Experimentální hodnocení parametrů povrchu polyamidu 12 připraveného metodou SLS pro přímé pokovení

Hana Krupová, Kristýna Sternadelová, Jakub Měsíček, Quoc-Phu Ma a Jiří Hajnyš
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava,
hana.krupova@vsb.cz

Abstrakt

Článek se zabývá problematikou elektrodepozice kovových povlaků na dříve nevodivých materiálech. V souvislosti s rychlým prototypováním 3D tisku je třeba najít snadnou a účinnou metodu galvanického pokovování nevodivých materiálů. V tomto případě byl jako základní materiál zvolen polyamid 12 (PA12) a jako kovový povlak měď (Cu). Byly použity vzorky připravené selektivním laserovým spékáním (SLS) lišící se drsností a předběžnou úpravou. Pro zajištění vodivosti byl na vzorky nastříkán grafit. Povlak Cu byl nanesen elektrolyticky z kyselého měděného elektrolytu. Drsnost povlaku byla měřena a porovnávána s drsností holých vzorků. Byla vypočtena tloušťka nanesené vrstvy a údaje byly následně porovnány s destruktivními měřeními na skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro testování přilnavosti Cu povlaku k substrátu byla použita zkouška ohybem. Cu povlak byl úspěšně nanesen na dříve nevodivé vzorky. Jejich vodivost byla snadno dosažena nástřikem grafitu. Výsledky ukazují, že použití vaporizace před nanesením Cu povlaku vede, podle provedených testů, k lepším vlastnostem povlaku.

Klíčová slova:

elektodepozice, aditivní výroba, 3D tisk, polyamid 12

1. Úvod

Aditivní výroba (AM) je dynamický obor, který v posledních letech zaznamenal rozvoj ve všech průmyslových oblastech. Díky jejímu potenciálu, který spočívá především v konstrukční volnosti a nízké hmotnosti, lze vytvářet nové díly, které nelze vyrobit konvenčními metodami [1, 2]. Selektivní laserové spékání (SLS) je proces, při kterém se polymerový prášek spéká vrstvu po vrstvě. Je považován za jednu z nejrozšířenějších komerčních metod AM [3]. Technologie SLS umožňuje tisknout širokou škálu materiálů na bázi nylonů, jako jsou PA12, PA11, Alumid a další. Z uvedených je PA12 jedním z nejpoužívanějších díky svým užitným vlastnostem, jako je nízká hmotnost, dlouhá životnost, tisknutelnost, rozměrová stabilita a nízká cena. Zejména poslední zmíněná vlastnost činí tisk z polymerů cenově dostupnější než tisk z kovů. Vlastnosti, které mají kovy, však polymerním dílům chybí, jedná se o elektrickou vodivost, opětovnou odolnost proti otěru a odrazivost. Nevýhodou dílů vytištěných z PA12 je, že materiály jsou náchylné k poškození při vystavení atmosférickému stárnutí, teplotě, vlhkosti a ultrafialovému (UV) záření ve venkovních podmínkách. Hlavním mechanismem degradace funkčních vlastností je vazba molekul vody, která následně mění molekulární strukturu výsledného dílu [4]. Jedním z řešení pro vytvoření struktury, která by zajistila požadované mechanické vlastnosti při zachování geometrických parametrů dílů, je nanesení kovové vrstvy na polymerní díl, která by zlepšila mechanické nebo jiné užitné vlastnosti konstrukčního systému. Tento proces se nazývá metalizace. Při tomto procesu se na povrch nevodivého polymeru nanese kovový prášek, díky němuž díl získá lepší fyzikální a chemické vlastnosti, jako je tepelná odolnost, tvrdost, odolnost a odrazivost. Elektricky vodivých tištěných vzorků lze také dosáhnout smícháním polymerního prášku s vodivými částicemi před tiskem. Takto vytvořený vodivý kompozit kombinuje vlastnosti plastu a kovu. Elektrická vodivost těchto kompozitů závisí především na objemovém podílu vodivého plniva a jeho elektrické vodivosti [5]. Metalizace lze dosáhnout několika metodami, například přímým a bezproudovým pokovováním, vakuovým nanášením a naprašováním. K pokovení lze použít i různé kovy, jako je měď, stříbro, zlato a nikl se zinkem.

