

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.009

热处理工艺对增材制造 PEEK/CGF 力学性能影响

严春晖^{1,2}, 战丽³, 任永新^{1,2}, 刘晓军^{1,2}, 邹东明^{1,2}

(1. 机械科学研究总院先进成形技术与装备国家重点实验室, 北京 100044; 2. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司, 北京 100083; 3. 北京机电研究所有限公司, 北京 100083)

摘要: 针对连续玻璃纤维(CGF)增强聚醚醚酮(PEEK)复合材料丝材在增材制造中因快速冷却造成材料结晶不充分、力学性能较低、层间结合能力差等问题,通过差示扫描量热(DSC)分析和力学性能测试,探究了热处理工艺参数对 PEEK/CGF 打印件力学性能的影响规律。结果表明,适当的热处理工艺能够提高 PEEK/CGF 材料的结晶度,进而提升成型件的综合力学性能。当保温温度在 180~200 °C,保温时间在 50~60 min 时,PEEK/CGF 打印样件的力学性能最优,热处理后样件的弯曲强度为 269.1 MPa,层间剪切强度为 26.11 MPa,拉伸强度为 332.71 MPa,较热处理前分别提高 94.48%,97.95%与 16.9%。

关键词: 玻璃纤维;聚醚醚酮;热处理;增材制造;力学性能

中图分类号: TH145.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0052-06

Effect of Heat Treatment Process on Mechanical Properties of PEEK/CGF by Additive Manufacturing

Yan Chunhui^{1,2}, Zhan Li³, Ren Yongxin^{1,2}, Liu Xiaojun^{1,2}, Zou Dongming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Forming Technology and Equipment of China Academy of Machinery Science and Technology, Beijing 100044, China; 2. Beijing National Innovation Institute of Lightweight Ltd., Beijing 100083, China; 3. Beijing Research Institute of Mechanical & Electrical Technology Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract : In order to solve the problems of Insufficient crystallization, low mechanical properties and poor interface bonding caused by rapid cooling in the additive manufacture of continuous glass fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK) composites, the effects of heat treatment process parameters on the mechanical properties of PEEK/CGF specimens were investigated by differential scanning calorimetry and mechanical properties test. The results show that proper heat treatment can improve the crystallinity of PEEK/CGF material and further improve the comprehensive mechanical properties of printed parts. When the holding temperature is 180–200 °C and the holding time is 50–60 min, the mechanical properties of PEEK/CGF printed samples are the best. After heat treatment, the bending strength of PEEK/CGF specimen is 269.1 MPa, the interlaminar shear strength is 26.11 MPa and the tensile strength is 332.71 MPa, which are improved by 94.48%, 97.95% and 16.9% respectively compared with those before the heat treatment.

Keywords : glass fiber ; polyetheretherketone ; heat treatment ; additive manufacturing ; mechanical property

聚醚醚酮(PEEK)是一种线性芳香族热塑性工程塑料,是目前最热门的高性能工程塑料之一,具有耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、力学性能好、生物相容性好等优点,其负载热变形温度可以达到 316 °C,能够在 260 °C 的高温环境下连续使用。在航空航天、医疗等领域,PEEK 制造的零件已逐步替代部分金

属部件^[1-4]。与传统成型工艺相比,增材制造具有复杂零件一体化制造的优点,能够大幅缩短制造周期,同时减少原材料和能源的浪费^[5-7]。引入连续纤维作为增强相,与热塑性树脂结合形成复合丝材,材料的部分性能达到或超过航空铝的级别,经增材制造成型后得到的样件表现出更优秀的力学性能。

基金项目: 中国机械总院技术发展基金项目(项目编号:332201Q9,332202Q9)

通信作者: 战丽,博士,研究员,主要从事纤维增强复合材料研究方面的工作

收稿日期: 2023-01-24

引用格式: 严春晖,战丽,任永新,等. 热处理工艺对增材制造 PEEK/CGF 力学性能影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 52–57.

Yan Chunhui, Zhan Li, Ren Yongxin, et al. Effect of heat treatment process on mechanical properties of PEEK/CGF by additive manufacturing[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 52–57.

