



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

CSEPEL ZSÓFIA LUCA

TDK DOLGOZAT

T-RTM TECHNOLÓGIA POLIMERIZÁCIÓJÁNAK FEJLESZTÉSE 3D
NYOMTATÁS SEGÍTSÉGÉVEL

Témavezető:

Dr. Kovács József Gábor

egyetemi docens

BUDAPEST, 2022

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke	iv
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1. 3D nyomtatás.....	4
2.1.1. <i>Fémes anyagok használata</i>	5
2.1.2. <i>Kerámiák használata</i>	5
2.1.3. <i>Polimerek használata</i>	6
2.1.4. <i>Kompozit anyagok használata</i>	9
2.1.5. <i>FDM, SLS és fröccsöntött PA termék tulajdonságainak összehasonlítása</i> ..	14
2.2. T-RTM.....	14
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések.....	18
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	18
3.1.1. <i>3D nyomtatás</i>	18
3.1.2. <i>T-RTM</i>	18
3.2. Alkalmazott berendezések.....	18
3.2.1. <i>3D nyomtató</i>	18
3.2.2. <i>T-RTM berendezés</i>	19
3.3. Vizsgálati módszerek.....	19
4. Kísérleti/fejlesztési rész	20
4.1. T-RTM technológiával gyártott termék vizsgálata.....	20
4.1.1. <i>Termékgyártás</i>	20
4.1.2. <i>Mintaelőkészítés</i>	23
4.1.3. <i>Vizsgálat termogravimetriás analízissel</i>	23
4.1.4. <i>Vizsgálat differenciál pásztázó kalorimetriával</i>	25

4.1.5. <i>A 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító elem fejlesztési javaslatai</i>	27
5. ÖSSZEFOGLALÁS	29
5.1. Magyar nyelvű összefoglaló.....	29
5.2. További megoldásra váró feladatok	30
6. Felhasznált források.....	31

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
ΔH_{cc}	hidegkristályosodáshoz tartozó entalpiaváltozás (cold crystallization enthalpy)	J/g
ΔH_m	kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás (melting enthalpy)	J/g
ΔH_f	elméletben 100 %-ban kristályos minta kristályolvadásához tartozó entalpiaváltozás (melting enthalpy of a crystal of 100 % cristallinity)	J/g
T_g	üveges átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T_m	kristályolvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C
X_c	kristályos részarány (percentage of crystallinity)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
α	minta töltőanyag tartalma	[-]

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
3DP	3D nyomtatás (3D printing)
ABS	akrilnitril-butadién-sztirol (acrylnitril-butadien-styrol)
Al	alumínium (aluminium)
Al_2O_3	alumínium-oxid (aluminium-oxide)
AROP	anionos gyűrűfelnyitós polimerizáció (anionic ring opening polymerization)
C10	nátrium-kaprolaktamát (sodium caprolactamat)

C20P	hexametilén-1,6-dikarbamoil-kaprolaktamát (hexamethylene-1,6-dicarbamoyl caprolactam)
CAD	számítógépes modellezés (computer aided design)
CF	szénszál (carbon fiber)
CF/PA12	szénszál erősített poliamid 12 (carbon fiber reinforced polyamide 12)
CL	ϵ -kaprolaktám (ϵ -caprolactam)
CO ₂	szén-dioxid (carbon-dioxide)
Cr	króm (chromium)
CT	komputertomográf (computerized tomography)
Cu	réz (copper)
DPM	részecskék olvadási foka (degree of particle melt)
DSC	differenciál pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
dTG	derivatív termogravimetria (derivative thermogravimetry)
EBM	elektron nyalábos olvasztás (electron-beam melting)
FDM	ömlédékrétegzéses módszer (fused deposition modelling)
Fe	vas (iron)
FeO	vas-oxid (iron oxide)
GMAW	védőgáz as ívhegesztés (gas metal arc welding)
LM	lézeres olvasztás (laser melting)
LS	lézeres szinterezés (laser sintering)
MRI	mágneses rezonanciás képalkotás (magnetic resonance imaging)
PA	poliamid (polyamide, nylon)
PA11	poliamid 11 (polyamide 11)
PA12	poliamid 12 (polyamide 12)
PA6	poliamid 6 (polyamide 6)
PAW	plazmahegesztés (plasma arc welding)
PC	polikarbonát (polycarbonate)
PE	polietilén (polyethylene)
PET	polietilén-tereftalát (polyethylene-terephthalate)
PLA	politejsav (polylactide)

PMMA	poli(metil-metakrilát) (poly(methyl methacrylate))
PP	polipropilén (polypropylene)
PS	polisztirol (polystyrene)
PTEF	poli(tetrafluoretilén) (polytetrafluoroethylene)
SiO ₂	szilícium-dioxid (silicon dioxide)
SLA	sztereolitográfia (stereolithography)
SLM	szelektív lézer olvasztás (selective laser melting)
SLS	szelektív lézer szinterezés (selective laser sintering)
STL	szabványos háromszögelési nyelv (standard triangulation language)
TGA	termogravimetriás analízis (thermogravimetric analysis)
Ti	titán (titanium)
T-RTM	hőre lágyuló gyantainjektálás (thermoplastic resin transfer molding)
UV	ultraviola (ultraviolet)
W	volfrám (tungsten)

1. BEVEZETÉS

Napjaink iparában egyre nagyobb szerepet kapnak a környezetet kímélő, szennyezést és környezetterhelést mérséklő technológiák és intézkedések. Az európai zöld megállapodás keretein belül az Európai Unió tagállamai célul tűzték ki, hogy 2050-re Európa a világ első klímasemleges kontinensévé váljon. A megállapodás szerint 2030-ra az 1990-es szinthez képest az üvegházhatású gázok kibocsátását 55%-kal csökkenteni szükséges [1]. Az EU közlekedési szektora az egyetlen, amelynek szén-dioxid kibocsátása nem csökkent az 1990-es évek óta, a teljes CO₂ kibocsátás közel 30%-a közlekedéshez köthető. Az EU-ban a közlekedésből származó szén-dioxid kibocsátás jelentős részét az autók okozzák [2]. Az autók tömegének csökkentésével a kibocsátásuk mérséklése lehetővé válik. A jó fajlagos mechanikai tulajdonságokkal rendelkező polimer kompozitok alkalmazásával jelentős tömegcsökkenés érhető el.

Polimer, illetve kompozit termékek esetén megnőtt az igény az újrahasznosítás minél nagyobb mértékű megvalósítására. A hőre keményedő polimerekkel ellentétben a termoplasztikus polimerek esetén az anyagukban történő újrahasznosítás megoldott. A termoplasztikus mátrixú kompozitok gyártása nehézségekkel jár, a nagy ömledék viszkozitás nem teszi lehetővé a hosszúszálas erősítőstruktúra megfelelő impregnálását. A T-RTM, vagyis hőre lágyuló gyanta injektálási technológia segítségével termoplasztikus mátrixú, szöveterősítésű kompozitok létrehozása is lehetséges. Az eljárás során termékgyártás közben in-situ polimerizációval állítható elő a polimer. A technológiában gyakran alkalmazzák a PA6 monomerjét, az ϵ -kaprolaktámot a folyamat alapanyagául, amely iniciátor és aktivátor jelenlétében polimerizálódik. Nem megfelelő komponens keveredés esetén a termék anyagában jelentős maradó, el nem reagált monomer mennyiség található. PA6 termék esetén a maradó kaprolaktám monomer tartalom lágyítóként viselkedik, az anyag belsejében és a felületen egyaránt megtalálható [3]. Esztétikai hibája mellett az anyagban maradó jelentős monomer tartalom minimalizálása a kaprolaktám toxikussága miatt is szükségszerű. A kaprolaktám egészségre gyakorolt hatását számos nemzetközi környezetvédelmi és egészségügyi szervezet vizsgálta. Bőr-, torok- és szemirritációt, bőrhámlást okozhat, belélegzésekor fejfájás jelentkezik [4-6]. A polimerizációs folyamat során a konverziós fok általában 96-99% között, a kristályos részarány 40-50% között változhat [7]. A kristályos részarány növelésével számos kedvező tulajdonság érhető el. Nő az anyag szakítószilárdsága és merevsége, javul a gáz- és gőzzáró képessége, de az ütésállósága, szakadási nyúlása és átlátszósága csökken [8].

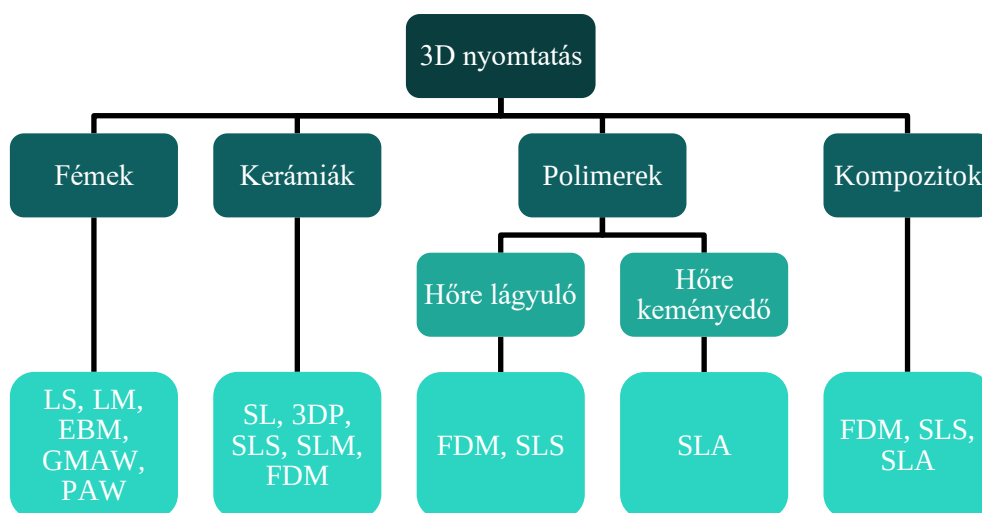
Dolgozatom célja a komponensek keveredésének vizsgálata a mintákon mért konverziófok, kristályos részarány és az ezek közötti esetleges kapcsolat meghatározásával. Célom egy olyan 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító alkatrész használata a T-RTM technológiában, amellyel a számos kedvező tulajdonságot biztosító nagy konverziós fok és nagy kristályos részarány elérhető.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. 3D nyomtatás

Napjaink felgyorsult világának iparában az egyik legfontosabb célkitűzés a piaci versenyképesség megteremtése, megőrzése. Ennek elengedhetetlen szükséglete a termékötlet megalkotása és a termék legyártása, piacra való bekerülése között eltelt idő minimalizálása. A 3D modellező programok segítségével az additív (anyaghozzáadás útján történő) gyártástechnológia és a prototípusgyártás hatalmas fejlődésen ment keresztül, aminek segítségével gyorsan, kis szériás termékek gyárthatók, kis költséggel. A tervező szoftverekben létrehozott modellekből rétegről-rétegre történő anyaglerakással háromdimenziós fizikai modellek létrehozása lehetséges [9, 10]. A gyors prototípusgyártás, ezen belül a 3D nyomtatási technológia népszerűvé és elérhetővé vált napjainkra, a nagyobb vállalatok mellett teret hódított a lakosság körében is [11].

A műszaki gyakorlatban használt anyagok széles választéka lehetővé teszi napjaink különböző mérnöki problémáinak megoldását a megfelelő alapanyag, illetve eljárás megválasztásával. A műszaki anyagtudományban három alapvető csoportot különböztetünk meg, a fémeket, polimereket és a kerámiákat. A negyedik a kompozitok csoportja, amelyek egymással, vagy önmagukkal társított rendszerek [12]. A 3D nyomtatási technológia megfelelő típusának felhasználásával a különböző csoportokba tartozó anyagok egyaránt feldolgozhatók. Az egyes alapanyagok esetén alkalmazható eljárásokat az 1. ábrán foglaltam össze.