Metoda galvanického pokovování umožňuje přidávat plniva, jako jsou saze, grafit, uhlíkové nanotrubičky, kovová vlákna atd. [6]. Touto metodou se zabýval A. Islam et al [7], který ve své publikaci uvádí, že vytvoření plného pokrytí galvanicky naneseného kovu na plastový povrch je náročné, ale je možné. Upozorňuje také na skutečnost, že různě připravené povrchy před depozicí ovlivní výsledné kovové krytí. Potvrdil také, že i částečně pokovený povrch výrazně zvýší vodivost materiálu. Stejnou metodou depozice se zabývali B. Huner et al [8], kteří nanesli povlak NiCu na 3D tištěnou polymerní elektrodu z vodivého PLA galvanickým pokovením a uvedli následující zjištění, že tento povlakový materiál lze úspěšně nanášet. Dále pomocí snímků FE-SEM ověřil, že morfologie povlaku se mění v závislosti na koncentraci Cu v lázni. Bylo také zjištěno, že povlakovaný vzorek má o 78 % vyšší proudovou hustotu než nepovlakovaný vzorek a o 99,5 % nižší hodnoty odporu. C. Uraz a S. Macit [9] zkoumali elektrolytické nanášení Cu na plast, přičemž na povrchu předúpravy závisely 2 typy iontových kapalin s použitím různých brusných papírů. Závěrem bylo, že

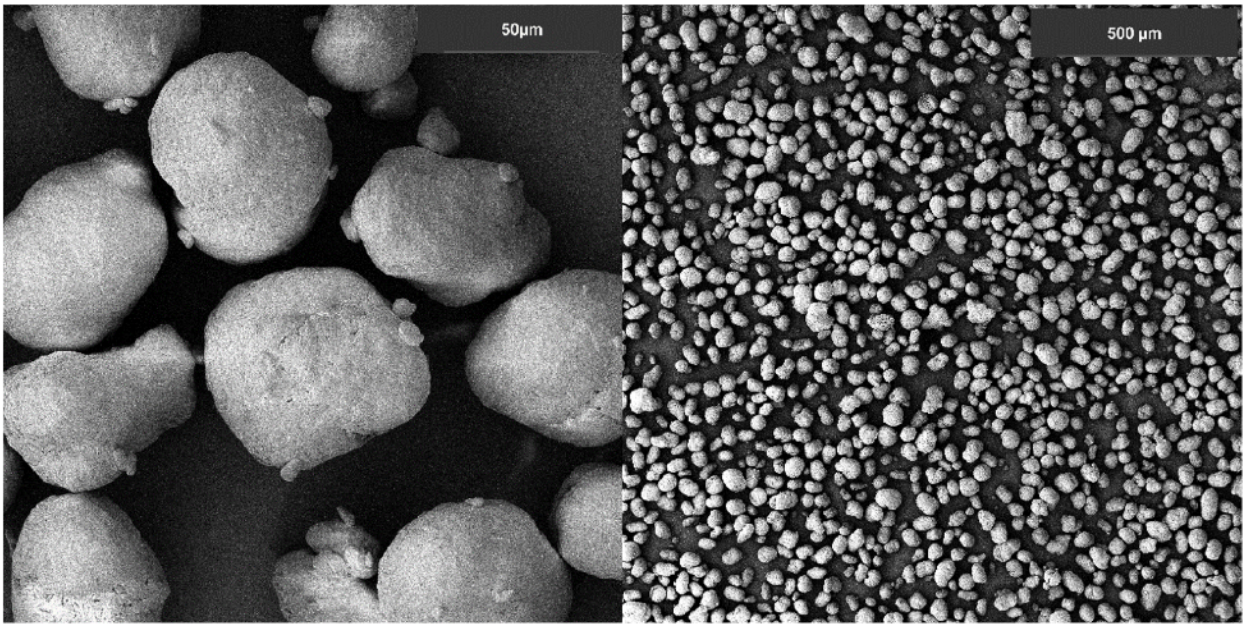
nanášení Cu je možné a nejlepšího povlaku bylo dosaženo při 150minutovém nanášení a zrnitosti brusného papíru 500 mm. Chen et al. [10] použili metodu elektrolytického pokovení PA12 mědí pro zvýšení pevnosti v tahu a úspěšně zaznamenali zvýšení pevnosti v tahu ze 42 MPa na 53 MPa. Moraczewski et al [11] vylepšili metodu elektrolytického pokovování na 3D tištěných polymerech přidáním atomů stříbra, čímž zlepšili přilnavost Cu nánosu, protože atomy stříbra působí jako katalyzátor pokovování. K. De Bruyn et al [12] studovali metody předúpravy pro vakuové nanášení plastů, jejich zjištěním bylo, že chemická předúprava substrátu má větší vliv na topografii povrchu než jeho oxidace. Další studie M. Andritschka a K. Pischowa [13] se zabývá vakuovou metalizací koper, kde upozorňují na skutečnost, že na výsledný produkt mají největší vliv tři faktory: rychlost nanášení povlaku, odplynění a tloušťka plastu. Uvádějí také, že Cu povlak lze nanášet snadněji při zachování dobrých vlastností v porovnání s Al povlaky. Velmi slibnou technologií povlakování je naprašování. Baligidad et al. [14] experimentálně zkoumali použití povlaku Cu magnetronovým naprašováním na potištěném materiálu PA12 při různých parametrech. Vzorky potažené při výkonu 120 W měly vynikající pevnost v ohybu, tvrdost, tažnost a elektrickou vodivost a také silné adhezní spojení mezi částicemi mědi a substrátem PA12. Vytvořený Cu povlak působí jako ochranný štít odrážející UV záření a nabízí dobrou pasivaci proti korozi.

