

Additív gyártástechnológiával készült, politejsav mátrixú kompozitok vizsgálata
Tóth Cs., Kovács N. K.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2020

DOI:

ADDITÍV GYÁRTÁSTECHNOLÓGIÁVAL KÉSZÜLT, POLITEJSAV MÁTRIXÚ KOMPOZITOK VIZSGÁLATA

INVESTIGATION OF POLYLACTIC ACID COMPOSITES MADE BY ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY

TÓTH CSENGE¹KOVÁCS NORBERT KRISZTIÁN¹

Napjainkban az additív gyártástechnológiák (AM) interdiszciplináris térhódítása tapasztalható, és ez elérte a termoplasztikus kompozitok ágazatát is. Bár a szegmensben a magas termelékenység miatt vitathatatlanul a fröccsöntés dominál, a technológia korlátozott az elérhető szálhossz és a termékben kialakuló szál-orientáció szabályozása tekintetében. A 3D nyomtatás megoldást jelenthet ezekre a problémákra, így egy ígéretes alternatíva lehet a hőre lágyuló mátrixú kompozitok gyártástechnológiái között. Kutatómunkánk során célunk az ömledékrétegezésen alapuló (FDM) additív gyártástechnológia lehetőségeinek feltérképezése volt. Különböző típusú rövid erősítőszálak hatásait vizsgáltuk a szerkezetek mechanikai tulajdonságaira, amely érdekében saját készítésű filament alapanyagokból készült próbatesteken mechanikai és optikai vizsgálatokat végeztünk, különböző kitöltési orientációk esetén.

Nowadays, there is an interdisciplinary expansion of additive manufacturing (AM) technologies which has reached the thermoplastic composite industry as well. While injection molding is undoubtedly a dominant technology in the segment due to its high productivity, it is limited in terms of fiber length and orientation. However, with AM technologies the manufacturing of end products with unique reinforcements became feasible, therefore AM has a good potential to grow among thermoplastic composite technologies in the upcoming years. In this study the development of short fiber reinforced composite materials is performed along with the mechanical characterization of the samples produced by fused deposition modeling (FDM) technology. The effect of infill orientation and fiber length is also considered.

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi években intenzív kutatás zajlik az additív gyártástechnológiával előállított kompozitok témakörében, és az alkalmazható anyagok és a technológia fejlődésének köszönhetően ezek az eljárások a gyors prototípusgyártás mellett egyre nagyobb szerepet kapnak végtermékek közvetlen gyártásában is. Az FDM

nyomtatás esetén a termékek mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében egyre elterjedtebb a vágott vagy folytonos szál-erősítés alkalmazása. A kompozitok egyik előnye a nagy fajlagos terhelhetőség, amely az erősítőszál és a mátrixanyag közti kiváló adhézióval és a szálak terhelési irányba való rendezésével érhető el. Az FDM technológia által az erősítőszálak orientációja akár rétegenként változtatható, így az igénybevételi irányoknak megfelelően erősített termékek hozhatók létre [1]. A technológia erőssége a magas szintű automatizáltságban és a tervezési szabadságban rejlik, és ezeknek az előnyöknek köszönhetően kiválóan beilleszthető a korszerű Ipar 4.0 rendszerekbe is. Bár a hagyományos eljárásokkal készült kompozitok mechanikai teljesítményének fölénye még vitathatatlan, a jövőben az additív technológiákkal való kompozitgyártás piaci részesedésének intenzív növekedése várható (1. ábra) [2].

