

Agora of Additive Manufacturing



journal homepage: http://additive-manufacturing.or.jp/

ノズルキャップを用いた複合材成形3Dプリンタの積層強度強化

轟 章*^a, 早川航太^a, 飯塚啓輔^b

ª 工学院 機械系, 東京工業大学, 東京, 日本

^b理工学部 機械創造工学科,青山学院大学,神奈川,日本

ABSTRACT

A new 3D printer hardware with coaxially arranged twin nozzles was developed to print continuous and short-fiber filaments. The short-fiber nozzle used a screw and pellets instead of filaments, and a hole was drilled at the center of the screw to print continuous fibers. The new coaxial 3D printer showed a 7% void area and low strength in the lay-up direction. Thus, in this study, a novel nozzle cap was designed to improve the performance of the aforementioned 3D printer. The nozzle cap transferred heat from the heat block to the printed path by extending the rim area of the nozzle edge. Printing tests were performed, and the void ratio was reduced to 2%. Interlaminar shear test results indicated that the interlaminar strength improved by 2.3 times.

Keywords: Carbon fiber, 3D printing, Twin nozzle system, Thermoplastic, Interlaminar strength

1. 緒 言

Markforged 社は 2014 年に米国で行われた Solid Works World Design Conference にて,連続炭素繊維で強化さ れた熱可塑複合材料を熱溶融積層方式(Fused Filament Fabrication: FFF 方式)で成形する 3D プリンタを公開 した⁽¹⁾. その後, Matsuzaki ら⁽²⁾や Tian ら⁽³⁾は, 3D プリンタのノズル内で炭素繊維に熱可塑性樹脂を含浸させ る複合材成型装置を実現している.

Van Der Klift ら⁽⁴⁾は Markforged 社の 3D プリンタを用いて連続繊維複合材成形品の引張強度評価し、ボイド 率が 7%程度に達することを報告している. Markforged 社の 3D プリンタを用いて成型した連続繊維複合材の 繊維方位以外の引張強度は轟ら⁽⁵⁾が報告している. Yamanaka ら⁽⁶⁾は 3D プリンタの機能を利用し、繊維束を多様に屈曲させることで孔周辺の応力集中を低減させる手法を提案した.

しかし, Markforged の 3D プリンタでは, 短繊維または樹脂のノズルと連続繊維ノズルの位置が異なり, 曲率が異なる隣接プリントパス間に大きな隙間が出来てしまう.これに対して, 轟ら^のはスクリューを用いてペレットを使用する 3D プリンタにおいて, スクリュー中心に孔をあけて連続繊維を印刷することで, 短繊維複合材と連続繊維の 2 つのノズルを同軸上に配置した新型 3D プリンタを開発してこの問題を解決した.この新型 3D プリンタで印刷した連続繊維複合材はプリントパス間に隙間が生じ, Markforged の 3D プリンタと同様 に 7 %という高いボイド率であった.

Ueda ら⁽⁸⁾は,FFF 方式で 3D プリントした直後に加熱した金属ローラーで加圧することによって,ボイド率 を低減することに成功している.Imaeda ら⁽⁹⁾は粒子法の一種である MPS 法を改良し,粒子を繊維と熱可塑性 樹脂からなる複合材料として融解熱を考慮した FFF 方式の 3D プリンタにおける熱可塑性樹脂流動の解析手法 を開発した.その解析の結果,短炭素繊維/PA-6 の複合材料においては,3D プリント時の金属製の加熱された ノズル先端がプリントパスを離れた直後に冷却され,固化していることが明らかになった.久保田ら⁽¹⁰⁾はプリ ントヘッド部分に広い平板を取り付けることで,輻射熱によってプリントしたパスを加熱し,積層間の強度を 向上させる報告をしており,加熱によって溶融が広がることが明らかになっている.

