的计算机可执行指令的非暂时性计算机可读介质,以使所述控制器通过以下方式打印三维物体:  
使用所述构建材料分布器和所述喷墨施加器以便迭代地形成具有选择性施加的粘合

剂流体的金属构建材料的至少一个层,和

使用光子能发射器以便通过施加具有 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 至 $20 \text{ J/cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于1秒来快速熔融粘合所述金属构建材料与所述选择性施加的粘合剂流体的所述选择性施加的粘合剂流体中的聚合物粒子。

12. 权利要求11的打印系统,其中所述非暂时性计算机可读介质具有储存在其上的计算机可执行指令以使所述控制器进一步通过以下方式打印所述三维物体:

使用至少一个热源以便将所述三维物体加热至烧结温度。

13. 权利要求12的打印系统,其中将所述三维物体加热至烧结温度进行10分钟至48小时的烧结时间段。

14. 权利要求12的打印系统,其中将所述三维物体加热至烧结温度在含有惰性气体、低反应性气体、还原性气体或其组合的环境中发生。

15. 权利要求10的打印系统,其中所述聚合物粒子是通过选自以下的单体的自由基聚合产生的胶乳聚合物粒子:苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸硬脂醇酯、乙烯基苄基氯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、乙氧基化甲基丙烯酸壬基苯酚酯、乙氧基化甲基丙烯酸山萘醇酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂醇酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、烷氧基化丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异癸酯、马来酸二甲酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、双丙酮丙烯酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基己内酰胺、其组合、其衍生物、及其混合物。

## 三维(3D)打印

### 背景技术

[0001] 三维(3D)打印可以是一种用于由数字模型制造三维固体部件的增材打印方法。3D打印通常可用于快速产品原型设计、模具生成、母模生成和小批量制造。一些3D打印技术被认为是增材方法,因为它们涉及施加连续的材料层。这不同于传统的加工方法(其通常依赖于去除材料以生成最终的部件)。3D打印可常常使用构建材料的固化或熔合,这对于一些材料而言可以使用热辅助挤出、熔融或烧结来实现。

### [0002] 附图概述

[0003] 参照下列详述和附图,本公开的实施例的特征将变得显而易见,在所述附图中,相同的附图标记对应于类似的(虽然也许并不相同)组件。为了简洁起见,具有先前描述的功能的附图标记或特征可以结合它们出现在其中的其它附图进行描述或不进行描述。

[0004] 图1是本文中公开的一个示例性3D打印系统的简化等距视图;

[0005] 图2A至2F是描绘使用本文中公开的3D打印方法的实例形成图案化三维物体、三维物体、至少基本不含聚合物的部件和3D金属部件的示意图;

[0006] 图3是不同温度下时间vs初始苯乙烯-丙烯酸系胶乳粘合剂的重量百分比的图;

[0007] 图4A至4C是描绘使用本文中公开的3D打印方法的一个实例形成三维物体的示意图;

[0008] 图5A至5C是一个示例性3D打印系统的简化示意图,显示了通过本文中公开的3D打印方法的一个实例进行照射;

[0009] 图6A至6C是通过本文中公开的3D打印方法的实例形成的三维物体的示意图;

[0010] 图7A和7B是与对比3D打印方法(图7B)相比通过本文中公开的3D打印方法的一个实例(图7A)形成的三维物体的示意图;

[0011] 图8是通过本文中公开的3D打印方法的一个实例形成的三维物体的示意图;

[0012] 图9是图示说明本文中公开的3D打印方法的一个实例的流程图;和

[0013] 图10是显示粘合剂载量与用于熔合聚合物粒子和金属粒子以形成三维物体的能量密度之间的相关性的图。

### 发明内容

[0014] 在三维(3D)打印的一些实例中,将粘合剂流体(也称为液体功能剂/材料)选择性施加到构建材料的层上,随后在其上施加构建材料的另一层。该粘合剂流体可以被施加到构建材料的该另一层上,并且可以重复这些过程以形成三维物体。粘合剂流体可以包含将三维物体的构建材料保持在一起的粘合剂。该三维物体可以在逐层构建过程中或在构建后暴露于光子能和/或热量以烧结该三维物体中的构建材料,以形成烧结的3D部件。

[0015] 本文中所用的术语“3D打印部件”、“3D部件”、“部件”、“3D打印物体”、“3D物体”或“物体”可以是完成的3D打印部件或物体或3D打印部件或物体的一个层。

[0016] 本文中所用的在一些术语末尾的“(一个或多个/一种或多种)”表示那些术语/短语在一些实例中可以是单数,或在一些实例中可以是复数。要理解的是没有“(一个或多个/

一种或多种)”的术语在许多实例中也可以以单数或以复数使用。

[0017] 当使用广泛接受的加热整个粉末床以熔融图案化三维物体中的聚合物粒子的方式生产三维物体时,通常施加超过几秒钟的热量。这不仅会提高用于制造三维物体的能量的量,还会导致粘合剂中的聚合物粒子的热分解,这至少由于该图案化物体被加热以实现聚合物粒子的熔融的时间长度。

[0018] 因此,需要通过施加能量以促进粘合而不使聚合物降解来快速熔融粘合剂中的聚合物粒子。

[0019] 本文中所述的术语“图案化三维物体”是指具有代表最终3D打印部件的形状并包含用粘合剂流体图案化的金属构建材料的中间部件。在该图案化三维物体中,金属构建材料粒子可以或不通过该粘合剂流体的至少一种组分和/或通过金属构建材料粒子与粘合剂流体之间的一种或多种吸引力微弱地结合在一起。在一些情况下,该图案化三维物体的机械强度使得其不能被加工或从构建材料平台上取出(extract)。此外,要理解的是,未用粘合剂流体图案化的任何金属构建材料不被认为是图案化三维物体的一部分,即使其邻接或包围该图案化三维物体。

[0020] 本文中所述的术语“三维物体”是指由通过施加具有大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于大约1秒来快速熔合(flash fusing)选择性施加的粘合剂流体形成的图案化三维物体,所述选择性施加的粘合剂流体粘合该金属构建材料与选择性施加的粘合剂流体。

[0021] 本文中所述的术语“烧结三维物体”是指已经暴露于快速熔合法的图案化三维物体,该快速熔合法引发粘合剂流体中聚合物粒子的熔融并还可以有助于粘合剂流体中液体组分的蒸发,以使聚合物粒子形成涂覆金属构建材料粒子并产生或强化金属构件材料粒子之间的粘合的聚合物胶。换句话说,该“烧结三维物体”是具有代表最终3D打印部件的形状并包含通过粘合剂流体(将金属构建材料用所述粘合剂流体图案化)的至少基本熔融的聚合物粒子粘合在一起的金属构建材料的中间部件。与图案化三维物体相比,该烧结三维物体的机械强度更大。

[0022] 本文中所述的术语“烧结三维物体”是指已经加热至烧结温度的“三维物体”。

[0023] 本文中所述的术语“3D打印部件”、“3D部件”或“金属部件”是指完成的烧结三维物体。

[0024] 在一些实例中,打印三维物体的方法可以包括:

[0025] (i) 施加金属构建材料;

[0026] (ii) 在金属构建材料的至少一部分上选择性施加粘合剂流体,其中该粘合剂流体包含液体载体和分散在该液体载体中的聚合物粒子;

[0027] (iii) 通过施加具有大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于大约1秒来快速熔合选择性施加的粘合剂流体以粘合该金属构建材料与该选择性施加的粘合剂流体;和

[0028] (iv) 重复(i)、(ii)和(iii)至少一遍以形成该三维物体。

[0029] 在一些实例中,由于快速熔合,发生粘合剂流体中液体的至少部分蒸发。

[0030] 在一些实例中,打印三维物体的方法可以进一步包括(ii-a) 通过从粘合剂流体中去除基本上大部分液体来干燥选择性施加的粘合剂流体。

[0031] 在一些实例中,打印三维物体的方法可以进一步包括(v)将该三维物体加热至烧结温度。

[0032] 在一些实例中,该聚合物粒子可以具有大约25°C至大约125°C的玻璃化转变温度;并且该聚合物粒子可以具有大约250°C至大约600°C的热分解温度。

[0033] 在一些实例中,该快速熔合温度可以为大约125°C至大约400°C,或在一些实例中为大约125°C至大约450°C。

[0034] 在一些实例中,可以使用光子能发射器发生快速熔合,该发射器将非相干光子能以至少一个脉冲形式施加到该金属构建材料与该选择性施加的粘合剂流体上。

[0035] 在一些实例中,该快速熔合可以照射该金属构建材料与该粘合剂流体。

[0036] 在一些实例中,可以使用气体放电光子能发射器发生快速熔合;并且气体放电光子能发射器中使用的气体可以选自氙、氦、氩、氖、氦、及其组合。

[0037] 在一些实例中,该聚合物粒子可以以基于粘合剂流体总重量的大约2重量%至大约30重量%的量存在于该粘合剂流体中。

[0038] 在一些实例中,描述了用于打印三维物体的打印系统。该打印系统可以包括:金属构建材料的供应器;构建材料分布器;粘合剂流体的供应器,该粘合剂流体包含液体载体和分散在该液体载体中的聚合物粒子;用于选择性分配该粘合剂流体的喷墨施加器;和用于通过施加具有大约0.5J/cm<sup>2</sup>至大约20J/cm<sup>2</sup>的能量密度的能量通量小于大约1秒来快速熔合该选择性施加的粘合剂流体以粘合该金属构建材料与该选择性施加的粘合剂流体的光子能发射器。

[0039] 在一些实例中,该光子能发射器可以施加具有大约0.5J/cm<sup>2</sup>至大约25J/cm<sup>2</sup>、或小于大约20J/cm<sup>2</sup>、或小于大约10J/cm<sup>2</sup>、或小于大约5J/cm<sup>2</sup>、或小于大约2J/cm<sup>2</sup>、或小于大约1J/cm<sup>2</sup>的能量密度的能量通量。可以逐层或每两层或每三层等等施加该能量密度,或一旦已完全图案化该图案化三维物体后再施加该能量密度。

[0040] 在一些实例中,该光子能发射器可以施加能量通量小于大约1秒、或小于大约0.5秒、或小于大约0.1秒、或小于大约0.01秒。该时间段可以适用于逐层、或每两层、或每三层等等、或一旦已完全图案化该图案化三维物体。

[0041] 在一些实例中,该打印系统可以进一步包括:控制器;和具有储存在其上的计算机可执行指令的非暂时性计算机可读介质,以使该控制器通过以下方式打印三维物体:使用构建材料分布器和喷墨施加器以便迭代地形成具有选择性施加的粘合剂流体的金属构建材料的至少一个层,并使用光子能发射器以便通过施加具有大约0.5J/cm<sup>2</sup>至大约20J/cm<sup>2</sup>的能量密度的能量通量小于大约1秒来快速熔合粘合该金属构建材料与该选择性施加的粘合剂流体的选择性施加的粘合剂流体。

[0042] 在一些实例中,非暂时性计算机可读介质具有储存在其上的计算机可执行指令以使控制器进一步通过以下方式打印该三维物体:使用至少一个热源以便将该三维物体加热至烧结温度。

[0043] 在一些实例中,将该三维物体加热至烧结温度可以进行大约10分钟至大约48小时、或小于大约36小时、或小于大约24小时、或小于大约12小时、或小于大约10小时、或小于大约8小时、或小于大约6小时、或小于大约4小时、或小于大约2小时、或小于大约1小时的烧结时间段。

[0044] 在一些实例中,将该三维物体加热至烧结温度可以在以下环境中发生:含有惰性气体、低反应性气体、还原性气体、真空、分阶段暴露于以上的至少一种、或其组合。

[0045] 在一些实例中,该聚合物粒子可以通过选自(但不限于)以下的单体的自由基聚合制得的胶乳聚合物粒子:苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸硬脂醇酯、乙烯基苄基氯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、乙氧基化甲基丙烯酸壬基苯酚酯、乙氧基化甲基丙烯酸山萘醇酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂醇酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、烷氧基化丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、马来酸二甲酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、双丙酮丙烯酸酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基己内酰胺、其组合、其衍生物、及其混合物。

[0046] 在本文中公开的一些实例中,该粘合剂流体可以包含聚合物粒子,其遍布该粘合剂流体的液体载体分散。当施加到金属构建材料的层上时,该液体载体能够润湿该构建材料,并且该聚合物粒子能够渗入该层的微观孔隙中(即金属构建材料粒子之间的空间)。由此,该聚合物粒子可以移动到金属构建材料粒子之间的空隙空间中。该粘合剂流体中的聚合物粒子可以通过快速熔合粘合剂流体中的聚合物粒子来活化、固化和/或熔融。在快速熔合过程中,选择性施加的粘合剂流体通过施加具有大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于大约1秒来粘合该金属构建材料。当活化、固化或熔融时,粘合剂流体中的聚合物粒子形成至少基本连续的网络,其将金属构建材料粒子胶合成三维物体形状。该三维物体具有足够的机械强度,以使其能够承受从构建材料平台上取出而不会受到不利的影响(例如不会失去形状)。

[0047] 在一些实例中,一旦取出,可以通过将三维物体加热至聚合物粒子的热分解温度以便热分解该聚合物粒子使该三维物体脱粘合(de-bound)。当至少一些聚合物粒子热分解时,可以形成至少基本不含聚合物的部件。随后,可以将所述至少基本不含聚合物的部件加热至烧结温度以烧结该金属构建材料粒子,并形成金属部件。

[0048] 在一些实例中,一旦取出,可以将该三维物体加热至烧结温度以烧结该金属构建材料粒子并形成烧结三维物体或金属部件。

[0049] 参考本申请中的附图,要理解的是,所示的组件和比例可以以不影响功能和目标结果的方式重新布置成不同的尺寸和位置。

[0050] 现在参照图1,描绘了3D打印系统10的一个实例。要理解的是,该3D打印系统10可以包括附加的组件,并且本文中描述的一些组件可以被去除和/或修改。此外,图1中描绘的3D打印系统10的组件可不按比例绘制,因此该3D打印系统10可以具有与本文中所示不同的尺寸和/或构造。