Tento příspěvek se zabývá technologií elektrodepozice se zaměřením na předúpravu povrchu polymerního materiálu PA12, která je podle trendu publikací jedním z hlavních faktorů ovlivňujících kvalitu a celistvost Cu povlaku. Jednotlivé parametry drsnosti povrchu a tloušťky měděného povlaku jsou postupně experimentálně ověřovány. Další výsledky pak přináší testování adheze. Celkové výsledky naznačují využití předúpravy při následném využití 3D tištěných výrobků s důrazem na časovou a finanční efektivitu procesu.

2. Experimentální metody

2.1. Polyamid 12

Pro výrobu vzorků byl použit komerční prášek PA12 (EOS PA2200; EOS GmbH, n.d.). Tento bílý prášek, známý také jako nylon, je jedním z nejvíce testovaných materiálů pro AM. Prášek byl podroben analýze distribuce velikosti částic pro určení velikostní frakce použité pro tisk. S nejvyšší četností výskytu se částice prášku nacházejí v rozmezí velikostí 40-75 μm. Z obrázku 1 je patrné, že částice prášku mají zaoblený tvar. Při bližší kontrole pak vidíme, že menší částice jsou připojeny k větším částicím. Tento jev může být způsoben elektrostatickými silami, které vznikají při regeneraci prášku PA12 při míchání recyklovaného a čerstvého prášku [15].



Obrázek 1: SEM prášku PA12 před tiskem

2.2. Zhotovení vzorků

Pro výrobu vzorků byla použita 3D tiskárna EOS P396 (Robert-stirling-ring, Krailling, Německo), která má laser o maximálním jmenovitém výkonu 70 W. Stavební objem stroje je 340 x 340 x 620 mm^3 a rychlost skenování až 6 $m \cdot s^{-1}$. Prášek se prodává k výrobě funkčních prototypů pomocí technologie L-PBF. Prášek se nepoužívá 100% panenský, ale mísí se v poměru 50:50 s již použitým práškem stejného typu. Poměr pro

míchání nového a použitého prášku se nazývá refresh faktor a je doporučen výrobcem [16]. Parametry tisku jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry tisku

Tloušťka vrstvy	Teplota procesní komory	Teplota odběrové komory	Posun paprsku	Stupňování v závislosti na materiálu			
				X	Y	Z (0 mm)	Z (600mm)
[mm]	[°C]	[°C]	[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
120	171	130	0,33	3,15	3,23	1,4	2,55

V závislosti na způsobu mechanické úpravy vzorků po tisku se v označení objevují písmena T a V (T pro omílání a V pro vaporizaci). Čísla 0, 1, 2, 3 se vztahují ke kategorii drsnosti (jak dlouho byly vzorky omílány) a číslo 4 pro vzorky vaporizované nemá žádný specifický význam.

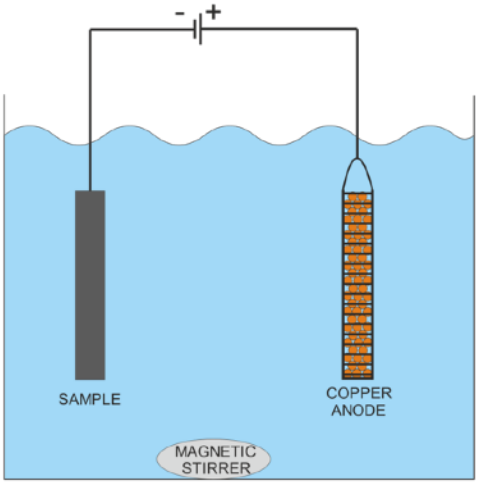
Takto připravené vzorky byly rozděleny do dvou sérií – A a B. Série obsahovaly po jednom vzorku z každé kategorie drsnosti po omílání, jeden vaporizovaný a jeden původní po tisku. Série se od sebe liší předúpravou před nanesením grafitu. U všech vzorků byla před nanesením grafitu změřena jejich hmotnost a rozměry.

