

热塑性复合材料增材制造工艺与装备研究进展

谢 为*

(中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

摘要: 热塑性复合材料具有较高的韧性与损伤容限以及良好的抗冲击性能。采用增材制造技术成形热塑性复合材料可实现高性能复杂构件的无模具精确成形, 在航空航天等领域具有广阔的应用前景。本文介绍短切纤维增强与连续纤维增强热塑性复合材料增材制造技术的研究进展, 比较不同树脂/纤维材料的成形工艺与力学性能, 含有 10% 短切碳纤维的增材制造 PEEK 材料的拉伸强度达到 109 MPa, 模量为 7.4 GPa, 相比纯 PEEK 材料提升了 85%。对于连续碳纤维增强 ABS 复合材料, 当纤维含量为 10% 左右时, 拉伸强度达到 147 MPa, 模量为 4.185 GPa, 分别是纯 ABS 材料的 5 倍与 2 倍。根据不同的工艺与材料体系, 国内外开发的先进热塑性复合材料增材制造设备向大型化、集成化发展。最后, 从材料、设备、工艺、应用的角度对连续/短切纤维增强热塑性复材增材制造的发展趋势进行展望与建议。

关键词: 热塑性复合材料; 增材制造; 连续纤维; 短切纤维; 原位固结

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2022.000174

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2023)03-0001-11

Research progress of additive manufacturing process and equipment for thermoplastic composites

XIE Wei*

(AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Thermoplastic composites exhibit high toughness and damage tolerance, as well as good impact resistance. Additive manufacturing offers an effective way for making high-performance complex thermoplastic composite components without molds, which has a broad application prospect in aerospace and other fields. This article introduces the research progress of additive manufacturing process of short-cut fibers/continuous fibers reinforced thermoplastic composites. The processes and mechanical properties of different resins and fibers are compared. For the additive manufactured PEEK reinforced with 10%(volume fraction, the same below) of shortcut carbon fibers, the tensile strength and modulus can reach 109 MPa and 7.4 GPa, respectively, which is 85% higher than the pure PEEK. For the additive manufactured ABS reinforced with 10% continuous carbon fibers, the tensile strength and modulus can reach 147 MPa and 4.185 GPa, respectively, which is 5 times and 2 times of pure ABS. According to different processing routes and material systems, the equipment for fabricating advanced thermoplastic composites becomes larger and more integrated. Finally, from the material, equipment, process and application perspectives, the challenges and opportunities of thermoplastic composites by additive manufacture are identified.

Key words: thermoplastic composites; additive manufacturing; continuous fibers; short-cut fibers; in-situ consolidation

在航空结构设计领域, 复合材料以其特有的高比强度、高比刚度、轻质高效等特性, 与钛合金、铝合金、钢一起成为现代飞机设计的四大结构材料^[1]。近 40 年来, 在设计、材料和制造三方面的努力下,

先进复合材料结构成功研制并批量应用, 其应用比例成为现代飞机先进性的标志之一。开发针对复合材料的先进设计方法与制造工艺技术已成为新一代飞机研制的关键^[2-3]。

热塑性复合材料(fiber reinforced thermoplastics, FRTP)是以玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等材料作为增强体的各种热塑性树脂的总称,可分为连续纤维增强与短切纤维增强两类^[4]。典型的热塑性树脂基体包括尼龙(PA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚氨酯(TPU)等。热塑性复合材料具有许多优于热固性复合材料的综合性能^[5]。热塑性复合材料最突出的优点是较高的韧性与损伤容限,以及良好的抗冲击性能,有利于克服热固性树脂基复合材料层间韧性不足和冲击分层的缺点,可应用于服役环境较为苛刻、承载能力要求高、容易受到冲击载荷的部位^[6]。热塑性复合材料的耐水性也高于热固性复合材料,可在潮湿环境下使用。一些高性能热塑性复合材料(如纤维增强 PEI)的长期使用温度可达 250 ℃ 以上,具有良好的耐热性与抗蠕变性能^[7]。此外,热塑性预浸料对于存放环境与时间没有限制,在加工过程中不发生化学反应,结构件可以直接熔融焊接及修复,废料可以回收利用,因此具有降低结构件制造和维护成本的潜力^[8]。

作为一种新型的复合材料制造技术,增材制造技术具有制造成本低、一体化快速成形等特点,常应用于复杂结构的零件制造、验证件快速测试制备和复杂模具/工装制造等方向^[9]。目前热塑性生物医用高分子材料利用选区激光烧结(selective laser sintering, SLS)与熔融沉积成形(fused deposition modeling, FDM)技术定制的骨科、齿科材料已应用于临床治疗中^[10-13]。Stratasys 公司为复合材料模具应用开发了可溶解 ST-130 材料,Champion Motorsport 公司使用该材料打印出模具,用于赛车发动机涡轮增压复合材料进气管的成形。Plyform 公司使用该材料成形模具,用于制造直升机驾驶员操纵杆。传统的金属模具需要 4 h 对磨具进行加工,还需 4 h 对模具进行表面处理。而可溶解模具增材制造仅需 2.5 h,节约 80% 成本,同时制件的性能提升了 30%。西班牙 IDEC 公司同样使用 ST-130 制造了复合材料成型模具工装,用于成型复合材料机翼典型件。由于热塑性树脂的易加工特点,通过添加不同种类的功能化填料可以实现具有吸波、电磁屏蔽、阻燃、消音、导电等功能化零件的 3D 打印,一体化成型制备功能件^[14]。

此外,通过将高性能连续纤维引入热塑性树脂基体,将连续纤维增强复合材料与增材制造技术的优点相互融合,可以克服采用注射成型等方式制备的短切纤维增强热塑性复合材料力学性能

