

Marta CHYLIŃSKA^{a)}, Krystian TROJANOWSKI^{a)}

^{a)} Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: mch@umk.pl

Materiały polimerowe wykorzystywane w metodzie selektywnego spiekania laserowego – praca przeglądowa

Streszczenie: W artykule pokazano fundamentalne informacje na temat jednej z głównych technik wytwarzania przyrostowego, czyli metody selektywnego spiekania laserowego (SLS). Opisano rodzaje czynników i ich wpływ na jakość uzyskiwanych tą metodą modeli. Przedstawiono wymagania stawiane materiałom polimerowym wykorzystywanym w technice SLS oraz dokonano przeglądu literatury z ostatnich lat, dotyczącej nowych materiałów dedykowanych metodzie SLS.

Słowa kluczowe: drukowanie 3D, selektywne spiekanie laserowe, przetwórstwo polimerów

POLYMER MATERIALS FOR SELECTIVE LASER SINTERING – CURRENT STATE OF THE ART

Abstract: In the article, the fundamental information about one of the main techniques for incremental methods of production, that is, selective laser sintering (SLS) was described. Pointed out the types of factors and their influence on the quality of obtained by this method models. The requirements for polymer materials used in SLS technology were introduced and discussed. A review of the literature in recent years, concerning new, dedicated SLS method materials was presented.

Keywords: 3D printing, selective laser sintering, polymer processing

1. WPROWADZENIE

Wytwarzanie addytywne (przyrostowe) polega na tworzeniu produktu warstwa po warstwie. Ideą tej techniki jest wytwarzanie gotowego wyrobu prosto z surowca, pomijając etapy pośrednie produkcji, które aktualnie są niezbędne np. frezowanie, wiercenie, walcowanie czy spawanie [1-3].

Obecnie techniki przyrostowe najczęściej używane są w celu szybkiego wyprodukowania nowego produktu – prototypu (z ang. *Rapid Prototyping* – szybkie prototypowanie), jak i do budowy różnego rodzaju makiet i innych pojedynczych obiektów (z ang. *Rapid Modeling* – szybkie modelowanie).

Techniki przyrostowego budowania przedmiotów zwane potocznie drukiem 3D zyskują na popularności. W tej chwili znanych jest co najmniej kilka różnych metod druku 3D, które różnią się od siebie całkowicie istotą działania procesu [2,4-7]. Najważniejsze z nich to:

- SLA, stereolitografia (z ang. *Stereolithography*): istotą jej działania jest miejscowe utwardzanie żywicy pod wpływem działania promieniowania UV,
- FDM, wytłaczanie tworzyw termoplastycznych (z ang. *Fused Deposition Modeling*) – podobnie jak w metodzie SLA obiekt wytwarzany jest warstwa po warstwie. Jednak zamiast żywicy materiałem budulcowym jest tu polimerowe tworzywo sztuczne wytłaczane z podgrzewanej dyszy,
- SLS, selektywne spiekanie laserowe (z ang. *Selective Laser Sintering*).

2. WYTWARZANIE METODĄ SLS

Zasada działania urządzeń wykorzystujących metodą spiekania laserowego jest podobna do tych ze stereolitografii. Różnicą jest tutaj brak ciekłego tworzywa (zastępuje je proszek) oraz brak lampy UV (zastępuje ją odpowiedni laser). Model przestrzenny elementu w postaci

pliku zostaje wczytany przez oprogramowanie komputerowe. Następuje podział modelu na warstwy i wygenerowanie programu sterującego pracą urządzenia.

Na początku procesu, na platformie roboczej, przy użyciu specjalnego walca, rozsypywana jest odpowiednio cienka warstwa proszku. Następnie laser z dużą energią nadtopia drobinę proszku w odpowiednich miejscach, zgodnie z zaprojektowanym wcześniej wzorem. Dostarczona energia powoduje, że pojedyncze ziarna proszku łączą się ze sobą tworząc warstwę litego materiału. Przy użyciu zgarniacza zostaje nanieśiona kolejna warstwa proszku i ponownie poddana działaniu lasera (Rys. 1).

