

选区激光烧结聚醚醚酮成形缺陷及对力学性能的影响研究

刘禹, 侯娟*

上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093

摘要 将选区激光烧结(SLS)技术应用于聚醚醚酮(PEEK)等高性能聚合物的制备,为严苛使用条件下复杂构件的制造提供了一种新的选择。研究了SLS制备PEEK材料的微观结构、成形缺陷与力学性能之间的关系。采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和微计算机断层扫描(Micro-CT)对SLS制备的PEEK样品进行微观结构和成形缺陷的分析表征,包括结晶程度、孔隙、未熔合缺陷等。使用万能材料试验机进行室温力学性能测试,并与传统注塑(IM)样品对比。研究表明,SLS制备的PEEK样品具有较高的结晶度,其弹性模量和耐热性皆优于IM PEEK,但SLS PEEK样品的强度和塑性较IM PEEK低,拉伸强度为 (86.5 ± 3.3) MPa,弯曲强度为 (161.9 ± 23.7) MPa,断裂伸长率仅为 $(2.1 \pm 0.2)\%$ 。结合断面形貌观察和Micro-CT缺陷分析,对SLS制备过程中缺陷的形成机理及其对力学性能的影响作用进行了讨论,SLS成形过程中产生的层间大尺寸缺陷是导致强度较低和延展性较差的主要原因。

关键词 激光技术; 选区激光烧结; 聚醚醚酮; 缺陷; 力学性能; 微计算机断层扫描

中图分类号 TQ326.5; TG665 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230494

1 引言

选区激光烧结(SLS)是最具发展前景的聚合物增材制造(AM)技术之一^[1-2]。它能够根据计算机辅助设计(CAD)数据,利用激光选择性地熔化和固结粉末,并通过逐层烧结将粉末制作成立体原型或零件。近年来,SLS技术已经从只能制作演示原型扩展到可直接制造机械零部件,从而成为一种具有应用可行性的制造技术^[3]。与聚合物传统成型技术相比,SLS技术具有制造周期短、几何自由度高、可实现低成本的定制化等优势^[2,4],因此越来越多地被应用于航空航天、生物医疗和工业制造等领域中^[5]。

与其他聚合物AM技术相比,SLS技术的优势之一在于粉末床中未烧结的粉末可作为固结部分的天然支撑,从而可以减少或避免支撑设计产生的额外工作。然而,SLS对原材料的性能要求非常高。聚合物原材料的物理特性和化学属性会影响SLS技术工艺参数的设置,并对零件的微观结构和性能产生决定性的影响^[6]。例如,粉末颗粒的形状和尺寸分布决定了粉末床填充密度^[7],而熔体流动行为和热稳定性会影响激光功率和扫描速度的设置^[8]。此外,为保证烧结的充分性,适用于SLS技术的聚合物需要具备一个宽的

“烧结温度窗口”,即熔点温度要尽可能高于结晶温度,以保证SLS过程中温度可变化的范围^[6]。因此,虽然聚合物种类繁多,适用于SLS技术的聚合物却极少^[3]。

聚酰胺族聚合物如聚酰胺(PA)是SLS领域中最常用的聚合物^[6]。但是,聚酰胺本身的熔点低、力学性能较差,无法满足工业发展对材料更高性能的要求,这限制了SLS成形零件在严苛复杂环境中的应用^[9]。因此,研究人员一直尝试用SLS技术制造高性能聚合物,如聚芳醚酮(PAEKs)等^[8,10],以扩展SLS技术的应用范围。

已有研究表明,SLS成形零件与传统的注塑(IM)成型零件通常具有相近的拉伸强度,但前者的延展性通常比较差,部分原因是SLS成形过程中产生的残留孔隙^[11]。烧结是粉末受热熔化后的固结过程,温度梯度、表面张力和自身重力作为驱动力,作用都非常小,最终导致熔体流动不充分和填充不均的结果^[8]。Thelakkadan等^[12]使用聚碳酸酯粉末通过热压成型制作样品,结果表明,孔隙可以在合适的温度和压力下完全被消除。而SLS技术在制备过程中无外加压力,因此只能采用具有低零剪切黏度(η_0)的聚合物来减少孔隙的产生^[13]。

目前,SLS技术的发展方向是通过原材料改性和优化工艺参数等方式来提高零件的致密度,在成形聚

收稿日期: 2023-02-06; 修回日期: 2023-03-16; 录用日期: 2023-04-10; 网络首发日期: 2023-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(52073176)、上海市自然科学基金(22ZR1443000)

通信作者: *hou18217727686@163.com

酰胺材料方面已取得了显著的研究成果。然而,对于具有更高使用要求的聚醚醚酮(PEEK)材料,其SLS成形的相关研究还非常有限,主要原因是缺乏适用的设备和适合SLS的PEEK材料。直到最近几年,德国EOS公司推出了商用高温激光烧结设备和PEEK HP3粉末,相关研究逐渐引起了人们的关注。Ghita等^[14]使用该设备研究了激光功率和粉末重复使用对SLS成形PEEK性能的影响,证实了回收的粉末在熔融状态下的黏度较大,最终会导致孔隙率增加;提高激光功率对于新粉末成形样品的性能没有明显影响,但可以有效降低回收粉末制件的孔隙率。Berretta等^[15]研究了粉末参数和保温时间对SLS成形PEEK和聚醚醚酮(PEK)性能的影响,结果表明颗粒形态和熔体黏度是影响孔隙缺陷形成的两个重要因素,前者影响粉末铺层密度,后者影响熔体流动。Hoskins等^[16]评估了SLS成形PEEK在实际应用环境中的性能和形态特征,结果表明,采用标准工艺参数制备的样品仍存在烧结不充分的夹层,会促进断裂的发生,即便如此,SLS PEEK的性能也明显优于常用的SLS聚合物。以上研究证实了PEEK在SLS领域的适用性,因此具有广阔的应用前景。

在SLS成形PEEK的研究中,通过优化工艺参数来提高材料性能固然重要^[14-16],但如果对孔隙缺陷形成过程缺乏认识,相关研究会受到限制。目前关于缺陷的研究主要是使用小尺寸样品进行致密度评价^[15,17],缺乏对成形过程中孔隙缺陷的定量分析和形成机理的深入阐述,在缺陷对力学性能的影响方面也认识不足。本文尝试通过微计算机断层扫描(Micro-CT)来表征SLS PEEK样品的缺陷,获得缺陷形状、分布、尺寸等立体信息,并结合微观分析和力学性能测试结果,阐述缺陷的形成过程及其对力学性能的影响。

2 试验部分

2.1 样品准备

本文所使用的原材料为PEEK粉末,牌号为

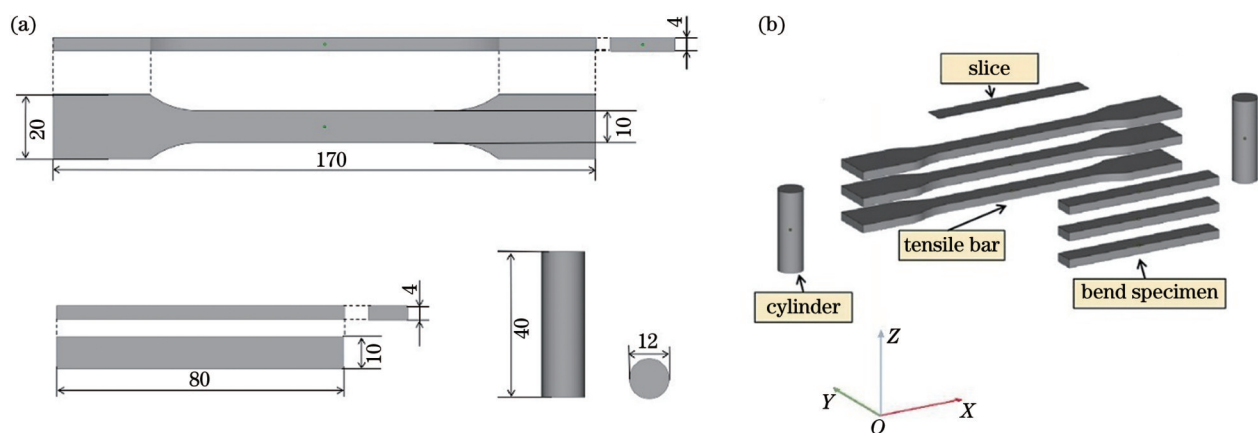


图2 试样示意图。(a)试样形状与尺寸;(b)试样成形方向与位置

Fig. 2 Schematics of samples. (a) Shape and size of samples; (b) forming direction and location of samples

PEEK HP3,来自德国EOS公司,是一种商用级高温激光烧结(HT-LS)粉末。图1为PEEK HP3粉末的形貌,粒度范围为20~87 μm ,中值粒径(d_{50})为49 μm 。SLS成形设备选择德国EOS公司的高温激光烧结系统EOSINT P800。