(<100 MPa)较低的问题^[15-17]。另一方面,传统的针对连续纤维增强热固性复合材料的制造技术(如热压罐、纤维缠绕、纤维铺放等)都是基于模具的成形工艺,对于不同的构件都需要开发昂贵的专用模具,生产成本高、周期长、工艺复杂;模具的存在也会在制造过程中引入很多工艺约束,难以实现复杂结构件一体化成形^[18-19]。纤维增强热塑性复合材料增材制造技术为航空航天领域高性能复杂结构的整体制造带来了革命性突破,推动了增材制造技术的应用向高性能、可修复、可回收材料的方向发展^[20]。本工作总结短切纤维增强和连续纤维增强热塑性复合材料增材制造技术研究进展,对复合材料增材制造技术的材料、设备、工艺和应用的发展趋势进行展望。

1 短切纤维增强热塑性复合材料增材制造

现有短切纤维增强热塑性复合材料增材制造方法主要包括选区激光烧结(SLS)与熔融沉积成形(FDM)。

1.1 选区激光烧结(SLS)

SLS 工艺采用激光按照一定的路径烧结粉末材料,逐层累加实现三维零件的制造^[21]。该工艺作为复合材料零件的制造方法时,通常采用短切纤维为增强相,将短切纤维与热塑性树脂粉末混合制备成复合材料粉末,再将复合材料粉末烧结成复合材料实体零件。德国 EOS 公司将碳纤维与 PA12 通过物理混合的方式制备成复合材料粉末 CarbonMide,作为 SLS 的原材料成功打印出复合材料零件并将其商业化^[22]。Wu 等^[23]通过硝酸(HNO₃)对短切碳纤维表面进行氧化改性,并与 PA12 粉末混合用于 SLS,制备含 30%(质量分数,下同)表面氧化碳纤维的烧结成型零件,其弯曲强度达 114 MPa,弯曲模量达 5.9 GPa,较纯 PA12 烧结件分别增加 124% 和 344%。Yan 等^[24]通过测试高温流变行为,建立零切黏度热物理模型以确定有效熔融区,研究了 CF/PEEK 复合材料 SLS 工艺中的烧结动力学,结果表明,当烧结成型零件的纤维含量为 10% 时,拉伸强度为(109±1) MPa,拉伸模量为(7.4±0.5) GPa,比纯 PEEK 的注塑样品提高 85%。

德国、美国等增材制造公司及我国华曙高科等分别研制了可用于 SLS 技术的热塑性树脂复合材料粉末,其牌号及性能如表 1 所示。

1.2 短切纤维熔融沉积成形(FDM)工艺

通常利用热塑性树脂颗粒与短纤维为原材料,

表 1 常用商业化 SLS 复合材料及其性能指标
Table 1 Commercialized SLS composites and their properties

Manufacturer	Material mark	Material composition		Tensile strength/MPa	Elasticity modulus/MPa	Breaking elongation/%
		Matrix	Reinforcement			
EOS	PA2000	PA12	—	48	1700	15
	PA3200GF	PA12	Glass bead	51	3200	9
	Carbonmide	PA12	Carbon fiber	73	6100	4.1
	Alumide	PA12	Aluminum	48	3800	4
	PEEK HP3	PAEK	—	90	4250	2.8
3D Systems	DuraForm ProX PA	PA12	—	47	1770	22
	DuraForm ProX GF	PA12	Glass bead	45	3720	2.8
	DuraForm ProX AF+	PA12	Aluminum	37	4340	3
	DuraForm ProX HST	PA12	Fiber	44	4123	4.3
Hexcel	Hex PEKK [®] EM	PEKK	—	75.2	4743	1.94
	Hex PEKK [®] 100	PEKK	Carbon fiber	111.3	6563	2.4
CRP technology	Windform [®] GF2.0	PA12	Glass bead	51	4304	4.6
	Windform [®] LX3.0	PA12	Glass fiber	60	6048	2.4
	Windform [®] XT2.0	PA12	Carbon fiber	84	8928	3.8
Farsoon	FS3300 PA	PA12	—	46	1602	36
	FS3400 GF	PA12	PA6	44	3500	4.5
	FS3400 CF	PA12	Carbon fiber	65-70	4700	3
	FS3250 MF	PA12	Mineral fibre	51	6130	5
	Ultrasint [®] X043	PA6	—	66	3700	2
	FS6140GF	PA6	PA6	77	6585	1.7
Silver	PA-2014NC	PA12	—	45	1500	25
	PA-2014GB	PA12	Glass bead	47	3700	8

混合均匀后挤出短纤维增强丝材,然后将丝材作为 FDM 工艺材料,按照一定的路径堆积成形为三维实体零件^[25-26]。美国 Stratasys 公司用于 FDM 增材制造技术的 PA12/CF 材料含有多达 35% 的碳纤维,拉伸强度为 76 MPa,拉伸模量为 7.5 GPa,抗弯强度为 142 MPa,可替代金属材料作为功能结构及次承力结构。Tekinalp 等^[27]将短碳纤维(0.2~0.4 mm)与 ABS 塑料复合而成的材料作为熔融沉积工艺(FDM)的原材料,制造出来的试件中短纤维分布具有高度的同向性(达 91.5%)。与传统的注塑复合材料相比,拉伸强度与拉伸模量分别提高了 115% 和 700%。美国 Local Motors 汽车公司在 2014 年增材制造了一辆汽车 Strati,该汽车由 40 个部件组成,其中,13%~20% 为碳纤维增强型复合材料,80%~87% 为 ABS 树脂。Zhong 等^[28]通过

将短切玻璃纤维加入 ABS 中,制备成短切玻纤增强 ABS 复合材料丝材,成功应用于熔融沉积工艺(FDM),所制备的复合材料试件拉伸强度明显高于纯 ABS 打印件,但由于短切碳纤维的取向作用以及作为异相成核剂诱导材料结晶可能会导致 FDM 制造的制品力学性能下降。Li 等^[29]将短切碳纤维加入 PEEK 中,发现在 FDM 3D 打印过程中碳纤维提高了 PEEK 的均匀成核过程,降低了层与层间的成核过程的结合强度,并改变了断裂模式。

