

Армированные углеволокном композиционные материалы, полученные по технологии FDM

Carbon fiber reinforced composite materials produced using FDM technology

Е.С. БОЧКАРЕВ¹, А.В. ДРОБОТОВ^{1,2}, И.С. ТОРУБАРОВ^{1,2},
А.Н. ДЫНИН¹, О.О. ТУЖИКОВ¹, М.А. ВАНИЕВ¹

E.S. BOCHKAREV¹, A.V. DROBOTOV^{1,2}, I.S. TORUBAROV^{1,2},
A.N. DYNIN¹, O.O. TUZHIKOV¹, M.A. VANIEV¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

² ООО «Стереотек», Волгоград, Россия

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

² Stereotech LLC, Volgograd, Russia

w_tovn@mail.ru

В исследовании представлены результаты оценки влияния коэффициента компенсации потока материала и укладки волокна при FDM-печати с использованием непрерывного углеродного волокна, пропитанного расплавом термопласта ПА-6, на физико-механические свойства композитов. Установлено влияние уложенных структур непрерывного углеволокна и твердости материала филамента на межслойную адгезию в условиях сдвиговых нагрузок и при отрыве. Полученные данные были использованы для проведения моделирования с применением пакета APM FEM с целью оценки эквивалентного напряжения по Мизесу. Результаты показывают, что увеличение коэффициента компенсации потока материала при печати слоя на поверхности волокна до 105% позволяет повысить прочность соединения углеволокна с термопластичным полиуретаном.

Ключевые слова: FDM-печать, композиционные материалы, непрерывное углеволокно, термопластичный полиуретан, адгезия, коэффициент компенсации потока

The study presents the results of assessing the effect of material flow compensation factor and fiber placement during FDM printing using continuous carbon fiber impregnated with PA-6 thermoplastic melt on the physical and mechanical properties of printed composites. The influence of the laid structures of continuous carbon fiber and the hardness of the filament material on interlayer adhesion under shear loading and tearing conditions has been established. The obtained data were used for simulations using the APM FEM software to estimate the von Mises equivalent stress. The results show that increasing the material flow compensation factor when printing a layer on the fiber surface to 105% can improve the bond strength of carbon fiber with thermoplastic polyurethane.

Keywords: FDM-printing, composite, continues carbon fiber, thermoplastic polyurethane, adhesion, compensation factor

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-16-19

Введение

Композиционные материалы, армированные угле-, стекло- или иным волокном, относятся к составным композиционным материалам, или материалам пятого поколения (т.е. их можно адаптировать под воздействия внешних нагрузок, поэтому их называют smart-материалами) [1]. Для таких материалов не обязательно полное заполнение волокном при FDM-печати, достаточно использовать его для усиления определенных мест, подверженных максимальной нагрузке. Основные методы формования изделий из армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ), связанные с типом образующейся структуры, такие как контактное формование, прессовое формование, пневмо-, гидро-, компрессионное формование, трансферное формование, электро- и магнитоимпульсное формование, были описаны в исследовании [2]. В публикации [3] представлен метод мокрой намотки арамидных волокон в композициях на основе полиуретана.

Необходимость увеличения прочности напечатанных материалов привела к развитию технологии FDM-печати с использованием дискретных и непрерывных волокон. Исследования [4–7] продемонстрировали возможность использования 3D-принтеров для получения АрПКМ на основе термопластичных композитов с непрерывным углеволокном, что расширило перечень основных методов получения изделий из таких материалов.

Авторы исследований [8–11] показали развитие данной технологии с применением способов объемной печати, что продемонстри-

ровано на рис. 1. Это устраняет ярко выраженную анизотропию свойств напечатанных композитов. Такая технология печати с применением непрерывного углеволокна получила название CFF (от англ. continues fiber fabrication).