Az FDM technológiával ma már rövid és folytonos erősítőszálak alkalmazása is lehetséges. A rövid szálú kompozitgyártás alapanyaga a vágott szálakat tartalmazó filament, amelyet a granulátum mátrixanyag és a szálak száraz vagy ömledék állapotban történő keverését követően extrúzióval állítanak elő. Az FDM alapú nyomtatók egységesen 1,75 mm átmérőjű filamenttel dolgoznak, így a szálhúzáshoz fontos a megfelelő szerkezet és az előírt túrést biztosító mérő és kalibráló berendezés alkalmazása. Erősítőszálakat tartalmazó filament bármilyen FDM nyomtatóval feldolgozható, azonban a technológiára jellemző szűk fúvókák miatt 30 tömegszázalék száltartalom felett már gyártási problémák léphetnek fel [4, 5]. Bár a fröccsöntött, rövid szálú kompozitok területén ismert, hogy a száltartalom növelése (egy adott határértékig) a termék mechanikai tulajdonságainak javulását okozza, az FDM technológia esetén eltérő eredmények mutatkoznak meg [6]. Szénszállal erősített ABS kompozitok húzószilárdságát tekintve, Tekinalp és társai [5] kutatása alapján a szilárdsági jellemzők szempontjából optimális száltartalom 30 m%, míg Ning és társai [7] kutatásában ugyanez az anyagpár esetén a kedvező száltartalom csak 5 m% volt. A különböző eredményeket az egyes kutatások során alkalmazott eltérő nyomtatási paramétereken túl a maradó szálhosszok közti különbség is okozhatja.

A száltartalomnak a mechanikai tulajdonságok módosítása mellett jelentős szerepe van a maradó szálhossz szempontjából is, hiszen a száltartalom növelésével nő a töredezés mértéke a feldolgozás során [5]. A végtermékben mérhető szálhossz növelésére többféle módszert megismerhetünk a szakirodalomból (nagyobb kiindulási szálhosszal való gyártás [8], egycsigás extruder alkalmazása [9], folytonos szál direkt bevezetése az

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.



1. ábra: Az AM technológiákkal való kompozitgyártás piaci előrejelzése [3]

extruderbe [10]), a kritikus szálhossz elérése azonban még sok esetben problémát okoz.

Az FDM technológiával készült kompozitok ígéretes tulajdonsága a szabályozható szálorientáció, amely a fúvóka kialakítása és az elhúzási sebesség hatására jellemzően a nyomtatási iránnyal párhuzamos [11]. A gyártás előkészítésére alkalmazott szoftverek lehetővé teszik az egyes nyomtatási rétegek mintázatának egyéni megválasztását, így az erősítőszálak orientációja a termék várható igénybevételei szerint alakítható ki.

Az általunk feldolgozott kutatások túlnyomó többsége rövid szénszálak kompozitokat vizsgál, így a célunk az alkalmazott erősítőanyagok palettájának bővítése volt. A legelterjedtebb száltípusok (szén- és üvegszálak) mellett bazaltszálakat is alkalmaztunk, amely kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, természetes erőforrásból származik és alacsonyabb az előállítási energiaigénye, így jó alternatívája lehet az üvegszálaknak [8]. A szálorientáció hatásának vizsgálata érdekében kétféle kitöltési mintázatot használtunk. Mechanikai méréseket végeztünk, továbbá célunk volt az adhéziós viszonyok vizsgálata és az FDM technológia során bekövetkező száltöredezés mértékének elemzése is.

2. ALAPANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

Munkánk során politejsav (PLA) mátrixanyag alkalmazása mellett döntöttünk a PLA kiváló nyomtathatósága miatt. A kompozit filamenteket Ingeo 3100HP PLA (NatureWorks) típusú mátrixanyag és vágott szén- (Zoltek PX35), üveg- (Camelyaf) és bazaltszálak (Kamenny vek) alkalmazásával állítottuk elő, a száltartalom minden esetben 5 m% volt. Az alapanyagok 80 °C-on, 4 órán át tartó szárítását követően Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderrel végeztük a szálgyártást, ahol az FDM technológiához szükséges szálátmérőt (1,75 mm) az elhúzási sebesség szabályozásával állítottuk be. Az első extrudálást követően ingadozó átmérőjű kompozit szálakat kaptunk, amely változó anyagkihozattal eredményezett a nyomtatás során, továbbá az FDM nyomtató fúvókájának eltömődését okozta, így szükséges volt a szálak granulálása és újbóli extrúziója. A második feldolgozás megfelelő minőségű filamenteket adott. A felhasznált erősítőszálak tulajdonságait az 1. táblázat mutatja be, a szálgyártás folyamata a 3. ábrán látható.