1. ábra: A 3D nyomtatási eljárások csoportosítása [13] alapján

2.1.1. Fémek anyagai használata

A fémek anyagai 3D nyomtatása az elmúlt két évtizedben jelentős fejlődésen ment keresztül az alapanyagok és a technológia tekintetében is. A technológia alkalmas egyedi gyártásban készült alkatrészek, prototípusok előállítására közvetlenül digitális 3D modellek adataiból. Létrehozhatók bonyolult, más gyártástechnológiával nem, vagy nehezen megvalósítható geometriák is. A legtöbb fémek anyaggal dolgozó 3D nyomtatási eljárás por alapú alapanyagot használ, a különböző technológiák a felhasznált energiaforrás jellegében térnek el egymástól. Alkalmaznak lézer alapú, elektron nyaláb alapú, valamint ultrahang hegesztés alapján működő eljárásokat is [14]. A legjelentősebb lézer alapú eljárások közé tartozik a lézer szinterelés (LS - Laser Sintering), illetve a lézeres olvasztás (LM - Laser Melting). Az elektronnyalábbal történő olvasztáson alapuló technológia (EBM - Electron-Beam Melting) során egy elektron nyalábbal többszörösen végigpásztazzák a keresztmetszetet miközben megolvasztják a megfelelő területeket. Számos elektromos ív használatán alapuló 3D nyomtatási eljárás is létezik. Ezek közé tartozik a védőgáz ívhegesztés, (GMAW - Gas Metal Arc Welding) és plazmahegesztés (PAW - Plasma Arc Welding) alapú változat [14]. Az additív gyártástechnológiában már számos fém feldolgozása lehetséges, például szerszámacél, kobalt és króm ötvözetek, titán, alumínium, magnézium és nemesfémek arany és ezüst is [15].

2.1.2. Kerámiák használata

Műszaki kerámiákat kedvező tulajdonságaik miatt széles körben alkalmaznak például a vegyiparban, elektronikai iparban, illetve az orvostechikában. A kerámia alkatrészek megmunkálása hagyományos módszerekkel kihívást jelent a nagy keménységük és ridegségük miatt. A kerámia anyagai 3D nyomtatási eljárásai csoportosíthatók a felhasznált alapanyag megjelenési formája alapján. Megkülönböztethetők ömledék-alapú, por-alapú és ömlesztett szilárd anyag alapú eljárások [16]. Az ömledék-alapú eljárások esetén az alapanyag kerámia és polimer keveréke. Az egyik ilyen elterjedt eljárás a sztereolitográfia (SLA). A por alapú technológiákban a porágyban található kerámiaszemcséket folyékony kötőanyag segítségével vagy lézernyalábbal olvasztással kötik össze. Legfontosabb típusai a háromdimenziós nyomtatás (3DP), a szelektív lézeres szinterelés (SLS) és a szelektív lézeres olvasztás (SLM). Az ömlesztésen alapuló eljárások közé tartozik az ömledékrétegzési módszer (FDM - Fused Deposition Modelling). Kerámiák esetén nem lehetséges a polimerekhez hasonló tekercselhető filament létrehozása, hanem kompozit filamentet készítenek, amelyben hőre lágyuló polimer mátrixba helyeznek kerámiarészecskéket [16].

2.1.3. Polimerek használata

A polimerek anyagcsoportja volt az első, amely additív gyártástechnológia alkalmazásával feldolgozhatóvá vált. A 3D nyomtatási technológia jelenleg is széles körben alkalmazott eljárás polimer termékek, prototípusok előállítására [15]. A termoplasztikus és hőre keményedő polimerek eltérő 3D nyomtatási technológia használatát igénylik.

Sztereolitográfia

A hőre keményedő polimerek számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek, például hőstabilitás és vegyszerállóság, aminek köszönhetően a műszaki gyakorlatban elterjedt az alkalmazásuk. Hőre keményedő polimerek esetén használt nyomtatási technológia a sztereolitográfia (SLA - Stereolithography), amely során folyadék állapotban lévő, fényre érzékeny polimer anyagból lézer segítségével hozzák létre a kívánt geometria egyes részeit. A gyártási folyamat alapja, hogy a folyékony műgyanta alapanyagban lézer nyalábbal való megvilágítás következtében helyi polimerizációs folyamatokat indulnak be. A polimerizációs folyamatnak köszönhetően a megvilágított területeken szilárd polimer rétegek alakulnak ki. Az SLA nyomtató egy folyadékkal töltött kamrából és egy, a berendezés tetejére szerelt lézeregységből áll, amely irányításával a rétegek keresztmetszetének megfelelő x-y irányú mozgásokat végzi el. A gyantával teli nyomtatótér a megszilárdult rétegszám gyarapodásának megfelelően z irányú mozgást végez. A lézersugár feladata az adott rétegben a polimerizáció beindításával a polimer megszilárdítása mellett az előző réteghez történő hozzákötése is. A lézernyaláb mozgása a 3D tervező szoftverben megalkotott modell felszeletelésével kapott rétegeknek megfelelő mozgáspályán történik. Fontos paraméter a 3D nyomtatási folyamatban a terméket felépítő rétegek vastagsága. A rétegvastagság befolyásolható a gyanta reakcióképességével és átlátszóságával, valamint a lézer haladási sebességével és teljesítményével is. A folyamathoz az FDM nyomtatáshoz hasonlóan szükség van támasztóstruktúra kialakítására, amely biztosítja a megszilárdult polimer részek pozícióját [15].

Huzallerakásos technológia

A számos létező 3D nyomtatási technológia közös tulajdonsága az anyaghozzáadással rétegenként felépített termék létrehozása. A társadalom a 3D nyomtatás technológiáját az egyre inkább elterjedő otthoni felhasználású FDM nyomtatóknak köszönhetően ismerte meg. Az FDM (Fused Deposition Modeling) vagyis szálhúzásos 3D nyomtatási folyamatban az adagolt

hőre lágyuló nyomtatószál formátumú alapanyagból extrúziót követően a nyomtatófej mozgásával rétegenként épül fel a termék [13, 17]. Az FDM típusú 3D nyomtatók alapanyaga polimer filament. Az eljárás alapja, hogy a nyomtatófej a hőre lágyuló polimer filamentet egy fűtött fűvókán keresztül extrudálva nyomtató tálcára helyezi, amely jellemzően temperált. A polimer huzal vezetését az extruder, illetve a fűtött fűvóka felé egy fogaskerék pár biztosítja. A polimer ömledék az alacsonyabb hőmérsékletű temperált tálcán való elhelyezést követően megdermed, majd újabb elhelyezett rétegek kerülnek rá [18]. A technológia előnye, hogy bonyolult geometria és üregek kialakítására is képes, de támasztóstruktúrák elhelyezésére sok esetben szükség van a termék gyártás közbeni megfelelő alátámasztásának érdekében. Az eljárás segítségével számos különböző alapanyagú és színű termék gyártható. A legnépszerűbb alapanyagok közé tartozik az ABS és a PLA, amelyek az otthoni használat során is gyakran megjelennek, valamint ABS/PC blend is. A kedvező mechanikai és hőtani tulajdonságai miatt gyakran alkalmazott PA feldolgozása FDM eljárással erősítőanyag nélkül korlátozott. A gyártott termékek torzulhatnak és nem minden esetben rendelkeznek megfelelő alakstabilitással, amit a kristályosodásból származó feszültség és zsugorodás okozhat [19]. A technológia legfőbb hátránya a kis építési sebesség, amely függ a filament előtolási sebességétől és a nyomtatási sebességtől is. A nyomtatási folyamatot megelőzi a termék 3D modellező szoftverben történő megalkotása. Az additív gyártástechnológián alapuló gépek nagy része STL (Standard Triangulation Language), vagyis szabványos háromszögelési nyelv fájl formátumként fogadja az elkészített modellt, ami a mai CAD szoftverek esetén általában választható kimeneti formátum. Az STL formátum definiálja a CAD modellként elkészített termék külső felületét, és előkészíti a felszeleteléshez szükséges számításokat. Az anyaglerakás előtt a nyomtató futtatási környezetében, illesztőszoftverében létrejön a GCODE parancssor, amely meghatározza a gyártás során a nyomtatófej mozgásának sebességét az egyes részek építésénél és azok között, illetve a használt rétegvastagságot is. Az illesztőprogram matematikailag feldarabolja a 3D modellt és ennek megfelelően határozza meg a nyomtatási folyamatot. A szoftver az igényeknek megfelelően kialakítja a gyártáshoz szükséges támasztóstruktúrát, amely megfelelő pozícióban tartja a terméket a gyártás során, valamint biztosítja a rétegek egymásra elhelyezhetőségét [18, 20].

Szelektív lézer szinterezés

A termoplasztikus polimerek gyakran használt 3D nyomtatási technológiája a szelektív lézer szinterezés (SLS - Selective Laser Sintering). Az SLS technológia a termékfejlesztési ciklus

bármely szakaszában alkalmazható, prototípusgyártásra és funkcionális alkatrészek készítésére egyaránt alkalmas [21]. Az eljárást az ipar számos különböző területén alkalmazzák. Megjelenik az autó- és űripárban, szerszámgyártásban, hő- és tűzálló termékek gyártásában, csapágyaknál és fogaskerekeknél, implantátumok és protézisek esetén, fogorvosi alkalmazásokban, háztartási cikkek borításában. Előnye, hogy bonyolult geometria kialakítására alkalmazható rengeteg különböző alapanyag esetén. Feldolgozhatók polimerek (PE, PP, PMMA, PS, PET, PA), fémek (Al, Cr, Ti, Fe, Cu), kerámiák (Al_2O_3 , FeO, SiO_2) és számos kompozit anyag is [22]. A polimerek használatának előnye a kis feldolgozási hőmérséklet, kis szükséges lézer teljesítmény és a kialakítható nagy geometriai pontosság [23]. A nyomtatási folyamat az FDM technológiával ellentétben por alapú alapanyagból dolgozik. A szelektív lézer szinterezés olyan additív gyártási eljárás, amely során a por alapanyagból lézer segítségével rétegenkénti lokális összeolvasztással háromdimenziós termékeket kaphatunk. A rétegek teljes, vagy részleges olvasztása lézer nyaláb termikus energiájának segítségével történik [24]. Tiwari és társai [22] szerint polimerek szinterezéséhez a 10 μm hullámhosszúságú CO_2 lézer a legalkalmasabb. A lézer az optikai rendszeren keresztül olvasztja össze lokálisan a porrétetet úgy, hogy a kapott rétegek végül kiadják a kívánt termék adott keresztmetszetét. Majewski és társai [26] szerint az SLS technológiával gyártott alkatrészek esetén a részecskék magja nem olvad meg a lézer hatására, csak részleges olvadás történik. A részecskék olvadásának foka (DPM - Degree of Particle Melt) az SLS technológiával készített termék mechanikai tulajdonságait jelentősen befolyásolja. Állításuk szerint a bevitt energia mennyiségének módosításával elérhető a DPM növelése, amely a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás növekedéséhez vezet, miközben a merevségre nincs hatással. Egy réteg elkészültét követően a rétegző henger újabb, meghatározott rétegvastagságú pormennyiséget terít a kamra építési ágyára, amíg végül elkészül a termék. Az eljárás során a kamrát és a benne található por formájú alapanyagot előhevítik, éppen az anyag olvadáspontja alá. Gibson [17] szerint a porágy és a kamra hőmérsékletét a polimer üveges átmeneti hőmérséklete (T_g) és az olvadáspontja (T_m) határozza meg. A kamra hőmérsékletét állandó értéken kell tartani, a reprodukálhatóság és a terméken belül azonos mechanikai tulajdonságok elérése érdekében. Az optikai lézer a már előmelegített alapanyagot lokálisan olvasztja meg részben vagy egészen a megfelelő keresztmetszetekben. A porágy olyan mértékben süllyed, ahogyan a poradagoló henger újabb pormennyiséget terít a kamra térbe, ami megegyezik az építési rétegvastagsággal. Az SLS technológia az FDM-hez hasonlóan egy 3D modell létrehozásával kezdődik valamilyen CAD szoftverben, vagy CT, illetve MRI szkennelés segítségével. Következő lépésben az

additív technológiák sztenderd file formátumába, STL kiterjesztésbe szükséges konvertálni a modellt. Az STL formátum a modellek felszínét háromszögek halmazaként ábrázolja, a csúcsok koordinátáinak, és normál vektorának felhasználásával a modellt vékony rétegekre szeleteli. A nyomtató kezelőszoftverének segítségével a felhasználó helyezi el a modellt a megfelelő irányban és pozícióban a munkaterületen [22]. A technológia további előnye, hogy nincs szükség az FDM eljáráshoz hasonló plusz támasztó struktúra felépítésére, mivel a geometriát a porrétegek a megfelelő pozícióban tartják [27].