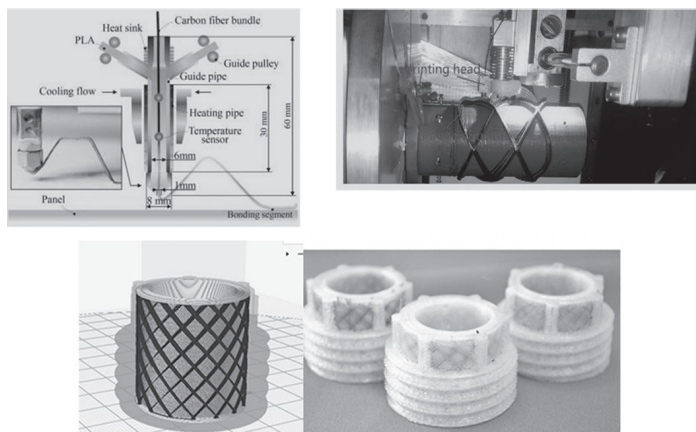


Рис. 1. Напечатанные образцы АрПКМ с непрерывным армированием углеволокном.

Однако печать с использованием непрерывных волокон является сравнительно новой технологией и развивающейся областью, что приводит к возникновению некоторых трудностей [12], с которыми сталкиваются специалисты. В частности, это:

1. Ограниченная совместимость полимера матрицы и полимера, используемого для пропитки волокна.
2. Деламинация. Другими словами, невозможность соединения 2D-слоев в 3D-направлениях. Это означает, что 3D-печатный композит в процессе FDM-печати сам по себе, по сути, не является трехмерно связанным.
3. Имеет место анизотропия свойств в пределах одного слоя.
4. Принтеры в силу конструктивных особенностей не позволяют печатать армирующими волокнами на первых и последних слоях.
5. Ограничения по созданию гибридного композита на основе нескольких типов армирующих волокон.
6. Образование пустот.
7. Отсутствие стандартизации методов испытаний.

Еще одной особенностью является то, что при укладке волокна полученный АрПКМ имеет разрыв между началом и окончанием волокна, то есть, армирование не является полностью непрерывным.

Основные исследования, направленные на изучение образования пустот при 3D-печати и способов укладки волокна, приведены в работах [13–15]. Кроме того, решение данной задачи может находиться в области анализа с использованием CAD/CAE-систем в проектно-ориентированном моделировании с учетом основных функциональных характеристик армирующей волокнистой компоненты АрПКМ, как это было продемонстрировано авторами [16]. Также имеется работа [17], в которой исследовали влияние воздействия СВЧ-поля, ультразвуковой обработки, и их совместное влияние на механические свойства напечатанных образцов, армированных непрерывным углеродным волокном, пропитанным смолой ЭД-20 и покрытым расплавом полиэфирэфиркетона. Изготовление образцов проводили с использованием 3D-принтера Anisoprint Composer A4 (компания Anisoprint, Россия).

В результате анализа наукометрических баз данных было выявлено недостаточное количество работ, в которых представлено влияние технологических параметров печати и типа материала на прочностные свойства АрПКМ и адгезию волокна. Учитывая выше-сказанное, цель настоящей работы заключалась в оценке влияния совместимости полимера, используемого для пропитки волокна, с полимером матрицы, а также технологических параметров печати, на механические свойства АрПКМ, полученных по технологии FDM.

Методы и методики исследований

Печать образцов проводили на пятиосевом 3D-принтере модели Fiber 530 v. 5.2 (ООО «Стереотек», РФ). В качестве материалов для печати были выбраны филаменты на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) с различной твердостью по Шору. Использовали две марки: с твердостью по Шору D70 усл.ед. (компания REC, РФ) и с твердостью по Шору A90 усл.ед. (компания НИТ, РФ). Для армирования ПКМ применяли углеволокно UMT42S-3K, которое предварительно пропитывали расплавом полиамида-6 (ПА-6).

Физико-механические характеристики АрПКМ определяли на разрывной машине ТРМ-П Tochline (ООО «Зип», РФ) с максимальной предельной нагрузкой 10 кН (ГОСТ 32656—2017, образцы типа 2, 5 штук, скорость нагружения 2 мм/мин). Отметим, что для соблюдения соотношения углеволокна к термопласту образец с двумя витками имел ширину 5 мм.

На этой же машине с использованием двух методов оценивали адгезию между материалом матрицы ТПУ и углеволокном, пропитанным ПА-6. Первый метод – определение адгезии отрывом напечатанных грибков, аналогично ГОСТ 32299–2013. Второй метод – определение адгезионного предела прочности при сдвиге, аналогично ГОСТ Р 57728–2017.