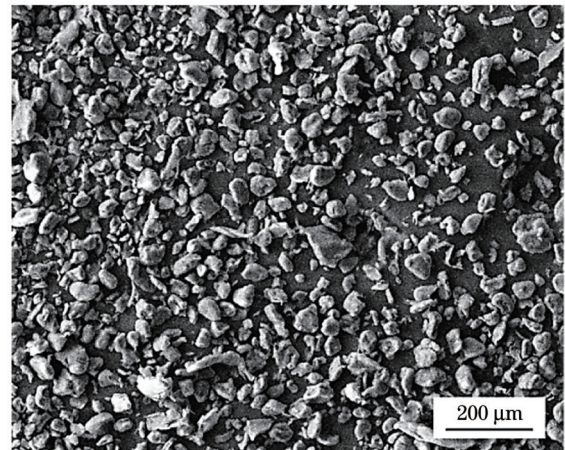


图1 PEEK HP3粉末颗粒的形貌

Fig. 1 Morphology of PEEK HP3 powder particles

粉末床在辅热系统下加热,温度接近材料熔点,从而使温度梯度差和相关应力最小化,其中平台辅热温度为344 $^{\circ}\text{C}$ 。使用SLS技术制备的PEEK样品主要用于力学性能测试和微观结构表征。其中,拉伸性能测试使用长度为170 mm的哑铃状试样,弯曲性能测试使用尺寸为80 mm \times 10 mm \times 4 mm的矩形试样,并制作了柱状样品和薄片样品以观察烧结状态,样品细节如图2所示。EOS P800采用CO₂激光器,激光功率为50 W,扫描速度为6000 mm/s,光斑直径为0.5 mm,最大构件体积为700 mm \times 380 mm \times 580 mm。在氮气氛围中进行成形,单次铺层厚度为0.12 mm,试样收缩系数设置为5%。作为对比,使用中研高性能工程塑料公司的PEEK 770G材料,通过计算机数控工艺(CNC)加工得到IM试样,其尺寸与SLS样品相同。

2.2 样品测试与微观表征

2.2.1 差示扫描量热法

使用差示扫描量热仪(DSC)对SLS PEEK的热物性能进行分析。在氮气保护下,取5~10 mg的样品放入铝坩埚中,温度变化范围为50~420 °C,速率为10 °C·min⁻¹,保温1 min。试验中对温度、时间和热流进行了监测。材料结晶度(X_c)的计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为样品的熔融焓; ΔH_m^0 为样品完全结晶的熔融焓。PEEK材料100%结晶时的熔融焓为130 J/g^[18]。

2.2.2 力学性能测试

拉伸性能测试使用万能材料试验机进行,拉伸速率为1 mm·min⁻¹,引伸计测量范围为60 mm。弯曲测试使用万能材料试验机在三点弯曲模式下进行,测试速度为2 mm·min⁻¹,受力点间距为(16±1)h(h为样品平均厚度)。在测试中,SLS和IM样品各测试5个,结果取平均值和标准差。

2.2.3 微观结构表征

PEEK材料随着结晶度的升高,颜色会由深棕色变为米色^[19],因此零件的颜色变化可以反映烧结状态。将样品在液氮下冷冻,使用人工断裂方法使其露出芯部,再用砂纸打磨并进行抛光处理。使用光学显微镜观察样品内部的颜色。同时,使用光学显微镜在偏振模式下观察薄片样品,以获得其聚集态结构等信息。为了分析影响力学性能的因素,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察拉伸试样和弯曲试样的断口形貌,并在薄片样品上观察粉末的烧结状态。加速电压为10 kV,在待测样品表面喷镀薄的金层以防止电子累积,从而获得清晰的图像。

为探索影响内部缺陷的因素,使用计算机断层扫描对不同高度和不同厚度的样品的内部缺陷分布进行统计分析。设备为工业计算机断层扫描系统,其最小分辨率为30 μm,在115 kV管电压、250 μA管电流条件下进行试验研究。使用VG Studio MAX 3.4.5软件对数据进行三维重建和可视化处理,得到结构缺陷的Feret直径(最大尺寸方向的长度)、形貌、数量和分布等信息。其中,缺陷形貌特征用球形度表示,定义为等体积球面的表面积与颗粒的实际面积的比值^[20]:

$$\psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p}, \quad (2)$$

式中: ψ 为颗粒球形度; V_p 为粒子的体积; A_p 为粒子的表面积。非球面粒子的球形度始终小于1。

3 结果与讨论

3.1 SLS PEEK材料的热物性能

作为一种耐高温聚合物,PEEK的潜热是其最重

要的性能之一,因此进行了DSC测试。图3展示了SLS PEEK的升温曲线,在157.13 °C时出现微小肩峰,在384.85 °C时有明显的吸热峰,分别对应SLS PEEK的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m),这表明PEEK HP3具有良好的耐热性能。

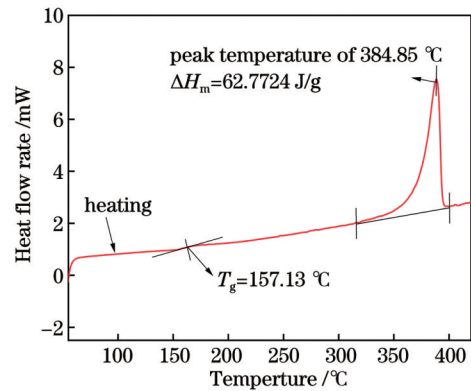


图3 SLS PEEK HP3的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves for SLS PEEK HP3

根据式(1)计算结晶度。为了对比不同加工方法对材料的热性能和结晶度的影响,将一种常用的注塑级工程塑料PEEK 450G^[21]用作对比。表1为主要热物性能指标,SLS成形的PEEK的结晶度为48.3%,而PEEK 450G的报道数据仅约为30%。结晶度的差异主要是制造方式不同导致的保温时间差异产生的。由于缺乏模具,SLS成形需要较长的保温时间以避免在冷却中发生变形,这有利于形成更加完整的晶体,从而产生了较高的结晶度。在SLS过程中,如果聚合物粉末吸收的能量不足或颗粒过大,粉末将熔融不充分,从而存在未熔合的晶体,这可能是导致结晶度较高的另一个因素^[22]。

表1 聚醚醚酮的热物性能和结晶度

Table 1 Thermal properties and crystallinity of PEEK

Property	PEEK 450G	PEEK HP3
Glass transition temperature / °C	143	157.13
Melting point / °C	343	384.85
Crystallinity / %	~30	48.3

采用明亮场偏振显微镜对SLS制备的PEEK的聚集态结构进行观察,图4为不同放大倍数下的结晶形貌。如图4(a)所示,SLS后晶体完整,表明熔体冷却后结晶充分。粉末烧结后形成球晶,但球晶半径分布并不均匀,这与原材料粉末尺寸不均匀情况一致,两者存在相关关系。聚合物大尺寸球晶与烧结后的长时间保温相关。此外,球晶之间的区域存在填充不充分产生的结构缺陷。如图4(b)所示,部分球晶之间连接充分,粉末颗粒烧结良好。

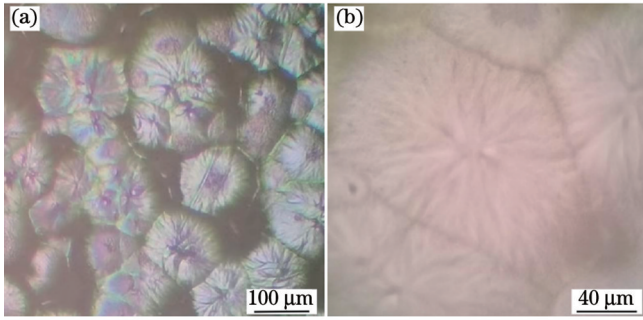


图 4 SLS PEEK 的聚集态结构。(a)低倍放大;(b)高倍放大
Fig. 4 Aggregation structure of SLS PEEK. (a) Low magnification; (b) high magnification

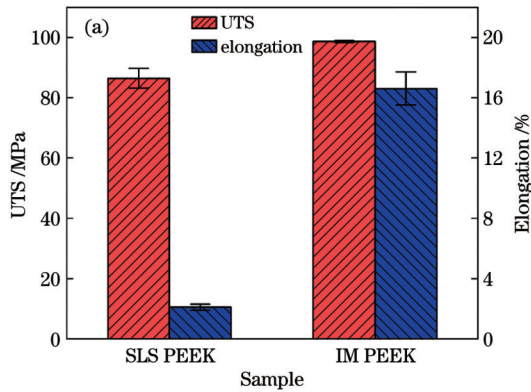


图 5 SLS PEEK 和 IM PEEK 的拉伸性能。(a)极限抗拉强度;(b)拉伸曲线

Fig. 5 Tensile properties of SLS PEEK and IM PEEK. (a) Ultimate tensile strength; (b) tensile curve