Az eljárás minőségét a lézer nyaláb és a por alapanyag közti kölcsönhatás erősen befolyásolja, így a megfelelő lézer kiválasztása függ az alapanyagtól. A gyártási paraméterek, például lézer típus, hullámhossz és energia, valamint a por tulajdonságai (anyag, szemcseméret) jelentős mértékben befolyásolják a termék felületi minőséget is [28]. Az SLS technológiához alkalmazható alapanyagok jelentős fejlődésen mentek keresztül az elmúlt évtizedekben. Tiwari és társai [22] szerint az első jó minőségű PA11 termék 1993-ban készült el, 2005-ben PA11 mellett PA12 alapanyagból is kiváló mechanikai tulajdonságú termékek készültek. Állításuk szerint 2013-ban már PA6 termék is megjelent ezen a területen. Andrusiv [27] szerint az iparban az eljárás során leggyakrabban alkalmazott polimer a PA12, ami a polimerek SLS felhasználásának körülbelül 90 %-át teszi ki. A PA12 széles szinterezési ablaka és nagy szinterezési sebessége kifejezetten alkalmassá teszi az SLS technológiára, viszonylag gyenge mechanikai tulajdonságai és alacsony olvadási hőmérséklete azonban korlátozza felhasználásának lehetőségeit. A poliamidok közül a PA6 kedvezőbb termikus és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, Chen és társai [29] kutatásukban összehasonlították a PA12 és PA6 szinterezési lehetőségeit és tulajdonságait. Megállapították, hogy a PA6 por alkalmas SLS-feldolgozásra, mechanikai tulajdonságait (szakítószilárdság, modulus és szakadási nyúlás) tekintve meghaladja a széles körben alkalmazott PA12 tulajdonságait. Alkalmazásának elterjedését az újrahasznosításának nehézsége gátolja. Az újrahasználat során a polimer molekulákban jelentős töredezés lép fel és a szinterezési hőmérséklet ablak jelentősen lecsökken, ami nehézséget jelent az újrahasznosításban.

2.1.4. Kompozit anyagok használata

Fémekből, kerámiákból és polimerekből egymással, illetve önmagukkal való társítás során kompozitok hozhatóak létre. Kompozitok alkalmazásával olyan tulajdonságokat érhetünk el, amelyekkel a társított rendszert alkotó komponensek külön-külön nem rendelkeznek. Gyakran előforduló kompozit a szálerősítésű polimerek mellett például a vasbeton is. Kedvező

tulajdonságai, kis sűrűsége, nagy fajlagos szilárdsága, elektromos és mágneses szigetelőképesége miatt a polimer kompozitok az ipar számos területén egyre növekvő mértékben kerülnek felhasználásra. A polimer kompozitok mátrix anyagai hőre keményedő (például epoxi, poliészter, vinilészter) és termoplasztikus polimerek (PA, PP) egyaránt lehetnek. Manapság a gyors és hatékony hőre lágyuló feldolgozási technológiáknak köszönhetően (fröccsöntés, extrudálás) a termoplasztikus polimer mátrix anyagok elterjedtebbek. Polimer kompozitok esetén gyakori a szálerősítés alkalmazása, amely biztosítja a megfelelő határfelületi adhézió eléréséhez szükséges adott térfogathoz tartozó lehető legnagyobb felületet [30]. A hagyományos polimer kompozit feldolgozási technológiák esetén (fröccsöntés, öntés) jó mechanikai tulajdonságú termék gyártható, az erősítőstruktúra belső szerkezetének szabályozása azonban nem lehetséges. Az erősítő szálak nagy része ezekben az esetekben az ömledék áramlás irányában áll, ebben az irányban növeli a szilárdságot. 3D nyomtatási eljárás során a teljes belső felépítés és erősítőstruktúra megtervezhető, a méret és pontosság is kontrollálható [25]. A polimerekhez keverhető többek között üveggyöngy, vas, réz, alumínium, alumínium-oxid és kerámia részecskék, amelyekkel javítható a szerkezet szilárdsága, kopásállósága. Az ömledékrétegzéses FDM technológiában gyakran előforduló töltő- és erősítőanyagok, valamint mátrix anyagok a Fe/ABS, Cu/ABS, Al/PA6 és a W/PC. A sztereolitográfias eljárásnál az Al_2O_3 és UV fényre keményedő gyanta használata gyakori.

Kompozit szelektív lézer szinterezés

Chunze és társai [23] szerint az SLS technológia részleges megolvadásból következő mechanikai tulajdonságok javítása a polimer termékek esetén erősítőanyagok hozzáadásával lehetséges. Állításuk szerint a polimerek SLS technológiája során leggyakrabban alkalmazott erősítőanyagok az üveggyöngyök, szilícium-karbid és az alumínium por. Alumínium-oxid, vas, réz és kerámiarészecskék alkalmazása is előfordul, amelyekkel javítható a szilárdság és kopásállóság. A részecskék polimerhez történő keverése egyszerű, por formájában az SLS technológiához alkalmas, folyadék állapotban SLA eljáráshoz [25]. Általánosan ezek az erősítőanyagok javítanak néhány mechanikai tulajdonságon, például a moduluson és az ütésállóságon, a szakadási nyúlást azonban például csökkentik. A polimer nanokompozitok esetén jelentős javulás jelentkezik a mechanikai, hőtani és kopási tulajdonságokat tekintve, így ez az erősítőstruktúra is megjelent az SLS technológiában [23]. A nanométeres tartományba eső erősítőanyagok felhasználásával nanokompozitok hozhatók létre. A szén nanocsövekkel, grafit, kerámia vagy fém nanorészecskékkel erősített kompozitok különleges mechanikai, elektromos és hőtani tulajdonságokkal rendelkeznek. A 3D nyomtatási technológiával történő

feldolgozásuk kiváló minőségű termékeket eredményez. Nanokompozitok esetén alkalmazott 3D nyomtatási eljárások közé tartozik az FDM és az SLA is [25]. Koo és társai [31] kutatásukban PA11 és PA12 nanorészecskékkel történő erősítésével foglalkoztak jobb hőtani és mechanikai tulajdonságok eléréséhez. Megállapították, hogy PA12-t nanorészecskékkel erősítve az anyag hőstabilitása növelhető. PA11 és PA12 esetében is növelt szakítószilárdság, hajlítószilárdság és rugalmassági modulus érhető el szén nanoszálakkal és nanoerősítéssel, a szakadási nyúlás azonban mindkét esetben csökkent. Chunze és társai [32] szénszál (CF) erősítés hatását vizsgálták PA12 polimer esetén. CF/PA12 esetén is megállapították, hogy a termikus stabilitás és mechanikai tulajdonságok javulása érhető el az erősítetlen polimerhez képest. A szénszál tartalmat 30-40-50 %-ra növelve a hajlítószilárdság és modulus folyamatos növekedését állapították meg. Az erősítés hatására hajlítószilárdság esetén rendre 44,5 %, 83,3 % és 114 %-os, a modulus esetében 93,4 %, 129,4 % és 243,4 % növekedést tapasztaltak. Jansson és Pejryd [33] szerint az SLS technológiával a szálerősítéssel kompozitok erősítőstruktúrájának hatékony elrendezése megoldható. Különböző orientációkban szinterezett CF/PA12 szakító próbatestek segítségével megállapították, hogy a szinterezés iránya és a szálak orientációja jelentősen befolyásolja a mért szilárdsági értékeket. Az SLS technológiával a termék szükséges mechanikai tulajdonságai a megfelelő irányban elérhetők. Cano és társai [34] SLS technológiával készített PA12 és üveggyöngy erősítésű PA12 tulajdonságait hasonlították össze. Vizsgálatuk alapján mindkét anyag alkalmas szinterezésre, az üveggyöngy erősítésű kompozit azonban kisebb kristályos részaránnyal rendelkezik. Méréseik alapján a rugalmassági modulus jelentősen nőtt, a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás azonban csökkent. A változások oka valószínűleg az üveggyöngyök és a mátrix közti nem megfelelő adhézió lehetett.

Kompozit ömledékrétegzési eljárás

Polimerek erősítése jelentős javulást eredményez a termék számos mechanikai tulajdonságában. Az FDM eljárás előnye kompozitok esetén a hagyományos gyártástechnológiákkal szemben az erősítőstruktúra orientációjának szabályozása. A kompozit végső tulajdonságainak alakulásában jelentős szerepet játszik a nyomtatás során kialakított szálorientáció. A technológia hátránya, hogy a kompozitból filament előgyártmányt szükséges készíteni. A filamentben a mátrix és erősítőanyag homogén eloszlása nehézséget jelenthet és egyes esetekben a szálerősített filamentből készített támasztóstruktúra eltávolítása problémás lehet [25]. Szálerősített polimer kompozitok FDM nyomtatása esetén rövid és végtelen szál

erősítés is megvalósítható. Az erősítés mértékét összehasonlítva belátható, hogy a rövidszálas erősítés is pozitív hatással van a kompozit tulajdonságaira, hosszúszálas és végtelen szálerősítéssel azonban kiváló mechanikai tulajdonságok érhetők el [35].

Rövid szálerősítés esetén a folytonos fázist a polimer mátrix jelenti, a tulajdonságokat tekintve így jelentős befolyással bír. 3D nyomtatási eljárásokban, így az FDM technológiában is gyakran használnak rövidszálas erősítést. Rövidszál erősítés esetén a polimer granulátumot és a vágott szálakat összekeverik, majd extrúzióval filamentet készítenek belőle. Üveg- vagy szénszál erősítéssel ellátott kompozit termékek esetén számottevő javulás érhető el egyes mechanikai tulajdonságokat tekintve [25]. Liao és társai [36] az FDM technológiában alkalmazható CF/PA12 kompozit minták termikus és mechanikai tulajdonságait vizsgálták. Kísérletükben 1,75 mm átmérőjű filamentet készítettek 15-20 mm hosszú szénszálak elosztásával PA12 mátrixban. Megállapították, hogy az erősítetlen PA12 anyaghoz képest 10 m/m% CF hozzáadásával megfigyelhető növekedés jelentkezik a hajlító- és szakítószilárdság értékekben, miközben az ütésállóság nem csökken. Méréseikkel igazolták a CF/PA12 kompozit minták termikus stabilitásának növekedését PA anyaghoz képest. Peng és társai [37] FDM eljárashoz alkalmas rövid szénszál erősítésű PA6 mátrixú kompozit tulajdonságait elemezték. Az előre elkészített szénszálakat tartalmazó granulátum extrúziójával gyártott filamentben a szénszálak átlagos hossza 100-700 μm volt. Megállapították, hogy a munkaasztal hőmérsékletének növelésével a szilárdság és modulus növelhető, miközben a porozitás csökkenő tendenciát mutat és a nyomtatott rétegek közötti jobb határfelületi kapcsolat alakítható ki, ami a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezi.