Испытания напечатанных образцов АрПКМ, полученных по технологии FDM с изотропным наполнением и различным коли-

чеством уложенных линий волокна, проводили для оценки прочностных свойств (рис. 2а). В случае концентрического направления укладки волокна (рис. 2б) образцы использовали для оценки адгезии волокна к ТПУ методом отрыва в жестких условиях.

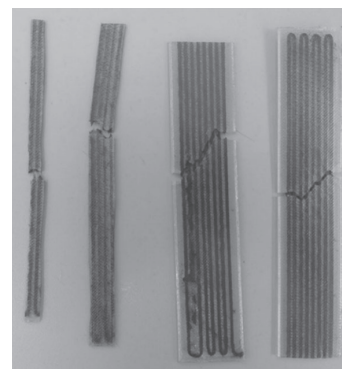


Рис. 2. Фотографии напечатанных образцов ТПУ, армированных непрерывным углеволокном с пропиткой ПА-6, после испытаний на прочность при растяжении (а) и межслойную адгезию методом отрыва (б).

Обсуждение результатов испытаний

Благодаря совместимости полимеров, как было показано в работе [18] по результатам оценки морфологии трещин и кристаллической структуры, композиты ПА-6 с ТПУ демонстрируют высокие механические свойства. Кроме того, данные термопластичные полимеры характеризуются достаточно близкими значениями параметров растворимости, рассчитанными по методу Гильдебранда. Для ПА-6 и ТПУ D70 значения составляют 12,3 и 9,8 (кал/см³)^{1/2}, соответственно. Однако основной проблемой при печати АрПКМ стало наличие дефектов на волокне в виде отсутствия пропитки или наличие капель полимера на его поверхности (рис. 3а, область, выделенная кругом).

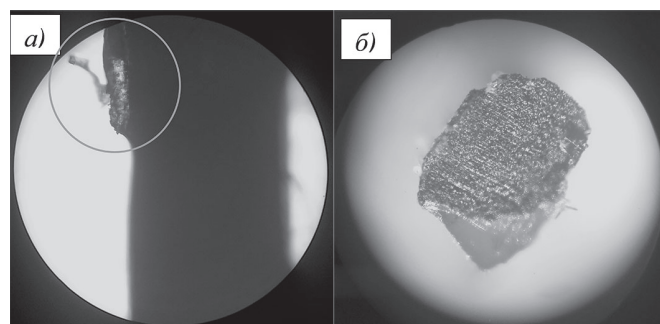


Рис. 3. Микрофотографии дефектов поверхности углеволокна (а) и среза образца углеволокна, пропитанного ПА-6 (б) (увеличение 100×).

Таблица 1. Влияние количества линий УВ на физико-механические свойства напечатанных АрПКМ.

№ п/п	Количество линий УВ в АрПКМ	Модуль упругости, E , ГПа	Макс. усилие, $P_{\max}$, Н	Прочность при разрыве, $\sigma_{\max}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ_m , %
1	0	$0,8 \pm 0,02$	$421 \pm 12,4$	$35,7 \pm 2,7$	$12,0 \pm 1,2$
2	2	$6,6 \pm 0,13$	$1286 \pm 45,0$	$151,9 \pm 5,3$	$2,7 \pm 0,8$
3	4	$5,4 \pm 0,12$	$2208 \pm 110,4$	$127,3 \pm 6,4$	$2,8 \pm 1,1$
4	8	$3,3 \pm 0,14$	$4493 \pm 184,2$	$93,4 \pm 3,9$	$3,4 \pm 1,3$

Таблица 2. Результаты испытаний на адгезию методом отрыва между ТПУ и УВ в зависимости от коэффициента компенсации потока материала.