如图 5(b)所示, SLS PEEK 在弹性形变过程中发生失效, 为典型的脆性断裂, 而 IM PEEK 在弹性形变后发生屈服和塑性形变, 延展性明显较好。弹性形变曲线的斜率表示弹性模量, SLS PEEK 的弹性模量明显较高, 这与两者的结晶度差异情况一致。

3.2.2 弯曲性能

图 6 为 SLS PEEK 和 IM PEEK 的弯曲强度和弯曲模量。可见 SLS PEEK 的弯曲强度为 (161.9 ± 23.7) MPa, IM PEEK 的弯曲强度 (179.6 ± 16.5) MPa, 前者略低, 且偏离值大于后者; SLS PEEK 的弹性模量则明显优于 IM PEEK。弯曲性能差异情况与拉伸性

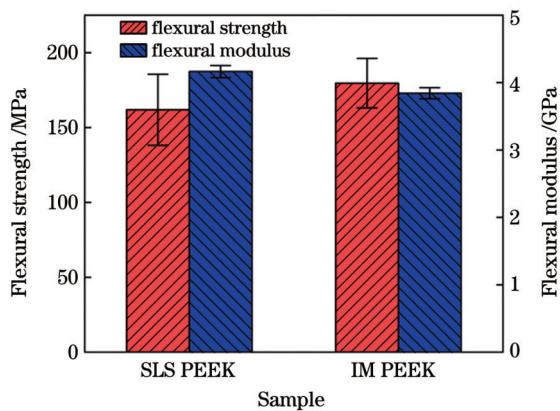


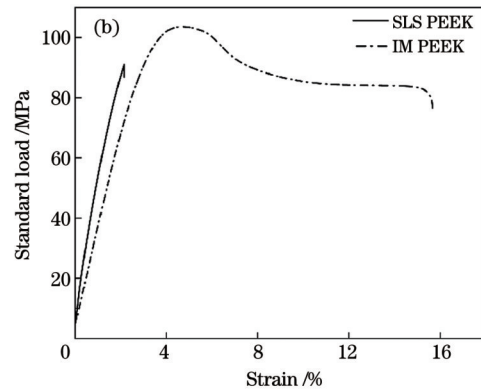
图 6 SLS PEEK 和 IM PEEK 的弯曲性能

Fig. 6 Flexural properties of SLS PEEK and IM PEEK

3.2 SLS PEEK 材料的力学性能

3.2.1 拉伸性能

图 5(a)、(b)分别为 SLS PEEK 和 IM PEEK 的拉伸测试结果和拉伸应力-应变曲线图, 其中 UTS 为极限抗拉强度。如图 5(a)所示, SLS PEEK 的拉伸强度为 (86.5 ± 3.3) MPa, 比 IM PEEK 的拉伸强度值 (98.7 ± 0.3) MPa 略低, 且偏离值较大。在延展性上两者差异明显, SLS PEEK 的伸长率仅约为 (2.1 ± 0.2)%, 与 IM PEEK 的伸长率值 (16.6 ± 1.1)% 相差近一个数量级。



能差异情况相同, 主要由加工方式差异产生。

3.3 SLS PEEK 的微观结构

采用 Micro-CT 对 SLS PEEK 样品的孔隙形态进行立体分析, 确定其整体孔隙度、孔隙浓度和孔径分布。对生成的孔隙体积数据集进行可视化表征以确定孔隙分布情况。除此之外, 使用扫描电子显微镜 (SEM) 获得缺陷真实的微观形貌并分析其形成原因, 对拉伸和弯曲样品的断口进行观察以研究失效原因。

3.3.1 利用 Micro-CT 研究缺陷形貌及分布

图 7 为可视化的三维计算机断层扫描 (CT) 测试结果, 显示出 SLS PEEK 内部的缺陷形状和分布。图 7(a) 为 CT 扫描下的实体样品, 其粗糙的表面结构属于 SLS 成形的典型特征, 是由粉末黏附造成的。将实体透明度设置为 90%, 如图 7(b) 所示, 可以发现缺陷的尺寸和形貌各不相同。按照特征将缺陷划分为三类: 图 7(c) 为内部大尺寸的半球形缺陷, 位置随机分布未固定; 图 7(d) 为中等尺寸缺陷, 主要分布在靠近侧面边界的位置, 称为边界缺陷; 图 7(e) 为 SLS 成形中常见的气孔缺陷, 它们在材料内部连续、均匀地分布。从这些孔隙的特征分布可以分析推导出缺陷在制造过程中的形成过程及原因。

进一步对图 7 所示的三类特征缺陷进行深入分析。图 8 为大尺寸半球形缺陷的 Micro-CT 三视图。

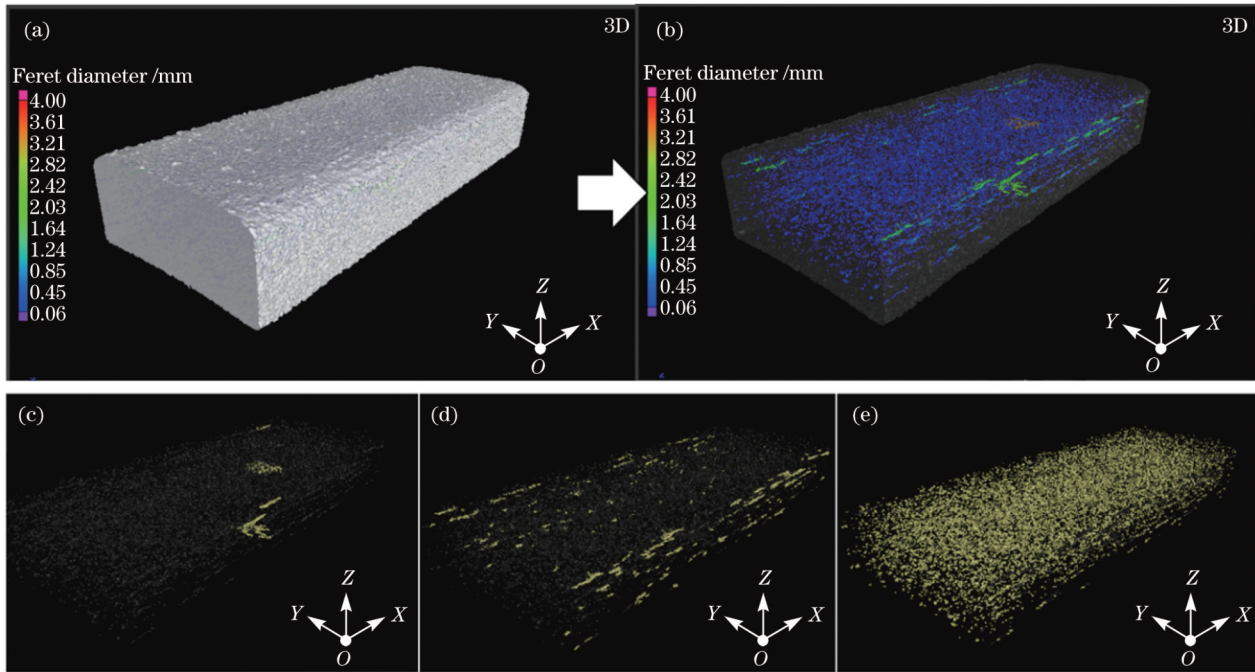


图 7 可视化 CT 数据。(a)扫描体积图;(b)整体缺陷云图;(c)半球缺陷;(d)边界缺陷;(e)气孔缺陷

Fig. 7 Visualized CT data. (a) Scanning volume diagram; (b) cloud diagram of overall defect; (c) hemispherical defects; (d) boundary defects; (e) pore defects