作为热塑性树脂快速成型技术之一,连续纤维增材制造成型已成为PEEK零件制造的新发展方向。

PEEK属于半结晶性热塑性塑料,在熔体结晶的过程中,会受到冷却速率、热梯度等热加工条件的影响,表现出不同的结晶度^[8-10]。研究发现,材料的结晶度会影响PEEK零件的性能,具有较高结晶度的材料会展现更高的力学性能。如材料的热变形温度、弹性模量、屈服强度会随结晶度的提高而增强,材料的塑性则会降低^[11]。同时,PEEK的半结晶性、高熔点、高黏度等特性对增材制造设备以及制造工艺提出了更高的要求。Magri等^[12]采用DOE方法对打印工艺参数及后处理条件进行分析,通过对打印件进行退火后处理来释放PEEK打印件的残余应力并提高材料的结晶度,获得更高的力学性能。Rodze'等^[13]通过X射线衍射(XRD)仪、差示扫描量热(DSC)等表征方法测量PEEK打印件的结晶度,研究3D打印机腔室温度对打印件的机械结构和晶体结构的影响,确定最佳工艺参数。适当的打印腔室温度可以减少打印零件的缺陷,同时改善Z向层间结合能力。PEEK作为半结晶聚合物,其结晶度与加工过程中的热处理条件有密切关系。Yang等^[14]探究了回火、退火、淬火、炉冷、空冷等不同热处理条件对PEEK打印件结晶度与内部结构的影响。退火和回火可以为PEEK结晶提供足够的能量与时间,同时释放残余应力,减少成型件的内部缺陷。

在PEEK的增材制造研究中,打印材料多聚焦在纯PEEK树脂或短纤维增强树脂复合材料上^[15-17],很少有关于连续纤维增强PEEK复合材料在增材制造成型方面的报道。笔者采用连续玻璃纤维(CGF)增强PEEK复合丝材与多热力场耦合连续纤维增强复合材料增材制造工艺,探究了保温温度与保温时间等热处理工艺对PEEK/CGF打印件力学性能的影响规律,为连续纤维增强复合材料的增材制造成型与应用提供一定的数据基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEEK:ZYPEEK-310G,吉林省中研高分子材料股份有限公司;

玻璃纤维:SE-1200,线密度300tex,欧文斯科宁复合材料公司。

1.2 主要仪器与设备

万能材料试验机:INSTRON5567型,美国英斯特朗公司;

DSC仪:DSC3型,梅特勒-托利多科技(中国)有限公司;

台式鼓风干燥箱:101-2B型,长葛市明途机械设备有限公司;

连续纤维增强PEEK树脂复合丝材成型机、连续纤维熔融沉积成型增材制造原理样机:自制。

1.3 样件制备

PEEK/CGF预浸丝材制备工艺如图1所示。连续纤维增强PEEK树脂复合丝材成型机主要由双螺杆挤出机、丝材浸渍模具、出丝模口、牵引装置、收卷装置、干燥装置、预热装置组成。CGF增强PEEK复合丝材的制备参数列于表1。PEEK/CGF预浸丝材如图2所示,经测算,PEEK/CGF预浸丝材中CGF所占体积分数为23.1%。

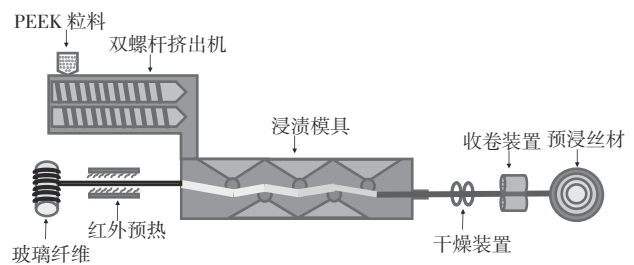


图1 PEEK/CGF预浸丝材制备工艺流程示意图

表1 PEEK/CGF预浸丝材制备工艺参数

项目	参数
模具温度/°C	380
模口温度/°C	390
模口直径/mm	0.8
牵引速度/(mm·s ⁻¹)	4

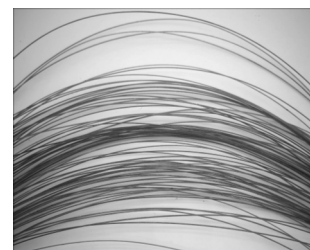
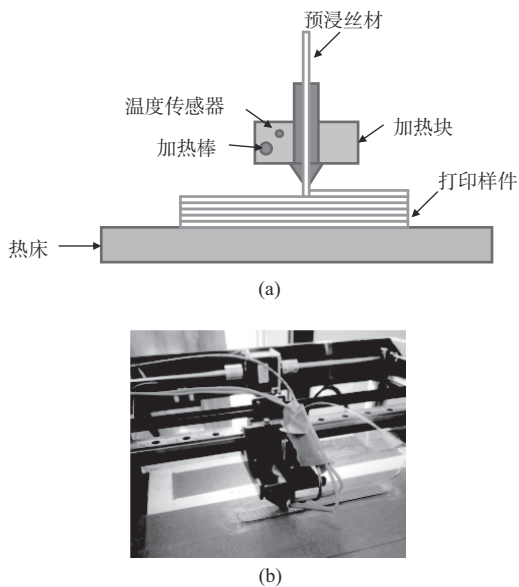