そこで本研究では、スクリュー方式のプリントヘッド部分が元々大きいことを利用し、ノズル取り付け部分の周囲に加熱部の延長となる金属部品(ノズルキャップと呼ぶ)を取り付けることで、プリントパスの溶融を 十分に行い、プリントパス間ボイドを低減するとともに、積層間の強度向上を図ることを目的とする。ノズル キャップを開発後に、プリントパスの観察によってボイドの抑制を確認し、引張試験と層間せん断試験でその 効果を実験的に検証した。

2. ノズルキャップ

2.1 スクリュー式同軸二重ノズルプリンタの基本概念

前報⁽⁷⁾で提案したスクリュー式同軸二重ノズル 3D プリンタのプリントヘッド部の概略を Fig. 1 に示す. 短 繊維強化熱可塑性樹脂(または熱可塑性樹脂)と連続繊維のノズルを同軸上に配置している. 短繊維または熱 可塑樹脂はペレットであり,スクリューを用いて材料供給を行う.またスクリューの軸中心に細穴加工を行い, 細穴内にパイプを通し,このパイプを連続繊維のノズルとして,スクリューと同軸上に配置している. 前報⁽⁷⁾ で設計した同軸二重ノズルの概形を Fig.2 に示す.



Fig. 1 Schematic representation of the new 3D printer. (Fig. 1 from reference [7])



Fig.2 Dimensions and cross-sectional view of the print head in reference (7).

2.2 加熱の影響

Ueda ら⁽⁸⁾は Markforged 社の連続繊維フィラメントを用いて, FFF 方式で 3D プリントした引張試験片を成型 し、ノズル直後に圧縮用加熱金属ローラーを用いた場合と用いない場合の引張強度試験を実施している. 圧縮 用加熱金属ローラーを用いない場合、ボイドが 10 %であるが、ローラーを用いることで 3 %に低下すること を X 線 CT の実験で示している. また、強度もローラーを用いることで 33 %向上している.

Imaeda ら⁽⁹⁾は粒子法の一種である MPS 法を拡張して短炭素繊維/PA-6 複合材料の FFF 方式の 3D プリント過程をシミュレーションしている.このシミュレーションでは、粒子1個が短炭素繊維と PA-6 の複合材料であり、複合則に従って、各種物性値や融解熱まで処理している.このため、温度のみで液体や固体を判定する方式に比較して熱可塑性樹脂の流動が比較的高精度にシミュレーション可能であることを示している.



Fig. 3 Top view of the MPS computational results of temperature at the end of printing. The x-y coordinate origin is located at the center of the initial nozzle location, and each blue line indicates the nozzle location at the time. (Figure 4 from reference [9])

Markforged 社の短炭素繊維/PA-6 複合材料フィラメントである Onyx®(融点 221 ℃)をプリントする際の温 度変化を Fig.3 に示す⁽⁹⁾. 図中左の赤丸部分がノズルであり, PA-6 の溶融温度を超える 270 ℃付近を示してい る. 700 µm のラインは右端の *x-y* 座標系の原点 O (時刻 0 のノズル中心位置) から 700 µm 離れた位置であり, 現時刻のノズル右縁部分に相当する. 320 µm のラインでは,ノズル縁が通り過ぎて 16 ms 後であるが,粒子の 色はオレンジに変化し,200 ℃以下となって固化していることがわかる. このように,Onyx®をプリントする 際,ノズル端部から離れるとすぐに固化してしまうため,熱可塑性樹脂の流動はノズル直下でしか生じていな い.



Fig.4 Preheating plate mounted on the printer head (Reference [10]).

久保田ら⁽¹⁰⁾は, Fig.4 に示すように、プリントヘッドに予加熱板を取り付けて、予加熱の影響を実験的に調 査している.体積含有率 24 %の短炭素繊維/PEEK 複合材料を印刷し、予加熱の有無で積層方向の引張強度を 測定している.その結果、予加熱によって 10 倍の引張強度を得ている.

以上のように、熱伝導係数が熱可塑性樹脂よりも高い炭素繊維を含有する複合材料では、従来のFFF方式の 溶融熱可塑性樹脂の射出だけでは加熱不足が生じている可能性が否定できない.溶融している熱可塑性樹脂の 流動性を上げ、ボイドを低減して積層パス間の融着強度を上げるためには、加熱と圧縮を行う必要がある.し かし、スクリュー方式のプリントヘッドは重量が1kgもあり、さらに圧縮ローラーを設置することは現実的で はない.また、予加熱板の設置も大幅な重量増加を招き、同様に現実的ではない.ノズルキャップ設置による 圧力負荷は意図していないが、ノズルから押し出された樹脂がノズル移動方向後方で上方向に移動できない程 度の加圧の影響も含まれている.