[0051] 该三维(3D)打印系统10通常包括金属构建材料16的供应器14;构建材料分布器18;粘合剂流体36的供应器,该粘合剂流体36包含液体载体和分散在该液体载体中的聚合物粒子;用于选择性分配该粘合剂流体36的喷墨施加器24(图2C);至少一个光子能发射器

32、32'；控制器28；和具有储存在其上的计算机可执行指令的非暂时性计算机可读介质，以使该控制器28能够：使用构建材料分布器18和喷墨施加器24以便迭代地形成金属构建材料16的多个层34(图2B)，所述多个层通过构建材料分布器18施加并已接收粘合剂流体36，由此生成图案化三维物体42(图2E)，并使用至少一个光子能发射器32、32'以便快速熔合该图案化三维物体42中的聚合物粒子，以产生三维物体42'，并使用热源48将该三维物体42'加热至烧结温度以形成金属部件50。

[0052] 如图1中所示，该打印系统10包括构建区域平台12、容纳金属构建材料粒子16的构建材料供应器14和构建材料分布器18。

[0053] 构建区域平台12接收来自构建材料供应器14的金属构建材料16。该构建区域平台12可以与该打印系统10集成或可以是单独插入该打印系统10中的组件。例如该构建区域平台12可以是独立于该打印系统10可用的模块。显示的构建区域平台12也是一个实例，并可以代之以另一支承构件，如压板、制造/打印床、玻璃板或另一构建表面。

[0054] 该构建区域平台12可以在如箭头20所示的方向上，例如沿z轴移动，使得金属构建材料16可以被递送到该平台12或递送到该金属构建材料16的先前形成的层(参见图2D)。在一个实例中，当要递送金属构建材料粒子16时，该构建区域平台12可以被编程为足够前进(例如向下)以使该构建材料分布器18可以将金属构建材料粒子16推到平台12上以便在其上形成金属构建材料16的层34(参见例如图2A和2B)。该构建区域平台12还可以返回其初始位置，例如当要构建新部件时。

[0055] 该构建材料供应器14可以是容器、床或在构建材料分布器18与构建区域平台12之间放置金属构建材料粒子16的其它表面。在一些实例中，该构建材料供应器14可以包括例如由位于构建材料供应器14上方的构建材料来源(未显示)在其上供应金属构建材料粒子16的表面。构建材料来源的实例可以包括料斗、螺旋输送机等等。附加地或替代地，该构建材料供应器14可以包括机构(例如递送活塞)以便由储存位置将金属构建材料粒子16提供，例如移动到待铺展到构建区域平台12上或金属构建材料16的先前形成的层上的位置。

[0056] 该构建材料分布器18可以在如箭头22所示的方向上，例如沿y轴，在构建材料供应器14上方并跨越构建区域平台12移动以便在构建区域平台12上铺展金属构建材料16的层。该构建材料分布器18还可以在铺展金属构建材料16之后返回到与构建材料供应器14相邻的位置。该构建材料分布器18可以是刮刀(例如刮粉刀)、辊、辊与刮刀的组合和/或能够在构建区域平台12上铺展金属构建材料粒子16的任何其它装置。例如，该构建材料分布器18可以是反向旋转的辊。

[0057] 金属构建材料16可以是任何颗粒状金属材料。在一个实例中，金属构建材料16可以是粉末。在另一实例中，金属构建材料16在加热到烧结温度(例如大约850°C至大约2500°C的温度)时能够烧结成连续体以形成金属部件50(参见例如图2F)。“连续体”是指金属构建材料粒子融合在一起以形成单一部件，所述单一部件具有极小或不具有孔隙率，并具有足以满足目标最终金属部件50的要求的机械强度。

[0058] 虽然建议了示范性烧结温度范围，要理解的是，该温度可以部分根据金属构建材料16的组成和一个或多个相而变化。

[0059] 在一个实例中，该金属构建材料16是由一种元素组成的单相金属材料。在该实例中，烧结温度可以低于该单一元素的熔点。



[0060] 在另一实例中,该金属构建材料16可以由两种或更多种元素组成,其可以为单相金属合金或多相金属合金的形式。在这些其它实例中,熔融通常发生在一定温度范围内。对于一些单相金属合金,熔融在刚刚高于固相线温度(熔融开始时)时开始,并且直到超过液相线温度(所有固体已熔融时的温度)才完成。对于其它单相金属合金,熔融在刚刚高于转熔温度时开始。转熔温度定义为单相固体转变为两相固体加液体混合物时的点,其中高于转熔温度的固体具有不同于低于转熔温度的固体的相。当该金属构建材料16由两个或更多个相组成时(例如由两种或更多种元素制成的多相合金),熔融通常在超过低共熔温度或转熔温度时开始。低共熔温度由单相液体完全凝固成两相固体时的温度来定义。通常,单相金属合金或多相金属合金的熔融在刚刚高于固相线温度、低共熔温度或转熔温度时开始,并且直到超过液相线温度才完成。在一些实例中,可以在低于固相线温度、转熔温度或低共熔温度的温度下发生烧结。在其它实例中,烧结在高于固相线温度、转熔温度或低共熔温度的温度下进行。在高于固相线温度的烧结称为超固相线烧结,当使用较大的构建材料粒子和/或要实现高密度时,可以使用这种技术。在一个实例中,可以选择构建材料组成,以使该金属构建材料的至少40体积%由熔点高于目标烧结温度的一个或多个相构成。要理解的是,该烧结温度可以足够高以提供充足的能量以允许相邻粒子之间的原子迁移。在一些实例中,该金属构建粒子尺寸可以足够小,以使得该烧结温度可以低于固相线大约100°C-150°C。不希望被理论束缚,金属构建粒子尺寸越低,烧结过程可以越快,并且在烧结过程中可以使用越低的温度。

[0061] 单一元素或合金可以用作该金属构建材料16。金属构建材料16的一些实例包括钢、不锈钢、青铜、钛(Ti)及其合金、铝(Al)及其合金、镍(Ni)及其合金、钴(Co)及其合金、铁(Fe)及其合金、镍钴(NiCo)合金、金(Au)及其合金、银(Ag)及其合金、铂(Pt)及其合金、以及铜(Cu)及其合金。一些具体实例包括AlSi10Mg、2xxx系列铝、4xxx系列铝、CoCrMP1、CoCrSP2、MaragingSteel MS1、Hastelloy C、Hastelloy X、镍合金HX、Inconel IN625、Inconel IN718、SS GP1、SS 17-4PH、SS 316L、Ti6Al4V和Ti-6Al-4V ELI7。虽然已经建议了几种示例性合金,要理解的是可以使用其它合金构建材料,如PbSn钎焊合金。

[0062] 可以使用任何金属构建材料16,其在本文中公开的一种或多种3D打印方法开始时为粉末形式。因此,该金属构建材料16的熔点、固相线温度、低共熔温度和/或转熔温度可能高于进行该3D打印方法的图案化部分时的环境温度(例如高于40°C)。在一些实例中,该金属构建材料16可以具有大约850°C至大约3500°C的熔点。在其它实例中,该金属构建材料16可以是具有一定范围的熔点的合金。合金可以包含熔点低至大约-39°C(例如汞)、或大约30°C(例如镓)、或大约157°C(例如铟)的金属。

[0063] 该金属构建材料16可以由类似尺寸的粒子或不同尺寸的粒子构成。在本文(图1和图2A-2F)所示的实例中,该金属构建材料16包含类似尺寸的粒子。本文中关于金属构建材料16所用的术语“尺寸”是指基本球形的粒子(即球形度 $>0.84$ 的球形或近球形粒子)的直径,或非球形粒子的平均直径(即跨越该粒子的多个直径的平均值)。该粒度的基本球形粒子具有良好的流动性,并可以相对容易地铺展。作为一个实例,该金属构建材料16的粒子的平均粒度可以为大约1 $\mu\text{m}$ 至大约200 $\mu\text{m}$ 。作为另一实例,该金属构建材料16的粒子的平均尺寸为大约10 $\mu\text{m}$ 至大约150 $\mu\text{m}$ 。作为再一实例,该金属构建材料16的粒子的平均尺寸为大约15 $\mu\text{m}$ 至大约100 $\mu\text{m}$ 。

[0064] 如图1中所示,该打印系统10还包括施加器24,其可以容纳本文中公开的粘合剂流体36(图2C中所示)。

[0065] 该粘合剂流体36至少包含液体载体和聚合物粒子。在一些情况下,该粘合剂流体36由液体载体和聚合物粒子组成,不含任何其它组分。

[0066] 该聚合物粒子是牺牲型中间粘合剂,因为它们存在于形成的三维物体42、42'(图2E中所示)的各个阶段中,并随后最终被去除(通过热分解)并由此不存在于最终的烧结3D部件50(图2F中所示)中。

[0067] 在本文中公开的实例中,该聚合物粒子可以分散在液体载体中。该聚合物粒子可以具有几种不同的形态。例如,该聚合物粒子可以是含有可根据IPN(互穿网络)相互分散的一种或多种高 $T_g$ 亲水性(硬质)组分和/或一种或多种低 $T_g$ 疏水性(软质)组分的聚合物组合物的单独球形粒子,尽管预期高 $T_g$ 亲水性和低 $T_g$ 疏水性组分可以以其它方式相互分散。对于另一实例,该聚合物粒子可以由被连续或不连续的高 $T_g$ 亲水性壳的部分聚结区段(domain)包围的低 $T_g$ 连续或不连续疏水性核制成。对于另一实例,该聚合物粒子形态可以类似于覆盆子,其中低 $T_g$ 疏水性核被附着至该核的多个较小的高 $T_g$ 亲水性粒子包围。对于再一实例,该聚合物粒子可以包含至少部分彼此附着的2、3或4种粒子。

[0068] 在本文中的实例中,一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分/壳/粒子和一种或多种低 $T_g$ 亲水性组分/核/粒子可以相对于彼此来定义(即一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分/壳/粒子具有高于一种或多种低 $T_g$ 亲水性组分/核/粒子的 $T_g$ ,且一种或多种低 $T_g$ 亲水性组分/核/粒子具有低于一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分/壳/粒子的 $T_g$ )。在一些实例中,该一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分/壳/粒子具有高于25°C的 $T_g$ 。在其它实例中,该一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分/壳/粒子具有高于45°C的 $T_g$ 。在一些实例中,该一种或多种低 $T_g$ 亲水性组分/核/粒子具有低于25°C的 $T_g$ 。在其它实例中,该一种或多种低 $T_g$ 亲水性组分/核/粒子具有低于5°C的 $T_g$ 。

[0069] 该聚合物粒子可以是能经由喷墨打印(例如热喷墨打印或压电喷墨打印)喷射的任何胶乳聚合物(即能够通过称为乳液聚合和/或微乳液聚合的技术生成的聚合物)。在本文中公开的一些实例中,该聚合物粒子是杂聚物或共聚物。该杂聚物可以包含更疏水的组分和更亲水的组分。在这些实例中,亲水性组分使粒子可以分散在粘合剂流体36中,而疏水性组分能够在暴露于光子能时聚结,以便将金属构建材料粒子16暂时粘合在一起,以形成三维物体42'。

[0070] 可用于形成疏水性组分的低 $T_g$ 单体的实例包括丙烯酸C4至C8烷基酯或甲基丙烯酸C4至C8烷基酯、苯乙烯、取代的甲基苯乙烯、多元醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙烯基单体、乙烯基酯等等。一些具体实例包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸月桂醇酯、甲基丙烯酸月桂醇酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸硬脂醇酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、烷氧基化丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸苄酯、乙氧基化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸异癸酯、马来酸二甲酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、双丙酮丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯

酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、苯乙烯、甲基苯乙烯(例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯)、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基苄基氯、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基-己内酰胺、其组合、其衍生物、或其混合物。

[0071] 在一些实例中,可以使用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸乙酯。

[0072] 在一些实例中,根据它们配对的单体,某些单体可以被认为是亲水性或疏水性的。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸乙酯可以属于疏水性组和亲水性组两者。在一些实例中,可以使用丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0073] 在一些实例中,可以使用两种或更多种疏水性单体,由此彼此的不相容性,导致在粒子内形成小的区段,这可以导致一定程度的相分离。或者,可以使用两种或更多种亲水性单体。

[0074] 在一些实例中,酸官能可用于改变(例如提高)任何聚合物组合物的亲水性。

[0075] 该杂聚物可以由至少两种前面列举的单体形成,或由至少一种前面列举的单体和高 $T_g$ 亲水性单体,如酸性单体形成。可以在形成聚合物粒子时聚合的酸性单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、二甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、乙烯基磺酸盐、氰基丙烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、次乙基乙酸、次丙基乙酸、巴豆酸、富马酸、衣康酸、山梨酸、当归酸、肉桂酸、苯乙烯基丙烯酸、柠康酸、戊烯二酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、乙烯基苯甲酸、N-乙烯基琥珀酰胺酸、中康酸、甲基丙烯酰基丙氨酸、丙烯酰基羟基甘氨酸、磺乙基甲基丙烯酸、磺丙基丙烯酸、苯乙烯磺酸、磺乙基丙烯酸、2-甲基丙烯酰氧基甲-1-磺酸、3-甲基丙烯酰氧基丙-1-磺酸、3-(乙烯氧基)丙-1-磺酸、亚乙基二磺酸、乙烯基硫酸、4-乙烯基苯基硫酸、乙烯膦酸、乙烯基磷酸、乙烯基苯甲酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、其组合、其衍生物、或其混合物。高 $T_g$ 亲水性单体的其它实例包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、单羟基化单体、单乙氧基化单体、多羟基化单体或多乙氧基化单体。

[0076] 在本文中公开的杂聚物中,该一种或多种低 $T_g$ 疏水性组分构成该聚合物的大约0%至大约40%,该一种或多种高 $T_g$ 亲水性组分构成该聚合物的大约65%至大约100%。