图2 PEEK/CGF预浸丝材

PEEK/CGF复合材料弯曲样品尺寸为40 mm×15 mm×2 mm,剪切样品尺寸为20 mm×10 mm×2 mm,拉伸样品尺寸为180 mm×12.5 mm×1 mm,增材制造样件均在室温(25 °C)环境下制备。

图3为多热力场耦合连续纤维增强复合材料增材制造工艺示意及实物图。PEEK/CGF增材制造工



a—示意图;b—成型设备图

图3 多热力场耦合连续纤维增强复合材料增材制造工艺示意图及实物图

艺参数列于表2。样件打印完成自然冷却后,将其放入烘箱内在不同的热处理条件下进行热处理。

表2 PEEK/CGF增材制造工艺参数

项目	参数
打印层厚/mm	0.5
打印间距/mm	0.65
纤维取向	单向0°
打印速度/(mm·s ⁻¹)	5
喷头温度/°C	400
热床温度/°C	100
喷嘴直径/mm	1
PEEK/CGF丝材直径/mm	0.7

1.4 性能测试

(1) DSC测试。

在打印样件的不同位置取样,采用DSC仪,从50 °C起以10 °C/min升温至400 °C,由所得DSC曲线计算材料的熔融焓和结晶度。

(2)力学性能测试。

弯曲强度按照ISO 14125:1998测试,跨距为40 mm,加载速度为2 mm/s,5个试样为1组,结果取平均值;

层间剪切强度按照ISO 14130:1997测试,跨距为10 mm,加载速度为2 mm/s,5个试样为1组,结果取平均值;

拉伸强度按照GB/T 1447-2005测试,加载速度2 mm/min,5个试样为1组,结果取平均值。

2 结果与讨论

采用多热力场耦合连续纤维增强复合材料增

材制造技术在相同工艺条件下制备弯曲样件、层间剪切样件与拉伸样件并测试增材制造成型件热处理前后的结晶度,研究不同热处理工艺(保温温度、保温时间)对PEEK/CGF成形件综合力学性能的影响。

2.1 热处理工艺对PEEK/CGF打印件结晶度影响

图4为PEEK/CGF打印件的DSC曲线。材料的玻璃化转变温度在140~150 °C区间内,常温成型条件下样件的熔点为344 °C,经过140 °C、40 min的热处理后,PEEK/CGF样件的熔点上升至347 °C,比未经热处理的样件升高2 °C。经过高温热处理后,PEEK/CGF打印件的熔融焓由14.19 J/g上升至18.87 J/g,打印件的结晶度由10.92%提高到14.52%,结晶度增加了32.97%。热处理工艺为PEEK高分子链段提供充足的能量与时间结晶,材料的晶体结构更加完整,熔点升高。同时,结晶度会对材料的色泽亮度产生影响,如图5所示,观察PEEK/CGF样件,会发现明显的差异,热处理前样件呈黄褐色,经热处理后样件发白发亮。

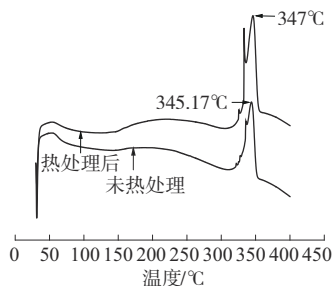
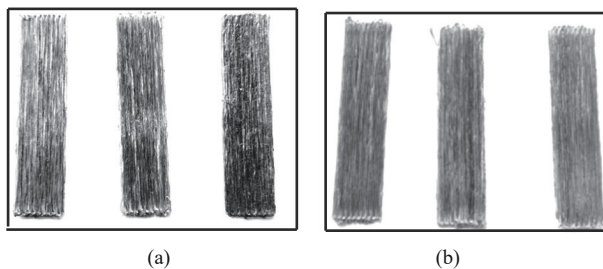


