

MŰANYAGOK FELDOLGOZÁSA, ADDITÍV TECHNOLÓGIÁK

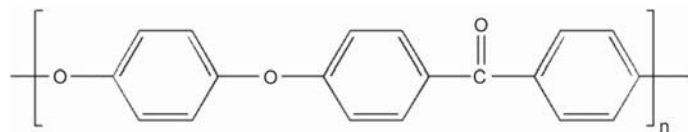
Poliéter-éter-ke-ton (PEEK) 3D nyomtatása

A nagy teljesítményű műszaki műanyagok nyomtatása, mint amilyen a PEEK, nagy odafigyelést igényelnek rendkívül magas olvadáspontjuk és üvegesedési hőmérsékletük miatt, mert a hűlési és újrakristályosítási viszonyok változása igen nagy eltéréseket okoz a nyomtatott tárgyak modulusában, szilárdságában és ütészállóságában.

Tárgyszavak: PEEK, 3D nyomtatás, feldolgozási paraméterek, mechanikai tulajdonságok, hőkezelés

A műanyagok 3D nyomtatása olyan könnyebben kezelhető hőre lágyuló műanyagokkal indult, mint az ABS, PLA vagy a PP, de manapság a korszerű, magas hőmérsékleten működtethető 3D FFF (Fused Filament Fabrication) berendezések lehetővé teszik olyan különleges műszaki műanyagok feldolgozását is, mint a PEEK (poliéter-éter-ke-ton). Felmerült annak lehetősége, hogy PEEK-ből 3D nyomtatással úrhajózásban használható alkatrészeket készítsenek (akár fémek helyettesítésére is), de ezt hátráltatja az a tény, hogy a PEEK nem csak magas hőmérsékleten olvadó nagy teljesítményű műanyag, hanem részben kristályos szerkezetű is, ami érzékenyvé teszi a feldolgozási körülmények kisebb változására is – ez magyarázza, hogy miért van olyan nagy szórás a 3D nyomtatott PEEK minták irodalomban közölt mechanikai jellemzőiben. Ez az érzékenység viszont az úrhajózási alkalmazásokban, ahol a minőségbiztosítás alapvető fontosságú, túl nagy kockázatot jelent. A PEEK szerkezetét az 1. ábra mutatja. A lineáris aromás szerkezetnek köszönhetően ez az anyag rendkívül jó hőállóságot és mechanikai tulajdonságokat mutat (lásd az 1. táblázatot).

A PEEK 3D nyomtatásakor jelentkezik egy olyan probléma, ami általános az FFF feldolgozásban: a hőmérsékleti gradiensek miatt befagyott feszültségek maradnak a nyomtatott termékben, ami vetemedést, vagy rétegelválást okozhat. A magas olvadáspontú, részben kristályos és nagy modulusú PEEK esetében



1. ábra. A PEEK kémiai szerkezete.

1. táblázat.

A PEEK jellemző fizikai tulajdonságai.

Anyagi jellemző	Tipikus érték
Sűrűség	1,3 g/cm ³
Olvadási hőmérséklet, T_m	343 °C
Üvegesedési hőmérséklet, T_g	143 °C
Hőtágulási együttható T_g alatt	55 ppm/K
Hőtágulási együttható T_g fölött	140 ppm/K
Terhelés alatti behajlási hőmérséklet	152 °C
Hővezető képesség	0,32 W/m.K
Young modulus	4 GPa
Szakítószilárdság	100 MPa
Szakadási nyúlás	45%
Hajlítómodulus	3,9 GPa
Hajlítószilárdság	162 MPa
Kompressziós modulus	3,2 GPa
Nyomószilárdság	125 MPa
Shore D keménység	84,5
Vízfelvétel	0,45%
Éghetőség (UL)	V-0

