

高性能聚芳醚酮及其复合材料粉末床熔融成形的现状与挑战

晏梦雪, 田小永, 李涤尘

(西安交通大学 机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 粉末床熔融成形是增材制造技术中的一种, 以聚合物及其复合粉末为原材料, 可用于特种工程塑料聚芳醚酮及其复合材料的增材制造, 无需任何工装和模具即可完成复杂结构制件的直接成形, 为航空航天、汽车工业领域内对制件结构优化和快速开发提供了一种解决方案。介绍了粉末床熔融成形聚芳醚酮及其复合材料的国内外研究现状, 从成形系统、原材料、成形工艺以及碳纤维增强聚芳醚酮复合材料增强机理与性能等几个方面展开了论述, 并对粉末床熔融成形聚芳醚酮及其复合材料面临的挑战进行了分析。

关键词: 增材制造; 3D 打印; 粉末床熔融成形; 聚芳醚酮; 复合材料; 聚醚酮; 聚醚醚酮; 聚醚酮酮

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2019.04.009

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2019)04-0064-09

Powder Bed Fusion of the Polyaryletherketone and Composites with High Performance-Research Status and Challenge

YAN Meng-xue, TIAN Xiao-yong, LI Di-chen

(State Key Laboratory of Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: Powder Bed Fusion, which is a kind of Additive Manufacturing processes, uses the polymer powder and its composite powder as raw material. It could directly fabricate the polyaryletherketone (PAEK) and its composites with high mechanical performance. By this technology, the parts with complex geometries could be prepared without any tooling or molding process, which provides a solution for structure optimization design and rapid development for high performance composite parts in the aerospace and automobile industry. In this paper, research status of the powder bed fusion of polyaryletherketone and its composites at home and abroad were introduced. The powder bed fusion system for PAEK, raw materials, process parameters, the enhanced PAEK composites and mechanical performances were discussed. At last, the challenges about the application of this technology were analyzed.

KEY WORDS: additive manufacturing; 3D printing; powder bed fusion forming; PAEK; composites; PEK; PEEK; PEKK

粉末床熔融成形技术 (Powder Bed Fusion) 是增材制造技术中的一种, 以激光、电子束等高能束作为能量源, 以粉末材料 (包括金属、高分子、陶瓷以及复合粉末) 作为原材料, 在运动机构的控制下, 完成设计区域的扫描与熔融, 经过层层叠加后形成三维零

件^[1-5], 相比于其他的增材制造技术, 粉末床熔融成形技术具有制件强度高、精度好、原材料来源广泛、易于制备功能可控的复合材料等优点^[6-8]。目前, 可用于粉末床熔融成形的原材料主要包括结晶型聚合物及非晶型聚合物, 对于结晶及半结晶聚合物, 其制

收稿日期: 2019-06-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) (2015AA042503)

作者简介: 晏梦雪 (1985—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为复合材料的粉末床熔融成形。

通讯作者: 田小永 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为多功能复合材料的增材制造及应用。

件的强度较好,基本能够达到其注塑件的水平,可用于结构件的直接成形。其中,尼龙系材料是目前研究中使用最多的材料,其制件具有较好的强度,且具有较好的成形工艺性,预热温度一般在 160~180 °C 之间,目前已经获得了广泛的商业化应用^[9-10]。同时,随着 3D 打印技术应用范围的不断扩展,尼龙系材料的力学性能、耐高温性能等逐渐不能满足某些行业的要求,尤其是在航空航天领域,由此,具有较好力学性能的聚芳醚酮(PAEK)类材料的粉末床熔融成形逐渐引起研究者的兴趣。

聚芳醚酮(Polyaryletherketone, PAEK)是特种工程塑料中的一个品种,其分子主链上含有醚键和酮键以及亚苯基环,常见的聚芳醚酮类聚合物包括聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚酮酮(PEKK)等,由于分子链中含有刚性的苯环,该类聚合物具有优良的耐高温性能、力学性能、耐辐射及耐化学品等特点,同时,分子结构中的醚键又使得分子链具有一定的柔性,从而具有一定的结晶能力,可采用热塑性工程塑料的加工方法进行成形加工^[11-14]。由于这些独特的优点,聚芳醚酮是当今最热门的高性能工程塑料之一,可广泛应用于航空航天、汽车工业、电子电气和医疗器械等领域。此外,采用碳纤维、玻璃纤维等增强物制备的聚芳醚酮复合材料具有更高的力学性能和比强度,被视为航空航天领域取代部分金属材料的理想材料,以满足其对于轻量化的需求^[15-17]。但是,受制于传统加工方式中模具结构的限制,制件的结构优化受到一定的限制,而增材制造技术基于离散-叠加的工艺特点,可成形任意复杂结构的制件,无需使用模具和工装,生产开发周期短,对于制备结构优化阶段的小批量试验件是非常合适的,故实现高性能聚芳醚酮类聚合物及其复合材料的增材制造具有重要的意义。

1 高温粉末床熔融成形过程与装备

1.1 PAEK 及其复合材料的粉末床熔融成形工艺原理

对于结晶或半结晶高分子材料,其粉末床熔融成形过程包括了以下几个阶段,如图 1 所示:① 粉末材料在铺粉机构的作用下在成形腔内形成平整密实的粉末床;② 高强度激光能量扫描选定区域,被扫描的区域吸收激光能量,温度上升至粉末材料的熔融温度,高分子材料发生熔融,形成烧结颈,进而发生凝聚;③ 当激光扫描结束后,扫描区域的热量向粉末床下传递,以及向上表面发生对流和辐射,温度下降,被扫描区域发生固化。

