

4. Struktura i własności tytanowych szkieletowych materiałów mikroporowatych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego do zastosowań w implantologii oraz medycynie regeneracyjnej

Leszek A. Dobrzański, Anna Ahtelik-Franczak

Centrum Projektowo-Badawczo- Produkcyjne Inżynierii Medycznej i Stomatologicznej
ASKLEPIOS

ul. Jana III Sobieskiego 12/1

44-100 Gliwice

Adres korespondencyjny e-mail: leszek.adam@gmail.com

Spis treści

4.1. Opracowanie podstaw projektowania tytanowych szkieletowych materiałów mikroporowatych do zastosowań medycznych i stomatologicznych w celu wytwarzania obiektów rzeczywistych metodą selektywnego spiekania laserowego.....	187
4.2. Opracowanie technologii wytwarzania metodą selektywnego spiekania laserowego oraz obróbki chemicznej nowo opracowanych mikroszkieletów z tytanu	207
4.3. Wyniki badań metalograficznych dla oceny wpływu warunków wytwarzania metodą selektywnego spiekania laserowego na strukturę szkieletowych materiałów mikroporowatych do zastosowań medycznych i stomatologicznych	213
4.4. Wpływ warunków obróbki chemicznej jako fragmentu hybrydowej technologii wytwarzania na strukturę nowo opracowanych selektywnie spiekanych laserowo mikroszkieletów z tytanu.....	224
4.5. Wpływ technologii wytwarzania mikroporowatych szkieletów selektywnie spiekanych laserowo z tytanu na wytrzymałość na rozciąganie, na zginanie i na ściskanie wraz z opracowaniem metodologii tych badań	229
4.6. Literatura do artykułu 4.....	241

4.1. Opracowanie podstaw projektowania tytanowych szkieletowych materiałów mikroporowatych do zastosowań medycznych i stomatologicznych w celu wytwarzania obiektów rzeczywistych metodą selektywnego spiekania laserowego

Metodologia prac dotyczących projektowania tytanowych szkieletowych materiałów mikroporowatych do zastosowań medycznych i stomatologicznych obejmuje kilka etapów:

1. określenie wartości poszczególnych technologii wytwarzania materiałów porowatych z wykorzystaniem analizy metodą benchmarkingu proceduralnego,
2. projektowanie z wykorzystaniem oprogramowania AutoFab w celu opracowania trójwymiarowego modelu zapisanego w formacie STL,
3. dobór komórek jednostkowych do zamodelowania mikroporowatych szkieletów o przestrzennej symetrycznej sieci,
4. dobór warunków wytwarzania w taki sposób, aby rozmiary porów w wytworzonym elemencie były zbliżone do rozmiarów porów założonych w modelu komputerowym,
5. zaprojektowanie mikroszkieletów o różnych wielkościach komórki jednostkowej i o odpowiednio zróżnicowanych rozmiarach porów oraz przy różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych.

W celu przeanalizowania możliwości technologicznych wytwarzania materiałów mikroporowatych planowanych do zastosowania w medycynie i stomatologii porównano kilka podstawowych technologii, a w tym technologie metalurgii proszków, odlewnicze, wytwarzania pian metalicznych oraz wytwarzania przyrostowego. Do wyboru najkorzystniejszej technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych zastosowano techniki benchmarkingu proceduralnego, który polega na implementacji do rozpatrywanego przypadku, istniejących sprawdzonych procedur w odniesieniu do innego obszaru tematycznego bądź dziedziny wiedzy. Graficznym obrazem benchmarkingu proceduralnego jest macierz dendrologiczna prezentująca wyniki analizy preferencji, będącej podejściem badawczym polegającym na kwalifikowaniu obiektów w ustalonej skali, czego wyrazem jest hierarchia ważności obiektów, którą przedstawia w uporządkowany sposób szereg preferencyjny. Zastosowanie macierzy dendrologicznej [1, 2], cechującej się uniwersalnością i oryginalną formułą, umożliwia przekształcenie ukrytej wiedzy jakościowej w otwartą wiedzę ilościową możliwą do prezentacji z użyciem metod i narzędzi analitycznych.

W celu oceny analizowanych technologii, przyjęto szczegółowe kryteria oceny atrakcyjności i potencjału każdej z nich. Atrakcyjność technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych, stanowiąca indywidualne wrażenie wytwórcy co do jej wartości, w dużej mierze zależy od poziomu złożoności danej technologii i oczywistym jest, że z punktu widzenia wytwórcy bardziej atrakcyjną i wyżej punktowaną jest technologia charakteryzująca się najmniejszą możliwą liczbą działań niezbędnych do jej wdrożenia od opracowania założeń technologicznych. Analogicznie jest w przypadku, gdy wymagany jest mniej kosztowny sprzęt i koszty wdrożenia całego procesu technologicznego są mniejsze. Preferowane są również bardziej ekologiczne procesy produkcyjne, a zatem im należy mniej wykorzystać dodatkowych materiałów i substancji, tym mniej powstanie odpadów, wobec czego technologia jest tym bardziej akceptowalna. Natomiast potencjał technologii, który stanowi obiektywną miarę wartości technologii, niezależną od pojedynczego wytwórcy, w największym stopniu jest uzależniony od zdolności do kontrolowania cech geometrycznych i wielkości otrzymywanych porów oraz powtarzalności cech geometrycznych wytwarzanych produktów i materiałów, a także od możliwości nadawania dowolnych wymaganych kształtów.

Na podstawie własnych doświadczeń technologicznych przypisano odpowiednie wagi poszczególnym kryteriom oceny technologii (tabl. 4.1).

Tablica 4.1. Kryteria oceny potencjału i atrakcyjności technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych

Oznaczenie kryterium		Kryterium	Waga
Atrakcyjność	A1	Koszty nabycia sprzętu	0,2
	A2	Koszty realizacji procesu	0,2
	A3	Poziom wykształcenie operatora	0,1
	A4	Poziom skomplikowania procesu - wieloetapowość	0,3
	A5	Ekologiczność procesu	0,2
Potencjał	P1	Kontrola cech geometrycznych, wielkości i stopnia otwartości porów	0,3
	P2	Powtarzalność cech geometrycznych i wielkości porów	0,2
	P3	Otrzymywanie produktu całkowicie wolnego od zanieczyszczeń	0,2
	P4	Możliwość wytwarzania elementów o skomplikowanych kształtach	0,1
	P5	Możliwość wytwarzania porów o wielkości poniżej 500 μm	0,2

Do oceny komparatystycznej na podstawie wybranych kryteriów, w celu kwalifikacji przydatności poszczególnych technologii do zastosowania w procesie wytwarzania materiałów

mikroporowatych, zastosowano metodę punktacji ważonej, umożliwiającą przeprowadzenie wielokryterialnej oceny agregatywnej, z wykorzystaniem uniwersalnej skali stanów względnych, będącej dziesięciostopniową, jednobiegunową skalą dodatnią bez zera [1, 2], w której wartość 1 oznacza minimalną ocenę lub poziom zgodności z daną cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, natomiast 10 jest wybitnie wysoką oceną lub poziomem zgodności z cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem i oznacza określenie rekomendowanych strategii postępowania, w odniesieniu do poszczególnych technologii lub ich grup, a także wytyczenie ścieżek ich rozwoju strategicznego (rys. 4.1).

WARTOŚĆ LICZBOWA	WYRÓŻNIKI KLAS	POZIOM	
10	0,95 ←	WYBITNIE WYSOKI	doskonałość
9	0,85 ←	BARDZO WYSOKI	
8	0,75 ←	WYSOKI	normalność
7	0,65 ←	DOŚĆ WYSOKI	
6	0,55 ←	UMIARKOWANY	przeciętność
5	0,45 ←	ŚREDNI	
4	0,35 ←	DOŚĆ NISKI	
3	0,25 ←	NISKI	
2	0,15 ←	BARDZO NISKI	
1	0,05 ←	MINIMALNY	

Rysunek 4.1. Uniwersalna skala stanów względnych [1, 2]

Wartości ważne obliczone jako iloczyn wagi przydzielonej do danego kryterium oraz punktacji odpowiadającej ocenie danej technologii z uwzględnieniem danego kryterium, następnie zsumowano w ramach poszczególnych grup kryteriów, otrzymując wartości będące podstawą analizy porównawczej (tabl. 4.2).

Zbiór macierzy kontekstowych, zawierający w szczególności: dendrologiczne macierze wartości technologii, meteorologiczne macierze oddziaływania otoczenia i macierze strategii dla technologii jest wykorzystywany do pozycjonowania technologii [1, 2]. Macierze te stanowią narzędzia graficznej analizy porównawczej poszczególnych technologii lub ich grup, pozwalając na ich zobiektywizowaną ocenę w dziesięciostopniowej uniwersalnej skali stanów względnych. W omawianym przypadku wykorzystano macierz dendrologiczną, dla pozycjonowania technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych. Współrzędne atrakcyjności

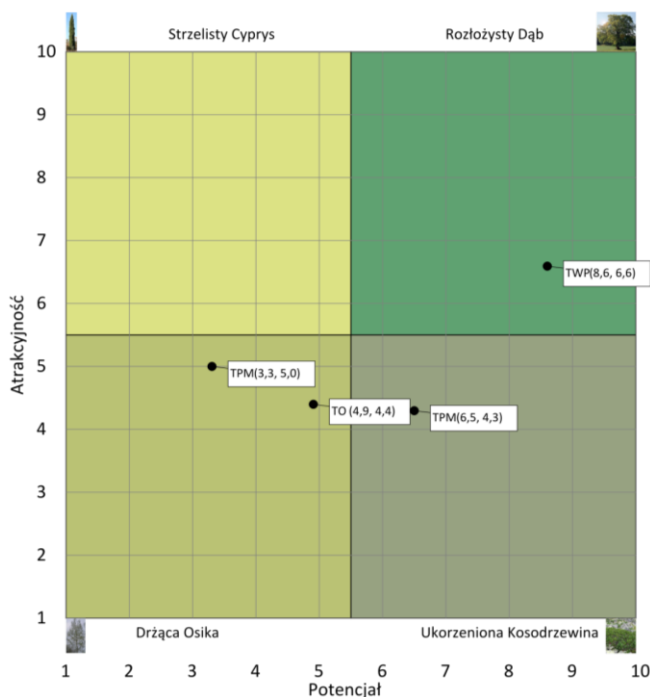
i potencjału dla poszczególnych technologii lokują daną technologię w odpowiednim kwadracie tej macierzy, któremu przypisana jest dana charakterystyka. Macierz dendrologiczna podzielona jest na ćwiartki – rozłożysty dąb, ukorzeniona kosodrzewina, strzelisty cyprys, drżąca osika, z których każdą opisuje inny zestaw cech. Najlepszy zestaw cech posiadają technologie znajdujące się w ćwiartce rozłożysty dąb gdzie zestaw cech atrakcyjności i potencjału mieści się w przedziałach współrzędnych powyżej wartości 5,5. Według analizy, zestaw współrzędnych, które znajdują się w ćwiartce rozłożysty dąb dotyczy technologii wytwarzania przyrostowego, co dowodzi faktu że wykazują one największy potencjał i atrakcyjność dla wytwarzania materiałów mikroporowatych. Atrakcyjność technologii przyrostowych jest wysoka jednak obniża ją koszt sprzętu potrzebnego do jej zastosowania. Inne technologie nie wymagają stosowania tak drogich maszyn, jednak ich skomplikowanie (wieloetapowość) i wysoka odpadotwórczość znacznie obniżają ich atrakcyjność, a co się z tym wiąże, stawiają technologie wytwarzania przyrostowego ponad nimi.

Tablica 4.2. Ocena poszczególnych technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych

Grupa technologii	Atrakcyjność według kryterium					Wartość ważona	Potencjał według kryterium					Wartość ważona
	A1	A2	A3	A4	A5		P1	P2	P3	P4	P5	
Technologie metalurgii proszków (TMP)	5	5	6	3	4	4,3	7	8	4	4	8	6,5
Technologie odlewnicze (TO)	6	6	6	2	4	4,4	8	7	2	3	2	4,9
Technologie wytwarzania pian metalicznych (TPM)	8	7	5	3	3	5,0	4	4	2	3	3	3,3
Technologie wytwarzania przyrostowego (TWP)	4	4	5	9	9	6,6	9	8	9	9	8	8,6

Potencjał technologii przyrostowych jest dużo większy niż innych analizowanych technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych, a składają się na to głównie możliwości jakie daje trójwymiarowe projektowanie, co pozwala na prawie całkowitą kontrolę wytwarzanych materiałów zarówno pod względem struktury, rozmiarów i kształtu porów oraz powtarzalności cech geometrycznych. Bezodpadowość oraz sprowadzenie całej technologii

wytwarzania przyrostowego do dwóch głównych etapów projektowania i wytwarzania również znacznie poprawia potencjał tych technologii w aspekcie wytwarzania materiałów mikroporowatych. Z podanych powodów jedynie technologie wytwarzania przyrostowego TWP lokują się w ćwiartce rozłożysty dąb, co wskazuje na celowość rozwoju i badań w tym zakresie (rys. 4.2).



Rysunek 4.2. Pozycjonowanie technologii wytwarzania materiałów mikroporowatych poddanych badaniom heurystycznym z wykorzystaniem dendrologicznej macierzy wartości technologii

Wybór technologii wytwarzania implantu-szkafoldów i szkafoldów, zwłaszcza gdy ich część lub nawet całość jest wytwarzana jako porowata, wymaga bardzo starannej analizy. Metodą benchmarkingu proceduralnego [1, 2] wytypowano technologie przyrostowe do wytwarzania analizowanych urządzeń medycznych. Wśród najczęściej wymienianych i stosowanych w przemyśle technologii przyrostowych wyróżnia się następujące metody:

- stereolitografia (Stereolithography – SLA) [3-7],
- selektywne spiekanie laserowe (Selective Laser Sintering – SLS) [8-13],
- selektywne stapianie laserowe (Selective Laser Melting – SLM) [4, 10, 14-18],
- topienie wiązką elektronów (Electron Beam Melting – EBM) [4, 19-23],

- laserowe osadzanie/napawanie metalu/laserowe kształtowanie struktur (Laser Metal Deposition/Laser Engineered Net Shaping/Direct Metal Deposition – LMD/LENS/DMD) [4, 13, 24-29],
- druk trójwymiarowy (Three Dimensional Printing – 3DP) [4, 30-34],
- nastrzeliwanie fotoutwardzanej żywicy (PolyJet/PolyJetMatrix – PJ/PJM) [4, 35, 36],
- wytwarzanie modeli laminowanych (Laminated Object Manufacturing – LOM) [4, 37-41],
- modelowanie ciekłym tworzywem (Fused Deposition Modeling – FDM). [4, 42-47].

Wybór właściwej technologii przyrostowej wymaga szczegółowej analizy, w tym także metodą benchmarkingu proceduralnego, chociaż jest to niezwykle ważne i to zwykle na długo przed rozpoczęciem produkcji lub badań, z powodu konieczności zakupu, instalacji oraz opanowania urządzeń technologicznych. Nie inaczej było i w przypadku niniejszych badań, gdzie niezbędne urządzenia technologiczne, w tym m.in. do wytwarzania przyrostowego metodą selektywnego spiekania laserowego SLS, do nanoszenia warstw atomowych ALD oraz nanoszenia warstw metodą rozwirowania spin-coating, zakupiono w ramach równolegle zrealizowanego Projektu LANAMATE [48].

Dostępne technologie przyrostowe można sklasyfikować ze względu na różne kryteria szczegółowe (tabl. 4.3):

- rodzaj stosowanego materiału: metale i ich stopy (stal nierdzewna 304, 316, 420, GP1 17-4, PH1 15-5, PH 13-8; tytan CP i jego stopy TiAl6V4, TiAl6Nb7; chrom-kobalt CoCrMo MP1, SP2; AlSi20Mg; stopy niklu IN625, IN617; miedź-nikiel Cu-Ni; aluminium Al; nitinol Ni-Ti) ceramika (ZrO_2 , Si_3N_4 , PZT, Ti_3SiC_2 , ZrB_2 , Al_2O_3 , grafit, bioceramika, krzemionka), polimery (poliamidy, polistyren, woski, żywice, ABS, polimery akrylowe),
- postać w jakiej użyty zostaje materiał: proszek, ciecz, ciało stałe w formie zwiniętej roli materiału lub w postaci długich cienkich włókien,
- sposób rozprowadzania poszczególnych warstw materiału: rozprowadzanie warstwy materiału na pomocą specjalnego wałka, nakładanie kolejnych warstw materiału przy pomocy odpowiedniej głowicy, mechaniczne bądź laserowe wycinanie z roli materiału arkuszy o odpowiedniej wielkości i kształcie,
- sposób łączenia poszczególnych warstw materiału: laser o odpowiedniej mocy, promieniowanie UV, klejenie, topienie,
- rodzaj obróbki wykończającej: usuwanie podpór, wygrzewanie, dodatkowe naświetlanie, szlifowanie, piaskowanie,

- ruch systemu kontrolującego grubość poszczególnych warstw.

Ogólnie technologie przyrostowe można pogrupować ze względu na wspólne cechy poszczególnych z nich, co ułatwia ostateczny ich dobór do konkretnych zastosowań technologicznych (tabl. 4.3):

- technologie SLS, SLM, LMD i EBM wykorzystują głównie metal w postaci proszku jako materiał roboczy spajany (spiekany, stapiany) wiązką lasera o odpowiedniej mocy, a w przypadku technologii EBM spajany wiązką elektronów,
- technologie LMD, 3DP, PJ oraz FDM łączy sposób nanoszenia poszczególnych warstw przy pomocy odpowiedniej głowicy/dyszy,
- technologie, w których wykorzystuje się promieniowanie UV do łączenia warstw, jako materiał roboczy wykorzystują polimery, głównie w postaci płynnej SLA oraz PJ,
- technologie FDM i LOM charakteryzują się tym, że materiał roboczy w postaci ciała stałego stanowią przeważnie polimery, a poszczególne warstwy tych materiałów łączone są w wyniku ich topienia bądź klejenia.

Sposób rozprowadzania materiału odbywa się głównie w dwojaki sposób:

- w technologiach SLA, SLS, SLM, EBM, 3DP za pomocą specjalnego wałka gdzie dozowana partia materiału jest rozprowadzana na platformie roboczej w postaci warstwy o odpowiedniej grubości, a wytwarzany element pozostaje zanurzony w materiale roboczym,
- w technologiach LMD, FDM, 3DP za pomocą głowicy dozującej, gdzie dozowane jest tylko tyle materiału, ile jest potrzebne do wytworzenia zaprojektowanego elementu.

Technologia 3D druku trójwymiarowego jest szczególnym przypadkiem, gdzie materiał roboczy może mieć postać zarówno:

- proszku, gdy za pomocą specjalnej głowicy podawane jest spoiwo łączące poszczególne warstwy, a po zakończeniu element zostaje poddany wygrzewaniu w celu usunięcia spoiwa i zespolenia drobin proszku ze sobą,
- płynnej, gdzie materiał roboczy nanoszony jest lub za pomocą głowicy, co przypomina nanoszenie atramentu na papier w tradycyjnych drukarkach atramentowych.

W zależności od zastosowanej technologii przyrostowej wzrastanie poszczególnych warstw elementu związane może być z ruchem platformy roboczej, na której powstaje dany element, głowicy dozującej materiał lub też układ skanujący wraz z laserem we wszystkich trzech

Tablica 4.3. Porównanie zalet i wad przyrostowych metod wytwarzania

Zalety				SLS/SLM	EBM	LMD	3DP	SLA	PJ	LOM	FDM
szeroki wybór materiałów	możliwość konstruowania skomplikowanych elementów bezpośrednio z danych CAD 3D	duża dokładność wymiarowa i powtarzalność konstruowania elementów	możliwość konstruowania cienkich wytrzymałych ścianek nawet do 0,1mm dobra jakość powierzchni	duża wytrzymałość konstruowanych elementów i dorównująca wytrzymałości elementów odlewanych	bardzo dobre własności mechaniczne materiałów oraz duża czystość	możliwość stosowania otoczki gazowej wokół nanoszonego materiału	możliwość stosowania kilku głowic podających różne proszki	możliwość konstruowania elementów z naniesionymi kolorowymi teksturami	duża rozdzielczość szczegółów	duża szybkość konstruowania elementów	duża wytrzymałość mechaniczna i termiczna konstruowanych elementów
bardzo przydatna metoda do wytwarzania litych elementów	możliwość stosowania	możliwość pracy z materiałami transparentnymi i biokompatybilnymi	duża szybkość konstruowanych modeli	aplikowanie proszku punktowo tylko w miejsce konstruowania elementu	możliwość dobre własności mechaniczne materiałów oraz duża czystość	możliwość stosowania otoczki gazowej wokół nanoszonego materiału	możliwość stosowania kilku głowic podających różne proszki	duża rozdzielczość szczegółów	duża rozdzielczość, dokładność i powtarzalność konstruowanych elementów	tani nietoksyczny materiał	duża wytrzymałość mechaniczna i termiczna konstruowanych elementów
elementy nie wymagają dodatkowego naświetlania	łatwość w usuwaniu materiału podporowego	duża dokładność wymiarowa	korzystna metoda do dużych i prostych elementów	największa szybkość konstruowania elementów	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	duża rozdzielczość szczegółów	duża rozdzielczość, dokładność i powtarzalność konstruowanych elementów	tani nietoksyczny materiał	duża wytrzymałość mechaniczna i termiczna konstruowanych elementów
mała cena systemów	stosunkowo wysoka szybkość pracy	duża dokładność wymiarowa	korzystna metoda do dużych i prostych elementów	duża rozdzielczość szczegółów	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	duża rozdzielczość szczegółów	duża rozdzielczość, dokładność i powtarzalność konstruowanych elementów	tani nietoksyczny materiał	duża wytrzymałość mechaniczna i termiczna konstruowanych elementów
możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	duża dokładność wymiarowa	korzystna metoda do dużych i prostych elementów	duża rozdzielczość szczegółów	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	możliwość konstruowania elementów o dużej porowatości	duża rozdzielczość szczegółów	duża rozdzielczość, dokładność i powtarzalność konstruowanych elementów	tani nietoksyczny materiał	duża wytrzymałość mechaniczna i termiczna konstruowanych elementów

		SLS/SLM	EBM	LMD	3DP	SLA	PJ	LOM	FDM
Wady		praca ze sproszkowanym pyłącym materiałem	dużo mniejsza jakość powierzchni i dokładność wymiarowa w porównaniu do technologii DMLS/SLM	praca ze sproszkowanym pyłącym materiałem	niewielka dokładność zależna od grubości warstwy	mała szybkość wytwarzania	mała wytrzymałość temperaturowa materiałów	nie nadaje się do konstituowania cienkich ścianek	mała szybkość konstituowania
		trudność w konstituowaniu dużych płaskich powierzchni	wymagane elementy podporowe	trudność w konstituowaniu dużych płaskich powierzchni	duża kruchość konstituowanych elementów	konieczność naświetlania po wydruku	mniejsza wytrzymałość mechaniczna w porównaniu do SLA	trudności w usuwaniu podpór	kłopotliwe usuwanie podpór z częściowo zamkniętych przestrzeni
duże ceny kluczowych elementów maszyny	częsta wymiana włókna działającego elektronowego (100–200 h)								
stosunkowo duży pobór energii elektrycznej									
duże ceny kluczowych komponentów maszyny									
konieczność infiltracji elementów w celu ich wzmocnienia									
trudności w usuwaniu podpór z zamkniętych przestrzeni									
duże ceny żywic fotopolimerowych									
mała wytrzymałość na styku warstw	trudności w konstituowaniu częściowo zamkniętych ażurowych elementów								
mała jakość powierzchni ze względu na relatywnie grube ścianki	duża grubość ścianek								

SLS – selektywne spiekanie laserowe, SLM – selektywne stapianie laserowe, EBM – topienie wiązką elektronów, LMD – laserowe osadzanie metalu, 3DP – druk trójwymiarowy, SLA – stereolitografia, PJ – nastrzelanie fotoutwardzanej żywicy, LOM – wytwarzanie modeli laminowanych, FDM – modelowanie ciekłym tworzywem

możliwych płaszczyznach x , y , z . W większości technologii przyrostowych wytworzenie elementu wymaga zastosowania podpór, które przytwierdzają wytwarzany element do stołu roboczego uniemożliwiając w ten sposób przesunięcie się tego elementu lub jego zapadnięcie się w materiale roboczym. Dlatego też główną obróbką wykończającą jest odcięcie podpór. Często również, aby uzyskać zadowalający wygląd powierzchni stosuje się operacje wygładzania powierzchni takie jak szlifowanie lub piaskowanie.

