研究論文

3D プリントされた連続炭素繊維強化複合材料の
機械的特性に及ぼすプロセスパラメータの影響小林 訓史*¹, 安 永 航*², 長田 稔子*³

(2019 年 2 月 13 日受付)

Effect of Process Parameters on Mechanical Properties
of 3D Printed Continuous Carbon Fiber Reinforced CompositesSatoshi KOBAYASHI,*¹ Wataru YASUNAGA*² and Toshiko OSADA*³

(Received February 13, 2019)

Abstract: 3D printing technology has been receiving increased attention as a new molding method for carbon fiber reinforced thermoplastics (CFRTPs). This study investigates the effect of process parameters on the mechanical properties of 3D printed CFRTPs with in situ resin impregnated fiber yarn. The CFRTP specimen was manufactured through fused deposition molding using carbon fiber yarn consisting of 3000 carbon fiber monofilaments and poly(lactic acid) filaments. The mechanical properties of the CFRTP specimen were evaluated through tensile testing. A mathematical model was developed to describe the relationship between the process parameters and the tensile strength and modulus of the specimen. Based on the results, the high molding temperature print speed of about 100 mm/min and low filament extrusion speed were established as the optimum process parameters for the actual manufacturing of the CFRTPs.

Key words: CFRP, 3D printing, Fused deposition molding, In situ resin impregnation

1. 緒 言

3D プリント技術に代表されるような付加製造 (additive manufacturing: AM) 技術は, 次世代の加工, 製造技術として様々な分野での注目が高まっている。AM とは 3D モデルからオブジェクトを作製するため層ごとに材料を結合してゆくプロセスを指し, 既存の製造技術では実現困難な形状の設計が可能である。また, 金型などを必要とせず, 3 次元モデリングによる設計から直接製

品を生産できることから, これによる開発リードタイムの大幅な短縮が期待されている。しかし最も低コストであるプラスチック材料の 3D プリントでは他の製造方法と比較すると造形物の機械的特性が低いことが課題として挙げられる。そのため, 現状では試作品や治具などへの使用にとどまっており, さらなる適用範囲の拡大が求められている。

近年, 造形物の機械的特性および機能性改善方法として, 特に比強度, 比剛性に優れた連続炭素繊維を用いた 3D プリンティング技術が開発されてきており^{1~8)}, それらは Table 1 に示すように, 予備含浸フィラメントを用いたものと, その場樹脂含浸を用いたものに大別される。

予備含浸フィラメントを押し出す方法を使用した複合材料 3D プリンターの研究においては MarkOne を研究対象としているものが多い。Justo ら¹⁾は, MarkOne 3D プリンターを使用してナイロンベースの連続繊維強化複合材料を造形し, 造形物に対し機械的特性の評価を行った。結果として, 通常の 3D プリント部品と比較して機

*1,*3 首都大学東京大学院システムデザイン研究科システムデザイン専攻機械システム工学域(192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

Department of Mechanical Systems Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minamiosawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

*1 教授 Professor, *3 特任助教 Assistant Professor

*2 首都大学東京大学院理工学研究科機械工学専攻 大学院生 (192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1) Graduate Student, Tokyo Metropolitan University

Table 1 List of previous research on 3D printing of continuous fiber reinforced composites.

Study	Matrix	Reinforcement	Molding technique	Tensile		Flexural		Ref. No.
				Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	
Justo et al.	Nylon	Carbon fiber yarn	Pre-impregnated filament	68.1	701	—	—	[1]
Blok et al.	Nylon	Carbon fiber yarn	Pre-impregnated filament	62.5	986	41.6	485	[2]
Hu et al.	PLA	1K carbon fiber yarn	Pre-impregnated filament	—	—	40.1	542	[3]
Matsuzaki et al.	PLA	Carbon fiber yarn	In-situ resin impregnation	19.5	185.2	—	—	[4]
Yang et al.	ABS	1K carbon fiber yarn	In-situ resin impregnation	4.19	147	7.72	127	[5]
Tian et al.	PLA	1K carbon fiber yarn	In-situ resin impregnation	—	—	30	335	[6]
Li et al.	PLA	1K carbon fiber yarn	In-situ resin impregnation	—	91	—	156	[7]
Liu et al.	PA6	1K carbon fiber yarn	In-situ resin impregnation & pre-impregnated filament	—	—	47	505	[8]