图4 PEEK/CGF打印件DSC曲线图



a—未热处理;b—热处理后

图5 热处理前后PEEK/CGF打印件颜色对比

2.2 热处理工艺对PEEK/CGF打印样件弯曲强度的影响

针对保温温度对成型件弯曲强度的影响,设计120~200 °C共5种保温温度并与未进行热处理的样件进行比较。不同保温温度下样件的弯曲强度如图6所示。由图6可以看出,与普通增材制造成型的样件相比,热处理后样件的弯曲强度均有所增

加。在同一保温时间下,随保温温度的增加,打印样件的弯曲强度均呈现先急速增长后稳定波动的趋势,在保温时间为50 min、保温温度为180 °C时弯曲强度达到最大值,为269.1 MPa,与未进行热处理的打印件(138.37 MPa)相比,弯曲强度提高94.48%。当保温温度在140 °C以上时,PEEK/CGF的弯曲强度大幅度地提升,这与PEEK材料的结晶速率有关。研究表明,高分子材料的结晶速率在材料的玻璃化转变温度(T_g)与熔点(T_m)区间内会出现极大值。当温度在材料的 T_g 以下时,高分子链段被冻结,结晶速率下降或不再发生结晶;当温度过高时,分子运动速率加快,晶核不易形成,不利于材料结晶。PEEK树脂的 T_g 为143 °C,热处理试验结果表明,经 T_g 以上的保温处理后,样件可以获得更高的结晶度,进而提升打印件的弯曲强度;当保温温度达到200 °C时,过高的温度会影响材料的结晶,打印件的弯曲强度略有下降。

研究不同保温时间对打印件弯曲强度的影响,设计20~60 min共5种保温时间。不同保温时间下样件的弯曲强度如图6所示。由图6可以看出,随保温时间的增加,PEEK/CGF打印件的弯曲强度整体均呈现出上升趋势。在30~50 min区间内,弯曲强度的增长变化率最大,当保温温度为140 °C时,弯曲强度由236.15 MPa增大到260.67 MPa,提高了10.38%。PEEK/CGF复合丝材在室温环境中熔融沉积成型时,熔化的树脂迅速冷却至室温(25 °C),过快的冷却速率限制了材料的结晶,导致成型样件的结晶度和力学性能较低。与非结晶区相比,结晶区的分子排列更为规则,分子间作用力更强,材料的力学性能更好。当热处理时间较长时,无定形的PEEK分子链有充分的时间与能量发生结晶,从而提高了PEEK/CGF样件的弯曲强度。

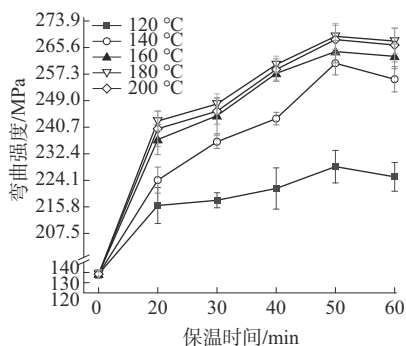


图6 不同热处理工艺对PEEK/CGF打印样件弯曲强度的影响

2.3 热处理工艺对PEEK/CGF打印样件层间剪切强度的影响

保温温度对增材制造样件层间剪切强度的影响如图7所示。与打印样件的弯曲强度变化趋势大致相同,随保温温度的升高,层间剪切强度逐渐增大后保持稳定。当保温时间为60 min、保温温度为180 °C时,样件的层间剪切强度达到最大值26.11 MPa,与未进行热处理的样件相比(13.19 MPa),剪切强度提高了97.95%。当保温温度在180~200 °C时,样件的层间剪切强度呈现出波动状态,此时增大保温温度并不能显著提升样件的层间剪切强度,这与PEEK材料的结晶速率在高温降低有关。各向异性是连续纤维增强复合材料增材制造工艺中存在的一个重要问题,对于半结晶性的热塑性树脂打印件,选择适宜的保温温度可以使打印件内部丝束与相邻两层之间的结合更加紧密,改善打印件的层间界面结合能力,弥补打印件Z方向强度不足的缺点。