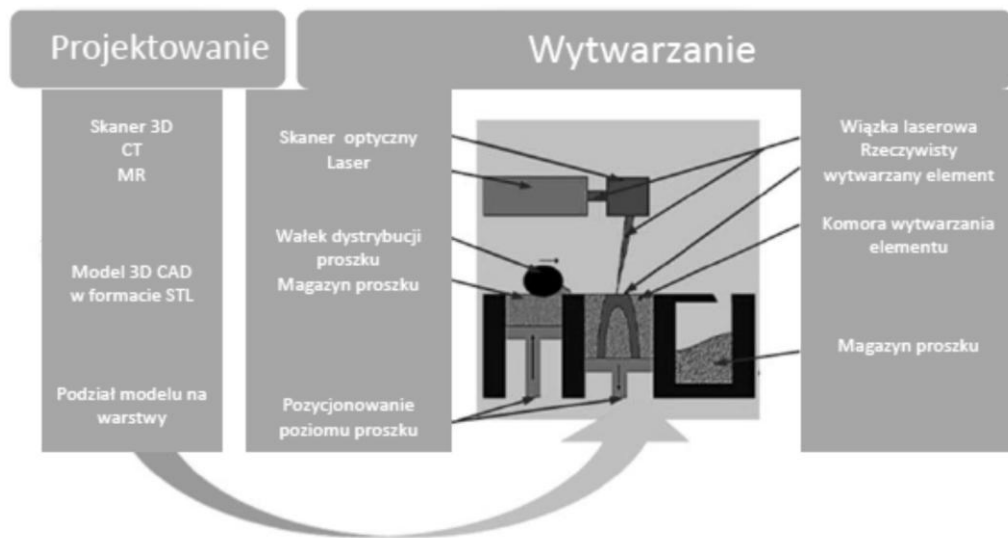
W celu dokonania wyboru najbardziej odpowiedniej technologii wytwarzania przyrostowego możliwe jest przeprowadzenie analizy SWOT – zalety, wady, szanse i zagrożenia. W tablicy 4.3 przedstawiono analizę uproszczoną, przedstawiając tylko zalety i wady omówionych technologii przyrostowych, do których zaliczają się: stereolitografia SLA, selektywne spiekanie laserowe SLS, selektywne stapianie laserowe SLM, topienie wiązką elektronów EBM, laserowe osadzanie/napawanie metalu/laserowe kształtowanie struktur LMD/LENS/DMD, druk trójwymiarowy 3DP, nastrzelwanie fotoutwardzanej żywicy PJ/MPJ, wytwarzanie modeli laminowanych LOM oraz modelowanie ciekłym tworzywem.

Do wytwarzania mikroporowatych szkieletów tytanowych, spośród technologii przyrostowych wykorzystano metodę selektywnego spiekania laserowego. Selektywne spiekanie laserowe, które przedstawiono ideowo na rysunku 4.3, można podzielić na dwa etapy:

- etap I, projektowania danego elementu, którego efektem jest trójwymiarowy model CAD w formacie STL, następnie transferowany do oprogramowania maszyny,
- etap II, w którym następuje wytwarzanie w rzeczywistości elementu uprzednio zaprojektowanego wirtualnie, warstwa po warstwie do momentu uzyskania finalnego produktu.

Do wytwarzania mikroporowatych szkieletów tytanowych zastosowano system AM 125 firmy RENISHAW do selektywnego spiekania laserowego. W urządzeniu AM 125 zastosowano włóknowy laser YFL o materiale czynnym domieszkowanym iterbem i maksymalnej mocy 200 W. System AM 125 wyposażony jest w komorę próżniową, w której wytwarzane są uprzednio zaprojektowane elementy. Urządzenie to zintegrowane jest z odpowiednim oprogramowaniem, które pozwala zaprojektować model wytwarzanego elementu i dostosować go do warunków wytwarzania z użyciem tego urządzenia.

Do zaprojektowania modeli wytwarzanych materiałów mikroporowatych wykorzystano właściwe narzędzia komputerowego wspomaganie projektowania CAD (j. ang.: Computer Aided Design) 3D MARCARM ENGINEERING AutoFab (Software for Manufacturing



Rysunek 4.3. Schemat ideowy technologii selektywnego spiekania laserowego [42]

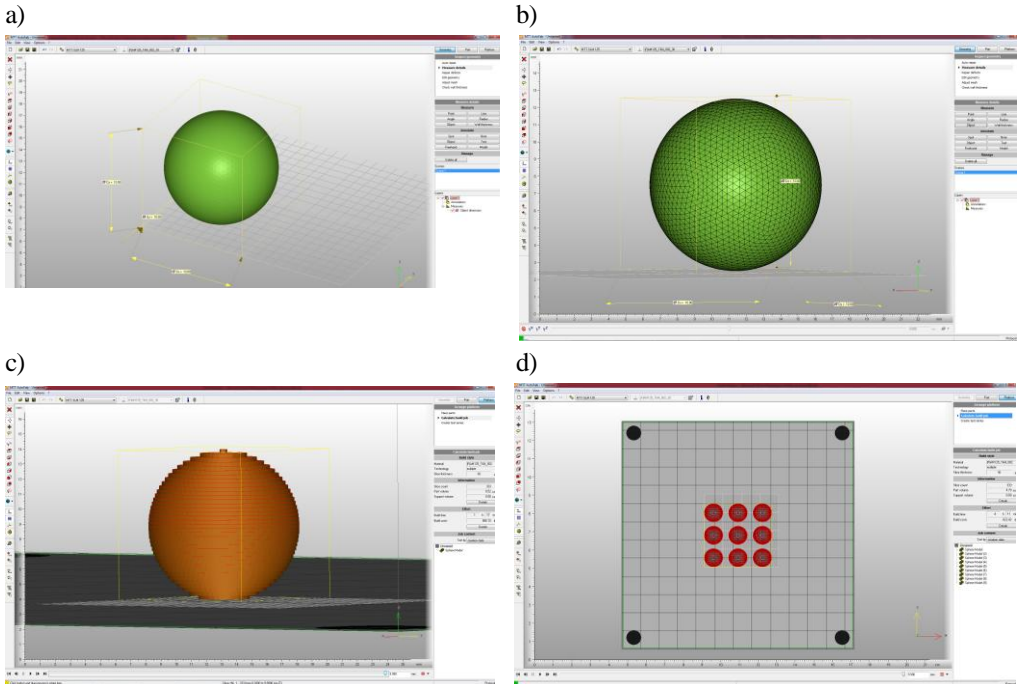
Applications), zintegrowane z urządzeniem AM 125 (rys. 4.4). Dzięki dostępnemu oprogramowaniu, które umożliwia projektowanie w przestrzeni trójwymiarowej znacznie wzrastają możliwości wytwarzania coraz to bardziej skomplikowanych kształtów o określonej strukturze wewnętrznej jak i zewnętrznej. Takie specjalistyczne trójwymiarowe oprogramowanie pozwala na niemalże całkowitą kontrolę rozmiaru, cech geometrycznych, a także powtarzalności zaprojektowanych cech geometrycznych. Umożliwia ono również pełną kontrolę warunków procesu wytwarzania poprzez sterowanie nimi w odpowiednim zakresie ich stosowalności.

Efektom projektowania z wykorzystaniem oprogramowania AutoFab jest trójwymiarowy model zapisany w formacie STL (stereolitography), z wykorzystaniem techniki warstwowej. Format ten umożliwia przedstawienie powierzchni elementu (rys. 4.4) za pomocą siatki wielokątów, w tym przypadku trójkątów, przy czym im mniejsze są założone trójkąty, tym dokładniejsze jest odwzorowanie powierzchni. Model w formacie STL za pomocą oprogramowania AutoFab dostosowywany jest do potrzeb procesu wytwarzania techniką selektywnego spiekania laserowego SLS.

Dzięki oprogramowaniu AutoFab można sterować takimi wielkościami jak:

- rozmiar zaprojektowanego modelu,
- cechy konstrukcyjne zaprojektowanego modelu,

- rodzaj i kształt wypełnienia objętości modelu (model szkieletowy czy model lity),
- rozmiar komórki jednostkowej budującej cały model w przypadku modeli szkieletowych [42].

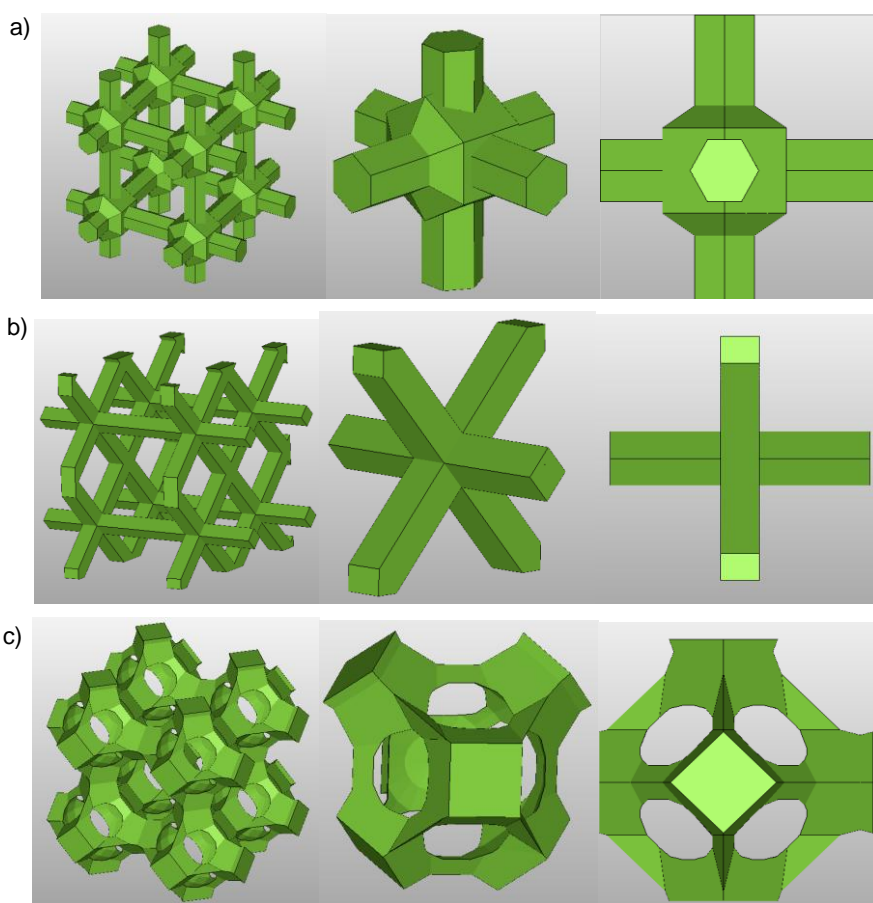


Rysunek 4.4. a) Środowisko pracy oprogramowania AutoFab wraz z przykładową platformą roboczą zawierającą trójwymiarowy model kuli o promieniu 5 mm; b) model kuli o promieniu 5 mm z odwzorowaniem siatki trójkątów; c) model kuli o promieniu 5 mm podzielony na 333 warstwy o grubości 30 μm ; d) środowisko pracy oprogramowania AutoFab wraz z przykładową platformą roboczą zawierającą trójwymiarowe modele kul

Po nadaniu modelowi odpowiedniego rozmiaru i struktury, zostaje on podzielony na warstwy o założonej grubości (rys. 4.4). Czas wygenerowania warstw zależy w dużej mierze od wielkości modelu oraz od skomplikowania jego struktury, przy czym im więcej jest elementów budujących strukturę produktu, tym dłuższy jest czas wirtualnego dzielenia obiektu na warstwy z użyciem oprogramowania AutoFab. Liczba warstw w modelu wirtualnym odpowiada rzeczywistości zaprojektowanej liczbie warstw proszku, w trakcie rzeczywistego wykonywania danego elementu, które ulegną spiekaniu dla uzyskania gotowego elementu. Oprogramowanie AutoFab pozwala ustalić również optymalne warunki wytwarzania, w tym

grubość warstwy, moc lasera, średnicę wiązki lasera, szybkość skanowania, odległość pomiędzy kolejnymi ścieżkami przetopień, a zaprojektowany model w oprogramowaniu AutoFab jest dostosowany do tych warunków technologicznych, rzeczywiście możliwych do osiągnięcia. Po zaprojektowaniu modelu, z uwzględnieniem wszystkich ustalonych warunków wytwarzania, następuje transfer zaprojektowanego modelu do oprogramowania maszyny, gdzie następnie przebiega selektywne spiekanie laserowe proszku.

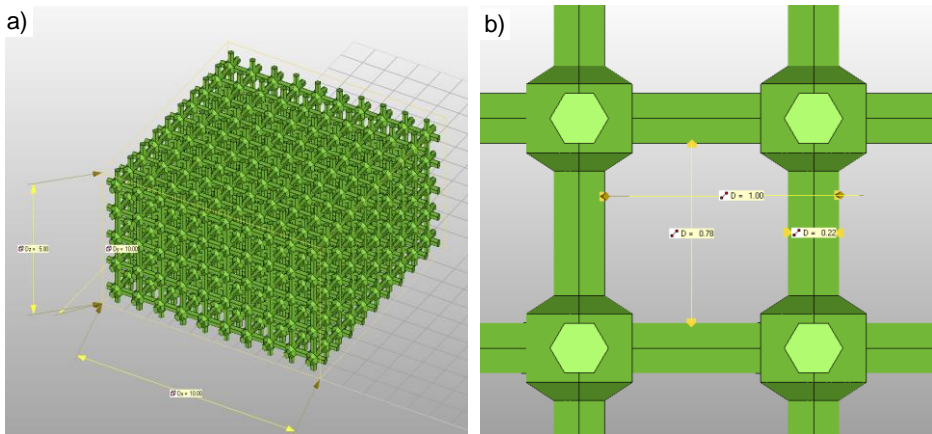
Przy projektowaniu mikroporowatych szkieletów tytanowych wykorzystano zbiór bazowych komórek jednostkowych (rys. 4.5). Przykładowe komórki jednostkowe przez powielenie zostały wykorzystane do zamodelowania mikroporowatych szkieletów o przestrzennej symetrycznej sieci, zbudowanej z węzłów oraz pojedynczych włókien sieci łączących poszczególne



Rysunek 4.5. Przykłady bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej;
a) hexagon cross b) diagonal cross c) spherical

węzły szkieletu. Na podstawie analizy geometrycznej budowy komórek bazowych do wytwarzania porowatych elementów tytanowych metodą selektywnego spiekania laserowego wybrano komórkę jednostkową "hexagon cross" (rys. 4.5a), której główną zaletą jest specjalne wzmocnienie na węźle łączącym poszczególne włókna szkieletu komórek jednostkowych.

Eksperymentalnie dobrano warunki wytwarzania w taki sposób, aby rozmiary porów w wytworzonym elemencie były zbliżone do rozmiarów porów założonych w modelu komputerowym i przy założeniu, że dokładność wytwarzania wynosi $\pm 100 \mu\text{m}$. W przypadku porowatych szkieletów tytanowych złożonych z komórek jednostkowych hexagon cross o założonym rozmiarze tej komórki $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ oraz wymiarach wytworzonego elementu $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ uzyskano pory o zmierzonym rozmiarze $780 \mu\text{m}$ w modelu komputerowym (rys. 4.6).

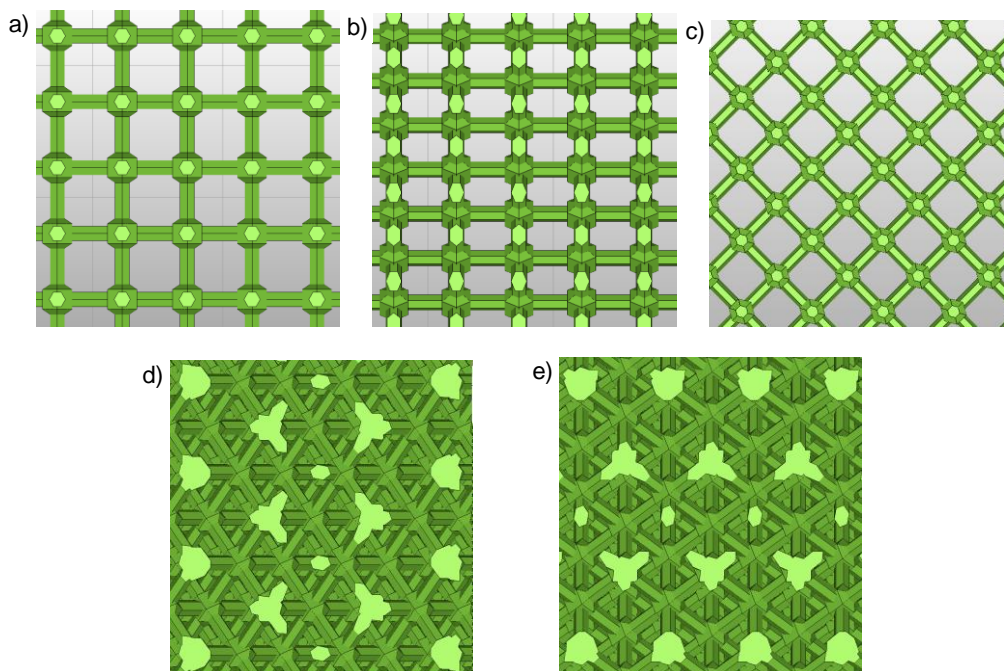


Rysunek 4.6. a) Model porowatego elementu o wielkości $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$, który wykorzystano przy doborze warunków wytwarzania porowatych elementów tytanowych, b) rozmiar porów w modelu komputerowym zbudowanym, z komórki jednostkowej hexagon cross o wymiarach $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$

W wyniku powielenia oraz dobrania odpowiednich wartości charakteryzujących sieć przestrzenną, takich jak wysokość, głębokość i szerokość, możliwe jest zdefiniowanie struktury mikroporowatych szkieletów o rozmiarze porów mieszczących się w przedziale $250\text{-}750 \mu\text{m}$. Na podstawie wykonanych symulacji i pomiarów opisanych powyżej, zaprojektowano mikro-szkielety tytanowe o trzech różnych wielkościach komórki jednostkowej i o odpowiednio zróżnicowanych rozmiarach porów:

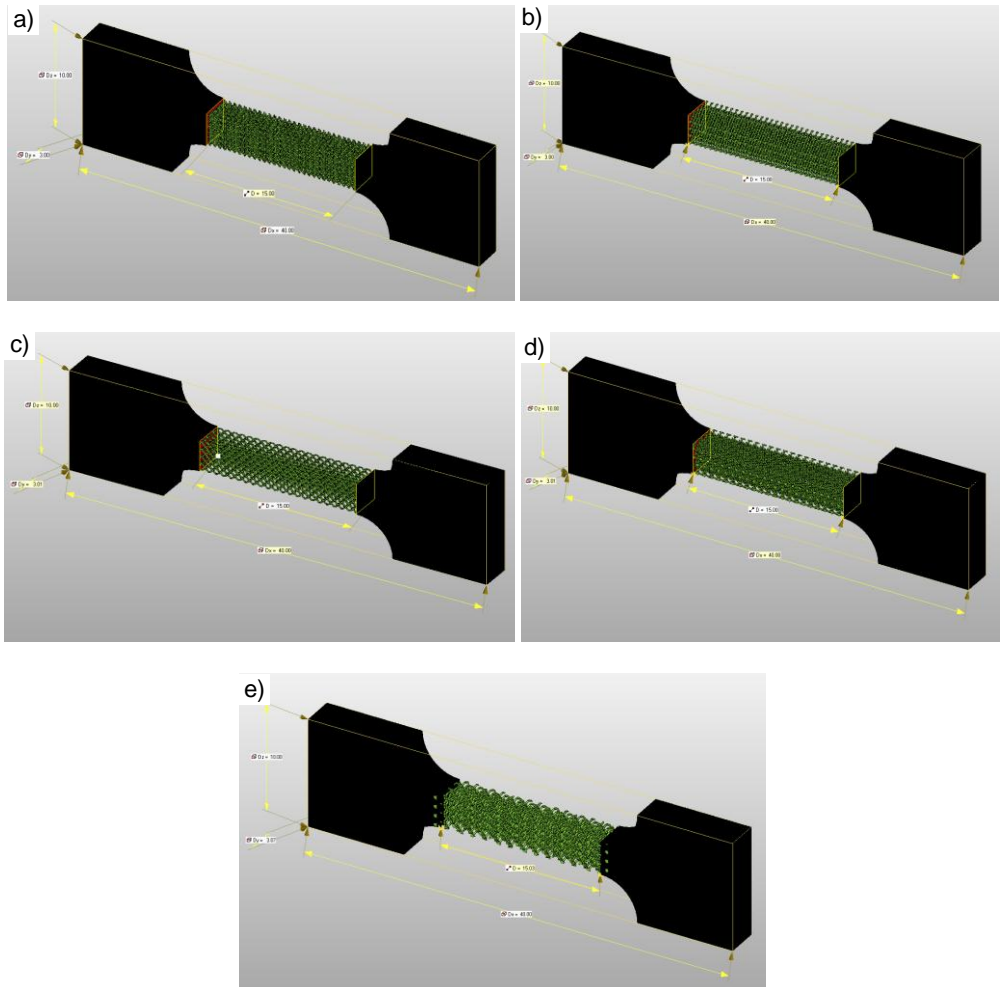
- próbki o średnim rozmiarze porów $\sim 450 \mu\text{m}$, wymiar komórki jednostkowej $700 \mu\text{m}$,

- próbki o średnim rozmiarze porów $\sim 350 \mu\text{m}$, wymiar komórki jednostkowej $600 \mu\text{m}$,
 - próbki o średnim rozmiarze porów $\sim 250 \mu\text{m}$, wymiar komórki jednostkowej $500 \mu\text{m}$.
- Mikroszkielety tytanowe o różnym rozmiarze porów również wykonano przy różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych (rys. 4.7):
- komórki jednostkowe ułożone pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych,
 - komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych,
 - komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi y układu współrzędnych,
 - komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi x oraz 45° względem osi y układu współrzędnych,
 - komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi y oraz 45° względem osi x układu współrzędnych.