2.3. Grafit

Pro vytvoření vodivé vrstvy byl použit grafitový sprej Graphite33 (CRC Industries Europe BV). Vzorky byly zavěšeny a nastříkány podle doporučení výrobce, ponechány uschnout na závěsném stojanu a zváženy. Série A byla nastříkána tak, jak je po vytištění, omílání a vaporizaci. Série B byla před nástřikem omyta ethanolem a vysušena. Následně byly vzorky dále zpracovány elektrodepozicí měděného povlaku.

2.4. Elektrodepozice

Po nanesení grafitového povlaku následoval další krok přípravy vzorku – galvanické pokovení. Jako pokovovací elektrolyt byl použit Pragogal Cu 2500 (Pragochema spol s.r.o.). Elektrolyt se skládá ze síranu měďnatého, kyseliny sírové a zjasňujících přísad. Koncentrace jednotlivých analyticky sledovaných složek v elektrolytu jsou měď (Cu) 50 $g \cdot l^{-1}$, kyselina sírová (H_2SO_4) 70 $g \cdot l^{-1}$ chloridy (Cl^-) 60 $mg \cdot l^{-1}$. Jedná se o univerzální kyselý měděný elektrolyt pro nanášení vysoce lesklých měděných povlaků s vynikající vrhací schopností. Každý vzorek byl připraven zvlášť. Elektrodepozice byla provedena podle schématu na obrázku 2. Jako anoda byl použit sekaný měděný drát (99,9 % Cu) v titanovém koši. Během procesu pokovování byl elektrolyt míchán magnetickým míchadlem při konstantní rychlosti 50 otáček za minutu při pokojové teplotě. Samotný proces probíhal 240 minut při proudové hustotě 1,9 $A \cdot dm^{-2}$. Po skončení procesu pokovování byl každý odebraný vzorek opláchnut odkalenou vodou, následně opláchnut ethanolem a vysušen proudem vzduchu. Poté byl vzorek zvážen a uzavřen do plastového sáčku. U takto připravených vzorků byla dále analyzována drsnost povrchu, přilnavost povlaku Cu, tloušťka povlaku a krystalinita povlaku. Naměřené údaje vzorků před pokovením spolu s údaji naměřenými po pokovení jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 2: Schéma diagramu pokovování

Tabulka 2: Naměřené hmotnosti a rozměry vzorků

Vzorek	Hmotnost [g]			Rozměry [mm]
	Před depozicí	Po depozici	Měď	
0TA	3,27	6,48	3,20	19,89 79,91 2,26
1TA	3,14	6,45	3,31	19,92 79,75 2,14
2TA	3,30	6,33	3,03	19,82 79,63 2,25
3TA	3,29	6,54	3,25	19,81 79,64 2,21
4VA	3,34	6,69	3,35	19,98 79,39 2,26
0TB	3,13	6,71	3,57	19,96 79,85 2,12
1TB	3,29	6,71	3,41	19,94 79,41 2,23
2TB	3,29	5,47	2,17	19,98 79,56 2,22
3TB	3,28	6,03	2,74	19,92 79,46 2,23
4VB	3,13	6,46	3,32	19,89 79,43 2,11

3. Výsledky a diskuze

3.1. Měření drsnosti

Parametry drsnosti povrchu (3D parametry) jsou účinným nástrojem pro studium textury povrchu. Plošné parametry na rozdíl od parametrů profilu umožňují kvantitativní hodnocení povrchu ve všech technicky relevantních směrech a hodnotí tak skutečné vlastnosti povrchu, protože v tomto případě je povrch pozorován v trojrozměrném prostoru. Vyhodnocením lze určit celkovou texturu a celkový tvar povrchu.