2.3 ノズルキャップの提案と検証

ノズル縁が加熱しているFig.3の結果に基づき, ヒートブロックの熱をノズル縁周辺の広い範囲にまで伝達す ることを想定し, ノズルキャップを考案した. ノズルキャップの概念図をFig.5に示す. これは, 既存製品にも 追加で設置可能という特徴を持つ. スクリュー式の同軸二重ノズルは, Fig.2に示すように, スクリューとヒー タを内蔵するためヒートブロック部分の寸法が大きい. ヒートブロック底面部で35 mm×30 mmの面積がある. そこで, ノズル端部と同じ高さで直径約9 mmで厚さ4.5 mmの円盤型のヒートブロック延長治具をヒートブロ ックと同じアルミニウム合金A5052で作製した. ノズルは轟らの研究のと同じ直径2.5 mmのノズル径を用いて いる.



Fig.5 Schematic representation of the nozzle cap.

ノズルキャップはヒートブロックの熱をプリントパスに伝えると同時に、下層のプリントパスも予加熱する. 連続炭素繊維束によって熱が奪われやすいため、プリントパスを加熱する機能を追加している.ノズルキャッ プの 3D イメージを Fig.6 に示す.また、設計図面と加工法を Appendix に示す.ノズルキャップは 20 mm × 20 mm のベース四隅に直径 2 mm の孔を空け、M2 のボルトでヒートブロックに取り付ける.中央には直径 2.6 mm の孔があり、ノズル頭部がノズルキャップ表面に出るように設計されている.ヒートブロックにノズルと ノズルキャップを取り付けた概念図と断面図を Fig.7 に示す.実際に装着したプリントヘッドを Fig.8 に示す.



Fig.6 3D model of the nozzle cap.



Fig.7 Heat block and cutting model with the nozzle cap.



(a) 3D printer head with the nozzle cap.

(b) Set up of the nozzle cap. Almost no gap Is found between the nozzle and the nozzle cap.

Fig.8 Photos of the nozzle cap.

加熱の有効性を確認するために,連続繊維として Markforged 社の MarkTwo®用 CFRP フィラメント(繊維 体積含有率約 30 %)を用い,短繊維ペレットは 3DX Tech 社製短繊維強化樹脂ペレット Carbon Fiber Nylon 6 Pellets を使用し,溶融温度の 240 ℃に昇温してノズルキャップの温度を赤外線サーモグラフィ FLIR i7 (Flir 社)で測定した.得られた結果を Fig.9 に示す.ノズルキャップの温度は 238℃に達しており,加熱装置として の機能は十分であることが実証された.



Fig.9 Measured temperature results of the nozzle cap.

ノズルキャップの有効性の簡易評価方法として、ノズルキャップを付けた状態で、1 プリントパス造形物を 印刷し、断面観察を行った.印刷条件を Table 1 に示す.なお、内側ノズルの連続繊維用パイプは、轟ら^のの報 告にあるように、連続繊維フィラメント用内側ノズルのパイプを外側スクリュー供給のペレット用ノズル先端 よりも 0.2 mm 突き出させ、連続繊維が短炭素繊維/PA-6 に包まれるように設定している.

Table 1. 3D printing conditions.

Nozzle temperature [°C]	240
Printing speed [mm/min]	100
Layer height [mm]	0.6
Print path distance [mm]	2.4

断面観察の結果を Fig.10 に示す. 黄色矢印部分が連続繊維のパスである. ノズルキャップを付けることで, 短繊維強化樹脂--長繊維間のボイドが大幅に改善していることが確認できる. これは,射出後の樹脂の流動性 が改善したことで,短繊維強化樹脂--長繊維間のボイドが低減したと考えられる. 以上の結果から,1プリン トパス造形物の断面観察ではノズルキャップの有効性が確認できた.



(a) Without the nozzle cap.



(b) With the nozzle cap.

Fig. 10 Cross-sectional image of the hybrid composite.

3. 強度試験による有効性の検証

ノズルキャップの有効性を実証するために繊維方位引張試験と層間せん断試験を実施し,取得した値を比較 することで評価する.引張試験片のボイド率を取得し,ノズルキャップの有無による差を比較することで評価 する.