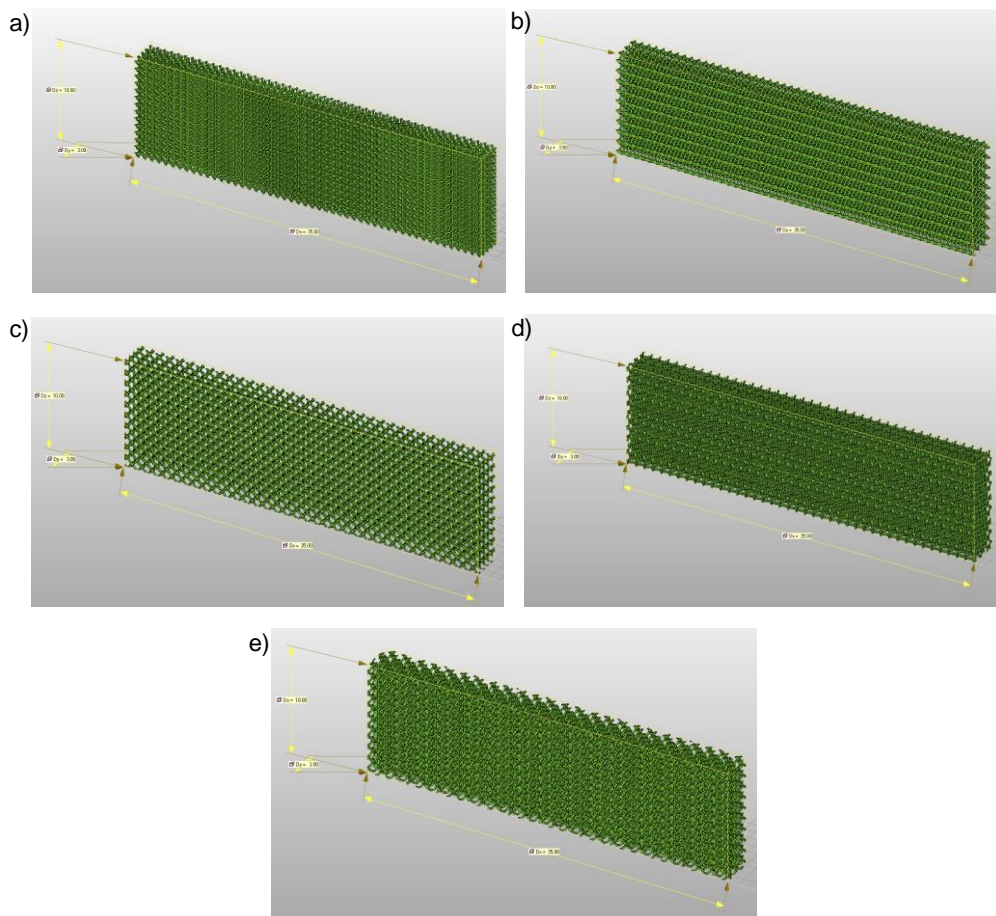


Rysunek 4.7. Obraz struktury modeli komputerowych przedstawiający ułożenie komórek jednostkowych w przestrzeni układu współrzędnych: a) komórki jednostkowe ułożone pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych, b) komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych, c) komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi y układu współrzędnych, d) komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi x oraz 45° względem osi y układu współrzędnych, e) komórki jednostkowe ułożone pod kątem 45° względem osi y oraz 45° względem osi x układu współrzędnych

Przy ustalonych warunkach wytwarzania oraz ustalonych cechach geometrycznych wraz z założoną różną przestrzenną orientacją komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, zaprojektowano próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i ściskanie, o cechach geometrycznych przedstawionych na rysunkach 4.8-4.10.

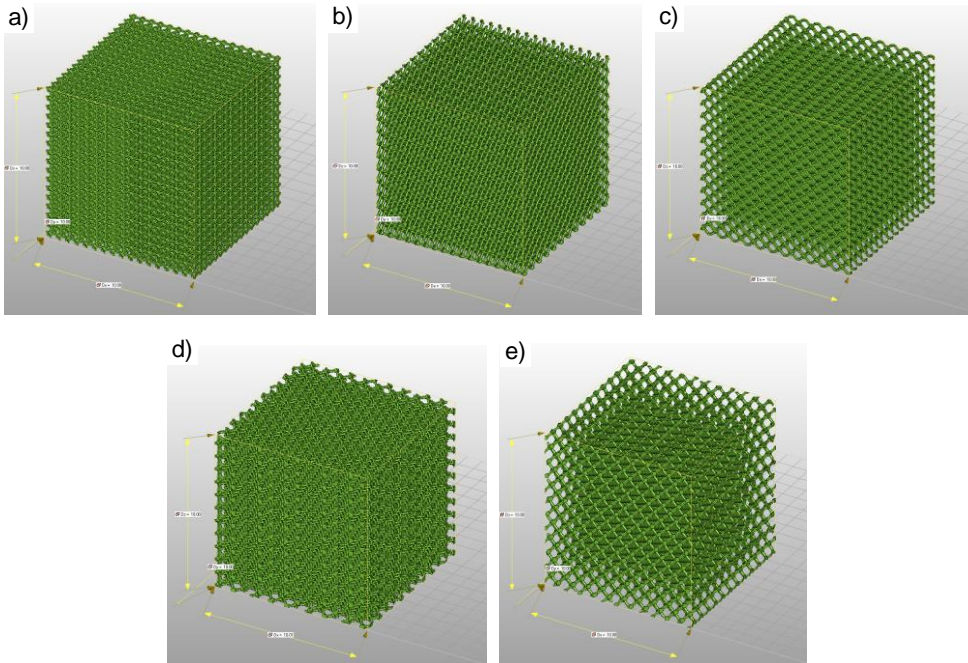


Rysunek 4.8. Model komputerowy próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie o wymiarach 40x10x3 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych: a) pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych, b) pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych, c) pod kątem 45° względem osi y układu współrzędnych, d) pod kątem 45° względem osi x oraz osi y układu współrzędnych, e) pod kątem 45° względem osi y oraz osi x układu współrzędnych pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych

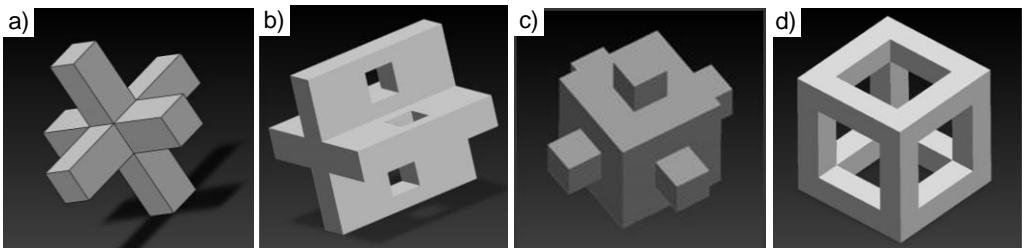


Rysunek 4.9. Model komputerowy próbki do badań wytrzymałości na zginanie metodą trójpunktowego zginania o wymiarach 35x10x3 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych: a) pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych, b) pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych, c) pod kątem 45° względem osi y układu współrzędnych, d) pod kątem 45° względem osi x oraz osi y układu współrzędnych, e) pod kątem 45° względem osi y oraz osi x układu współrzędnych

Zaprojektowano również spersonalizowane skafoldy podniebienia dla grupy pacjentów, którym naturalne tkanki zostały usunięte z powodu przebytych chorób, głównie onkologicznych. W tym przypadku do zaprojektowania wirtualnego modelu wykorzystano inny zestaw bazowych komórek jednostkowych, przedstawionych na rysunku 4.11, indywidualnie zaprojektowanych przy wykorzystaniu oprogramowania AutoFAB systemu MTT 250H firmy MTT Technology GmbH.

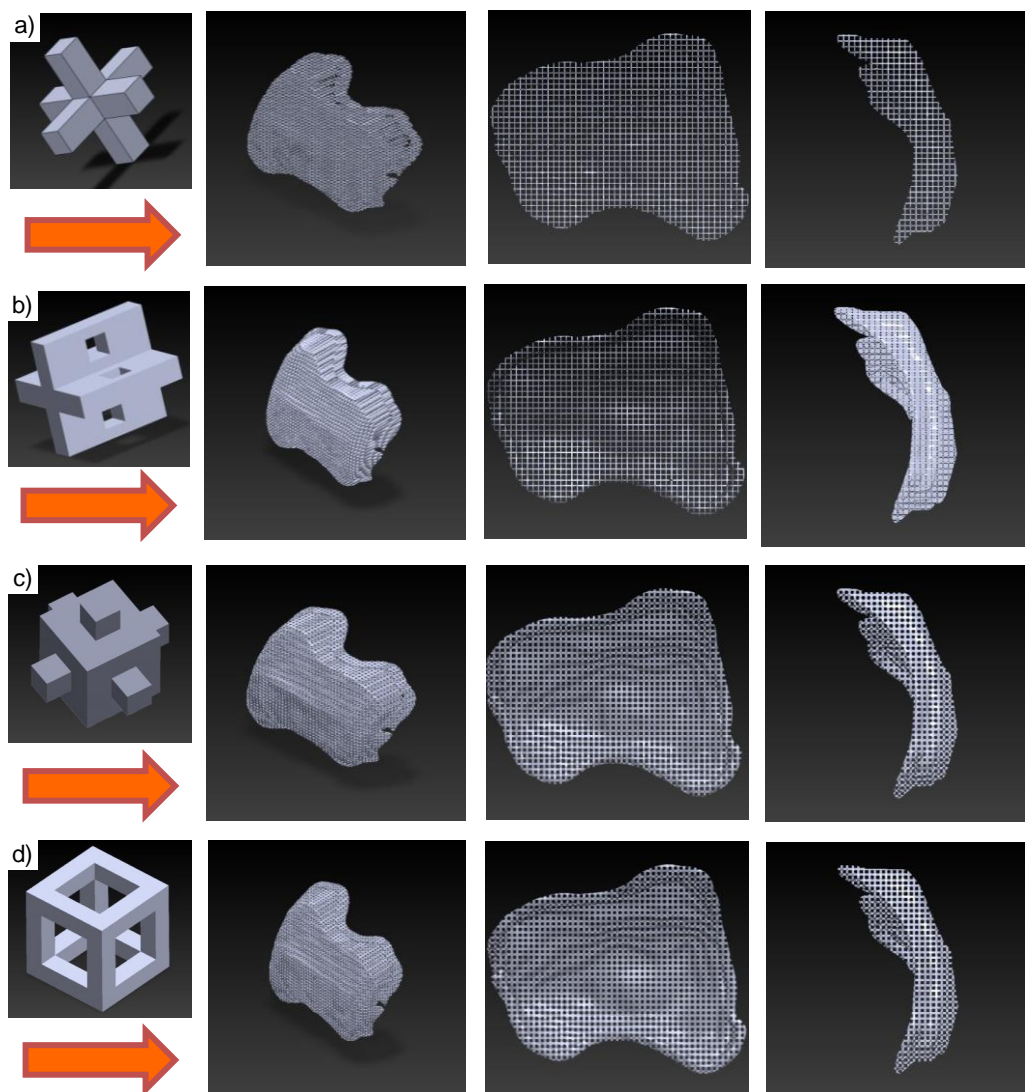


Rysunek 4.10. Model komputerowy próbki do badań wytrzymałości na ściskanie o wymiarach 10x10x10 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych: a) pod kątem 0° względem początku układu współrzędnych, b) pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych, c) pod kątem 45° względem osi y układu współrzędnych, d) pod kątem 45° względem osi x oraz osi y układu współrzędnych, e) pod kątem 45° względem osi y oraz osi x układu współrzędnych



Rysunek 4.11. Przykłady bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej: a) spatial cross, b) cross with openings, c) cube with tongues, d) cube skeleton [49]

Na rysunku 4.12 przedstawiono kolejne etapy przygotowania modeli do wytworzenia skafoldu podniebienia z wykorzystaniem bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej. Przykład dotyczy jednego z pacjentów, któremu usunięto naturalne komórki w związku z leczeniem onkologicznym.



Rysunek 4.12. Przykłady wirtualnych modeli szkieletów podniebienia i ich konwersji do modeli porowatych przy wykorzystaniu bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej: a) spatial cross, b) cross with openings, c) cube with tongues, d) cube skeleton [49]

Praktyczną miarą skuteczności wytwarzania mikroporowatych materiałów szkieletowych jest porowatość czyli objętość pustych przestrzeni wewnątrz materiału określana jako stosunek sumarycznej objętości pustych przestrzeni do objętości całego materiału. Porowatość może być:

- bezwzględna czyli całkowita, gdy dotyczy zarówno porów zamkniętych jak i otwartych,
- względna, gdy obejmuje wyłącznie pory otwarte, do których może wniknąć płyn.

Porowatość bezwzględną wyznaczono na podstawie stosunku objętości porów V_p w danym elemencie porowatym do całkowitej objętości V elementu i obliczono na podstawie wzoru:

$$p = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_{m.pr.por.}}{V} \cdot 100\% \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \cdot \% = \% \right] \quad (4.1)$$

gdzie:

p – porowatość w %,

V_p – objętość porów, cm^3 ,

$V_{m.pr.por.}$ – objętość materiału w próbce porowatej, cm^3 ,

V – całkowita objętość materiału, cm^3 .

Objętość materiału w próbce porowatej $V_{m.pr.por.}$ obliczono na podstawie stosunku masy próbki porowatej do gęstości materiału litego według wzoru:

$$V_{m.pr.por.} = \frac{m_{pr.p.}}{d_l} \frac{\text{g}}{\text{g/cm}^3} = \text{cm}^3 \quad (4.2)$$

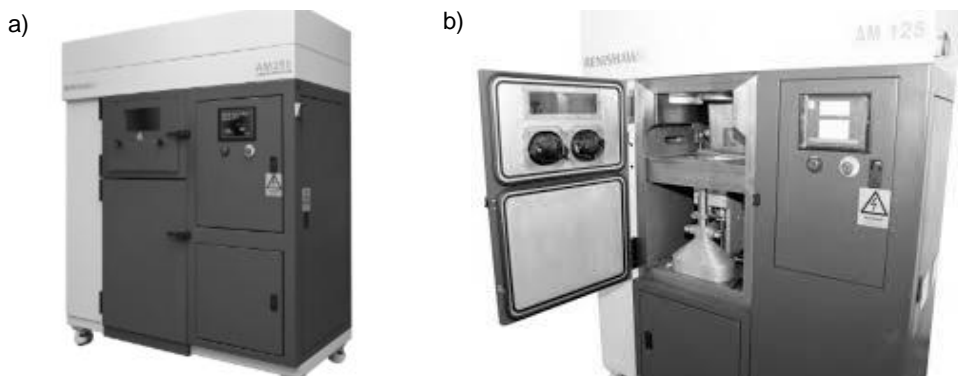
gdzie:

$m_{pr.por.}$ – masa próbki porowatej,

d_l – gęstość materiału litego.

4.2. Opracowanie technologii wytwarzania metodą selektywnego spiekania laserowego oraz obróbki chemicznej nowo opracowanych mikroszkieletów z tytanu

Atrakcyjność technologii laserowego selektywnego spiekania i stapiania SLS/SLM polega głównie na możliwościach jakie daje trójwymiarowe projektowanie i na związanej z tym całkowitej kontroli wytwarzanych materiałów, zarówno pod względem struktury, rozmiarów i kształtu porów oraz powtarzalności cech geometrycznych. Bezodpadowość oraz sprowadzenie całej technologii wytwarzania przyrostowego do dwóch głównych etapów projektowania i wytwarzania również znacznie poprawia potencjał tych technologii w aspekcie wytwarzania materiałów porowatych. Mikroszkielety zaprezentowane w niniejszym rozdziale, a dedykowane do zastosowań medycznych i stomatologicznych wykonano z czystego tytanu. Tytan został wybrany ze względu na swoje atrakcyjne własności, do których zalicza się: antykorozyjność, biokompatybilność, dobry stosunek wytrzymałości do masy oraz ze względu na szerokie możliwości zastosowania tego materiału nie tylko w medycynie i stomatologii, ale także w różnych gałęziach przemysłu, w tym kosmicznym, lotniczym i samochodowym. Rzeczywiste motywacje tych działań dotyczyły opracowania materiałów kompozytowych biologiczno-inżynierskich oraz implanto-skafoldów przewidzianych do aplikacji w medycynie regeneracyjnej i implantologii stomatologicznej. Do wytwarzania mikroszkieletów porowatych metodą SLS/SLM wykorzystano system AM 125 firmy RENISHAW z oprogramowaniem komputerowym AutoFAB (rys. 4.13).



Rysunek 4.13. Urządzenie do selektywnego spiekania laserowego proszków metali AM 125 firmy Renishaw; a) widok ogólny, b) widok komory roboczej

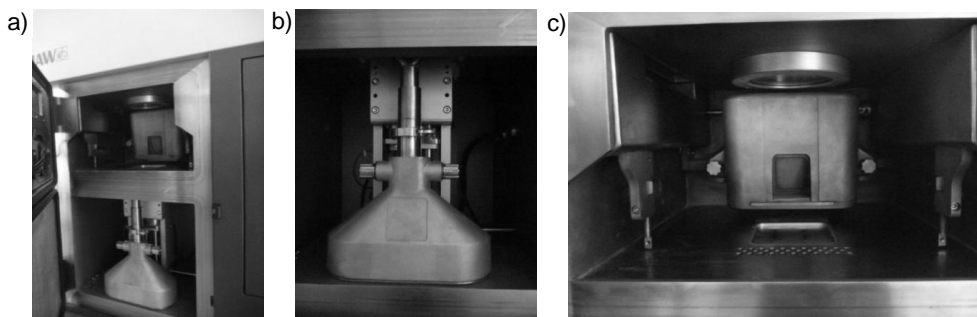
W urządzeniu AM 125 zastosowano włóknowy laser YFL o materiale czynnym iterbem domieszkowanym i maksymalnej mocy 200 W. W tablicy 4.4 przedstawiono charakterystykę pracy urządzenia AM 125.

Tablica 4.4. Charakterystyka pracy urządzenia AM 125

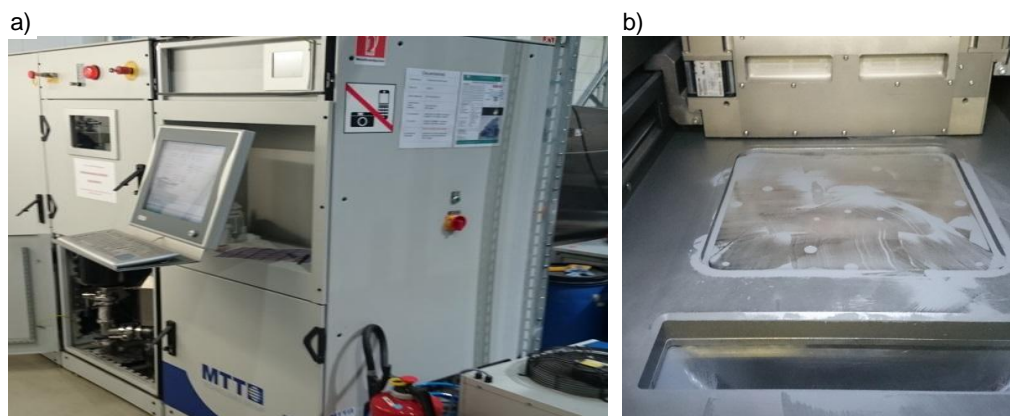
Charakterystyka pracy AM 125	Zakres pracy urządzenia
przeźroczliwość robocza	125x125x125 mm
moc lasera	200 W z możliwością regulacji mocy 10-100%
długość fali	1070 nm (± 10 nm)
częstotliwość modulacji	60 Hz
średnica plamki lasera	35-200 μ m
środowisko pracy	atmosfera gazu ochronnego: argon
regulacja grubości warstwy proszku	20-50 μ m
możliwość podgrzania stołu roboczego	do 200°C
regulacja poziomu tlenu	od 10 ppm
szybkość skanowania	do 2000 mm/s
odległość pomiędzy ścieżkami przetopień	do 200 μ m
czas ekspozycji proszku na działanie lasera	do 400 μ s
szybkość wytwarzania	zależna od rodzaju proszku od 2-10 cm ³
charakterystyka proszku	do 45 μ m, proszki sferyczne i zatomizowane

System AM 125 wyposażony jest w komorę próżniową z unikatowym systemem opróżniania, poprzez odpompowywanie wszelkich gazów z komory roboczej i następne wprowadzanie gazu obojętnego, np. argonu lub azotu. Dzięki takiej sekwencji działań uzyskiwane jest środowisko robocze, w praktyce wolne od tlenu, umożliwiające spiekanie tak reaktywnych materiałów jak tytan i jego stopy. Poziom zużytego gazu obojętnego jest zminimalizowany dzięki wykorzystaniu w pełni uszczelnionej, spawanej komory roboczej. Urządzenie AM 125 posiada pojemnik na proszek z automatycznymi zaworami dostarczającymi dodatkową porcję proszku podczas całego procesu, a jego nadmiar po rozprowadzeniu kolejnej warstwy w komorze roboczej odprowadzany jest do specjalnego pojemnika (rys. 4.14), który w łatwy i szybki sposób może być zdemonstrowany i umieszczony na stacji odsiewania lub selekcji proszku, dzięki czemu istnieje możliwość ponownego wykorzystania proszku w kolejnym procesie.