Zhang és társai [35] szerint készíthető folytonos szénszál erősítésű FDM technológiával gyártott kompozit PLA és ABS mátrix felhasználásával, amivel a hajlító- és szakítószilárdság jelentős mértékű növelése elérhető. Folytonos kevlar és üvegszál erősítésű PA mátrixú kompozitból is gyártható FDM termék, ezekben az esetekben is szignifikáns javulás tapasztalható a mechanikai tulajdonságokban egyes irányokban. Kihívást jelent a folytonos szálerősítés megvalósítása. Jelentős probléma a végtelen szálas erősítésnél a megfelelő adhézió elérése, a delamináció és üregek elkerülése [38]. Matsuzaki és társai [39] kidolgoztak egy végtelen szálerősítésű kompozit FDM nyomtatási módszert. Az eljárás során a PLA termoplasztikus filament és a végtelen erősítőszál betöltése egymástól elkülönülve történik, az eljárás az FDM technológián alapszik. A rovingok impregnálása a nyomtató fűtött fűvókájában történik, közvetlenül a nyomtatási folyamat előtt. Az erősítőszálakat a fűvókába kerülés előtt hevítik a hőre lágyuló polimerrel történő impregnálás minőségének javítása érdekében. A

termoplasztikus filamentet vezetőgörgők továbbítják a fűvóka felé, az erősítőszálak adagolása közvetlenül a fűvókában történik. A polimer filament a nyomtatófejben található fűtőegység hatására megolvad és impregnálja a rovingokat. A létrejött végtelen szálerősített alapanyag a termoplasztikus polimerek FDM technológiához hasonló módon a fűvókán keresztül a fűtött nyomtatóasztalra kerül, ahol rétegenként létrejön a kívánt geometria. Az eljárás hátránya a rövid impregnálási idő, ami inhomogén szál-mátrix eloszláshoz és a filamentben üregek keletkezéséhez vezethet. Matsuzaki és társai szintén összehasonlították az általuk kidolgozott végtelen szálerősítésű kompozit nyomtatási technológiát a hagyományos FDM kompozit technológiákkal (nanoerősítés, rövid szálerősítés). Állításuk szerint ezzel az eljárással a rugalmassági modulus a száltartalom növelésével jelentősen növelhető, a hagyományos eljárásokhoz képest körülbelül kétszeres érték érhető el.

A végtelen szálerősítéses kompozit FDM technológia másik lehetséges módja előimpregnálás segítségével létrehozott filament nyomtatása. Hu és társai [40] létrehoztak egy olyan végtelen szál impregnálására alkalmas eljárást, amellyel FDM technológiával feldolgozható filamentet készítettek. A filament készítéséhez egycsigás extrudert alkalmaztak, a PLA ömledék a kialakuló nagy nyomásnak köszönhetően impregnálta az erősítő szálakat. Az impregnáló szerszámba való berekülés előtt a szénszálakat felhevítették az impregnálás megkönnyítése érdekében. Az impregnálást követően a filamentet a megszilárdulás eléréséhez vízfürdőn vezették keresztül. A vízhűtés után a filamentet egy szárítóegységen húzták keresztül. A filament konstans átmérőjének elérése érdekében a folyamat során egy elhúzóberendezés biztosította a megfelelő konstans elhúzási sebességet. A nyomtatáshoz egy módosított nyomtatófejű FDM berendezést alkalmaztak. Az extruder fejbe egy PTEF (teflon) csövet helyeztek el, ami a filament egyenletes felhevítéséért és a súrlódás csökkentéséért felelt. Nagyobb átmérőjű fűvókát alkalmaztak a nyomtatón az eltömődés és a szálak töredezésének elkerülésére.

Mohammadizadeh és társai [41] az általuk létrehozott PA mátrixú szén, üveg és kevlár végtelen szálerősítésű FDM kompozit termékek termikus és mechanikai tulajdonságait vizsgálták. Kísérleteikkel bebizonyították, hogy a végtelen szálerősítés kiváló mechanikai tulajdonságokat eredményezhet. A kompozitok tulajdonságai erősen függnak a gyártástechnológiától, FDM technológia esetén a hagyományos kompozitfeldolgozási eljárásokkal ellentétben nem kerül nyomás alá a termék. Állításuk szerint jellemző tönkremeneteli forma a száltörés, a száلكihúzóadás és a delamináció is. Számos esetben üregek

keletkeztek a szerkezetben, ami ronthatja a szál-mátrix kapcsolatot, és ezzel a mechanikai tulajdonságokat.

2.1.5. FDM, SLS és fröccsöntött PA termék tulajdonságainak összehasonlítása

Jansson és Pejryd [33] szerint a szálerősített PA mátrixú kompozitok esetén az SLS jelentős előnye a hagyományos gyártástechnológiákkal szemben az erősítőstruktúra felépítésének befolyásolhatósága, mivel az erősítőszálak elhelyezkedésével számos irányfüggő mechanikai tulajdonság szabályozható. Állításuk szerint a CF/PA12 SLS termékek esetén jelentkező porozitás nagyobb az erősítetlen PA12 anyaghoz képest, ami negatívan befolyásolja a kompozit anyag tulajdonságait. Porozitás főleg a szinterezett rétegek között található meg, vagyis az építés irányában okoz gyengébb mechanikai tulajdonságokat, feszültséggyűjtő helyként van jelen. Hooreweder és társai [42] azonos PA12 alapanyagból készített SLS és fröccsöntött minták tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy a szakítószilárdságok kis mértékben térnek el egymástól. A szakadási nyúlás és rugalmassági modulus különbségéből, valamint a töretfelületből kiderült, hogy az SLS minták ridegebb viselkedést mutatnak.

Muhammadizadeh és társai [41] szerint általánosságban a fröccsöntéssel jobb mechanikai tulajdonságú termékek gyárthatók, mint az FDM technológiával. Ennek egyik oka a fröccsöntésnél jelen lévő nagy nyomás. Az FDM esetén a nyomás hiányában porozitás és üregek alakulhatnak ki, jellemzően az egymásra épített rétegek között, ami rontja a mechanikai tulajdonságokat. Lay és társai [43] PLA, ABS és PA6 tulajdonságait vizsgálták FDM és fröccsöntött minták esetén. Méréseik alapján a szakítószilárdság, a rugalmassági modulus, a szakadási nyúlás és az ütőszilárdság kisebb az FDM minták esetén a fröccsöntött darabokhoz képest. Megállapították, PA6 minta esetén a legkisebb a rugalmassági modulus különbség (mindössze 14 %) a két eljárást tekintve.

2.2. T-RTM

A polimer kompozitok többkomponensű anyagok, amelyek szívós mátrixanyagból és – ideális esetben – a terhelési iránynak megfelelően elhelyezett nagy szilárdságú erősítőstruktúrából állnak. A kompozitok komponensei közötti hatékony funkciómegosztás meggátolja gyors tönkremenetelüket [44]. Napjainkban az iparban, többek között az autóiparban nagy hangsúlyt fektetnek a kompozit anyagok használatára és fejlesztésére, mivel a fajlagos szilárdságuk meghaladja a fémekét, amivel jelentős tömegcsökkenés érhető el. Fontos szemponttá vált a felhasznált anyagok szükséges mechanikai tulajdonságai mellett az

elkészült termékek részben vagy egészben történő újrahasznosításának lehetősége. A megkövetelt merevségi és szilárdsági előírásoknak a hagyományos térhálós, hőre nem lágyuló mátrixú kompozit anyagok megfelelnek, ezek anyagában történő újrahasznosítása azonban egyelőre nem megoldott [45, 46].

Megoldást jelent az újrahasznosítás szempontjából a termoplasztikus mátrixú kompozitok alkalmazása, ezek ugyanis újrahasznosíthatók. A hőre lágyuló polimerek egyik leggyakrabban alkalmazott feldolgozási technológiája a fröccsöntés, amellyel kompozit termékek is előállíthatók. A fröccsöntéssel készült termékekben a technológia jellegéből fakadóan rövidszálas erősítés valósítható meg. A hőre keményedő polimer mátrixanyagokkal ellentétben a termoplasztikus ömledékek nagy viszkozitása nem teszi lehetővé hosszúszálas erősítőanyag megfelelő impregnálását. A T-RTM (vagyis hőre lágyuló injektálási) technológiával megvalósítható in-situ, vagyis termékgyártás közbeni polimerizációval ez a nehézség leküzdhető [44, 46].

Általánosságban a poliamidok merevsége, szívóssága, kifáradás és kopásállósága az egyik legsokoldalúbban felhasználható polimerekké teszi őket [47]. A poliamidok főláncában amid csoport (-CO-NH-) található, a jellemző poliamid típusok a monomerek számában és szénláncuk hosszában különböznek egymástól. Az egyik leggyakrabban alkalmazott termoplasztikus polimer a poliamid 6, monomerjében hat darab szénatom található [48, 49]. A PA6-ot kiváló mechanikai tulajdonságai és 200 °C feletti hőállósága miatt széles körben alkalmazzák műszaki műanyagként, az anyag nedvességtartalma és kristályos részaránya viszont nagyban befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat, vízfelvétele a geometriai méreteinek változását okozhatja [50]. A PA6 a műszaki hőre lágyuló polimerek közül nagy ipari jelentőséggel bír kémiai ellenállása, alacsony gáz- és gőzáteresztő képessége és nagy optikai átlátszósága miatt [51]. Poliamid 6 termékek gyártása esetén a T-RTM reaktív feldolgozási technológiában a kívánt folytonos szálerősítés átimpregnálása lehetővé válik. A reaktív feldolgozás alapanyaga a termoplasztikus polimerek monomerje, a gyártási folyamat végére zajlik le a polimerizáció. A hőre keményedő polimerekhez hasonlóan itt is kémiai reakció játszódik le, az elkészült termék azonban lineáris molekulákból épül fel. A reaktív módszerrel többféle polimer is feldolgozható (poliuretánok, polikarbonát), a kedvező legkisebb feldolgozási hőmérséklettel azonban a poliamid rendelkezik, a szükséges kis viszkozitás mellett [46].

A kémiai reakció megfelelő végbemeneteléhez szükséges két adalékanyag, iniciátor és aktivátor jelenléte. Az iniciátor a polimerizáció elindításáért felel, általában a kaprolaktám

nátrium vagy magnézium sója. Jellemzően alkalmazott anionos iniciátorok a nátrium-kaprolaktám (C10) és a magnézium-bromid-kaprolaktám (C1). Az aktivátorok feladata a polimerizáció sebességének növelése. Gyakran használt aktivátor a hexametilén-1,6-dikarbamoil-kaprolaktám (C20P). A leggyakrabban előforduló párosítás a C10-C20P. A keletkező poliamid tulajdonságait, például a kristályos részarányát és a molekulatömegét jelentősen befolyásolja az alkalmazott iniciátor és aktivátor és ezek koncentrációja [48, 52, 53].

Az anionos gyűrűfelnyitós polimerizáció (AROP - Anionic Ring Opening Polymerization) a gyűrűs monomerek, például laktámok polimerizációjára alkalmas eljárás. Az ϵ -kaprolaktám a poliamid 6 monomerje, amelynek anionos gyűrűfelnyitós in-situ polimerizációjával a termékgyártás közben a kívánt PA6 előállítható. Az anionos gyűrűfelnyitós polimerizáció a leggyorsabb poliamid gyártási folyamat. Kationos folyamat is lehetséges, ekkor azonban csak kisebb molekulatömegek és kisebb mértékű konverziós fok érhető el. Az anionos (bázikus) és kationos (savas) polimerizáció az iniciáció jellegében tér el egymástól. Az AROP iniciálással kezdődik. Első lépése során az iniciátor protont von el a monomer hidrogénjétől, ami miatt a CL monomerek egy része negatív töltöttségi állapotba kerül. Az így aktivált monomerek második lépésként a semleges töltésű CL monomerekhez kapcsolódnak és felnyitják azok gyűrűit. A harmadik lépésben lezajló gyors töltés átrendeződést követően újabb hidrogénatomok elvonása történik, növekedési gócok keletkeznek. A negyedik lépés a propagáció folyamata. Az aktivált monomerek a növekedési gócokhoz kapcsolódnak a molekulaláncok végén, növelve ezzel a polimer láncok hosszát. Az AROP folyamat nem megy végbe 100%-ban, így maradó monomer tartalom mindig megtalálható a polimerben [48, 52]. A létrehozható polimerizációs fokot termodinamikai és kinetikai (iniciáció, propagáció) tényezők együttesen határozzák meg. Laktámok anionos polimerizációja megvalósítható a polimerek olvadáspontja (T_m) alatt és felett is, PA6 esetén az olvadási hőmérséklettartomány 210-225 °C. A polimerizációs hőmérséklet jelentős hatást gyakorol a konverzióra, a molekulatömegre és a kristályosságra. T_m feletti polimerizációs hőmérséklet viszonylag nagy maradó monomertartalmat eredményezhet, PA6 esetén elérheti a 8-10 tömegszázalékot, alacsonyabb (30-40 %) kristályos részarány mellett. Ilyen esetben a monomertartalom eltávolítása szükséges. T_m alatti polimerizáció esetén magasabb konverziót (akár 96 % felett) és magas kristályos részarányt (40-50 %) kapunk. A kristályosodás a polimerizációs folyamat közben vagy után játszódik le. A polimerizáció és a kristályosodás a hőmérséklet mellett jelentősen függ az aktivátor és iniciátor típusától és arányától [52].