ezek a problémák fokozottan jelentkeznek – még annál is jobban, mint ami a fröccsöntésnél megszokott. A fröccsöntött PEEK törési felülete durva, ami szívós törésre utal, míg a 3D nyomtatott PEEK törési felülete sima, ami a rideg törésre jellemző. A fröccsöntés során alkalmazott nagy nyomás eltünteti a belső hibákat és nagyobb szívósságot eredményez. A megfigyelt jelenségek értelmezéséhez tisztában kell lenni nemcsak a reológiai, hanem a kristályosodási jellemzőkkel is. Az irodalomban megjelenő húzómodulus és húzószilárdság adatok rendkívül széles tartományban szórnak (a modulus adatok 0,25 és 4,24 GPa között, a szilárdság adatok 10 MPa alatti értékektől egészen 100 MPa-ig). Ezek között vannak fröccsöntött és nyomtatott mintákra vonatkozó adatok is. A nyomtatott minták esetében különböző nyomtatási orientációra, fúvóka-hőmérsékletre, nyomtatólemez-hőmérsékletre, nyomtatási sebességre stb. vonatkozó adatok vannak. A hajlítómodulus és hajlítószilárdság adatokban is nagy eltérés mutatkozik a fröccsöntött és a nyomtatott PEEK minták között. A nyomószilárdság esetében azonban érdekes módon esetenként a nyomtatott mintákra adódik nagyobb érték. Az irodalomban a PEEK-re közölt nyomtatási paraméterek is széles tartományban változnak: a fúvóka hőmérséklet 340 és 520 °C között, a nyomtató lemez hőmérséklete 100 és 300 °C között. A fúvókaármérő általában 0,4 mm körül van. Természetesen a különböző közleményekben használt nyomtatók típusa sem egyezik meg. A feldolgozási körülményeket az adott nyomtatóhoz, a nyomtatott termék geometriájához, térfogatához kell hozzáigazítani. Néhány nyomtató-gyártó cég által a PEEK feldolgozására ajánlott feldolgozási paramétereket mutat a 2. táblázat.

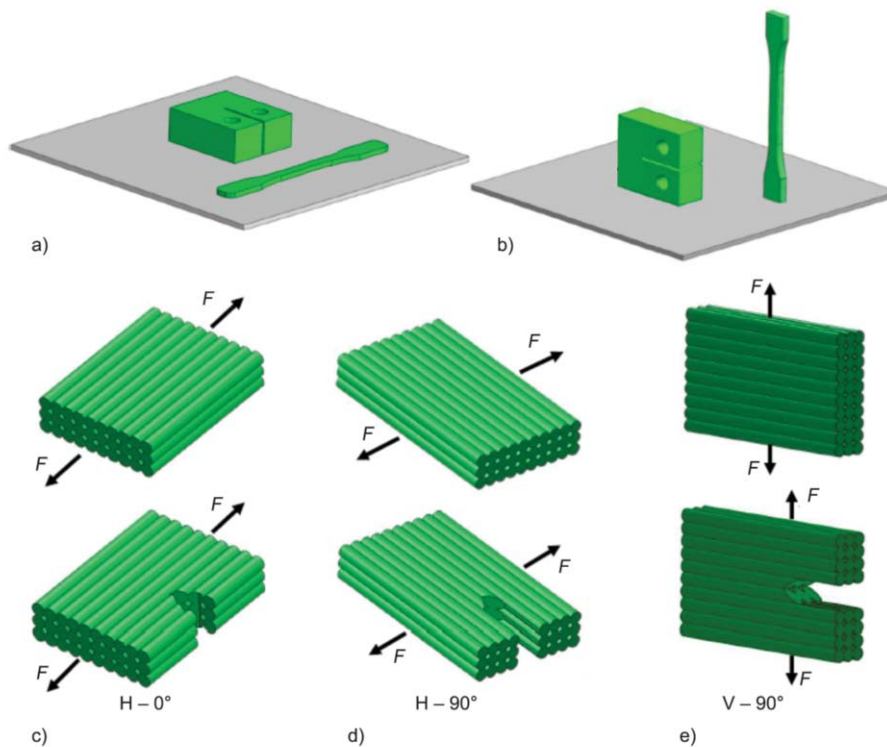
2. táblázat.

Néhány cég által a PEEK 3D nyomtatására ajánlott feldolgozási paraméterek.

Nyomtató	Fúvóka hőmérséklet [°C]	Nyomtató lemez hőmérséklete [°C]	Nyomatási sebesség [mm/s]	Kamra-hőmérséklet [°C]	Nyomtató lemez előkészítése
ThermaX™	375–410	130–145	10–50 0,2 mm vastagság	70–140	Ultem™ szalag
3D4MAKERS	360–400	120	15–30	70–150	PEI lap
Polyfluor	335–390	120	–	–	–
KetaSpire®	390–420	>200	–	–	–
LUVOCOM	370–420	>120	–	–	–