Czas potrzebny na wykonanie zaprojektowanego modelu zależy od wielkości, złożoności jego struktury, a także liczby elementów, które wykonywane są podczas tego samego procesu. Dokładność wytwarzania zaprojektowanych elementów zależy od zastosowanej mocy lasera: dla małej mocy wynosi $\pm 20 \mu\text{m}$ w płaszczyźnie XY, a dla dużej mocy $\pm 100 \mu\text{m}$ w płaszczyźnie XY przy grubości warstwy wynoszącej od 20 do 50 μm .



Rysunek 4.14. Fragmenty urządzenia do selektywnego spiekania laserowego proszków metali AM 125 firmy Renishaw; a) komora robocza, b) pojemnik na odzyskany proszek, c) podajnik proszku



Rysunek 4.15. Fragmenty urządzenia do selektywnego spiekania laserowego proszków metali MTT250H firmy Renishaw; a) komora robocza, b) pojemnik na odzyskany proszek, c) - podajnik proszku

Do wytwarzania mikroskieletów oraz skafoldów porowatych metodą SLS/SLM wykorzystano również system MTT 250H firmy MTT Technology GmbH z oprogramowaniem komputerowym AutoFAB. Charakterystykę pracy tego urządzenia przedstawiono w tabelicy 4.5, natomiast ogólny widok urządzenia przedstawia rysunek 4.15.

Tablica 4.5. Charakterystyka pracy urządzenia MTT 250H

Charakterystyka pracy MTT 250H	Zakres pracy urządzenia
Przestrzeń robocza	250x205x350 mm
Moc lasera Nd:YAG	400 W z możliwością regulacji mocy
Długość fali	1070 nm (± 10 nm)
Operacyjna ogniskowa wiązki	70-300 μm
Środowisko pracy	atmosfera gazu ochronnego: argon
Regulacja grubości warstwy proszku	10-65 μm
Porowatość/grubość	0,03-99,97%
Dokładność wytwarzania	do 50 μm (x,y,z)
Szybkość wytwarzania	zależna od rodzaju proszku od 5-20 cm^3/h
Charakterystyka proszku	10-65 μm , proszki sferyczne i zatomizowane
Chropowatość	R_z : poziomo ~ 56 μm ; pionowo ~ 72 μm

Technologia selektywnego spiekania laserowego, w istocie należy do nowoczesnych technologii metalurgii proszków, gdzie proces konstituowania elementu rozpoczyna się od rozprowadzenia warstwy proszku na stole o regulowanym położeniu względem osi z. Warstwa ta spełnia rolę podłoża dla powstającego przedmiotu. Wiązka laserowa prowadzona jest po powierzchni proszku zgodnie z wprowadzonymi wcześniej i odpowiednio skonfigurowanymi informacjami dotyczącymi kolejnych warstw poprzecznego przekroju przestrzennego obrazu przedmiotu. Następnie stół z proszkiem obniża się o zadaną przez użytkownika wysokość, odpowiadającą grubości warstwy, rozprowadzana jest kolejna cienka warstwa proszku, gdzie ma miejsce ponowne spiekanie/stapianie ziarn, które następuje przez powierzchniowe nadtopienie ziarn nowego proszku metalowego z już istniejącym fragmentem konstituowanego elementu. Kolejne warstwy przekroju poprzecznego spiekają/stapiają się ze sobą. Cykl powtarzany jest, aż do momentu zakończenia konstituowania założonego elementu, po czym następuje obniżenie temperatury, a wytworzony element usuwany jest ze złoza proszku i poddawany jest obróbce wykończającej w zależności od zastosowania, np. piaskowaniu lub szlifowaniu. Element taki posiada niejednorodną strukturę wewnętrzną co daje możliwość dalszej obróbki i możliwość łączenia jej z innymi materiałami, np. ceramicznymi lub metalowymi, np. przez infiltrację.

Do selektywnego spiekania laserowego w celu wytwarzania porowatych szkieletów zastosowano proszek tytanowy Grade 2 o wielkości ziarna do 45 μm o kształcie sferycznym, opisany poprzednio. Zastosowany proszek ma obniżone stężenie tlenu do 0,14%. Podczas spiekania stężenie tlenu w komorze roboczej jest odpowiednio obniżane poniżej 100 ppm.

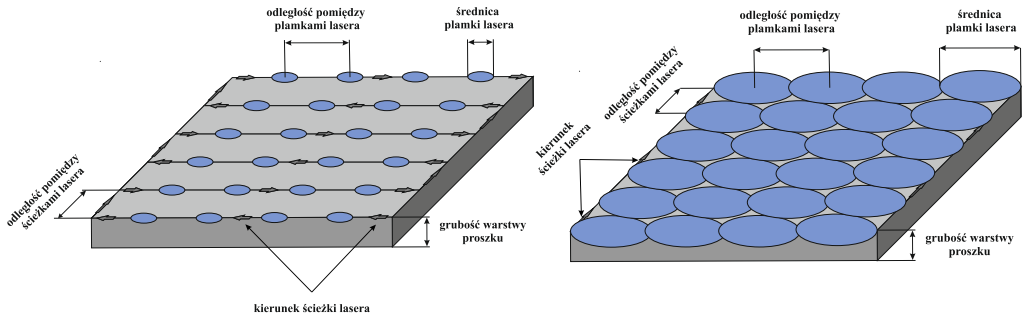
Selektywne spiekanie laserowe jest termofizycznym złożonym procesem, którego przebieg jest uzależniony od rodzaju materiału, charakterystyki pracy lasera i środowiska, a jakość wytworzonych elementów zależy od mocy lasera, średnicy plamki lasera, odległości pomiędzy plamkami lasera, odległości pomiędzy kolejnymi ścieżkami lasera, a także grubości warstwy proszku. Zestaw wielkości charakteryzujących technologie selektywnego spiekania laserowego przedstawiono w tabelicy 4.6.

Tablica 4.6. Warunki procesu technologii kształtowania SLS, podzielone na cztery kategorie

Material	Laser	Skanowanie	Środowisko
skład	tryb	szybkość skanowania	ogrzewanie wstępne
gęstość proszku	długość fali	obszar kreskowania	
morfologia	moc	grubość warstwy	ciśnienie
średnica ziarn	częstotliwość	strategia skanowania	rodzaj gazu
rozmieszczenie	czas impulsu	strefa skanowania	
własności termiczne	offset	odległość pomiędzy impulsami	stężenie tlenu
własności przepływu	apertura plamki	współczynnik skalowania	

Dobór warunków wytwarzania mikroporowatych szkieletów tytanowych, dotyczący m.in. ustalenia właściwych wartości wielkości takich jak moc lasera i średnica plamki lasera wykonano przy mocy lasera 75-200 W ze stopniowaniem co 25 W oraz 65 i 60 W oraz przy różnych wartościach średnicy plamki lasera 30-150 μm , ze stopniowaniem co 40 μm oraz 170 i 200 μm , wykonując mikroszkielety porowatego tytanu wytworzone z komórek jednostkowych o wymiarach 0,9x0,9x0,9, 0,8x0,8x0,8, 0,7x0,7x0,7, 0,6x0,6x0,6 oraz 0,5x0,5x0,5 mm. Zapewniono w ten sposób pory o rozmiarze ~ 250 , ~ 350 i ~ 450 μm w mikroszkieletach wytworzonych przy ustalonych wartościach mocy lasera i średnicy plamki lasera, a także stosując odległość pomiędzy plamkami lasera i odległość pomiędzy ścieżkami przetopień lasera

większą od średnicy plamki lasera, określanej ścieżką lasera I, oraz stosując odległość pomiędzy plamkami lasera i odległość pomiędzy ścieżkami przetopień lasera równą lub mniejszą od średnicy plamki lasera, określanej jako ścieżka lasera II (rys. 4.16).



Rysunek 4.16. Charakterystyka pracy wiązki lasera ze średnicą plamki: a) mniejszą od odległości pomiędzy plamkami lasera, b) większą od odległości pomiędzy plamkami lasera

4.3. Wyniki badań metalograficznych dla oceny wpływu warunków wytwarzania metodą selektywnego spiekania laserowego na strukturę szkieletowych materiałów mikroporowatych do zastosowań medycznych i stomatologicznych

Szkieletowe materiały mikroporowate wytworzone metodą selektywnego spiekania laserowego wykazują porowatość uzależnioną od warunków wytwarzania, w tym głównie od mocy lasera i średnicy plamki lasera oraz od odległości pomiędzy plamkami lasera i odległości pomiędzy ścieżkami przetopień lasera. Przy zastosowaniu mocy lasera 110 W możliwe jest uzyskanie tytanu litego o gęstości $4,51 \text{ g/cm}^3$ odpowiadającej gęstości litego tytanu podawanej w literaturze. W celu obliczenia całkowitej porowatości mikroszkieletów tytanowych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego należy ją odnieść do podanej gęstości materiału litego.

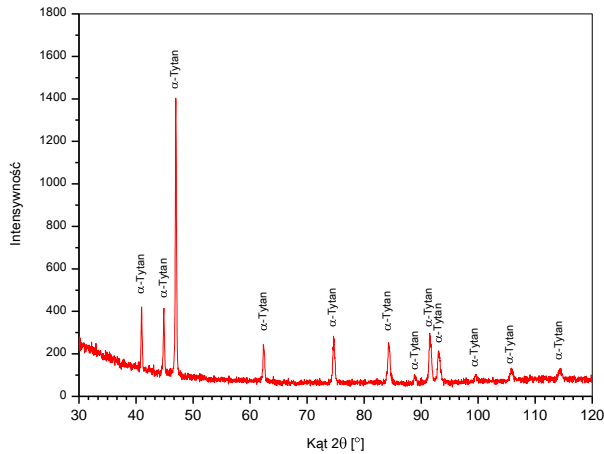
Porowatość szkieletów tytanowych obliczono na podstawie znajomości masy próbki litej i masy próbek porowatych, uśrednionych każdorazowo dla pięciu próbek wytworzonych w tych samych warunkach i o tych samych wymiarach. Wyniki obliczeń porowatości dla poszczególnych szkieletów porowatych podano w tablicy 4.7.

Tablica 4.7. Zestawienie wyników obliczeń porowatości szkieletowych materiałów mikroporowatych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego

Wymiar porów, μm	Ułożenie komórek	$m_{pr.por.}$, g	V, cm^3	d_l , g/cm^3	p, %	$V_{m.pr.por.}$, cm^3
~250	0°	1,58	1,05	4,51	0,35	66,63
	45°x	1,55	1,05	4,51	0,34	67,27
	45°y	1,55	1,05	4,51	0,34	67,27
	45°xy	1,54	1,05	4,51	0,34	67,48
	45°yx	1,86	1,05	4,51	0,41	60,72
~350	0°	1,21	1,05	4,51	0,27	74,45
	45°x	1,19	1,05	4,51	0,26	74,87
	45°y	1,17	1,05	4,51	0,26	75,29
	45°xy	1,16	1,05	4,51	0,26	75,50
	45°yx	1,43	1,05	4,51	0,32	69,80
~450	0°	0,95	1,05	4,51	79,94	0,21
	45°x	1,02	1,05	4,51	78,46	0,23
	45°y	0,98	1,05	4,51	79,31	0,22
	45°xy	1,00	1,05	4,51	78,88	0,22
	45°yx	1,15	1,05	4,51	75,72	0,25

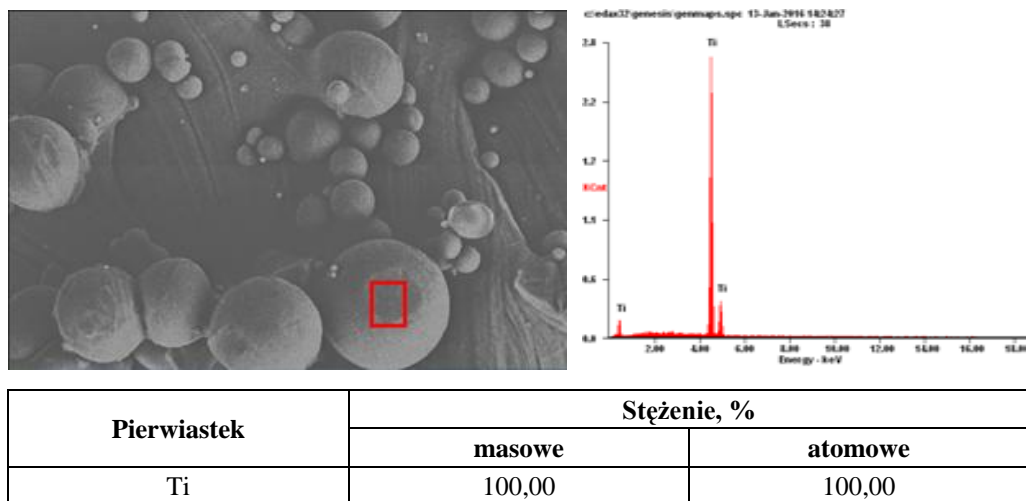
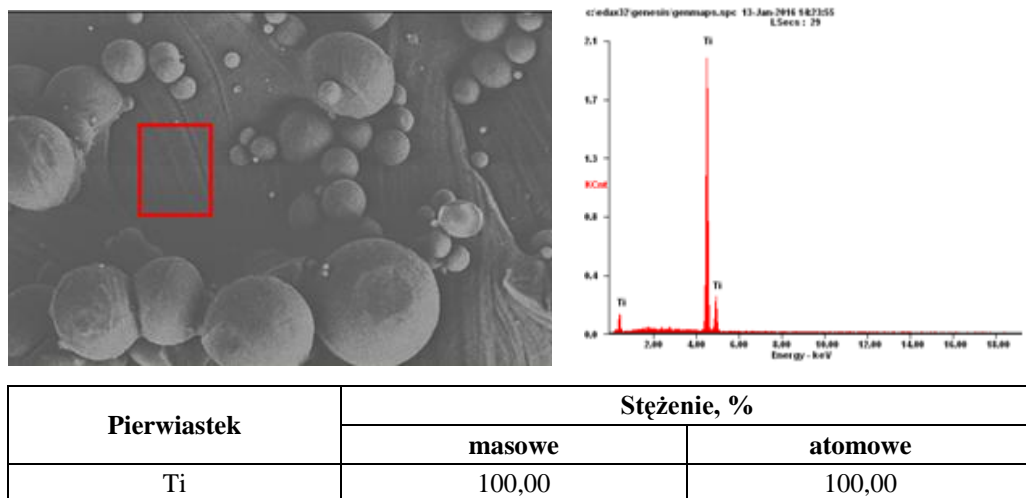
Najmniejsza porowatość 61-67% odpowiada elementom selektywnie spiekany laserowo o największej masie oraz o średnim rozmiarze porów $\sim 250 \mu\text{m}$, natomiast największa porowatość 75-80% odpowiada elementom o najmniejszej masie oraz o średnim rozmiarze porów $\sim 450 \mu\text{m}$. W przypadku średniego rozmiaru porów $\sim 350 \mu\text{m}$ uzyskano porowatość 70-75%. Średnie zmniejszenie rozmiarów porów o $100 \mu\text{m}$ powoduje zmniejszenie porowatości od 5-9%. Przestrzenna orientacja bazowych komórek jednostkowych względem układu współrzędnych dla ułożenia 0° , 45°_x , 45°_y oraz 45°_{xy} nieznacznie $\pm 1\%$ wpływa na różnice w porowatości i w masie wytworzonych elementów. Ułożenie przestrzenne komórek jednostkowych 45°_{yx} powoduje 6% różnicy w wielkości porowatości w porównaniu do innych wariantów orientacji przestrzennej przy zwiększeniu masy elementów nawet o 20%.

Szkieletowe materiały mikroporowate wytwarzane metodą selektywnego spiekania laserowego z proszku tytanu, złożone są wyłącznie z ziarn roztworu tytanu α (rys. 4.17). Podczas spiekania zachodzącego przy różnych wartościach mocy lasera w atmosferze gazu obojętnego oraz tlenu o stężeniu poniżej 100 ppm nie dochodzi zatem do żadnych niepożądanych reakcji.



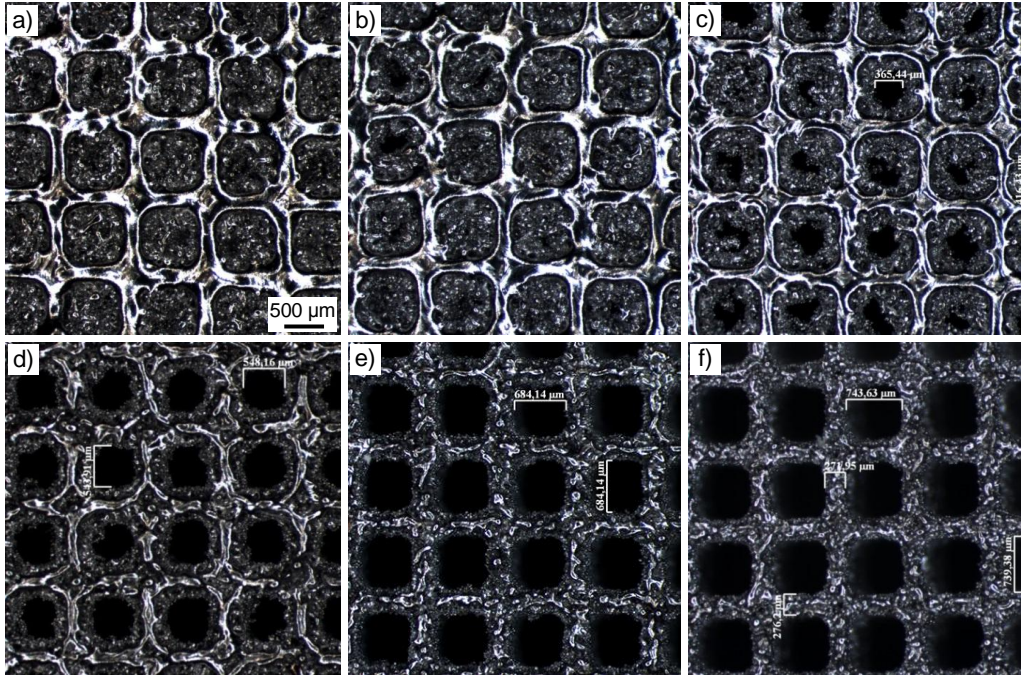
Rysunek 4.17. Dyfraktogram rentgenowski tytanu porowatego wytworzonego z mocą lasera 60 W

Analogiczne wyniki badań uzyskano wykonując analizę jakościową i ilościową EDS tytanu porowatego (rys. 4.18) gdzie w składzie badanych próbek dla zaznaczonych obszarów wykryto wyłącznie obecność tytanu.



Rysunek 4.18. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego tytanu porowatego wytwarzanego z mocą lasera 60 W; w tabelicach wyniki ilościowej analizy składu chemicznego tytanu porowatego z zaznaczonych obszarów

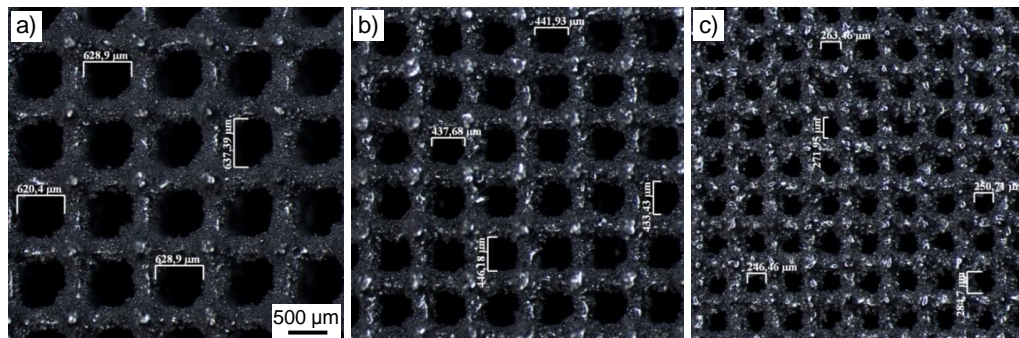
Bazę doświadczalną do porównań struktury szkieletowych materiałów mikroporowatych z czystego tytanu, ale także ze stopu TiAl6V4 wytwarzanych metodą selektywnego spiekania laserowego stanowią materiały wytworzone przy wykorzystaniu różnej mocy lasera 200, 175, 150, 125, 100, 75, 65, 60 W oraz przy zróżnicowanej średnicy plamki lasera 30, 70, 110, 150, 170 i 200 μm . Dobór tych podstawowych warunków wytwarzania ma zasadniczy wpływ na jakość powierzchni materiału mikroporowatego (rys. 4.19).



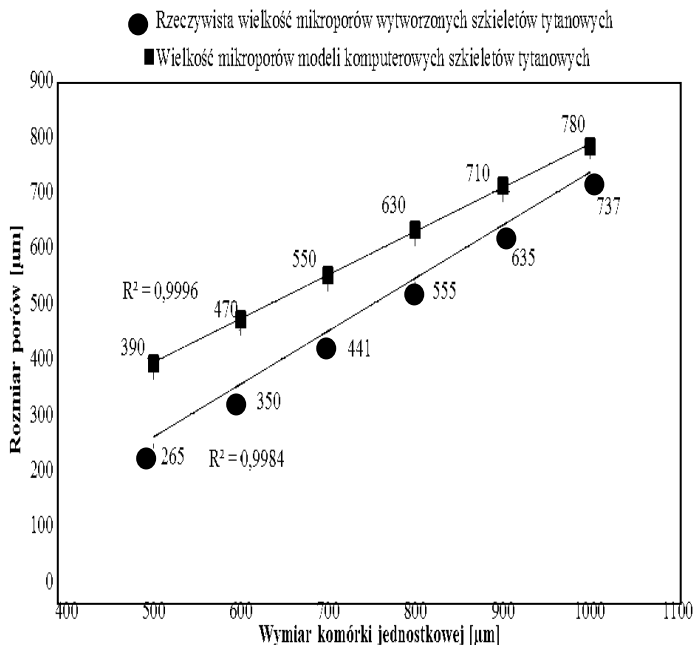
Rysunek 4.19. Obraz powierzchni mikroporowatych szkieletów tytanowych wytworzonych z wykorzystaniem mocy lasera a-c) 200 W oraz różnej średnicy plamki lasera: a) 30 μm , b) 70 μm , c) 150 μm ; d-f) plamki lasera o średnicy 150 μm i różnej mocy wiązki lasera: d) 150 W, e) 75 W, f) 60 W (mikroskop świetlny)

Do zasadniczych zagadnień technologicznych należy doświadczalne ustalenie korelacji między rozmiarami mikroporów obliczonych na podstawie programu komputerowego AutoFab oraz rzeczywistych rozmiarów tych porów, które są możliwe do zapewnienia w wyniku selektywnego spiekania laserowego wykonanego na podstawie tak zaprojektowanych modeli obliczeniowych (rys. 4.20 i 4.21).