[0077] 在一个实例中,使所选一种或多种单体聚合以形成该杂聚物。可以使用任何合适的聚合方法。例如,疏水-亲水聚合物粒子可以通过多种技术中的任一种形成,如:i)在形成低 $T_g$ 疏水性聚合物之后生成高 $T_g$ 亲水性聚合物,ii)使用导致更多高 $T_g$ 亲水性的比率顺序共聚合低 $T_g$ 疏水性和高 $T_g$ 亲水性单体,iii)提高高 $T_g$ 单体组合物的亲水性特性,以便在粒子表面附近存在更高浓度的高 $T_g$ ,或iv)相对于内部组分或核生成更多高 $T_g$ 亲水性外部组分或壳的任何其它常见方法。这些疏水-亲水聚合物粒子可以是核-壳粒子。但是,要理解的是,这些技术也可以形成具有其它形态的聚合物粒子,包括但不限于本文中所述那些。

[0078] 该聚合物粒子可以具有能经由热喷墨打印或压电打印或连续喷墨打印喷射的粒度。在一个实例中,该聚合物粒子的粒度为大约10nm至大约300nm。

[0079] 在一些实例中,该聚合物粒子具有大于(例如 $>$ )环境温度的玻璃化转变温度( $T_g$ )。在其它实例中,该聚合物粒子具有远高于(例如 $>>$ )环境温度的玻璃化转变温度( $T_g$ ) (即高于环境温度至少15 $^{\circ}$ C)。本文中所用的“环境温度”可以指室温(例如为大约18 $^{\circ}$ C至大

约22℃),或指进行3D打印方法的环境的温度。3D打印环境温度的实例可以为大约40℃至大约50℃。该聚合物粒子的本体材料(例如更疏水的部分)的玻璃化转变温度 $T_g$ 可以为25℃至大约125℃。在一个实例中,该聚合物粒子的本体材料(例如更疏水的部分)的玻璃化转变温度 $T_g$ 为大约40℃或更高。本体材料的玻璃化转变温度 $T_g$ 可以是使该聚合物粒子能够被喷墨打印而不会在打印机运行温度下变得太过柔软的任何温度。

[0080] 该聚合物粒子可以具有大约50℃至大约150℃的熔点。在一个实例中,该聚合物粒子可以具有大约90℃的熔点。

[0081] 该聚合物粒子的重均分子量可以为大约5,000Mw至大约500,000Mw。在一些实例中,该聚合物粒子的重均分子量为大约100,000Mw至大约500,000Mw。在一些其它实例中,该聚合物粒子的重均分子量为大约150,000Mw至300,000Mw。

[0082] 该聚合物粒子可以以大约2重量%至大约30重量%、或大约3重量%至大约20重量%、或大约5重量%至大约15重量%(基于该粘合剂流体36的总重量%)的量存在于该粘合剂流体36中。在另一实例中,该聚合物粒子可以以大约20体积%至大约40体积%(基于该粘合剂流体36的总体积%)的量存在于该粘合剂流体36中。据信这些聚合物粒子载量为粘合剂流体36在具有喷射可靠性与粘合效率之间提供了平衡。

[0083] 在将粘合剂流体36施加在金属构建材料层或床上时,每遍次沉积的粘合剂流体的量为大约0.1微升至大约1000微升、或大约1微升至大约500微升、或大约5微升至大约100微升、或大约10微升至大约50微升、或小于大约1000微升、或小于大约500微升、或小于大约100微升、或超过大约0.1微升、或超过大约1微升、或超过大约10微升。

[0084] 在一些实例中,除了聚合物粒子之外,该粘合剂流体36还包含聚结溶剂。在这些实例中,聚结溶剂塑化聚合物粒子并在暴露于光子能时增强聚合物粒子的聚结以便将金属构建材料粒子16暂时粘合在一起以形成三维物体42'。在一些实例中,该粘合剂流体36可以由聚合物粒子和聚结溶剂组成(没有其它组分)。在这些实例中,液体载体由聚结溶剂组成(没有其它组分),并且聚结溶剂构成该粘合剂流体36的余量。

[0085] 在一些实例中,该聚结溶剂可以是内酯,如2-吡咯烷酮或1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮。在其它实例中,该聚结溶剂可以是二醇醚或二醇醚酯,如三丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单丙基醚、三丙二醇单正丁基醚、丙二醇苯基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单己基醚、乙二醇苯基醚、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯或乙二醇单正丁基醚乙酸酯。在再其它实例中,该聚结溶剂可以是水溶性多元醇,如2-甲基-1,3-丙二醇。在再其它实例中,该聚结溶剂可以是任意上述实例的组合。在再其它实例中,该聚结溶剂选自2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、三丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单丙基醚、三丙二醇单正丁基醚、丙二醇苯基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单己基醚、乙二醇苯基醚、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯、2-甲基-1,3-丙二醇及其组合。

[0086] 该聚结溶剂可以以大约0.1重量%至大约50重量%(基于该粘合剂流体36的总重量%)的量存在于该粘合剂流体36中。在一些实例中,部分根据施加器24的喷射结构,可以使用更大或更小量的聚结溶剂。

[0087] 在一个实例中,该聚合物粒子以大约2重量%至大约30重量%的量存在于该粘合剂流体中,该聚结溶剂以大约0.1重量%至大约50重量%的量存在于该粘合剂流体中。

[0088] 如上所述,该粘合剂流体36包含聚合物粒子和液体载体。本文中所用的“液体载体”可以是指聚合物粒子分散在其中以形成粘合剂流体36的液体流体。多种液体载体(包括水性和非水性载体)可以用于该粘合剂流体36。在一些情况下,液体载体由主要溶剂组成,不含其它组分。

[0089] 在其它实例中,该粘合剂流体36可以包含其它成分,部分取决于要用于分配该粘合剂流体36的施加器24。其它合适的粘合剂流体组分的实例包括一种或多种助溶剂、一种或多种表面活性剂、一种或多种抗微生物剂、一种或多种抗结垢剂、一种或多种粘度改进剂、一种或多种pH调节剂和/或一种或多种螯合剂。粘合剂流体36中存在助溶剂和/或表面活性剂可以有助于获得与金属构建材料16的特定润湿行为。

[0090] 主要溶剂可以是水或非水性溶剂(例如乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮或脂族烃。在一些实例中,该粘合剂流体36由聚合物粒子与主要溶剂组成(不含其它组分)。在这些实例中,主要溶剂构成了该粘合剂流体36的余量。

[0091] 可用于水基粘合剂流体36中的有机助溶剂的类别包括脂族醇、芳族醇、二醇、二醇醚、聚二醇醚、内酰胺如2-吡咯烷酮、己内酰胺类、甲酰胺类、乙酰胺类、二醇、和长链醇类。这些助溶剂的实例包括脂族伯醇、脂族仲醇、1,2-醇、1,3-醇、1,5-醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的高级同系物(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)、N-烷基己内酰胺、未取代的己内酰胺类、取代和未取代的甲酰胺类、取代和未取代的乙酰胺类等等。

[0092] 一些合适的助溶剂的实例包括水溶性高沸点溶剂(即保湿剂),其具有至少大约120°C或更高的沸点。高沸点溶剂的一些实例包括2-吡咯烷酮(沸点为大约245°C)、2-甲基-1,3-丙二醇(沸点为大约212°C)及其组合。该一种或多种助溶剂可以以基于该粘合剂流体36的总重量%的大约1重量%至大约50重量%的总量存在于该粘合剂流体36中,取决于施加器24的喷射结构。

[0093] 一种或多种表面活性剂可用于改善粘合剂流体36的润湿性和可喷射性。合适的表面活性剂的实例包括基于炔二醇化学品的自乳化非离子型润湿剂(例如来自Air Products and Chemicals, Inc.的 **SURFYNOL®** SEF)、非离子型含氟表面活性剂(例如来自DuPont的 **CAPSTONE®** 含氟表面活性剂,先前称为ZONYL FSO)及其组合。在其它实例中,该表面活性剂是乙氧基化低泡润湿剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的 **SURFYNOL®** 440或 **SURFYNOL®** CT-111)或乙氧基化润湿剂和分子消泡剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的 **SURFYNOL®** 420)。再其它合适的表面活性剂包括非离子型润湿剂和分子消泡剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的 **SURFYNOL®** 104E)或水溶性非离子型表面活性剂(例如来自The Dow Chemical Company的TERGITOL™ TMN-6或TERGITOL™ 15-S-7)。在一些实例中,可以使用具有小于10的亲水-亲油平衡(HLB)的表面活性剂。

[0094] 无论使用单一表面活性剂还是使用表面活性剂的组合,一种或多种表面活性剂在粘合剂流体36中的总量可以是基于粘合剂流体36的总重量%的大约0.01重量%至大约10重量%。在另一实例中,一种或多种表面活性剂在粘合剂流体36中的总量可以是基于粘合剂流体36的总重量%的大约0.5重量%至大约2.5重量%。

[0095] 该液体载体还可以包含一种或多种抗微生物剂。合适的抗微生物剂包括杀生物剂

和杀真菌剂。示例性的抗微生物剂可以包括NUOSEPT™ (Troy Corp.)、UCARCIDE™ (Dow Chemical Co.)、**ACTICIDE®**M20 (Thor) 及其组合。合适的杀生物剂的实例包括1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的水溶液 (例如来自Arch Chemicals, Inc.的**PROXEL®**GXL)、季铵化合物 (例如**BARDAC®** 2250和2280、**BARQUAT®** 50-65B和**CARBOQUAT®** 250-T,均来自Lonza Ltd.Corp.)和甲基异噻唑酮的水溶液 (例如来自Dow Chemical Co.的**KORDEK®**MLX)。该杀生物剂或抗微生物剂可以相对于粘合剂流体36的总重量%的大约0.05重量%至大约0.5重量%的任意量添加 (如监管使用水平所示)。

[0096] 在粘合剂流体36中可以包含抗结垢剂。结垢是指干燥的粘合剂流体36在热喷墨打印头的加热元件上的沉积。包含一种或多种抗结垢剂以帮助防止结垢的聚积。合适的抗结垢剂的实例包括油基聚氧乙烯 (3) 醚磷酸酯 (例如作为CRODAFOS™ 03A或CRODAFOS™ N-3酸购自Croda), 或油基聚氧乙烯 (3) 醚磷酸酯和低分子量 (例如<5,000) 聚丙烯酸聚合物的组合 (例如作为CARBOSPERSE™ K-7028Polyacrylate购自Lubrizol)。无论使用单一抗结垢剂还是使用抗结垢剂的组合,粘合剂流体36中一种或多种抗结垢剂的总量可以为基于粘合剂流体36的总重量%的大于0.20重量%至大约0.62重量%。在一个实例中,以大约0.20重量%至大约0.60重量%的量包含油基聚氧乙烯 (3) 醚磷酸酯,并以大约0.005重量%至大约0.03重量%的量包含低分子量聚丙烯酸聚合物。

[0097] 可以包含螯合剂如EDTA (乙二胺四乙酸) 以消除重金属杂质的有害影响,并可以使用缓冲溶剂来控制该粘合剂流体36的pH。可以使用例如0.01重量%至2重量%的这些组分的每一种。也可以存在粘度改进剂和缓冲剂以及改变该粘合剂流体36的性质的其它添加剂。此类添加剂可以以大约0.01重量%至大约20重量%的量存在。

[0098] 该施加器24可以在箭头26所示方向上,例如沿y轴跨越该构建区域平台12扫描。该施加器24可以是例如喷墨施加器,如热喷墨打印头或压电打印头,并可以延伸该构建区域平台12的宽度。虽然施加器24在图1中显示为单个施加器,要理解的是,该施加器24可以包括跨越该构建区域平台12的宽度的多个施加器。此外,该施加器24可以定位在多个打印杆中。该施加器24还可以沿x轴扫描,例如在其中该施加器24未跨越构建区域平台12的宽度的构造中,以使该施加器24能够在该金属构建材料16的大面积层上沉积该粘合剂流体36。该施加器24可以由此连接到移动的XY工作台或平移支架 (均未显示) 上,其移动与构建区域平台12相邻的施加器24以便在已经根据本文中公开的一种或多种方法在构建区域平台12上形成的金属构建材料16的层的预定区域中沉积粘合剂流体36。该施加器24可以包括多个喷嘴 (未显示),通过该喷嘴喷射粘合剂流体36。

[0099] 该施加器24可以以大约150点/英寸 (DPI) 至大约1200DPI的分辨率递送粘合剂流体36的液滴。在其它实例中,该施加器24可以以更高或更低的分辨率递送粘合剂流体36的液滴。液滴速度可以为大约2m/s至大约24m/s,并且发射频率可以为大约1kHz至大约100kHz。在一个实例中,各液滴可以为每滴大约10皮升 (p1) 的量级,尽管设想可以使用更高或更低的液滴尺寸。例如,该液滴尺寸可以为大约1p1至大约400p1。在一些实例中,施加器24能够递送粘合剂流体36的可变尺寸液滴。

[0100] 各个前述物理元件可以可操作地连接到该打印系统10的控制器28。该控制器28可以控制构建区域平台12、构建材料供应器14、构建材料分布器18和施加器24的运行。作为一

个实例,该控制器28可以控制执行器(未显示)以控制该3D打印系统10组件的各种操作。该控制器28可以是计算设备、基于半导体的微处理器、中央处理单元(CPU)、专用集成电路(ASIC)和/或另一硬件设备。尽管并未显示,该控制器28可以经由通信线路连接至3D打印系统10组件。

[0101] 该控制器28操纵和变换数据,其可以表示为打印机的寄存器和存储器中的物理(电子)量,以便控制物理元件以产生该3D部件50。因此,控制器28被描绘为与数据存储器30通信。数据存储器30可以包括涉及要通过该3D打印系统10打印的3D部件50的数据。用于选择性递送金属构建材料粒子16和/或粘合剂流体36的数据可以获自要形成的3D部件50的模型。例如,该数据可以包括施加器24要在金属构建材料粒子16的各个层上沉积粘合剂流体36的位置。在一个实例中,该控制器28可以使用该数据来控制施加器24以选择性施加粘合剂流体36。该数据存储器30还可以包括机器可读指令(储存在非暂时性计算机可读介质上),所述机器可读指令使该控制器28控制由构建材料供应器14供应的金属构建材料粒子16的量、构建区域平台12的移动、构建材料分布器18的移动、或施加器24的移动。