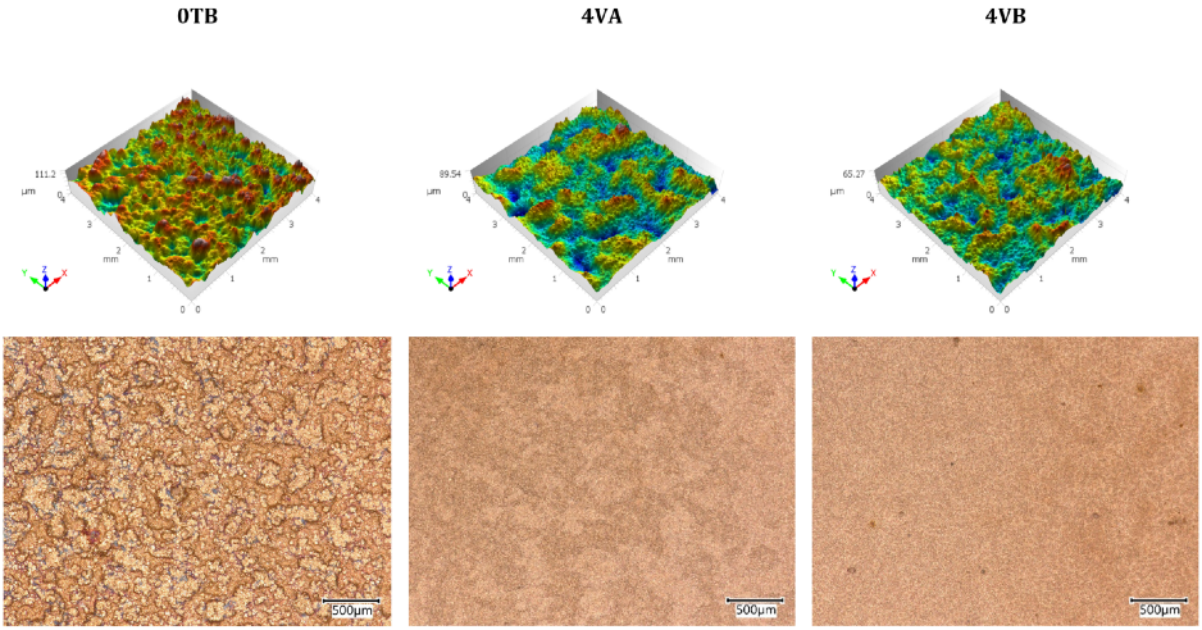
Hodnocení drsnosti vzorků s povlakem a bez povlaku bylo provedeno pomocí měřicího systému InfiniteFocus (Alicona). U všech vzorků byla provedena tři měření plošných parametrů na ploše 4 x 4 mm. V tabulce 3 jsou pak uvedeny průměrné hodnoty těchto měření.

Tabulka 3:Měření plošných parametrů drsnosti

Vzorek	Sq [µm]	Sz [µm]	Sa [µm]
0TA	19,18	172,47	15,23
1TA	17,48	223,27	13,69
2TA	14,48	215,93	11,11
3TA	12,95	164,00	10,00
4VA	10,60	80,53	8,43
0TB	15,84	132,70	12,59
1TB	9,86	126,23	7,65
2TB	10,36	127,47	7,92
3TB	7,54	125,93	5,79
4VB	7,68	65,46	6,11
0T	21,02	228,00	16,64
1T	20,34	473,14	15,44
2T	16,46	242,01	12,32
3T	15,42	398,31	11,42
4V	12,49	95,43	10,02

3.2 Analýza povrchu

Povrch měděných povlaků nanesených na vzorcích byl analyzován pomocí optického mikroskopu (Keyence VHX 5000). Snímky povrchu povlakovaných vzorků spolu s naměřenými parametry drsnosti převedenými do 3D zobrazení povrchu poskytují komplexní pohled na vynikající kvalitu měděného povlaku. Na obrázku 3 je uvedeno srovnání vzorku bez předběžné úpravy a dvou vaporizovaných vzorků.



Obrázek 3: Srovnání povrchů a 3D obrazů drsnosti vybraných vzorků

Ze srovnání snímků povrchu je jasně patrné, že hladký povrch odpařených vzorků má vizuálně zřetelný vliv na kvalitu povlaku mědi. Povlak na vzorku použitém bez předúpravy po tisku vizuálně obsahuje řadu defektů. To může být způsobeno tendencí atomů při pokovování usazovat se na aktivních místech povrchu – což jsou právě vrcholy vrcholů na povrchu.

3.3 Tloušťka měděného povlaku

Měření tloušťky bylo provedeno během analýzy vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, FEI Quanta 450 FEG). U všech vzorků byla tloušťka měřena na deseti různých místech vzorku. Pro údaje naměřené během analýzy SEM byly vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky. Teoretická tloušťka naneseného měděného povlaku [17] byla vypočtena pomocí níže uvedeného vzorce a za předpokladu hustoty mědi 8,96 g·cm^{-3}:

$$T = \frac{m_{Cu}}{8{,}96 \bullet A'}, \quad (1)$$

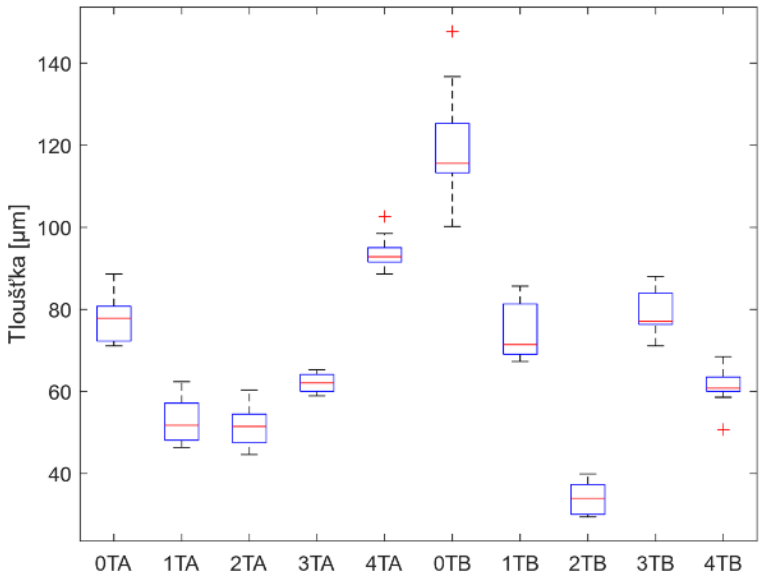
kde m_{Cu} je hmotnost vyloučené Cu v gramech and A je plocha vzorku v cm^2. Tabulka 4 obsahuje jak teoretické hodnoty, tak naměřené střední hodnoty a směrodatné odchylky pro tloušťku povlaku.

Tabulka 4: Teoretické a vypočtené hodnoty tloušťky měděného povlaku

Vzorek	Tloušťka		
	Teoretická hodnota	Naměřená střední hodnota	Směrodatná odchylka
0TA	98,45	78,22	1,91
1TA	102,36	52,48	1,77
2TA	93,69	51,73	1,55
3TA	100,76	62,10	0,71
4VA	103,21	93,78	1,30
0TB	110,22	119,84	4,43
1TB	105,53	74,69	2,22
2TB	66,78	34,36	1,20
3TB	84,84	78,75	1,68
4VB	103,58	61,20	1,55

Z tabulky 4 je zřejmé, že teoretické hodnoty tloušťky odpovídají naměřeným hodnotám pouze ve třech případech (vzorky 4VA, 0TB, 3TB). U ostatních vzorků je naměřená hodnota tloušťky vždy přibližně poloviční oproti teoretické hodnotě. To může být způsobeno zvoleným uspořádáním při pokovování, kdy jedna část vzorku směřuje přímo k anodě.

Z naměřených údajů o tloušťce byl vytvořen boxplot pro lepší porovnání tloušťky povlaku mezi všemi vzorky (obr. 4). Odlehlá pozorování se vyskytla jak u vzorků vaporizovaných, tak u vzorků 0TB.

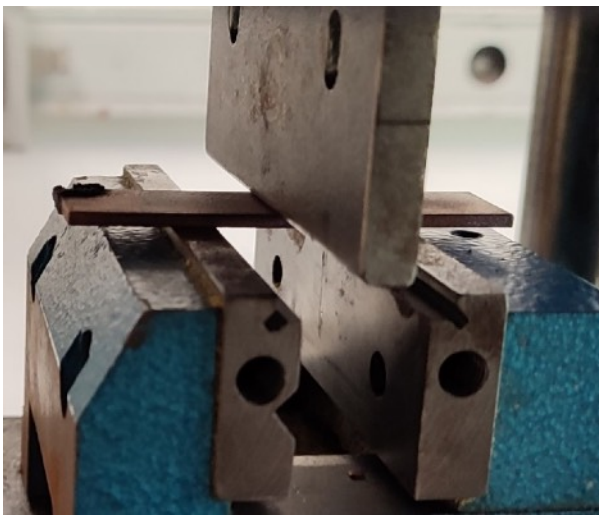


Obrázek 4: Boxplot pro porovnání naměřené tloušťky povlaku

Z údajů vyplývá, že série A má menší rozptyl, a proto je tloušťka povrchu rovnoměrnější. Vaporizované vzorky vypadají v tomto ohledu nejlépe. Ve srovnání s omílanými vzorky vykazují nejrovnoměrnější tloušťku. Údaje ukazují vysoké fluktuace tloušťky povlaku u série B.