Wykorzystując do projektowania wirtualnego modelu elementu przewidzianego do wytwarzania metodą selektywnego spiekania laserowego bazową komórkę jednostkową hexagon cross uznaną za najkorzystniejszą z rozważanych i zakładając kolejno jej rozmiary 1x1x1 mm, 0,9x0,9x0,9 mm, 0,8x0,8x0,8 mm, 0,7x0,7x0,7 mm, 0,6x0,6x0,6 mm oraz 0,5x0,5x0,5 mm dobrano warunki wytwarzania mikroporowatych szkieletów, w tym moc i średnicę plamki lasera (rys. 4.21). Dokładność wytwarzania elementów mikroporowatych zwiększa się wraz ze zwiększeniem rozmiarów bazowej komórki jednostkowej, co jest związane ze zwiększeniem średnicy plamki lasera. Przy wytwarzaniu elementów mikroporowatych



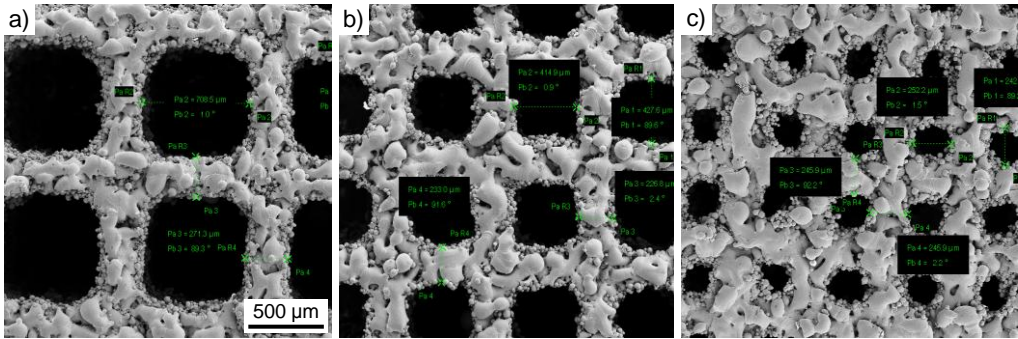
Rysunek 20. Obraz powierzchni mikroporowatych szkieletów tytanowych o różnym wymiarze porów wytworzonych z wykorzystaniem komórki jednostkowej o wymiarach: a) 900 μm (średni wymiar porów: 626,1x641,6 μm), b) 700 μm (średni wymiar porów: 439,1x439,1 μm), c) 500 μm (średni wymiar porów: 253,5x278,4 μm) (mikroskop świetlny)



Rysunek 4.21. Wykres zależności rozmiaru porów zaprojektowanych z wykorzystaniem oprogramowania AutoFab i mikroszkieletów tytanowych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego od wymiaru bazowej komórki jednostkowej

o modelach złożonych z bazowych komórek jednostkowych o rozmiarach 500-700 μm wyniki rzeczywisty rozmiar porów jest o ponad 100 μm mniejszy niż rozmiar zaprojektowany w programie komputerowym AutoFab, natomiast w przypadku mikroszkieletów o większych

rozmiarach bazowych komórek jednostkowych 800-1000 μm precyzja obliczeń jest większa, a doświadczalnie stwierdzone różnice w rozmiarach porów zawarte są w przedziale 40-75 μm . W przypadku komórek o jeszcze mniejszych rozmiarach, precyzja obliczeń jest jeszcze gorsza. Seria wykonanych badań doświadczalnych umożliwia wykorzystanie korekty ze względu na stwierdzone odstępstwa od danych pochodzących z obliczeń programowych (rys. 4.21). Rozmiary porów w rzeczywistości wytworzonych szkieletach mikroporowatych z tytanu, w dużej mierze zależą od grubości pojedynczych włókien siatki szkieletów tytanowych (rys. 4.22).



Rysunek 4.22. Struktura powierzchni mikroporowatych szkieletów tytanowych wytworzonych przy wykorzystaniu komórki jednostkowej o wymiarach: a) 1 mm we wszystkich trzech płaszczyznach – komórka jednostkowa o wymiarach 1x1x1 mm, grubość ramion 284,1 μm i 271,3 μm , b) 0,7 mm we wszystkich trzech płaszczyznach – komórka jednostkowa o wymiarach 0,7x0,7x0,7 mm, grubość ramion 233,5 μm i 226,8 μm , c) 0,5 mm we wszystkich trzech płaszczyznach – komórka jednostkowa o wymiarach 0,5x0,5x0,5 mm grubość ramion 245,9 μm i 245,9 μm (SEM)

Różnica w grubości pojedynczych włókien siatki mikroszkieletów tytanowych wytwarzanych z komórek jednostkowych o różnych rozmiarach 0,5-1 mm jest niewielka i wynosi około 30 μm (rys. 4.22), co odpowiada średniej wielkości ziarna proszku stosowanego do spiekania. Ze zwiększeniem rozmiaru bazowej komórki jednostkowej w przedziale 0,5-1 mm zmienia się natomiast rozmiar wytwarzanych porów oraz ich liczba. Poprzez wykorzystanie komórki jednostkowej o większych rozmiarach uzyskuje się pory o większych rozmiarach i zmniejszającej się ich liczbie i odwrotnie. Ze zwiększeniem liczby porów o mniejszych rozmiarach jednostkowych zwiększa się masa wytworzonego szkieletu, co z kolei wpływa na własności wytrzymałościowe tytanowych mikroszkieletów, przedstawione w jednym z kolejnych podrozdziałów.

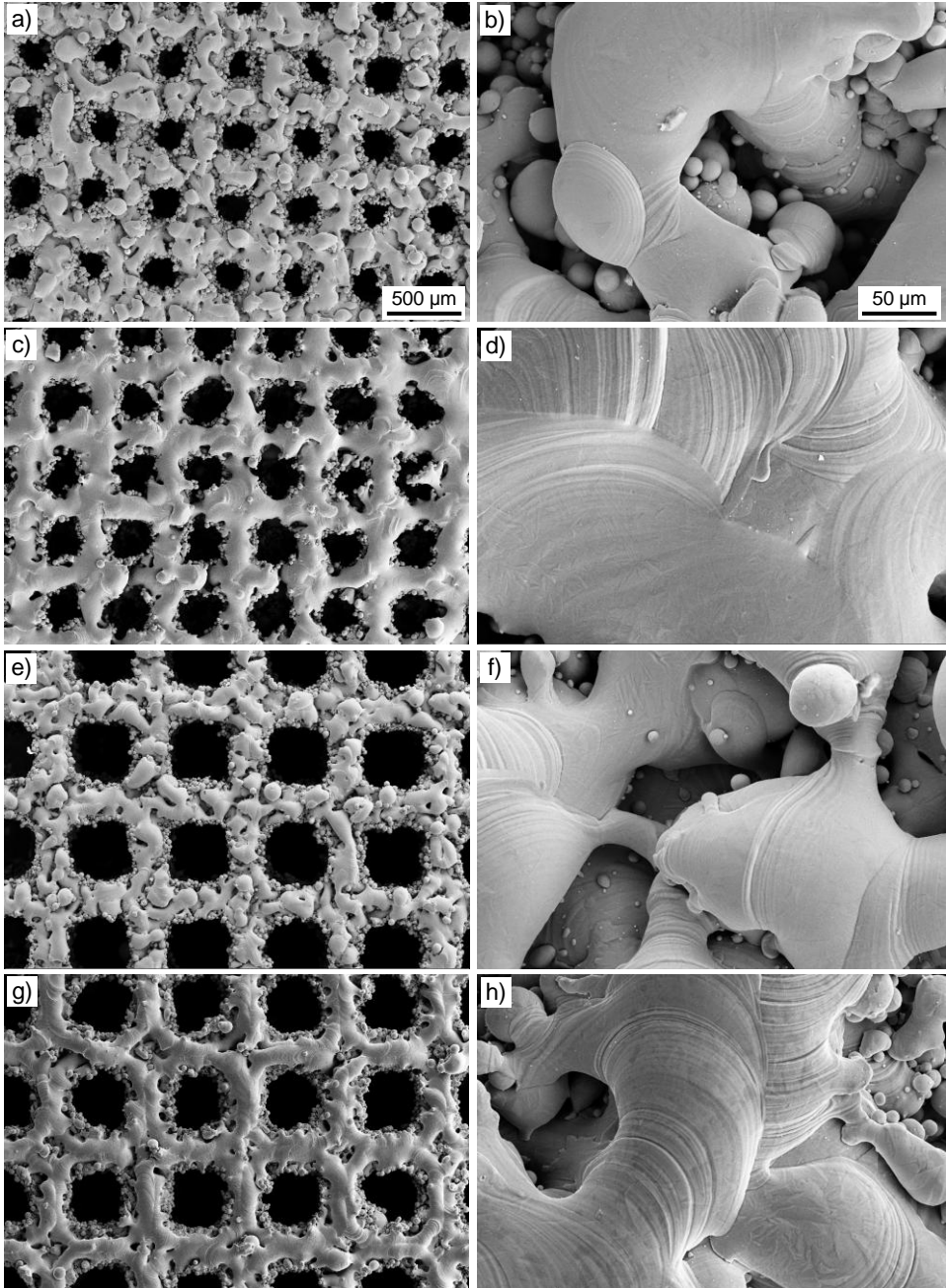
Wszystkie wymienione czynniki mają pośredni lub bezpośredni wpływ na dobór podstawowych warunków wytwarzania mikroporowatych szkieletów tytanowych, czyli mocy lasera i średnicy plamki lasera. Zbyt duża średnica plamki lasera 170 i 200 μm uniemożliwia wytworzenie jakiegokolwiek szkieletu, ze względu na grubość włókna, która w przypadku komórki elementarnej o rozmiarach 1x1x1 mm wynosi 220 μm . Z kolei ze względu na zbyt małą średnicę plamki lasera 30 i 70 μm , pory w wytworzonym szkielecie praktycznie nie występują, i pomimo tego, że wytworzony w takich warunkach materiał trudno uznać za lity, pory w nim są niemal niewidoczne.

Moc lasera 200 W umożliwia wytworzenie szkieletu mikroporowatego w przypadku średnicy plamki lasera 110 i 150 μm , a rozmiary porów wówczas wynoszą odpowiednio 301,70 i 416,43 μm (tabl. 4.8). Stwierdzono, że w trakcie selektywnego spiekania laserowego mikroszkieletów tytanu złożonych z komórek jednostkowych o wymiarach 1x1x1 mm właściwa średnica plamki lasera wynosi 150 μm . Z kolei przy tejże średnicy plamki lasera zmniejszanie mocy lasera w zakresie 200 do 60 W powoduje zwiększenie rozmiarów porów (tabl. 4.8), by przy mocy 60 W osiągnąć ~ 740 μm , czyli wartość najbardziej zbliżoną do wartości obliczeniowej, która wynosi ~ 780 μm .

Tablica 4.8. Rozmiary porów μm szkieletów tytanowych uzyskanych przy różnej średnicy plamki lasera i różnej mocy lasera

Moc lasera, W	Średnica plamki lasera, μm							
	30	70	110	150	170	200		
200	brak widocznych porów		301,70	416,43	–	–		
Średnica plamki lasera, μm	Moc lasera, W							
	60	65	75	100	125	150	175	200
150	743,63	692,63	667,14	650,16	616,15	548,13	433,43	416,43

Do ważnych czynników technologicznych należy stosunek średnicy plamki lasera do odległości pomiędzy poszczególnymi plamkami lasera, definiowany jako I lub II ścieżka lasera, oraz i odległość pomiędzy ścieżkami lasera (rys. 4.23). Niezależnie od rozmiarów porów ~ 450 , ~ 350 oraz ~ 250 μm , przy zastosowaniu I ścieżki lasera średnica jego plamki jest mniejsza od

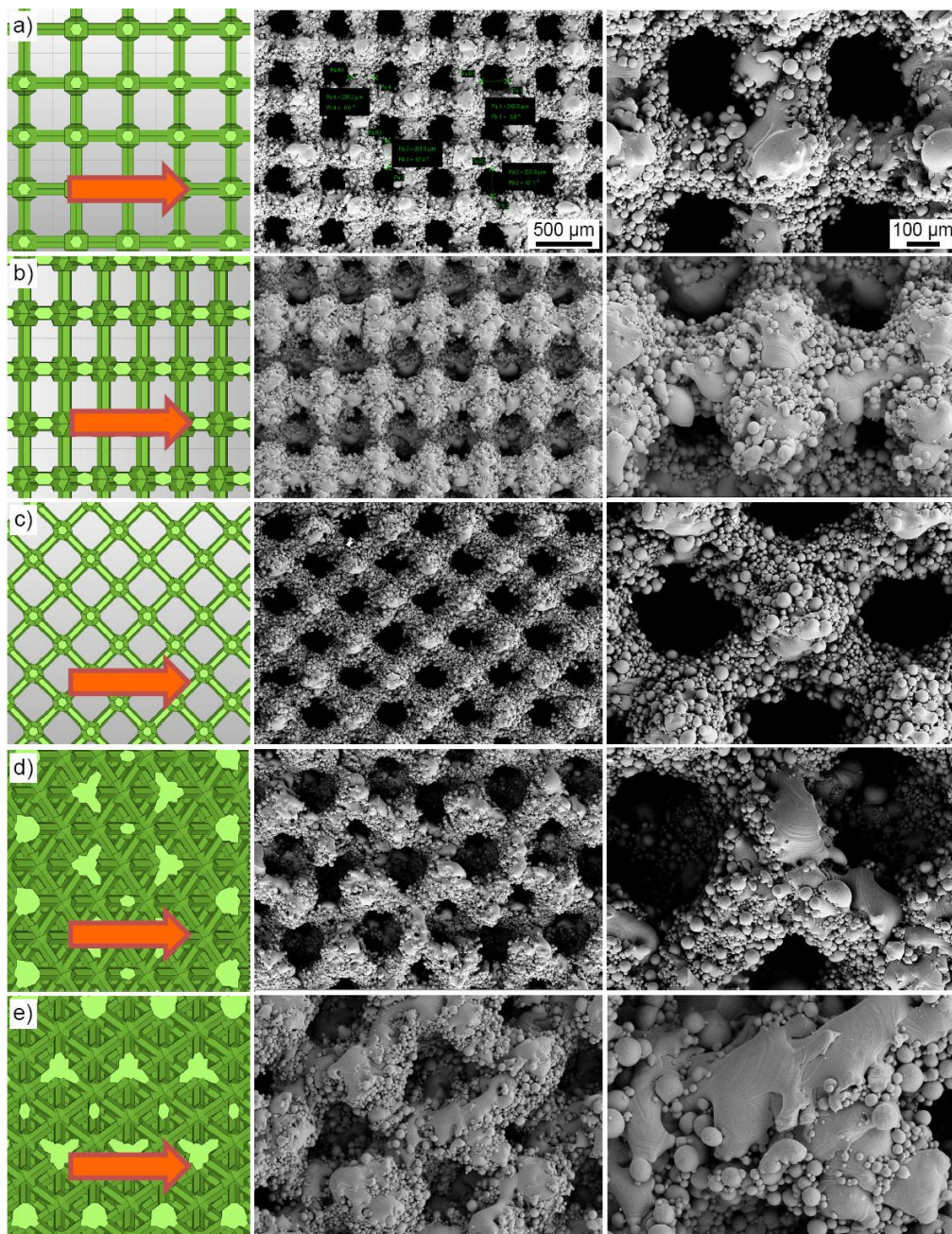


Rysunek 4.23. Struktura mikroporowatych szkieletów tytanowych o średniej wielkości porów: a-d) ~250 μm, e-h) 450 μm wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego przy użyciu ścieżki lasera: a,b,e,f) I, c,d,g,h) II; a,c,e,g) powiększenie 100x, b,d,f,h) powiększenie 1000x (SEM)

odległości pomiędzy plamkami lasera i odległości pomiędzy ścieżkami lasera (rys. 4.23a,b,e,f), natomiast w przypadku gdy średnica plamki lasera jest większa od odległości pomiędzy plamkami lasera i odległości pomiędzy jego ścieżkami lasera, określonymi jako II (rys. 4.23 c,d,g,h). W tym przypadku struktura mikroporowatego tytanu jest jednolita i spójna, z wyraźnie zaznaczoną drogą oddziaływania lasera na proszek i granicą pomiędzy ścieżkami lasera, sporadycznie występują przestrzenie puste, a liczba porów zamkniętych jest znacznie mniejsza niż przy ustawieniach I ścieżki lasera.

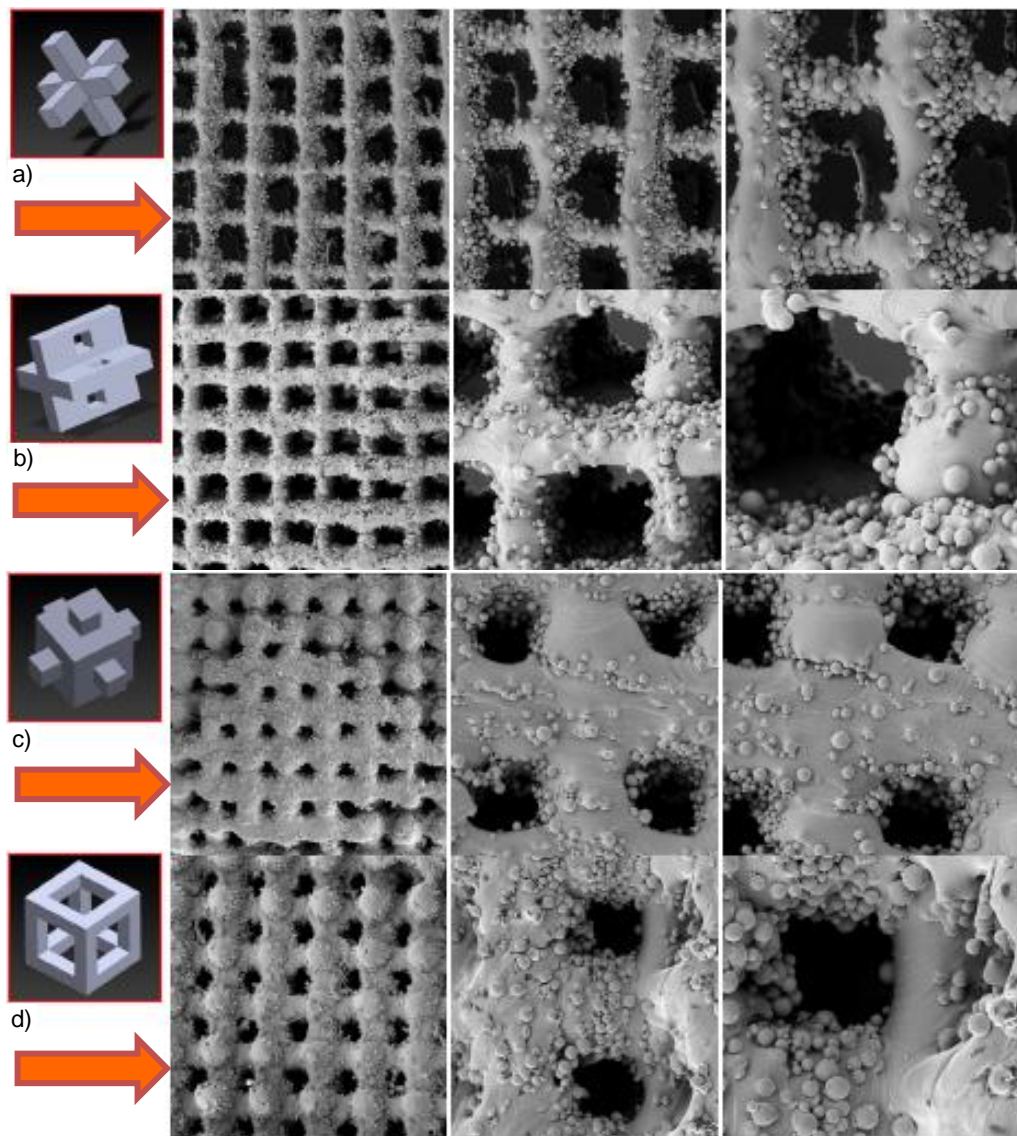
Zarówno porowatość, jak i inne cechy strukturalne mikroszkieletów tytanowych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego w dużej mierze zależą od przestrzennego ułożenia względem osi układu współrzędnych bazowej komórki jednostkowej, wytypowanej jako najkorzystniejsza (rys. 4.24). Istotne znaczenie przy opracowywaniu technologii wytwarzania mikroszkieletów tytanowych ma również sposób ułożenia wytwarzanej próbki względem płaszczyzny platformy roboczej w urządzeniu produkcyjnym. W przypadku wytwarzania elementów o kolejnych spiekanych warstwach proszku ułożonych równolegle względem platformy roboczej, gdy wiązka lasera działa prostopadłe do wytwarzanego elementu, w miejscach łączenia poszczególnych warstw proszku może dochodzić do braku połączenia pomiędzy ziarnami proszku kolejnej naniesionej z poprzednią warstwą spiekaną, co znacznie osłabia połączenia poszczególnych warstw w wytwarzanym elemencie porowatym. Znaczna poprawa sytuacji występuje przy wytwarzaniu elementu poprzez równoległe ułożenie poszczególnych warstw proszku względem platformy roboczej, przy ułożeniu wytwarzanego elementu pod kątem 45° względem platformy roboczej. Taki kąt usytuowania na platformie roboczej w komórce roboczej urządzenia produkcyjnego pozwala także na równomierne rozłożenie energii lasera oddziałującej na proszek oraz na zmniejszenie liczby podpór – głównie w środkowej części objętości wytwarzanego elementu, przytwierdzających go do powierzchni platformy. Ograniczenie liczby podpór ma duże znaczenie gdyż w procesie ich usuwania może nastąpić uszkodzenie porowatej struktury wytwarzanego elementu. Ten ważny aspekt technologiczny ma znaczenie ze względu na własności mechaniczne, co zaprezentowano w jednym z kolejnych podrozdziałów.

W przypadku mikroszkieletów porowatych ze stopu TiAl6V4 selektywnie spiekanych laserowo, również dokonano wyboru najbardziej właściwej bazowej komórki jednostkowej spośród wariantów oferowanych przez program AutoFab, stanowiący wyposażenie systemu MTT 250H firmy MTT Technology GmbH i okazała się nią komórka „spatial cross”.