[0102] 如图1中所示,该打印系统10还可以包括光子能发射器32、32'。在一些实例中,该光子能发射器32可以包括至少一个能量源,如频闪灯,其能够在该金属构建材料粒子16与该选择性施加的粘合剂流体36上发射光子能46。例如,该至少一个能量源可以是Xe频闪灯,其将短光脉冲施加到构建材料粒子16与选择性施加的粘合剂流体36的每一层上。在一些实例中,该光子能发射器32可以相对于构建材料粒子16与选择性施加的粘合剂流体36的层移动。

[0103] 无论如何,控制器28可以控制光子能发射器32以便以各种能量水平施加短脉冲能量46。例如,该控制器28可以控制该至少一个能量源以便在特定的低能量水平单次闪烁大约15毫秒。类似地,控制器28可以控制该至少一个能量源以在特定的附加能量水平单次闪烁大约15毫秒。同样,控制器28可以控制该至少一个能量源以在特定的高能量水平单次闪烁大约15毫秒。在其它实例中,控制器28可以改变光子能发射器32以各种能量水平闪烁的次数和/或持续时间。例如,持续时间可以随金属的类型、粒度和/或金属构建材料16的分布而变化。

[0104] 根据实例,该光子能发射器32可以是单个能量源,其可以在多个能量水平下操作,例如特定的低能量水平、特定的附加能量水平或特定的高能量水平。在其它实例中,该至少一个能量源可以是多个能量源。在这些实例中,控制器28可以控制第一能量源以在特定的低能量水平施加能量,可以控制第二能量源以在特定的附加能量水平施加能量,可以控制第三能量源以在特定的高能量水平施加能量等等。在任意这些实例中,所述至少一个能量源可以是光子熔合源,如氙(Xe)频闪灯,尽管可以采用其它类型的频闪灯。

[0105] 在一些实例中,所述至少一个能量源可以是包含氙、氙、氙、氙、钠蒸气、金属卤化物或汞蒸气的连续波放电灯。在另一实例中,所述至少一个能量源可以是脉冲激光器、连续波激光器、发光二极管(LED),或其组合的阵列。在该实例中,该阵列可以产生均匀分散的光束。在又一个实例中,所述至少一个能量源可以是包含氙或氙的闪光放电灯。在又一个实例中,所述至少一个能量源可以是钨-卤素连续波灯。在再一个实例中,所述至少一个能量源可以是同步加速器光源,其发射具有大于200nm的波长的光。

[0106] 该光子能发射器32能够发射足够的能量来通过快速熔合粘合剂流体36中的聚合

物粒子来熔合金属构建材料16。当所述至少一个能量源是单脉冲光源时,所述至少一个能量源能够输送大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $25\text{J}/\text{cm}^2$ 。当所述至少一个能量源是多脉冲光源时,所述至少一个能量源能够输送的能量的量可小于大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ ,或者当所述至少一个能量源是多脉冲光源时小于大约 $10\text{J}/\text{cm}^2$ ,或者当所述至少一个能量源是多脉冲光源时或小于大约 $5\text{J}/\text{cm}^2$ ,或者当所述至少一个能量源是多脉冲光源时小于大约 $2\text{J}/\text{cm}^2$ ,或者当所述至少一个能量源是多脉冲光源时小于大约 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0107] 包含所述至少一个能量源的这种类型的光子能发射器32可用于快速熔合粘合剂流体36中的聚合物粒子以便逐层粘合该金属构建材料16,和/或在打印完成后快速熔合整个构建材料饼44(参见图2E)。

[0108] 现在参照图2A至2F,描绘了3D打印方法的一个实例。在执行方法100之前或作为方法100的一部分,控制器28可以访问存储在数据存储器30中的与要打印的3D部件50有关的数据。该控制器28可以确定要形成的金属构建材料粒子16的层数和由施加器24在各相应层上沉积粘合剂流体36的位置。

[0109] 如图2A和2B中所示,方法100包括施加金属构建材料16。在图2A中,构建材料供应器14可以将金属构建材料粒子16供应到一个位置,以使它们准备好铺展到构建区域平台12上。在图2B中,该构建材料分布器18可以将供应的金属构建材料粒子16铺展到构建区域平台12上。该控制器28可以执行控制构建材料供应器指令以控制构建材料供应器14,以便适当地放置金属构建材料粒子16,并可以执行控制铺展器指令以控制构建材料分布器18,以便在构建区域平台12上铺展供应的金属构建材料粒子16,以在所述构建区域平台12上形成金属构建材料粒子16的层34。如图2B中所示,已经施加了金属构建材料粒子16的一个层34。

[0110] 层34横跨构建区域平台12具有基本均匀的厚度。在一个实例中,层34的厚度为大约 $30\mu\text{m}$ 至大约 $300\mu\text{m}$ ,尽管也可以使用更薄或更厚的层。例如,层34的厚度可以为大约 $20\mu\text{m}$ 至大约 $500\mu\text{m}$ 。对于更精细的部件限定,该层厚度最低限度可以是粒径的大约2倍(如图2B中所示)。在一些实例中,该层厚度可以是大约 $1.2\times$ 粒径(即1.2倍)。

[0111] 现在参照图2C,该方法100通过在金属构建材料16的部分38上选择性施加粘合剂流体36来继续进行。如图2C中图示说明,可以由施加器24分配粘合剂流体36。该施加器24可以是热喷墨打印头或压电打印头,并且可以通过相关的喷墨打印技术来实现粘合剂流体36的选择性施加。因此,可以通过热喷墨打印或压电喷墨打印来实现粘合剂流体36的选择性施加。

[0112] 该控制器28可以执行指令以控制施加器24(例如在箭头26所示的方向上)以便将粘合剂流体36沉积到要成为图案化三维物体42的一部分并最终烧结以形成3D部件50的金属构建材料16的一个或多个预定部分38上。施加器24可以被编程为接收来自控制器28的命令并根据要形成的3D部件50的层的横截面图案来沉积该粘合剂流体36。如本文中所示,要形成的3D部件50的层的横截面是指平行于构建区域平台12的表面的横截面。在图2C中所示的实例中,该施加器24在要熔合以成为该3D部件50的第一层的一个或多个部分38上选择性施加粘合剂流体36。作为一个实例,如果要形成的3D部件的形状类似立方体或圆柱体,则粘合剂流体36将分别以正方形图案或圆形图案(从顶部看)沉积在金属构建材料粒子16的层34的至少一部分上。在图2C中显示的实例中,该粘合剂流体36以正方形图案沉积在层34的部分38上,而不沉积在部分40上。



[0113] 如上所述,该粘合剂流体36包含聚合物粒子与液体载体。还如上所述,在一些实例中,该粘合剂流体36还包含聚结溶剂(作为液体载体或除液体载体之外)。要理解的是,可以选择性施加单一粘合剂流体36以图案化该层34,或可以选择性施加多种粘合剂流体36以图案化该层34。

[0114] 虽然并未显示,但该方法100可以包括在选择性施加粘合剂流体36之前制备该粘合剂流体36。制备粘合剂流体36可以包括制备聚合物粒子并随后将该聚合物粒子添加到该液体载体中。

[0115] 当各个聚合物粒子含有低 $T_g$ 疏水性组分和高 $T_g$ 亲水性组分时,该聚合物粒子可以通过任何合适的方法来制备。作为实例,该聚合物粒子可以通过下列方法之一来制备。

[0116] 在一个实例中,各聚合物可以通过聚合低 $T_g$ 疏水性单体以形成低 $T_g$ 疏水性组分;随后聚合高 $T_g$ 亲水性单体以形成高 $T_g$ 亲水性组分来独立地制备。在乳液聚合中,该第一(低 $T_g$ )组分充当晶种聚合物,第二(高 $T_g$ )组分聚合到其中或其上。

[0117] 在另一实例中,各聚合物粒子可以通过以5:95至30:70的低 $T_g$ 疏水性单体与高 $T_g$ 亲水性单体之比首先聚合低 $T_g$ 疏水性单体并随后聚合高 $T_g$ 亲水性单体来制备。在该实例中,软质低 $T_g$ 疏水性聚合物可以溶解在硬质高 $T_g$ 亲水性聚合物中。

[0118] 在又一实例中,各聚合物粒子可以通过用低 $T_g$ 疏水性单体开始聚合过程,随后添加高 $T_g$ 亲水性单体,并随后结束该聚合过程来制备。在该实例中,该聚合过程可以在低 $T_g$ 疏水性组分表面处或表面附近聚合更高浓度的高 $T_g$ 亲水性单体。该过程是通常称为机动进料(power feed)的技术的一种实施方式。

[0119] 在又一实例中,各聚合物粒子可以通过用低 $T_g$ 疏水性单体和高 $T_g$ 亲水性单体开始共聚合过程,随后添加附加的高 $T_g$ 亲水性单体,并随后结束该共聚合过程来制备。在该实例中,该共聚合过程可以在低 $T_g$ 疏水性组分表面处或表面附近共聚合更高浓度的高 $T_g$ 亲水性单体。该过程是机动进料的另一种实施方式。

[0120] 在任何这些实例中使用的低 $T_g$ 疏水性单体和/或高 $T_g$ 亲水性单体可以(分别)是任何上文列举的低 $T_g$ 疏水性单体和/或高 $T_g$ 亲水性单体。在一个实例中,该低 $T_g$ 疏水性单体选自丙烯酸C4至C8烷基酯单体、甲基丙烯酸C4至C8烷基酯单体、苯乙烯单体、取代的甲基苯乙烯单体、乙烯基单体、乙烯基酯单体及其组合;该高 $T_g$ 亲水性单体选自酸性单体、未取代的酰胺单体、醇类丙烯酸酯单体、醇类甲基丙烯酸酯单体、丙烯酸C1至C2烷基酯单体、甲基丙烯酸C1至C2烷基酯单体及其组合。

[0121] 所得聚合物粒子可以表现出核-壳结构、部分封闭的结构或交缠的聚合物结构、或一些其它形态。

[0122] 当在一个或多个目标部分38中选择性施加该粘合剂流体36时,聚合物粒子(存在于粘合剂流体36中)渗入金属构建材料粒子16之间的颗粒间空间。在图案化部分38中每单位金属构建材料16施加的粘合剂流体36的体积可以足以填充层34的部分38的厚度中存在的孔隙的主要部分,或大部分。

[0123] 要理解的是,未向其施加粘合剂流体36的金属构建材料16的部分40也不具有向其中引入的聚合物粒子。因此,这些部分不会成为最终形成的图案化三维物体42的一部分。

[0124] 可以重复图2A至2C中显示的过程以迭代地构建多个图案化层,并形成图案化三维物体42(参见图2E)。

[0125] 图2D图示说明在用粘合剂流体36图案化的层34上初始形成金属构建材料16的第二层。在图2D中,在将粘合剂流体36沉积到金属构建材料16的层34的一个或多个预定部分38上之后,控制器28可以执行指令以便使构建区域平台12在箭头20所示方向上移动相对较小的距离。换句话说,该构建区域平台12可以降低以便能够形成金属构建材料16的下一层。例如,该构建材料平台12可以降低等于层34的高度的距离。此外,在降低构建区域平台12之后,控制器28可以控制构建材料供应器14以供应附加的金属构建材料16(例如通过操作升降机、螺旋输送机等等),并控制构建材料分布器18以使用附加的金属构建材料16在预先形成的层34的顶部上形成金属构建材料粒子16的另一层。可以用粘合剂流体36图案化新形成的层。

[0126] 再参照图2C,在另一实例中,在将粘合剂流体36施加到层34之后和在形成另一层之前,可以将层34暴露于使用光子能发射器32'的快速熔合。包含至少一个能量源的光子能发射器32'可以用于在逐层打印过程中活化该粘合剂流体36,并制造稳定化的三维物体层。快速熔合以形成三维物体层可以在能够活化(或固化)粘合剂流体36但不能熔融或烧结金属构建材料16的温度下进行。在该实例中,图2A至2C中显示的过程(包括层34的快速熔合)可以重复以迭代地构建多个快速熔合的层,并制造三维物体42'。该三维物体42'可以随后暴露于参照图2F描述的过程。

[0127] 如图2E中所示,在一些实例中,重复形成和图案化新的层(而不快速熔合各个层)导致形成构建材料饼44,其包括留在金属构建材料16的各个层34的未图案化部分40中的图案化三维物体42。该图案化三维物体42是填充有金属构建材料16和在颗粒间空间中的粘合剂流体36的构建材料饼44的体积。该构建材料饼44的剩余部分由未图案化的金属构建材料16构成。

[0128] 还如图2E中所示,构建材料饼44可以暴露于包含至少一个能量源的光子能发射器32以经由能量通量46快速熔合。施加的能量可足以熔融图案化三维物体42中粘合剂流体36中的聚合物粒子并制造该三维物体42'。在一个实例中,该光子能发射器32可用于向构建材料饼44施加能量。在图2E中显示的实例中,构建材料饼44可以保留在构建区域平台12上,同时被光子能发射器32快速熔合。在另一实例中,构建材料饼44在其上的构建区域平台12可以与施加器24脱离并放置在光子能发射器32中。

[0129] 该活化/固化温度可以部分取决于以下的至少一种:该聚合物粒子的 $T_g$ 、该聚合物粒子的熔体粘度和/或是否使用及使用何种聚结溶剂。在一个实例中,快速熔合以形成三维物体42'可以在能够活化(或固化)粘合剂流体36但不能烧结金属构建材料16或热降解粘合剂流体36的聚合物粒子的温度下进行。在一个实例中,该活化温度在粘合剂流体36的聚合物粒子的本体材料的熔点附近并低于聚合物粒子的热分解温度(即低于发生热分解的温度阈值)。对于大多数合适的基于胶乳的聚合物粒子而言,活化/固化温度的上限为大约250°C至大约270°C。高于该温度阈值,聚合物粒子将化学降解为挥发性物质并离开图案化三维物体42,由此将停止发挥其作用。在其它实例中,该粘合剂流体36活化温度可以高于该聚合物粒子的熔点。作为一个实例,该粘合剂流体活化温度可以为大约40°C至大约200°C。作为另一实例,粘合剂流体活化温度可以为大约100°C至大约200°C。作为又一实例,粘合剂流体活化温度可以为大约80°C至大约200°C。作为又一实例,粘合剂流体活化温度可以为大约50°C至大约150°C。作为又一实例,粘合剂流体活化温度可以为大约90°C。