3.1 0° 引張試験片

連続繊維が引張方位と一致する 0°引張試験片の成形手法は轟ら⁽⁷⁾の報告と同じである.これを Fig.11 に示す.



Fig.11 Print path for the fabrication of unidirectional composite specimens. (Reference [7])

繊維切断装置がないため, Fig.11 に示すように,繊維を切断せずに積層している. 試験片寸法は,長さ 120 mm×幅 16.8 mm×厚さ 2.4 mm とし,プリントパス間距離は 2.4 mm,積層ピッチは 0.6 mm で 4 層積層である. 3D プリント後,端部の繊維束湾曲部の影響を除くため,成型後の試験片の両端部を切断して,0°方向のみの 試験片としている.端部を切断するため,3D プリント時の試験片長さは 130 mm で作製し,両側を 5 mm ずつ 切断している.作製した試験片両端 25 mm 部分には,厚さ 1.5 mm の GFRP 製タブを接着して試験を実施した. 試験片中央部の両面には 1 軸ひずみゲージを貼り付け,引張方向のひずみを測定した. 試験片を万能試験 AUTOGRAPH AG-I 100kN (島津製作所製)を用いて引張試験を実施した.すべての試験片で試験速度は 1 mm/min とした.吸湿の影響を避けるため,試験片作製後 72 時間以上の間,湿度 10 %以下に保持されたデシケーターで保管した後,試験を実施した.



Fig.12 Tensile test results of the 0 ° specimens fabricated with the nozzle cap.

引張試験で取得した 3 本の試験片の応力-ひずみ線図を Fig. 12 に示す. 得られた引張強度は 122.8 MPa であり,標準偏差は 3.53 MPa である.弾性係数は 6.13 GPa であり,標準偏差は 0.35 GPa である. 轟ら⁽⁷⁾の報告では,ノズルキャップを用いないでパス間隔 2.4 mm の同じ 0°試験片を作製し,引張試験を実施している. その結果は,引張強度 121.4 MPa であり,標準偏差 6.14 であった. 0° 試験片では,繊維強度が大きく影響するため,強度差はない.

3.2 ボイド率測定

ボイド率を測定するために,連続繊維の入った0°試験片の断面観察を実施した.本研究の試験片は連続繊 維と短炭素繊維複合材であるため,燃焼法は使用せず,断面の画像からボイド率を測定した.観察結果に画像 処理ソフト ImageJ を用いてボイド率を測定した.

轟らの報告⁽⁷⁾では、ノズルキャップを使用しない試験片でのボイド率は 6.8 %であった. これを Fig.13 に う示す. Van Der Klift らは Markforged の MarkOne の連続繊維試験片の断面観察からボイド率が約7 %と述べ ている⁽⁴⁾. ノズルキャップを使用しない場合のボイド率は Markforged とほぼ同じである.



Fig. 13 Cross-sectional observation of the 0° specimen without the nozzle cap. (Reference [7]).

ノズルキャップを用いた場合の試験片の断面図を Fig.14 に示す. ImageJ によるボイド率測定の結果,ボイド率は 2.16 %であった.ノズルキャップを使用しない場合と比較して,パス間のギャップが減少していることが断面観察からもわかる.



Fig. 14 Cross-sectional observation of the 0° specimen with the nozzle cap.



Fig.15 X-ray computed tomography (X-ray CT) results of the two types of the two types of specimen crosssections.

ノズルキャップの有無で比較して成形した試験片の断面を X 線 CT (コムスキャンテクノ製, ScanXmate-L080HT, 画素 50 µm) で撮影した. 断面 y-z の観察結果を Fig.15 に示す. なお, ここで z 方向は積層方向であり, x 方向(紙面垂直方向)が連続繊維の繊維方向である. ノズルキャップの効果でパス間の樹脂流動が促進され,パス間ボイドが著しく低減していることがわかる. また, 積層間 (z 方向もノズルキャップがない場合よりも良好に樹脂が流動し,ボイドが低減していることがわかる. また, x-y 断面の X 線 CT 観察結果から,ノズルキャップがない場合には,樹脂流動の不足からパス間に長いギャップが繊維方向に生じていることがわかる.