Összefüggés a nyomtatási paraméterek, szerkezet és a fizikai jellemzők között

A legalapvetőbb vizsgálat a nyomtatási orientáció hatásának vizsgálata. A 2. ábrán láthatók a horizontálisan (H) és vertikálisan (V) nyomtatott minták 0°-os (H – 0°) és 90°-os (H – 90° és V – 90°) valamint a próbatestek és a terhelés módja. A 3. táblázatban a 2. ábrához tartozó próbatestekhez és néhány további rétegrendhez tartozó fizikai paraméterek láthatók. Hasonlóan az unidirekcionálisan erősített szálerősítésű laminált kompozitokhoz a legjobb eredmények a H – 0°, a legrosszabbak a V – 90° irányokban mérhetők. Ha horizontális irányban történik a nyomtatás és az igénybevétel párhuzamos a nyomtatott zsinórok irányával, a minta szívós törést szenved és szilárdság közel áll a tömbanyag tulajdonságaihoz. Ha az igénybevétel a határfelületekre merőleges, rideg törést tapasztalunk, mert itt a határfelület szilárdsága a meghatározó. A határfelületek, mint gyenge helyek, különösen fontossá válnak nagy termékek nyomtatásakor. Tomográfias röntgenfelvételek szerint a horizontálisan és vertikálisan nyomtatott próbatestek esetében a pórusok térfogattörtje közel azonos (7 tf% körüli), de az utóbbi esetben a pórusok mérete jóval nagyobb. A helyzetet tovább ronthatja, hogy bonyolultabb alakú termékek esetében



2. ábra. Horizontálisan (a) és vertikálisan (b) nyomtatott próbatetek. (c) Horizontálisan, x - y irányban nyomtatott próbatetek, a nyomtatott zsinórok 0° -os szöget zárnak be a terheléssel (H – 0°). (d) Horizontálisan, x - y irányban nyomtatott próbatetek, a nyomtatott zsinórok 90° -os szöget zárnak be a terheléssel (H – 90°). (e) Vertikálisan, z irányban nyomtatott próbatetek, a nyomtatott zsinórok 90° -os szöget zárnak be a terheléssel (V – 90°).

3. táblázat.

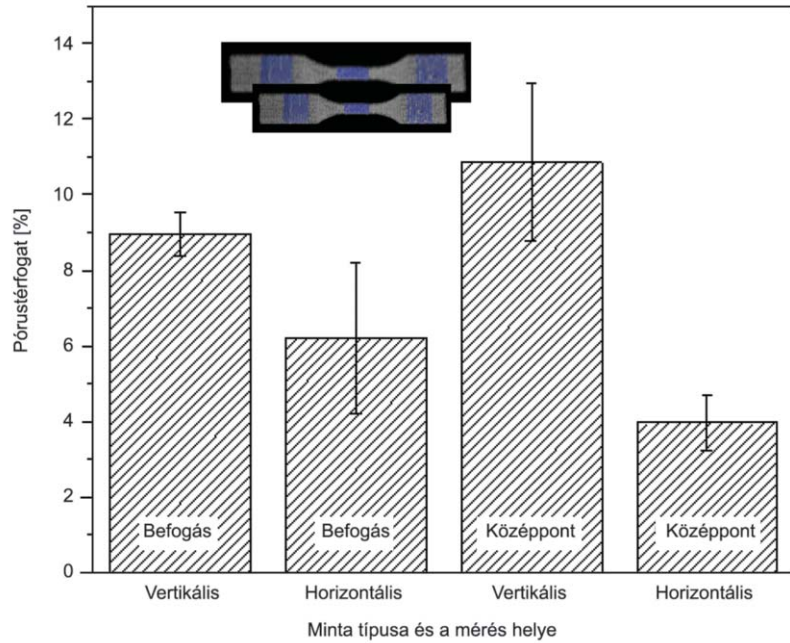
A raszter réteg orientációjának hatása a nyomtatott PEEK minták mechanikai jellemzőire.

Nyomatási orientáció/raszter szög	Young modulus [GPa]	Szakítószilárdság [MPa]	Hajlítószilárdság [MPa]
Horizontális/ 0° ^a	3,80	82,58	142,0
Horizontális/ 90° ^a	3,54	72,88	124,3
Vertikális/ 90° ^a	4,03	9,99	16,40
Horizontális/ $+45^\circ/-45^\circ$ ^b	3,98	98,9	–
Vertikális/ $+45^\circ/-45^\circ$ ^b	1,6	19,6	–
Horizontális/ 0° ^c	2,83	73,19	114,16
Horizontális/ 90° ^c	2,69	53,91	78,63
Horizontális/ $0^\circ/90^\circ$ ^c	2,73	67,75	95,22
Horizontális/ 0° ^d	3,29	89,4	–
Horizontális/ $+45^\circ/-45^\circ$ ^d	3,03	81,7	–
Horizontális/ $0^\circ/90^\circ$ ^e	3,38	78,1	–
Horizontális/ $+45^\circ/-45^\circ$ ^e	2,21	31,1	–