2 连续纤维增强热塑性复合材料增材制造

短切纤维增强热塑性树脂复合材料增材制造工艺已较为成熟,但短切纤维对试件的力学性能提

升非常有限。为提高纤维增强热塑性树脂复合材料增材制造试件的力学性能,研究人员提出了连续纤维增强复合材料 FDM 工艺,目前对该工艺的研究仍处于起步阶段^[30]。连续纤维复合材料增材制造技术与传统的自动铺丝成形相比,柔性更高,对于典型的碳纤维/聚醚醚酮零件,研发周期可缩短至原来的 1/30,生产速度可提高 100 倍^[31]。连续纤维增材制造工艺可分为五种,分别为原位浸渍、丝束共挤出、拖丝挤出、原位合并和内联浸渍,目前市面上各厂商采用的连续纤维复合材料增材制造技术路径如表 2 所示。

若根据原材料的不同可以主要分为三种形式:

(1) impossible-objects[®] 独家技术 (CBAM), 在连续纤维织物基板上进行聚合物粉末烧结打印, 而非打印连续纤维。

(2) 连续纤维预浸丝增材制造工艺^[32-34]。首先制备纤维预浸丝, 再利用预浸丝进行增材制造, 典型代表为美国 Markforged 公司。Markforged 自 2014 年开始陆续推出 Mark 系列打印机, 采用两个独立喷头, 一个喷头进给热塑性树脂丝材, 另一个

进给连续纤维预浸丝材, 两个喷头配合工作分别铺放熔融树脂与纤维预浸束进行构件轮廓与内部填充结构的制造(图 1), 实现复合增材制造, 其表面为树脂, 内部为连续纤维增强复材, 兼顾了零件的精度与性能。所成形碳纤维增强尼龙复合材料的拉伸强度与拉伸模量分别达到 700 MPa 与 54 GPa。此外, 美国 Stratasys 公司也开发了相似技术, 采用预浸纤维丝材为原材料, 双头打印, 可实现短切/连续纤维增强的复合材料增材制造。打印装置设置在加热的舱室中, 温度可在 100~350 ℃ 调节, 成形精度 ± 0.1 mm, 最大成形速度 30 m/min, 成形平面校准精度 ± 50 μ m, 使用电压 110~240 V, 可成形高玻璃态的树脂基复合材料, 如 PEEK 等^[16]。

(3) 干丝原位浸渍增材制造工艺。与预浸丝打印最大的区别在于连续纤维直接采用纤维干丝, 打印过程中纤维与树脂同时送入同一个打印头内, 在加热作用下树脂融化与纤维复合, 之后复合材料挤出堆积成形三维零件。

俄罗斯 Anisoprint 公司推出的桌面级短切/连续纤维复合增材制造设备(A3、A4 幅面)采用碳纤

表 2 连续纤维复合材料增材制造技术路径

Table 2 Technical paths for continuous fiber reinforced composite additive manufacturing

Process type	Material mark	Movement method	Material composition	
			Matrix	Continuous fiber reinforcement
In-situ impregnation	Continuous composites	Mechanical arm	Almost all thermoplastic resins	Carbon fiber, glass fiber, Kevlar, metal wire, copper wire, optical fiber
Co-extrusion with towpreg	CEVD	Mechanical arm / G5 antry	PETG, PP, PPS, ABS, PC, PB, PEEK, etc	Carbon fiber, glass fiber
	Anisoprint	Axis of motion	PEEK, PEI etc	Carbon fiber, basalt fiber, etc
Towpreg extrusion	Markforged	Axis of motion	PA, PEI	Carbon fiber, glass fiber, Kevlar
	9T Labs	Axis of motion	PEEK, PEKK, PPS, PA12, Biobase PA	Carbon fiber, glass fiber, basalt fiber
	Mantis Composites	Axis of motion	PEEK, PEKK	Carbon fiber
	APS - Tech Solutions	Axis of motion	PLA, ABS, PA, PC, PEEK, PEI, metal (sintering), ceramic (sintering)	Carbon fiber, basalt fiber, metal wire
In-situ consolidation	AREVO	Robotic arm	PA	Carbon fiber
	Desktop Metal	Axis of motion	PEEK, PEKK, PA	Carbon fiber, glass fiber
	Electroimpact	Robot	PEEK, PEKK, PA12, ABS	Carbon fiber, glass fiber, boron fibre
CBAM technology	Impossible-objects	Axis of motion	PEEK, PA12	Carbon fiber fabric, glass fiber fabric
Inline impregnation	Moi	Axis of motion	VE	Glass fiber

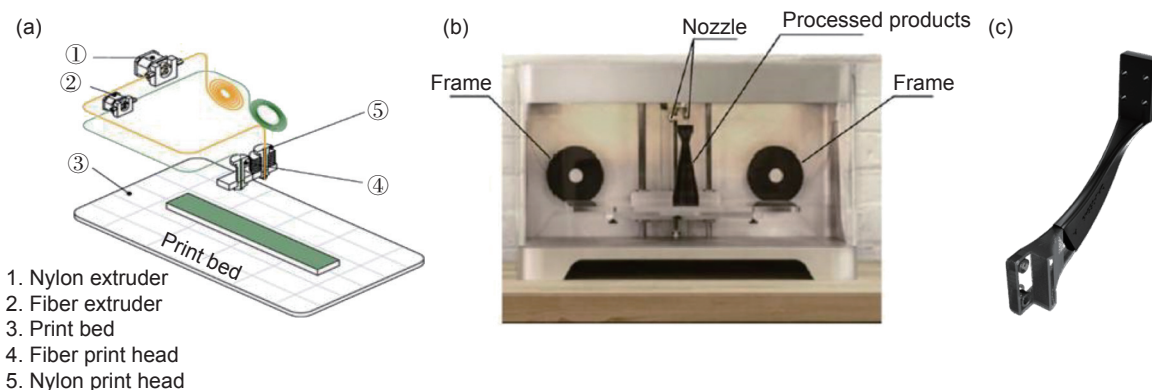


图1 基于预浸丝材的连续纤维增强热塑性复材增材制造 (a)成形原理;(b)MarkOne 成形设备;(c)成形样件

Fig. 1 AM of continuous-fiber-reinforced thermoplastic composites based on prepreg fibers (a)forming mechanism; (b)MarkOne printer; (c)sample component