为了实现聚芳醚酮的粉末床熔融成形,首先必须形成平整密实的粉末床,而由于聚芳醚酮材料均具有

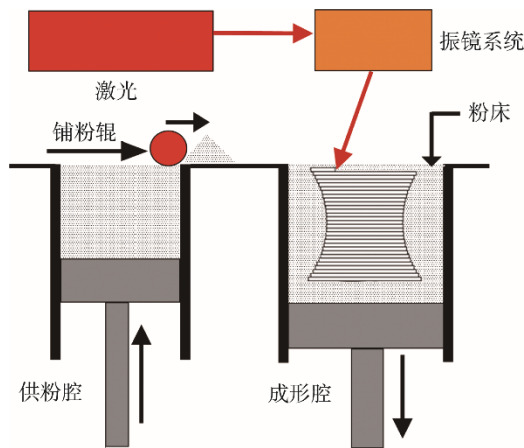


图 1 高分子粉末床熔融成形过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of polymer powder bed fusion process

良好的耐化学性能,基本不能溶于任何有机溶剂,故很难采用溶剂沉降法获得具有较好流动性的近球形粉末,这就对铺粉机构提出了更高的要求。据报告,EOS P810 粉末床熔融成形系统针对含有碳纤维的 PEKK 复合粉末,对铺粉机构进行了针对性的设计和优化^[18];其次,结晶及半结晶高分子材料在降温过程中会发生结晶,与冷却造成的收缩共同使制件产生较大的体积收缩;此外,由于激光的局部瞬时加热引起的不均匀温度场会在成形过程中产生热应力,加上制件的不均匀收缩,会造成结晶及半结晶高分子材料在粉末床熔融成形过程中,发生明显的变形和翘曲。为了减少制件的收缩和翘曲,在进行激光粉末床熔融成形时,必须对粉末床进行预热。一般认为,结晶及半结晶高分子材料的预热温度应在重结晶温度与熔融温度之间,在保证粉末床不发生结块的情况下,尽量接近熔融温度,以减少烧结区域和非烧结区域的温度差,降低制件的翘曲和收缩。高分子材料的熔融温度及重结晶温度一般通过差视量热扫描(DSC)获取,理想的适合激光粉末床熔融成形的半结晶及结晶高分子材料的 DSC 曲线应如图 2a 所示,聚醚酮 PEK 的 DSC 曲线如图 2b 所示。表 1^[19-20]给出了几种典型聚芳醚酮高分子材料的熔融温度和结晶温度,可以看出,聚芳醚酮的熔融和结晶温度均比较高,进行粉末床熔融成形时所需要的预热温度也非常高,基本在 300 °C 以上,其中,预热温度最高的为 PEK,最低的为 PEEK。同时,由于高分子粉末的导热较差,要达到并保持较高的粉末床温度就意味着成形系统必须长时间工作在高温条件下,这就对系统中的机械部件、传感器以及控制系统的耐热性和热稳定性提出很高的要求。

1.2 粉末床熔融成形系统与装备

目前,可用于聚芳醚酮材料粉末床熔融成形的商业化设备仅有德国 EOS 公司的 Eosint P800 及 Eosint

P810^[18,21] (如图 3a 所示), 该公司同时也推出了用于粉末床熔融成形的聚醚醚酮材料^[22]以及含有碳纤维的 PEKK 复合材料。2018 年, 莫斯科理工大学报告了一种高温粉末床熔融成形系统^[23](如图 3b 所示), 成形腔内的最高预热温度可达到 385 °C, 可用于聚芳醚酮的粉末床熔融成形。为了提高成形系统在较长时间高温环境中的稳定性, 研究团队对设备的冷却系统进行了优化设计, 并采用巴尔卡里亚州立大学提供的聚醚醚酮粉末进行了成形。此外, 西安交通大学团队也报告了采用自制的高温粉末床成形系统对 Victrex 公司的 PEEK 450PF 进行了工艺实验^[24]。图 4 中分别

给出了 EOS P800 制备的 PEEK 制件以及西安交通大学团队制备的 CF/PEEK 复合材料制件, 这几种设备的关键技术参数和所制备的聚醚醚酮材料的性能对比如表 2 和表 3 所示, 可以看出, 用于聚芳醚酮成形的粉末床熔融成形系统均需要达到较高的预热温度, 考虑到高分子粉末对激光的吸收效率, 所有系统均采用了二氧化碳激光器, 为了避免高分子粉末在成形过程中长时间受热条件下的降解和氧化, 大部分的粉末床熔融成形系统均采用了惰性气体保护, 所成形的 PEEK 制件具有较好的力学性能, 接近其注塑件的力学强度。

