

miniFactoryn Ultra® による FFF法でのPEKKシールリング成形の検討

Roderick REBER¹, Xavier BERGAMINI², Philippe BUSSI²
Olli PIHLAJAMÄKI³, Riku HIETARINTA³

¹Arkema, Inc.
²Arkema S.A.
³miniFactory OY



INTRODUCTION

Additive Manufacturing (AM法、付加製造法)は、射出成形や素形材の切削加工法など、従来のプラスチック成形法を代替可能な製造方法となりつつあります。設計および技術がAM法をより広範に適用するにつれ、最終用途での要求特性を満たすだけでなく、AM法によるプラスチック成形の経済合理性が目目されるようになりました。

結晶性スーパーエンブラのポリアリルエーテルケトン (PAEK) などの高性能材料も、経済合理性追求のトレンドから逃れられません。とはいいつつも、スーパーエンブラは非常に厳しい要求特性が課される用途で使用されるものであり、AM法により成形した部品といえども妥協の余地はありません。にもかかわらず、AM法における層間接着強度要件から、使用できる樹脂は非晶性樹脂に限定されることが多く、ほとんどの場合で耐薬品性、高温環境での機械特性、および耐クリープ性が不十分でした。一方、樹脂の結晶化と層間接着が競合してしまうので、結晶性樹脂のAM法への適用は困難でした。

Kepstan® PEKK

Kepstan® PEKKは、融点と結晶化挙動の調整が可能であることから、AM法において幅広い条件設定が可能です。PBF (粉末床溶融結合) 法²と押出成形³(複合材を用いての3Dプリントも含む)との両方に適しているため、Kepstan® PEKKは PAEKの中で独自の地位を占めています。

低資本コストと素材の有効活用

低い資本コスト、機構のシンプルさ、デザインの柔軟性により、FFF法*はプラスチックを用いた小ロット製造に新たな1ページを加えました。AM法は、ニアネットシェイプ加工(完成品に近い状態に仕上げる加工)により、従来の素形材を切削加工する方法と比較して廃棄する材料の量を大幅に削減することができます(FFF法では<5%、従来のプロセスでは40-80%と推定される)。

*FFF法: Fused Filament Fabrication。熱溶解積層法。

FDM(Fused Deposition Modeling)法とも呼ばれる。

高品質で再現性のある結果

この小冊子では、miniFactory Ultra®を用いた高品質な結晶化したPEKK樹脂シールリングの成形方法を検討します。これらのシールリングは、極限の温度環境または侵襲性の高い化学物質に対する耐性が要求される用途に使用され、注意深くデザインされたPEKK樹脂グレード、適切なプロセス、および高性能の3Dプリンターの組み合わせにより、FFF法による成形が可能になります。

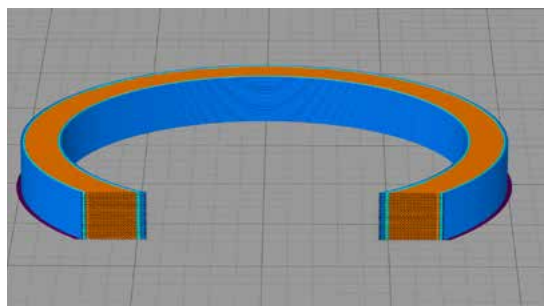


miniFactory Ultra® 3Dプリンターは、庫内温度を250°Cまで上げることが可能で各種スーパーエンブラに対応し、再現性を保証するAarni-プロセス監視システムを組み合わせ、成形品の品質保証を提供しています。

Experimental

Kimya(ナント、フランス、www.kimya.fr)の厚意で提供されたフィラメント(直径:1.75mm、PEKK-SC)を使用しました。プリント前に、フィラメントを120°Cで一晩乾燥させ、フィラメント乾燥チャンバーに格納した。