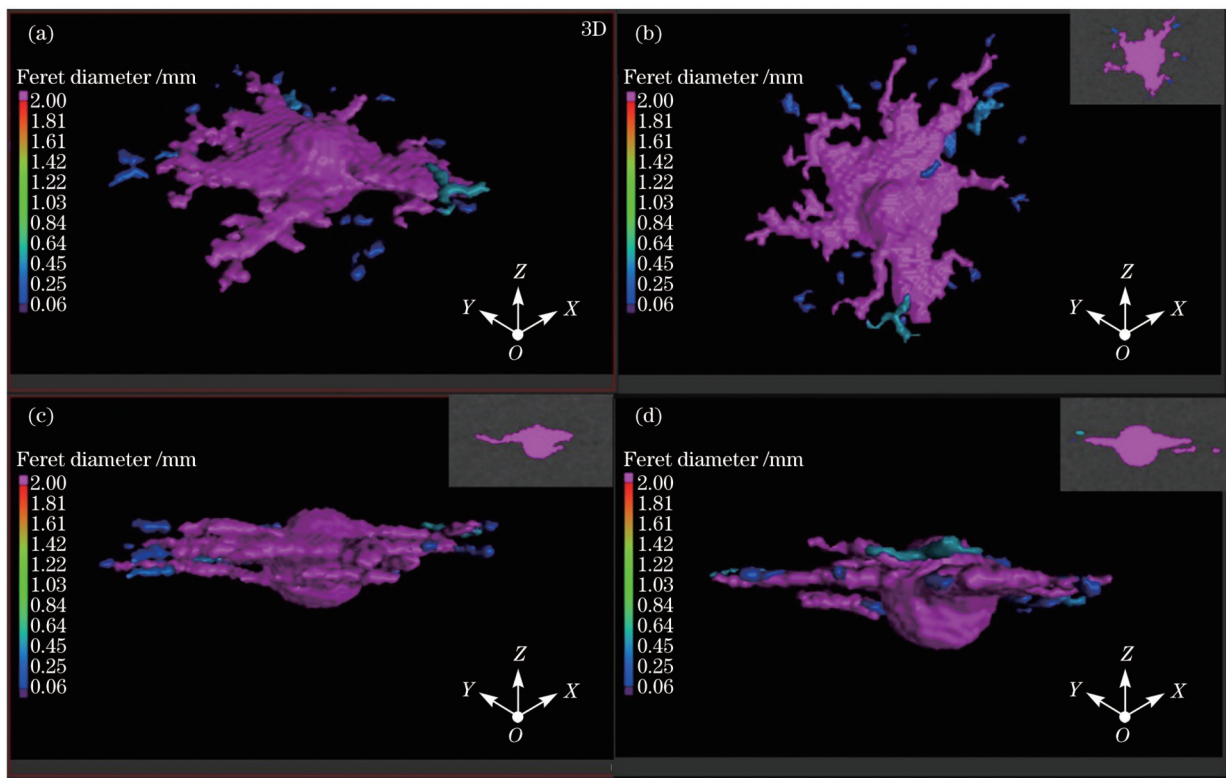


图 8 可视化 CT 中半球形缺陷的显微形貌。(a)3D 视图;(b)俯视图;(c)侧视图;(d)前视图

Fig. 8 Microtopographies of hemispherical defects in visual CT. (a) 3D view; (b) top view; (c) side view; (d) front view

缺陷中间的半球形缺陷在堆积方向穿过了数个打印层,半球形缺陷周围有枝状外延,孔隙最大 Feret 直径的方向和最大截面皆平行于水平方向,表现出明显的共面孔隙形态。中等尺寸边界缺陷的 Micro-CT 三维形貌如图 9 所示。此类缺陷主要沿边界呈条状

分布,最大 Feret 直径的方向与铺层方向一致,缺陷主要分布在距离侧面外表面约 $100\ \mu\text{m}$ 的表层范围内,具有共面孔隙形貌特征。粗糙的侧面也呈现层状结构,存在 CT 不可标记的未封闭的边界缺陷。图 10 显示了存在于零件内部的气孔缺陷,其特征表

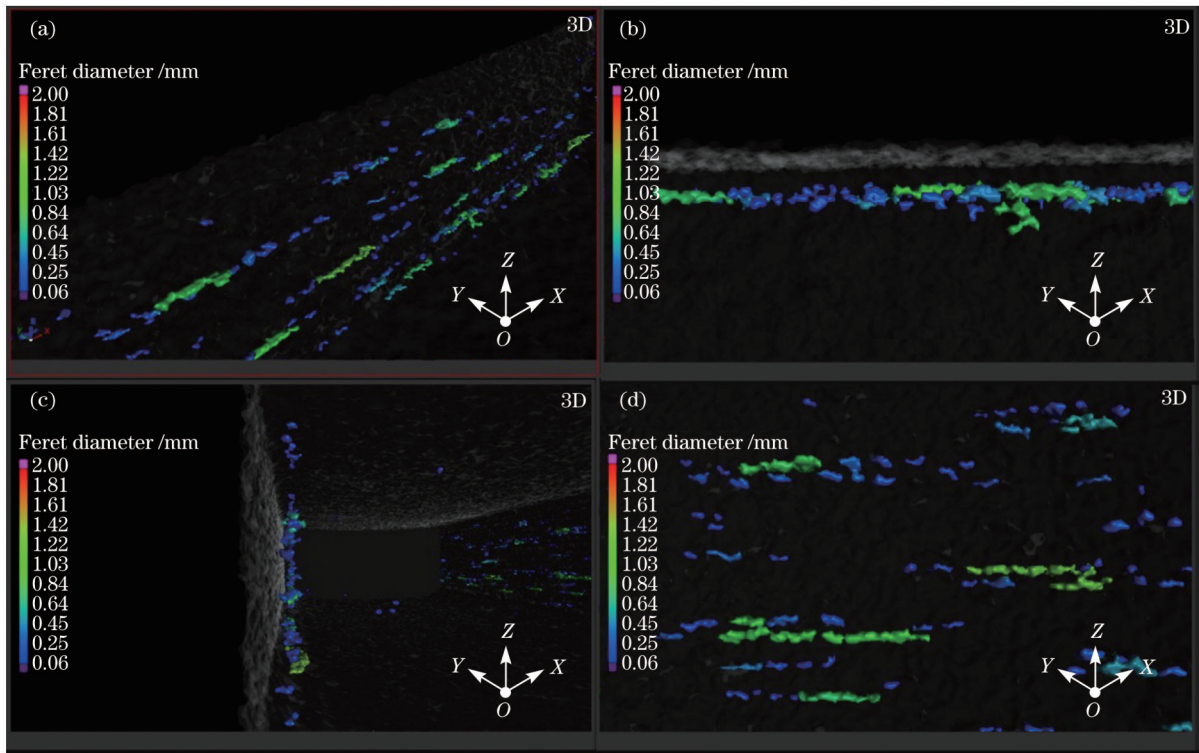


图 9 可视化 CT 中边界缺陷的微观形貌。(a)3D 视图;(b)俯视图;(c)侧视图;(d)前视图

Fig. 9 Microtopographies of boundary defects in visual CT. (a) 3D view; (b) top view; (c) side view; (d) front view

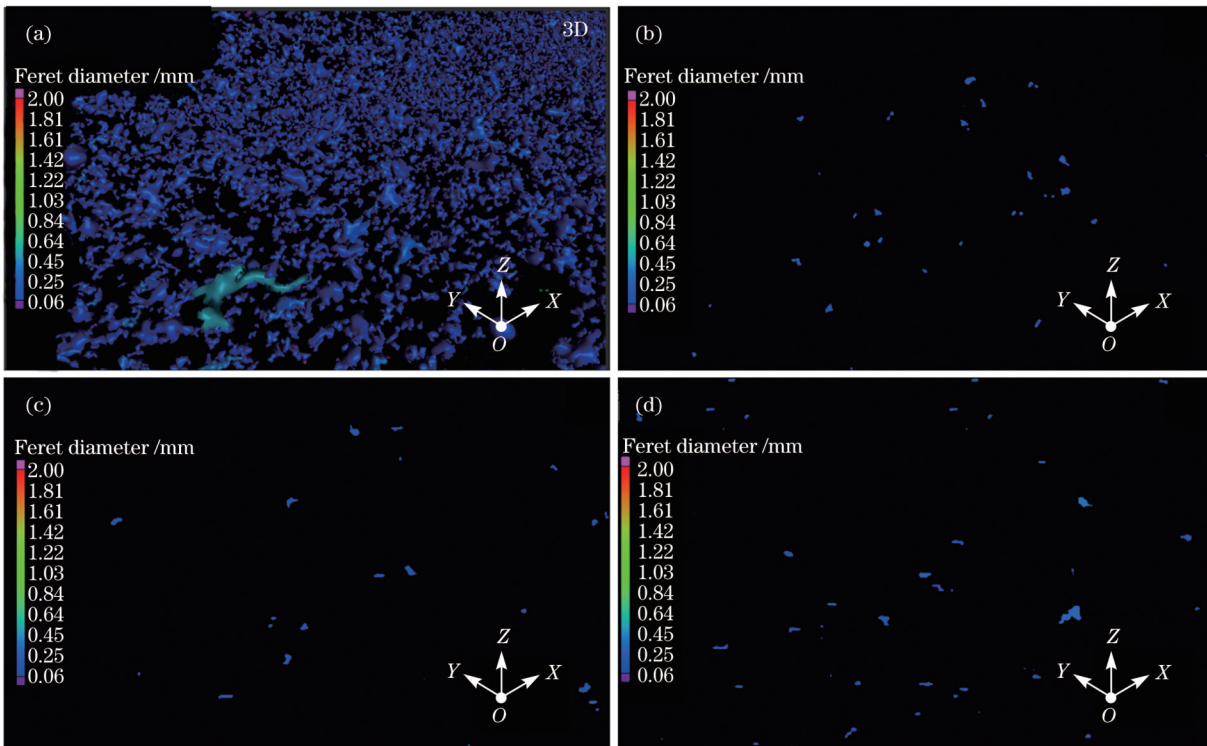


图 10 可视化 CT 中孔隙缺陷的微观形貌。(a)3D 视图;(b)俯视图;(c)侧视图;(d)前视图

Fig. 10 Microtopographies of pore defects in visual CT. (a) 3D view; (b) top view; (c) side view; (d) front view