[0130] 施加能量通量46的时间长度和快速熔合图案化三维物体42的速率可以取决于例如以下的至少一种:光子能发射器源32、32'的特性、聚合物粒子的特性,金属构建材料16的特性(例如金属类型和/或粒度)和/或3D部件50的特性(例如壁厚度)。该图案化三维物体42可以在粘合剂流体活化温度下快速熔合小于大约1秒的活化/固化时间段。

[0131] 在一些实例中,可以逐层、或每两层、或每三层等等对图案化三维物体42施以快速熔合。在一些实例中,可以在图案化结束时对该图案化三维物体42施以快速熔合。

[0132] 快速熔合至聚合物粒子的熔点附近导致该聚合物粒子在图案化三维物体42的金属构建材料粒子16之间聚结成连续的聚合物相。如上所述,该聚结溶剂(当包含在粘合剂流体36中时)塑化该聚合物粒子并增强聚合物粒子的聚结。该连续聚合物相可以充当金属构建材料粒子16之间的粘合剂以形成稳定化的三维物体42'。

[0133] 快速熔合以形成三维物体42'还可以导致显著部分的流体从图案化三维物体42中蒸发。蒸发的流体可以包括任何粘合剂流体组分。流体蒸发可以通过毛细管作用导致三维物体42'的一定程度的致密化。

[0134] 该稳定化的三维物体42'表现出可处理的机械耐久性。

[0135] 随后可以从构建材料饼44中取出三维物体42'。该三维物体42'可以通过任何合适的手段取出。在一个实例中,三维物体42'可以通过从未图案化的金属构建材料粒子16中提升该三维物体42'来取出。可以使用包括活塞和弹簧的取出工具。

[0136] 当从构建材料饼44中取出三维物体42'时,可以将三维物体42'从构建区域平台12移除并放置在加热机构中。该加热机构可以是加热器48。

[0137] 在一些实例中,可以清洁该三维物体42'以便从其表面除去未图案化的金属构建材料粒子16。在一个实例中,可以用刷子和/或空气喷射来清洁该三维物体42'。

[0138] 在取出和/或清洁该三维物体42'后,在一些实例中可以加热该三维物体42'以除去活化的聚合物粒子(其已经聚结成连续的聚合物相)以制造至少基本不含聚合物的部件。

[0139] 还如图2F中所示,在一些实例中,在取出和/或清洁该三维物体42'后,可以使用加热器48将该三维物体42'加热至烧结温度(即烧结)以形成最终的3D部件50。

[0140] 在一些实例中,加热以脱粘合和加热以烧结发生在两种不同的温度下,其中用于脱粘合的温度低于用于烧结的温度。脱粘合和烧结加热阶段均大致描绘在图2F中,其中产生热的加热或辐射可以如箭头46所示由热源48施加。

[0141] 在一些实例中,加热以脱粘合可以在足以热分解该连续聚合物相的热分解温度下实现。因此,用于脱粘合的温度取决于该粘合剂流体36的聚合物粒子的材料。在一个实例中,该热分解温度为大约250°C至大约600°C。在另一实例中,该热分解温度为大约280°C至大约600°C、或至大约500°C。该连续聚合物相可以具有清洁热分解机制(例如留下初始粘合剂的<5重量%的固体残余物,在一些情况下为初始粘合剂的<1重量%的固体残余物)。较小的残余物百分比(例如接近0%)是更合适的。在脱粘合阶段过程中,连续聚合物相的长链首先分解为较短的分子片段,其转变为粘度较低的液相。在该液体蒸发过程中产生的毛细管压力将金属构建材料粒子16拉在一起,导致进一步致密化并形成至少基本不含聚合物的部件。

[0142] 虽然不受任何理论的束缚,据信,至少基本不含聚合物的部件可以因为例如以下的至少一种保持其形状:i) 由于未对其进行物理处理,至少基本不含聚合物的部件经历的

应力量低, ii) 在聚合物粒子的热分解温度下金属构建材料粒子16之间发生低水平的颈缩(necking), 和/或iii) 通过除去连续聚合物相产生的将金属构建材料粒子16推到一起的毛细管力。尽管连续聚合物相至少基本被除去且金属构建材料粒子16尚未被烧结, 但至少基本不含聚合物的部件可以保持其形状。加热以形成基本不含聚合物的部件可以开始烧结的初始阶段, 这可以导致形成弱的粘结, 其在最终的烧结过程中被强化。

[0143] 加热以烧结在足以烧结剩余的金属构建材料粒子16的烧结温度下实现。该烧结温度高度取决于金属构建材料粒子16的组成。在加热/烧结过程中, 可以使用加热器48将三维物体42' 或至少基本不含聚合物的部件加热到金属构建材料16的熔点或固相线温度、低共熔温度或转熔温度的大约80%至大约99.9%的温度。在另一实例中, 可以将三维物体42' 加热到金属构建材料16的熔点或固相线温度、低共熔温度或转熔温度的大约90%至大约95%的温度。在又一实例中, 可以将三维物体42' 加热到金属构建材料16的熔点或固相线温度、低共熔温度或转熔温度的大约60%至大约85%的温度。该烧结加热温度还可以取决于粒度和烧结时间(即高温暴露时间)。

[0144] 作为一个实例, 烧结温度可以为大约850°C至大约2500°C。在另一实例中, 该烧结温度为至少900°C。青铜的烧结温度的一个实例是大约850°C, 不锈钢的烧结温度的一个实例是大约1300°C。虽然提供这些温度作为烧结温度实例, 要理解的是, 该烧结加热温度取决于使用的金属构建材料16, 并可以高于或低于本文的实例。在合适温度下加热烧结并熔合该金属构建材料粒子16以形成完成的3D部件50, 其可以相对于三维物体42' 更进一步致密化。例如, 由于烧结, 该密度可以由50%的密度变为超过90%, 在一些情况下非常接近于理论密度的100%。

[0145] 施加热量52(用于烧结)的时间长度和加热三维物体42' 的速率可以取决于例如以下的至少一种: 热或辐射源48的特性、聚合物粒子的特性、金属构建材料16的特性(例如金属类型和/或粒度)和/或该3D部件50的特性(例如壁厚度)。

[0146] 在一些实例中, 可以将该三维物体42' 在热分解温度下加热大约10分钟至大约72小时的热分解时间段。在一个实例中, 热分解时间段为60分钟。在另一实例中, 热分解时间段为180分钟。可以将该三维物体42' 以大约0.5°C/分钟至大约20°C/分钟的速率加热至热分解温度。该加热速率可以部分取决于以下的至少一种: 三维物体42' 中连续聚合物相的量、三维物体42' 的孔隙率和/或三维物体42' /3D部件50的特性(例如尺寸或壁厚度)。

[0147] 可以将三维物体42' 在烧结温度下加热大约20分钟至大约15小时的烧结时间段。在一个实例中, 该烧结时间段为240分钟。在另一实例中, 该烧结时间段为360分钟。可以将该三维物体42' 以大约1°C/分钟至大约20°C/分钟的速率加热至该烧结温度。在一个实例中, 将该三维物体42' 以大约10°C/分钟至大约20°C/分钟的速率加热至该烧结温度。达到烧结温度的高升温速率可以有效产生更有利的晶粒结构或微观结构。但是, 在一些情况下, 较为缓慢的升温速率可能更有效。因此, 在另一实例中, 将该三维物体42' 以大约1°C/分钟至大约3°C/分钟的速率加热至该烧结温度。在又一实例中, 将该三维物体42' 以大约1.2°C/分钟的速率加热至该烧结温度。在又一实例中, 将该三维物体42' 以大约2.5°C/分钟的速率加热至该烧结温度。

[0148] 在一些实例中, 热量52(分别用于脱粘合与烧结)在含有惰性气体、低反应性气体、还原性气体或其组合的环境中施加。换句话说, 将三维物体42' 加热至烧结温度在含有惰性

气体、低反应性气体、还原性气体或其组合的环境中实现。该烧结可以在含有惰性气体、低反应性气体和/或还原性气体的环境中实现,以使金属构建材料16烧结而不是经历无法产生金属3D部件50的替代反应(例如氧化反应)。惰性气体的实例包括氩气和氦气。低反应性气体的实例包括氮气,还原性气体的实例包括氢气和一氧化碳气体。

[0149] 在一些实例中,在低气体压力下或在真空下的烧结可以允许更完全或更快速的孔隙坍塌,由此获得更高密度的部件。但是,当金属构建材料16(例如Cr)在此类条件下能够蒸发时,在烧结过程中不能使用真空。在一个实例中,低压环境是在大约 $1\text{E}-5$ 托( $1 \times 10^{-5}$ 托)至大约10托的压力下。

[0150] 尽管未显示,图2E和2F中描述的操作可以自动化进行,控制器28可以控制该操作。

[0151] 如图3中所示,该图显示了温度对苯乙烯-丙烯酸系胶乳粘合剂的热降解的影响。如图中所示,较高的失重速率对应于更快的热降解。不希望被理论束缚,这表明加热至聚合物粒子的热降解温度可导致不具有高机械强度的三维物体。因此,通过短脉冲时间内的高能量密度造成的熔融可以更有效地快速熔合该聚合物粒子,因为聚合物粒子未被施以足以导致聚合物降解的时间的光子能。

[0152] 图4A-4C显示了通过将粘合剂流体410与金属构建材料层420层叠而将粘合剂流体410施加到构建材料430的床上(图4A)。随后,在完成图案化之后或在将粘合剂流体410的每一层施加到金属构建材料层420之后,使用光子能发射器440向构建材料430的床上放出能量通量450,快速熔合以使粘合剂流体410中的聚合物粒子与金属构建材料420粘合,由此形成三维物体(图4B)。然后将三维物体460从构建材料430的床中取出(图4C)。

[0153] 在图5A-5C中显示了光子能发射器530的示意图,该光子能发射器530形成了金属构建材料床510的被照射的顶层520(图5A)。图5B显示了光子能发射器530在箭头540的方向移动以便照射构建材料床510的顶层(图5B),以使构建材料床510的顶层520的绝大部分被照射(图5C)。

[0154] 在图9中,流程图显示了打印三维物体900的方法,包括:

[0155] (i) 施加金属构建材料910;

[0156] (ii) 在金属构建材料的至少一部分上选择性施加粘合剂流体,其中该粘合剂流体包含液体载体和分散在该液体载体中的聚合物粒子920;

[0157] (iii) 通过施加具有大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 至大约 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度的能量通量小于大约1秒来快速熔合选择性施加的粘合剂流体以粘合金属构建材料与选择性施加的粘合剂流体930;和

[0158] (iv) 重复(i)、(ii)和(iii)至少一遍以形成三维物体940。

[0159] 除非另行说明,上文中描述的任何特征可以与本文中描述的任何实例或任何其它特征组合。

[0160] 在描述和要求保护本文中公开的实例时,除非上下文另行明确规定,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数对象。

[0161] 要理解的是,浓度、量和其它数值数据在本文中可能以范围格式表示或呈现。要理解的是,这样的范围格式仅为方便和简要起见使用,因此应灵活解释为不仅包括作为该范围的端点明确列举的数值,还包括该范围内包含的所有独立数值或子范围,就像明确列举各数值和子范围那样。例如,“大约1重量%至大约5重量%”的数值范围应被解释为不仅包

括大约1重量%至大约5重量%的明确列举的值,还包括在所示范围内的独立值和子范围。因此,在这一数值范围中包括独立值,如2、3.5和4,和子范围,如1-3、2-4和3-5等。这一原理同样适用于列举单个数值的范围。

[0162] 在本说明书通篇中提到“一个实例”、“一些实例”、“另一实例”、“一实例”等等是指结合该实例描述的特定要素(例如特征、结构和/或特性)包括在本文中所描述的至少一个实例中,并且可以存在或可以不存在于其它实例中。此外,要理解的是,除非上下文另行明确规定,否则任何实例的所述要素可以在各种实例中以任何合适的方式组合。

[0163] 除非另行说明,本文中提到组分的“重量%”是指该组分作为包含该组分的整个组合物的百分比的重量。例如,本文中提及例如分散在液体组合物中的固体材料如一种或多种聚氨酯或一种或多种着色剂的“重量%”是指那些固体在该组合物中的重量百分比,而不是指该固体的量占该组合物的总非挥发性固体的百分比。

[0164] 如果在本文中提到的标准测试,除非另行说明,要参考的测试版本是提交本专利申请时的最新版本。

[0165] 除非另行说明,本文中和以下实施例中公开的所有量均以重量%计。

[0166] 为了进一步举例说明本公开,在本文中给出了实施例。要理解的是,为了举例说明目的而提供这些实施例,而其不应解释为限制本公开的范围。

## 实施例

[0167] 对比例1

[0168] 打印了示例3D金属部件(称为“示例部件1”)。用于打印示例部件1的粘合剂流体含有作为聚合物粒子的丙烯酸系粘合剂胶乳分散体,作为聚结溶剂的2-甲基-1,3-丙二醇和2-吡咯烷酮。表1中显示了用于打印示例部件1的粘合剂流体的一般配方,以及所用的每种组分的重量%。丙烯酸系粘合剂胶乳分散体的重量百分比代表%活性成分,即最终配制物中存在的丙烯酸系粘合剂胶乳固体的总量。

[0169] 表1

成分	具体组分	示例粘合剂流体(重量%)
聚结溶剂	2-甲基-1,3-丙二醇	9.00
	2-吡咯烷酮	16.00
表面活性剂	TERGITOL™ 15-S-7	1.00
	CAPSTONE® FS-35 (25 重量%溶液)	1.98
聚合物粒子	丙烯酸系粘合剂胶乳分散体(固体 - 31.3 重量%)	38.65
水		余量