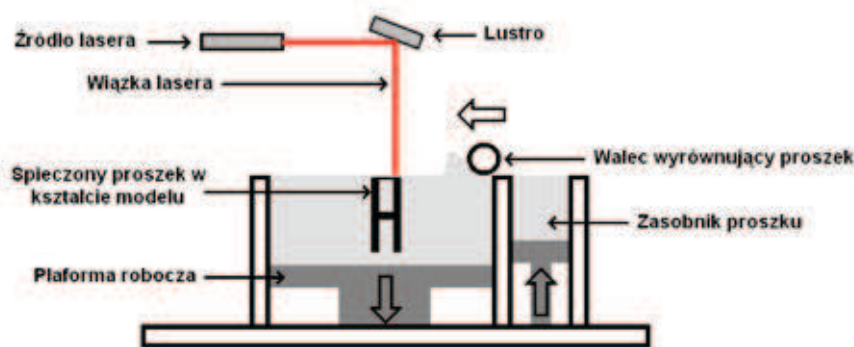
Każda warstwa jest spiekana dość głęboko, aby wtopić się w warstwę znajdującą się u podłoża warstwy. Kolejne warstwy proszku są nakładane, wyrównywane i wybiórczo spiekane ponad najwyższą powierzchnię rosnącej struktury. Cały proces powtarza się, aż do uzyskania gotowego produktu. Częsteczki proszku, które pozostają luźne i stanowią podporę dla wytwarzanej struktury, mogą być usunięte po zakończeniu procesu, a następnie wykorzystane ponownie.

Mechanizm łączenia się cząstek proszku jest w zasadzie spiekaniem w fazie ciekłej i stąd, możliwość osiągnięcia wysokiej gęstości elementu w krótkim czasie spiekania. W dwufazowym układzie, gdy laser skanuje powierzchnię proszku, znajdującego się na platformie, składnik o niskiej temperaturze topnienia topi się i wiąże cząstki proszku o wyższej temperaturze topnienia.

Główną zaletą spiekania w fazie ciekłej jest bardzo szybka inicjacja tego procesu, która jest wynikiem występowania dużych sił kapilarnych. Dzięki nim, tempo dyfuzji w cieczach jest stosunkowo wysokie, co skutkuje szybszym łączeniem się cząstek w porównaniu do analogicznego spiekania w fazie stałej. Powstawanie fazy ciekłej w SLS zwykle nasila spiekanie, jednak jego tempo zależy od: ilości cieczy tworzącej się podczas ogrzewania, rozpuszczalności fazy stałej w tworzącej się cieczy, od zwilżalności cząstek proszku i od szybkości dyfuzji fazy stałej w cieczy [1].

Jakość wykonanego modelu metodą SLS zależy od kilku czynników [7-9]:

- Gęstości energii lasera: kluczowy czynnik, który wpływa na jakość spiekanej struktury.



Rys. 1 Schemat działania układu do selektywnego spiekania laserowego

Fig. 1 Scheme of system for selective laser sintering

Spiekanie cząsteczek proszku jest efektem działania wysokiej temperatury wytworzonej przez energię lasera, która doprowadza do całkowitego lub częściowego topienia się, bądź mięknienia cząstek albo ich powłok zewnętrznych. Proces ten jest dość złożony. Na jego przebieg ma wpływ wiele czynników.

Od niej zależy temperatura uzyskiwana podczas spiekania. Wielkość ta charakteryzowana jest przez: całkowitą (maksymalną) moc dostarczaną przez laser, szybkość poruszania się lasera i wielkość plamki promieniowania uzyskiwanego z wiązki laserowej. Wraz ze wzrostem szybkości poruszania się lasera

w komorze roboczej, czas naświetlania danego miejsca przestrzeni zmniejsza się. Może mieć to wpływ na grubość spiekanej warstwy.

- Absorpcji energii lasera: parametr zależny od materiału użytego do spiekania. Ze względu na bardzo krótkie czasy naświetlania (rzędu kilku ms) proces spiekania można ułatwić stosując odpowiedni rodzaj lasera np. CO₂.
- Grubości i szerokości spiekanej warstwy: wpływa ona na dokładność wymiarową. Parametry te zależą od gęstości energii lasera i średnicy plamki promieniowania podczerwonego.
- Orientacji modelu w komorze roboczej: projektowany przedmiot może być drukowany w różnych ustawieniach, np. równoległym lub prostopadłym do płyty roboczej. Odpowiedni

wybór jego położenia, zależny od kształtu w komorze, pozwala uzyskać optymalne właściwości.

Niewątpliwą zaletą metody SLS jest brak konieczności wytwarzania podpór (kolejne warstwy modelu wytwarzane są na wcześniejszych warstwach proszku, dzięki czemu nie zmieniają swojego położenia). Pozostałe wady i zalety technologii SLS zestawiono w Tabeli 1.