现为数量密集且在材料内部全域分布。气孔缺陷的形状无较大的特点,并未呈现连续或高度聚集的状态。

采用 VGStudio 软件对所有探测缺陷的最大 Feret 直径与量化特征进行统计,统计结果如图 11 所示。

图 11(a)给出了不同尺寸孔隙缺陷的相对数量分布,结果显示 SLS PEEK 的缺陷主要为 0.03~0.30 mm 范围内的小尺寸缺陷。图 11(b)为缺陷球形度随尺寸的变化,SLS PEEK 内部缺陷的球形度为 0.15~0.80,并且以 0.3 mm 以下的小尺寸缺陷为主,说明小尺寸气孔

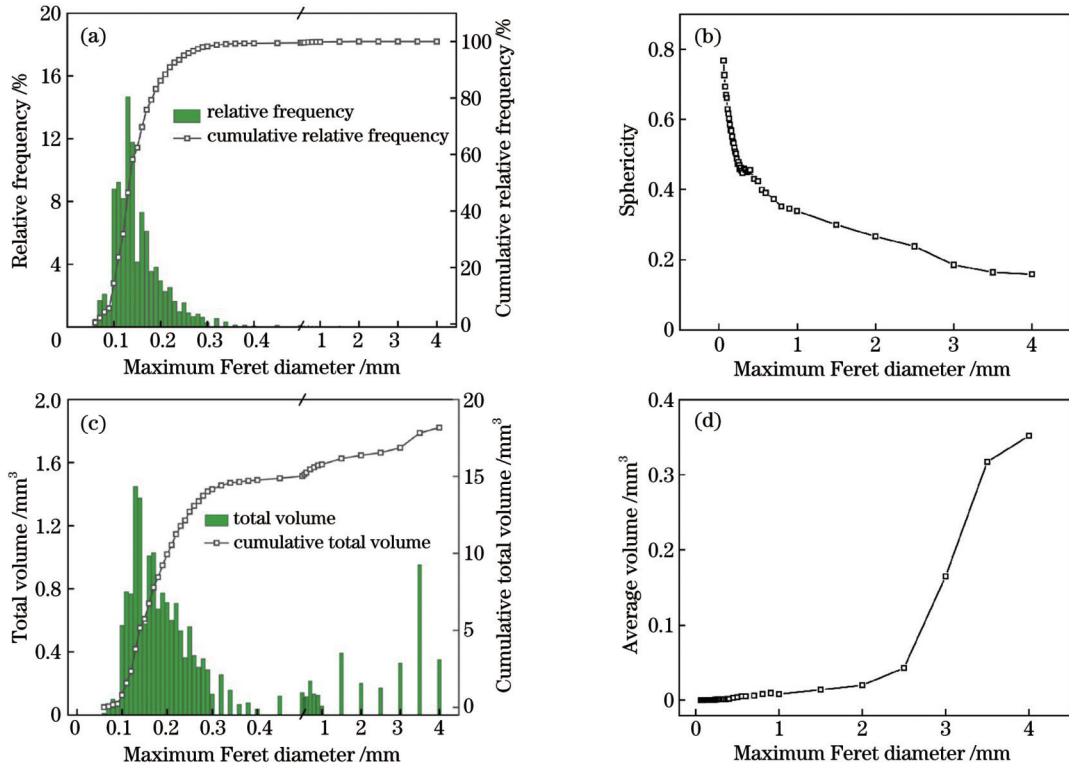


图 11 缺陷特征统计。(a)相对数量分布;(b)球形度分布;(c)总体积分布;(d)平均体积分布

Fig. 11 Statistic of defect characteristics. (a) Relative quantity distribution; (b) sphericity distribution; (c) total volume distribution; (d) average volume distribution

缺陷更接近球形,而大尺寸缺陷球形度最小,形状不规则。在 SLS 成形过程中,熔体与气孔的界面会受到表面张力的作用,自发地逐渐变为球形,但尺寸越大受到铺层过程等因素的影响也越大^[23],因此整体呈现球形度减小的现象。图 11(c)为缺陷的总体积分布,可以看到小尺寸缺陷和大尺寸缺陷的总体积相近。图 11(d)为缺陷的平均体积随尺寸的变化,随着尺寸的增加,缺陷的体积呈指数增长。最大 Feret 直径在 0.3~2.0 mm 范围内的中等尺寸缺陷的体积变化较小,该范围内的缺陷主要对应图 9 所示的边界缺陷。

综合上述 Micro-CT 缺陷检测结果可知:SLS

PEEK 样品中气孔缺陷虽然体积很小,但数量占比高,对整体孔隙率的贡献最大;大尺寸半球形缺陷的数量虽少,但个体体积极大,对整体孔隙率也有明显的贡献;中尺寸的边界缺陷的贡献并不明显。

以往的研究表明,零件位置通常与力学性能存在相关关系^[6],可能是由缺陷导致的,因此有必要对零件位置和孔隙率的关系进行统计分析。图 12(a)、(b)分别为打印高度和厚度对样品孔隙率的影响。如图 12(a)所示,孔隙率随打印高度的增加而增大,但差异较小。如图 12(b)所示,薄试样内部的烧结面显示为均匀的白色,未见明显的孔隙,而厚烧结试样出现了不均匀的棕黄色区域,这是加工过程中不均匀的温度分布导致

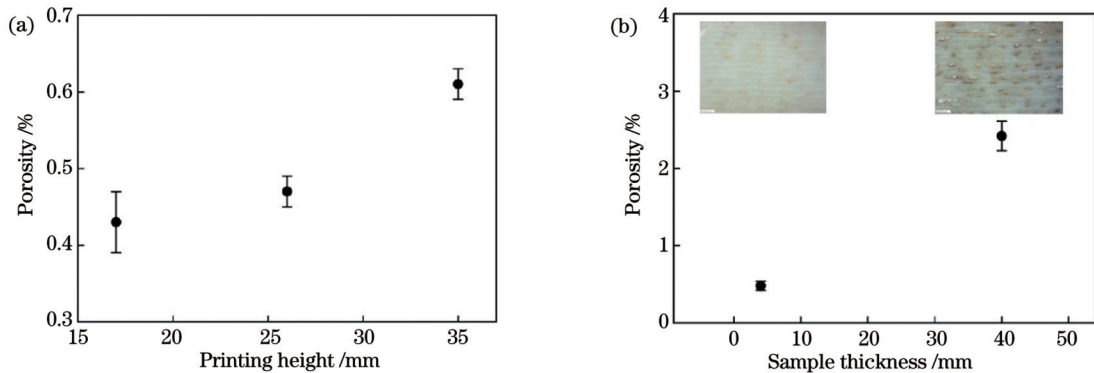


图 12 孔隙率分布统计。(a)孔隙率与打印高度的关系;(b)孔隙率与样品厚度的关系

Fig. 12 Statistic of porosity distribution. (a) Relationship between porosity and printing height; (b) relationship between porosity and sample thickness

的^[24],同时伴随着明显的孔隙率增大现象,这主要是大尺寸半球形缺陷的数量增加引起的。在激光增材制造过程中,通常会发生热累积的情况^[25],这可能是导致缺陷形成的原因之一。

3.3.2 利用 SEM 研究缺陷形貌

采用 SEM 对 SLS PEEK 的缺陷进行观察。图 13(a)、(b)为不同放大倍数下的粉末烧结形貌,图 13(c)、(d)为不同放大倍数下的边界烧结形貌,图 13(e)、(f)为不同放大倍数下的半球形缺陷形貌(XOY 面)。可以看出,粉末层熔融后并不均匀,相邻粉末在受热熔融后在

表面张力作用下发生合并,并出现连接的颈部,但在颈部周围出现凹陷。在图 13(a)、(b)中观察到尺寸小于 30 μm 的气孔,这超出了 Micro-CT 的检测范围,因此在图 11(a)所示的统计结果中小尺寸缺陷数量是一个低估的值。由图 13(c)、(d)可以看出,烧结材料的边缘粘有半熔融的粉末,并有一定的翘曲。Micro-CT 结果显示,这里存在边界孔隙。图 13(e)显示了真实的半球形缺陷的内部形貌,与图 8 相同,缺陷中心呈近似半球形,外缘部分伴有带状延伸,而在图 13(f)中清晰可见内部嵌有半熔融的粉末颗粒。