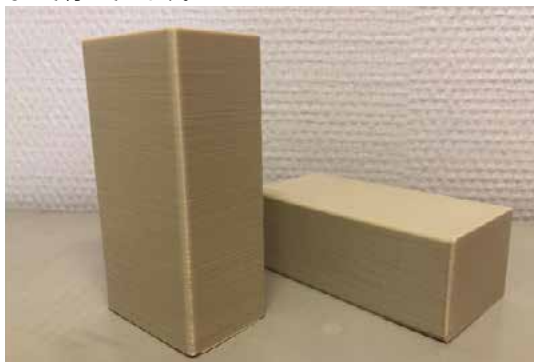
評価したシールリングの形状は、10 mm角の断面を有した外径100mmのリング。気孔率を最小限に抑えるために、2つの輪郭と垂直面材の交互の層を備えた単純なツールパスを選択。すべての成形は、0.4 mmのノズル、25 mm/秒の固定印刷速度、および0.25mmの層の高さを使用。気孔率を最小限に抑えるために、流量を通常の110%に調整。同じ設定条件で、シールリングと試験片を成形しています。



Sliced with tool paths

シールリングのいくつかの場所で断面を観察し、気孔率と密度を評価しました。また、結晶化度は広角X線散乱法により測定しています。

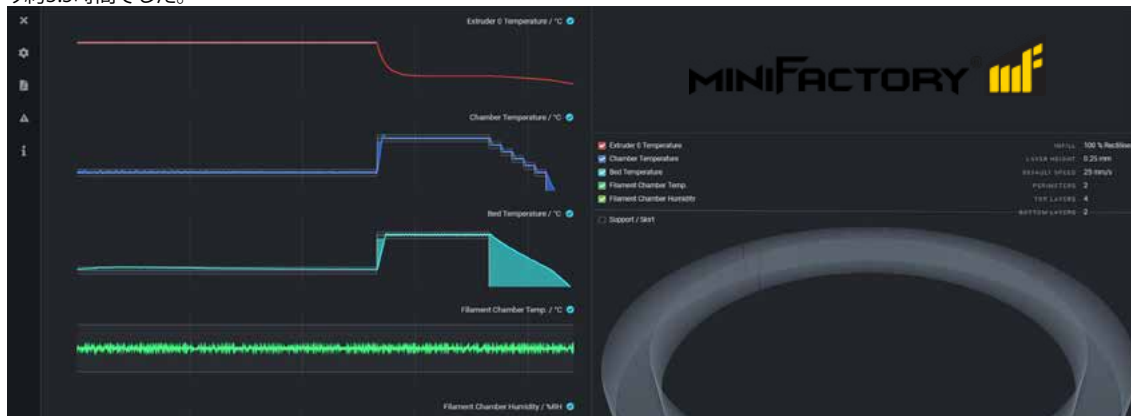
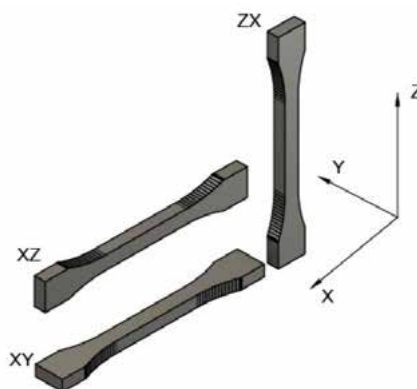
シールリングに加えて、同じ成形条件を使用した数セットの機械強度試験片を成形しています。引張試験片(ISO 527-1BA 4mm厚)は、直接印刷(XY方向)、4 mm厚の垂直スラブからのウォータージェット切断(ZX方向)、またはブロック状成形品(XYおよびZX)からの機械加工のいずれかによって用意しました。圧縮試験片(ISO 604、10 x 10 x 4 mm)は、直接印刷するか、シールリングから切り出しました。これらすべての機械強度試験は、追加のアニーリングやプレコンディショニングなしで行っています。



試験片を得るためのブロック状成形品、35x50x95mm

オートメーションと制御

成形プロセスは、miniFactoryのカスタムプロセスを使用して実行しました。これにより、成形のスタート段階からオペレーターが一切の手動調整することなく、結晶化度の高いシールリングを自動的に成形できます。今回の検討では、成形が完了するまでPEKK-SCがほとんど結晶化していない条件を採用しました。成形後すぐに、プリンターは庫内温度を自動的に調整して、ゆっくりと結晶化を制御します。miniFactoryのカスタムプロセス監視ソフトウェアであるAarniを使用して、すべてのプロセスパラメータが指定された範囲内にあることを確認しました。成形サイクルタイムは、シールあたり約3.5時間でした。