^{a,b,c,d,e}: Különböző publikációkból vett értékeket jelölnek, a források megtalálhatók az első irodalom megfelelő táblázatában.

a pórusok eloszlása egyenlőtlen lehet. A 3. ábrán az látható, hogy a vertikálisan nyomtatott szakító próbatetekben nemcsak, hogy nagyobb a pórusok mennyisége, de minta közepén még

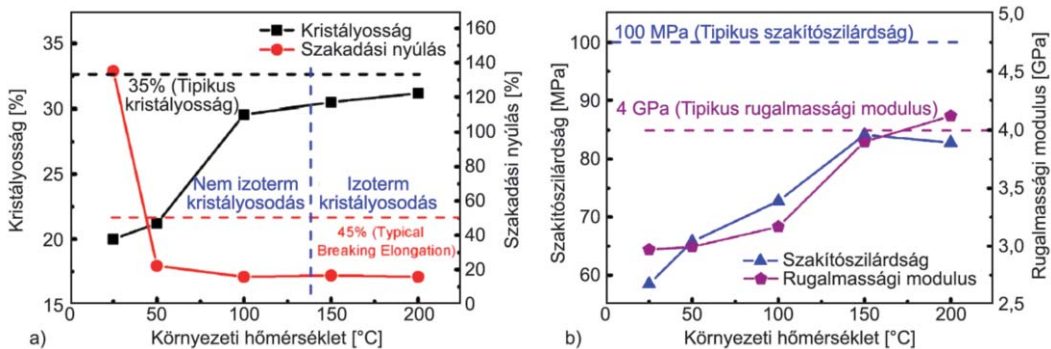
nagyobbak is, mint a befo-
gónál – a horizontálisan
nyomtatott minták esetében
fordítottak a viszonyok. A
nyomtatás iránya a felület
minőségét is befolyásolja –
a horizontálisan nyomtatott
minták felülete simább, ami
összefüggésben lehet azzal,
hogy a nyomtatófej nyo-
mást is gyakorol az extru-
dált zsinórra. A raszterszög
is befolyásolja a felületmi-
nőséget és a nyomtatott
PEEK minta színét. Ha hor-
izontálisan nyomtatunk 90°-
kal, akkor durvább és fehé-
rebb felületet kapunk, mint
0° mellett. Ezt azzal lehet
magyarázni, hogy az utóbbi
esetben rövidebbek a nyomtatási
hosszak, kisebb a hőmérsékleti
gradiens, gyorsabb a diffúzió.



3. ábra. A röntgentomográfiával meghatározott pórusmennyiség vertikálisan és horizontálisan nyomtatott PEEK próbatesten.

Vizsgálták a nyomtatási vastagság hatását is a próbatestek tulajdonságaira. Azt találták, hogy a 0,4 mm-nél nagyobb átmérőjű fűvókák esetében a szakítószilárdság csökkent a rétegvastagsággal, az optimális rétegvastagság 0,3 mm-nek adódott. A vastagabb nyomtatási réteg növeli a felületi érdességet is, a felület „hullámzását”, különösen, ha a nyomtatott réteg vastagsága meghaladja a fűvóka átmérő felét.

A magas olvadási és üvegesedési hőmérséklet, a nagy viszkozitás és zsugorodás miatt a bonyolultabb nyomtatási geometriák esetében a méretpontosság romlik. Ha kontrollálható hőmérsékletű kamrában történik a nyomtatás, annak beállításával befolyásolható a kristályosság és a mechanikai jellemzők (lásd a 4. ábrát). A környezeti hőmérséklet növelése javítja a kristályosságot, és akár a fröccsöntött próbatestekhez hasonló szakítószilárdság is elérhető. Ha túl nagy a különbség a környezeti hőmérséklet és a fűvóka hőmérséklete között, a kristályosodás nagyon gyors és tökéletlen – ez vetemedést is okoz (a vetemedés és a környezeti hőmérséklet között fordított arányosság van 3D nyomtatás esetében). A magasabb környezeti hőmérséklet lassítja a kristályosodást és csökkenti a belső feszültségeket. Ez magyarázza bizonyos esetekben