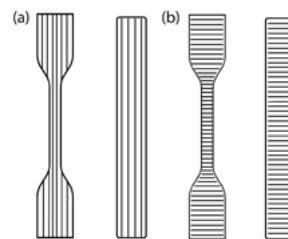
1. táblázat: Vágott erősítőszálak jellemző tulajdonságai

Száltípus	Kiindulási szálhossz [mm]	Névleges szálátmérő [μ m]	Felületkezelés
bazalt	6	13-21	szilán
szén	6	7,2	N/A
E-üveg	6	13	szilán

A próbatesteket CraftBot Plus típusú, FDM alapú berendezéssel gyártottuk a 2. táblázatban összefoglalt paraméterek mellett. Mindegyik mintát unidirekcionális rétegekből építettük fel, ahol a kitüntetett irány a próbatestek hosszával párhuzamos vagy az arra merőleges irány volt a 2. ábrán látható módon. A kitöltés foka 100%, a kontúrréteg vastagsága 0,4 mm volt.

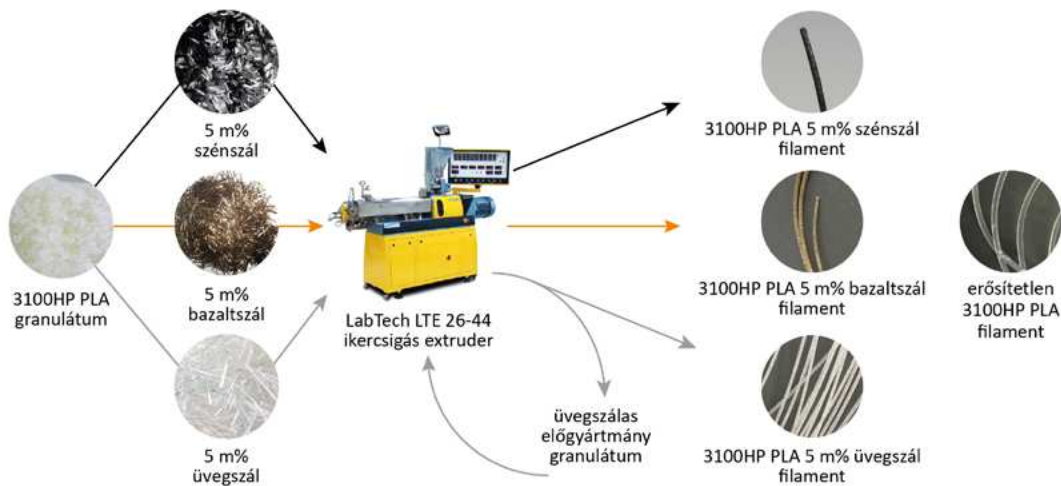
2. táblázat: FDM gyártási paraméterek

Extruderfej hőmérséklet	215 °C
Munkasztal hőmérséklet	60 °C
Fúvóka átmérő	0,4 mm
Rétegvastagság	0,2 mm
Kitöltési orientáció	0°, 90°



2. ábra: A gyártás során alkalmazott kitöltési orientációk: (a) a próbatestek hosszával párhuzamos (0°), (b) a hosszra merőleges (90°)

A nyomtatott szerkezetek mechanikai tulajdonságainak összehasonlítása érdekében először kvázisztatikus szakítóvizsgálatot végeztünk Zwick Z005 típusú gépen az MSZ EN ISO 527-2:2012 szabvány alapján [12]. Az elhúzási sebesség 5 mm/perc volt. Ezt követően hárompontos elrendezésben kvázisztatikus hajlítóvizsgálatokat végeztünk az MSZ EN ISO 178 szabvány szerint 5 mm/perc vizsgálati sebességgel [13]. Végül a minták fajlagos ütőmunka értékeinek méréséhez megszerelt Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatot alkalmaztunk 2 Joule-os kalapáccsal, bemeztett próbatesteken az MSZ EN ISO 179 szabvány alapján [14].