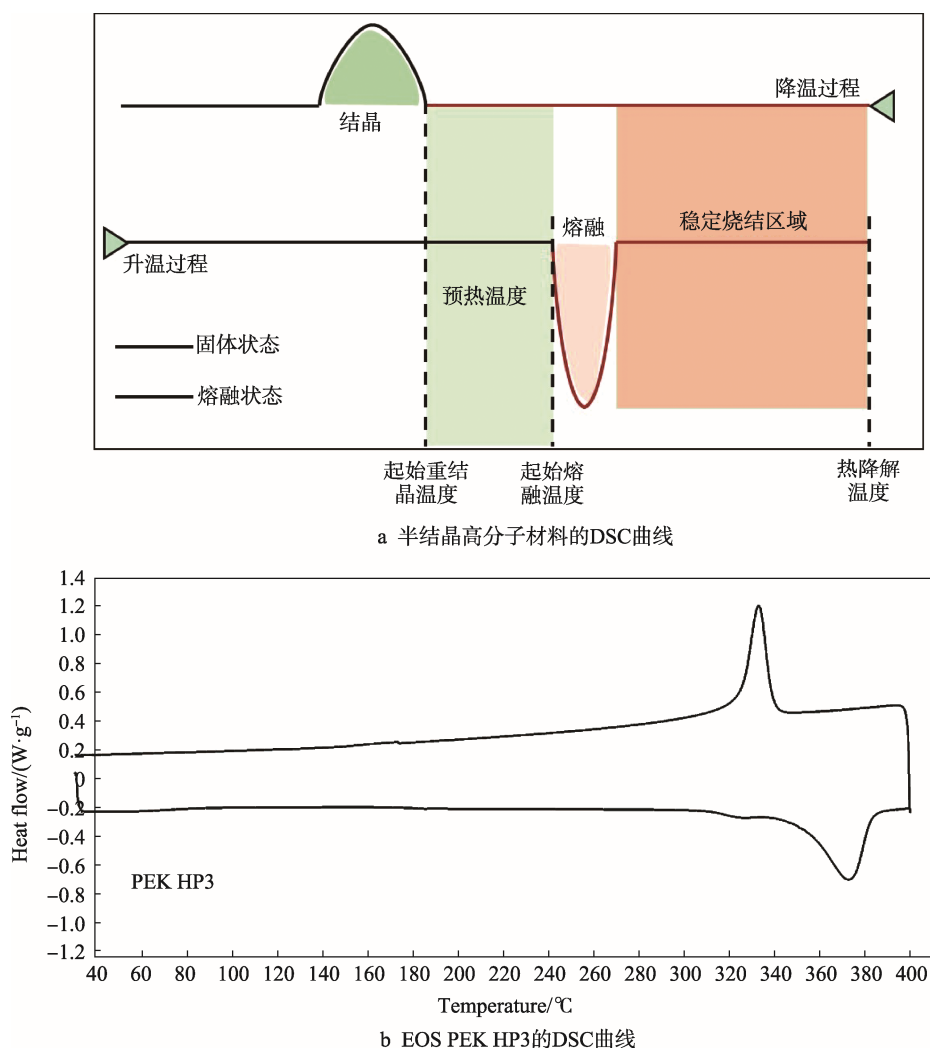


图 2 典型用于粉末床熔融成形的高分子材料及 EOS PEK HP3 的 DSC 曲线^[19]

Fig.2 DSC curve of an ideal polymer for LS processing and EOS PEK HP3

表 1 常见的几种聚芳醚酮高分子材料的熔融温度及重结晶温度^[19--20]

Tab.1 Common melting temperature and crystallization temperature of several PAEK polymers

°C

材料	PEK HP3	PEEK 150PF	PEEK 450PF	PEKK
起始熔融温度	354.2	333.7	320.5	326.9
起始重结晶温度	338.3	313.4	300.2	309.8



图 3 高温粉末床熔融成形系统^[18,23]
Fig.3 High temperature powder bed fusion system



图 4 采用激光粉末床熔融成形工艺制备的聚芳醚酮制件^[18]
Fig.4 PAEK parts prepared by temperature powder bed fusion system

表 2 几种高温粉末床熔融过成形装备技术参数^[18,21,23]
Tab.2 Technical data of serval high temperature powder bed fusion systems

研究机构	成形腔尺寸/mm	激光器类型	激光器数量	激光功率/W	最高预热温度/℃	惰性气体保护
EOS P800	700×380×560	CO ₂	2	50	385	N ₂
EOS P810	700×380×380	CO ₂	2	70	385	N ₂
莫斯科理工大学	500×500×500	CO ₂	1	80	385	N ₂
西安交通大学	330×330×260	CO ₂	1	60	350	无

表 3 不同的粉末床熔融成形系统制备的 PEEK
力学性能^[21,23—24]

Tab.3 Mechanical strength of sintered PEEK by
different powder bed systems

研究机构	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ MPa	断裂 伸长率/%
EOS	90±5	4250±150	2.8±0.2
莫斯科理工大学	70±8	3150±150	2.5±0.2
西安交通大学	90±3	4797±435	3.4±0.5

2 成形工艺及性能

2.1 原材料制备与性能

由于粉末床熔融成形的工艺特点，原材料的特性对成形过程往往起到决定性的影响因素。首先，可用于粉末床熔融成形的粉末材料需要具有一定的流动性，粒径分布一般在 20~120 μm 之间，颗粒形状为球形或者近似球形^[25]。目前，除了 EOS 推出

的粉末床熔融成形专用材料外, 常见的聚芳醚酮粉末包括威格斯公司的 PEEK450、PEEK150、吉林中研特塑的 ZYPEEK 550PF 等。Berretta S 等^[19,26]对比了 EOS HP3 PEK, Victrex PEEK 450PF, Victrex PEEK 150PF 以及 EOS PA2200 的粉末粒径分布、表面形态、粉末流动性等与粉末床熔融成形密切相关的材料特征, 测试结果显示, PEEK 450PF 和 PEEK 150PF 与 HP3 PEK 具有类似的粒径分布, 平均粒径在 65 μm 左右, 但是粉末的流动性呈现明显的差异性, PEEK 450PF 与 PEEK 150PF 的粉末休止角明显大于 PA2200 和 EOS HP3 PEK, 这是由于粉末材料的表面形态有所不同, 如图 5 所示, EOS HP3 PEK 作为粉末床熔融成形的专用材料, 为近似球形的颗