Screen capture from Aarni Process Monitoring System



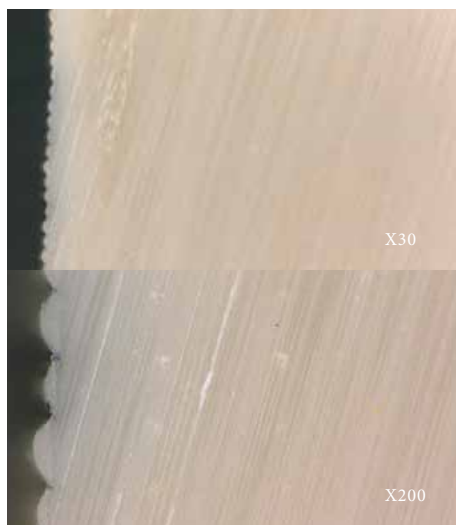
RESULTS & DISCUSSION

3Dプリントにより成形したシールリングは、非常によく寸法が出ています。仕上がり寸法(外径と内径)のばらつきは、設計寸法の1%未満でした。3Dプリントのシールリングの密度は、射出成形のPEKK樹脂の標準値の99%を超えています(1.292対1.303 g/cm³)。広角X線回折による結晶化度は、25%を超えています。

光学顕微鏡による観察で、極めて低い気孔率と判明しました。複数箇所での成形断面を観察したところ、樹脂に気孔はほとんど見られず、充填材と接する外面にわずかに小さな細孔が観察される程度です。ニアネットシェイプ加工では、これら表面の細孔は機械加工によって除去します。

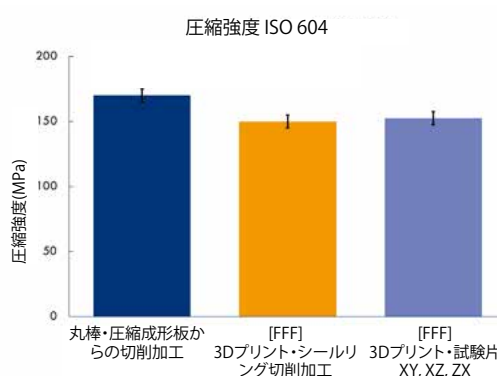
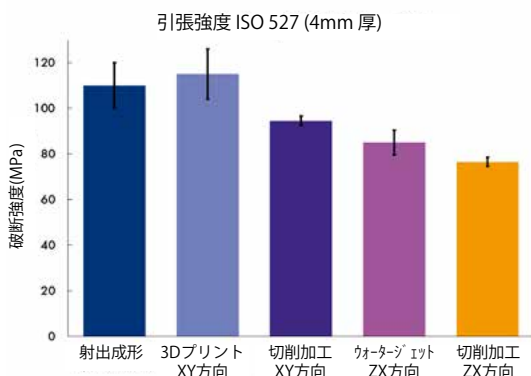
3Dプリントによる試験片の圧縮特性は、押出成形または圧縮成形のPEKK対象材とほぼ一致します。圧縮特性は、シールリングの主要な要求特性であり、特に重要です。

引張試験では、部品の等方性強度は少なくとも約80 MPaであり、評価したすべての試験片で優れた結果が得られました。直接成形したXY方向の3Dプリント試験片は、射出成形品と同等の強度と延性挙動を示しました。



引張特性 ISO 527 試験片: 4 mm厚		射出成形	3Dプリント 成形品 XY方向	ブロック状成 形品を切削 XY方向	4mmスラブ のウォーター ジェット切削 ZX方向	ブロック状成 形品を切削 ZX方向
弾性率	GPa	3.8	3.4	3.5	3.5	3.3
降伏強度	MPa	110	115	94.5	85	76.5
降伏伸び	%	5.5%	5.5%	-	-	-
破断伸び	%	> 30%	7 - 8%	4.5	3%	3%

圧縮特性 ISO 604 試験片: 10 x 10 x 4 mm		押出丸棒あるいは圧縮成形による 板材からの切削加工試験片		3Dプリントのシ ールリングからの 切削加工試験片	3Dプリントで成形し た試験片 XY, XZ, ZX
弾性率	GPa	3.9 - 4.2		3.5	3.1 - 3.2
降伏強度	MPa	165 - 175		150	150 - 155
降伏歪み	%	6.5%		7 - 8%	7%



conclusions

この小冊子では、いくつかのKepstan® PEKK結晶化試験片(かなり大きな寸法のものも一部を含む)が、miniFactory Ultra® FFFプリンターを使用して成形されました。