3. WYMAGANIA STAWIANE MATERIAŁOM POLIMEROWYM WYKORZYSTYWANYM W TECHNICIE SLS

Największą zaletą metody SLS w porównaniu do innych metod produkcji addytywnej jest szeroki zakres materiałów możliwych

Tab. 1. Zalety i wady technologii SLS

Tab. 1. The advantages and disadvantages of SLS method

ZALETY	WADY
<ul style="list-style-type: none"> • doskonała homogeniczność własności mechanicznych otrzymanego detalu, • możliwość budowania cienkich wytrzymałych ścianek nawet do 0,1mm grubości, • wysokie tempo wytwarzania detalu, • wysoka dokładność wymiarowa i powtarzalność budowanych elementów, • swoboda projektowania, możliwość jednoczesnego druku np. ruchomych elementów, • możliwość wykonywania modeli o geometrii często niewykonalnej konwencjonalnymi metodami, • stosunkowo dobra jakość powierzchni, • szeroki wybór potencjalnych do wykorzystania materiałów: polimery, metale i ich stopy, ceramikę, jak i różnego rodzaju kompozyty, • stosunkowo niskie koszty eksploatacji i materiałów, • możliwość ponownego wykorzystania, nienadtopionego proszku, • łatwe oczyszczanie detali z niespieczonego proszku, • wysoki potencjał do wykonywania krótkoseryjnej produkcji, • brak struktur podporowych, koniecznych w np. technologii FDM. 	<ul style="list-style-type: none"> • stosunkowo wysokie koszty kluczowych elementów drukarki (laser, skaner), • ograniczona na rynku ilość dostępnych proszków polimerowych, dedykowanych do przetwarzania metodą spiekania, • konieczność dostosowania miejsca pracy, z uwagi na pyłący charakter materiału, • stosunkowo długi czas wystudzenia komory roboczej po procesie,

do stosowania. W metodzie tej używać można zarówno polimery, metale i ich stopy, ceramikę, jak i różnego rodzaju kompozyty.

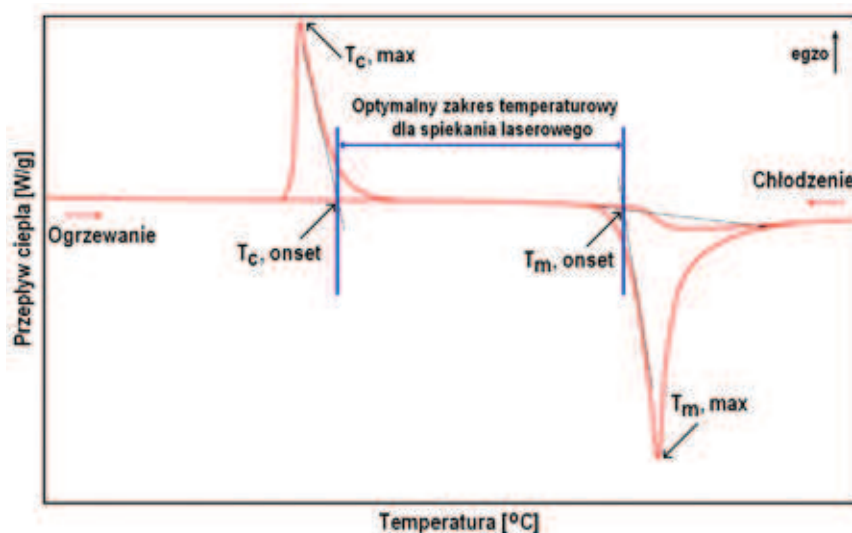
Polimerami używanymi w metodzie SLS są tworzywa termoplastyczne, które z reguły klasyfikuje się do dwóch kategorii: polimery semikrystaliczne i amorficzne. Zwykle produkty uzyskane z polimerów amorficznych, takich jak poliwęglan czy polistyren, są porowate i wykazują słabe właściwości mechaniczne. Z kolei polimery semikrystaliczne wykazują lepsze połączenie w procesie spiekania ze względu na ich stosunkowo mniejszą lepkość [10].

Aby dany polimer mógł być uznany za możliwy do przetwarzania metodą SLS, musi on mieć odpowiednie właściwości [10,11]:

- termiczne: dla semikrystalicznych polimerów temperatura spiekania powinna znajdować się w przedziale pomiędzy początkową temperaturą krystalizacji (T_c ,onset) i początkową temperaturą topnienia (T_m ,onset), czyli w tzw. obszarze SW (z ang. *Sintering Window*) (Rys. 2). Obszar ten jest jednym ze wskaźników charakteryzujących możliwość stosowania danego polimeru w technice SLS.
- stopień krystaliczności: im mniejszy stopień krystaliczności, tym w mniejszym stopniu nastę-

puje kurczenie się polimeru, a zatem wytworzony element charakteryzować się będzie większą dokładnością wymiarową modelu [12].