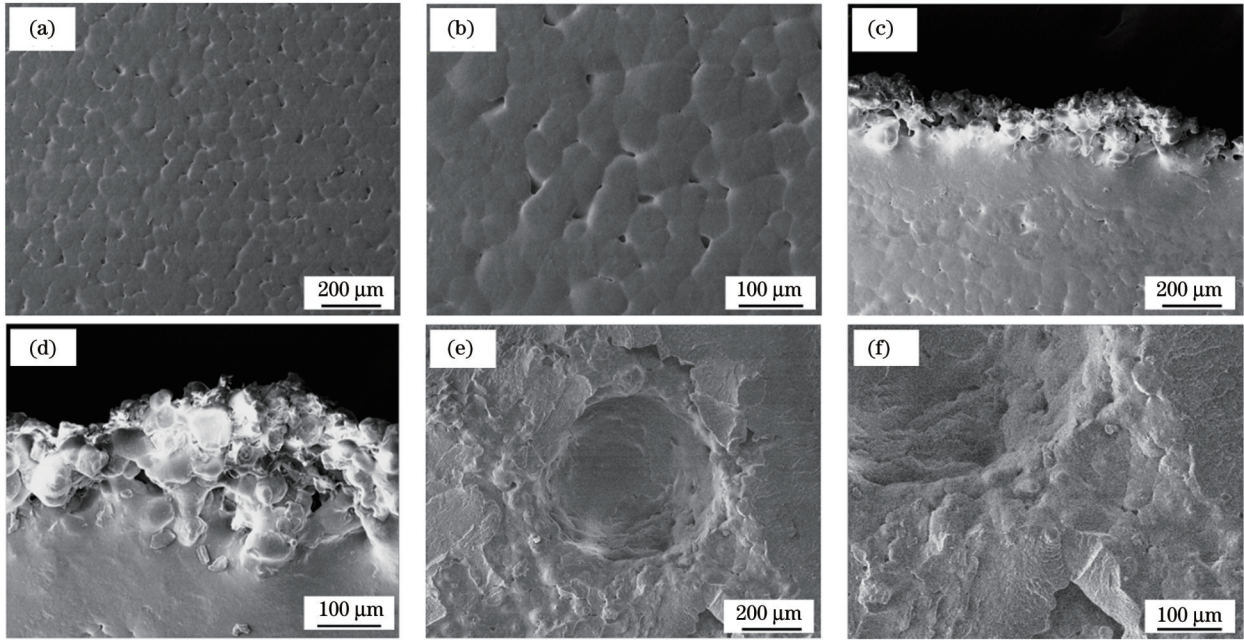


图 13 不同放大倍数下的烧结和缺陷形貌(XOY 平面)。(a)(b)粉末烧结形貌;(c)(d)边界烧结形貌;(e)(f)半球缺陷形貌
Fig. 13 Sintering and defect morphologies at different magnifications (XOY plane). (a)(b) Morphologies of powder sintering; (c)(d) morphologies of boundary sintering; (e)(f) morphologies of hemispherical defect

3.3.3 断裂形貌

为了进一步研究 SLS PEEK 成形缺陷对力学性能的影响,对拉伸和弯曲试样的断口形貌进行观察。在图 14(a)所示的 Micro-CT 图像中可观察到,拉伸试

样中存在聚集的大尺寸缺陷,缺陷位置也是断裂发生的位置。除此之外,试样断裂成多节,呈现继发性断裂的特征,是由材料脆性较大引起的。图 14(b)所示的断口形貌表明,断裂主要为脆性断裂,断口具有光滑解

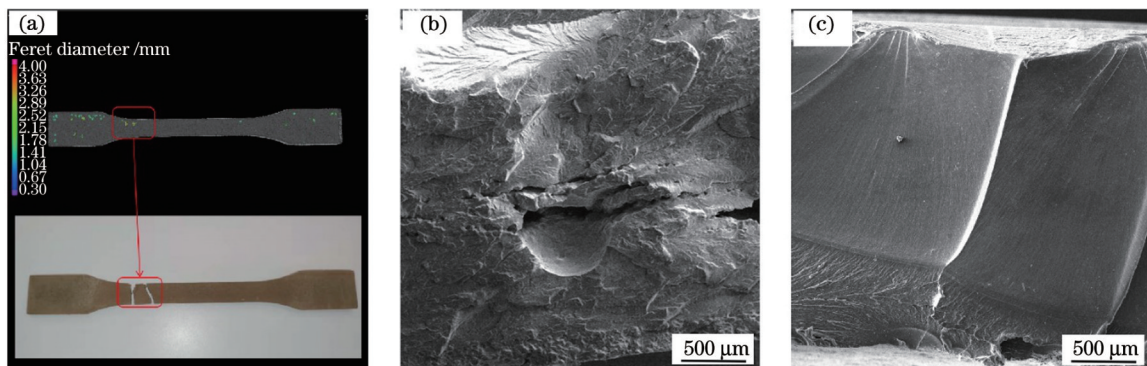


图 14 拉伸试样及断口。(a)在 Micro-CT 中显示的 SLS PEEK 缺陷区;(b)SLS PEEK 断口的 SEM 图像;(c)IM PEEK 断口的 SEM 图像
Fig. 14 Tensile specimens and fractures. (a) SLS PEEK defect area shown in Micro-CT; (b) SEM image of SLS PEEK fracture; (c) SEM image of IM PEEK fracture

理特征,无韧性断裂韧窝。此外,在断口处还观察到了未熔合缺陷的存在,断裂裂纹在缺陷周围萌生扩展,周边裂纹呈河流状并向外延伸。图 14(c)给出了 IM PEEK 试样的断口形貌。与 SLS PEEK 相比,IM PEEK 的断口更致密,未见明显缺陷。断裂从表面颈缩开始,从光滑部分逐渐过渡到韧窝部分,与拉伸测试中断裂伸长率较高的结果相符。

图 15 所示为弯曲试样的断口形貌。在断口表面

上可以观测到两个区域:初始缓慢断裂区和快速断裂区。图 15(b)和图 15(c)为局部高倍放大图像,在更靠近断口的图 15(c)所示区域,表面逐渐出现不规则凹坑和未熔融颗粒,推测缺陷处优先发生了裂纹萌生。在图 15(b)中可以观察到局部韧性区域,这种塑性行为可以减缓断裂的快速发生。随着裂纹进一步扩展,样品发生最终断裂,断裂面上方区域呈放射花样,为脆性的快速断裂区。

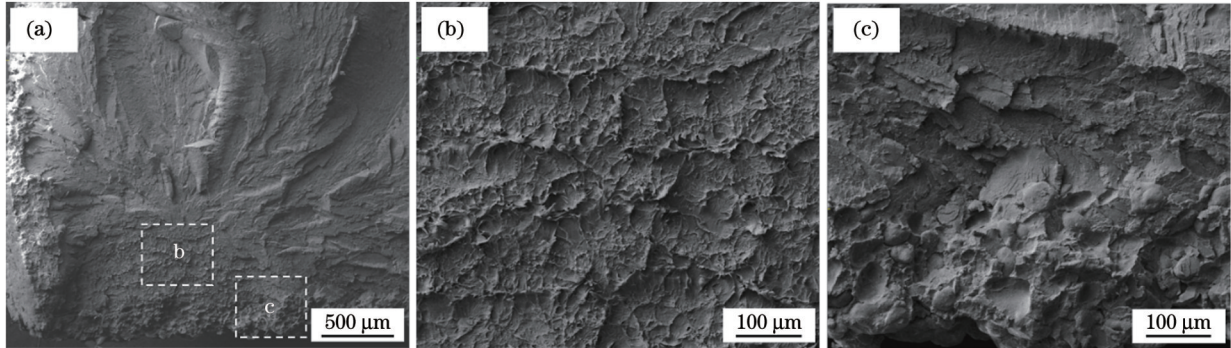


图 15 弯曲失效的区域。(a)断裂面;(b)延性区域;(c)起始区域(裂纹传播方向由下至上)

Fig. 15 Regions of flexural failure. (a) Fractured surface; (b) ductile region; (c) initiation region (crack propagation direction is from bottom to top)

3.4 讨论

3.4.1 SLS 缺陷的形成机理

由于缺乏适用的聚合物原材料和设备,以往 SLS 技术成形的零件致密度很低且力学性能不足,仅能用于制作形状复杂的聚合物原型。近年来,人们开展了适用于 SLS 的聚合物材料研究,并开发出新的 SLS 聚合物。Schmidt 等^[10]通过系列研究,证实了聚合物特性和粉末物性参数对 SLS 的重要作用,表明最佳的粉末形状为球形,合适的尺寸范围为 20~80 μm。本文所使用的 PEEK HP3 粉末为形状不规则的颗粒,如图 1 所示。在 SLS 制造过程中,不规则的非球形颗粒会降低粉末整体的流动性,从而影响粉末层均匀性,并最终影响零件致密度和成形质量。除此之外,烧结过程中的成形工艺参数也会影响缺陷的形成,如激光功率、扫描速度、扫描间距和粉末床温度等。

图 13(a)、(b)中 SLS PEEK 材料的烧结形貌证实了熔体流动性不足造成了填充不充分,进而形成了细小的气孔缺陷,其尺寸一般小于粉末尺寸。当持续铺粉时,熔融层不充分流动产生的气孔会重新被粉末覆盖,导致残留的气体难以逸出,最终在烧结材料内部产生全域分布的气孔缺陷,如图 10 所示。气孔缺陷球形度最高,这主要是因为粉末在熔融过程中,颗粒间接触部分在毛细效应作用下逐渐变宽,气孔被压缩,并且存在于熔体中的气体也会受到气液两相表面张力的作用,表面积收缩,所以气孔在长时间的保温过程中逐渐转变为球形。