3.3 層間せん断試験

層間せん断試験(Inter Lamina Shear Strength: ILSS)においては、端部の影響を除去するため、長さ30 mm×幅 14.4 mm×厚さ3 mmの直方体を印刷して端部を切断し、長さ21 mm×幅12 mm×厚さ3 mmの試験片を作製 した. 試験片の印刷経路は、Fig.11 の0°方向試験片と同じである. プリントパス間距離は2.4 mm、積層ピッ チは0.6 mmで5層分積層することで試験片を作製した. ILSS 試験の試験片をFig.16 に示す. また、3 点曲げ 形式の ILSS 試験の様相を Fig.17 に示す. 図中の軸は印刷時の方位であり、x 軸が繊維方位、y 軸が印刷時のベ ッドに水平で繊維方位と直交する方位、z 軸が積層方位である. 万能試験機 AUTOGRAPH AG-I 100kN (SHIMADZU 社)を用いて、JIS K7078 に基づいて評点間距離 15 mm、試験速度 1mm/min の3 点曲げ形式の ILSS 試験を実施した.

ノズルキャップを用いないで作製した試験片の結果を Fig.18 に, ノズルキャップを用いて作製した試験片の結果を Fig.19 に示す.



Fig.16 Configuration of the ILSS specimen.



Fig.17 ILSS test of the three-point-bending type.



Fig.18 Results of the ILSS test conducted on specimens printed without the nozzle cap.



Fig.19 Results of the ILSS test conducted specimen printed with the nozzle cap.

ノズルキャップを使用しないで作製した Fig.18 の ILSS の測定結果の平均値は 3.98 MPa であり,標準偏差 は 0.61 MPa であった. ノズルキャップを使用して作製した Fig.19 の ILSS の測定結果の平均値は 9.31MPa で あり,標準偏差は 0.05 MPa であった. ILSS は 2.3 倍に増加している.

ノズルキャップなしの場合, ILSS 試験後の試験片は外見からは損傷が認められなかった.そこで,前述のX線 CT で断面観察を実施した.これを Fig.20 に示す. Fig.20 において,軸は印刷時の軸方向である.X線 CT 撮影時のグリップ部分が左端部にある.図中中央よりやや左よりに層間剝離が確認された.



Fig.20 X-ray CT observation of the ILSS specimen printed without the nozzle cap.

ノズルキャップありの場合,高い ILSS 強度のために,複数の欠陥から同時に剥離が発生し,試験片端部に まで剥離が進展している.また,試験片は曲げの塑性変形が生じている.これを Fig.21 に示す.図中でオレン ジの三角形は3点曲げ形式の負荷点である.なお,試験片側面には観察が容易なように白色塗料を塗布してい る.

以上のように、ILSS 試験においては、ノズルキャップの有無にかかわらず、破壊は層間剥離であった.



Fig.21 Delamination cracking of the ILSS specimen printed with the nozzle cap.

3.4 考察

ノズルキャップの温度が十分に高温であることを確認し、1パスの印刷でボイド低減が確認された.0°引張 試験では、繊維強度に依存するために強度上の差異は認められなかった.しかし、断面観察ではボイドが 6.8% から 2.16%まで大幅に減少していることが認められた.層間せん断強度は 2.3 倍という上昇を示している.ボ イド率は Ueda ら⁽⁸⁾のコンパクションローラーを用いる研究とほぼ同様であり、ノズル先端径を 9.2mm にまで 拡大するだけで熱可塑性樹脂の流動が促進され、そして積層間の融着が生じていると判断される.しかし、現 時点ではノズルキャップは試行錯誤に基づいて設計しており、大きすぎると熱可塑性樹脂のノズルへの融着な どが生じやすい.現在のノズルキャップでも融着は発生している.これを Fig.22 に示す.この図は試験片成形 後にノズル部分を撮影したものである.ノズルと同じ高さのキャップ部分に樹脂が付着してることがわかる. このため、さらに最適なノズルキャップの設計が今後の課題である.



Fig.22 Thermoplastic resin adhesion to the nozzle cap after 3D printing of the specimen.