- optyczne: głównym wymaganiem jest absorpcja w zakresie podczerwieni (np. dla lasera CO₂ jest to długość fali 10,6 μ m). Spełnione jest to dla polimerów alifatycznych, które zazwyczaj zawierają grupy funkcyjne w wystarczającym stopniu absorbujące promieniowanie podczerwone.
- lepkość i napięcie powierzchniowe: mała wartość obu tych parametrów jest niezbędna dla odpowiedniego łączenia się cząsteczek polimeru. Ma to szczególne znaczenie w procesie spiekania, ponieważ nie występują tu żadne dodatkowe siły ścinające (i zagęszczające), tak jak ma to miejsce w procesie formowania wtryskowego. Z powodu dużej lepkości polimerów amorficznych powyżej ich temperatury zeszklenia, użycie proszków z takich polimerów zazwyczaj kończy się powstaniem zbyt kruchych modeli, które nie nadają się do powszechnej aplikacji.
- kształt i wielkość cząstek: pojedyncze cząstki proszku powinny mieć kształt jak najbardziej zbliżony do kulistego. Taki proszek ma dobrą sypkość, dzięki czemu można uzyskiwać z niego równe, cienkie warstwy. Jednocześnie gęstość modeli uzyskiwanych z kulistych granulek jest



Rys. 2. Krzywe DSC z zaznaczonym optymalnym zakresem temperaturowym selektywnego spiekania laserowego (obszar SW)

Fig. 2 DSC curves indicating „sintering window” (SW) of selective laser sintering

największa. Z danych literaturowych wynika, iż optymalna średnica granulek proszku powinna znajdować się w przedziale 20–150 μm [11,13]. Dodatkowo rozkład wielkości ziaren powinien być w miarę równomierny.

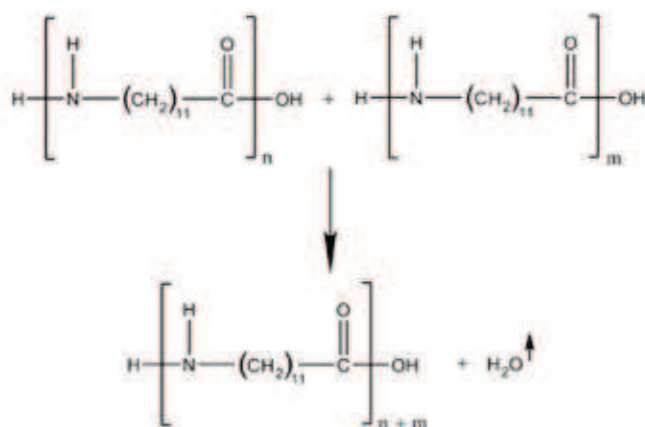
4. POLIMERY WYKORZYSTYWANE W SLS I ICH MODYFIKACJE

Przy użyciu metody SLS możliwe jest spiekanie różnego typu materiałów. Wśród tworzyw sztucznych najpopularniejsze są proszki poliamidowe, takie jak np. poliamid 12 (PA12). Powstaje on poprzez otwarcie pierścienia lak-tamu laurylowego przy użyciu wody. W ten sposób otrzymuje się łańcuchy polimeru z końcowymi grupami aminowymi ($-\text{NH}_2$) i karboksylowymi ($-\text{COOH}$).

Dodatkowym atutem tych materiałów jest to, że nawet 90% sproszkowanego materiału z komory drukarki SLS, które w trakcie procesu nie spiekło się, może być ponownie użyte [14].

Podobne właściwości jak PA12 wykazuje poliamid 11 (PA11), który jest syntezowany z oleju rycynowego, czyli ze źródeł odnawialnych. Salazar i współpracownicy [15], porównując odporność na procesy starzeniowe próbek z obu polimerów otrzymanych w takich samych warunkach metodą SLS stwierdzili, że PA12 charakteryzuje się większą podatnością na propagację pęknięć i szybsze zużycie. Autorzy badań przypisali przyczynę tego zjawiska mniejszemu stopniowi krystaliczności występującemu w PA11.

Natomiast, nie zaobserwowano wpływu metody otrzymywania (SLS i formowania



Rys. 3. Reakcja kondensacji zachodząca podczas spiekania poliamidu 12 metodą SLS

Fig. 3 Condensation reaction in polyamide 12 during sintering process

Obecność grup funkcyjnych na końcach makrocząsteczek jest zaletą w metodzie SLS, gdyż możliwe są reakcje kondensacji prowadzące do wzrostu masy cząsteczkowej polimeru (Rys. 3). Odpowiednia budowa łańcucha w połączeniu z dostatecznie szerokim obszarem SW i możliwością otrzymywania proszku o wymaganym kształcie i wielkości stanowi o wielkim potencjale tego polimeru w technologii SLS [11].

wtryskowego) poliamidu 12 na procesy starzeniowe. Dodatkowo stwierdzono, że umiejscowienie przestrzenne modelu w komorze roboczej ma znikomy wpływ na zmęczenie materiału, gęstość modelu czy stopień krystaliczności polimeru [16].