3. ábra: A vizsgálati minták alapanyagai, a gyártási folyamatok és az alkalmazott berendezések

A szálhossz eloszlás mérésekhez mintákat vettünk a filamentekből, illetve az FDM feldolgozást követően is. Ezeket égetőkemencében 500 °C-on kiégettük, majd a visszamaradó szálat üveglapon eloszlattuk és optikai mikroszkópos felvételeket készítettünk Keyence VHX 5000 típusú berendezéssel. A vizsgált minták elemszáma mindegyik esetben 300 darab volt. Az adatok feldolgozásához az ImageJ szoftvert alkalmaztuk. Végül a kompozit szerkezetek porózussága és az adhéziós viszonyok vizsgálata érdekében a próbatestek kriogén töretfelületeiről pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk JEOL JSM 6380LA típusú berendezéssel.

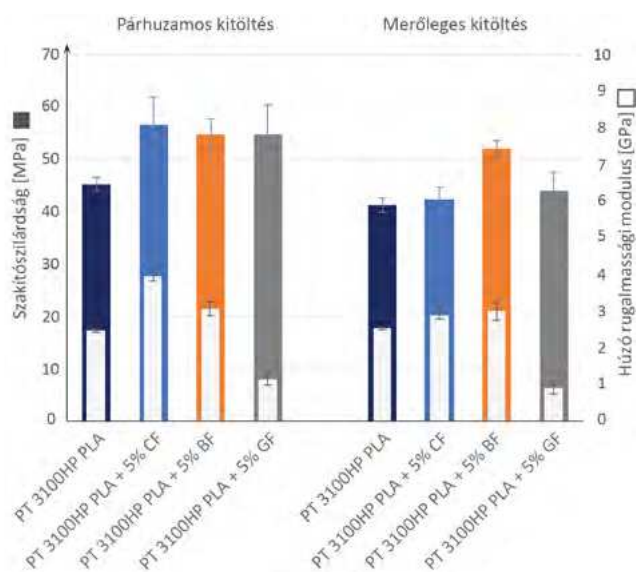
3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Ebben a fejezetben ismertetjük az elvégzett mérések eredményeit és az értékelésüket.

3.1. MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK

A kvázistatikus szakítóvizsgálatok eredményei a 4. ábrán láthatók. A párhuzamos kitöltési orientáció esetén mindhárom erősítőszál típus a szakítószilárdsági értékek közel 20%-os növekedését eredményezte, a húzó rugalmassági modulusz azonban csak a szén- és a bazaltszálak esetén nőtt. A merőleges kitöltési orientációnál csak a bazaltszál kompozit szakítószilárdsága haladta meg az erősítetlen anyag értékét. A kitöltési orientáció a bazaltszál minták szilárdságát nem befolyásolta számottevően, a szén- és az üvegszál minták esetén azonban nagyobb mértékű (20-25%-os) eltérés figyelhető meg az értékek között. A szénszál PLA kompozitok szilárdsági értékeinek orientációtól való függését a gyengébb rétegek közötti adhézió magyarázza, és ez összhangban van a szakirodalomban említett eredményekkel is [8, 9].

A kvázistatikus hajlítóvizsgálatok eredményeit az 5. ábra mutatja be. A kompozitok szilárdsági értékei nem haladták meg a referencia anyag értékeit, sőt, a merőleges kitöltési orientáció esetén csökkentek is, a legnagyobb mértékben a szénszál anyag esetén. A hajlító rugalmassági modulusz a párhuzamosan nyomtatott szénszál minták esetén majdnem megkétszereződött az erősítetlen anyaghoz képest, ezen kívül azonban nem mutatott számottevő változást. A szakítószilárdságokkal össze-