[0171] 用于打印示例部件的金属构建材料是球形不锈钢(316L)粉末,其D50(即粒度分布的中值,其中群落的1/2高于该值,1/2低于该值)为42 $\mu$ m。上表1中描述的粘合剂流体用于打印以下实施例中的示例部件。

[0172] 通过施加不锈钢粉末的层和粘合剂流体以形成图案化三维物体来打印示例部件。各个层的厚度为大约50 $\mu\text{m}$ 至大约200 $\mu\text{m}$ 。用生成10皮升的粘合剂流体的液滴的热喷墨打印机将粘合剂流体以条带形式选择性沉积在不锈钢粉末层上。为了表征用于实现金属粒子的有效粘合的粘合剂流体的量,使用打印机的2或6遍次(下文中分别称为2X和6X)来沉积目标量的粘合剂流体。在每遍次中,以条带的形式沉积大约10微升的粘合剂流体。

[0173] 将沉积在不锈钢粉末上的粘合剂流体空气干燥后,使用商业Xe频闪灯将选择性沉积在不锈钢粉末上的粘合剂流体暴露于脉冲辐射,即快速熔合。在每种情况下,使用单个15毫秒脉冲。通过改变灯的放电电压来调节递送到粉末表面的能量。

[0174] 在快速熔合后,作为粘合剂流体中的聚合物粒子熔融的展示,存在丙烯酸系粘合剂胶乳聚合物粒子的区域中的金属粒子以“固体”三维条带件提起。相反,在该区域之外(因为未沉积粘合剂流体,不存在聚合物粒子),不锈钢粉末保持松散,如下文讨论的图6、7和8中所示。

[0175] 三维打印物体-实施例1

[0176] 图6A至6C是通过使用上述组合物实施例1中所述的组合物的方法形成的三维物体的示意图。

[0177] 图6A显示了快速熔合前的不锈钢粉末610。将200 $\mu\text{m}$ 厚的一层不锈钢粉末610铺展在石英基底600上。随后将粘合剂流体的条带620沉积在不锈钢粉末610上。沉积6遍次的粘合剂流体。在每遍次中,以条带620的形式沉积大约10微升的粘合剂流体。

[0178] 图6B显示了在将9.74J/cm<sup>2</sup>的能量通量施加到整个粉末610和条带区域620上之后图6A中沉积的材料发生了什么。该能量通量快速熔合其中沉积粘合剂流体的不锈钢粉末区域620的大约顶部60%。在快速熔合后,该条带区域620的大约顶部60%凝固,并且凝固条带以固体件640的形式被提起,由于在不锈钢粉末610的底部区域中缺乏足够的粘合剂流体,留下了未粘合的松散的不锈钢粉末630。

[0179] 图6C显示了与图6B相同的所有元素和相同的三维物体,并且进一步显示了由于在该区域中不存在粘合剂流体,即使整个粉末610和条带区域620均暴露于能量通量,没有接收以条带形式沉积的任何粘合剂流体620的不锈钢粉末610仍很容易被刮掉650。

[0180] 三维打印物体-实施例2

[0181] 图7A和7B是通过使用上述组合物实施例1中所述的组合物的方法形成的三维物体的示意图。

[0182] 图7A显示了以200 $\mu\text{m}$ 厚的一个层沉积在石英基底700上的不锈钢粉末710。随后将粘合剂流体的条带720以六遍次——即6X沉积在不锈钢粉末710上。在每遍次中,以条带720的形式沉积大约10微升的粘合剂流体。将整个不锈钢粉末710和粘合剂流体条带720用7.47J/cm<sup>2</sup>照射,导致形成固体三维条带。提起该凝固的条带740,留下一些松散的不锈钢粉末730。

[0183] 图7B显示了与图7A相同的所有元素和相同的三维物体,并且进一步显示了以200 $\mu\text{m}$ 厚的一个层沉积在石英基底700上的不锈钢粉末710。随后将粘合剂流体的条带720以2遍次——即2X沉积在不锈钢粉末710上。在每遍次中,以条带720的形式沉积大约10微升的粘合剂流体。将整个不锈钢粉末710和粘合剂流体条带720用12.98J/cm<sup>2</sup>的更高能量通量照射。条带720未凝固,无法提起条带件。相反,条带720容易被刮掉750。

[0184] 图10是比较图7A和7B,显示粘合剂载量和用于熔合聚合物粒子与金属粒子以形成三维物体的能量密度之间的相关性的图。该图表明,当沉积2遍次的粘合剂流体时,使用更高的能量通量来实现熔合以粘合金属粒子与聚合物粒子。当沉积6遍次的粘合剂流体时,使用更低的能量通量来实现熔合以粘合金属粒子与聚合物粒子。

[0185] 发现大约 $3.12\text{J}/\text{cm}^2$ 的光子能用于引发胶乳聚合物粒子的熔融,而高于大约 $21.1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光子能引起粘合剂的快速沸腾和分解。

[0186] 三维打印物体-实施例3

[0187] 图8是通过使用上述组合物实施例1中所述的组合物的方法形成的三维物体的示意图。

[0188] 图8显示了三层不锈钢粉末810,每层厚度为大约 $50\mu\text{m}$ ,铺展在石英基底800上。随后,将粘合剂流体的条带820以6遍次——6X沉积在不锈钢粉末810上,由此在每层不锈钢粉末810的顶部沉积两层粘合剂流体。在每个遍次中,以条带820的形式沉积大约10微升的粘合剂流体。

[0189] 向整个粉末810和条带区域820施加 $9.74\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量通量。该能量通量快速熔合几乎所有沉积有粘合剂流体的不锈钢粉末区域820。在快速熔合后,该条带区域820凝固,整个凝固的条带作为固体件840被提起,留下一些疏松的不锈钢粉末830。

[0190] 上面的实施例表明,当沉积在金属构建材料粉末上的粘合剂流体中存在足够的聚合物粒子并使用光子能发射器施加足够的能量通量时,可以制备牢固的(strong)三维物体。

[0191] 上面的实施例还表明,通过在快速熔合期间施加能量通量来快速熔融聚合物粒子有助于在小于大约1秒的时间内将粘合剂流体中的聚合物粒子熔融至高温(即最高几百摄氏度),而不会引起聚合物的热分解。

[0192] 上面的实施例还表明,快速熔合可以促进逐层熔合聚合物粒子,以便粘合熔融的聚合物粒子与金属粉末。这可以减少用于制造该三维物体的时间,而无需在图案化三维物体形成结束时一直进行单独的固化过程。

[0193] 因为可以通过逐层快速熔合来制备牢固的三维物体,这种形成三维物体的方法更经济,因为不仅在三维物体的形成过程中不使用热能,而且可以计算出电能的使用量以显示常规石英-钨-卤素加热灯与用于快速熔合的光子能发射器(例如Xe灯快速熔合)之间降低了大约3个数量级的差异。形成三维物体的能量减少可以归因于以下方面的至少一个:提高了能量通量产生的效率、改善了金属粉末吸收与灯发射光谱之间的匹配、以及无需加热整个构建材料床。