AM法で成形されたPEKK部品の機械的特性は、射出成形、押出成形、圧縮成形といった現状の成形方法による成形部品の機械的特性とほぼ一致することが確認できました。特に、圧縮特性(シールが受ける主な機械的応力)の結果は注目に値します。

今回の技術成果は、高性能部品をニアネットシェイプ法で製造するには、PEKK樹脂によるAM法が検討に値する選択肢であることを示すものです。

結論、PEKK樹脂によるAM法での成形は、PEKK樹脂素形材の切削加工と比較すると、原材料の消費とコストを大幅に削減することができ、かつ、在庫コストと製造スペースを大幅に削減できる成形法です。

References

¹Nan Yi, Richard Davies, Adam Chaplin, Paul McCutcheon, Oana Ghita. Slow and fast crystallising poly aryl ether ketones (PAEKs) in 3D printing: Crystallisation kinetics, morphology, and mechanical properties, Additive Manufacturing, Volume 39, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101843>.

²Advanced Laser Materials, HT-23 <https://alm-llc.com/portfolio-items/ht-23/> (accessed February 2021)

³Spahr, T. Clay, B. Liu, D. Jouanneau, J. Reber, R. PEKK Extrusion Additive Manufacturing Process and Products US Patent application WO2018US50998, September 3, 2020

⁴Mason, H. 9T Labs, Arkema present new manufacturing approach for small aerospace parts Composites World [Online] May 7, 2020. (accessed February 2020)

⁵Geslin A., Paul A., Gonnetan P., Bussi P. PEKK: Expanding the use of PAEK in O&G applications, Polymers for Oil&Gas AMI conference, 2020.

⁶Gonnetan, P. Semi-Crystalline, and yet Thermoformable: Special Polymers Enable Thermoforming of PEKK Parts. Kunststoffe December 2020. <https://en.kunststoffe.de/a/specialistarticle/semi-crystalline-and-yet-thermoformable-246280>

OUTLOOK

ArkemaとminiFactoryは引き続き連携して、堅牢で信頼性の高い技術データを提供します。これは、PAEKの最終ユーザー様の技術データを公開することはできないからです。この現在の作業は、3Dプリント成形戦略のさらなる最適化、さまざまな熱サイクルの影響の研究、生産性の向上、および成形部品を用途の固有テストにかけることに焦点を当てています。

お客様の個別の用途に結晶性スーパーエンブラ、Kepstan® PEKKを適用させるための詳細については、miniFactoryあるいはArkema宛てにお問い合わせください。

結晶性スーパーエンブラ PEKK

Kepstan®PEKKは、このポリマーファミリーの特徴である優れた物理的特性にいくつかの新しい処理オプションを追加するため、現在市場で入手可能な最も用途の広いPAEK樹脂の1つです。165°CのTgを備えたニートPEKK樹脂は、約160°Cまでの優れた機械的特性とクリープ特性、優れた耐薬品性と耐摩耗性を兼ね備えており、サワーガス(硫化水素を大量に含む天然ガスまたはその他のガス)への暴露をシミュレートするNORSOK M710 (rev.3) テスト標準⁵などの業界固有のテストで非常に優れた性能を発揮します。

PEKK樹脂はAM法に最適ですが、シートの熱成形(真空成形)⁶や粉体塗装にも非常に優れています。



Arkema is a French public société anonyme incorporated in France (RCS Nanterre 319 632 790)
DIRCOM - 4726E/11.2020/pdf - Photos: Arkema, Getty, Hyundai - Design: YouLoveWords

アルケマ株式会社
機能性樹脂事業部

〒100-0011
東京都千代田区内幸町2-2-2
富国生命ビル15F
Tel. 03-5251-9917 (代表)

京都テクニカルセンター

〒600-8815
京都市下京区中堂寺粟田町93
京都リサーチパークSCB3
Tel. 075-326-7431 (代表)

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

Headquarters: Arkema France
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex - France
Phone: +33 (0)1 49 00 80 80
Fax: +33 (0)1 49 00 83 96
arkema.com

3D.arkema.com