機械的特性は数倍に向上するものの、空隙率の高さなどから一般的なプリプレグ材のオートクレーブ製造部品との競合は不可能であると報告している。Blok ら²⁾は、複合材料 3D プリント技術の調査として、短繊維および連続繊維材料の比較を行った。短繊維複合フィラメントを使用した造形では、連続繊維フィラメント使用時と比較して造形自由度の面で優れているが、機械的特性に関しては連続繊維強化複合材より強度、剛性が一桁低いという結果になったと報告している。Hu ら³⁾は、3D プリンターによる連続炭素繊維強化複合材料部品造形のための新規方法として、連続炭素繊維プリプレグフィラメントを製造する方法を提案した。また造形部品に対するプロセスパラメータの影響調査も行っており、機械的特性を曲げ試験により評価している。造形時の層厚さは強度、弾性率に与える影響が大きく、造形温度および造形速度は影響が小さいと報告している。

その場樹脂含浸方式を使用した複合材料 3D プリンターに関しては、既存の 3D プリンターを改良もしくは新たに作製しているものが多いが、ヘッド内での繊維束の滞留時間が短いことから、樹脂含浸が十分に行えていないのが現状である。Matsuzaki ら⁴⁾は、FDM (fused deposition modeling) 方式の 3D プリンターを用いて連続繊維束と PLA フィラメントを同時に送り出すことで複合材料の造形を行った。繊維には炭素繊維およびジュート繊維が使用され、それぞれの機械的特性を引張試験を行うことで評価している。炭素繊維およびジュート繊維の添加により引張強度は、PLA 単体と比較してそれぞれ 435%と 134%であったと報告している。Yang ら⁵⁾は、プリンターヘッド内で繊維束に樹脂を含浸させるその場樹脂含浸方式を使用して炭素繊維強化 ABS 複合材料の造形を行い、造形した試料に対して引張試験、3 点

曲げ試験、層間せん断試験を実施した。その結果、引張試験、3 点曲げ試験においては ABS 単体と比較して機械的特性の大幅な向上が確認されたが、層間せん断試験によって測定されたせん断強度に関しては非常に低いと報告している。Tian ら⁶⁾は、造形した炭素繊維強化ポリ乳酸複合材料 (CF/PLA) の機械的特性や繊維-母材界面に対するプロセスパラメータの影響について調査を行っており、樹脂溶融温度 T 、層厚さ L 、ハッチ間隔 H を変更することにより界面性状は大きく変化し、 T 高温、 L 小、 H 小のときに機械的特性が大きく向上したと報告している。Li ら⁷⁾は、3D プリンターにより造形した炭素繊維とポリ乳酸間の界面強度向上のため、造形前の炭素繊維束に対し PLA サイジング剤による表面処理を行った。結果として、繊維間のボイド量が減少し、繊維が PLA 樹脂によって被覆されている様子が観察できたと述べており、処理を行った炭素繊維を使用した複合材は、未処理繊維束を使用したものと比較して引張強度は 13.8%、曲げ強度が 164%向上したと報告している。Liu ら⁸⁾は、市販の炭素繊維に使用されているサイジング剤に熱可塑性樹脂との相溶性がないことから、3D プリントプロセスにおいて樹脂含浸率および界面結合力を低下させる要因となっており、改善のため熱可塑性サイジング剤の導入が必要であると述べている。また、実際にポリアミド分散サイジング剤による表面処理を施しており、処理繊維束使用時には曲げ強度が 15%向上したと報告している。

以上のようにこれまで多数の研究がなされているが、これらは 1000 本の繊維を 1 束にした 1K 繊維束を使用しているケースがほとんどである。一方で 1K 繊維束は高価であり、部材の造形に時間を要するデメリットもある。そこで本研究では、繊維本数の多い 3K 繊維束に注