边界缺陷的形成则与烧结后的余热相关。在成形过程中,激光扫描区域的粉末熔融,与周围非扫描区域

产生了温度梯度并进行热传导,当达到熔融温度时,扫描区域周围会粘结非理想的烧结层,通常称为次级烧结区域^[26],如图 13(c)、(d)所示,在铺层累积下产生了靠近边界的条形缺陷。

半球形缺陷内部可见黏结的未完全熔化的粉末,因此属于未熔合缺陷,如图 13(e)、(f)所示。Van Hooreweder^[27]在 SLS 成形 PA 中观察到了相似形状的缺陷,认为其主要是由内部未熔融粉末导致的凹陷引起的。图 8 显示,半球形缺陷高度超过多个层厚度,说明这种缺陷形成具有萌发、生长和闭合过程。众所周知,理想的 SLS 单层是一层厚度均匀的熔融膜,然而在铺层过程中,由于粉末流动性不足,形成了粉末低密度区与高密度区^[13],在激光热源下熔融后表现出高度差异^[28]。当进行铺粉重覆时,上层粉末填充凹陷,可能导致粉末层过厚,激光能量不足以使该区域充分熔融,半球形缺陷开始萌生。半球形缺陷的生长过程与铺层过程相关,因为其具有明显的共面孔隙形态。当凹陷上端长大到足以在铺层过程中塞积粉末时,缺陷封闭,从而形成半球形状的缺陷,并含有颗粒形貌的未熔合粉末。对于未熔合缺陷,通过增加激光功率或降低扫描速度等来增加能量密度的方法仍难以消除该缺陷,因为烧结过程还受到聚合物热稳定性等因素的影响^[29]。

3.4.2 缺陷分布

Micro-CT 结果表明,样品孔隙率随打印高度的增加而增大。Ghita 等^[14]证实了收缩率在成形高度方向上呈先增大后减小。事实上,收缩率越大,材料的比体积随加工温度的变化越大,即粉末床温度变化导致

样品收缩率变化。在本文中,当烧结样品出现过烧区域时,通常伴随着孔隙率增大的现象,从细节上证明了温度变化是影响结构缺陷形成的重要原因。众所周知,SLS过程中聚合物熔融的能量来自于辅热系统和激光器,两者共同决定了粉末床温度场。其主要影响为:1)当区域温度较高时,粉末层熔融后的熔体表面张力减小,影响烧结层的分布均匀性。2)当区域温度较低时,激光能量不足以使粉末完全熔融和充分流动,导致烧结层出现气孔甚至未熔合缺陷。此外,由于聚合物的传热效率欠佳,在从单层到多层的烧结-覆粉-烧结过程中,熔池与周围粉末会形成大温度梯度,热量难以快速消散,出现热累积^[25],进而该区域温度过高,熔体状态受影响,因此厚烧结试样具有较高的孔隙率。

3.4.3 缺陷对力学性能的影响

研究表明,缺陷会影响零部件的致密度,这是工程应用中机械失效的主要原因^[30]。SLS过程中不可避免地会形成结构缺陷,其作为应力集中源,将优先萌生裂纹并导致裂纹快速扩展,导致拉伸强度下降。另外,材料的力学性能不稳定、离散度大与缺陷的形貌、位置、尺寸及其分布等相关,如尖锐的孔隙会导致应力场分布不均匀性增加,产生更加明显的应力集中。就弯曲测试而言,靠近表面的缺陷对弯曲强度有更加明显的影响,并且试样表面镶嵌的未熔合粉末可能会产生类似缺口的效果。目前,针对SLS技术开发的后处理工艺如热等静压(HIP)^[31]仅能有限地减少缺陷,难以根除。因此,缺陷仍是影响增材制造构件可靠性服役的顽疾^[32]。同时,如果利用Micro-CT得到的信息搭建二维或三维有限元模型,则可对材料局部进行应力应变分析,从而为增材制造构件的可靠性评估提供有效的支撑^[33]。

除了气孔、未熔合等缺陷外,SLS PEEK实体部分由晶区和无定形区两部分构成,且结晶度显著高于IM样品。造成结晶度差异的主要原因是两种加工方式具有完全不同的热历史。在IM过程中,PEEK被完全熔融,注入后迅速冷却到室温。快速的冷却条件限制了晶体的生长,从而导致了低结晶度。在SLS过程中,PEEK被激光束完全或部分熔融,然后继续在高温的成形仓中保持数小时,直到整个制造过程完成。这使得PEEK分子有足够的热迁移时间来形成更多更完整的晶体,从而导致了更高的结晶度。最终,材料内部形成排列紧密的大尺寸球晶,使得SLS样品具有比IM样品更完善的晶区,但也导致较软的无定形区减少,在提升弹性模量的同时极大地降低了材料的韧性,导致材料对结构缺陷更加敏感。虽然缺陷不可避免,但认清缺陷对力学性能的影响对于推进SLS成形PEEK的应用具有重要意义。需要开展更广泛的研究以明确缺陷的形貌、位置、尺寸和分布等与力学性能之间的关系。

4 结 论

对SLS成形PEEK的热物性能、力学性能和缺陷分布进行了系统研究,并与传统注塑样品进行了对比,阐述了SLS成形PEEK的缺陷尺寸、形态和位置,并对缺陷与力学性能之间的关系进行了讨论。得到如下结论:

1) SLS PEEK样品具有优于传统注塑样品的结晶度,获得了更高的弹性模量和更好的耐热性,其玻璃化转变温度和熔点分别出现在157.13℃和384.85℃。

2) SLS PEEK的力学性能较差,拉伸强度和弯曲强度分别为 (86.5 ± 3.3) MPa和 (161.9 ± 23.7) MPa,比IM PEEK略低,断裂伸长率仅为 $(2.1 \pm 0.2)\%$,延展性较差,拉伸过程中失效发生在弹性形变区。

3) Micro-CT结果表明,SLS PEEK内部存在全域分布的气孔缺陷、边界条状缺陷和未熔合半球形缺陷。缺陷体积随尺寸的增加而增大,而数量和球形度呈现随尺寸的增加而降低的趋势,孔隙率则随试样厚度和高度的增加呈现一定的增大趋势。影响缺陷形成的主要因素包括粉末形状不规则导致的较差流动性、局部区域的激光能量不足以及粉末床温度分布不均匀等。

4) 缺陷的存在是造成SLS PEEK力学性能下降的主要原因,尤其是大尺寸半球形缺陷易成为应力集中点,加速裂纹萌生和发展,导致材料强度变小,塑性变差,进而出现早期失效。

参 考 文 献

- [1] Levy G N, Schindel R, Kruth J P. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives[J]. CIRP Annals, 2003, 52(2): 589-609.
- [2] Kruth J P, Wang X, Laoui T, et al. Lasers and materials in selective laser sintering[J]. Assembly Automation, 2003, 23(4): 357-371.
- [3] Vasquez G M, Majewski C E, Haworth B, et al. A targeted material selection process for polymers in laser sintering[J]. Additive Manufacturing, 2014, 1/2/3/4: 127-138.
- [4] Shi Y, Chen J, Wang Y, et al. Study of the selective laser sintering of polycarbonate and postprocess for parts reinforcement [J]. Journal of Materials: Design and Applications, 2007, 221(1): 37-42.
- [5] Wu H, Fahy W P, Kim S, et al. Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing[J]. Progress in Materials Science, 2020, 111: 100638.
- [6] Goodridge R D, Tuck C J, Hague R J M. Laser sintering of polyamides and other polymers[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(2): 229-267.
- [7] Ziegelmeier S, Christou P, Wöllecke F, et al. An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 215: 239-250.
- [8] Kruth J P, Levy G, Klocke F, et al. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing[J]. CIRP Annals, 2007, 56(2): 730-759.
- [9] 黎振华, 朱飞, 徐慧燕, 等. 粉末回用对选择性激光烧结聚酰胺硬度和冲击韧性的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(5): 0502010. Li Z H, Zhu F, Xu H Y, et al. Effect of powder recycling on hardness and impact toughness of polyamide formed by selective