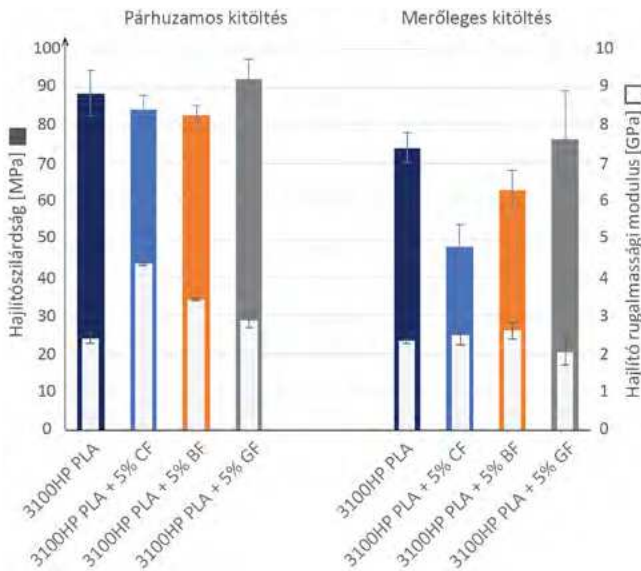


4. ábra: Szakítószilárdság és húzó rugalmassági modulusz értékek

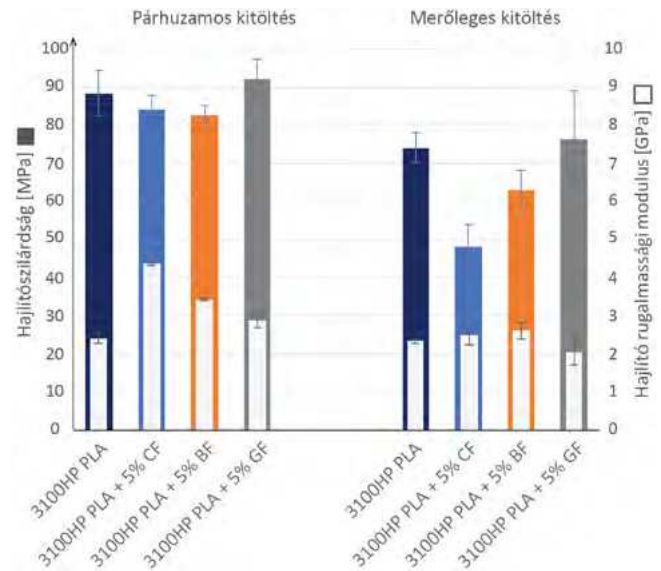
hasonlítva megállapítható, hogy a hajlítószilárdsági értékek erősebben függenek a kitöltési orientációtól. Az eredmények és a feldolgozott szakirodalom alapján is arra következtethetünk, hogy az 5 m% száltartalom nem elegendő a szilárdsági értékek növeléséhez [8].

A Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatok eredményei a 6. ábrán láthatók. Párhuzamos kitöltés esetén a bazaltszál kivételével mindegyik kompozit alapanyag sikeresen növelni a fajlagos ütőmunka értékét, azonban a merőleges kitöltés esetén a mátrixhoz képest minden esetben kisebb értékeket mérünk. A bemutatott eredmények oka lehet a gyenge határfelületi kapcsolat, valamint a szálgyártás során fellépő nagymértékű száltöredés. Az eredmények relatív nagy szórása a szerkezetek inhomogenitásából és a kis száltartalomból adódhat, hiszen kevés szál esetén statisztikailag kisebb eséllyel akadályozza a repedésterjedést az erősítőszál.

A 3. táblázat a párhuzamos és a merőleges nyomtatási orientációk esetén mért szilárdsági értékek közti különbséget mutatja be, százalékként kifejezve. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a nyomtatási orientációnak a szénszál kompozitok esetén van a legnagyobb szerepe a mechanikai tulajdonságokra.