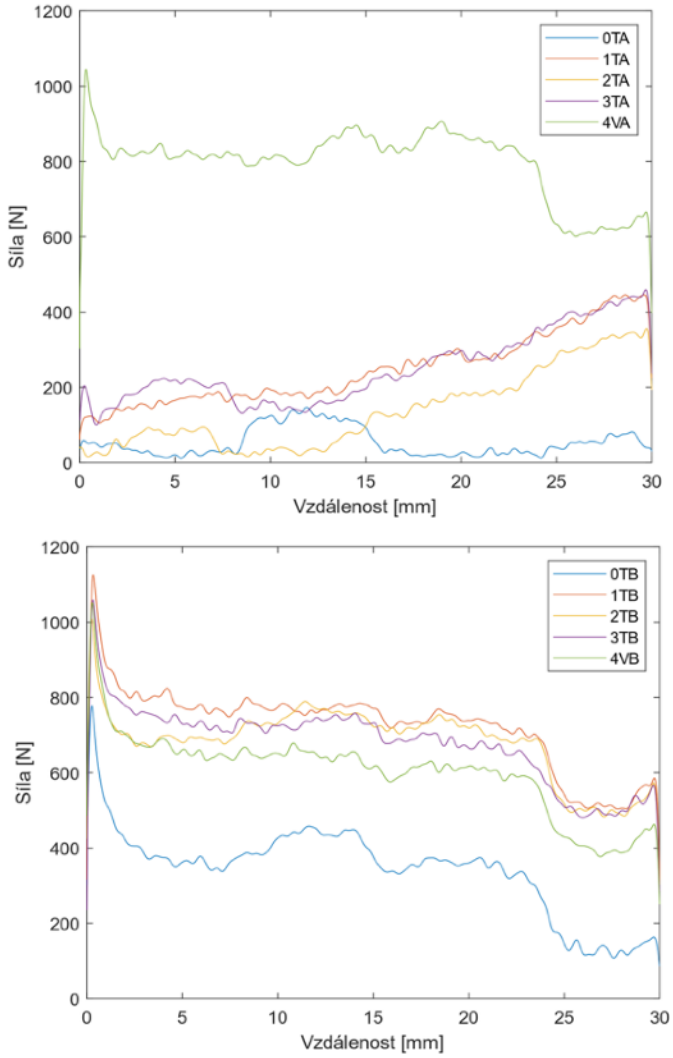
3.4 Zkoušky přilnavosti

Adheze byla testována tříbodovou ohybovou zkouškou, kdy byl vzorek umístěn na dvě fixní podpěry a třetí trn, byl do něj vtlačen pomocí lisu (DP 2000, LaborTech, obr. 5).



Obrázek 5: Zkouška přilnavosti - 3-bodový ohyb

Působící síla byla zaznamenána pomocí senzorů. Během zkoušky byla generovaná ohybová síla spolu se vzdáleností zaznamenávána tenzometrickým snímačem umístěným na hlavním hydraulickém válci stroje. Rychlost trnu byla udržována na konstantní hodnotě 40 mm·min^{-1}. Shromážděné údaje pro série A a B jsou uvedeny na obrázku 6 níže.



Obrázek 6: Záznam průběhu síly

Během ohýbání se měděný povlak na straně protilehlé k trnu roztrhl. Z průběhu síly nelze zjistit, kdy k prasknutí povlaku došlo. Ani různé úpravy vzorků viditelně neoddělují vzorky podle rostoucí nebo klesající

zjištěné síly. Nicméně s ohledem na rovnoměrnou tloušťku měděného povlaku na vaporizovaných vzorcích vykazují vzorky řady A mnohem vyšší detekovanou sílu ve srovnání s omílanými vzorky.

Závěr

Článek nabízí nový inovativní přístup k elektrodepozici mědi na 3D tištěné vzorky PA12. Byl studován vliv předběžné úpravy vytištěných vzorků PA12 před vlastním procesem elektrodepozice mědi. Zaměřili jsme se na význam předúprav, které by mohly ovlivnit jednoduchost a délku výrobního procesu. K jednoduchosti procesu přispívá i přímé pokovování plastu bez použití složitých procesů zvodivění.

Výsledky ukazují, že délka procesu omílání má významný vliv na změnu tloušťky výsledné měděné vrstvy. Naproti tomu u vaporizovaných vzorků byl rozptyl naměřených hodnot z hlediska tloušťky vrstvy Cu nejmenší.

Testování tříbodovým ohybem neodhalilo významný vliv drsnosti vzorku na přilnavost povlaku Cu. Naopak, vaporizované vzorky byly i při své nízké drsnosti schopny konkurovat omílaným vzorkům.

Optická analýza povrchu ukázala, že opticky lepší povlak je nanesen na vzorcích s nižší drsností. Chemická předúprava v podobě odmaštění ethanolovým oplachem se nejeví jako nezbytný krok v celkové technologii povlakování ve srovnání se vzorkem použitým bezprostředně po vaporizaci.

Popsaná metoda dokazuje, že k vytvoření vysoce kvalitního kovového povlaku elektrodepozicí postačuje pouhé nanesení vrstvy grafitu. Výsledný povlak je celistvý, bez defektů a plně kopíruje povrchovou strukturu polymerního vzorku.