[0194] 虽然已经详细描述了几个实施例,要理解的是,可以修改公开的实施例。因此,前述描述应被认为是非限制性的。



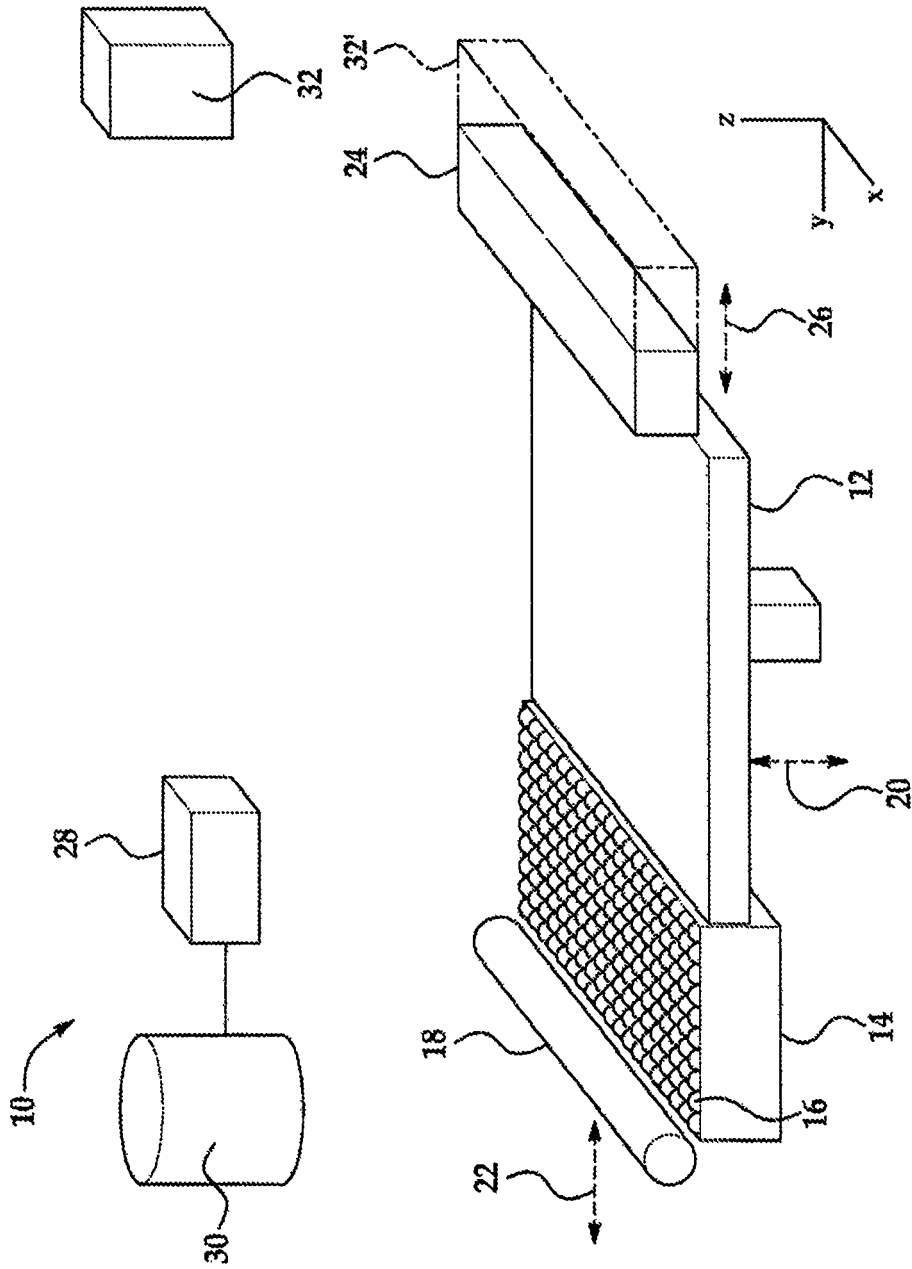


图1

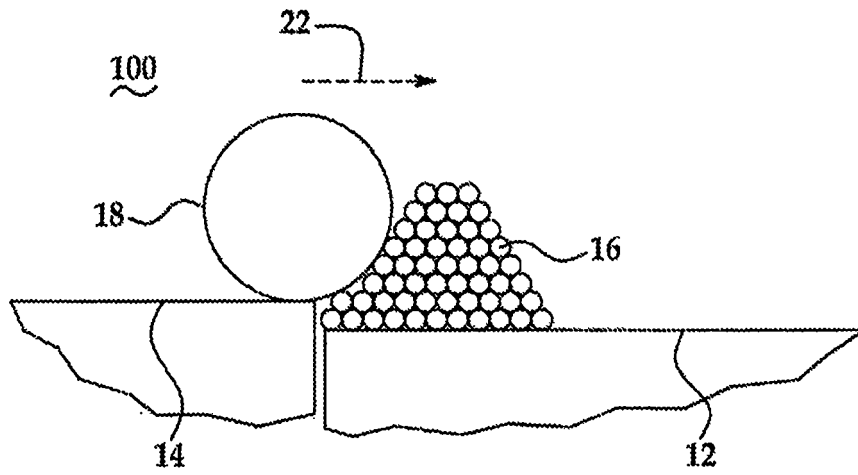


图2A

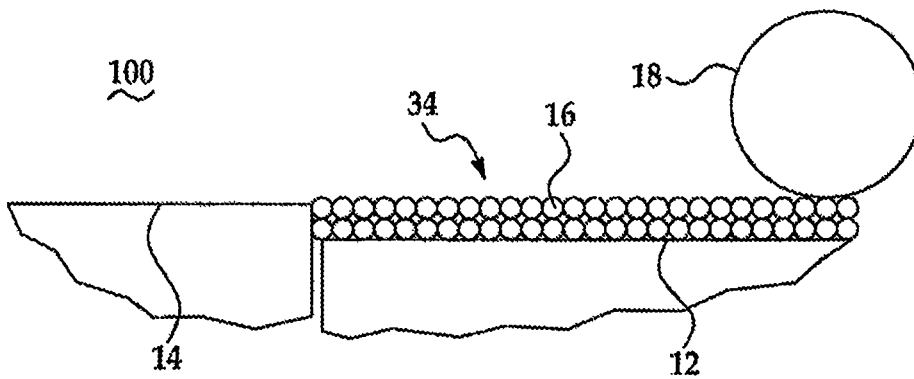


图2B

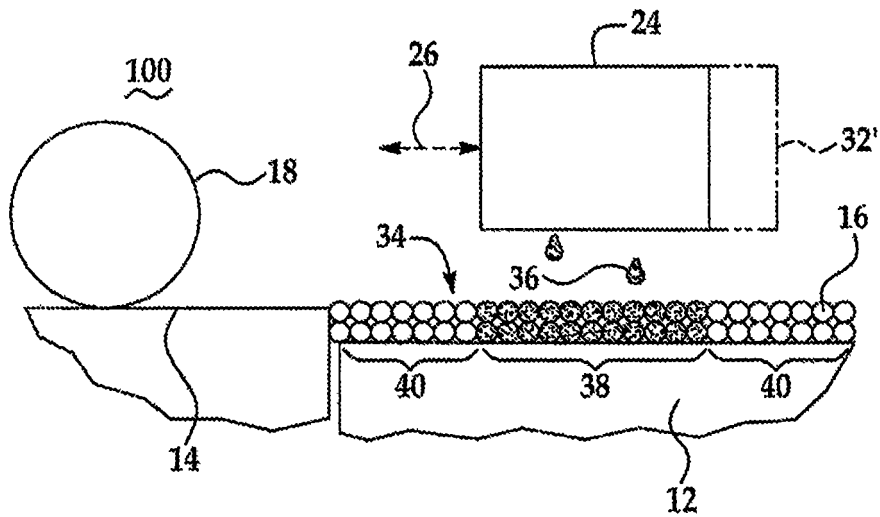


图2C

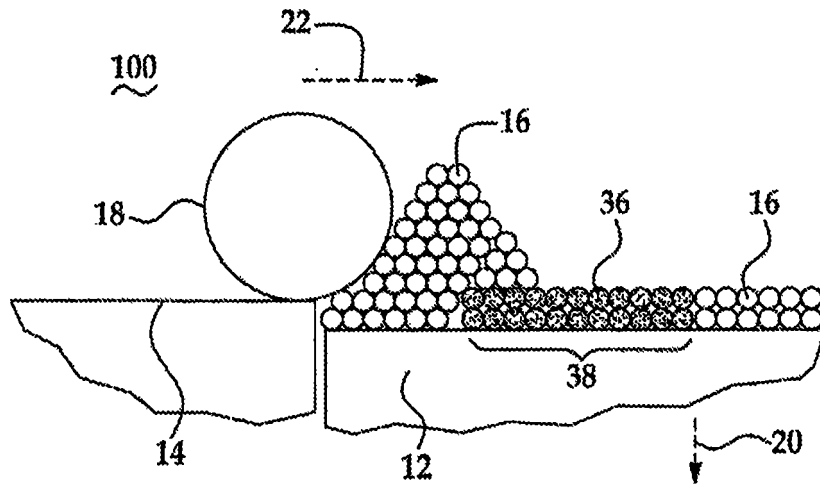


图2D

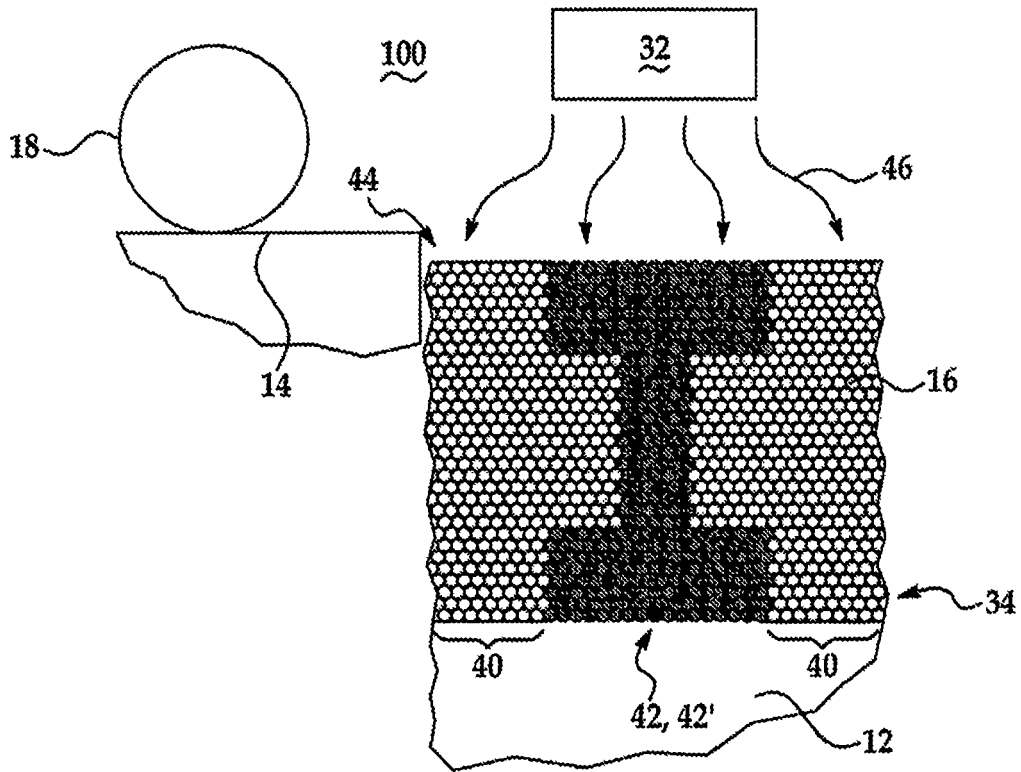


图2E

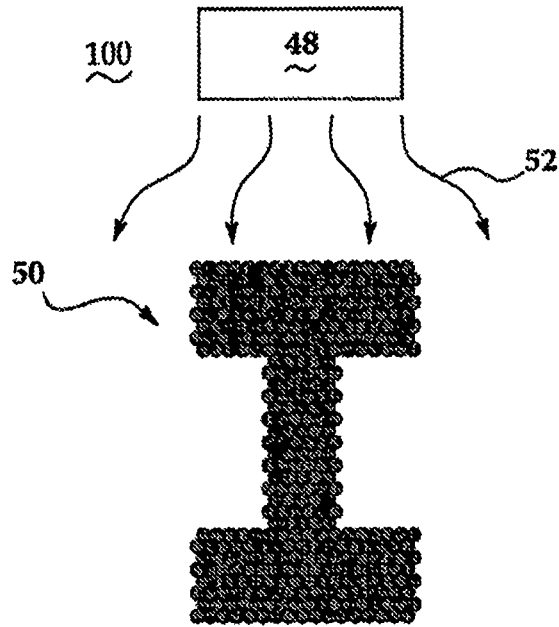


图2F

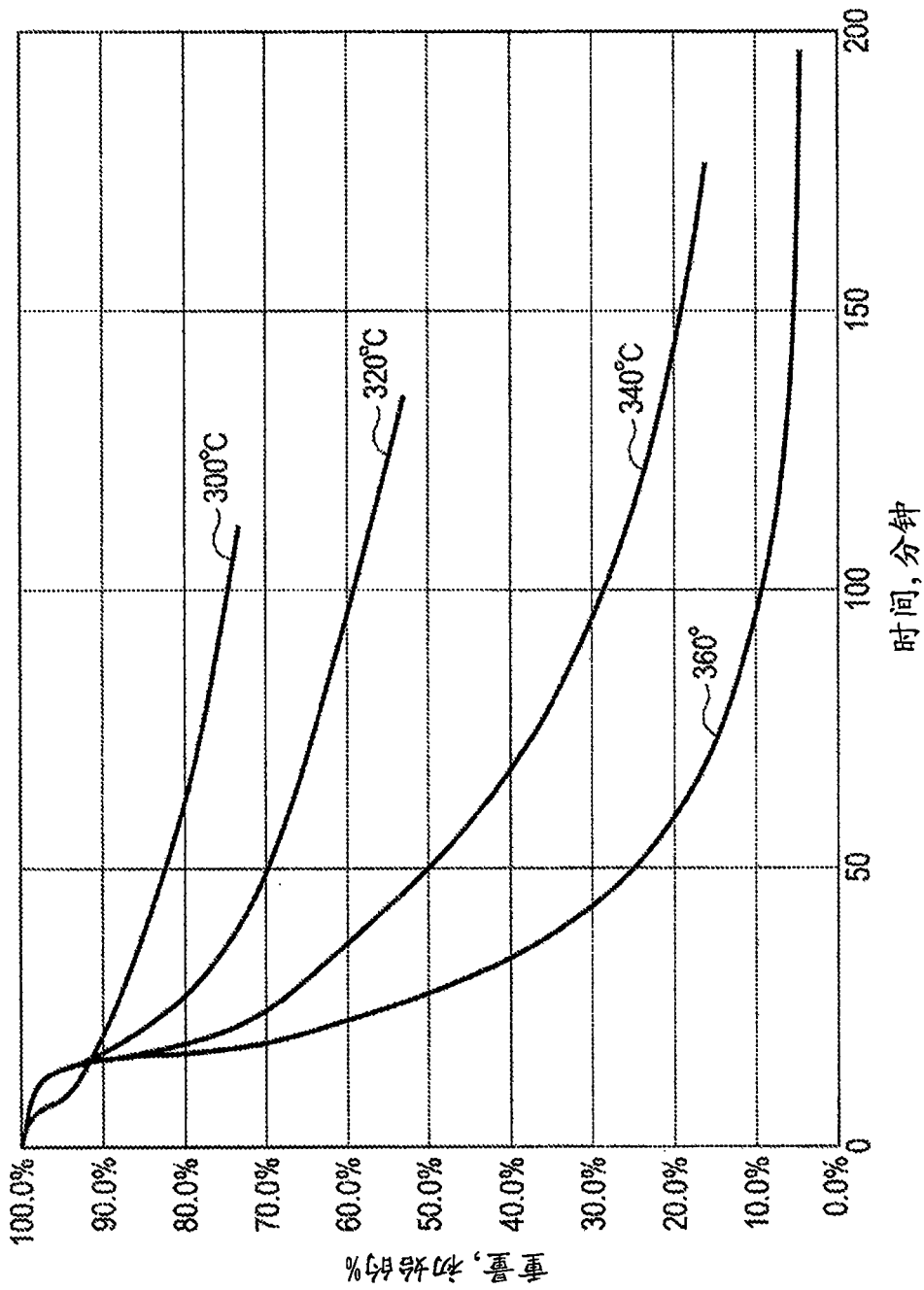


图3

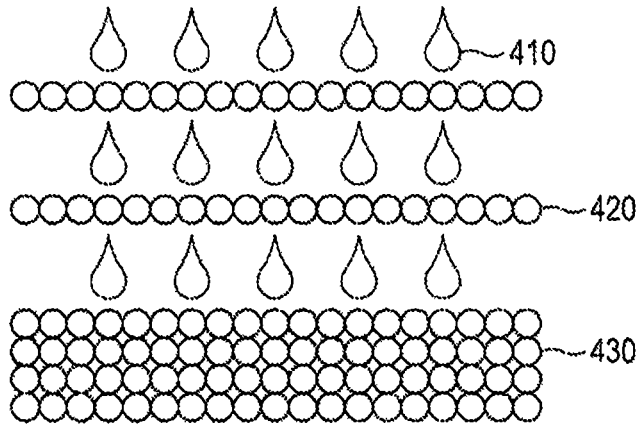


图4A

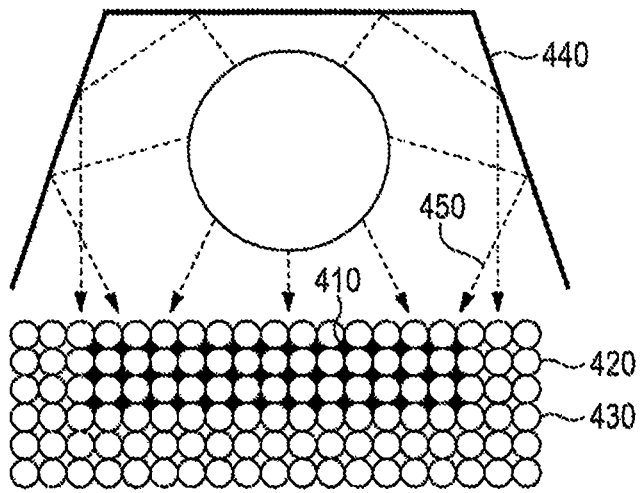


图4B