5. ábra: Hajlítószilárdság és hajlító modulusz értékek



6. ábra: Fajlagos ütőmunka értékek

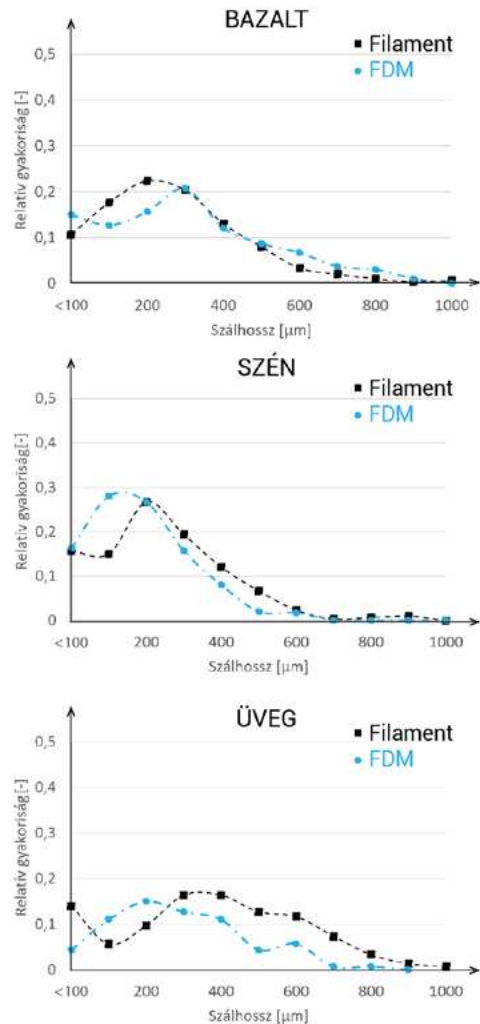
3. táblázat: Párhuzamos és merőleges nyomtatási orientáció esetén mérhető eltérések

	Párhuzamos és merőleges kitérés közti eltérés [%]			
	PLA	GF	CF	BF
Szakítószilárdság [MPa]	9	20	26	5
Hajlítószilárdság [MPa]	16	17	43	24
Fajlagos ütőmunka [kJ/m ²]	6	45	63	48

3.2. SZÁLHOSSZ ELOSZLÁS MÉRÉSEK

A szálhossz eloszlásokat a 7. ábra mutatja be. Az eredmények alapján egyrészt megállapítható, hogy az üvegszál alapanyagban mért maradó szálhossz a kétszeres extrúzió ellenére nem csökkent nagyobb mértékben, mint a bazalt- és a szénszálak esetén, amelyeket csak egyszeresen dolgoztunk fel. A bazaltszálak eloszlását vizsgálva megállapítható, hogy az FDM feldolgozás eredményeként nőtt a 100 μm hosszánál rövidebb szálak aránya, a görbe maximuma azonban nem tolódott el jelentősen. A szénszálak esetén a 200 μm nél hosszabb szálak aránya csökkent, a legnagyobb arányban jelen lévő szálhossz értéke 100-200 μm . Hasonlóan, az üvegszálaknál is a domináns maradó szálhossz 200-300 μm . Az eredményeket szakirodalmi adatokkal összehasonlítva megállapítható, hogy az általunk készített kompozitok maradó szálhossza megegyező vagy nagyobb a vizsgált kutatásokban közölt szálhossz eredményeknél [9].

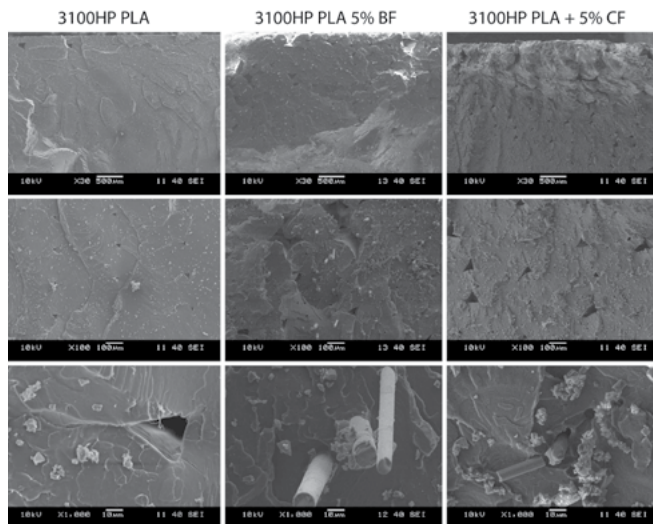
A maradó szálhossz mérése után, szakirodalmi adatokra támaszkodva elméleti kritikus szálhossz értékeket számítottunk, amely politejsav mátrixanyagra vonatkoztatva a bazalt esetén 600-1000 μm , a szénszálaknál 1200 μm , az üvegszálaknál pedig 800-1200 μm hossz volt [15, 16]. Megállapítható, hogy egyik alapanyagban mért maradó szálhossz sem esik a becsült tartományba, bár a bazalt- és az üvegszálak esetén már előfordulnak az elméleti hosszt elérő szálak. A maradó szálhossz kíméletesebb feldolgozással növelhető, míg a kritikus szálhossz a szálak megfelelő felületkezelésével csökkenthető.