A feldolgozási módszer nedvesség-érzékeny, ami miatt gyakran nitrogén atmoszféra alatt, vagy vákuumban végzik el a folyamatot. A kaprolaktám-iniciátor és kaprolaktám-aktivátor komponenseket két adagolótölcséren bevezetve megolvasztják (100-110 °C), a kis viszkozitású ömledékek a szerszám beömlőjében keverednek. A kaprolaktám polimerizációja zárt, temperált szerszámban történik. A polimerizációhoz általában 150 – 200 °C közötti hőmérsékletet alkalmaznak, a folyamat időszükséglete akár 3 perc alá is redukálható. Általánosságban a kaprolaktám alapú termékek polimerizációs ideje rövidebb a hőre keményedő polimerek térhálósodási idejénél, így az újrahasznosítás megvalósítása mellett kisebb ciklusidő is elérhető a technológiával. A komponensek kis viszkozitásának köszönhetően az impregnálás gyors és hatékony lezajlása lehetséges, hosszú folyási utak érhetők el. [45, 46, 52]. A technológia segítségével szöveterősítésű termoplasztikus mátrixú polimer kompozit termék hozható létre, méretre és formára vágott vagy előformázott erősítőanyag használatával [46].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

3.1. Felhasznált alapanyagok

3.1.1. 3D nyomtatás

T-RTM technológiával két féle terméket készítettünk. A gyártott termékek felénél alkalmaztunk egy 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító alkatrészt, a többit hagyományos úton enélkül készítettük. Az alkatrész alapanyaga PA11 (PA1101, EOS GmbH). Olvadáspontja 201 °C, hőalaktartási hőmérséklete 180 °C, sűrűsége 0,99 g/cm³. Az EOS által forgalmazott poliamid 11 100 %-ban megújuló erőforrásból készült, nagy teljesítményű műszaki polimer.

3.1.2. T-RTM

A T-RTM berendezés segítségével ϵ -kaprolaktám anionos gyűrűfelynyitási polimerizációjával PA6 termékeket készítettünk. A polimerizáció az aktivátort (C20P) illetve iniciátort (C10) tartalmazó komponensek elegyedésének köszönhetően ment végbe. A monomer ϵ -kaprolaktám (AP-Nylon Caprolactam, L. Brüggemann GmbH) olvadáspontja 69 °C, sűrűsége 0,6-0,7 g/cm³ szilárd halmazállapotban, viszkozitása a vízhez hasonló 3-5 mPa·s. Iniciátorként nátrium-kaprolaktámot (Brüggolen C10, L. Brüggemann GmbH), alkalmaztunk, amelynek olvadáspontja 62,2 °C, sűrűsége 0,45-0,55 g/cm³ szilárd halmazállapotban. Aktivátorként hexametilén-1,6-dikarbamoil kaprolaktámot (Brüggolen C20P, L. Brüggemann GmbH) használtunk. Olvadáspontja 70 °C, sűrűsége 0,8 g/cm³ szilárd halmazállapotban. A keverési arányok tekintetében eltértünk a gyártói ajánlástól a gyorsabb polimerizációs folyamat érdekében. Kaprolaktámból 90 m/m%, C10-ből 6 m/m%, C20P-ből 4 m/m% mennyiséget alkalmaztunk. A gyártói ajánlás C20P esetén 0,5-1,5 m/m%, C10 esetén 0,8-2,2 m/m%.

3.2. Alkalmazott berendezések

3.2.1. 3D nyomtató

A 3D nyomtatással készített ömledék áramlást módosító alkatrész gyártását szelektív lézer szinterezéssel a Varinex Zrt. végezte el. A gyártáshoz EOS P396 (EOS GmbH) SLS 3D nyomtató rendszert alkalmazták. A berendezésben CO₂ lézer és egy nagy sebességű szkanner segítségével készült el a termék.

3.2.2. T-RTM berendezés

A termékeket egy ENGEL Insert 200V/200H/80 kétkomponensű fröccsöntőgép (Engel Ausztria GmbH) és D60 T-RTM egység (Engel Ausztria GmbH) segítségével gyártottam. Az adagoló tölcésérekbe töltött komponensek a 170 °C hőmérsékletre temperált szerszámig egymástól elkülönítve fűtött csöveken keresztül jutottak el.

3.3. Vizsgálati módszerek

A T-RTM termékekből kivágott mintákon két különböző termikus mérést végeztem. Ezekkel vizsgáltam a szerszám beömlőjébe helyezett 3D nyomtatott áramlást módosító alkatrész hatását a termék alapanyagának tulajdonságaira.

Termogravimetriás analízis

A minták konverziófokát és maradó monomer tartalmát TGA mérés segítségével határoztam meg. A vizsgálatot a laborban található TGA Q500 (TA Instruments) Castle, mérőberendezéssel végeztem. A felfűtés 10 °C/perc sebességgel 500 °C-ig történt, 50 ml/perc nitrogén áramban [54, 55]. A vizsgált 20 - 30 mg tömegű mintákat minden esetben a termékek megegyező pozíciójából vágtam ki.

Differenciál pásztázó kalorimetria

A fűt-hűt-fűt ciklusú DSC mérést a kristályos részarány meghatározására használtam. A vizsgálatot a labor DSC Q2000 (TA Instruments) mérőberendezésével végeztem. A minták tömege szintén 20 - 30 mg, a vizsgálati hőmérséklet tartomány 25-250 °C, a fűtési és hűtési sebesség egyaránt 10 °C/perc volt [54]. A mérést 50 ml/perc nitrogén gázáramban zajlott.

A minták kristályos részarányát a következő összefüggéssel határoztam meg [56].

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f \cdot (1 - \alpha)} \cdot 100 \quad (1)$$

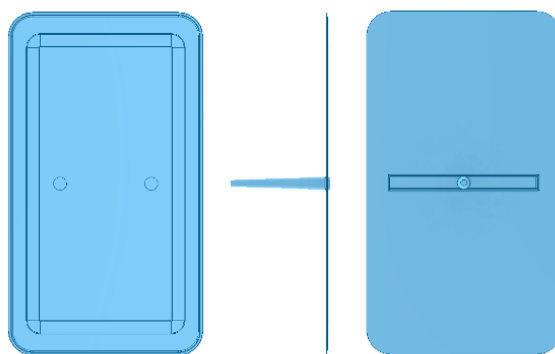
ahol X_c – kristályos részarány [%], ΔH_m – kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás [J/g], ΔH_c – hidegkristályosodáshoz tartozó entalpiaváltozás [J/g], ΔH_f – elméletben 100 %-ban kristályos minta kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás [J/g], α – a minta töltőanyag részaránya [-]. ΔH_f érték PA6 esetén a 190 J/g [57], jelen mérés során a minta nem tartalmaz töltőanyagot, így $\alpha = 0$.

4. KÍSÉRLETI/FEJLESZTÉSI RÉSZ

4.1. T-RTM technológiával gyártott termék vizsgálata

4.1.1. Termékgyártás

A termékeket egy D60 T-RTM egységet tartalmazó ENGEL Insert 200V/200H/80 típusú kétkomponensű függőleges fröccsöntőgéppel készítettük. Alapanyaguk poliamid 6, amely in-situ polimerizáció során ϵ -kaprolaktám és iniciátor, illetve aktivátor hozzáadásával jött létre. Jelen esetben erősítőanyag nélkül készítettünk termékeket, de a technológia termoplasztikus szöveterősítésű kompozitok gyártásához is kedvező. Iniciátorként a nátrium-kaprolaktámat, aktivátorként hexametilén-1,6-dikarbamoil-kaprolaktámat használtuk. Az alkalmazott C10-C20P rendszer használata gyakori a kaprolaktám AROP polimerizációja során. A termékgyártás során létrejövő poliamid tulajdonságait jelentősen befolyásolja az alkalmazott iniciátor és aktivátor, valamint ezek koncentrációja. A komponensek elkészítésénél az iniciátor és katalizátor arányát tekintve eltértünk a Brüggemann GmbH gyártói ajánlásától a polimerizációs folyamat gyorsítása érdekében. A használt adalékanyag koncentráció C10 esetén 6 m/m%, C20P esetén 4 m/m% volt. Mindkét keverékből 2 kg-ot készítettünk, az iniciátoros komponensből 1760 g CL + 240 g C10, aktivátoros esetben 1840 g CL + 160 g C20P arányban. Az olvasztott komponensek keveredése az alakadó szerszám beömlő csatornájában indult meg. A szerszámot 170 °C hőmérsékletre temperáltuk. PA6 esetén az olvadási hőmérséklettartomány 210-225 °C, így olvadási hőmérséklet alatti polimerizációs folyamatot hoztunk létre. Ennek megfelelően magas konverzió (96 % felett) és magas kristályos részarány (40-50 %) várható az anyagtól, a kristályosodás a polimerizációval együtt zajlik. A gyártott sík termékek 3D CAD modellje a 2. ábrán látható.



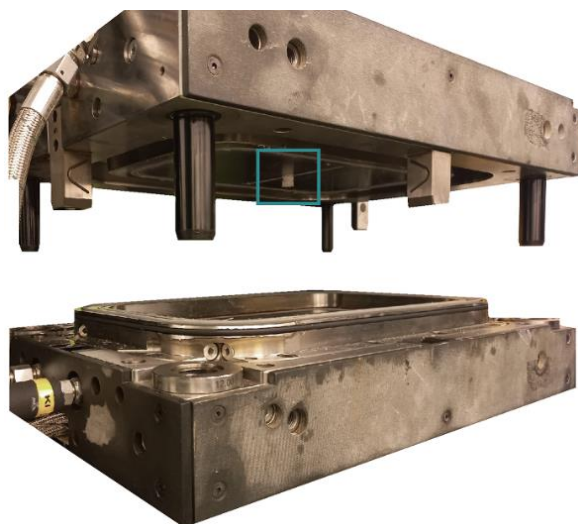
2. ábra: A T-RTM technológiával készített termék CAD modellje

Sztenderd megoldásként a két komponens, azaz a kaprolaktám és iniciátor, valamint a kaprolaktám és aktivátor komponensek a szerszám beömlőjében és a szerszámban való áramlás közben keveredtek, aminek hatására megindult a polimerizáció. Az anionos gyűrűfelnyitós polimerizáció ugyan tökéletesen, 100 %-ban nem tud végbemenni, egyes termékek esetében a maradó monomertartalom számottevően nagy volt. Ennek a javítására a szerszám beömlőjébe egy 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító elemet helyeztem (3. ábra), amely a keveredés hatékonyságát javíthatja. A 3D nyomtatott alkatrészszel készített termékek esetében a komponensek keveredését módosította az alkatrész zég-zugos geometriai kialakítása.



3. ábra: Az ömledék áramlását módosító 3D nyomtatott alkatrész

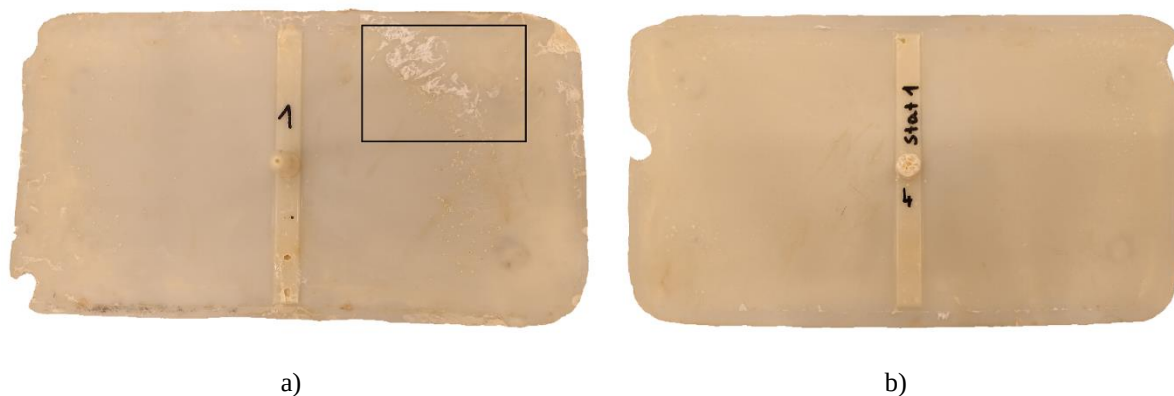
Összesen tíz terméket gyártottunk. Ezek közül öt termék hagyományosan készült, öt esetben helyeztük el a szerszám beömlő csatornájába a 3D nyomtatott alkatrészt a 4. ábrán látható módon.