№ п/п	Маркировка образца	Коэффициент компенсации потока материала, %	Модуль упругости, E , МПа	Макс. усилие, $P_{\max}$, Н	Прочность при отрыве, $\sigma_{\max}$, МПа	Относительное удлинение, ε_m , %
1	ТПУ_УВ 1	100	61,1 ± 0,9	388,0 ± 15,9	1,40 ± 0,08	3 ± 0,7
2	ТПУ_УВ 2	102	61,3 ± 1,2	397,6 ± 15,5	1,39 ± 0,05	2 ± 1,0
3	ТПУ_УВ 3	105	60,8 ± 0,9	481,7 ± 11,2	1,76 ± 0,04	3 ± 0,6
4	ТПУ_УВ 4	110	62,0 ± 0,3	453,1 ± 6,2	1,83 ± 0,02	2 ± 0,5

Проведены испытания по оценке прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве полученных АрПКМ на основе ТПУ D70 с непрерывным углеродным волокном, пропитанным ПА-6 (далее такие образцы обозначены аббревиатурой УВ). Во всех случаях укладывалось 3 слоя УВ и варьировалось количество линий. Результаты по влиянию количества линий в композите на изменение прочности при разрыве и модуля упругости представлены в таблице 1.

Отметим, что увеличение количества линий УВ каждый раз приводило к повышению разрушающего усилия ($P_{\max}$) с ростом их количества. Вместе с тем, отмечена экстремальная зависимость модуля упругости и прочности при разрыве от количества линий УВ. Вероятно, это связано с увеличением доли полимера по отношению к УВ, что видно из фотографий, представленных на рис. 2. Для образцов 2–4 относительное удлинение значимо не изменяется. Как и ожидалось, неармированный ТПУ (образец 1) характеризуется более низкими прочностными свойствами при большей способности к удлинению в условиях растяжения.

Как известно, высокие значения прочностных свойств возможны при условии высокой адгезии между пропитанным волокном и полимерной матрицей. С учетом этого была проведена оценка уровня адгезии между слоями пропитанного волокна и матрицей ТПУ, уложенными в условиях FDM-печати.

Для оценки адгезии методом отрыва между ТПУ и УВ с пропиткой из ПА-6 были напечатаны образцы со стандартной и увеличенной долей потока материала в зоне контакта. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Анализ характера разрушения показал, что во всех случаях оно происходило по границе раздела ТПУ и УВ (рис. 2б). В свою очередь, это позволило оценить адгезию между пропитанным волокном и материалом филамента, использованного при печати АрПКМ. Как видно из верхнего ряда фотографий на рис. 2б, на фрагменте образца остается относительно небольшое количество нитей от УВ (черные фрагменты). Это свидетельствует об адгезионном взаимодействии между ТПУ и УВ. Значение максимального усилия ($P_{\max}$) на средней площади контакта ТПУ с УВ 54,9 мм² составило 415,8 Н (42,4 кг), что является сравнительно высоким.

Обращает на себя внимание то, что во всех случаях отрыв углеродного волокна происходил от верхнего слоя печати. По всей видимости, это связано с формированием более дефектной структуры при печати верхнего слоя АрПКМ.

В программе преобразования *STL моделей в формат G-кода (слайсер) для компенсации недостаточного количества материала имеется параметр «коэффициент компенсации потока материала». Увеличение в слайсере данного параметра приводит к тому, что значение $P_{\max}$ увеличивается от 388,0 до 481,7 Н.

Для сравнения уровня адгезии между слоями ТПУ и УВ в АрПКМ с известными сложными конструкциями, состоящими из двух и более термопластов, широко используемых в FDM-печати, были экспериментально определены значения адгезии методом отрыва напечатанных пар полимеров. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Прочность при отрыве для полимерных пар, полученных по технологии FDM-печати.

Пара полимеров	Макс. усилие, $P_{\max}$, Н	Площадь поперечного сечения, мм ²	Прочность при отрыве, МПа
PETg-ABS	85,6 ± 3,1	25	3,4 ± 0,12
PLA-PETg	22,5 ± 0,7	25	0,9 ± 0,03
PLA-ABS	38,1 ± 1,3	25	1,5 ± 0,05
PLA-SBS	380 ± 22,8	138	2,8 ± 0,17

Из таблицы 3 видно, что более высоким значением прочности при отрыве характеризуются пары PETg-ABS и PLA-SBS по сравнению с парой PLA-PETg. С другой стороны, достигаемые значения близки к уровню адгезии, который характерен для образцов, армированных УВ.