粒形态, 而 PEEK 450PF 与 PEEK 150PF 的粉末则为不规则形状。除了粉末颗粒的形态影响粉末床熔融成形过程, 原材料的流变特性也影响成形过程中烧结颈的形成速度, 根据 Berretta S 等^[19]的研究结果, PEEK450PF 和 HP3 PEK 具有较高的零切黏度, 而 PEEK150PF 则具有较低的零切黏度, 热台显微镜的观察发现, 较低的零切黏度对应着较快的烧结颈形成速度。

为了扩展可用于粉末床熔融成形的聚芳醚酮材料, 提高成形制件的力学性能, 研究者们制备了一系列的聚芳醚酮复合粉末。Wang Yuan 等^[27-28]采用机械混合的方式分别获得了玻璃微珠/PEK 及片状石墨烯/PEEK 复合粉末 (如图 6a 所示), 在对复合粉末

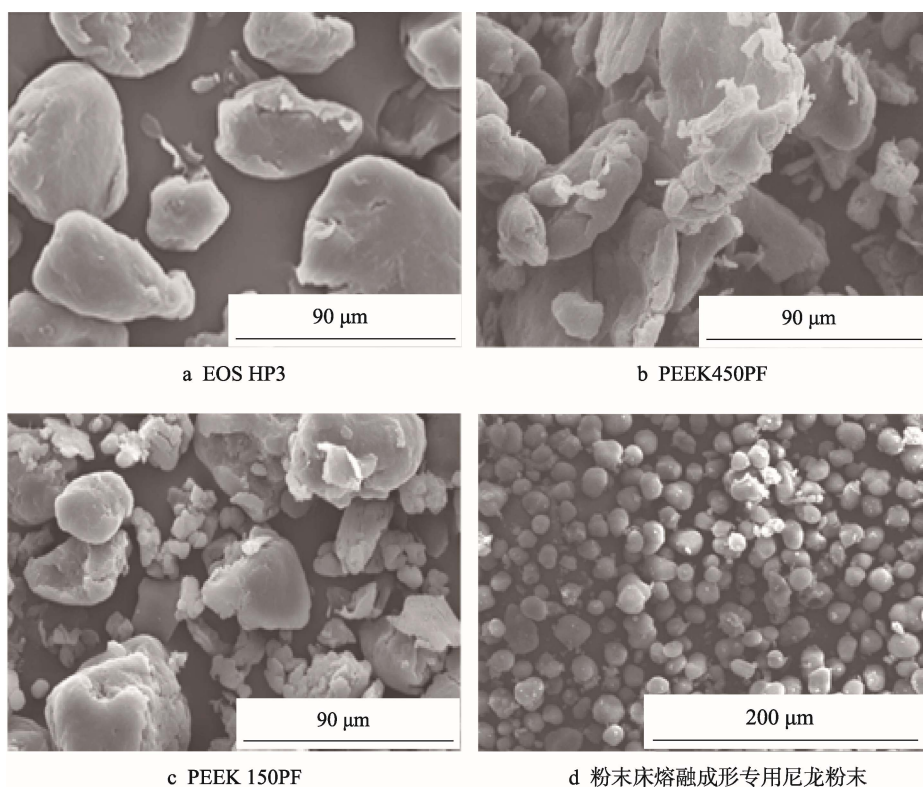


图 5 EOS HP3、PEEK450PF、PEEK 150PF 以及粉末床熔融成形专用尼龙粉末颗粒微观形貌对比^[19,26]

Fig.5 Micromorphology of EOS HP3, PEEK450PF, PEEK 150PF and the PA powder provided for powder bed fusion system