4. ábra: A 3D nyomtatott alkatrész a szerszám beömlőperselyébe helyezve

A gyűrűfelnyitós polimerizáció során a polimerben maradt kaprolaktám monomerek lágyítóként viselkednek. Abban az esetben, ha a maradó monomertartalom meghaladja a 4-5%-ot szükséges eltávolítani az anyagból. A kaprolaktám fehér, vízfelvételre rendkívül hajlamos kristályos anyag, amely az elégtelen polimerizációs folyamat után a polimer belsejében és a

felületen egyaránt jelentős mennyiségben megtalálható. A termékek vizuális vizsgálatával megállapítható, hogy a látható és a felületen megtalálható CL tartalom a 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító alkatrész használatával jelentős mértékben csökkent (5.a. és b. ábra). Esztétikai problémáján kívül a CL toxikussága miatt is célszerű csökkenteni a maradó monomertartalmat.

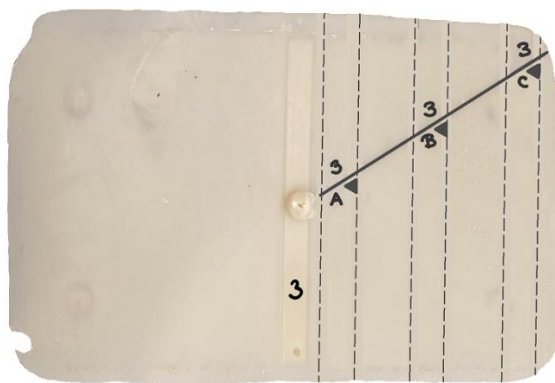


5. ábra: A 3D nyomtatott elem hatása a maradó CL tartalom megjelenésére a felületen

A hagyományos, 3D nyomtatott elem nélkül készült termékek esetén a szerszámból való eltávolítás nem jelentett nehézséget, az alkatrésszel készült esetekben azonban problémát okozott. A 3D nyomtatott elemek anyaga a szelektív lézeres szintezésre alkalmas PA11, aminek olvadáspontja 15-20 °C-kal kisebb a PA6-hoz képest. A fröccsöntő szerszámot a kaprolaktám polimerizációjának megfelelő lefutása érdekében 170 °C-ra temperáltuk, a PA11 olvadáspontja 201 °C volt. A nagy szerszámhőmérséklet következtében a kisebb olvadáspontú PA11 alkatrész megnehezítette a termék eltávolítását. A beömlő és a benne található 3D nyomtatott alkatrész beszakadt a szerszámba a kidobáskor. A beömlő leszakadásának elkerülésére két módszert alkalmaztunk. Az első esetben szénszál rovingokat vezettünk át a 3D nyomtatott alkatrész üregein. Ez megkönnyítette a termék eltávolítását a szerszámból, de a beömlő a tövénél továbbra is leszakadt. Ezt követően a 3D nyomtatott alkatrészt PET fóliával tekertük körbe a beömlőbe való helyezést megelőzően. A PET olvadáspontja magasabb, körülbelül 250 °C, így könnyű eltávolíthatóságot eredményezett, a beömlő ebben az esetben már nem szakadt bele a beömlőperselybe. Ezek a megoldások nagy széria gyártásához nem megfelelőek, a 3D nyomtatott termék anyagának, vagy a polimerizációs folyamat paramétereinek (hőmérséklet) optimalizálása szükséges a megfelelő eltávolíthatósághoz.

4.1.2. Mintaelőkészítés

Az 6. ábrán szaggatott vonalakkal jelöltem a darabolási helyeket a 3-as termék esetében. Az elkészült, összesen 10 darab termékből a folyási út mentén három-három darab mintát vágtam ki, az ábrán szürke háromszögekkel jelzett pozíciókban. Minden minta tömege 20 - 30 mg volt. A minták kimunkálásánál figyeltem arra, hogy az eljárás közben ne keletkezzen hő, így ne változtassam meg a minták morfológiáját. A kivágásnál kikerültem a filccel szennyezett területeket, hogy elkerüljem azok esetleges mérésre gyakorolt hatását. A minták kivágását először a TGA vizsgálathoz készítettem el, a kapott eredmények szélsőértékei alapján választottam ki a DSC mérés két mintavételezési pontját. A DSC vizsgálathoz a legnagyobb és a legkisebb maradó monomer tartalmú pozíciókból munkáltam ki a mintákat.



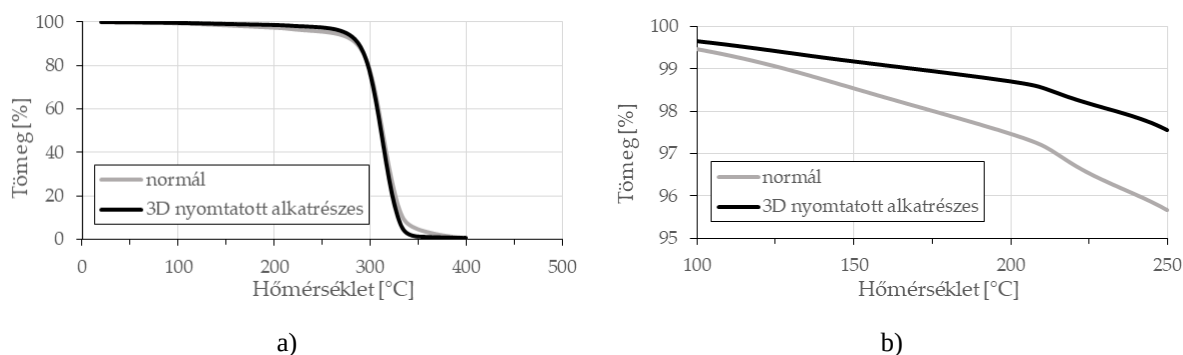
6. ábra: A mintavételezés pontjainak kijelölése a 3-as számú terméken

4.1.3. Vizsgálat termogravimetriás analízissel

A TGA vizsgálat segítségével meghatározható a polimer minta konverziófoka, így a polimerizáció során visszamaradt monomer mennyisége. A vizsgálat során PA6 mintával dolgoztam, a mérés során a kialakult polimer, illetve a maradó kaprolaktám (CL) mennyiségét határoztam meg. A méréssel a fröccsöntő szerszám beömlő csatornájába helyezett 3D nyomtatott elem hatását vizsgáltam a polimerizációra. Célom összehasonlítani a polimerizációs fokot a folyási út egyes pontjaiban a beömlőtől távolodva a normál és a 3D nyomtatott alkatrész segítségével készült termékek esetében. A mérés kiértékeléséhez a TA Instruments Universal Analysis 2000 szoftverét használtam.

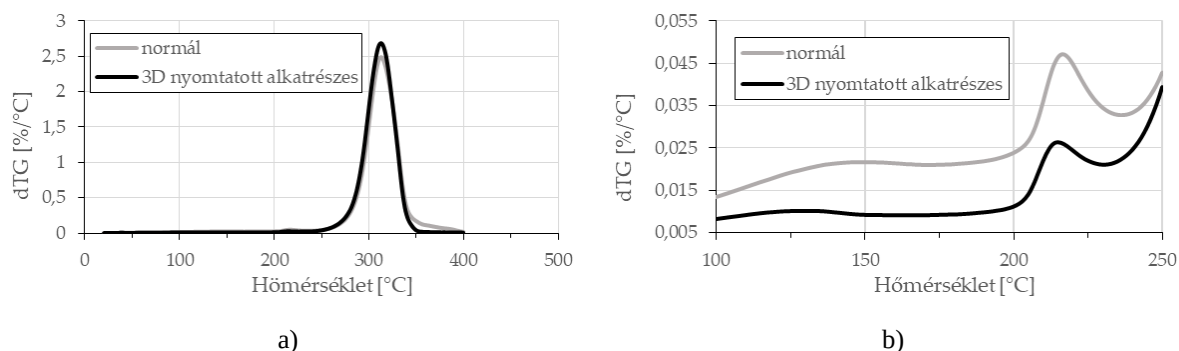
A TGA vizsgálat során mért százalékos tömegcsökkenést a hőmérséklet függvényében a 7. ábra szemlélteti. Öt darab normál és öt darab 3D nyomtatott alkatrésszel ellátott terméket vizsgáltam, az ábrán a kapott eredmények átlag értéke látható mindkét esetben. TGA vizsgálat során három hőmérséklet tartomány elkülönítése indokolt. Körülbelül 100 °C hőmérsékletig a

minta víztartalma távozik, 100-240 °C között a kaprolaktám monomer távozik a mintából, 240 °C felett pedig a molekulaláncok felszakadása, a poliamid degradációja folyik. A bomlási hőmérséklethez közeledve a polimer bomlása megindul. A TGA vizsgálathoz szükségeszerű, hogy a maradó monomer részarány a polimer degradációja előtt, kisebb hőmérsékleten távozzon a mintából. A mérés kiértékelésekor egységesen a minták 240 °C hőmérsékletéhez tartozó tömegével dolgoztam, ekkorra a kaprolaktám bomlása megtörténik, a poliamid még stabilan viselkedik. Annak érdekében, hogy a CL bomlásának hőmérséklet-tartományában jelentkező tömegcsökkenés jól láthatóvá váljon, a 7.b. ábrán kiemeltem ezt a tartományt.



7. ábra: A PA6 mintán végzett TGA mérés eredménye a teljes hőmérséklet-tartományon (a) és a CL bomlásának tartományában (b)

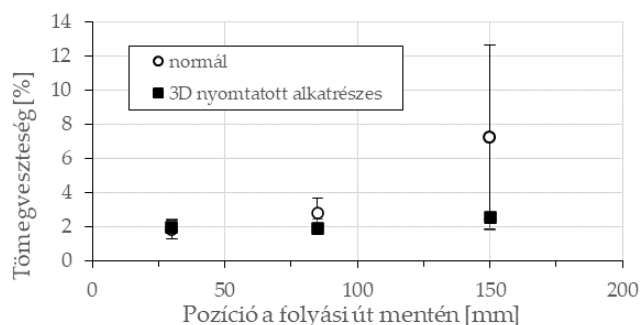
A vizsgálat kiértékeléséhez ábrázoltam a TGA görbe hőmérséklet szerinti első deriváltját, vagyis a dTG görbét (8.a. ábra). A görbén a tömegcsökkenés sebessége látható. A TGA görbe lépcsőzetes csökkenése ebben az esetben csúcsokként jelenik meg. A 8.b. ábrán a kaprolaktám szempontjából fontos, vizsgált hőmérséklet-tartományt nagyítottam ki.



8. ábra: A dTG görbe a teljes hőmérséklet-tartományon (a) és a CL eltávozási tartományában (b)

A 7. és 8. ábra alapján látható, hogy a 3D nyomtatott alkatrész segítségével előállított termékek esetében kevesebb CL monomer bomlott el a vizsgálat közben. A kiértékelés során 240 °C hőmérsékleten vizsgáltam meg a minták tömegveszteségét (9. ábra). Eddig a

hőmérsékletig a CL monomer távozása a megtörtént. A 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító eszköz segítségével csökkent a maradó monomer mennyiség, kevesebb CL maradt a termékekben. Kedvezően hatott az aktivátoros és iniciátoros CL komponensek keveredésére, így jobb polimerizációs fokot értünk el, ami gyakorlati szempontból is kedvező.