W ostatnich latach podjęto liczne próby modyfikacji proszków na bazie poliamidów, w celu uzyskania materiałów o jeszcze lepszych pa-

rametrach [17]. Badano kompozyty PA6 z nanonapełniaczami na bazie gliniek, dla którym uzyskano nieznaczne zmniejszenie temperatury krystalizacji (T_c onset), kosztem zwiększonej lepkości mieszaniny, co wiązało się z otrzymywaniem modeli o mniejszej gęstości w porównaniu do niemodyfikowanego PA6 [18].

Chunga i Das [19] testowali PA11 z dodatkiem cząstek krzemionki o wielkościach nanometrycznych. Badana wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie wykazywała nieliniową zmienność (zarówno polepszenie jak i pogorszenie właściwości) w zależności od objętościowego udziału nanonapełniacza. Niemniej wykazano możliwość tworzenia modeli metodą SLS z tak zbudowanego kompozytu.

W ramach innej pracy [20] stwierdzono, że możliwe jest powstawanie połączonych, zwartych struktur w zależności od zawartości HDPE w kompozytach PA12/HDPE. Poliamid absorbuje promieniowanie lasera i następnie przekazuje energię cząsteczkom HDPE, które zaczynają się topić (niższa temperatura topnienia niż PA12) i łączą oba składniki heterogenicznego układu ze sobą. W miarę wzrostu zawartości HDPE w mieszance, właściwości mechaniczne ulegały polepszeniu. Salmoria i współpracownicy [21] badali wpływ składu mieszanki poliamidu 12 i polietylenu o wysokiej gęstości oraz warunków ich przetwarzania na właściwości mechaniczne wyprodukowanych elementów. Dodatek HDPE powodował pogorszenie wyznaczanych parametrów, co prawdopodobnie wynika z braku jednorodności próbek i świadczy o słabym powinowactwie chemicznym składników. Mikrostruktury kompozytu PA12/HDPE były niejednorodne, jednak większa zawartość HDPE w kompozycie zapewnia wyższą ciągliwość, a tym samym lepszą wytrzymałość próbki.

Element wykonany z kompozytu złożonego z PA12 i 30–50% wagowego dodatku włókien węglowych cechuje się znaczną poprawą odporności na zginanie (nawet o 114%) w porównaniu do próbki wytworzonej z samego polimeru [22]. Obniżeniu ulega również początkowa

temperatura topnienia polimeru, co pozwala na zmniejszenie temperatury w komorze roboczej, a zatem mniejsze zużycie energii i mniejszy stopień degradacji polimeru w trakcie procesu. W przypadku, gdy podobny kompozyt poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie, stwierdzono, że jest ona zależna od ułożenia modelu w przestrzeni roboczej. Wiąże się to z różną orientacją włókien węglowych w spiekanych próbkach [23,24].

Kolejną grupą materiałów do drukowania metodą SLS są proszki na bazie polieteroeteroetonów (PEEK z ang. *poly(ether-ether-ketone)*). PEEK jest polimerem semikrystalicznym, termoplastycznym o bardzo wysokiej odporności termicznej i chemicznej. Jego właściwości mechaniczne pozostają stabilne nawet do temperatury 240°C. Polimer ten wykazuje również biokompatybilność, dlatego też jest stosowany w dziedzinie inżynierii biomedycznej do wytwarzania implantów. Do tej pory wyrobiane są one poprzez formowanie wtryskowe i dokładniej modelowane poprzez obróbkę skrawaniem. Użycie techniki SLS pozwala na indywidualne dopasowanie każdego implantu oraz jego szybszą i tańszą produkcję. Niestety spiekanie laserowe tego polimeru nie jest łatwe. Należy on do grupy polimerów o wysokiej temperaturze topnienia. Cząstki proszku polimerowego niezbędnego do spiekania z reguły mają nieregularną budowę, co niekorzystnie wpływa na uzyskanie jednolitej, cienkiej warstwy i optymalnej gęstości spiekane go modelu [25]. Inżynierowie nieustannie proponują nowe rozwiązania np. specjalne komory do wytwarzania elementów z polimerów o wysokich temperaturach topnienia, takich jak PEEK. Dedykowane urządzenia są już dostępne i testowane [26]. Podejmowane są jednak także próby przetwarzania PEEK w tradycyjnym systemie druku SLS.

Tan i współpracownicy [27] testowali mieszanki proszkowe na bazie polieteroeteroetonu i hydroksyapatytu (HA), które docelowo miałyby posłużyć do wytwarzania skafoldów. Z uwagi na fakt, że hydroksyapatyt jest jed-

nym z naturalnie występujących składników w ludzkich kościach, badania ukierunkowane były na otrzymanie implantu kości. Sporządzone przez nich, w wyniku fizycznego zmieszania, kompozycje PEEK/HA z udziałem HA maksymalnie w ilości 40% wag., zostały przetwarzane metodą SLS w celu oceny ich przydatności do przetwórstwa tą metodą.