目し、強化材として採用した。また、樹脂含浸性について、Tian ら⁶⁾が行っていたようなプロセスパラメータの影響を調査することで改善を試みた。検討するパラメータは、樹脂粘度に影響を与える造形温度 T 、樹脂の供給量と溶融樹脂圧力に関連するフィラメント送り速度 f 、ノズル内滞留時間、すなわち樹脂含浸時間に対応する造形速度 v であり、これらが造形物の弾性率および引張強度に与える影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 試験片作製

溶融積層造形方式の3Dプリンターを使用し、試験片の造形を行った。3DプリンターはPRN3D-A4 (MICROFACTORY)、試験片形状のモデリングにはSOLIDWORKS2017 (Dassault Systems)、3DプリンタークライアントソフトにRepetier-Host (Repetier Software)、G-code生成ソフトにSlic3Dを使用した。本研究で使用する3Dプリンターは最大造形サイズ300×210×200 mmでありインターフェースはRepRapに準拠している。

従来用いられている真鍮製ノズルを使用した際、造形中の炭素繊維束との接触によるノズルの摩耗や繊維束の破断といった問題点があった。このため本研究ではFig. 1に示すジルコニア製のプリントノズルを新たに設計、機械加工により製作し使用した。ジルコニア製ノズルの使用により、繊維破断を抑制可能であることが確認されている。

3DプリンターでPLA樹脂フィラメントと3000本の繊維を一束にした3K炭素繊維束(T300B-3000 40B, 東レ)を同時に送り出すことによりノズル内でその場合浸させ、CF/PLA試験片の造形を行った。試験片作製に使用した各プロセスパラメータの値はTable 2, 3に示す通りであり、試験片の積層数は8層とした。また、試験片作製時に使用した造形経路をFig. 2に示す。本経路は炭素繊維強化複合材試験片作製のため作成しており、連続的に繊維束を供給するため試験片形状を一筆で描けるよう設計した。

本研究では、CF/PLA試験片の機械的特性に対するプロセスパラメータの影響およびパラメータ間の交互作用調査のため、造形温度 T 、フィラメント送り速度 f 、造形速度 v をTable 2のように変更した36条件の試験片を造形した。造形した試験片に対し引張試験を行うことで機械的特性の調査を行った。

Fig. 1 Schematic view of zirconia nozzle.

Table 2 Process parameters of extruder temperature T , print speed v , filament extrusion speed f for investigated parameter interaction.

T [°C]	v [mm/min]	f [mm/min]
190	100	18
200	200	19
210	300	20
220		

Table 3 Parameters of molding CF/PLA specimen for investigated parameter interaction.

Nozzle diameter [mm]	1.5
Filament diameter [mm]	1.75
Heat bed temperature [°C]	60
Line width [mm]	1.8
Layer thickness [mm]	0.25
Lamination number [—]	8

Fig. 2 Schematic view of printing track for a layer.

2.2 引張試験

作製した試験片を用いて引張試験を行った。各試験片にはひずみ挙動を測定するため、平行部中央にひずみゲージ(KFGS-1, 共和電業)を接着した。接着には常温硬化型瞬間接着剤(CC-33A, 共和電業)を使用している。試験装置には10 kNのロードセルを取り付けた万能試験機(AGS-X 10 kN, 島津製作所)を使用しており、クロスヘッドスピードは1 mm/minとした。

3. 応答曲面法

実験で得られた結果を用い、応答曲面法によりプロセスパラメータと弾性率、引張強度の関係を調査した。今回は式(1)に示すような2次回帰モデルを使用し、因子(プロセスパラメータ： v , f , T)と応答(弾性率、引張強度)に対する数学的モデルを作成した。

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} a_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

ここで、 Y : 応答, X_i X_j : 変数, a_0 a_i a_{ii} a_{ij} : 項の係数, k : 変数の総数である。今回は $k=3$ (変数: v , f , T) として使用する。