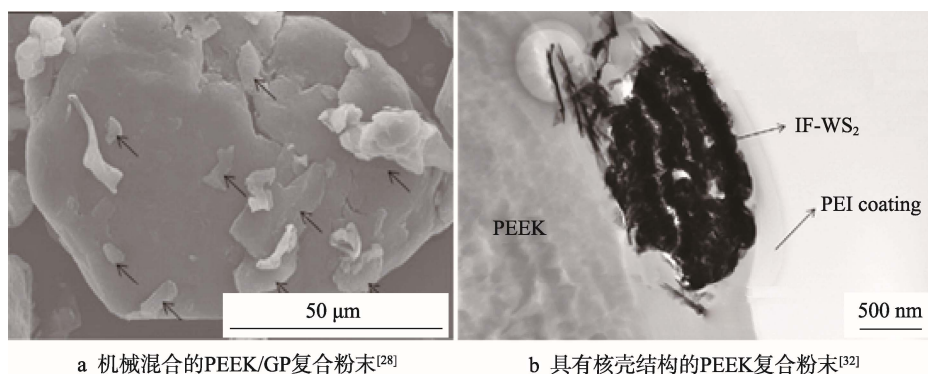


图 6 用于粉末床熔融成形的 PEEK 复合粉末微观结构

Fig.6 Microstructure of PEEK composite powders for powder bed fusion

进行测试表征的基础上,进行了复合材料的粉末床熔融成形,实验结果显示,含有质量分数为 20%玻璃微珠的 PEK 复合材料的拉伸强度基本与纯 PEK 持平,但是具有更高的硬度和热稳定性,而片状石墨烯的加入则明显提高了 PEEK 制件的拉伸强度,当添加的质量分数为 5%时,复合材料的拉伸强度提高了 36%,断裂伸长率提高了 40%。Yazdani B, Chen B, Benedetti L^[29]首先采用湿法混合的方法制备了具有弱结合的 PEEK 与片状石墨烯及 IF-WS2 的复合粉末,然后在复合粉末中混入造孔剂(NaCl)进行热压,最后进行粉碎的方法获得良好界面结合的片状石墨烯及 IF-WS2 与 PEEK 的复合粉末,并进行了粉末床熔融成形单层的制备,结果表明其烧结单层具有光滑的表面,从而证明了这种方法的可行性。Chen Binling 等采用^[30-32]多种方法制备了纳米颗粒增强 PEEK 复合粉末,对比了湿法混合及干粉机械混合制备的纳米石墨烯/PEEK 复合粉末的材料特性,结果表明添加质量分数为 0.1%~0.5%的纳米石墨烯时,无论是干粉混合还是湿法混合,纳米石墨烯的加入均可以提高基体材料的力学性能;此外,他们还采用聚醚酰亚胺作为中间材料,制备了具有核壳结构的 PEEK-PEI-纳米颗粒复合粉末(如图 6b 所示),并初步表征了复合粉末对于粉末床熔融成形工艺的适应性以及制件在储能模量以及损耗模量上的提高。

2.2 成形工艺研究

由于粉末床熔融成形的工艺特点,一系列的参数会影响成形制件性能,包括分层厚度、预热温度以及由激光功率、扫描速度和扫描间距决定的激光能量密度等。针对聚芳醚酮材料的粉末床熔融成形工艺研究,相关研究者展开了一系列实验,实验参数及结果如表 4 所示。采用 EOSINT P800 高温粉末床熔融成形系统, Berretta S^[19,33-34]等对 PEEK 材料的粉末床熔融成形工艺展开了研究。研究结果表明, PEEK450PF 和 PEEK150PF 适宜的预热温度分别为 338 ℃和 332 ℃,随着激光能量密度的增加,制件的致密度增加,力学强度也随之提高,在激光能量密度为 0.029 J/mm²的条件下, PEEK 150PF 和 PEEK 450PF 制件的拉伸强度分别为 41 MPa 和 63 MPa,低于 PEEK 材料的注塑件强度(≈100 MPa)。这可能是由于 PEEK450PF 及 PEEK150PF 均非粉末床熔融成形专用材料,对粉末床熔融成形工艺的适应性不好造成的。此外, Yan M 和 Tian X 等^[24]采用自制的高温粉末床熔融成形系统对 PEEK450PF 开展了工艺实验,在最佳的工艺参数下,制件拉伸强度可达到 90 MPa,基本接近材料的注塑强度。

Berretta S 和 Ghita Oana 等^[35-36]采用 EOSINT P800 系统对 EOS HP3 PEK 粉末进行了粉末床熔融成形,研究了制件的力学性能和粉末床熔融成形过程中

的收缩现象,以及材料在成形前后的物理、化学性能变化及循环使用性能。实验结果表明,在合适的工艺参数下,PEK 制件在 x 方向的拉伸强度约为 85 MPa, y 方向制件的拉伸强度为 80 MPa 左右,比该材料的注塑件拉伸强度低 10%左右, z 方向上的力学强度最低,为 42 MPa 左右,且 3 个方向制件的断裂伸长率均低于 5%,明显低于其注塑件(31%);同时, PEK 制件在成形过程中还伴随着非线性分布的收缩现象,越靠近成形腔的中心部位,制件的收缩率越大;此外,对 PEK 初粉和含有回收粉的混合粉末进行了样件的制备和力学性能的测试结果显示,当回收粉的重量比达到 30%时,制件的拉伸强度和断裂伸长率分别下降了 17%和 16%,这是由于材料在长时间的高温环境中,分子链老化断裂的同时,还伴随着分子链的交联发生,从而使制件的断裂伸长率进一步下降。

表 4 粉末床熔融成形聚芳醚酮工艺-最佳力学强度汇总
Tab.4 The best mechanical strength of sintered PAEKs and the process parameters

材料种类	拉伸强度/MPa	分层厚度/mm	预热温度/℃	激光能量密度/(J·mm ⁻²)	参考文献
PEK	85	0.12	340	0.029	[33]
PEEK 450PF	63	0.12	338	0.029	[35]
PEEK150PF	41	0.12	332	0.029	[19]
PEEK450PF	90	0.15	320	0.031	[24]