4. ábra. A környezeti hőmérséklet hatása a nyomtatott PEEK próbatestek kristályosságára, szakadási nyúlására (a), valamint a rugalmassági modulusra és a szakítószilárdságra (b).

azt is, hogy miért van olyan jelentős különbség a különböző nyomtatókkal előállított próbatestek mechanikai jellemzői között. Több olyan nyomtatót is kifejlesztettek, ahol a nyomtatófej környékén helyi kiegészítő fűtés alkalmaznak, ami akár 50 °C-os hőmérsékletemelkedést is jelenthet a nyomtató fej néhány cm-es környezetében. Az ilyen megoldásokkal (pl. hőkollektor) a zsugorodás akár negyedére is csökkenthető, és a delaminációs problémák nagyrészt kiküszöbölhetők.

A nyomtatófej hőmérsékletének megfelelő beállítása kényes kérdés. Ha túl alacsony a hőmérséklet, a fej eltömődik, ha túl magas, az anyag elszíneződik (degradálódik). A kettő közti tartományban pedig befolyásolja az anyag kristályosságát és a nyomtatott zsinórok közti adhézió erősségét. A 4. táblázat

4. táblázat.
3D nyomtatott PEEK próbatestek szakítószilárdsága több közleményből a nyomtatófej hőmérsékletének függvényében

Adatsor	Szakítószilárdság [MPa]						
	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1.	48,5	49,5	54	59	55	57	55
2.	–	59	67,5	70	72,5	–	–
3.	82	79	83	84	–	–	–

több, publikált szakítószilárdság adatot hasonlít össze a nyomtatási hőmérséklet függvényében. Vannak adatsorok, ahol a szilárdság nő a hőmérséklettel, de ez nem minden esetben egyértelmű. Ez részben annak tudható be, hogy a fejhőmérsékleten kívül számos egyéb nyomtatási paraméter is befolyásolja a mechanikai viselkedést. A kisebb nyomtatási sebesség például sok esetben jelentősen javítja a sűrűséget és a szilárdságot. A magasabb fűvókahőmérséklet nemcsak a kristályosságot befolyásolja, hanem a porozitást (sűrűséget) is (minél magasabb a hőmérséklet, annál nagyobb a sűrűség). A fűvóka hőmérséklete határozza meg azt is, hogy milyen mértékű az anyag megolvadása az extrudált zsinórban. Alacsonyabb hőmérsékleten jobban elnyúlik az a szakasz, ahol az olvadt és szilárd anyag egyszerre van jelen. A betáplálási sebességet, a nyomtatási sebességet és a fejhőmérsékletet gondosan össze kell hangolni.

Történtek próbálkozások arra is, hogy a szokott nyomtatófej helyett a nagy viszkozitású PEEK ömledéket extruderen keresztül adagolják nyomtatás közben – ezzel a tömbanyag mechanikai jellemzőinek 96–98%-át is sikerült elérni mindössze 2,6%-os porozitás mellett. Az így kapott minták kristályossága közel 40% volt, ami közel duplája a fröccsöntött mintákon mért értéknek.

Ami az ütésállóságot illeti, a 390 °C-on nyomtatott minták bizonyultak a legjobbnak. A rétegek közti kapcsolat erőssége ugyan nagyobb volt magasabb hőmérsékleten, de az ütésállóság nem lett jobb, sőt inkább romlott – valószínűleg az energiadiSSIPációs folyamatok itt voltak leghatékonyabbak. A túl magas hőmérséklettel együtt járó nagy kristályosság sem kedvező az ütésállóság szempontjából.

A nyomtató lemez hőmérsékletének hatására nézve nem végeztek szisztematikus kísérleteket szakító próbatesteken, de egy adhéziós súrlódás mérés alapján úgy tűnt, hogy a 280 °C-os hőmérséklet optimális. Úgy tűnik azonban, hogy a nyomtató fej és a nyomtató lemez hőmérsékletének hatását összehasonlítva az előbbi a lényegesebb.

A nyomtatási sebesség hatását nézve általában a kisebb sebességgel nyomtatott minták nagyobb szilárdságot mutatnak, és 20 mm/s körül van az optimum. A felületi simaság szempontjából mások a 15 mm/s sebességet találták optimálisnak 0,4 mm fűvókaátmérő esetén, ennél nagyobb átmérőknél kicsit nőtt a felületi érdesség. A nagyobb nyomtatási (extrúziós) sebesség más szempontból sem kedvező: fluktuáció lép fel a kinyomott zsinór átmérőjében.