作成した数学的モデルより、ある1つのパラメータを固定した際の際の他2つのパラメータに対する応答を3次元空間に描画した。

4. 実験結果および考察

4.1 引張試験結果

Fig. 3に、Table 2の各条件で造形した試験片における引張弾性率-引張強度のプロットを示す。ここでは、造形速度 v の変化をプロット形状、フィラメント送り速度 f をプロットの枠線の色調、造形温度 T をプロット内部の色調で表現している。傾向をみると、造形速度 v に関しては300 mm/minを示す三角形のプロットが全て引張弾性率34 GPa以下という結果となっており、速くなるほど弾性率が減少していることがわかる。これは、造形速度 v が上昇したことによる造形時繊維束の損傷発生や、樹脂吐出不良によるボイドの発生などが主な要因として考えられる。またそのほかにも、 v 増加による繊維束のノズル内滞留時間の低下、つまり樹脂含浸率の低下の影響も考えられる。

フィラメント送り速度 f に着目すると、 f の値の変化を示すプロットの枠線の色が濃くなる、すなわち f が速くなるに従い引張強度が向上する傾向にあることが確認される。この要因としては、樹脂量増加によるノズル-造形面間押し付け圧力の増加、またそれに伴う樹脂含浸率の向上が考えられる。

造形温度 T に着目すると、 T の値の変化を示すプロット内部の色が濃くなる、すなわち造形温度上昇に伴って引張弾性率、強度のどちらもが増加傾向にあることがわかる。この要因としては、 T 上昇に伴うPLAの熔融粘度の低下が挙げられる。熔融粘度の低下により、ノズル-造形面間圧力による樹脂含浸率の向上、ボイドの減

Fig. 3 Result of tensile test for CF/PLA specimen molded with a 3D printer. Typical relationship between tensile strength and elastic modulus.

少が発生したためだと推察される。

本研究と同様に3Dプリンターを使用してCF/PLAの造形を行っている研究では、Liら⁷⁾が引張強度80 MPa, Matsuzakiら⁴⁾が185 MPaであったと報告しており、今回造形を行った試験片は先行研究のものと比較して、より高強度であることが確認された。

4.2 数学的モデル作成

引張試験により得られた結果を用い、2次回帰モデルを使用することで、因子(プロセスパラメータ： v , f , T)と応答(弾性率、引張強度)に対する数学的モデルを作成した。式(2)、(3)に今回作成したプロセスパラメータと応答間の数学的モデルを示す。

$$Y_E = 288.9 + 3.33 \times 10^{-2} v + 17.21 f - 0.779 T - 1.78 \times 10^{-4} v^2 + 0.212 f^2 + 2.60 \times 10^{-4} T^2 - 3.91 \times 10^{-4} v f + 3.68 \times 10^{-2} f T + 9.96 \times 10^{-4} T v \quad (2)$$

$$Y_\sigma = -297.4 + 0.841 v - 67.20 f + 10.36 T + 1.87 \times 10^{-4} v^2 + 2.92 f^2 - 1.29 \times 10^{-2} T^2 - 1.66 \times 10^{-2} v f - 0.184 f T - 3.16 \times 10^{-3} T v \quad (3)$$

4.3 引張弾性率-プロセスパラメータの関係

Fig. 4に式(2)に従いプロットされた引張弾性率に関する応答曲面を示す。これより、造形物の引張弾性率に

 (a) Variable: f and T , Constant: $v=100$ mm/min

 (a) Variable: f and T , Constant: $v=100$ mm/min

 (b) Variable: v and f , Constant: $T=220^{\circ}\text{C}$

 (b) Variable: v and f , Constant: $T=220^{\circ}\text{C}$

 (c) Variable: v and T , Constant: $f=20$ mm/min

 (c) Variable: v and T , Constant: $f=20$ mm/min

Fig. 4 3D surface graphs of relationship between elastic modulus and process parameters.

Fig. 5 3D surface graphs of relationship between tensile strength and process parameters.