2.3 CF/PAEK 复合材料粉末床熔融成形与性能

在传统的复合材料制备中,碳纤维作为一种高效的增强材料被广泛用于高分子材料的增强。根据相关文献,含有碳纤维的 PEEK 材料不仅具有更好的力学性能,而且制件的摩擦性能、耐热性能也均有所提高。但是当碳纤维材料与高分子粉末进行混合后,复合粉末材料特性将发生很大的变化,对粉末床熔融成形过程也会造成一定的影响。西安交通大学研究团队从 CF/PEEK 复合粉末的高温流变特性入手,研究了不同碳纤维含量的复合粉末的零切黏度,并将其与粉末床熔融成形热物理模型相结合,计算出成形过程中有效熔融区域,如图 6 所示^[24],仿真分析结果表明对于具有较高熔体黏度的 CF/PEEK 复合材料,必须采用较小的分层厚度进行打印,工艺实验证明了这一推测(如图 7a 所示),实验结果显示,含有碳纤维的复合材料,分层厚度在 0.1 mm 时,制件具有较好的力学性能,此外,进行复合材料配方设计时,也必须要考虑碳纤维对复合材料的流变性能的影响,当碳纤维含量较高时,熔体零切黏度急剧上升,在进行粉末床熔融成形时,易形成孔隙结构,从而造成复合材料的力学性能下降,碳纤维含量对复合材料拉伸性能的影响如图 7b 所示,可以

看出含有质量分数为 10% 碳纤维的 PEEK 复合材料具有最高的拉伸力学性能, 其拉伸强度及模量分布达到 108 MPa 及 7365 MPa, 拉伸强度已高于纯 PEEK 注塑件, 拉伸模量提高了 85%。

值得注意的是, 当碳纤维与 PEEK 粉末采用机械混合的方式制备复合粉末时, 由于碳纤维与基体材料处于相互分离的状态, 碳纤维在铺粉过程中会发生取向且无法穿过相邻两层, 从而制件在强度上表现出明显的各向异性。为了避免材料的各向异性, Chen Binling 和 Berretta Silvia 等^[37]将 Victrex HT22CA30 PEK 采用机械粉碎后筛分的方法获得适用于粉末床熔融成形的粉末材料, 同时, EOS 公司的 Fischer S 和 Pfister A 等也报告了一种 CF/PEKK 复合粉末^[38],

采用 ALM 公司提供的品牌号为 HT23 的碳纤维增强 PEKK 复合材料, 通过机械粉碎的方法获取复合粉末并进行了粉末床熔融成形, 由于碳纤维被包裹在 PEKK 树脂中, 在粉末床熔融成形过程中不会发生明显的取向, 有利于改善制件的各向异性。但是, 受限于粉碎后粉末粒径的大小, 碳纤维的长度有限, 在改善各项异性的情况下, 水平方向上的增强效果要低于采用机械混合方式制备的复合粉末熔融成形制件, 具体的性能对比如表 5 所示, 可以看出, CF/PEKK 复合材料在 x 和 y 向上的拉伸强度均小于机械混合的 CF/PEKK 制件, 这是因为采用机械混合的方式, 碳纤维的长度不受粒径大小的限制, 可以明显大于粉末的直径, 根据复合材料的增强理论, 用于增强的碳纤

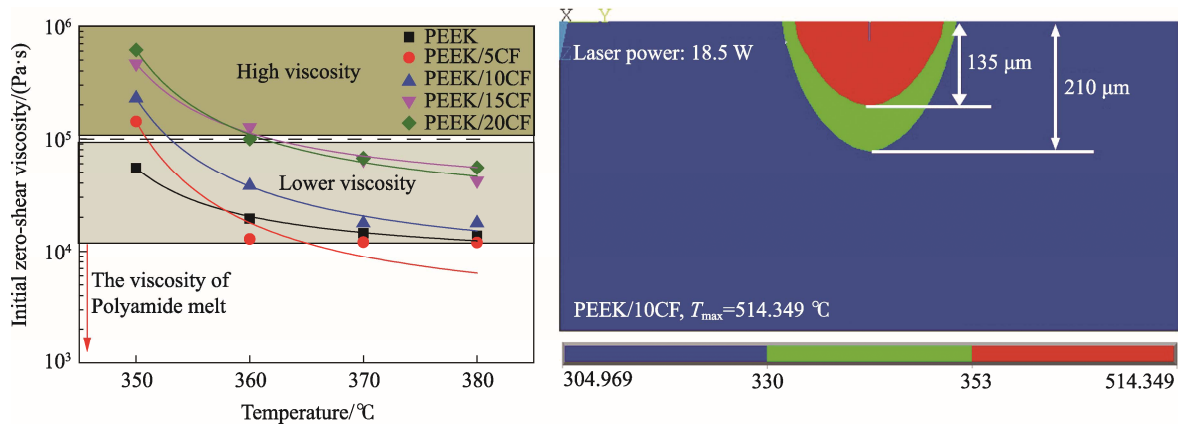


图 7 CF/PEEK 流变性能及有效熔融深度计算^[24]

Fig.7 Calculation of zero-shear viscosities and effective melting depth of CF/PEEK