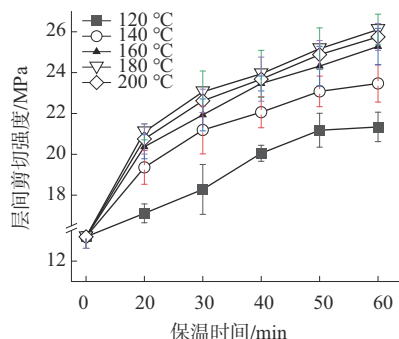


图7 不同热处理工艺对PEEK/CGF打印样件层间剪切强度的影响

保温时间与PEEK/CGF打印件层间剪切强度的关系如图7所示,在20~60 min范围内,打印件的层间剪切强度与保温时间基本呈正相关,在保温温度相同的情况下,较长的保温时间可以获得力学性能更好的打印件。保温温度在140 °C以上,保温时间在40~60 min时,由不同保温时间造成层间剪切强度的差异并不大,剪切强度基本稳定在23 MPa左右,可以选择适当的热处理时间减少不必要的能源消耗。

2.4 热处理工艺对PEEK/CGF打印样件拉伸强度的影响

保温温度对PEEK/CGF打印件拉伸强度的影响如图8所示。随着保温温度的提高,增材制造成型件的拉伸强度缓慢增大,在140~160 °C时,拉伸强度的增速较快,在当保温时间为60 min、保温温度为

200℃时,拉伸强度达到最大值,为332.71 MPa,与未进行热处理的样件(284.54 MPa)比,拉伸强度提高16.9%。在20~60 min的保温时间内,PEEK/CGF样件的拉伸强度与保温时间基本呈正相关,较长的加热时间下可以获得拉伸强度更高的成型件,但增幅并不明显。与弯曲强度、层间剪切强度相比,热处理工艺对于成型件拉伸强度的提高并不明显,最大增幅只有16.9%。热处理工艺通过增大半结晶类树脂的结晶度来提高材料的力学性能,但连续纤维增强复合材料增材制造样件的拉伸强度主要由复合丝材中增强体的强度决定,复合丝材间结合强度的增大与基体树脂强度的提升对样品整体的拉伸强度影响并不显著。

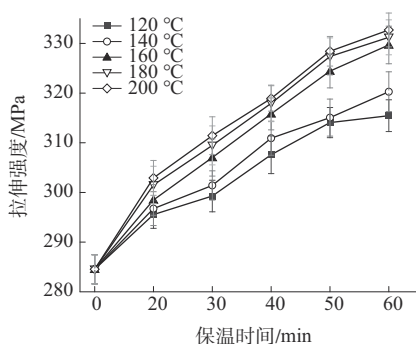
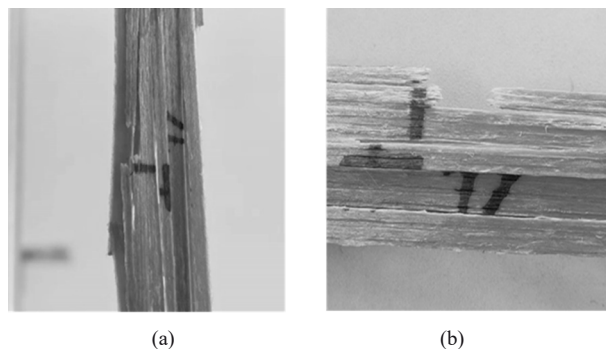


图8 不同热处理工艺对PEEK/CGF打印样品拉伸强度的影响

图9为PEEK/CGF拉伸样品完全破坏后的形貌,与一般热塑性材料齐整规则的破坏断面不同,



a—PEEK/CGF样品拉伸后断裂图;b—断裂形貌放大视图

图9 PEEK/CGF拉伸样品断裂形貌图

PEEK/CGF成型件经拉伸破坏后断面呈不规则的散状。成型样件在横向道间的结合主要取决于树脂强度,在沿纤维排布的纵向主要取决于增强纤维的强度,这导致打印件的纵向强度远高于横向结合强度,受力时丝材间的结合更容易遭到破坏。在拉伸过程中,应变首先沿横向扩展,每道丝材之间出现破坏与裂纹,之后再沿纤维平行方向扩展,最终PEEK/CGF样品失效出现不规则散状的破坏断面。

3 结论

(1)通过热处理可以显著提高PEEK/CGF打印样件的弯曲强度,随保温温度与保温时间的增加,弯曲强度呈现先急速增长后稳定波动的趋势。当保温温度为180℃,保温时间为50 min时,弯曲强度达到最大值269.1 MPa,与未进行热处理的样品相比,弯曲强度提高94.48%。