维与树脂共挤技术(图2),制备了复杂点阵结构,纤维含量可达60%。然而,由于碳纤维干丝与树脂的预浸时间较短,界面结合率及成形零件的致密度有待提高。日本东京理科大学^[35]开发出原位浸渍工艺实现了连续碳纤维增强聚乳酸复合材料的打印(图3),打印之前,碳纤维需要先加热,使树脂能更容易在纤维与纤维之间渗透扩散。纤维与树脂

的混合比例可以根据打印需求进行调整,当纤维含量为6.6%时,拉伸强度与拉伸模量分别达到了200 MPa与20 GPa。

在国内,西安交通大学、南京航空航天大学、武汉理工大学等也相继开展了相关研究。西安交通大学是国内最早开始研究连续纤维增材制造技术的团队,于2014年率先提出了一种连续纤维原位

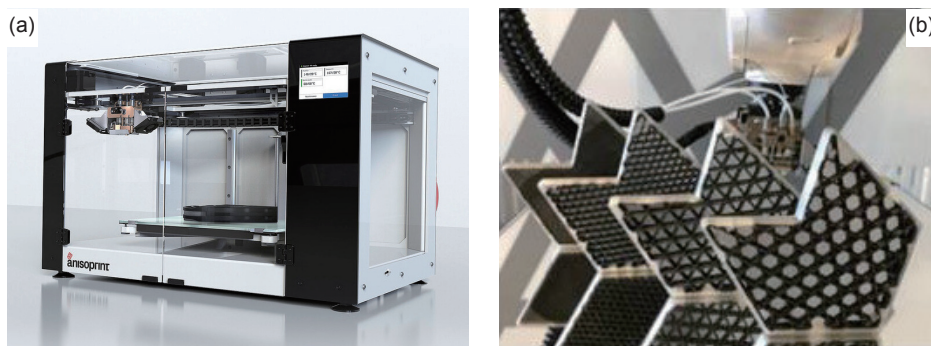


图2 基于共挤出的热塑性复材增材制造 (a)Anisoprint 公司桌面级样机;(b)点阵结构

Fig. 2 AM of continuous-fiber-reinforced thermoplastic composites based on co-extrusion (a)forming mechanism and printer of Anisoprint; (b)printed lattice structures

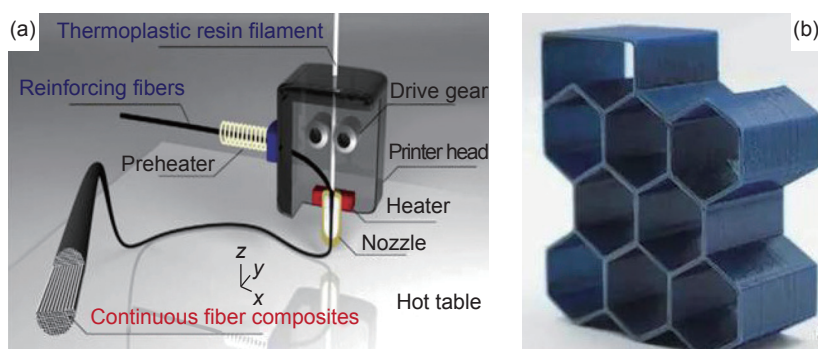


图3 连续纤维干丝原位浸渍增材制造 (a)工艺原理;(b)聚乳酸蜂窝样件

Fig. 3 AM of continuous-fiber-reinforced thermoplastic composites based on in-situ impregnation of fibers (a)forming mechanism; (b)PA honeycomb

浸渍增材制造工艺,成功实现了连续碳纤维增强 ABS 复合材料的打印。现已开发出连续纤维增强复合材料增材制造设备,并建立了增材制造复合材料体系(碳纤维、芳纶纤维增强聚乳酸、尼龙、聚酰亚胺等),满足航空航天应用需求^[36-39]。在连续碳纤维增强 ABS 复合材料中,当纤维含量为 10% 左右时,拉伸强度与拉伸模量分别达到了 147 MPa 与 4.185 GPa,是纯 ABS 试样的 5 倍与 2 倍左右^[40]。如图 4 所示,在连续碳纤维增强 PEEK 复合材料中,该工艺在第 1 阶段的预处理中,碳纤维只与少量 PEEK 复合形成碳纤维预浸丝,纤维含量等工艺参数调节主要通过控制第 2 阶段的 PEEK 进给来实时调控。CF/PEEK 复合材料存在着两种弱结合界面。第 1 层弱界面是由于碳纤维表面包裹的树脂难以与热塑性 PEEK 有效结合而形成微观弱界面

面;第 2 层界面是由于挤出成型过程中已成型层在层间结合点温度(约 110 °C)远低于玻璃化转变温度而造成层间的弱结合界面。而这两种弱结合界面使得 CF/PEEK 复合材料样件在弯曲载荷作用下容易发生层间剥离失效,无法做到高强度结合,需要进一步优化^[41]。

在碳纤维增强复合材料增材成形过程中,树脂基体通常是以熔融态的形式与碳纤维表面浸润,形成界面的质量决定了纤维对树脂的增强效果,而成形工艺影响了纤维/树脂、线间、层间三类界面处孔隙缺陷的产生过程^[42-43]。因此,针对三类界面在增材制造过程中的形成机理开展研究,并进行制造工艺的反馈优化,对于改善界面质量,提升增材制造复合材料的宏观力学性能有着极其重要的理论与实际意义^[44]。