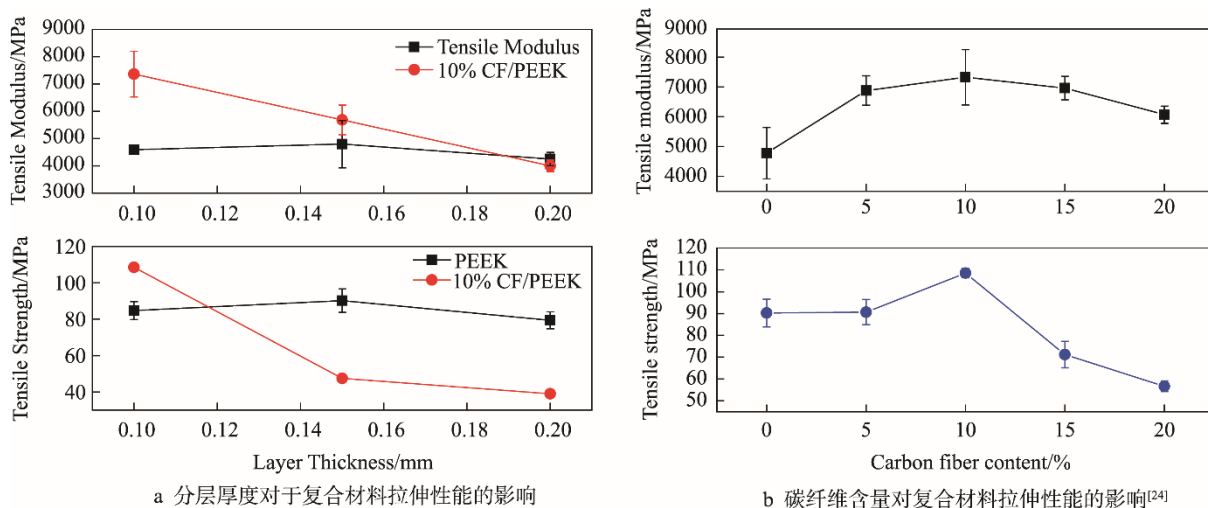


图 8 分层厚度及碳纤维含量对 CF/PEEK 拉伸性能的影响

Fig.8 Effect of layer thickness and CF content on tensile properties of sintered CF/PEEK

表 5 粉末床熔融成形碳纤维增强聚芳醚酮复合材料各个方向制件的拉伸强度对比

Tab.5 Tensile strength of PAEK composites printed in different directions by powder bed fusion MPa

材料	复合粉末制备方式	x 向	y 向	z 向	参考文献
CF/PEEK	机械混合, 碳纤维质量分数为 10%, 长度为 300~500 μm	108	94	32	[24]
CF/PEKK	熔融-粉碎, 碳纤维质量分数为 23%	80	77	61	[39]

维长度越长,其增强效果越好,但是这种方式制备的复合材料在 z 向上的力学强度较差,必须采用一定的方式改善这一缺陷。

3 面临的挑战

目前,针对聚芳醚酮的粉末床熔融成形工艺及其复合材料的制备已经开展了一系列的研究,但是仍然以基础研究为主,相关的应用研究较少见诸报道。高性能聚芳醚酮及其复合材料的粉末床熔融成形和应用仍然面临着诸多挑战。

1) 成形系统开发难度大,由于聚芳醚酮的材料特点,成形系统需要长时间在较高的温度下运行,这就对系统的耐热性和高温稳定性提出了很大的挑战,目前,商业化应用的高温粉末床熔融成形系统较少,且价格昂贵,国内还没有推出商业化的可用于聚芳醚酮粉末床熔融成形的系统,限制了这一技术的应用和发展。

2) 材料成本较高,用于粉末床熔融成形的专用聚芳醚酮材料种类有限,同时,市面上的聚芳醚酮材料的价格明显高于其他工程塑料,且循环使用性能有限,在长时间的高温环境下,聚芳醚酮材料发生一系列的物理和化学老化,逐渐不适合用于粉末床熔融成形。

3) 成形制件在力学性能上的各向异性限制了其应用的范围,由于增材制造的技术特点,成形制件在 z 方向上的力学强度较差,如何改善层间结合,提高 z 向力学性能将决定这一技术能否应用于承载结构件的制备。

总之,随着材料科学及粉末床熔融成形装配的进一步发展,采用增材制造成形的聚芳醚酮及其复合材料有望应用于医疗、航空航天、汽车工业等领域,为这些领域的个性化定制、轻量化设计以及结构优化带来可能。

参考文献:

- [1] GIBSON Ian, SHI D. Material Properties and Fabrication Parameters in Selective Laser Sintering Process[J]. Rapid Prototyping Journal, 1997, 3(4): 129—136.
- [2] KRUTH J P, MERCELIS P, VAN V J. Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1): 26—36.
- [3] KHAIRALLAH S A, ANDERSON A T, RUBENCHIK A, et al. Laser Powder-bed Fusion Additive Manufacturing: Physics of Complex Melt Flow and Formation Mechanisms of Pores, Spatter, and Denudation Zones[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 36—45.
- [4] MOWER T M, LONG M J. Mechanical Behavior of Additive Manufactured, Powder-bed Laser-fused Materials[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 651: 198—213.
- [5] SUTTON A T, KRIEWALL C S, LEU M C, et al. Powder Characterisation Techniques and Effects of Powder Characteristics on Part Properties in Powder-bed Fusion Processes[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2017, 12(1): 3—29.
- [6] KRUTH J P, WANG X, LAOUI T, et al. Lasers and Materials in Selective Laser Sintering[J]. Assembly Automation, 2003, 23(4): 357—371.
- [7] SCHMID M, AMADO A, WEGENER K. Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS)[C]// AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2015.
- [8] YUAN S, SHEN F, CHUA C, et al. Polymeric Composites for Powder-based Additive Manufacturing: Materials and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 91: 141—168.
- [9] ŠERCER A P B V. Influence of SLS Processing Parameters According to the New Mathematical Model on Flexural Properties[J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(2): 258—268.
- [10] 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.
- [11] SHARMA M, BIJWE J, MÄDER E, et al. Strengthening of CF/PEEK Interface to Improve the Tribological Performance in Low Amplitude Oscillating Wear Mode[J]. Wear, 2013, 301(1/2): 735—739.
- [12] HARSHA A P, TEWARI U S. Tribo Performance of Polyaryletherketone Composites[J]. Polymer Testing, 2002, 21(6): 697—709.
- [13] MATTHEW T. BISHOP F E K P. Solubility and Properties of a Poly(Aryl Ether Ketone) in Strong Acids[J]. Macromolecules, 1985, 18: 86—93.
- [14] REGIS M, BELLARE A, PASCOLINI T, et al. Characterization of Thermally Annealed PEEK and CFR-PEEK Composites: Structure-properties Relationships[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 121—130.
- [15] RASHEVA Z, ZHANG G, BURKHART T. A Correlation Between the Tribological and Mechanical Properties of Short Carbon Fibers Reinforced PEEK Materials with Different Fiber Orientations[J]. Tribology International, 2010, 43(8): 1430—1437.
- [16] STEINBERG E L, RATH E, SHLAIFER A, et al. Carbon Fiber Reinforced PEEK Optima-A Composite Material Biomechanical Properties and Wear/Debris Characteristics of CF-PEEK Composites for Orthopedic Trauma Implants[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 17: 221—228.
- [17] PARK S Y, CHOI H S, CHOI W J, et al. Effect of Vacuum Thermal Cyclic Exposures on Unidirectional Carbon Fiber/Epoxy Composites for Low Earth Orbit Space Applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(2): 726—738.