Rysunek 4.24. Topografia powierzchni mikroporowatych szkieletów tytanowych o wymiarze porów $\sim 250 \mu\text{m}$ i ułożeniu komórki jednostkowej: a) 0° względem początku układu współrzędnych, b) 45° względem osi x, c) 45° względem osi y, d) 45° względem osi x i 45° względem osi y, e) 45° względem osi y i 45° względem osi x (SEM)

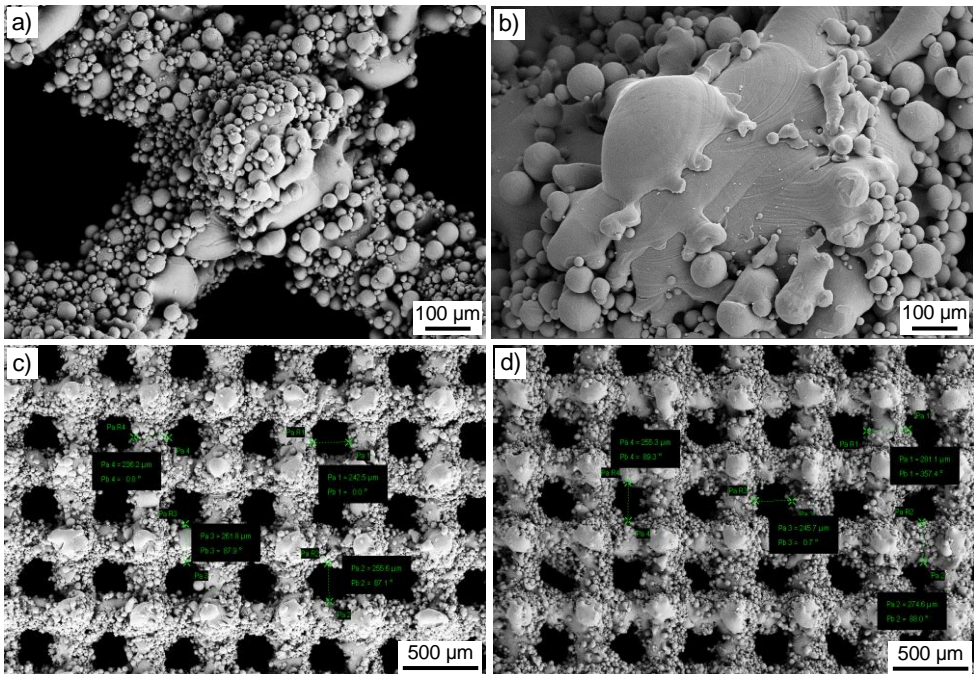
Na rysunku 4.25 porównano strukturę powierzchni mikroszkieletów wytworzonych na podstawie wirtualnych modeli zaprojektowanych przy wykorzystaniu bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej.



Rysunek 4.25. Przykłady struktury mikroszkieletów ze stopu TiAl6V4 selektywnie spiekanych laserowo na podstawie wirtualnych modeli zaprojektowanych przy wykorzystaniu bazowych komórek jednostkowych o różnej strukturze przestrzennej: a) spatial cross, b) cross with openings, c) cube with tongues, d) cube skeleton [49]

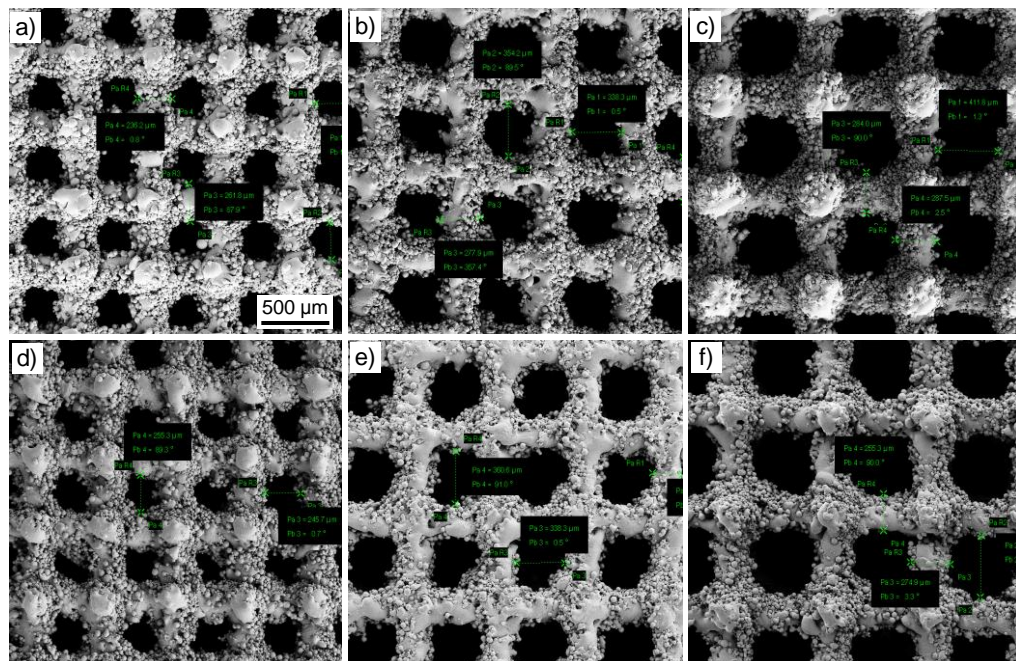
4.4. Wpływ warunków obróbki chemicznej jako fragmentu hybrydowej technologii wytwarzania na strukturę nowo opracowanych selektywnie spiekanych laserowo mikroszkieletów z tytanu

Na powierzchni porowatych mikroszkieletów tytanowych (rys. 4.26) oprócz tytanu spiekanego występują również ziarna proszku luźno związanego ze szkieletem, które nie zostały w pełni stopione z mikroszkieletem tytanowym, a także efekty lokalnych nadtopień, na co wskazuje topografia powierzchni porowatych szkieletów tytanowych przy różnym ułożeniu komórek jednostkowych. W celu usunięcia tych niekorzystnych efektów powierzchniowych, porowaty tytan po selektywnym spiekaniu laserowym poddano wstępnemu oczyszczaniu w roztworze izopropanolu przy zastosowaniu myjki ultradźwiękowej. Po pozbyciu się nadmiaru proszku z porów tytanowego szkieletu, poddano go trawieniu w roztworze wody królewskiej o stosunku objętościowym 3:1 HCl:HNO₃, przez 1 godzinę przy wykorzystaniu myjki



Rysunek 4.26. Topografia powierzchni porowatych szkieletów tytanowych o wymiarze porów ~450 μm i ułożeniu komórki jednostkowej: a) 45° względem osi x, b) 45° względem osi x i 45° względem osi y, c) d) o wielkości porów ~250 μm, c) po oczyszczaniu ultradźwiękowym, d) po trawieniu w roztworze wody królewskiej (SEM)

ultradźwiękowej, w celu wytrawienia nieusuniętych we wstępnym oczyszczeniu nadtopień powierzchniowych i drobnych cząstek proszku niezwiązanych trwale z uprzednio ukonstytuowanym miroszkieletem tytanowym. próbki poddano trawieniu w roztworze wody królewskiej, w wyniku czego usunięto około 3% masy materiału spiekanego, co potwierdzają wyniki badań chropowatości szkieletów tytanowych (rys. 4.27 i tabl. 4.9). Chropowatość szkieletów przed

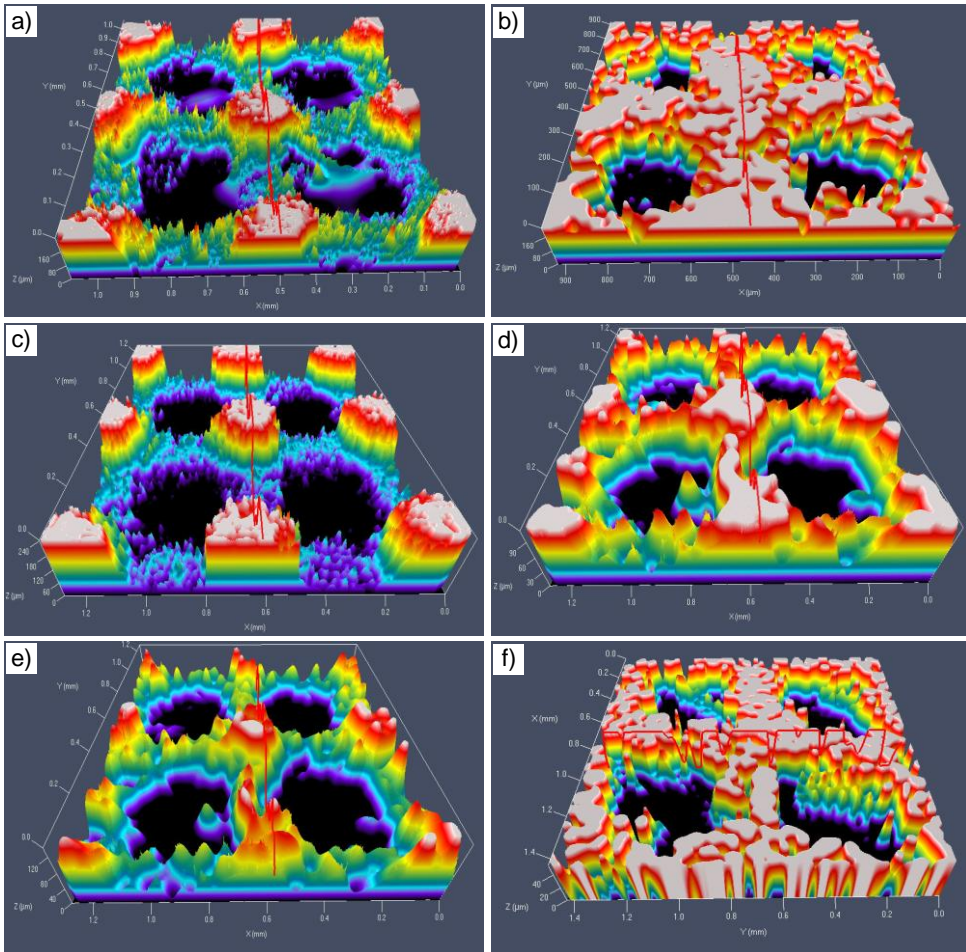


Rysunek 4.27. Topografia powierzchni porowatych szkieletów tytanowych o wymiarze porów a,d) ~250 μm , b,e) ~350 μm , c,f) ~450 μm ; a-c) po oczyszczeniu ultradźwiękowym, d-f) po trawieniu w roztworze wody królewskiej (SEM)

Tablica 4.9. Wyniki badań chropowatości i ubytku masy mikroszkieletów tytanowych selektywnie spiekanych laserowo w wyniku trawienia w różnych odczynnikach

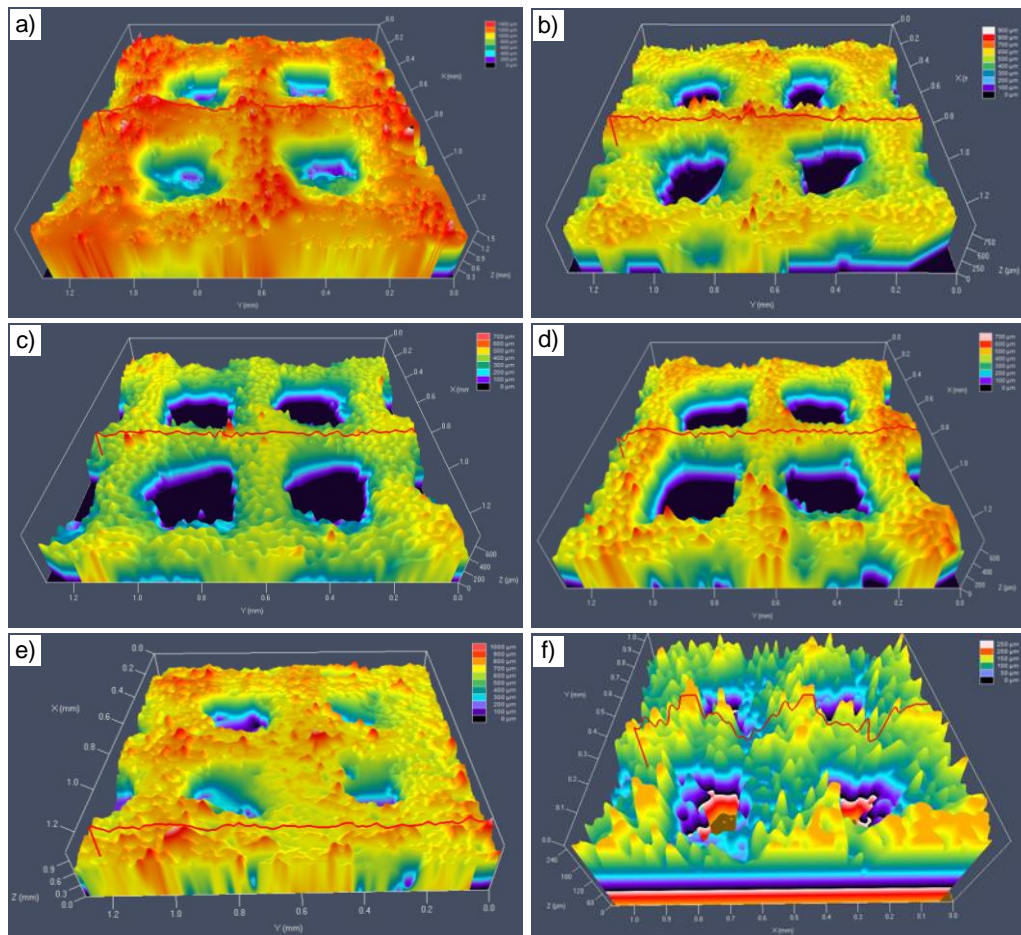
Odczynnik trawiący	Czas trawienia, min	Chropowatość R_a , μm	Ubytek masy, %
Nietrawiony	–	80,45	–
HF + H ₂ O	6	31,47	5
HF + H ₂ O	8	21,85	5,2
HF + H ₂ O	10	31,19	5,6
HCl + H ₂ SO ₄ + 100°C	6	39,42	30,9
Woda królewska 3:1 HCl:HNO ₃	60	33,55	2,1

trawieniem jest znacznie większa niż po trawieniu (rys. 4.28). Na powierzchni mikroszkieletów po trawieniu większa jest powierzchnia pozbawiona ziarn proszku. Alternatywnie można zastosować także do trawienia 14% wodny roztwór kwasu fluorowodorowego.



Rysunek 4.28. Topografia powierzchni porowatych szkieletów tytanowych o wymiarze porów a,b) $\sim 250 \mu\text{m}$, c,d) $\sim 350 \mu\text{m}$, e,f) $\sim 450 \mu\text{m}$; a,c,e) po oczyszczeniu ultradźwiękowym, b,d,f) po trawieniu w roztworze wody królewskiej (konfokalny mikroskop laserowy)

W przypadku zastosowania do selektywnego spiekania laserowego proszku ze stopu TiAl6V4 bardziej skuteczne okazało się trawienie w wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego, o czym świadczą nie tylko wyniki badań metalograficznych, lecz także pomiary chropowatości i ubytku masy, które nastąpiły w wyniku tego procesu (rys. 4.29 i tabl. 4.10).

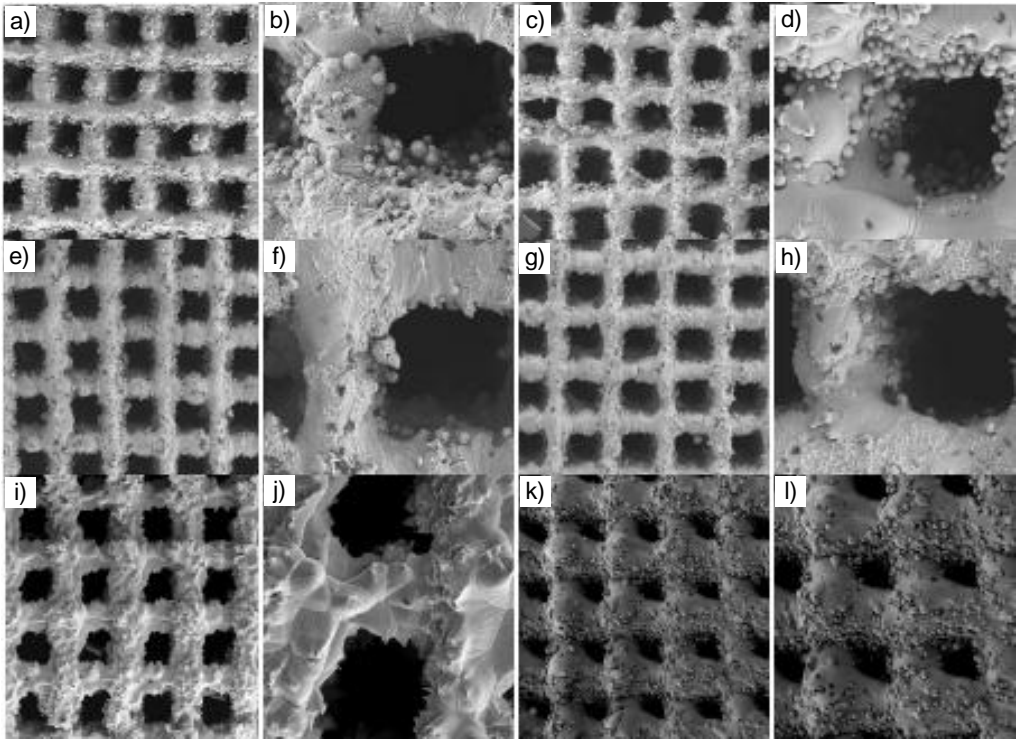


Rysunek 4.29. Topografia powierzchni porowatych szkieletów ze stopu TiAl6V4 w konfokalnym mikroskopie laserowym z pomiarem wskaźnika chropowatości R_a wzdłuż zaznaczonych linii: a) bez trawienia, b-e) po trawieniu w: b) HF + H₂O przez 6 min, c) HF + H₂O przez 8 min, d) HF + H₂O przez 10 min, e) HCl + H₂SO₄ w 100°C przez 6 min, f) wodzie królewskiej 3:1 HCl:HNO₃

Tablica 4.10. Chropowatość R_c powierzchni próbek porowatego tytanu przed i po trawieniu przy zastosowaniu wody królewskiej

Wymiar komórki jednostkowej, μm	R_c przed trawieniem, μm	R_c po trawieniu, μm
500	72	30
600	79	23
700	64	11

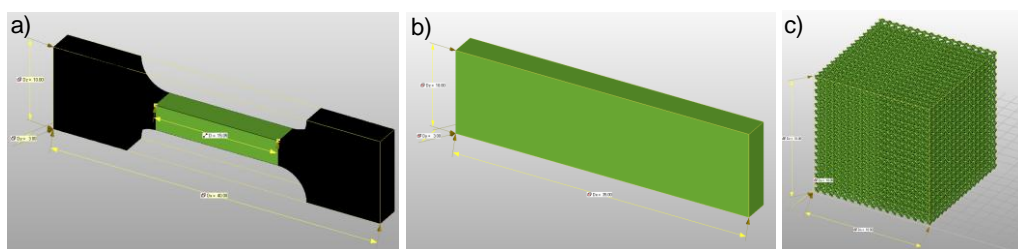
Przedstawione wyniki badań struktury mikroszkieletów porowatych w mikroskopie skaningowym wskazują, że optymalnym jest czas trawienia w 14% wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego przez 6 min, po którym nie występują już niemal żadne wolne ziarna proszku, jak również niepożądane efekty nadtopień, a wydłużenie czasu trawienia nie powoduje praktycznie żadnych zmian struktury powierzchni, wobec czego ten czas przyjęto jako właściwy w opracowanej technologii obróbki chemicznej mikroszkieletów z tego stopu (rys. 4.29, 4.30).



Rysunek 4.30. Struktura powierzchni porowatych szkieletów ze stopu TiAl6V4 w skaningowym mikroskopie elektronowym: a,b) bez trawienia, c-l) po trawieniu w: c,d) HF + H₂O przez 4 min, e,f) HF + H₂O przez 6 min, g,h) HF + H₂O przez 8 min, i,j) HCl + H₂SO₄ w 100°C przez 6 min, k,l) wodzie królewskiej 3:1 HCl:HNO₃ przez 60 min

4.5. Wpływ technologii wytwarzania mikroporowatych szkieletów selektywnie spiekanych laserowo z tytanu na wytrzymałość na rozciąganie, na zginanie i na ściskanie wraz z opracowaniem metodologii tych badań

W celu zbadania wpływu warunków technologicznych selektywnego spiekania laserowego oraz przestrzennej orientacji bazowych komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych jak również orientacji wytwarzanego elementu względem platformy roboczej urządzenia produkcyjnego opracowano program badań własności mechanicznych. W związku z porowatą strukturą analizowanych materiałów, nie objętych systemem norm PN-EN, a także ze względu na koszty i czas wytwarzania próbek do badania własności mechanicznych oraz ograniczone rozmiary komory roboczej i wydajność urządzenia produkcyjnego, niemożliwe jest wykorzystanie standardowych znormalizowanych według PN-EN warunków badań mechanicznych. Opracowano zatem zindywidualizowany własny sposób wykonywania tych badań na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick 020, w warunkach z zasady odpowiadających statycznym próbom rozciągania, trójpunktowego zginania i ściskania oraz dostosowane do tego zminiaturyzowane próbki do badań (rys. 4.31). Każdą z próbek wykorzystanych do badania własności mechanicznych wykonano indywidualnie według opracowanych założeń. Dla każdej serii badań wykonano po 5 próbek z uwzględnieniem różnej orientacji bazowych komórek jednostkowych względem układu współrzędnych.



Rysunek 4.31. Obraz modelu komputerowego próbek do statycznej próby: a) rozciągania, b) trójpunktowego zginania, c) ściskania

Badania wytrzymałości na rozciąganie wykonano z użyciem próbek o przekroju kwadratowym 3x3 mm i długości pomiarowej 15 mm, rejestrując w sposób ciągły wykres zależności siły rozciągającej w funkcji wydłużenia próbki. Podstawową wielkością, która opisuje własności mechaniczne materiałów jest wytrzymałość na rozciąganie R_m czyli

naprężenie normalne obliczone jako stosunek największej siły rozciągającej F_m do pola powierzchni przekroju początkowego próbki S_0 . Wielkością, która również charakteryzuje materiał podczas próby rozciągania jest granica plastyczności R_e odpowiadająca naprężeniu rozciągającemu przy sile F_e . Wytrzymałość na rozciąganie oraz granicę plastyczności obliczono według wzorów:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} = \text{MPa} \right] \quad (4.3)$$

$$R_e = \frac{F_e}{S_0} \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} = \text{MPa} \right] \quad (4.4)$$

$$S_0 = a \cdot a \text{ [mm}^2\text{]} \quad (4.5)$$

gdzie:

- F_m – maksymalna siła rozciągająca,
- F_e – siła odpowiadająca granicy plastyczności,
- S_0 – pole powierzchni przekroju próbki,
- R_m – wytrzymałość na rozciąganie,
- R_e – granica plastyczności,
- a – szerokość próbki.