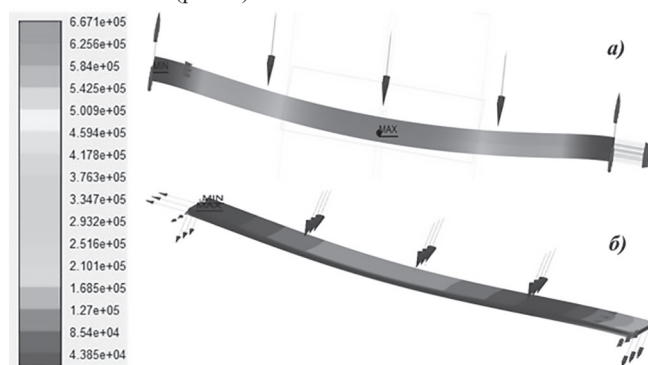
Испытания адгезии при воздействии сдвиговых нагрузок проводили на двух типах ТПУ, которые отличались твердостью. Для сравнения к ТПУ D70 от фирмы REC был добавлен для испытания материал на основе филамента ТПУ A70 от компании НИТ. Фотографии образцов после испытаний показаны на рис. 4.

**Рис. 4 Фотографии образцов АрПКМ на основе ТПУ, армированные непрерывным УВ с пропиткой ПА-6, испытанные на межслойную адгезию при воздействии сдвиговой нагрузки.**

Как видно из фотографий (рис. 4), характер разрушения образцов АрПКМ практически во всех случаях идентичен. Разрушение происходит по границе раздела ТПУ-УВ. Для этих же образцов в табл. 4 представлены результаты упруго-прочностных тестов и оценки адгезии между составляющими АрПКМ в условиях сдвига.

Результаты табл. 4 свидетельствуют о том, что твердость используемого ТПУ существенно влияет на упруго-прочностные свойства и практически не влияет на адгезию между слоями в условиях проведенного эксперимента. Следовательно, при обоснованном подборе ТПУ различной твердости есть возможность регулировать физико-механические свойства напечатанных АрПКМ.

По полученным экспериментальным данным с использованием САПР-системы и пакета APM FEM были рассчитаны эквивалентное напряжение по Мизесу для армированного и неармированного блоков (рис. 5).

**Рис. 5. Пример расчета образцов ТПУ (а) и АрПКМ (б) с использованием пакета APM FEM.**

Расчетные значения эквивалентного напряжения по Мизесу при приложенном усилии 200 Н/мм² показали изменение максимального напряжения от 0,667 ГПа, для неармированного ТПУ, до 1,21 ГПа для АрПКМ. Расчетное значение прогиба балки, жестко закрепленной с двух сторон (размеры: 120×10×2,5 мм) составило 9,7 и 6,0 мм для ТПУ и АрПКМ, соответственно. Результаты

Таблица 4. Результаты тестирования прочности при сдвиге, модуля упругости и максимального усилия образцов АрПКМ в зависимости от твердости ТПУ.

№ п/п	Тип образца	Модуль упругости, МПа	Макс. усилие, $P_{\max}$, Н	Прочность при сдвиге, МПа	Относительное удлинение, ϵ_m , %
1	ТПУ D70 УВ	$83,6 \pm 1,42$	$255,1 \pm 18,4$	$6,7 \pm 0,5$	$19 \pm 1,7$
2	ТПУ A70 УВ	$4,0 \pm 0,23$	$227,7 \pm 31,9$	$6,1 \pm 0,9$	$830 \pm 43,8$

расчета, полученные с использованием экспериментальных данных, показывают, что армирование пропитанным углеволокном приводит к увеличению удельной энергии формоизменения. Наличие двух витков УВ значительно увеличивает жесткость напечатанных композитов. Однако при моделировании нагружения АрПКМ важно отметить, что в качестве граничных условий в программе соединение углеволокна с полимером выступает в виде жесткосцепленной конструкции. Анализ моделей с учетом гибкости данного соединения требует дополнительных исследований.

Таким образом, установлена достаточно хорошая совместимость углеродного волокна, пропитанного расплавом ПА-6, с термопластичными полиуретанами разной твердости. Это обеспечивает высокий уровень физико-механических свойств АрПКМ, полученных по технологии FDM. В сравнении с исходным значением прочности для ТПУ (35,7 МПа) при армировании двумя линиями пропитанного УВ, прочность при разрушении достигает 151,9 МПа. Модуль упругости изменялся от 0,79 для ТПУ до 6,6 МПа для образца напечатанного АрПКМ. Установлено, что значительное влияние на прочностные свойства материалов оказывает параметр коэффициента компенсации потока. Для высокого уровня адгезии между слоем волокна и верхним слоем укладки данный параметр должен быть увеличен до 105%.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 1/656-24.