- [18] EOS. EOS P 810-High-temperature Polymer Laser Sintering Solution for Serial Production of Demanding Composite Components[EB/OL]. (2019-04-30)[2019-06-28]. https://www.eos.info/systems_solutions/eos-p-810.
- [19] BERRETTA S, WANG Y, DAVIES R, et al. Polymer Viscosity, Particle Coalescence and Mechanical Performance in High-temperature Laser Sintering[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(10): 4778—4794.
- [20] PEYRE P, ROUCHAUSSE Y, DEFAUCHY D, et al. Experimental and Numerical Analysis of the Selective Laser Sintering (SLS) of PA12 and PEKK Semi-crystalline Polymers[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 225: 326—336.
- [21] EOS. EOS P800-Additive Manufacturing System for Processing High Performance Polymers[EB/OL]. (2019-01-30) [2019-06-28]. https://www.eos.info/systems_solutions/plastic/systems_equipment/eosint_p_800.
- [22] EOS. EOS PEEK HP3[EB/OL]. (2018-11-22) [2019-06-28]. <https://eos.materialdatacenter.com/eo/en>.
- [23] NAZAROV A, SKORNYAKOV I, SHISHKOVSKY I. The Setup Design for Selective Laser Sintering of High-Temperature Polymer Materials with the Alignment Control System of Layer Deposition[J]. *Machines*, 2018, 6(1): 11.
- [24] YAN M, TIAN X, PENG G, et al. High Temperature Rheological Behavior and Sintering Kinetics of CF/PEEK Composites during Selective Laser Sintering[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 140—147.
- [25] YAZDANI B, CHEN B, BENEDETTI L, et al. A New Method to Prepare Composite Powders Customized for High Temperature Laser Sintering[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 243—250.
- [26] BERRETTA S, GHITA O, EVANS K E. Morphology of Polymeric Powders in Laser Sintering (LS): From Polyamide to New PEEK Powders[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 218—229.
- [27] WANG Y, JAMES E, GHITA O R. Glass Bead Filled Polyetherketone (PEK) Composite by High Temperature Laser Sintering (HT-LS)[J]. *Materials & Design*, 2015, 83: 545—551.
- [28] WANG Y, ROUHOLAMIN D, DAVIES R, et al. Powder Characteristics, Microstructure and Properties of Graphite Platelet Reinforced Poly Ether Ether Ketone Composites in High Temperature Laser Sintering (HT-LS)[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 1310—1320.
- [29] YAZDANI B, CHEN B, BENEDETTI L, et al. A New Method to Prepare Composite Powders Customized for High Temperature Laser Sintering[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 243—250.
- [30] CHEN B L, WANG Y, BERRETTA S, et al. Poly Aryl Ether Ketones (PAEKs) and Carbon-reinforced PAEK Powders for Laser Sintering[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(10): 6004—6019.
- [31] CHEN B L, BERRETTA S, EVANS K, et al. A Primary Study into Graphene/Polyether Ether Ketone (PEEK) Nanocomposite for Laser Sintering[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 1018—1028.
- [32] CHEN B, YAZDANI B, BENEDETTI L, et al. Fabrication of Nanocomposite Powders with a Core-shell Structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2019(170): 116—127.
- [33] 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.
- [34] BERRETTA S, EVANS K E, GHITA O R. Predicting Processing Parameters in High Temperature Laser Sintering (HT-LS) from Powder Properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(10): 4778—4794.
- [35] 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.
- [36] GHITA O, 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.
- [37] CHEN B, BERRETTA S, DAVIES R, et al. Characterisation of Carbon Fibre (Cf)-Poly Ether Ketone (PEK) Composite Powders for Laser Sintering[J]. *Polymer Testing*, 2019(76): 65—72.
- [38] FISCHER S, PFISTER A, GALITZ V, et al. A High-performance Material for Aerospace Applications: Development of Carbon Fiber Filled PEKK for Laser Sintering: The 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium-An Additive Manufacturing Conference[C]. 2016.
- [39] Advanced Laser Materials. HT-23[EB/OL]. (2019-07-04) [2019-07-04]. <https://alm-llc.com/portfolio-items/ht-23/>.