Statyczną próbę trójpunktowego zginania wykonano z użyciem próbki płaskiej o wymiarach 35x10x3 mm przy odległości 30 mm między podporami, przy szybkości zginania 1 mm/min. Podczas próby zginania rejestrowano wykres zależności siły zginającej w funkcji strzałki ugięcia próbki. Naprężenie zginające R_g , które obliczono jako iloraz momentu gnącego M_g i wskaźnika przekroju poprzecznego na zginanie W_g według wzorów:

$$R_g = \frac{M_g}{W_g} \quad (4.6)$$

W przypadku przyłożenia siły na środku próbki moment gnący wyliczono według wzoru:

$$M_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4}, \quad (4.7)$$

gdzie:

- P_{kr} – siła przyłożona na środku próbki,
- l_0 – odległość pomiędzy podporami 30 mm.

Naprężenie zginające wyliczono według wzoru:

$$R_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4 \cdot W_g} \frac{\text{N} \cdot \text{mm}}{\text{mm}^3} = \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} = \text{MPa} , \quad (4.8)$$

gdzie:

P_{kr}, l_0 – jak poprzednio,

W_g – wskaźnik wytrzymałości na zginanie dla próbek o przekroju prostokątnym, obliczony według wzoru:

$$W_g = \frac{b \cdot h^2}{6}, \quad (4.9)$$

gdzie:

b – szerokość przekroju poprzecznego próbki 3 mm,

h – wysokość przekroju poprzecznego próbki 10 mm.

Badania wytrzymałości na ściskanie poddano próbki o wymiarach 10x10x10 mm. Podczas pomiaru wytrzymałości na ściskanie rejestrowano wykres zależności siły ściskającej w funkcji odkształcenia. Podstawową wielkością opisującą wytrzymałość na ściskanie R_c jest wartość naprężenia odpowiadające ilorazowi maksymalnej siły ściskającej F_{max} i pola powierzchni początkowego przekroju poprzecznego próbki S_0 i obliczono ją według wzoru:

$$R_c = \frac{F_{max}}{S_0} \left[\frac{N}{mm^2} = MPa \right], \quad (4.10)$$

$$S_0 = a \cdot a \sqrt{2} \text{ mm}^2, \quad (4.11)$$

gdzie:

R_c – wytrzymałość na ściskanie,

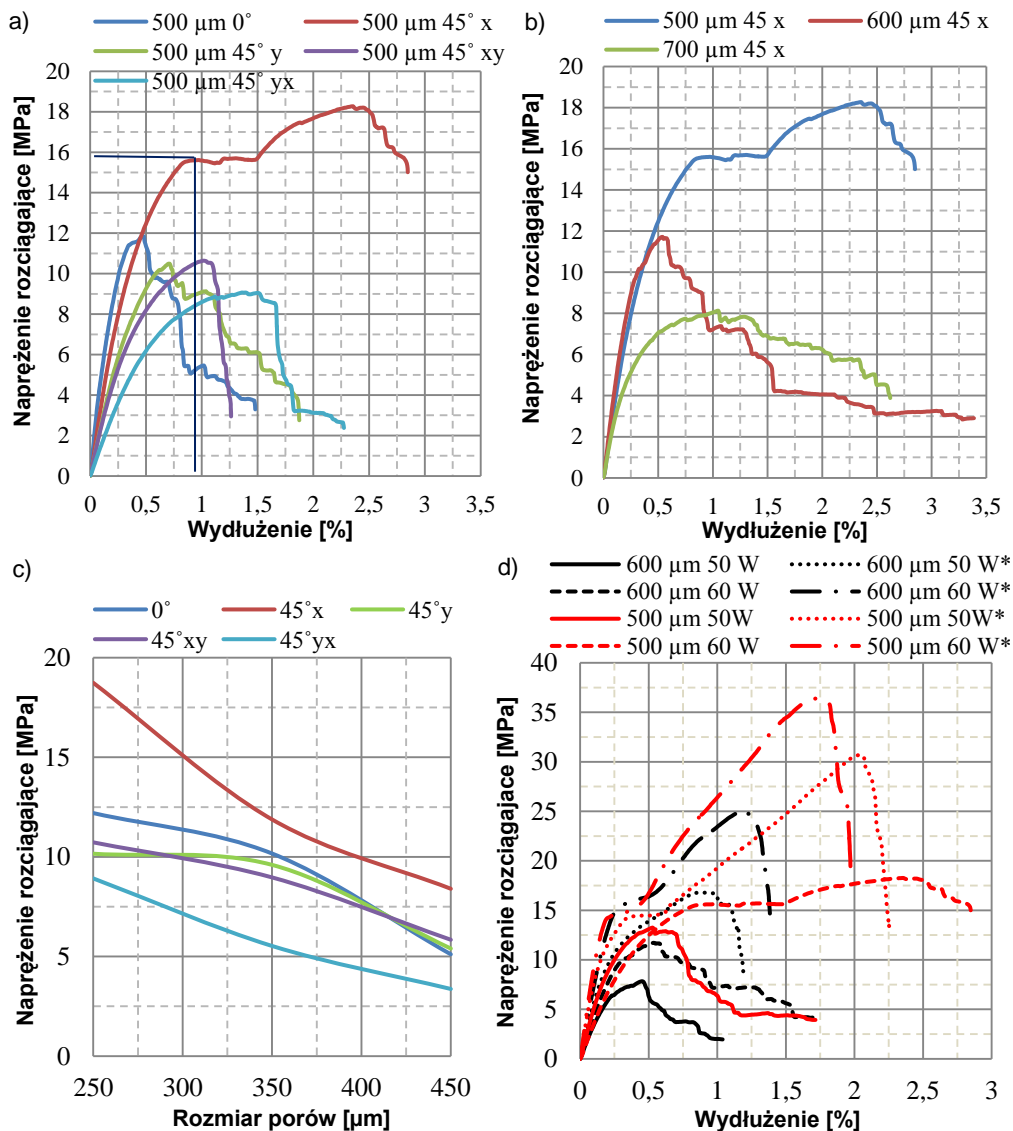
F_{max} – maksymalna siła ściskająca,

S_0 – pole powierzchni początkowego przekroju poprzecznego próbki.

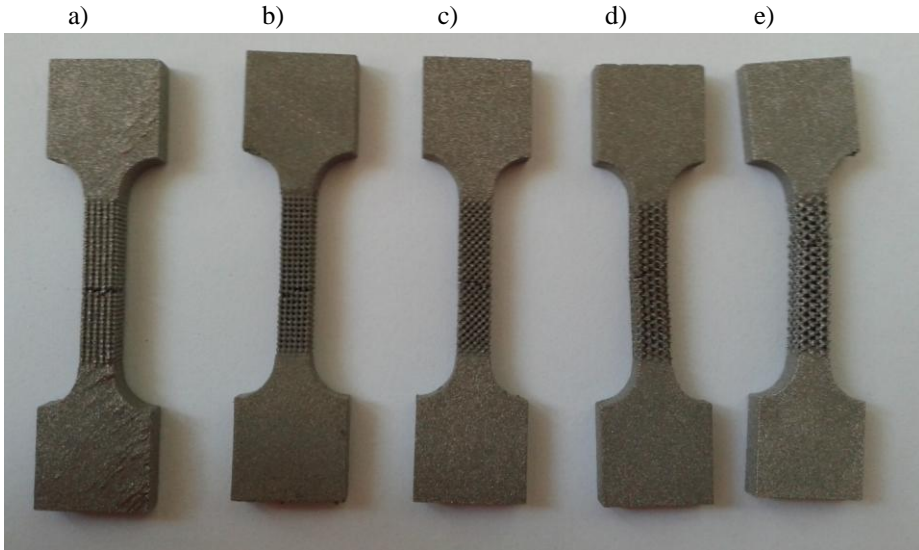
W celu uogólnienia wyników badań doświadczalnych dotyczących wytrzymałości na rozciąganie, na zginanie i na ściskanie, a także porowatości i ich zależności od mocy lasera, średnicy plamki lasera, rozmiarów bazowych komórek jednostkowych, przestrzennej orientacji komórek jednostkowych oraz rozmiarów i odległości pomiędzy plamkami lasera i ścieżkami lasera opracowano model z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych zaprojektowanych w programie Statistica Neural Networks 4.0F. W ramach projektowania modelu przygotowano dane do uczenia i sprawdzenia sieci neuronowej, dobrano parametry charakteryzujące sieci neuronowej, dokonano uczenia oraz oceny działania sieci neuronowej. Ustalono rodzaj i strukturę sztucznej sieci neuronowej, metodę skalowania zmiennych, funkcje błędu, aktywacji i potencjału postsynaptycznego oraz metodę i parametry uczenia. Zbiór danych doświadczalnych podzielono losowo na podzbiory uczący i walidacyjny. Oceny jakości opracowanych modeli neuronowych dokonano uwzględniając średni błąd bezwzględny prognozy sieci,

odchylenie standardowe błędu, iloraz odchyleń standardowych oraz współczynnik korelacji Pearsona. Spośród czterech opracowanych modeli neuronowych, ze względu na największą uniwersalność, po wstępnych obliczeniach zastosowano sieci jednokierunkowe typu MLP (j. ang.: Multi Layer Perceptron).

Niezależnie od rozmiarów porów $\sim 450 \mu\text{m}$, $\sim 350 \mu\text{m}$ i $\sim 250 \mu\text{m}$ największe wartości naprężenia rozciągającego 8-19 MPa wykazują mikroporowate szkielety selektywnie spiekane laserowo o przestrzennej orientacji bazowych komórek jednostkowych $45^\circ x$ (rys. 4.32). Im mniejsze są pory mikroporowatych szkieletów selektywnie spiekanych laserowo tym większe jest naprężenie rozciągające w porównaniu do próbek o większym rozmiarze porów. Najmniejsze jest naprężenie rozciągające w przypadku orientacji $45^\circ yx$. Największe wartości naprężenia rozciągającego 9-19 MPa wykazuje mikroporowaty tytan selektywnie spiekany laserowo o średnich rozmiarach porów $\sim 250 \mu\text{m}$, co odpowiada porowatości 61-67% (rys. 4.32). Widok próbek mikroporowatego tytanu zerwanych w statycznej próbie rozciągania o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych przedstawiono na rysunku 4.33. W celu przeanalizowania łącznego oddziaływania na wytrzymałość na rozciąganie rozmiarów porów $\sim 250 \mu\text{m}$ lub $\sim 350 \mu\text{m}$, mocy lasera 50 lub 60 W oraz przebiegu ścieżki lasera, w zależności od tego czy stosunek odległości między plamkami lasera do ich średnicy jest większy lub mniejszy od 1, w przypadkach gdy największe jest naprężenie rozciągające przy zastosowaniu ścieżki lasera I oraz przy przestrzennej orientacji komórek jednostkowych $45^\circ x$, wytworzono również mikroszkielety porowate tytanu przy II ustawieniu ścieżki lasera. Przy zmianie warunków wytwarzania ze ścieżki lasera I na ścieżkę lasera II podczas wytwarzania mikroporowatych szkieletów tytanowych, przy zachowaniu pozostałych cech geometrycznych mikroszkieletów wytrzymałość na rozciąganie zwiększa się o 94-122%, np. w przypadku ścieżki I wytrzymałość na rozciąganie wynosi 18,74 MPa, gdy zastosowanie ścieżki II zapewnia wytrzymałość na rozciąganie 36,40 MPa (rys. 4.32). Zastosowanie ścieżki lasera II przy wytwarzaniu tytanu porowatego równocześnie wywiera wpływ na zmniejszenie porowatości o około 10-15%, ponieważ np. w razie wykorzystania I ścieżki lasera porowatość wynosi 67,27%, gdy przebieg spiekania zgodny ze ścieżką II powoduje zmniejszenie porowatości do 56,29%. Zmniejszenie mocy lasera o 10 W z 60 do 50 W wpływa na zwiększenie porowatości o 5-10% oraz na zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o 10-20%. Kolorem czerwonym na rysunku 4.32 zaznaczono przebieg krzywych wytrzymałości na rozciąganie



Rysunek 4.32. Wykresy wytrzymałości na rozciąganie mikroporowatych szkieletów tytanowych selektywnie spiekanych laserowo: a) o rozmiarze porów $\sim 250 \mu\text{m}$ i wielkości komórki jednostkowej $500 \mu\text{m}$ przy różnej orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, b) o rozmiarze porów od $250\text{--}450 \mu\text{m}$ dla ułożenia komórek jednostkowych 45° względem osi x, c) zależności napięcia rozciągającego od rozmiaru porów i orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, d) o rozmiarze komórek jednostkowych 500 i $600 \mu\text{m}$ przy ułożeniu komórek jednostkowych 45° względem osi x wytworzonych przy zastosowaniu różnej mocy lasera 50 i 60 W oraz różnym przebiegu ścieżki lasera: I i II*

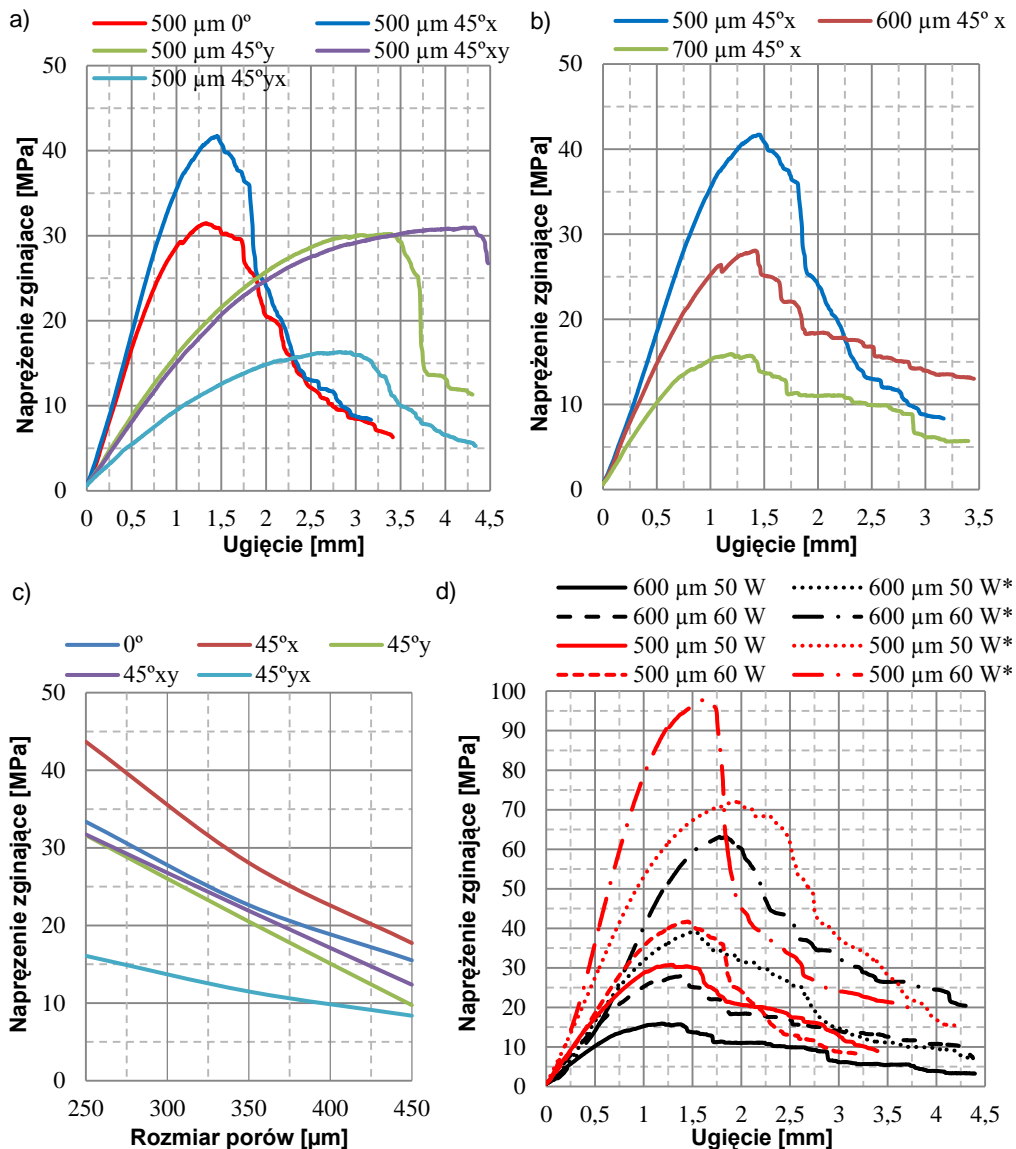


Rysunek 4.33. Widok próbek mikroporowatego tytanu zerwanych w statycznej próbie rozciągania o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych: a) $45^\circ x$, b) 0° , c) $45^\circ y$, d) $45^\circ xy$, e) $45^\circ yx$

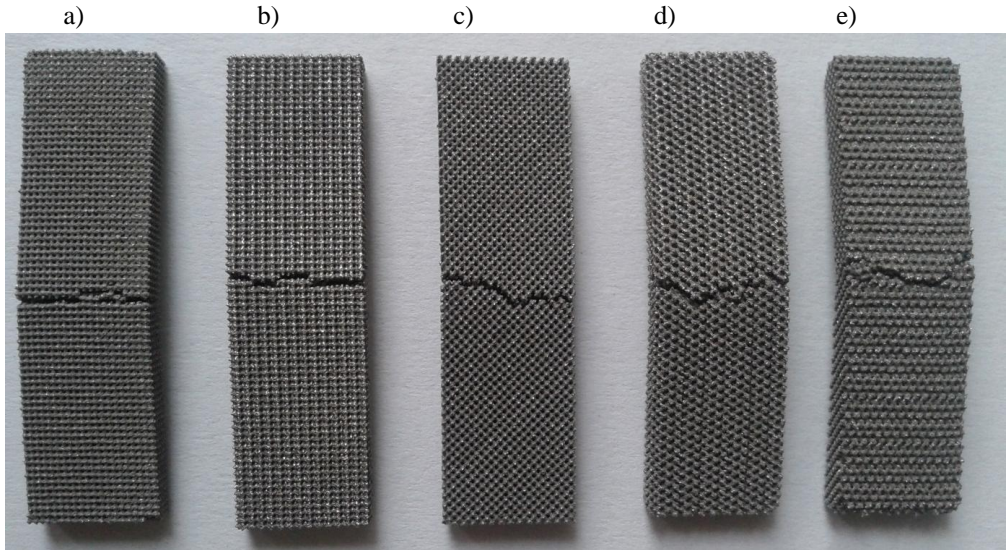
mikroszkieletów o rozmiarze $500\ \mu\text{m}$ komórek jednostkowych, a kolorem czarnym wyniki dotyczące mikroszkieletów z komórkami jednostkowymi o rozmiarze $600\ \mu\text{m}$, natomiast gwiazdką oznaczono drugą ścieżkę lasera, gdy pierwsza pozostała nieoznakowana.

Największe naprężenie zginające $15\text{--}47\ \text{MPa}$ wykazują selektywnie spiekane laserowo mikroszkielety tytanowe o średnim rozmiarze porów $\sim 250\ \mu\text{m}$ i odpowiadającej temu porowatości $61\text{--}67\%$ (rys. 4.34). Orientacja przestrzena komórek jednostkowych $45^\circ x$ we wszystkich przypadkach rozmiarów porów $\sim 450\ \mu\text{m}$, $\sim 350\ \mu\text{m}$ i $\sim 250\ \mu\text{m}$ zapewnia największą wytrzymałość na zginanie $17\text{--}47\ \text{MPa}$. Naprężenie zginające jest zatem większe w przypadku mniejszych rozmiarów porów w porównaniu do szkieletów o większym rozmiarze porów, natomiast najlepsze własności wytrzymałościowe wykazują szkielety o orientacji przestrzennej $45^\circ x$, gdy najmniejsza jest wytrzymałość na zginanie przy orientacji przestrzennej $45^\circ yx$. Na rysunku 4.35 przedstawione są próbki mikroporowatego tytanu o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych po próbie zginania.