(2)适当的热处理工艺可以改善连续纤维增强热塑性复合材料增材制造成形件沉积方向力学性能低、各向异性的不足。最佳热处理条件为:保温温度180℃、保温时间60 min,此时PEEK/CGF样品层间剪切强度为26.11 MPa,相较于热处理前强度提升97.95%。

(3)热处理工艺可以提高PEEK/CGF样品的拉伸强度,但对于拉伸强度的提升并不明显,当保温温度为200℃,保温时间为60 min时,可以获得打印件最大的拉伸强度,为332.71 MPa,与未进行热处理的打印件比,拉伸强度提高16.9%。

(4)经热处理后,PEEK/CGF样品的结晶度、热力学性能与综合力学性能均有所提升。选择保温温度为180~200℃,保温时间为50~60 min的热处理工艺条件可以获得综合性能更佳的PEEK/CGF增材制造成型件。

参考文献

- [1] Najeeb S, Zafar M S, Khurshid Z, et al. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics [J]. Journal of Prosthodontic Research, 2016, 60(1):12-19.
- [2] Chen J C, Chen C H, Chang K C, et al. Evaluation of the grafting efficacy of active biomolecules of phosphatidylcholine and type i collagen on polyether ether ketone: in vitro and in vivo[J]. Polymers, 2013, 13. DOI:10.3390/polym13132081.
- [3] Rinaldi M, Cecchini F, Pigliaru L, et al. Additive Manufacturing of Polyether Ether Ketone (PEEK) for Space Applications: A Nanoscale Polymeric Structure[J]. Polymers, 2020, 13(1): 11. DOI: 10.3390/polym13010011.
- [4] Zanjanijam A R, Major I, Lyons J G, et al. Fused filament fabrication of peek: a review of process-structure-property relationships [J]. Polymers, 2020, 12(8):1665. DOI:10.3390/polym12081665.
- [5] Parandoush P, Lin D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites[J]. Composite Structures, 2017, 182(12): 36-53.
- [6] Kabir S, Mathur K, Seyam A. A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties[J]. Composite Structures, 2020, 232(1):

- 111476.1–111476.24.
- [7] 单忠德,范聪泽,孙启利,等.纤维增强树脂基复合材料增材制造技术与装备研究[J].中国机械工程,2020,31(2):221–226.
- Shan Zhongde, Fan Congze, Sun Qili, et al. Research on additive manufacturing technology and equipment for fiber reinforced resin-composites[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(2): 221–226.
- [8] Jin L, Ball J, Bremner T, et al. Crystallization behavior and morphological characterization of poly(ether ether ketone) [J]. Polymer, 2014, 55(20): 5 255–5 265.
- [9] Tardif X, Pignon B, Boyard N, et al. Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter[J]. Polymer Testing, 2014, 36: 10–19.
- [10] Chao S C, Chen M, Chung C T. Isothermal crystallization and melting behavior of short carbon fiber reinforced poly(ether ether ketone) composites[J]. Journal of Polymer Research, 1998, 5(4): 221–226.
- [11] Conrad T L, Jackel D J, Kurtz S M, et al. Effects of the mold temperature on the mechanical properties and crystallinity of hydroxyapatite whisker-reinforced polyetheretherketone scaffolds. [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2013, 101B(4): 576–583.
- [12] Magri A E, Mabrouk K E, Vaudreuil S, et al. Optimization of printing parameters for improvement of mechanical and thermal performances of 3D printed poly(ether ether ketone) parts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(37). DOI:10.1002/app.49087.
- [13] Rodzeń K, Harkin-Jones E, Wegrzyn M, et al. Improvement of the layer-layer adhesion in FFF 3D printed PEEK/carbon fibre composites[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2021, 149: 106532. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106532.
- [14] Yang C, Tian X, Li D, et al. Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 248: 1–7.
- [15] Wang P, Zou B, Ding S, et al. Effects of FDM-3D printing parameters on mechanical properties and microstructure of CF/PEEK and GF/PEEK[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(9). DOI:10.1016/j.cja.2020.05.040.
- [16] Arif M F, Kumar S, Varadarajan K M, et al. Performance of biocompatible PEEK processed by fused deposition additive manufacturing[J]. Materials & Design, 2018, 146(5): 249–259.
- [17] Luo Meng, Tian Xiaoyong, Shang Junfan, et al. Impregnation and interlayer bonding behaviours of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 130–138.