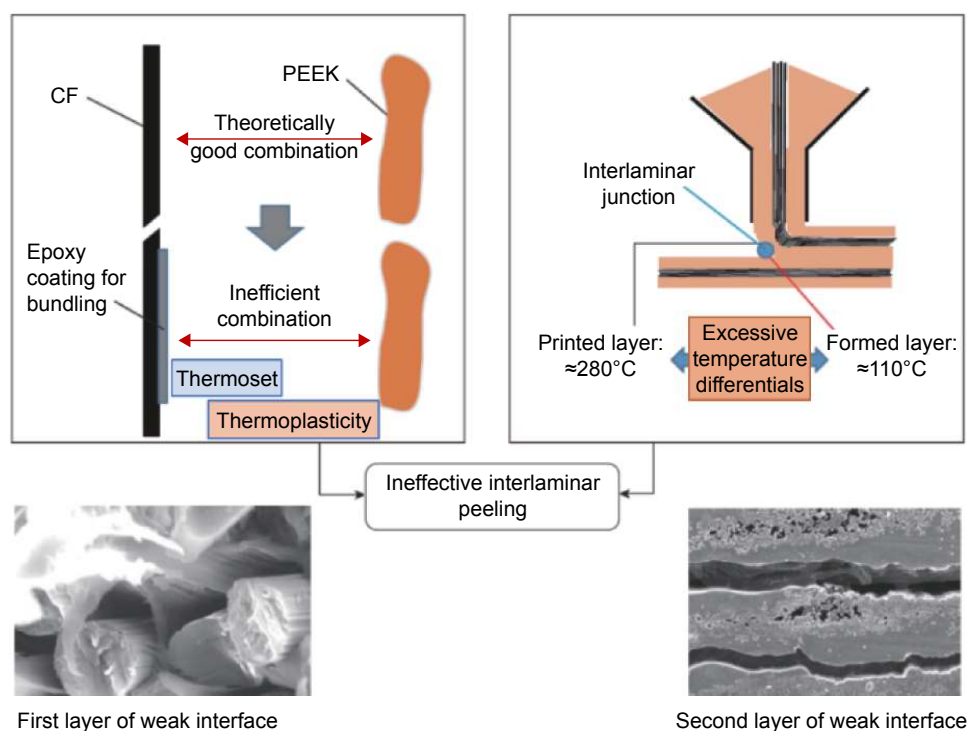


图 4 连续纤维干丝原位浸渍增材制造工艺及材料缺陷分析

Fig. 4 Defect analysis of AM samples by in-situ impregnation process

3 热塑性复合材料增材制造装备研制进展

国内外热塑性复合材料增材制造装备正在快速发展,从 Stratasys 公司首次发明并注册 FDM 熔融沉积成形作为商标,到 Continuous Composites 首次发明连续纤维 3D 打印,热塑性复合材料增材制造装备在短短不到 10 年间已经从桌面级发展到工

业级大批量制造,并持续向着大型化、自动化发展。目前国内外市售的典型热塑性复合材料增材制造装备如表 3 所示。

美国 MarkForged 公司推出了复合材料增材制造系列设备 Markone、Marktwo、X7 及 X20,能够使用碳纤维和其他复合材料直接制造出短切/连续纤维复合增强树脂零件。设备的 2 个打印头分别使用尼龙,以及碳纤维、玻璃纤维等高强度纤维材料,

表3 典型热塑性复合材料增材制造装备

Table 3 Typical industrial grade thermoplastic composite 3D printer

Producer	Model of additive equipment	Process technology	Maximum molding size/mm	Maximum operating temperature/°C	Applicable material
Germany EOS	EOS P500	SLS	500×330×400	300	PA, PEEK, TPU powder, etc (short fiber reinforced)
United States 3D Systems	sPro 230	SLS	550×550×750	—	PA, TPU, PS powder (short fiber reinforced)
	Atlas-HS	FDM+ milling combining additive and subtractive	1067×1067×1118	80	CF-PEI, GF-PEKK, GF-PC Particles or filaments
China Farsoon	Flight HT1001P	SLS	1000×500×450	220	PA, TPU, PP, PPS powder, etc (short fiber reinforced)
Israel Stratasys	FORTUS 900mc	FDM	914×610×914	—	ABS, PC, PA, PEI filaments (short fiber reinforced); ST-130 (Dissolvable support material) filaments
China Intamsys	PRO 610HT	FDM	610×508×508	300	PEEK, PEKK, PEI, PPSU, etc (short fiber reinforced)
United States 3DGence	INDUSTRY F421	FDM	380×380×420	180	PEI, PEEK, PC, PA (short fiber reinforced)
China Raise3D	RMF500	FDM	500×500×500	—	PA, etc
China Iemai	AST-JET-1500	FGF	1500×1500×1500	120	PLA, ABS, TPU, PETG, ASA, PA, PC, PP (short fiber reinforced)
China 3Dpro	P350 Pro	FDM	350×250×270	300	PEEK, PEEK-CF, PEKK, PPSU, PEI, PA, PA-CF, PC, ABS
Canada AON3D	AON M2+	FDM	450×450×565	135	PEEK, PEI, etc
Holland HAGE	HAGE 175C	FDM	1200×1200×1200	80	PLA, PP, PEEK, PSU, PPSU, etc metals, ceramics
United States Continuous Composites	CF3D	FDM/in-situ impregnation	Free scale	—	Almost all resins/fibers
United States Markforged	FX20	FDM/towpreg extrusion	525×400×400	200	PA, PEI, carbon, glass, Kevlar continuous fiber
Luxembourg Anisoprint	IS PROM500	FDM/ co-extrusion with towpreg	600×420×300	160	PEEK, PEI, etc, carbon, basalt continuous fiber
United States Desktop metal	Fiber	FDM/in-situ consolidation	305×245×270	149	PA, PEEK, carbon, glass fiber
Impossible-objects	CBAM-2	CBAM	305×305×102	—	PA, PEEK, carbon, glass continuous fiber
United States AREVO	AQUA	Towpreg extrusion	1000×1000×830	—	PA/ carbon continuous fiber