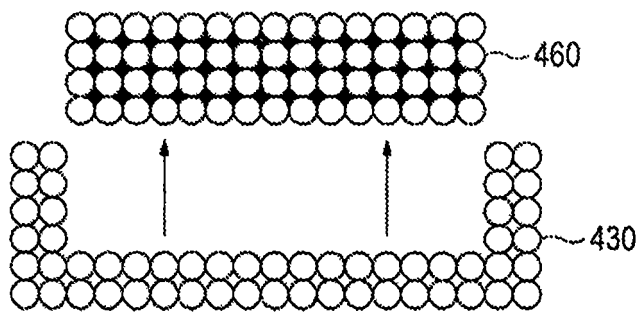


图4C

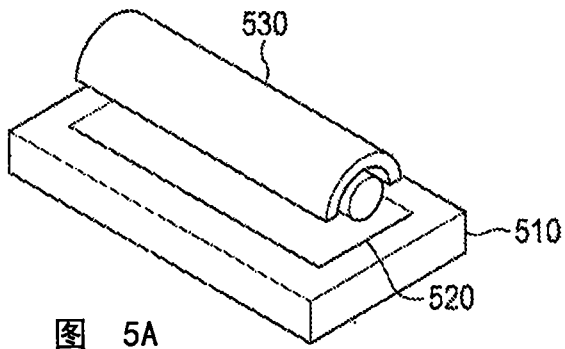


图 5A

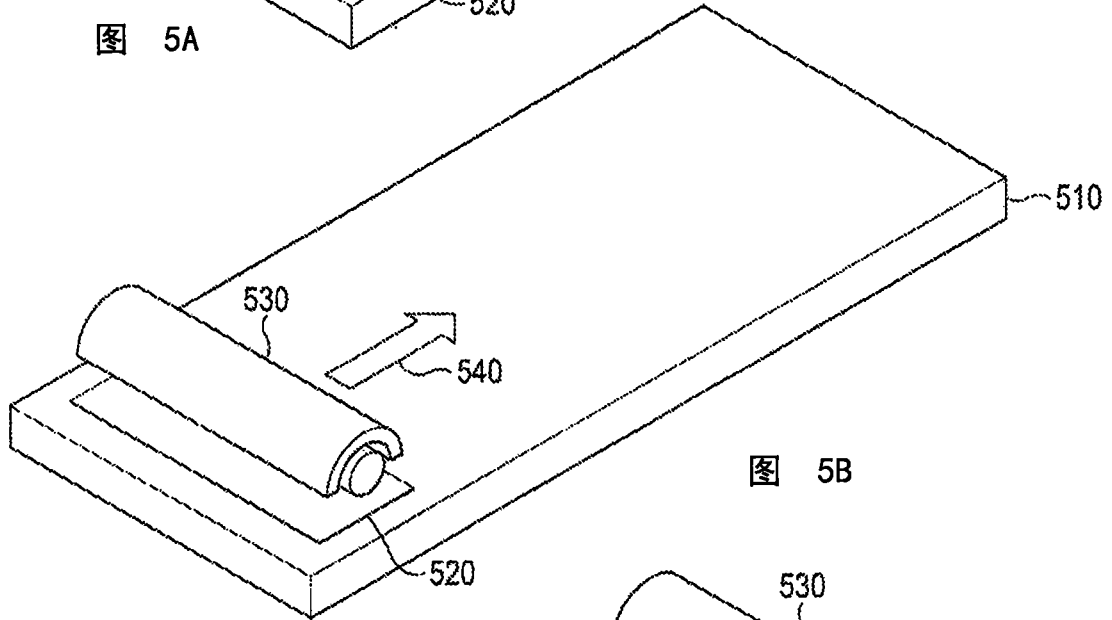


图 5B

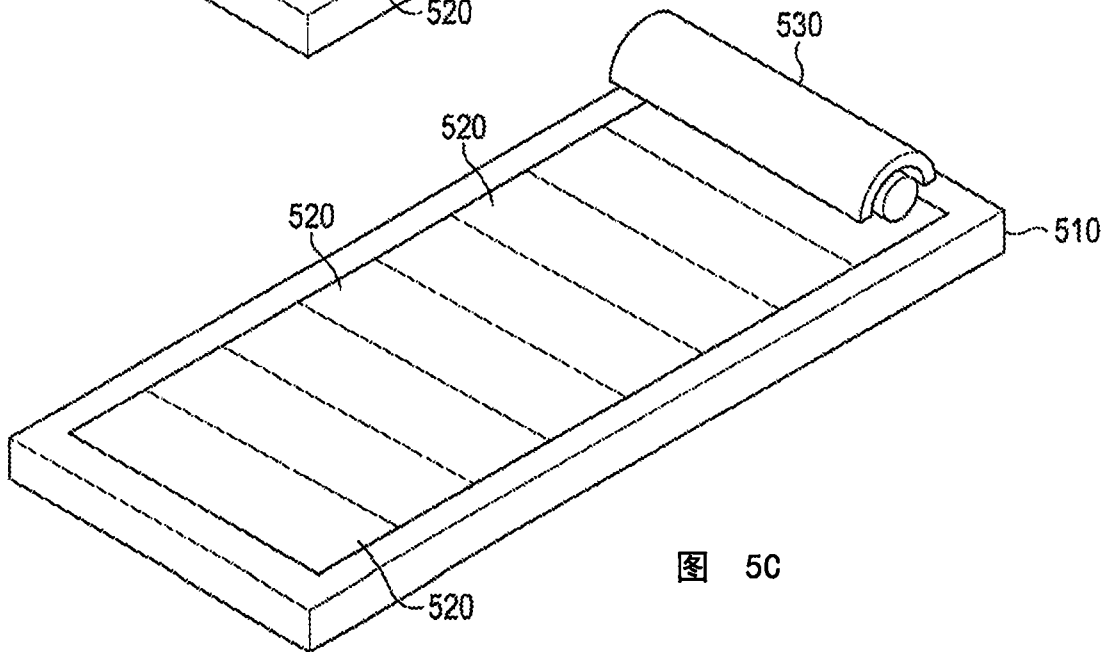


图 5C

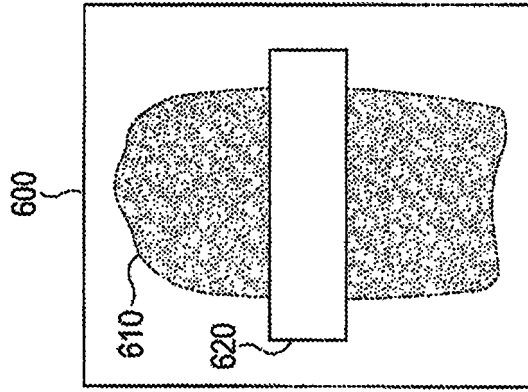


图6A

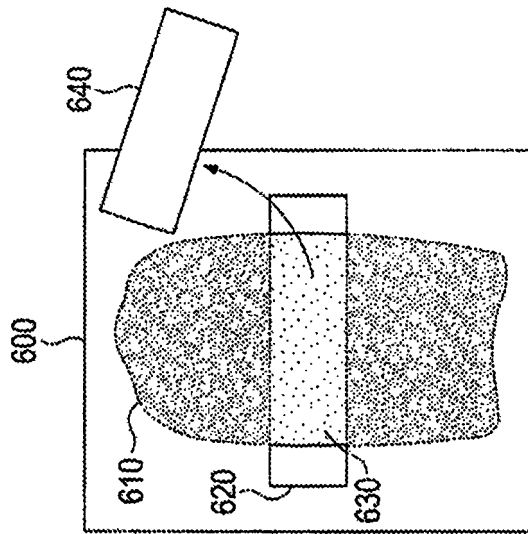


图6B



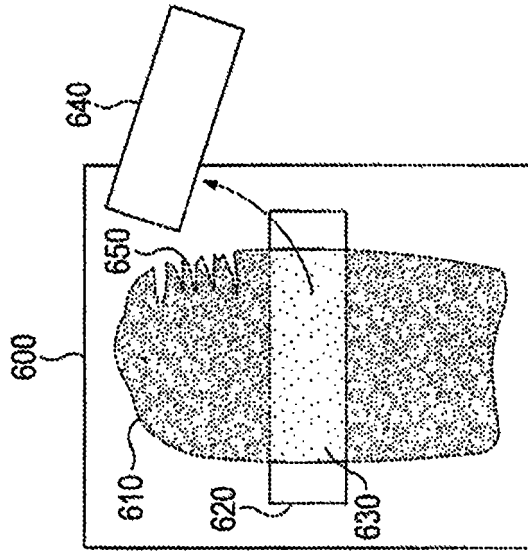


图6C

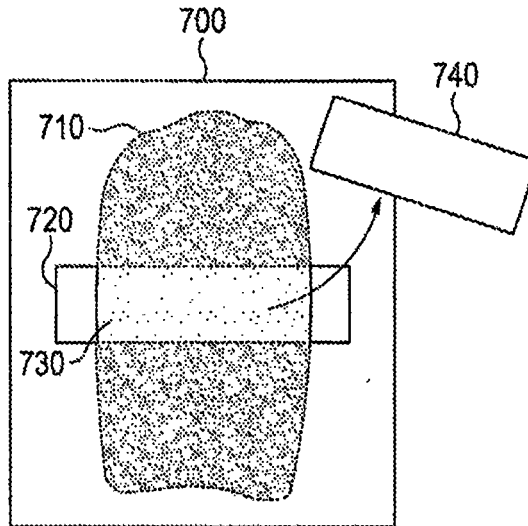


图7A

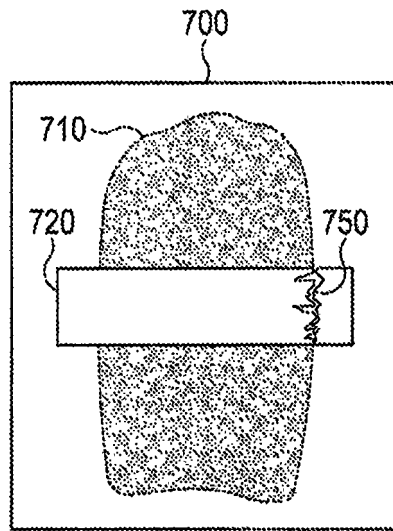


图7B

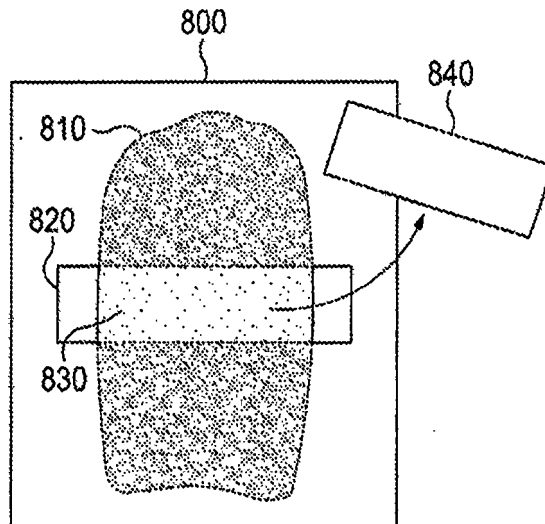


图8

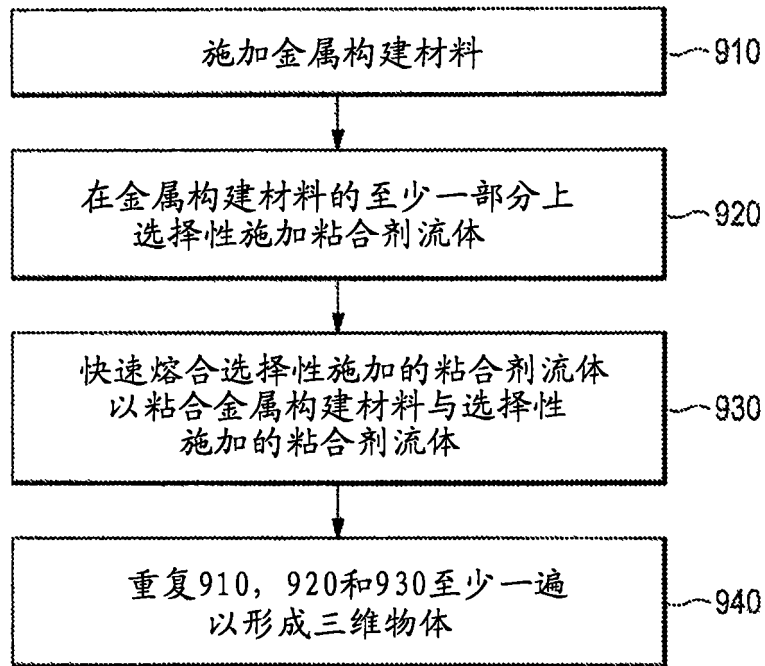


图9

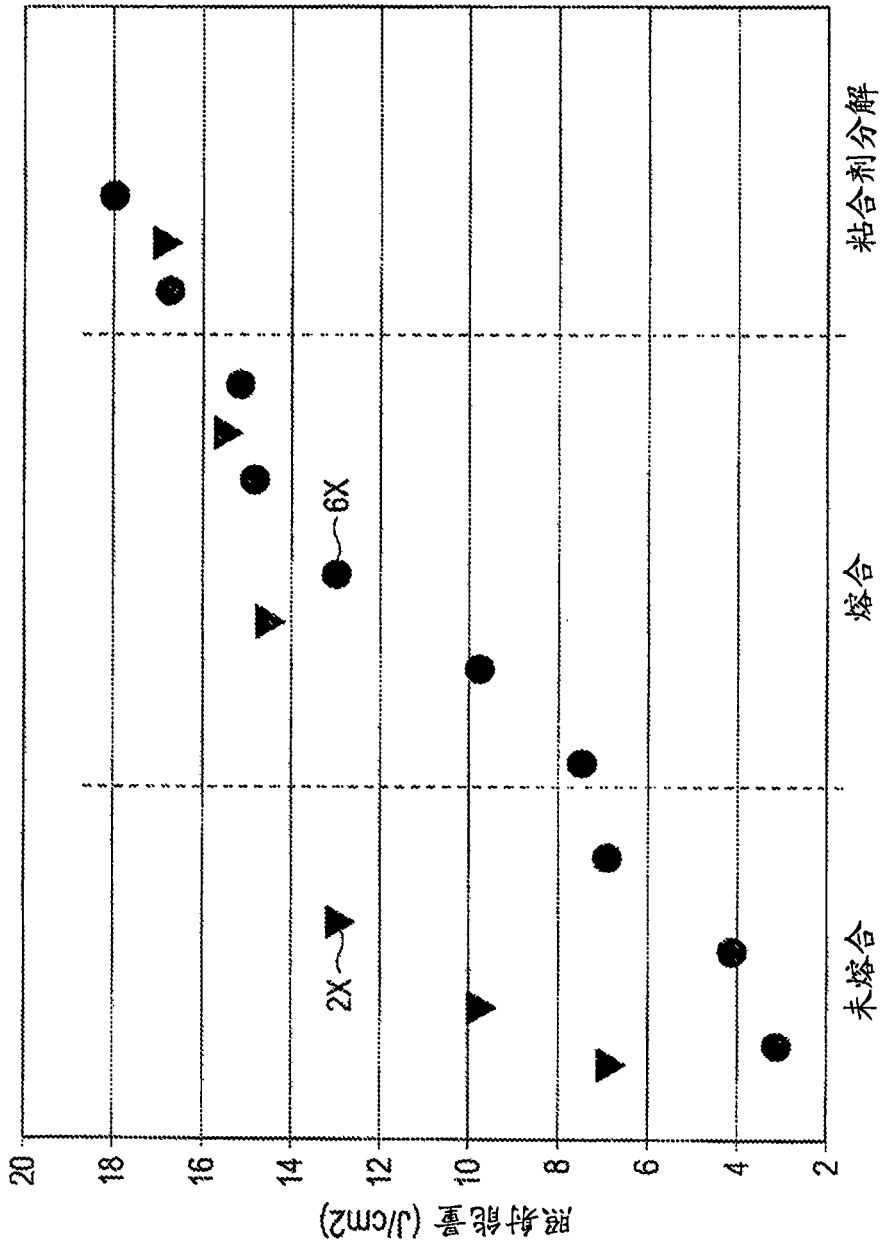


图10