Литература

- Симапура, С. Углеродные волокна / под ред. С. Симапуры; пер. с яп. канд. физ.-мат. наук Ю.М. Товмасына под ред. канд. техн. наук Э.С. Зеленского. М.: Мир, 1987. 304 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия // Пластические массы. 2022. №1–2. С. 5–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-5-9.
- Ефремов А.А., Кульков А.А., Даштиев И.З. Исследование технологических параметров изготовления полимерного композиционного материала на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки // Пластические массы. 2023. №7–8. С. 12–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-12-17.
- Chacon J.M., Caminero M.A. et al. Additive manufacturing of continuous fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties // Compos. Sci. Technol. 2019. V. 181. P. 107688. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107688.
- Александрова Д.С., Богдановская М.В., Егоров А.С., Выгодский Д.С. Создание новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полиимидных связующих и непрерывного углеродного волокна // Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. №S2. С. 97–107. DOI:10.24937/2542-2324-2021-2-S-I-97-107.
- Wei C. Qiuju Zhang, Han Gao and Ye Yuan. Process Evaluation, Tensile Properties and Fatigue Resistance of Chopped and Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites by 3D Printing // JRM. 2022. Vol. 10, N2. P. 329–358. DOI:10.32604/jrm.2022.016374.
- Liu S., Li Y., Li N. A novel free-hanging 3D printing method for continuous carbon fiber reinforced thermoplastic lattice truss core structures // J. Materials and Design. 2017. N137. P. 235–244. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.10.007.
- Hao W., Ye L., Hao Z. et al. Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites // J. Polymer Testing. 2018. N65. P. 29–34. DOI: 10.1016/j.polymer-testing.2017.11.004.
- Hongyuan Z., Xiaodong Liu, Wei Zhao, Gong Wang, Bingshan Liu. An Overview of Research on FDM 3D Printing Process of Continuous Fiber Reinforced Composites // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2019. V. 1213. P. 11. DOI:10.1088/1742-6596/1213/5/052037.
- Торубаров И.С., Дроботов А.В., Плотников А.Л., Гушин И.А. Развитие технологии 3D печати с армированием непрерывным волокном // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. №8 (255). С. 81–86. DOI: 10.35211/1990-5297-2021-8-255-81-86.
- Торубаров И.С., Дроботов А.В., Плотников А.Л. Исследование адгезии между матрицей и армированием из непрерывного углеволокна в аддитивной технологии послойного наплавления материала // СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024. 674 с.
- Kabir S.M.F., Mathur K., Seyam A.M. A critical review on 3D printed continuous fiber reinforced composites: history, mechanism, materials and properties // Composite Structures. 2019. P. 56. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.111476.
- Tian X., et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced PLA composites // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2016. V. 88. P. 198–205. DOI: 10.1016/j.composite-sa.2016.05.032.
- Oztan C., Karkkainen R., Fittipaldi M., et al. Microstructure and mechanical properties of three dimensional-printed continuous fibre composites // J. Compos. Mater. 2019. N53. P. 271–280. DOI:10.1177/0021998318781938
- Klift F., Yoichiro K., Todoroki A., Ueda M. et al. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens // Open Journal of Composite Materials. 2016. N6. P. 18–27. DOI:10.4236/ojcm.2016.61003.
- Ершов С.В., Кузнецов В.Б., Никифорова Е.Н., Суворов И.А., Козлова Н.Б., Калинин Е.Н. Численная параметризация структурной 3D геометрии армирующей компоненты композита на волокнистой капиллярно-пористой основе // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 12–14. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-12-14.
- Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Алукаев Т.М. Влияние электрофизических воздействий на прочность при изгибе отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-21-25.
- Zhou S., Huang J., Zhang Q. Mechanical and tribological properties of polyamide-based composites modified by thermoplastic polyurethane // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2012. V. 27(1). P. 18–34. DOI:10.1177/0892705712439565.