Autorzy pracy badali wpływ trzech głównych parametrów w procesie SLS, czyli temperatury, do której wstępnie ogrzewa się mieszanę przed spiekaniem, mocy lasera i prędkości skanowania na spójność badanych próbek. W testach używano laser CO₂. Dla wyjściowego tworzywa PEEK, moc lasera wynosiła od 10 do 16 W (poniżej 10 W moc była za mała, aby materiał został spieczony), a szybkość jego poruszania - 5080 mm/s. Temperatura platformy na której układany był proszek wynosiła ok. 110°C. Stwierdzono jednak odklejanie się warstw od siebie i zmieniono parametry na: moc lasera w zakresie 16–21 W, a temperatura platformy ok. 140°C. Dla kompozytów HA/PEEK moc lasera wynosiła 16 W, a szybkość poruszania się lasera 5080 mm/s. Temperatura platformy, podobnie jak dla wyjściowego tworzywa – ok. 140°C.

Przydatność materiału w konstruowaniu rusztowań uwarunkowana jest ilością, rozmieszczeniem i wielkością porów, które zapewniają powstawanie właściwej struktury trójwymiarowej. Uzyskane wyniki potwierdziły potencjał aplikacyjny tych materiałów do wskazanych celów.

W kręgu zainteresowania badaczy są także poliolefiny jako potencjalne materiały do druku metodą SLS. Polipropylen (PP) jest obecnie jednym z najważniejszych polimerów semikrystalicznych należących do grupy termoplastów. Znalazł on zastosowanie w prawie każdej dziedzinie produkcji ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne, odporność chemiczną, małą gęstość i, co najważniejsze, bardzo niski koszt produkcji. Jednakże jeśli chodzi o jego wykorzystanie w metodzie SLS to nie doczekał się on jeszcze wdrożenia i szerszego zastosowania.

Zhu i współpracownicy [10] dokonali porównania właściwości mechanicznych modeli wykonanych tradycyjną metodą formowania wtryskowego i tych wykonanych przy użyciu SLS z proszku izotaktycznego polipropylenu. W celu spiekania PP zastosowano byłą laser CO₂ o długości fali 10,6 μm i mocy maksymalnej 55 W. Podczas eksperymentów używano czterech różnych wariantów: ustawień mocy (8.25, 11, 13.75 i 16.5 W) i szybkości skanowania (1500, 2000, 2500 i 3000 mm/s). Odległość o jaką przesuwiał się laser pomiędzy kolejnymi naświetleniami wynosiła 0,2 mm, co stanowiło połowę średnicy plamki lasera (0,4 mm). Grubość usypywanego proszku PP wynosiła 0,15 mm. Optymalnymi parametrami podczas procesu okazały się być: 13,75 W (moc lasera) i 1500 mm/s (szybkość przesuwania lasera).

Modele wykonane techniką SLS charakteryzowały się wyższym stopniem krystaliczności, co przełożyło się na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości. Jednocześnie zmalało wydłużenie przy zerwaniu, twardość i temperatura przejścia szklistego [28].

Pojęto także próby otrzymywania metodą SLS bioaktywnych implantów kompozytowych na bazie hydroksyapatytu (HA) i polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) [29]. Kompozyty HA-HDPE zostały wykonane na bazie pięciu różnych kompozycji proszków, różniących się wielkością cząstek i ich rozmieszczeniem. Otrzymano wysoce porowaty materiał, którego wielkość porów uwarunkowana była wymiarem cząstek. Wykazano, że im mniejszy rozmiar cząstek i większa moc lasera tym bardziej wytrzymałe są materiały.

Goodridge i współpracownicy [30] z powodzeniem wyprodukowali wielowarstwowe elementy z polietylenu o dużej masie cząsteczkowej (UHPE). Do badań zastosowany był laser CO₂ o długości fali 10,2–10,8 μm i mocy maksymalnej 50 W. Plamka oświetlana przez laser miała średnicę 0,25 mm. Temperatura platformy, na której układany był proszek wynosiła ok. 100°C. Próbkę wykonywano z mocą 3–11 W. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty

otrzymywane są w przypadku zastosowania lasera o mocy 5 W z szybkością poruszania się 2500 mm/s. Stwierdzono jednak, że zakres temperaturowy jego przetwarzania jest stosunkowo wąski, co bardzo ogranicza możliwości produkcji modeli z tego materiału. Podobne efekty wykazano w innej pracy [31], a także poruszono zagadnienie wpływu historii termicznej w czasie procesu spiekania laserowego na właściwości mechaniczne elementów z PE.

Poliwęglan jest polimerem amorficznym, który dość łatwo daje się przetwarzać przy użyciu spiekania laserowego. Niestety, zbudowane modele są bardzo porowate, co przekłada się na bardzo słabe właściwości mechaniczne otrzymywanych detali. Produkty takie nie mogą być używane jako w pełni funkcjonalne przedmioty.