4. 結 言

本研究では、スクリュー方式の同軸2重ノズル3Dプリンタにおいて、熱可塑性樹脂の流動性不足による高 いボイド率を改善する方法として、ノズル取り付け部分の周囲に加熱部の延長となるノズルキャップを取り付 けることで、プリントパスの加熱を行い、熱可塑性樹脂の流動を促進させてプリントパス間ボイドを低減する とともに,積層間の強度向上を図ることを目的としてノズルキャップを開発した.試作ノズルの加熱,1パスの観察の後に,0°引張試験を実施し,ボイド率を測定して層間せん断試験を実施した.得られた結果を要約 すると以下の通りである.

- (1) 現状の FFF 方式の問題点を明らかにし、ヒートブロックの熱を伝えてノズル先端部分を拡張したノズル キャップを提案し、1パスの連続炭素繊維フィラメントと短炭素繊維/PA-6 ペレットの複合材料成型断面 観察から有効性を示した.
- (2) 0° 引張試験と断面観察を実施し、繊維方位引張強度にノズルキャップの影響はないこと、ボイド率が2% 台に低下することを実験的に示した.
- (3) 層間せん断試験を実施し、ノズルキャップの使用で層間せん断強度が2.3倍になることを実験的に示した.

謝辞

本研究の遂行にあたり、一部の実験でAGC(株)の支援を得た.関係各位に謝意を表する.

付 録

ノズルキャップの設計図面を Fig.A-1 に示す.本研究で用いたノズルキャップのベースは正方形であるが,直径 30 mm 程度の円形でも問題はない.ノズルキャップの円錐台の高さはノズル高さに現物合わせした.ノズルキャップ内の空洞は,本研究ではノズル形状に合わせてあるが,ヒートブロックからの伝熱が良好であれば,ノズル先端で耐熱シリコンゴムなどを用いてシールすることで円筒状の空洞でも可能と思われる. Fig.A-1 の()内の数値は現物合わせをした結果の数値である.



Fig. A-1 Engineering drawing of the nozzle cap.

References

- (1) Schmitz B, 28th Jan, (2014), https://www.3dcadworld.com/worlds-first-carbon-fiber-3d-printer-makes-debut-solidworks-world/ (Access 2024/5/14).
- (2) Matsuzaki R, Ueda M, Namiki T, Jeong T, Asahara H, Horiguchi K, Nakamura T, Todoroki A, Hirano Y. Threedimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. Scientific Reports. 2016;6:23058.
- (3) Tian X, Liu T, Yang C, Wang Q, Li D. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2016;88:198-205.
- (4) Van Der Klift F, Koga Y, Todoroki A, Ueda M, Hirano Y, Matsuzaki R. 3D printing of continuous carbon fiber reinforced thermos-plastic (CFRTP) tensile test specimen. Open Journal of Composite Materials. 2016;6(1):18-27.
- (5) 轟章,大浅田樹,水谷義弘,鈴木良郎,上田政人,松崎亮介,平野義鎭. 3D プリント連続炭素繊維強化 熱可塑複合材料の引張試験特性.日本複合材料学会誌. 2019;45(4):141-148.
- (6) Yamanaka Y, Todoroki A, Ueda M, Hirano Y, Matsuzaki R. Fiber line optimization in single ply for 3D printed composites. Open Journal of Composite Materials. 2016;6(4):121-131.
- (7) 轟章,早川航太,上田政人,松崎亮介,飯塚啓輔.同軸二重ノズルを用いた連続繊維複合材成形の新規 3D プリンタ. Agora of Additive Manufacturing, 2024;24001.
- (8) Ueda M, Kishimoto S, Yamawaki M, Matsuzaki R, Todoroki A, Hirano Y, Le Duigou A. 3D compaction printing of a continuous carbon fiber reinforced thermoplastic. Composites Part A, 2020;137; 105985.
- (9) Imaeda Y, Todoroki A, Matsuzaki R, Ueda M, Hirano Y. Modified Moving Particle Semi-implicit Method for 3D Print Process Simulations of Short Carbon Fiber/Polyamide-6 Composites. Composites Part C. 2021;6;100195.
- (10) 久保田雅祐, 轟章, 早川航太. 3D プリント短炭素繊維 PEEK の予加熱による積層方向強化. 強化プラ スチックス. 2021;67(10);440-446.