Další práce by měla směřovat k hlubší charakterizaci z hlediska krystalové struktury měděného povlaku a polymerního materiálu. Výzvou pro další výzkum je jistě nanášení pouze na určité oblasti polymerního vzorku s důrazem na přilnavost povlaku a ochranu nepovlakovaných částí.

Reference

1. Prathyusha, A.L.R.; Raghu Babu, G. A Review on Additive Manufacturing and Topology Optimization Process for Weight Reduction Studies in Various Industrial Applications. Materials Today: Proceedings 2022, 62, 109–117, doi:10.1016/j.matpr.2022.02.604.
2. Mesicek, J.; Jancar, L.; Ma, Q.-P.; Hajnys, J.; Tanski, T.; Krpec, P.; Pagac, M. Comprehensive View of Topological Optimiza-tion Scooter Frame Design and Manufacturing. Symmetry 2021, 13, 1201, doi:10.3390/sym13071201.
3. Kozior, T. The Influence of Selected Selective Laser Sintering Technology Process Parameters on Stress Relaxation, Mass of Models, and Their Surface Texture Quality. 3D Print Addit Manuf 2020, 7, 126–138, doi:10.1089/3dp.2019.0036.
4. Afshar, A.; Liao, H.-T.; Chiang, F.; Korach, C.S. Time-Dependent Changes in Mechanical Properties of Carbon Fiber Vinyl Ester Composites Exposed to Marine Environments. Composite Structures 2016, 144, 80–85, doi:10.1016/j.compstruct.2016.02.053.
5. Augustyn, P.; Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Mazurkiewicz, A. A Review on the Direct Electroplating of Polymeric Mate-rials. J Mater Sci 2021, 56, 14881–14899, doi:10.1007/s10853-021-06246-w.
6. Hopmann, C., Fragner, J., Haase, S. Development of Electrically Conductive Plastic Compounds Based on Filler Combina-tions. Journal of Plastics Technology 2014, 2, 49-67
7. Islam, A.; Hansen, H.N.; Tang, P.T. Direct Electroplating of Plastic for Advanced Electrical Applications. CIRP Annals 2017, 66, 209–212, doi:10.1016/j.cirp.2017.04.124.
8. Hüner, B.; Demir, N.; Kaya, M.F. Electrodeposition of NiCu Bimetal on 3D Printed Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions in Alkaline Media. International Journal of Hydrogen Energy 2022, 47, 12136–12146, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.10.009.
9. Macit, Ş.; Uraz, C. Electroless Cu Plating on ABS Plastic by Using Environmentally Friendly Chemicals. Deu Muhendislik Fakultesi Fen ve Muhendislik 2018, 20, 369–375, doi:10.21205/deufmd.2018205930.

10. Zhenming Chen; Gui, C.; Wei Yao; Li, P. Polymer Brush Induced Electroless Copper Plating on PA12 Surface for Tensile Strength Enhancement of Selective Laser Sintering Part. J. of Materi Eng and Perform 2022, 31, 1297–1305, doi:10.1007/s11665-021-06275-1.

11. Moraczewski, K.; Trafarski, A.; Karasiewicz, T.; Mazurkiewicz, M.; Szabliński, K.; Augustyn, P.; Rytlewski, P. Copper Elec-troless Metallization of 3D Printed Poly(Lactide Acid) Elements via Tannic Acid or Polydopamine Coatings and Silver Cat-alyst. Materials Today Communications 2023, 34, 105332, doi:10.1016/j.mtcomm.2023.105332.

12. De Bruyn, K.; Van Stappen, M.; De Deurwaerder, H.; Rouxhet, L.; Celis, J.P. Study of Pretreatment Methods for Vacuum Metallization of Plastics. Surface and Coatings Technology 2003, 163–164, 710–715, doi:10.1016/S0257-8972(02)00684-9.

13. Andritschky, M.; Pischow, K. Mass Production of Thick Copper Vacuum Metalization on Plastic Parts. Vacuum 2008, 82, 1269–1273, doi:10.1016/j.vacuum.2008.02.007.

14. Baligidad, S.M.; Kumar, G.C.; Maharudresh, A.C.; Elangovan, K. Experimental Investigations on Metallization in La-ser-Sintered PA12 Part Using RF Sputtering. Appl. Phys. A 2021, 127, 510, doi:10.1007/s00339-021-04666-8.

15. Simha Martynková, G.; Slíva, A.; Kratošová, G.; Čech Barabaszová, K.; Študentová, S.; Klusák, J.; Brožová, S.; Dokoupil, T.; Holešová, S. Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structural Changes during Laser Sintering of 3D Printing. Polymers 2021, 13, 810, doi:10.3390/polym13050810.