大きく影響を及ぼしたパラメータは、造形速度 v であることがわかる。 v が高速になるにつれ造形物の弾性率は低下していることが確認できる。これは、高速度造形による繊維束への損傷や、繊維束のノズル内部滞留時間減

少による樹脂含浸率の低下などが要因として考えられる。その他のパラメータに関しても弾性率に影響を及ぼしており、フィラメント送り速度 f については低速度域において弾性率の向上が確認できる。これは樹脂量低下

による造形物の繊維体積含有率向上が影響していると考えられる。また造形温度 T に関しては、大きく影響していないものの、高温側で弾性率の増加が確認できる。

結果として、CF/PLA 試験片の引張弾性率向上のためには造形速度 $v=100$ mm/min 付近、低フィラメント送り速度かつ高造形温度が有効であることが示された。また、今回実験を行った範囲において最も良好な引張弾性率を示したパラメータの組は、 $T=220^{\circ}\text{C}$ 、 $v=100$ mm/min、 $f=18$ mm/min であった。

4.4 引張強度-プロセスパラメータの関係

Fig. 5 に式 (3) に従いプロットされた引張強度に関する応答曲面を示す。これより、造形物の引張強度に最も大きく影響を及ぼしているパラメータは、造形温度 T であることがわかる。 T の上昇に従い強度は向上してゆくが、これは溶融粘度低下による樹脂含浸率の改善および層、ライン間結合強度の向上が理由として挙げられる。その他のパラメータ f 、 v に関しては、単体では大きな影響を与えないことが確認された。しかし、Fig. 5(c) をみると、低造形速度かつ高造形温度において引張強度が大幅に向上していることがわかる。これは T と v 間の相互作用が要因である。すなわち、 T 上昇による溶融粘度の低下と v 減少による繊維束のノズル内部滞留時間増加の影響が同時に作用したため、このように強度が向上した。その他パラメータ間には T - v 間でみられたような相互作用は確認されなかった。

結果として、CF/PLA 試験片の引張強度向上のためには低造形速度かつ高造形温度が有効であることが示された。また、今回実験を行った範囲において最も良好な引張強度を示したパラメータの組は、 $T=220^{\circ}\text{C}$ 、 $v=100$ mm/min、 $f=20$ mm/min であった。

5. 結 言

本研究では、溶融積層型 3D プリンターを使用して、

PLA 樹脂フィラメントと 3K の連続炭素繊維を同時に送り出すことで造形を行った。造形試験片に対し引張試験を行うことで機械的特性に及ぼすプロセスパラメータの影響調査を行った。特に影響が大きいと考えられるパラメータとして造形温度 T 、造形速度 v 、フィラメント送り速度 f を挙げ、それぞれを変更した際の影響の調査を行った。パラメータ間の相互作用を調査することで、炭素繊維強化ポリ乳酸複合材料の 3D プリントにおける最適なプロセスパラメータは以下の傾向を示すことが確認された。

1. 造形温度 T : 高温 (樹脂の熱分解開始温度を超えない範囲)
2. 造形速度 v : 低速 (実際の成形を考慮すると 100 mm/min 程度)
3. フィラメント送り速度 f : 低速 (造形可能な範囲内)

参 考 文 献

- 1) J. Justo, L. Távara, L. García-Guzmán & F. París : *Compos. Struct.*, **185** (2018), 537-548.
- 2) L.G. Blok, M.L. Longana, H. Yu & B.K.S. Woods : *Addit. Manuf.*, **22** (2018), 176-186.
- 3) Q. Hu, Y. Duan, H. Zhang, D. Liu, B. Yan & F. Peng : *J. Mater. Sci.*, **53** (2018), 1887-1898.
- 4) R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki & Y. Hirano : *Sci. Rep.*, **6** (2016), 23058; doi: 10.1038/srep23058.
- 5) C. Yang, X. Tian, T. Liu, Y. Cao & D. Li : *Rapid Prototyp. J.*, **23** (2017), 209-215.
- 6) X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang & D. Li : *Compos. Part A*, **88** (2016), 198-205.
- 7) N. Li, Y. Li & S. Liu : *J. Mater. Process. Technol.*, **238** (2016), 218-225.
- 8) T. Liu, X. Tian, M. Zhang, D. Abliz, D. Li & G. Ziegmann : *Compos. Part A*, **114** (2018), 368-376.