- laser sintering[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(5): 0502010.
- [10] Schmidt M, Pohle D, Rechtenwald T. Selective laser sintering of PEEK[J]. CIRP Annals, 2007, 56(1): 205-208.
- [11] Gu H, Bashir Z, Yang L T. The re-usability of heat-exposed poly (ethylene terephthalate) powder for laser sintering[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 194-204.
- [12] Thelakkadan A S, Bashir Z. Fabrication of crystalline articles of aromatic polycarbonate by hot powder-compaction[J]. Polymer Engineering & Science, 2017, 57(5): 581-590.
- [13] Schmid M, Wegener K. Additive manufacturing: polymers applicable for laser sintering (LS)[J]. Procedia Engineering, 2016, 149: 457-464.
- [14] Ghita O, James E, Davies R, et al. High Temperature Laser Sintering (HT-LS): an investigation into mechanical properties and shrinkage characteristics of Poly (Ether Ketone) (PEK) structures [J]. Materials & Design, 2014, 61: 124-132.
- [15] Berretta S, Evans K E, Ghita O. Processability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS) [J]. European Polymer Journal, 2015, 68: 243-266.
- [16] Hoskins T J, Dearn K D, Kukureka S N. Mechanical performance of PEEK produced by additive manufacturing[J]. Polymer Testing, 2018, 70: 511-519.
- [17] Ghita O R, James E, Trimble R, et al. Physico-chemical behaviour of poly (ether ketone) (PEK) in high temperature laser sintering (HT-LS)[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(4): 969-978.
- [18] Blundell D J, Osborn B N. The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone)[J]. Polymer, 1983, 24(8): 953-958.
- [19] Myllari V, Ruoko T P, Vuorinen J, et al. Characterization of thermally aged polyetheretherketone fibres-mechanical, thermal, rheological and chemical property changes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120: 419-426.
- [20] Wang D, Fan L S. Particle characterization and behavior relevant to fluidized bed combustion and gasification systems[M]//Scala F. Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification. Amsterdam: Elsevier, 2013: 42-76.
- [21] Sobieraj M C, Rimnac C M. Fracture, fatigue, and Notch behavior of PEEK[M]//Kurtz S M. PEEK biomaterials handbook. Amsterdam: Elsevier, 2012: 61-73.
- [22] Dupin S, Lame O, Barrès C, et al. Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(9): 1611-1621.
- [23] Stichel T, Frick T, Laumer T, et al. A Round Robin study for Selective Laser Sintering of polyamide 12: microstructural origin of the mechanical properties[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 89: 31-40.
- [24] Xia L, Xiong J S, Shentu B Q, et al. Thermal-oxidative degradation and accelerated aging behavior of polyamide 6/epoxy resin-modified montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19): 40825.
- [25] 解瑞东, 朱尽伟, 钟琪, 等. 基于神经网络的激光选区烧结温度预测[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1916005.
- Xie R D, Zhu J W, Zhong Q, et al. Prediction of laser selective sintering temperature based on neural network[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(19): 1916005.
- [26] 吴海华, 贺俊超, 李亚峰, 等. 天然鳞片石墨选择性激光烧结成形工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(9): 0914005.
- Wu H H, He J C, Li Y F, et al. Selective laser sintering of natural flake graphite prototype forming process research[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(9): 0914005.
- [27] Van Hooreweder B, De Coninck F, Moens D, et al. Microstructural characterization of SLS-PA12 specimens under dynamic tension/compression excitation[J]. Polymer Testing, 2010, 29(3): 319-326.
- [28] Jauffrès D, Lame O, Vigier G, et al. Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1): 488-497.
- [29] 李军超, 赵泽, 郅然, 等. SLS成形PA12/HA多孔支架的工艺参数优化及力学性能[J]. 中国激光, 2019, 46(11): 1102003.
- Li J C, Zhao Z, Yan R, et al. Process parameter optimization and mechanical properties of PA12/HA porous scaffold based on SLS [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(11): 1102003.
- [30] Estevez R, Tjssens M G A, Van der Giessen E. Modeling of the competition between shear yielding and crazing in glassy polymers [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000, 48(12): 2585-2617.
- [31] Abbott C S, Sperry M, Crane N B. Relationships between porosity and mechanical properties of polyamide 12 parts produced using the laser sintering and multi-jet fusion powder bed fusion processes[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 70: 55-66.
- [32] 胡平, 艾琳, 邱梓妍, 等. 金属增材制造构件的激光超声无损检测研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402803.
- Hu P, Ai L, Qiu Z Y, et al. Research progress of laser ultrasonic nondestructive testing for metal additive manufacturing components [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402803.
- [33] 段黎明, 方诚, 罗雪清, 等. 工业CT图像直接生成三角网格有限元模型[J]. 光学学报, 2021, 41(14): 1411002.
- Duan L M, Fang C, Luo X Q, et al. Direct generation of triangular mesh finite element model from industrial CT images[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(14): 1411002.

Forming Defects and Its Influence on Mechanical Properties of Polyetheretherketone Manufactured by Selective Laser Sintering

Liu Yu, Hou Juan*

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract

Objective Selective laser sintering (SLS) is a promising technology in polymer additive manufacturing (AM). It enables the selective melting and solidification of powders using a laser based on computer-aided design (CAD) data and production of three-dimensional prototypes or parts in a layer-by-layer sintering manner. SLS technology is increasingly used for the fabrication of complex structural components in many manufacturing areas owing to its short manufacturing cycle time, high geometric freedom, and possibility of low-cost customization. Polyetheretherketone (PEEK) is a semi-crystalline polymer with high-temperature resistance and excellent mechanical properties; therefore, researchers have been experimenting with its use in SLS technology to meet the demands of complex structural components designed to function in harsh environments. However, the high melting point and viscosity

of polyetheretherketone cause significant equipment requirements; accordingly, only low-density parts can be manufactured using this material. Recently, the developments in PEEK for SLS technology and high-temperature laser sintering equipment have solved this problem, allowing to produce reliable parts. The tendency to form defects in SLS-prepared parts is an inherent feature of this technology, which can have a negative impact on the mechanical properties of the produced part. Therefore, studying the relationship between the porosity and processing parameters is a popular topic. Despite the importance of the mechanical properties of sintered materials, one of the research gaps that remains to be investigated is the lack of quantitative characterization of defects in laser-sintered PEEK. Accordingly, previous research has only focused on analyzing the microstructure of a small number of samples to improve the processing parameters. In this study, an attempt to address this issue is made by analyzing the microcomputed tomography (Micro-CT) results of sintered PEEK components. The main causes of defect formation during SLS forming are also explored, and the impact on the mechanical properties is analyzed. Consequently, an important theoretical and experimental basis for further in-depth research and practical engineering applications of this material is provided.

Methods This study evaluated the microstructure and mechanical properties of PEEK parts prepared using the SLS technology and compared them to those of parts produced by injection molding (IM). The test samples were manufactured by a high-temperature laser sintering system and PEEK HP3 powder from EOS, Germany. The IM parts were cut from the PEEK injection-molded sheets using the computer numerical control (CNC) process. After that, microstructural characterization was conducted using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and Micro-CT to evaluate the PEEK samples. The mechanical properties were determined using a universal material-testing machine. The tensile strength, elongation, and elastic modulus of each sample were measured. Furthermore, the thermophysical properties related to the material properties were determined. Finally, the differences in the mechanical properties between the samples manufactured by the two manufacturing methods were compared, and the causes of the phenomena were determined based on the microstructural results.

Results and Discussions The test results show that SLS PEEK has slightly lower tensile and flexural strengths and significantly poorer elongation at break but exhibits a higher modulus of elasticity and temperature resistance than the IM PEEK specimens (Figs. 5 and 6). The Micro-CT results show that defects can be classified into three categories based on their characteristics, namely, small, dense pores, band boundary defects, and large hemispherical defects (Fig. 7). Both pore and hemispherical defects contribute significantly to the overall porosity (Fig. 11), whereas only the number of hemispherical defects increases significantly when the porosity increases (Fig. 12). The defects in the SLS PEEK are mainly due to inadequate melt flow, uneven regional temperatures, and insufficient energy (Fig. 13). Accordingly, the defects that arise during SLS formation are the primary cause of low ductility. In addition, the long holding phase in the forming process causes the SLS PEEK to have a high crystallinity value (Table 1), which, while increasing the modulus of elasticity, also makes the material more sensitive to defects and accelerates its premature failure.

Conclusions High-performance PEEK samples were successfully prepared using SLS technology. The internal microstructure and defects of PEEK were studied, and the reasons behind its mechanical characteristics were explained. Compared with the traditional IM PEEK sample, the PEEK formed by SLS exhibited slightly lower tensile and bending strengths compared to the IM sample but with a higher elastic modulus. However, its ductility was significantly poor, resulting in a failure occurring in the elastic deformation zone. The crystallinity of the SLS PEEK sample was higher than that of the IM PEEK sample, which exhibited better temperature resistance. The Micro-CT results showed that the PEEK formed by SLS exhibited a global distribution of porosity defects, strip boundary defects on the sides, and large hemispherical defects inside. By examining the morphology of the defects under the scanning electron microscope, it was observed that the formation of defects was mainly related to poor fluidity caused by the irregular powder, insufficient energy, and uneven temperature distribution of the powder bed. The research shows that defects have obvious influence on the mechanical properties of PEEK formed by SLS. The main reason for this is that large hemispherical defects easily become stress concentration points, resulting in a macroscopic performance such that the mechanical properties deviate significantly and premature failure occurs.

Key words laser technique; selective laser sintering; polyetheretherketone; defects; mechanical properties; microcomputed tomography