Hőkezelés feldolgozás közben és után

Az utólagos hőkezelés hatása a nyomtatott termék tulajdonságaira sokat vizsgált terület. Próbáltak szárítoszekrényes hűtéssel, levegőhűtéssel, hirtelen hűtéssel és utólagos visszamelegítéssel. A fokozatos hűtés vagy utólagos hőkezelés (temperálás) mindig jobb eredményeket hozott. A temperálás nemcsak a kristályosságot növeli, de csökkenti a befagyott feszültséget is. A 200–300 °C-os hőkezelés orvosi célú nyomtatott termékek esetében akár 14%-os javulást is hozott a nyomószilárdság értékben. Azt figyelték meg, hogy a hőkezelés ugyan befolyásolta a pórusszerkezetet, de nem csökkentette annak mértékét. A **3DGence** nyomtatógéártó cég azzal próbálta megoldani ezt a problémát, hogy viszonylag gyorsan egy amorf PEEK terméket állít elő, amelynek zsigora és egyenletes feszültségeloszlása van, majd ezt a félkészterméket utólag hőkezei. A **Stratasys** cég másképp közelít a problémához: olyan hőálló blendet szabadalmaztatott, amely poliéter-imidet (PEI), részben kristályos PEEK-et és amorf poliaril-éter-ketonokat tartalmaz, amely gátolja a kristályosodást nyomtatás közben. Itt is alkalmaznak utólagos hőkezelést, de itt nagyjából egyforma zsugorodás lép fel, akárcsak a fröccsöntött tárgyak esetében. Ha a nyomtatott tárgyat hőkezelik, nőhet a kristályosság, és ennek megvan az az előnye is, hogy már nincs jelen az alaplemez, ami nem zsugorodik.

Az egész nyomtatott termékre kiterjedő melegítés (pl. a kamra melegítése) nem biztos, hogy mindig optimális megoldás, mert nem veheti figyelembe pl. a falvastagság változását vagy a melegítés irányát. A **Karlsruhei Egyetem** és az **Apium Additive Technologies** közös projektet indított ennél szofisztikáltabb hőkezelési technikák kidolgozására. A zóna-melegítő rendszer úgy adagolja az energiát, hogy lehetőleg egyenletes legyen a termék szilárdsága. Ezzel időt és energiát is meg lehet spórolni. A megoldás része egy olyan alaplap, amely lokális fűtést és hűtést is lehetővé tesz. Ezzel akár 90%-os megtakarítást is el lehet érni az egyenletes alaplap fűtéshez képest. Az alaplap 25 darab 2×2 cm méretű Peltier elemet tartalmaz, és csak ott melegítenek, ahol az anyag aktuálisan érintkezik a nyomtatott zsinórral. Ez különösen kisebb tárgyak nyomtatásánál jelent nagy előnyt. A Peltier elemekkel történő fűtés további 10% energiamegtakarítást jelent az ellenállás fűtőelemekhez képest, és a hűtést is felgyorsítja a spontán hűtéshez képest. A Seebeck effektus miatt az elemek hőmérsékletmérésre is felhasználhatók. A Peltier és a Seebeck üzemmód (azaz a hűtő-fűtő és a hőmérsékletmérő üzemmód) ciklikusan alkalmazható. A hőelemként való üzemeléshez természetesen kalibráció szükséges.

A PEEK hőállósága rendkívüli. Inert atmoszférában két lépcsőben bomlik, 500–600 °C között láncszakadás, 600 °C fölött krakkolódás és dehidrogénezés lép fel. A kokszt maradék 45–50%. Oxidatív atmoszférában is két lépcső van, az egyik 600 °C alatt, a másik 700 °C körül – itt teljes az oxidáció, nincs kokszt maradék. Elszíneződés már hamarabb felléphet, akár 350–450 °C között is, ezért 3D nyomtatási hőmérsékletnek a 400–430 °C-os tartományt javasolják. Egy 420 °C-on nyomtatott minta infravörös spektroszkópiás vizsgálata nem mutatott ki degradációt.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Zanjanijam A. R., Major I., Lyoons J. G., Lafont U., Devine D. M.: Fused Filament Fabrication of PEEK: a Review of Process-Structure-Property Relationships – *Polymers*, 2020, 12.k., 1665.

Feiner M., Popp U., Garcia F. J. F., Kipfmüller M.: Targeted Heating of High-Performance Polymers = *Kunststoffe International*, 2021, 4. sz, p. 40–42.