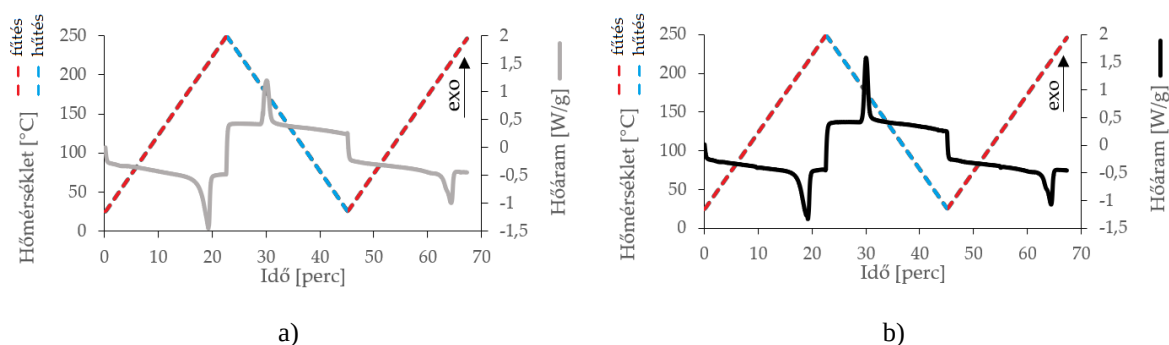


9. ábra: 240 °C hőmérséklethez tartozó tömegveszteség értékek a folyási út mentén

4.1.4. Vizsgálat differenciál pásztázó kalorimetriával

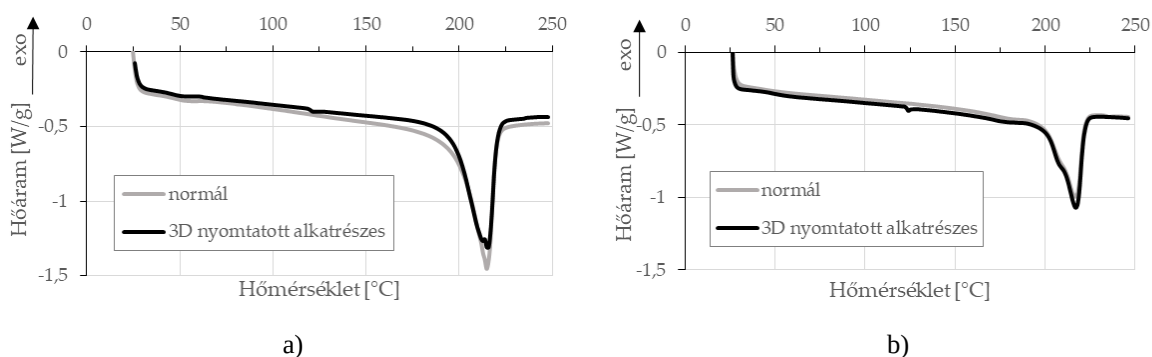
Megvizsgáltam az ömledék áramlást módosító alkatrész kristályos részarányra gyakorolt hatását, ami a termék számos mechanikai tulajdonságát befolyásolhatja. A kristályos részarány növelésével elérhető a szakítószilárdság, merevség, gáz- és gőzzáró képesség növekedése, az ütésállóság és szakadási nyúlás azonban csökkenhet. A mintákat a TGA mérés eredményeinek figyelembevételével választottam ki. A két szélsőértéknek, a legkisebb és legnagyobb maradó monomertartalommal rendelkező mintának megfelelő pozícióból munkáltam ki a DSC mintákat.

A mérést fűt-hűt-fűt ciklussal végeztem a 25-250 °C-os hőmérséklettartományon. A hőmérséklet programnak megfelelően a minták a 10.a. és 10.b. ábrán látható hőáram választ adták.



10. ábra: A normál (a) és a 3D nyomtatott alkatrésszel készült (b) termék hőáramválasza a hőmérsékletprogramra

A diagramban található endoterm csúcs olvadást jelez, exoterm csúcs esetén kristályosodás történik. Olvadáskor a mintát egyenletesen hevítve az elnyelt, kristályosodáskor az egyenletes hűtés mellett felszabaduló hőmennyiség mérhető. A DSC mérés során az első felfűtési görbe (11.a. ábra) gyártástechnológiára utal, a második (11.b ábra) a termikus előélettől független anyagjellemzőket mutatja. A kristályos részarány meghatározásához az első felfűtési görbét használtam, mert a gyártás során kialakuló tulajdonságot vizsgáltam.



11. ábra: A DSC mérés első (a) és második (b) felfűtési görbéje

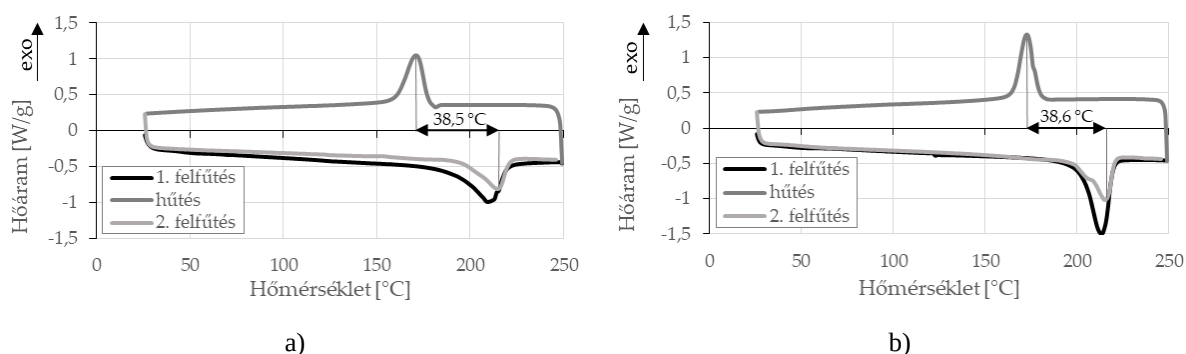
A számításhoz a vizsgálat során mért entalpiaváltozásokat, a görbe alatti területeket használtam fel. Az entalpiaváltozások meghatározásához a TA Instruments Universal Analysis 2000 programját használtam. A minták és a mintatartó pontos tömegét a vizsgálat előtt megmértem és megadtam a kezelő programban, így a kapott entalpiaváltozások a diagramokon már J/g mértékegységben jelentek meg. A kristályos részarányt a 3.3. fejezetben bemutatott képlettel határoztam meg. A 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító alkatrész használatával jelentős változás nem tapasztalható a minták kristályos részarányában. Normál termék esetén 44,2 %, 3D nyomtatott elemmel készült termék esetén 44,5 % a kapott kristályos részarány.

A diagramok görbéinek csúcsaihoz tartozó hőmérsékleteket tekintetem az átmenetek hőmérsékletének (1. táblázat). Látható, hogy a diagramok csúcscértékei a hőmérsékletek tekintetében az ömledék áramlást módosító 3D nyomtatott alkatrész esetén nem mutatnak jelentős eltérést. Ennek oka a kristályos részarányok hasonlósága.

	Olvasáspont (1. felfűtés) [°C]	Kristályosodási hőmérséklet [°C]	Olvasáspont (2. felfűtés) [°C]
Normál	214,8	176,3	216,7
3D nyomtatott alkatrészt tartalmazó	215,6	177,0	216,9

1. táblázat: Normál és 3D nyomtatott alkatrésszel ellátott termék mintáinak átmeneti hőmérsékletei

Az eredményekből látható a polimereknél előforduló olvadási és kristályosodási hőmérsékletre jellemző hiszterézis (12.a és 12.b ábra). Kismolekulájú anyagoknál ez a két hőmérséklet egybeeshet, a polimer kristályos részeinek olvadásához azonban túlhevítésre, kristályosodásához túlhűtésre van szükség.



12. ábra: A normál (a) és a 3D nyomtatott alkatrészrel ellátott termék (b) olvadási pontja és kristályosodási hőmérséklete közti eltérés

4.1.5. A 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító elem fejlesztési javaslatai

Az alkalmazott 3D nyomtatott alkatrész jelen körülmények között nem volt teljesen kompatibilis a technológiával. Az alkatrész szelektív lézer szinterezéssel készült, poliamid 11 alapanyag felhasználásával. A termék szerszámból történő eltávolításának megkönnyítése érdekében a 3D nyomtatott elem alapanyagán, vagy a polimerizációs folyamat hőmérsékletén változtatni szükséges.

A szelektív lézer szinterezési eljárás előnye, hogy az alkalmazott alkatrészhez hasonló bonyolult geometriájú termékek támasztóstruktúra felépítése nélkül létrehozhatóak. Kézenfekvő megoldás lenne a termék anyagának megfelelő poliamid 6 alapanyagból készíteni az alkatrészt. A PA6 kedvező tulajdonságokkal rendelkező műszaki polimer, a PA11-hez képest nagyobb olvadáspont és hőállóság jellemzi, az SLS technológiában azonban nem alkalmazzák elterjedten. A technológiában elterjedt a PA12 használata, ennek mechanikai és hőtani tulajdonságai azonban nem kedvezőbbek a PA11-hez képest. Szelektív lézer szinterezéssel létrehozhatók polimer kompozit termékek is, amelyek esetén az erősítőstruktúra orientációja, ezzel számos irányfüggő tulajdonság tetszőlegesen befolyásolható. SLS eljárásnál PA11 és PA12 esetén nanorészecskékkel, üveggyönggyel és szénaszál erősítéssel jelentős javulás érhető el a mechanikai és termikus tulajdonságokat tekintve.

Ömledékrétegzéses eljárást alkalmazva megvalósítható lenne a 3D nyomtatott termék hosszú vagy végtelen szálerősített kompozitból történő gyártása. FDM eljárással PA6 mátrixú

kompozitok is létrehozhatók, rövid szénszál erősítéssel kedvező tulajdonságok kaphatók. PA12 hosszú szénszál erősítésével mechanikai és termikus tulajdonságokat tekintve is kedvező eredményt kaphatunk.

A 3D nyomtatott alkatrész gyártástechnológiáját hagyományos eljárásra, például fröccsöntésre cserélve kiváló tulajdonságok válnának elérhetővé. A 3D nyomtatási módszerek kis szériás termékek esetén kitűnő gyártástechnológiai eljárások, de hosszú gyártási ciklusidejük miatt nagy szériás termelésre kevésbé alkalmasak. Az alkatrészt fröccsöntéssel készítve nagy termelékenységet és kis ciklusidőt érhetnénk el, de a fröccsöntő szerszám kialakítása az alkatrész bonyolult zeg-zugos geometriája miatt nehézséget jelentene.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

5.1. Magyar nyelvű összefoglaló

Dolgozatomhoz T-RTM berendezés segítségével készítettem termékeket, melyeknek a tulajdonságait vizsgáltam. A termékek kaprolaktám anionos gyűrűfelfnyitási polimerizációjával PA6 alapanyagból készültek. A gyártott termékek felénél a szerszám beömlő csatornájába 3D nyomtatással készített ömledék áramlás módosító alkatrészt helyeztünk el, amíg a termékek másik fele ezek nélkül az elemek nélkül készült. Az áramlás módosítására tervezett alkatrész szinterezésre alkalmas PA11 alapanyagból készült. A termékekből a beömlőtől távolodva a folyási út három különböző pozíciójában 20-30 mg tömegű mintákat munkáltam ki, a mintakészítésnél figyeltem a hőbeviteltől mentes darabolásra. A mintákat termogravimetriás analízissel és differenciál pásztázó kalorimetriás méréssel vizsgáltam. Célom volt összehasonlítani a normál és a 3D nyomtatott alkatrész segítségével készült termékek esetében a konverziófokot és a kristályos részarányt.