7. ábra: FDM technológia hatása a szálhossz eloszlásra

3.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS VIZSGÁLATOK

A próbatestek kriogén töretfelületeiről készült felvételek a 8. ábrán láthatók. A vizsgált anyagtipusok a bazalt- és szénszálak kompozitok, illetve az erősítetlen alapanyag. A legnagyobb mértékű porózusság a szénszálak minta esetén figyelhető meg, ahol az extrudált filamentszálak között megjelenő üregek az egész



8. ábra: Szál-mátrix adhézió és porózusság vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján

keresztmetszet mentén jelen vannak. Ezek a geometriából adódó anyagihiányosságok a bazaltszálás minta esetén kisebb arányban jelennek meg, azonban nagyobb méretű légzárványok is megfigyelhetők. A nagyobb anyagihiányosságok oka valószínűleg a nyomtatás során bekövetkező változó anyagkihozatal, amely a saját készítésű filament átmérőjének változó méretével magyarázható. A felvételek alapján a bazaltszálás kompozit esetén a politejsav mátrixanyag rátapadt a szálakra, így jobb szál-mátrix adhéziót feltételezhetünk, a szénszálak esetén azonban nem figyelhető meg ilyen jellegű kapcsolat. A szál-mátrix adhézió vizsgálata során szem előtt kell tartani, hogy a felhasznált bazaltszálak és az üvegszálak is szilán alapú felületkezeléssel készültek, amelyet a gyártó epoxigyanta mátrixhoz javasolt. A szénszálak felületkezelése termoplasztikus mátrixanyaghoz (feltehetőleg poliamidhoz) optimális. Az elektronmikroszkópi képek alapján azonban a politejsav mátrixanyag társítása az adhéziós viszonyok szempontjából bazalt- és üvegszálakkal ideálisabb.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során FDM technológiával előállított, vágott bazalt-, szén- és üvegszállal erősített politejsav kompozitokat vizsgáltunk kétféle nyomtatási orientáció esetén. A kompozitok szál-tartalma 5 m% volt, referenciaként pedig erősítetlen mintákkal végeztünk összehasonlítást. A mechanikai tulajdonságok méréséhez kvázistatikus szakító- és hajlítóvizsgálatot, illetve Charpy-féle ütővizsgálatot végeztünk, továbbá az FDM technológia száltöredező hatásának megismerése érdekében szálhossz eloszlásokat mértünk. Végül pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk a szál-mátrix adhézió vizsgálathoz.

Az erősítőszálak alkalmazása mindhárom száltípus esetén a húzószilárdsági értékek 20%-os növekedését eredményezte a referencia alapanyaghoz képest a párhuzamos kitöltési orientációt vizsgálva. A kompozitok hajlítószilárdsági értékei csak a párhuzamos kitöltésű üvegszálás minták esetén javultak, a többi száltípus nem okozott változást, vagy csökkenést eredményezett. A legnagyobb mértékben a merőleges kitöltéssel nyomtatott szénszálás minták hajlítószilárdsága romlott, ahol 35%-os csökkenés figyelhető meg a referencia anyaghoz képest.

A fajlagos ütőmunka értékeket vizsgálva megállapítható, hogy a bazaltszálás kompozitok értékei jelentősen lecsökkentek az erősítetlen alapanyaghoz képest, az orientációtól függetlenül.