打印层厚 50~125 μm , 平面度在 80 μm 内, 碳纤维尼龙打印制件抗拉强度 700 MPa, 弯曲强度 50 GPa, 表面粗糙度 R_a 小于 3.2 μm , 成形效率最高 300 g/h。

俄罗斯 Anisoprint 公司 2021 年推出工业级短切/连续纤维复合增材制造设备, 有效成形体积 600 mm×420 mm×300 mm。设备改进了共挤技术,

配置有高温恒温舱, 成形致密度大幅提高。先沉积短切纤维, 然后将连续纤维直接挤压并辊轧在短切纤维坯料上, 可实现 PEEK+短切/连续纤维复合的增材制造, 纤维含量可达 60% 以上, 打印速度不小于 60 cm^3/h , 可打印座椅支架等各类复杂结构(图 5)。



图 5 Anisoprint 公司短切/连续纤维复合增材制造工业级设备与零件

Fig. 5 Anisoprint company's short-cut/continuous fiber reinforced composite equipment and products

美国橡树岭国家实验室联合 Cincinnati Incorporated 公司开发出的大面积增材制造系统(BAAM)采用五轴机床式结构, 实现了各类大型短切纤维增强热塑性复合材料零件的制造, 最大尺寸达到 6 m×2.5 m×1.8 m。此外, 美国 Thermwood 公司开发的大尺寸增材制造系统(LSAM)采用双头结构, 材料挤出速率为 226 kg/h, 制造了 30 m×3 m×1.5 m 的直升机桨叶成型模具, 材料为含有 25% 短碳纤维的聚砜 PSU 塑料。Thermwood 公司还与 Applied Composite Engineering 公司、Techmer PM 公司、普渡大学共同研制了聚砜 PSU 塑料增材制造模具, 用于契努克直升机复合材料滴油盘的热压罐成形。

荷兰 CEAD 公司的增材制造系统采用打印头行走 X/Y 向运动, 底版 Z 向运动的模式, 可成形短纤维和连续纤维增强复合材料, 打印制件的尺寸可达到 4 m×2 m×1.5 m, 材料挤出速率为 15 kg/h。针对复合材料高温制造的需求, CEAD 设计了四个加热区的高温系统, 最高可达 400 $^{\circ}\text{C}$, 这使得挤出各种纤维增强的热塑性材料成为可能, 如 PEEK, 以及 Arnite 50% 玻璃纤维增强 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)和碳填充 PESU(聚醚砜)。

美国 ArevoLabs 公司致力于工业级的碳纤维增材制造设备开发, 用于增材制造的新型碳纤维和碳纳米管(CNT)增强型高性能材料, 并借助独有的制造技术和软件算法生产产品级的零部件。ArevoLabs 的核心工艺采用激光束熔化新一层的聚

合物细丝和上一层沉积打印的材料, 形成液-液界面。同时, 使用一个滚轴施加压力, 将层与层之间的孔隙率降低至 1% 以下, 达到消除分层横截面的目的。ArevoLabs 公司在 2015 年推出了首款机械臂增材制造平台(RAM)。该平台基于 ABB-Robotics 公司的商用 6 轴机器人及 FDM 增材制造系统, 末端执行器包括一个用于处理高性能碳纤维增强热塑性塑料的热管理加工头, 可制造出高性能的复杂构件, 成形体积范围 1000~8000 mm^3 。

美国 MasterPrint 公司连续纤维增材制造系统集合了工业机器人及末端执行器、原位检测、智能监测与机器学习等技术, 可快速输送、沉积连续纤维增强体以及基体树脂并原位浸渍、固化(图 6)。与传统的自动铺丝成形以及熔融沉积成形等工艺相比, 自动化程度和柔性更高, 对于典型的碳纤维/PEEK 零件, 研发周期可缩短至原来的 1/30, 生产速度可提高 100 倍。连续纤维增材制造设备可以由多机器人组成柔性单元, 机器人上还可添加多个增材制造末端执行器, 打印头可支持碳纤维、凯夫拉、玻璃纤维甚至光纤和金属丝等材料。该技术既可以用于大批量生产复合材料零件, 也可以进行复杂零件的研制。

美国 Electroimpact 公司开发了“可升级的复合材料机器人增材制造(scalable composite robotic additive manufacturing, SCRAM)”的技术, 整合了熔融长丝制造(FFF)增材制造与热塑性自动纤维铺放(AFP)系统。该系统由机器人、旋转平台和温控

室组成。末端执行器携带多个材料系统来打印可溶性的支撑材料(工装)、连续的纤维带材和短切纤维材料。每一次打印,都是从机器人将支撑材料沉积到构建平台上开始的。随后,机器人自动切换,以打印连续纤维增强复合材料和短切纤维增强复

合材料,从而生产出部件。这种连续纤维采用原位固结的方式沉积,其中,带材被激光焊接到基板上并在此过程中被压实。如此获得的连续纤维增强复合材料部件,可以达到非热压罐工艺所能实现的孔隙率水平。