Szybkie tempo spiekania najlepiej osiągnąć poprzez podniesienie temperatury platformy. Nie należy jednak przekraczać temperatury zeszklenia PC, ponieważ wtedy część proszku stanowiącego tylko podporę dla drukowanego elementu, zaczyna tworzyć aglomeraty. Lepkość PC jest wtedy zbyt duża, aby umożliwić wymaganą dyfuzję między łańcuchową przy w granicach cząstek bez ich całkowitego topienia. Teoretycznie, część warstw może być ogrzewanych za pomocą lasera na tyle wysoko, aby osiągnąć temperaturę konsolidacji wystarczającą do wytworzenia litych części. Jednakże, jeśli część warstwy ogrzewa się do takiej temperatury, sterowanie procesem staje się trudniejsze. Brak kontroli może powodować miejscowe przegrzanie proszku i skutkować częściową jego degradacją. Dlatego właśnie proszek na bazie PC nie jest odpowiedni do wytwarzania litych elementów techniką SLS.

Shi i współpracownicy [32] podjęli prace badawcze mające na celu poprawę właściwości mechanicznych elementów z PC otrzymywanych metodą SLS. Po wykonaniu serii testów, udowodniono, że w pewnym stopniu można kontrolować wytrzymałość elementów poprzez optymalizację procesu ich wytwarzania. Zaproponowane, optymalne warunki procesu spiekania dla tego polimeru to: moc lasera CO₂

- 13,5 W; odległość o jaką przesuwa się laser pomiędzy kolejnymi naświetleniami - 0,1 mm, a szybkość poruszania się lasera 2000 mm/s. Grubość usypywanego proszku PC powinna wynosić 0,15 mm. Temperatura platformy, na której układany był proszek wynosiła 100°C.

Częściowym rozwiązaniem problemu braku wytrzymałości elementów z PC jest np. zanurzenie „wydrukowanego” przedmiotu z poliwęglanu w żywicy epoksydowej. Wypełnia ona pory, ale zauważyć można kurczenie się materiału, co wpływa na zmniejszenie dokładności wymiarowej. Jednocześnie wypełnienie żywicą polepsza właściwości mechaniczne: wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i uderność [33].

Mimo intensywnych prac wielu zespołów naukowych nad modyfikacją procesu SLS i nowymi recepturami proszków do druku 3D techniką SLS, wciąż zastosowanie tej techniki w praktyce jest niezbyt szerokie. Głównym tego powodem jest ograniczona ilość proszków polimerowych zdolnych do przetwarzania metodą spiekania. Tradycyjne metody przetwarzania polimerów, jak metoda wtryskiwania formowego lub wytłaczania, mają do dyspozycji tysiące różnych tworzyw polimerowych. Dla metody SLS jest to zaledwie kilka rodzajów dostępnych na szerszą skalę polimerów w postaci proszku, z czego znacząca większość z nich bazuje na poliamidzie 12. Od czasu do czasu pojawiają się nowe dostępne materiały, jednak żaden z nich nie odniósł takiego samego sukcesu jak PA12. Wyzwanie stanowi jednoczesne połączenie pożądanых właściwości danego polimeru, jak właściwości reologiczne, termiczne czy optyczne, z możliwościami jego otrzymywania w postaci proszku, który można przetworzyć przy pomocy spiekania laserowego.

BIBLIOGRAFIA

1. Lü L., Fuh J.Y.H., Wong Y.S.: *Laser-Induced Materials and Processes for Rapid Prototyping*, Springer Science & Business Media, LLC, New York 2001, Rozdział 5.