TGA mérés segítségével összehasonlítottam a beömlőtől távolodva a folyási út különböző pontjaiban a polimerizációs fokot. A vizsgálat során három hőmérséklet-tartományt különítettem el. A CL eltávozási tartományában vizsgáltam a normál és a nyomtatott alkatrésszel ellátott minták százalékos tömegének változását a különböző pozíciókban. Megállapítottam, hogy a folyási út mentén a beömlőtől távolodva a polimerizációs fok csökken, nő a maradó monomer tartalom a nem megfelelő ömledék keveredés miatt. A beömlőtől számított legmesszebbi pozícióban a normál termékek esetében mért átlagos tömegvesztesség 240 °C hőmérsékleten 7,24 %, a nyomtatott alkatrész használatával ez az érték 2,53 %-ra csökkent. A vizsgálat alapján a 3D nyomtatott alkatrész használata jelentős javulást eredményezett a termékek polimerizációs fokát tekintve, amely gyakorlati szempontból is kedvező.

DSC vizsgálattal elvégeztem két minta kristályos részarányának összehasonlítását. Egy normál, illetve egy alkatrésszel ellátott termék esetében fűt-hűt-fűt ciklusú mérést alkalmaztam. A kristályos részarány meghatározását az első felfűtési görbe segítségével végeztem el. A kapott eredmények nem mutattak jelentős különbséget a minták között, így elmondható, hogy a 3D nyomtatott alkatrész a kristályos részarányra nem gyakorolt hatást.

5.2. További megoldásra váró feladatok

A dolgozatomban használt 3D nyomtatott ömledék áramlást módosító alkatrész felépítésének, geometriájának továbbfejlesztése fontos jövőbeli célom. A fejlesztés áramlástani szimulációk és optimalizálási problémák megoldását igényli. A gyártás során felmerülő termék eltávolítási nehézség anyagmódosítással valószínűleg elkerülhető, célom a jövőben alapanyag és gyártási eljárás fejlesztése.

Egyik legfontosabb feladat az így legyártott áramlást módosító alkatrészt tartalmazó beömlőrendszer újrahasznosításának kidolgozása. Ez nagy lehetőségeket rejt magában, mert a különböző poliamidok keverékéből olyan fröccsönthető alapanyagok állíthatók elő, amelyek megfelelő újrahasznosítással kiváló folyóképességgel és mechanikai tulajdonsággal rendelkezhetnek.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. https://hungary.representation.ec.europa.eu/strategia-es-prioritasok/fontosabb-unios-szakpolitikak/kornyezet-es-klimavedelem_hu (2022.10.29)
2. <https://www.europarl.europa.eu/news/hu/headlines/society/20190313STO31218/am-it-erdemes-tudni-a-gepjarmuvek-szen-dioxid-kibocsatasarol-az-eu-ban> (2022.10.29)
3. Semperger O. V., Suplicz A.: The effect of the Parameters of T-RTM on the Properties of Polyamide 6 Prepared by in Situ Polymerization. Materials, 1-11 (2020). DOI: [10.3390/ma13010004](https://doi.org/10.3390/ma13010004)
4. <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0337.pdf> (2022.10.27)
5. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0097.html> (2022.10.27)
6. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/8396> (2022.10.27)
7. Ageyeva T., Sibikin I., Karger-Kocsis J.: Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Development and Future Trends. Polymers, 10, 1-47 (2018). DOI: [10.3390/polym10040357](https://doi.org/10.3390/polym10040357)
8. Bánhegyi Gy.: Kristályos és amorf polimerek termikus vizsgálata differenciális pásztázó kalorimátia (DSC). Műanyagipari szemle, 1, (2005).
9. Kmetty Á., Kovács N. K., Kovács J. G.: 3D nyomtatással készült termékek légáteresztő képességének vizsgálata. Műanyag és Gumi, 46, 348-351 (2009).
10. Falk Gy.: a 3D Printing térhódítása. Műanyag és Gumi, 44, 107-109 (2007).
11. Ádám B., Polgár B.: 3D nyomtatott próbatestek mechanikai vizsgálata. GRADUS, 6, 185-191 (2019).
12. Roesler J., Harders H., Baeker M.: Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Springer, Berlin (2007).
13. Balogh B., Kovács P. Z., Szávai Sz.: Szimulációs eljárással támogatott 3D nyomtatás. Multidiszciplináris tudományok, 4, 535-547 (2019).
14. Das S., Bourell D. L., Babu S. S.: Metallic materials for 3D printing. Materials Research Society, 41, 729-741 (2016).
15. Gebhardt A.: Understanding Additive Manufacturing. Hanser kiadó, München, Németország (2011).

16. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y.: 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 661-687 (2019).
17. Gibson I., Rosen D. W., Stucker B.: *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer kiadó, New York, USA (2010).
18. Gajdács L., Szűcs V.: A 3D-nyomtatás gyártástechnológiái, felhasználási területei, illetve az ebben rejlő potenciál. *Repüléstudományi Közlemények*, 32, 1, 101-110 (2020).
19. Zhang X., Fan W., Liu T.: Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications. *Composites Communications*, 21, DOI: [10.1016/j.coco.2020.100413](https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100413) (2020).
20. Hoque M. E., *Rapid Prototyping Technology – Principals and Functional Requirements*. InTech, Rijeka, Horvátország (2011).
21. Cheng J., Lao S., Nguyen K., Ho W., Cummings A., Koo J.: SLS Processing Studies of Nylon 11 Nanocomposites. in 'International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, Amerikai Egyesült Államok' 141-149 (2009).
22. Tiwari S. K., Pande S., Agrawal S., Bobade S. M.: Selection of selective laser sintering materials for different applications. *Rapid Prototyping Journal*, 21, 6, 630-648 (2015).
23. Chunze Y., Yusheng S., Jinsong Y., Jinhui L.: A Nanosilica/Nylon-12 Composite Powder for Selective Laser Sintering. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23, 2889-2902 (2009).
24. Kim J., Creasy T. S.: Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite. *Polymer testing*, 6, 629-636 (2004).
25. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D.: 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B*, 110, 442-458 (2017).
26. Majewski C., Zarringhalam H., Hopkinson N.: Effect of the degree of particle melt on mechanical properties in selective laser-sintered Nylon-12 parts. *Journal of Engineering Manufacture*, 222, 1055-1064 (2008).

27. Andrusiv L.: Experimental Study of Reinforced Mechanical Properties of Nylon-11 by Selective Laser Sintering. *Physical Sciences Forum*, 4, 22, DOI: [10.3390/psf2022004022](https://doi.org/10.3390/psf2022004022) (2022).
28. Kruth J. P., Wang X., Laoui T., Froyen L.: Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, 23, 357-371 (2003).
29. Chen P., Wu H., Zhu W., Yang L., Li Z., Yan C., Wen S., Shi Y.: Investigation into the processability, recyclability and crystalline structure of selective laser sintered Polyamide 6 in comparison with Polyamide 12. *Polymer Testing*, 69, 366-374 (2018).
30. Czigány T., Izer A., Tábi T.: Polimer kompozitok - áttekintés. *Műanyag és Gumi*, 44, 185-191 (2007).
31. Koo J. H., Lao S., Ho W., Ngyuen K., Cheng J., Pilato L., Wissler G., Ervin M.: Polyamide nanocomposites for selective laser sintering. in 'International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Amerikai Egyesült Államok' 392-409 (2006).
32. Chunze Y., Liang H., Lin X., Yusheng S.: Preparation, characterization and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Composites Science and Technology*, 71, 1834-1841 (2011).
33. Jansson A., Pejryd L.: Characterisation of fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering. *Additive Manufacturing*, 9, 7-13 (2016).
34. Cano A. J., Salazar A., Rodríguez J.: Effect of temperature on the fracture behavior of polyamide 12 and glass-filled polyamide 12 processed by selective laser sintering. *Engineering Fracture Mechanics*, 203, 66-80 (2018).
35. Zhang H., Huang T., Jiang Q., He L., Bismarck A., Hu Q.: Recent progress of 3D printed continuous fiber reinforced polymer composites based on fused deposition modeling: a review. *Journal of Material Science*, 56, 12999-13022 (2021).
36. Liao G., Li Z., Cheng Y., Xu D., Zhu D., Jiang S., Guo J., Chen X., Xu G., Zhu Y.: Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling. *Materials and Design*, 139, 283-292 (2018). Liu T., Tian X., Zhang M., Abliz D., Li D., Ziegmann G.: Interfacial performance and fracture patterns of 3D printed continuous carbon fiber with sizing reinforced PA6 composites. *Composites Part A*, 114, 368-376 (2018).

37. Peng X., Zhang M., Guo Z., Sang L., Hou W.: Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. *Composites Communication*, 22, DOI: [10.1016/j.coco.2020.100478](https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100478) (2020).
38. Klift F., Koga Y., Todoroki A., Ueda M., Hirano Y., Matsuzaki R.: 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens. *Open Journal of Composite Materials*, 6, 18-27 (2016).
39. Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T. K., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A., Hirano Y.: Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. *Scientific Reports*, 6, DOI: 10.1038/srep23058 (2016).
40. Hu Q., Duan Y., Zhang H., Liu D., Yan B., Peng F.: Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament. *J Mater Sci*, 53, 1887-1898 (2018).
41. Mohammadizadeh M., Imeri A., Fidan I., Elkelany M.: 3D printed fiber reinforced polymer composites - Structural analysis. *Composites Part B*, 175, DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.107112](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107112) (2019).
42. Hooreweder B. V., Moens D., Boonen R., Kruth J. P., Sas P.: On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and laser sintering. *Polymer Testing*, 32, 972-981 (2013).
43. Lay M., Thajudin N. L. N., Hamid Z. A. A., Rusli A., Abdullah M. K., Shuib R. S.: Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. *Composites Part B*, 176, DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.107341](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107341) (2019).
44. Czigány T: Hibrid-szál erősítésű polimer kompozitok. *Anyagvizsgálók Lapja*, 14, 59-62 (2004).
45. Szabó G., Tamás-Bényei P., Sibikin I., Ageyeva T., Osváth Zs., Pásztor Sz., Iván B., Karger-Kocsis J., Czigány T.: ϵ -kaprolaktám alkalmazása T-RTM technológiákban. in 'Erősített műanyagok 2018 Nemzetközi Balaton Konferencia. Balatonkenese, Magyarország. 2018.05.15-2018.05.16.,7 (2018).
46. Péter B., Hegedűs G., Czigány T.: T-RTM eljárással gyártott alkatrészek gyártási folyamatának kihívásai, különös tekintettel az erősítőanyagok kezelésére. *Gép*, 68, 37-42 (2017).

47. Dasgupta S., Hammond W. B., Goddard W. A.: Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 12291-12301 (1996).
48. Semperger O. V.: T-RTM technológia és bevonatolási eljárásának fejlesztése. PhD értekezés. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék (2022).
49. Semperger O. V., Pomlénny P., Suplicz A.: Felület-bevonatolási eljárás T-RTM technológiához. *Polimerek*, 7, 186-192 (2021).
50. Németh A.: Polimerek hosszidejű törésmechanikai tulajdonságainak vizsgálata. PhD értekezés. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Gépszerkezettani Intézet, Gépelemek Tanszék (2000).
51. Kelar K., Jurkowski B.: Properties of Anionic Polymerized ϵ -Caprolactam in the Presence of Carbon Nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3010-3017 (2007).
52. Ageyeva T., Sibikin I., Karger-Kocsis J.: Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends. *Polymers*, 10, DOI: [10.3390/polym10040357](https://doi.org/10.3390/polym10040357) (2018).
53. Kovács Zs., Pomázi Á., Toldy A.: The flame retardancy of polyamide 6—prepared by in-situ polymerisation of ϵ -caprolactam—For T-RTM applications. *Polymer Degradation and Stability*, 195, Doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2021.109797](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109797) (2022).
54. Vicard C., Almeida O. D., Cantarel A., Bernhart G.: Experimental study of polymerization and crystallization kinetics of polyamide 6 obtained by anionic ring opening polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer*, 132, 88-97 (2017).
55. Zhang C. L., Feng L. F., Hu G. H.: Anionic Polymerization of Lactams: A Comparative Study on Various Methods of Measuring the Conversion of ϵ -Caprolactam to Polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1972-1972 (2006).
56. Gao S. L., Kim J. K.: Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. *Composites Part A*, 31, 517-530 (2000).

57. Sun H., Jiang F., Lei F., Chen L., Zhang H., Leng J., Sun D.: Graphite fluoride reinforced PA6 composites: Crystallization and mechanical properties. *Materials Today Communications*, 16, 217-225 (2018).