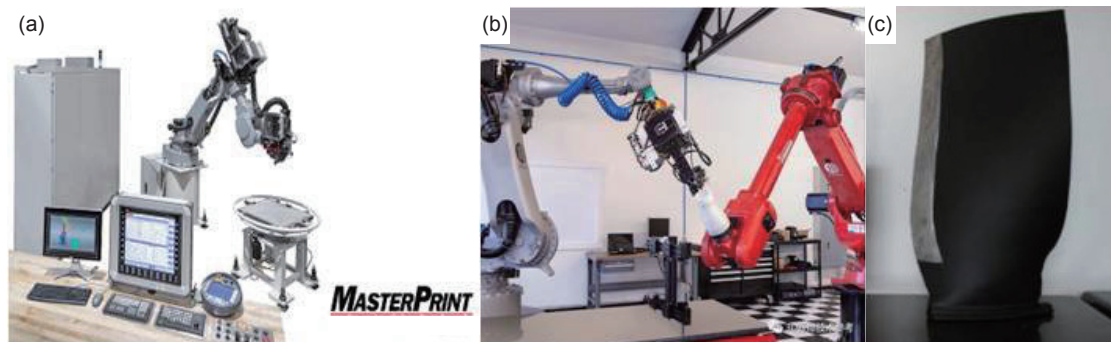


图6 MasterPrint公司的热塑性复材增材制造 (a)设备;(b)改进后的设备;(c)复材叶片样件
Fig. 6 AM of thermoplastic composite by MasterPrint (a)equipment;(b)improved equipment;(c)composite blade sample

4 发展趋势与展望

当前,美欧增材制造技术开发商与机器人制造商已共同开发了一系列先进的连续纤维增材制造设备与制造工艺。未来材料体系将从普通工程塑料拓展到PEEK、PPS等高性能特种工程塑料,并以大纤度纤维进一步提高材料的综合性能;连续纤维增材制造设备也将向大型化、集成化发展,进一步降低制造成本,实现产业化,满足航空航天等领域不断增长的需求。

在短切纤维增强热塑性复材的增材制造方面,短切纤维的加入可以减小半晶聚合物的结晶速率,有利于防止加工过程中发生翘曲变形,其打印工艺简单、可靠性高、成形速度快。此外,短切纤维增强热塑性复材具有良好的回收性能,增材制造零件可以再进行焊接、修复或与减材结合获得更复杂的结构,也可用于太空制造以节约成本。未来,短切纤维增强热塑性复合材料的增材制造在验证件快速制备、柔性库存供应、紧急修复制造等方面有较大应用前景。

面对国外技术飞速发展的势头,我国应加强情报跟踪研判,联合原材料、机器人、末端执行器、增材制造软件、传感器、机器学习、数控系统优势企业。在当今国际环境下,碳纤维及其相关复合材料与高端制造装备受到国外的技术封锁。开发若干系列自主可控的热塑性复合材料增材制造技术工艺和装备,支撑我国制造业提高生产效率和质量,

是迎接未来航空复合材料结构设计制造面临的高速、低成本竞争,满足未来以无人机为代表的航空装备低成本大批量制造的迫切需求。

参考文献:

- [1] ZHANG T. Application of high performance thermoplastic composites in structural structures of large passenger aircrafts[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2013, 15: 32-35.
- [2] 程普强. 先进复合材料飞机结构设计与应用[M]. 北京: 航空工业出版社, 2019.
CHENG P Q. Advanced composite aircraft structure design and application[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2019.
- [3] (澳)阿兰·贝克, 斯图尔特·达特恩, 唐纳德·凯利. 飞机结构复合材料技术[M]. 第2版. 北京: 航空工业出版社, 2015.
BAKER A, DUTTON S, KELLY D. Composite technology for aircraft structures[M]. 2nd ed. Beijing: Aviation Industry Press, 2015.
- [4] 刘彬, 安卫龙, 倪楠楠. 国外热塑性复合材料工程应用现状[J]. 航空制造技术, 2021, 64(22): 80-90.
LIU B, AN W L, NI N N. Application status of thermoplastic composite materials in foreign engineering[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(22): 80-90.
- [5] OTHMAN R, ISMAIL I, AB M A, et al. Application of carbon fiber reinforced plastics in automotive industry: a review[J]. Journal of Mechanical Manufacturing, 2019,

- 1; 144-154.
- [6] 包建文. 耐高温树脂基复合材料及其应用 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2018.
- BAO J W. High temperature resistant resin matrix composites and their applications[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2018.
- [7] ZHANG Y Y, SUN Z, LI Y Q, et al. Tensile creep behavior of short-carbon-fiber reinforced polyetherimide composites[J]. *Composites Part B*, 2021, 212: 108717.
- [8] 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: 249-259.
- [9] LIGON S C, LISKA R, STAMPFL J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [10] VAEZI M, YANG S F, Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 10(3): 123-135.
- [11] YAN Y, MAO Y, LI B, et al. Machinability of the thermoplastic polymers: PEEK, PI, and PMMA[J]. *Polymers(Basel)*, 2020, 13(1): 69.
- [12] 刘宸希, 康红军, 吴金珠, 等. 3D 打印技术及其在医疗领域的应用 [J]. *材料工程*, 2021, 49(6): 66-76.
- LIU C X, KANG H J, WU J Z, et al. 3D printing and its application in the field of medicine[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(6): 66-76.
- [13] 许婧, 邢悦, 郝思嘉, 等. 石墨烯/聚合物基复合材料 3D 打印成型研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(7): 1-11.
- XU J, XING Y, HAO S J, et al. Research progress in graphene/polymer composites processing using 3D printing technology[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(7): 1-11.
- [14] 吴赛, 张有为, 陈猛, 等. 3D 打印微波吸收材料研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2021, 41(6): 13-22.
- WU S, ZHANG Y W, CHEN M, et al. Progress of 3D printed microwave absorbers[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(6): 13-22.
- [15] NEKODA V D W, HALIL T, POURIA K, et al. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: state of the art and perspective[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 31: 100962.
- [16] LIU G, XIONG Y, ZHOU L M, Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: design opportunities and novel applications[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100907.
- [17] 林野, 钟轶, 姬玲. 3D 打印快速成型技术在线缆连接器注射成型中的应用 [J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(4): 52-57.
- LIN Y, ZHONG Y, JI L. Application of 3D-printing rapid prototyping technology in injection molding of cable connectors[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(4): 52-57.
- [18] DAVID A S, JOHN L S. On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material[J]. *Composites*, 1998 (29): 45-752.
- [19] 沈尔明, 王志宏, 滕佰秋, 等. 连续纤维增强复合材料在民用航空发动机上的应用 [J]. *航空发动机*, 2013, 39(2): 90-94.
- SHEN E M, WANG Z H, TENG B Q, et al. Application of continuous fiber reinforced composites in civil aeroengines [J]. *Aeroengine*, 2013, 39(2): 90-94.
- [20] 方鲲, 向正桐, 张骞, 等. 3D 打印碳纤维增强塑料及复合材料的增材制造与应用 [J]. *新材料产业*, 2017(1): 31-37.
- FANG K, XIANG Z T, ZHANG J, et al. Additive manufacturing and application of 3D printing carbon fiber reinforced plastics and composites[J]. *New Material Industry*, 2017(1): 31-37.
- [21] 李志超, 甘鑫鹏, 费国霞, 等. 选择性激光烧结 3D 打印聚合物及其复合材料的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(10): 170-174.
- LI Z C, GAN X P, FEI G X, et al. Progress on selective laser sintering of polymers and polymer composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(10): 170-174.
- [22] 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.
- [23] WU J, CHEN H, WU Q, et al. Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder[J]. *Materials & Design*, 2017, 116: 253-260.
- [24] YAN M X, TIAN X Y, PENG G, 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] 李新, 孙良双, 杨亮, 等. FDM 3D 打印高分子材料改性及应用进展 [J]. *胶体与聚合物*, 2017, 35(3): 139-141.
- LI X, SUN L S, YANG L, et al. FDM 3D printing polymer modification progress and application[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2017, 35(3): 139-141.
- [26] 魏欣, 刘洋子健, 张成彬. 熔融沉积成型用高分子材料的研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2016, 14(6): 26-30.
- WEI Xin, LIU Y Z J, ZHANG C B. Research progress of polymeric materials for fused deposition modeling[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2016,