2. Siemiński P., Budzik G.: *Techniki przyrostowe. Druk 3D. Drukarki 3D*. OWPW, Warszawa 2015.
3. Franco A., Lanzetta M., Romoli L.: *Experimental analysis of selective laser sintering of polyamide powders: an energy perspective*. Journal of Cleaner Production 2010, nr 18, s. 1722–1730.
4. Sasimowski E.: *Przyrostowe metody wytwarzania elementów z tworzyw sztucznych*. Przetwórstwo Tworzyw 2015, nr 4, s. 349–354.
5. Praca zbiorowa pod red. Chlebusa E.: *Innowacyjne technologie Rapid Prototyping – Rapid Tooling w rozwoju produktu*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003.
6. Kaziunas France A.: *Świat druku 3D. Przewodnik. Kompendium wiedzy o druku 3D!* Wydawnictwo Helion, Gliwice 2014.
7. Lii L. i inni: *Laser-induced materials and processes for rapid prototyping*. Springer Science + Business Media, New York 2001, Chapter 5.
8. Kumar N., Kumar H., Khurmi J. S.: *Experimental Investigation of process parameters for rapid prototyping technique (Selective Laser Sintering) to enhance the part quality of prototype by Taguchi method*. Procedia Technology 2016, nr 23, s. 352–360.
9. Guan G. i inni: *Evaluation of selective laser sintering processes by optical coherence tomography*. Materials and Design 2015, nr 88, s. 837–846.
10. Zhu W. i inni: *Investigation into mechanical and microstructural properties of polypropylene manufactured by selective laser sintering in comparison with injection molding counterparts*. Materials and Design 2015, nr 82, s. 37–45.
11. Schmida M., Amado A., Wegener K.: *Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering*. Journal of Materials Research 2014, vol. 29, nr 17, s. 1824–1832.
12. Peyre P. i inni: *Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers*. Journal of Materials Processing Technology 2015, nr 225, s. 326–336.
13. Berretta S., Ghita O., Evans K. E.: *Morphology of polymeric powders in Laser Sintering (LS): From Polyamide to new PEEK powders*. European Polymer Journal 2014, nr 59, s. 218–229.
14. Pham D. T., Dotchev K. D., Yusoff W. A. Y.: *Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process*. Journal of Mechanical Engineering Science 2008, nr 222, s. 2163–2176.
15. Salazar A. i inni: *Monotonic loading and fatigue response of a bio-based polyamide PA11 and a petrol-based polyamide PA12 manufactured by selective laser sintering*. European Polymer Journal 2014, nr 59, s. 36–45.
16. Hooreweder B. V.: *On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering*. Polymer Testing 2013, nr 32, s. 972–981.
17. Goodridge R. D., Tuck C. J., Hague R. J. M.: *Laser sintering of polyamides and other polymers*. Progress in Materials Science 2012, nr 57, s. 229–267.
18. Kim J., Creasy T. S.: *Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite*. Polymer Testing 2004, nr 23, s. 629–636.
19. Chunga H., Das S.: *Functionally graded Nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering*. Materials Science and Engineering A 2008, nr 487, s. 251–257.
20. Salmoria G. V. i inni: *Rapid manufacturing of PA/HDPE blend specimens by selective laser sintering: Microstructural characterization*. Polymer Testing 2007, nr 26, s. 361–368.
21. Salmoria G.V. i inni: *Selective laser sintering of PA12/HDPE blends: effect of components on elastic/plastic behavior*, Polymer Testing 2008, nr 27, s. 654–659.

22. Yan C. i inni: *Preparation, characterization and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering*. Composites Science and Technology 2011, nr 71, s. 1834–1841.
23. Jansson A., Pejry L.: *Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering*. Additive Manufacturing 2016, nr 9, s. 7–13.
24. Bai J. i inni: *Improving the mechanical properties of laser-sintered polyamide 12 through incorporation of carbon nanotubes*. Polymer Engineering & Science 2013, nr 53, s. 1937–1946.
25. Schmidt M., Pohle D., Rechtenwald T.: *Selective Laser Sintering of PEEK*. Annals of the CIRP 2007, vol. 56, nr 1, s. 205–208.
26. Ghita O. i inni: *High Temperature Laser Sintering (HT-LS): An investigation into mechanical properties and shrinkage characteristics of Poly(Ether Ketone) (PEK) structures*. Materials & Design 2014, nr 61, s. 124–132.
27. Tan K. H. i inni: *Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends*. Biomaterials 2003, nr 24, s. 3115–3123.
28. Chua C. K. i inni: *3D printing by selective laser sintering of polypropylene feed channel spacers for spiral wound membrane modules for the water industry*. Virtual and Physical Prototyping 2016, vol. 11, nr 3, s. 151–158.
29. Hao L. i inni: *Effects of material morphology and processing conditions on the characteristics of hydroxyapatite and high-density polyethylene biocomposites by selective laser sintering*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L. Journal of Materials Design and Applications 2006, nr 220, s. 125–137.
30. Goodridge R. D., Hague R. J. M., Tuck C. J.: *An empirical study into laser sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)*. Journal of Materials Processing Technology 2010, nr 210, s. 72–80.
31. Bai J. i inni: *The effect of processing conditions on the mechanical properties of polyethylene produced by selective laser sintering*. Polymer Testing 2016, nr 52, s. 89–93.
32. Shi Y. i inni: *Study of the selective laser sintering of polycarbonate and postprocess for parts reinforcement*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L. Journal of Materials Design and Applications 2007, vol. 221m nr 1, s. 37–42.
33. Berzins M., Childs T.H.C., Ryder G.R.: *The Selective Laser Sintering of Polycarbonate*. CIRP Annals - Manufacturing Technology 1996, vol. 45, nr 1, s. 187–190.

Publikację przyjęto do druku: 25.01.17