A pásztázó elektronmikroszkópi felvételek alapján a bazaltszálak esetén jobb szál-mátrix adhéziót feltételezhetünk, amely az erősítőszálak célzott felületkezelése által tovább javítható. A mechanikai vizsgálatok eredményei és a mikroszkópi képek is több esetben gyenge rétegek közötti hegedésre utalnak, amely a gyártási paraméterek változtatásával javítható. Célravezető lehet a nyomtatási hőmérséklet növelése, az elhúzási sebesség csökkentése, illetve nagyobb anyagkihozattal való nyomtatás az előtölés mértékének növelése által.

Összefoglalva elmondható, hogy az FDM technológia egy ígéretes alternatíva lehet a termoplasztikus kompozitok gyártásának területén, ehhez azonban szükséges a technológia további optimalizálása, különösen a maradó szálhossz, a szál-mátrix adhézió és a porózusság tekintetében. Eredményeink alapján a további kutatásaink fókuszában bazaltszállal erősített politejsav kompozitok állnak a bemutatott jó mechanikai tulajdonságok és a kedvező adhéziós viszonyok miatt.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A 2018-1.3.1-VKE-2018-00001 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a 2018-1.3.1-VKE pályázati program finanszírozásában valósult meg.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia és Magyarország-Olaszország (NKM-73/2019) kétoldalú mobilitás pályázatának keretein belül készült.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Ferreira, I. et al.: A review on fibre reinforced composite printing via FFF, *Rapid Prototyping Journal*, 25/6, 972-988 (2019).
- [2] Chapiro, M.: Current achievements and future outlook for composites in 3D printing, *Reinforced Plastics*, 60, 372-375 (2016).
- [3] www.3dprintingmedia.network/composites-additive-manufacturing-market-2028 (2019.11.01.).
- [4] Hull et al.: Effects of process variables on extrusion of carbon fiber reinforced ABS filament for additive manufacturing, *Proceedings of the ASME 2015 International Manufacturing Science and Engineering Conference* (2015).
- [5] Tekinalp, H. L. et al.: Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing, *Composites Science and Technology*, 105, 144-150 (2014).
- [6] Dunai, A.; Macskási, L.: *Műanyagok fröccsöntése*, Lexica Kft., Budapest (2003).
- [7] Ning, F. et al.: Additive manufacturing of CFRP composites using fused deposition modeling: effects of carbon fiber content and length, *Proceedings of the ASME 2015 International Manufacturing Science and Engineering Conference* (2015).
- [8] Sang, L.; Han, S.; Li, Z.; Yang, X.; Hou, W.: Development of short basalt fiber reinforced polylactide composites and their feasible evaluation for 3D printing applications, *Composites Part B: Engineering*, 164, 629-639 (2019).
- [9] Yu, S. et al.: Analytical study on the 3D-printed structure and mechanical properties of basalt-fiber reinforced PLA composites using X-ray microscopy, *Composites Science and Technology*, 175, 18-27 (2019).
- [10] Sang, L. et al.: Development of 3D-printed basalt fiber reinforced thermoplastic honeycombs with enhanced compressive mechanical properties, *Composites Part A*, 125 (2019).
- [11] Wang, X. et al.: 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Composites Part B*, 110, 442-458 (2017).
- [12] MSZ EN ISO 527: *Műanyagok. Húzó tulajdonságok meghatározása* (2012).
- [13] MSZ EN ISO 178: *Műanyagok. A hajlítási tulajdonságok meghatározása* (2011).
- [14] MSZ EN ISO 179: *Műanyagok. A Charpy-féle ütési jellemzők meghatározása* (2010).
- [15] Fiore, V. et al.: A review on basalt fibre and its composites, *Composites Part B: Engineering*, 74, 74-94 (2015).
- [16] Wan, Y. Z. et al.: In vitro degradation behavior of carbon fiber-reinforced PLA composites and influence of interfacial adhesion strength, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 150-158 (2001).