- 14(6): 26-30.
- [27] TEKINALP H L, KUNC V, VELEZ-GARCIA G M, et al. Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 105: 144-150.
- [28] ZHONG W, LI F, ZHANG Z, et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2001, 301(2): 125-130.
- [29] LI Q, ZHAO W, LI Y, Flexural properties and fracture behavior of CF/PEEK in orthogonal building orientation by FDM: microstructure and mechanism[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(4): 656
- [30] 陈向明, 姚辽军, 果立成, 等. 3D 打印连续纤维增强复合材料研究现状综述 [J]. *航空学报*, 2021, 42(10): 174-198.
- CHEN X M, YAO L J, GUO L C, et al. 3D printed continuous fiber reinforced composites: State of the art and perspectives[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2021, 42(10): 174-198.
- [31] 肇研, 孙铭辰, 张思益, 等. 连续碳纤维增强高性能热塑性复合材料的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4274-4285.
- ZHAO Y, SUN M C, ZHANG S Y, et al. Advance in continuous carbon fiber reinforced high performance thermoplastic composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4274-4285.
- [32] KARSILI N G, AYTAC A, Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites Part B*, 2013, 51: 270-275.
- [33] CHRIST S, SCHNABEL M, VORNDRAN E, et al. Fiber reinforcement during 3D printing[J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 165-168.
- [34] 阚海涛, 周海峰. 纤维增强树脂基复合材料的熔融沉积 3D 打印研究进展 [J]. *安徽科技*, 2017, 4: 37-39.
- KAN H T, ZHOU H F. Research progress in 3D printing of fiber reinforced resin matrix composites by melting deposition[J]. *Anhui Science and Technology*, 2017, 4: 37-39.
- [35] MATSUZAKI R, UEDA M, NAMIKI M et al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation[J]. 2016, 6: 23058.
- [36] TIAN X Y, LIU T F, YANG C C, et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. *Composites Part A*, 2016, 88: 198-205.
- [37] LIU T F, TIAN X Y, ZHANG M Y, et al. Interfacial performance and fracture patterns of 3D printed continuous carbon fiber with sizing reinforced PA6 composites[J]. *Composites Part A*, 2018, 114: 368-376.
- [38] LUO M, TIAN X Y, SHANG J F, et al. Bi-scale interfacial bond behaviors of CCF/PEEK composites by plasma-laser cooperatively assisted 3D printing process[J]. *Composites Part A*, 2020, 131: 105812.
- [39] BERRETTA S, DAVIES R, SHYNG Y T, et al. Fused deposition modelling of high temperature polymers: exploring CNT PEEK composites[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 251-262.
- [40] YANG C, TIAN X, LIU T, et al. 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: mechanism and performance[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23: 209-215.
- [41] 罗盟, 田小永, 尚俊凡, 等. 高性能纤维增强聚醚醚酮复合材料挤出成型增材制造现状与挑战 [J]. *航空制造技术*, 2020, 63(15): 39-47.
- LUO M, TIAN X Y, SHANG J F, et al. Status and challenge of materials extrusion additive manufacturing for high performance fiber reinforced polyether ketone composite[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(15): 39-47.
- [42] LEESER D, LEACH D C, Compressive properties of thermoplastic matrix composites[C]//34th Int SAMPE Sym. [S.l.]: [s.n.], 1989: 1464-1473.
- [43] LEE R J, Compression strength of aligned carbon fiber-reinforced thermoplastic laminates[J]. *Composites*, 1987, 18: 1-12.
- [44] LUO M, TIAN X T, SHANG J F, et al. Impregnation and interlayer bonding behaviors of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites[J]. *Composites Part A*, 2019, 121: 130-138.

收稿日期: 2022-10-26; 修订日期: 2022-12-06

通讯作者: 谢为(1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事复合材料研究, E-mail: xw6252017@163.com

(责任编辑: 徐永祥)