W przypadkach, w których uzyskano najwyższe wartości wytrzymałości na zginanie przy zastosowaniu I ścieżki lasera oraz rozmiarów porów ~ 250 i $\sim 350\ \mu\text{m}$ oraz przestrzennej orientacji komórek jednostkowych $45^\circ x$, tytanowe mikroszkielety porowate wytworzono



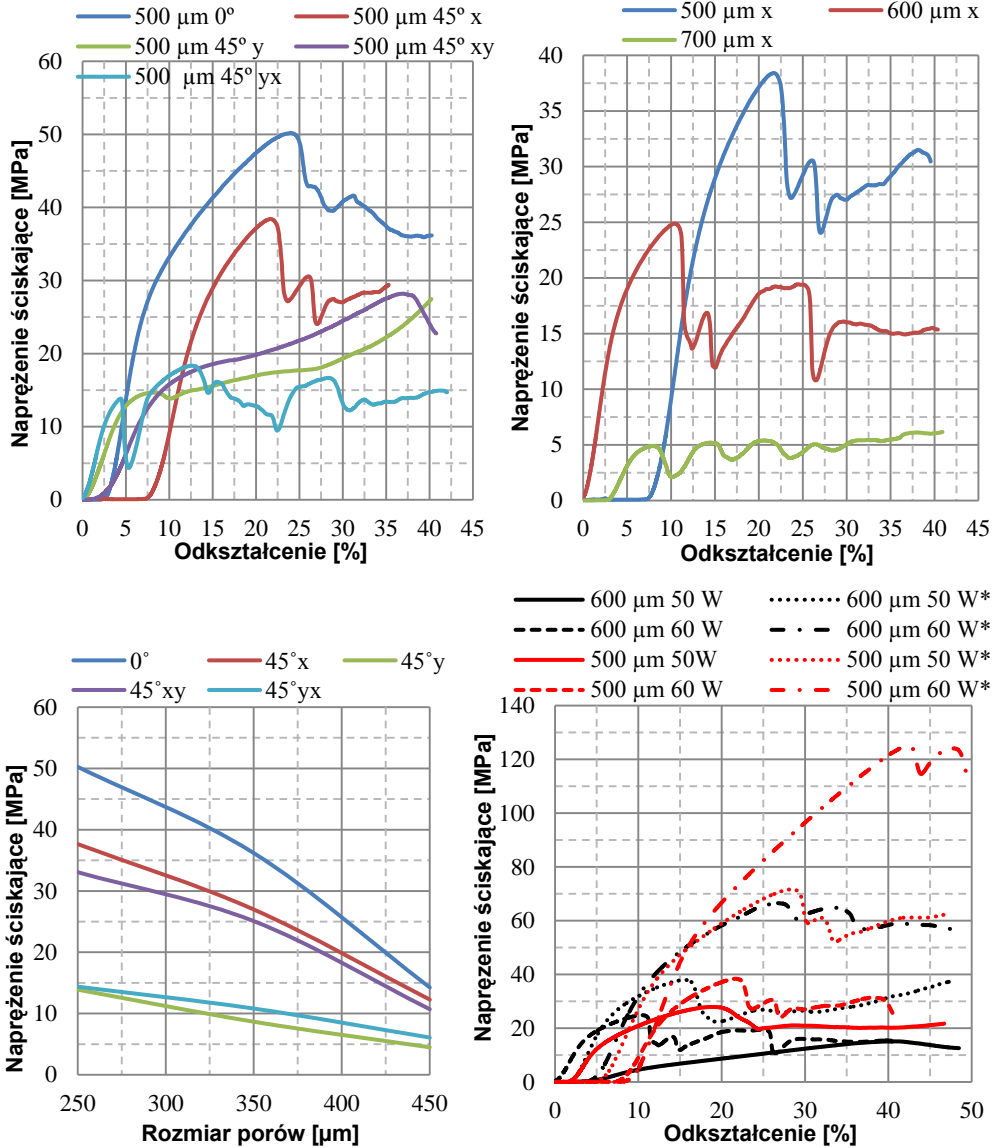
Rysunek 4.34. Wykresy wytrzymałości na zginanie mikroporowatych szkieletów tytanowych selektywnie spiekanych laserowo: a) o rozmiarze porów ~250 μm i wielkości komórki jednostkowej 500 μm przy różnej orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, b) o rozmiarze porów od 250-450 μm dla ułożenia komórek jednostkowych 45° względem osi x, c) zależności naprężenia rozciągającego od rozmiaru porów i orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, d) o rozmiarze komórek jednostkowych 500 i 600 μm przy przestrzennej orientacji komórek jednostkowych 45° względem osi x wytworzonych przy zastosowaniu mocy lasera 60 i 50 W oraz różnym przebiegu ścieżki lasera: I i II*



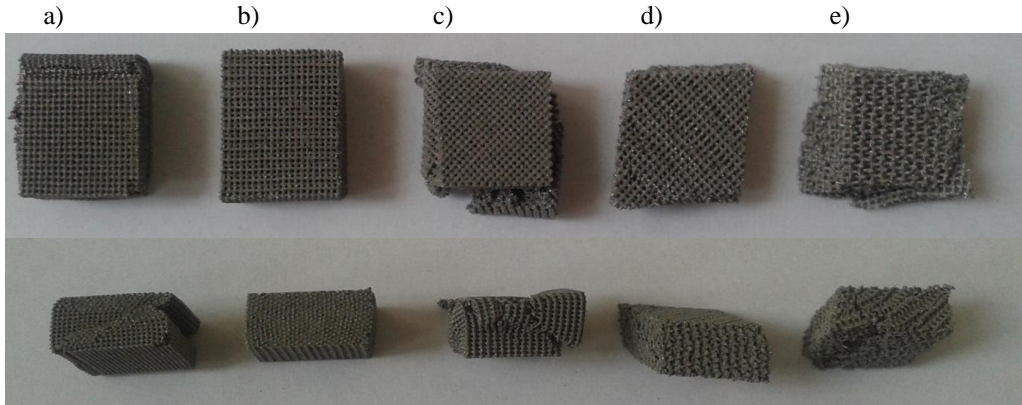
Rysunek 4.35. Widok próbek mikroporowatego tytanu po próbie wytrzymałości na zginanie o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych: a) $45^\circ x$, b) 0° , c) $45^\circ y$, d) $45^\circ xy$, e) $45^\circ yx$

również przy ustawieniu II ścieżki lasera. Taka zmiana warunków wytwarzania mikroporowatego tytanu przy pozostałych takich samych warunkach wpływa na zwiększenie wytrzymałości na zginanie o 124-133%, np. w przypadku ścieżki I wytrzymałość na zginanie wynosi 43,67 MPa, natomiast po zmianie na ścieżkę II wytrzymałość na zginanie zwiększa się do 97,90 MPa (rys. 4.34), przy równoczesnym zmniejszeniu porowatości o około 10-15%. Zmniejszenie mocy lasera z 60 do 50 W o 10 W wpływa na zmniejszenie wytrzymałości na zginanie o 10-20%, np. przy spiekaniu z mocą 60 W wytrzymałość na zginanie wynosi 97,90 MPa, a przy mocy 50 W zwiększa się do 72,00 MPa, czemu towarzyszy zwiększenie porowatości z 56,29 do 61,14%.

Największe wartości naprężenia ściskającego 14-51 MPa uzyskano również w przypadku mikroszkieletów tytanowych o średnim rozmiarze porów $\sim 250 \mu\text{m}$ i porowatości 61-67%. Natomiast w zależności od ułożenia komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych dla porów o wszystkich rozmiarach $\sim 250 \mu\text{m}$, $\sim 350 \mu\text{m}$ i $\sim 450 \mu\text{m}$ najwyższe wartości naprężenia ściskającego 6-51 MPa występują w przypadku ułożenia komórek jednostkowych 0° , natomiast ułożenie komórek jednostkowych $45^\circ x$, dla których występują największe wartości wytrzymałości na zginanie i rozciąganie, zapewnia drugie co do wielkości



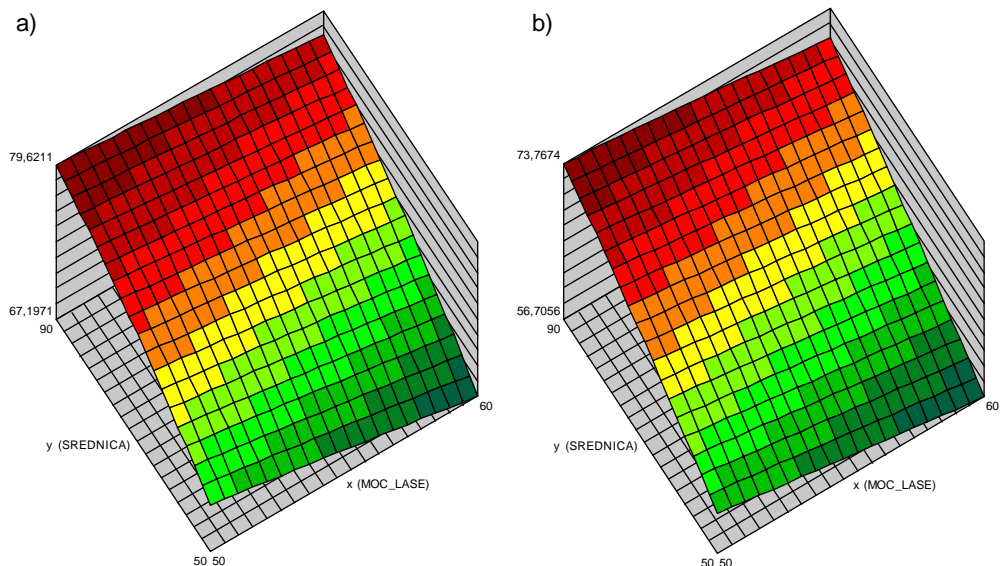
Rysunek 4.36. Wykresy wytrzymałości na ściskanie mikroporowatych szkieletów tytanowych selektywnie spiekanych laserowo: a) o rozmiarze porów ~250 μm i wielkości komórki jednostkowej 500 μm przy różnej orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, b) o rozmiarze porów od 250-450 μm dla ułożenia komórek jednostkowych 45° względem osi x, c) zależności naprężenia rozciągającego od rozmiaru porów i orientacji przestrzennej komórek jednostkowych względem osi układu współrzędnych, d) o rozmiarze komórek jednostkowych 500 i 600 μm przy przestrzennej orientacji komórek jednostkowych 45° względem osi x wytworzonych przy zastosowaniu mocy lasera 60 i 50 W oraz różnym przebiegu ścieżki lasera: I i II*



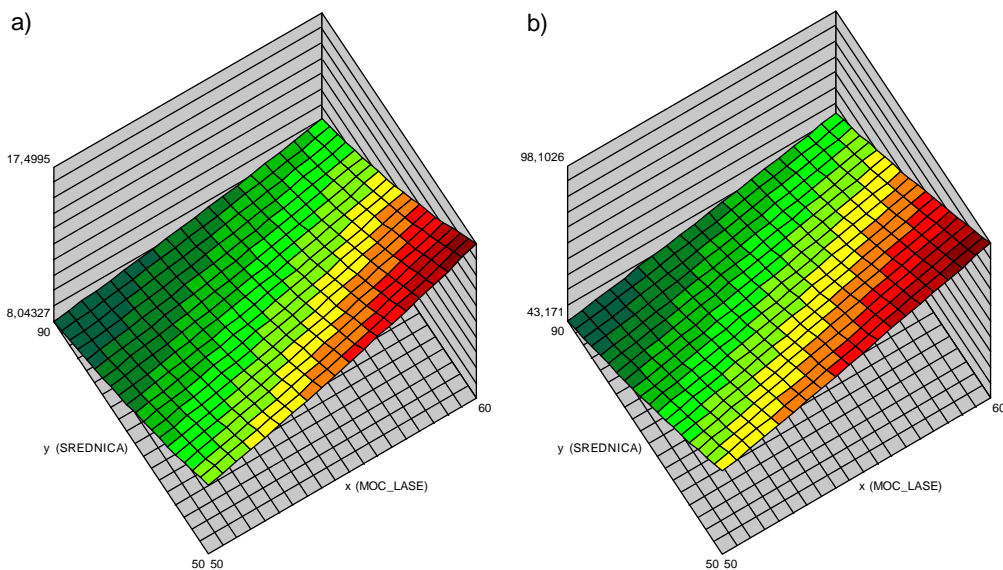
Rysunek 4.37. Widok próbek mikroporowatego tytanu po próbie wytrzymałości na ściskanie o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych: a) $45^\circ x$, b) 0° , c) $45^\circ y$, d) $45^\circ xy$, e) $45^\circ yx$

wartości naprężenia ściskającego. Wartości naprężenia ściskającego, analogicznie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, zależą od orientacji przestrzennej komórek jednostkowych oraz od rozmiarów porów wytworzonych mikroszkieleatów porowatych. Im mniejsze są rozmiary porów, tym naprężenie ściskające jest większe w porównaniu do próbek o większym rozmiarze porów (rys. 4.36). Widok próbek mikroporowatego tytanu selektywnie spiekanego laserowo o różnej przestrzennej orientacji komórek jednostkowych, po próbie ściskania, został przedstawiony na rysunku 4.37. Analogicznie, jak w przypadkach badania wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie wykonano badania porównawcze wytrzymałości na ściskanie w przypadku zastąpienia przebiegu I ścieżki lasera ścieżką II. Także i w tym przypadku następuje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie (rys. 4.36) i równoczesne zmniejszenie porowatości o około 10-15%. Zmniejszenie mocy lasera z 60 do 50 W o 10 W wpływa również na zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie.

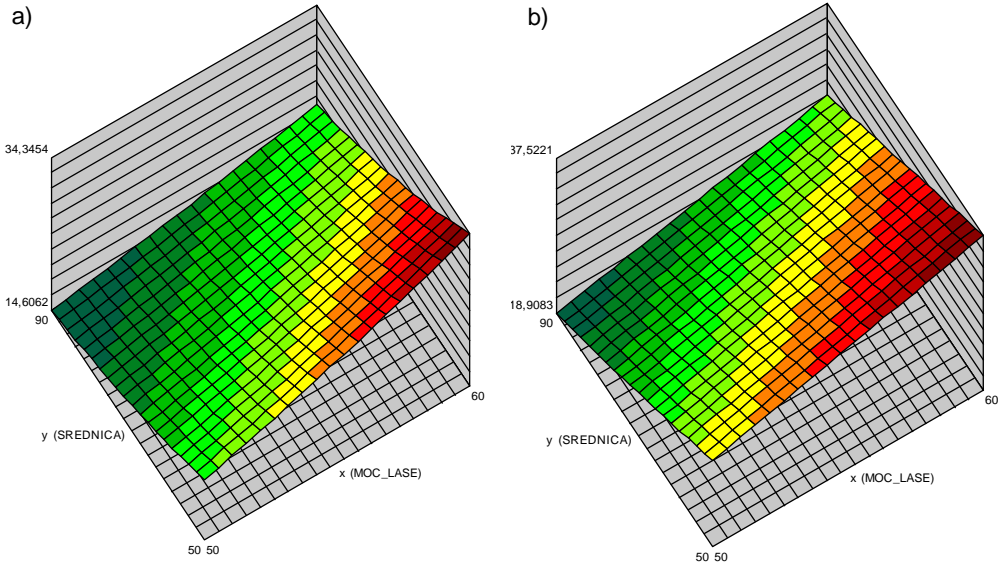
Na rysunkach 4.38-4.41 przedstawiono uogólnione wyniki wpływu mocy lasera oraz średnicy plamki lasera na porowatość i własności wytrzymałościowe selektywnie spiekanych mikroszkieleatów tytanowych, opracowane z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. Zbadano, że zastosowane sztuczne sieci neuronowe poprawnie odwzorowują modelowane zależności. Zwiększenie mocy lasera oraz zmniejszenie średnicy plamki lasera wpływa na zmniejszenie porowatości oraz na poprawę własności wytrzymałościowych. Im większa jest porowatość mikroszkieleatu tytanowego, tym mniejsza jest wytrzymałość i odwrotnie.



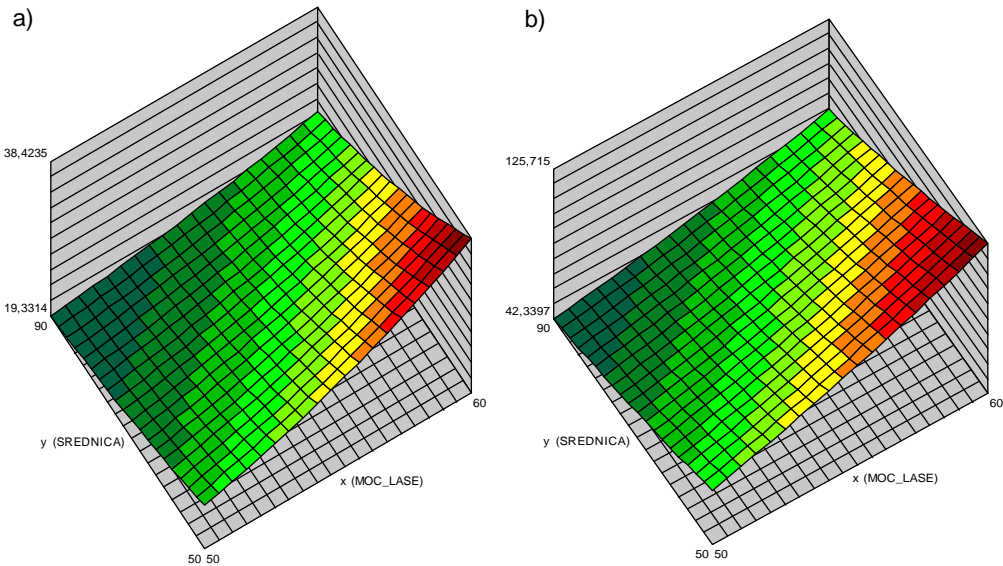
Rysunek 4.38. Wpływ mocy lasera oraz średnicy plamki lasera na porowatość mikroszkieletów tytanowych wytwarzanych przy ułożeniu 45° x oraz przy zastosowaniu ścieżki lasera: a) I, b) II



Rysunek 4.39. Wpływ mocy lasera oraz średnicy plamki lasera na wytrzymałość na rozciąganie, mikroszkieletów tytanowych wytwarzanych przy ułożeniu 45° x oraz przy zastosowaniu ścieżki lasera: a) I, b) II



Rysunek 4.40. Wpływ mocy lasera oraz średnicy plamki lasera na wytrzymałość na zginanie mikroszkieletów tytanowych wytwarzanych przy ułożeniu 45° oraz przy zastosowaniu ścieżki lasera: a) I, b) II



Rysunek 4.41. Wpływ mocy lasera oraz średnicy plamki lasera na wytrzymałość na ściskanie mikroszkieletów tytanowych wytwarzanych przy ułożeniu 45° oraz przy zastosowaniu ścieżki lasera: a) I, b) II

4.6. Literatura do artykułu 4

1. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 8 (2013) 1-823.
2. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, Open Access Library, 1/7 (2012) 1-289.
3. K. Arcaute, B.K. Mann, R.B. Wicker, Stereolithography of threedimensional bioactive poly(ethylene glycol) constructs with encapsulated cells, Annals of Biomedical Engineering 34/9 (2006) 1429-1441.
4. N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Frontiers of Mechanical Engineering 8/3 (2013) 215-243.
5. P. Hue, Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology, Journal of Imaging Science and Technology 42/1 (1998) 49-62.
6. F.P.W. Melchels, M.A.N. Domingos, T.J. Klein, J. Malda, P.J. Bartolo, D.W. Huttmacher, Additive manufacturing of tissues and organs, Progress in Polymer Science 37 (2012) 1079-1104.
7. G. Wu, B. Zhou, Y. Bi, Y. Zhao, Selective laser sintering technology for customized fabrication of facial prostheses, The Journal of Prosthetic Dentistry 100 (2008) 56-60.
8. L.S. Bertol, W.K. Júnior, F.P. da Silva, C.A. Kopp, Medical design: Direct metal laser sintering of Ti-6Al-4V, Materials and Design 31 (2010) 3982-3988.
9. P. Darłak, P. Dudek, Materiały wysokoporowate - metody wytwarzania i zastosowanie, Odlewnictwo: Nauka i praktyka 1 (2004) 3-17.
10. J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder jet, Journal of Materials Processing Technology 149 (2004) 616-622.
11. S. Kumar, Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach, Modeling and Characterization 55/10 (2003) 43-47.
12. B. Lethaus, L. Poort, R. Böckmann, R. Smeets, R. Tolba, P. Kessler, Additive manufacturing for microvascular reconstruction of the mandible in 20 patients, Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery 40 (2012) 43-46.
13. G.K. Lewis, E. Schlienger, Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition, Materials & Design 21/4 (2000) 417-423.

14. F. Abe, K. Osakada, M. Shiomi, K. Uematsu, M. Matsumoto, The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting, *Journal of Materials Processing Technology* 111/1-3 (2001) 210-213.
15. J.P. Kruth, P. Mercelis, J.V. Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* 11/1 (2005) 26-36.
16. L.-C. Zhang, H. Attar, Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review, *Advanced Engineering Materials* 18/4 (2016) 463-475.
17. K. Osakada, M. Shiomi, Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 46 (2006) 1188-1193.
18. W. Xue, K.B. Vamsi, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 1007-1018.
19. D. Cormier, O. Harrysson, H. West, Characterization of H13 steel produced via electron beam melting, *Rapid Prototyping Journal* 10/1 (2004) 35-41.
20. G.W. Han, D. Feng, M. Yin, W.J. Ye, Ceramic/aluminum co-continuous composite synthesized by reaction accelerated melt infiltration, *Materials Science and Engineering A* 225 (1997) 204-207.
21. L.E. Murr, S.M. Gaytan, A. Ceylan, E. Martinez, J.L. Martinez, D.H. Hernandez, B.I. Machado, D.A. Ramirez, F. Medina, S. Collins, Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting, *Acta Materialia* 58/5 (2010) 1887-1894.
22. L.E. Murr, S.M. Gaytan, F. Medina, E. Martinez, J.L. Martinez, D.H. Hernandez, B.I. Machado, D.A. Ramirez, R.B. Wicker, Characterization of Ti6Al4V open cellular foams fabricated by additive manufacturing using electron beam melting, *Materials Science and Engineering A* 527/7-8 (2010) 1861-1868.
23. L.E. Rännar, A. Glad, C.G. Gustafson, Efficient cooling with tool inserts manufactured by electron beam melting, *Rapid Prototyping Journal* 13/3 (2007) 128-135.
24. V.K. Balla, P.D. De Vas Con Cellos, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO₂ structures using laser engineered net shaping (LENS), *Acta Biomaterialia* 5/5 (2009) 1831-1837.

25. F. Abe, K. Osakada, Y. Kitamura, M. Matsumoto, M. Shiomi, Manufacturing of titanium parts for medical purposes by selective laser melting, Proceedings of the Eighth International Conference on Rapid Prototyping, Tokyo, Japan, 2000, 288-293.
26. P. Heintl, A. Rottmair, C. Korner, R.F. Singer, Cellular titanium by selective electron beam melting, *Advanced Engineering Materials* 9/5 (2007) 360-364.
27. G.N. Levy, R. Schindel, J.P. Kruth, Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 52/2 (2003) 589-609
28. R.C. Thomson, M.C. Wake, M.J. Yaszemski, A.G. Mikos, Biodegradable polymer scaffolds to regenerate organs, *Advances in Polymer Science* 122 (1995) 245-274.
29. K. Zhang, W. Liu, X. Shang, Research on the processing experiments of laser metal deposition shaping, *Optics & Laser Technology* 39/3 (2007) 549-557.
30. D. Bak, Rapid prototyping or rapid production? 3D printing processes move industry towards the latter, *Assembly Automation* 23/4 (2003) 340-345.
31. D. Dimitrov, K. Schreve, N. Beer, Advances in three dimensional printing - state of the art and future perspectives, *Rapid Prototyping Journal* 12/3 (2006) 136-147.
32. J. Łaskawiec, R. Michalik, Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
33. E. Sachs, M. Cima, J. Cornie, D. Brancazio, J. Brecht, A. Curodeau, T. Fan, S. Khanuja, A. Lauder, J. Lee, S. Michaels, Three-dimensional printing: the physics and implications of additive manufacturing, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 42/1 (1993) 257-260.
34. E. Sachs, M. Cima, J. Cornie, Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly form a CAD model, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 39/1 (1990) 201-204.
35. C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim, *Rapid Prototyping: Principles and Applications*, 3rd ed. World Scientific Publishing Company, Singapore, 2010, 165-171.
36. N.E. Sanjana, S.B. Fuller, A fast flexible ink-jet printing method for patterning dissociated neurons in culture, *Journal of Neuroscience Methods* 136 (2004) 151-163.
37. P. Liacouras, J. Garnes, N. Roman, A. Petrich, G.T. Grant, Designing and manufacturing an auricular prosthesis using computed tomography, 3-dimensional photographic imaging, and additive manufacturing: A clinical report, *The Journal of Prosthetic Dentistry* 105 (2011) 78-82.

38. Y.S. Liao, H.C. Li, Y.Y. Chiu, Study of laminated object manufacturing with separately applied heating and pressing, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 27/7-8 (2006) 703-707.
39. J. Park, M.J. Tari, H.T. Hahn, Characterization of the laminated object manufacturing (LOM) proces, *Rapid Prototyping Journal* 6/1 (2000) 36-50.
40. M. Prechtel, A. Otto, M. Geiger, Rapid tooling by laminated object manufacturing of metal foil, *Advanced Materials Research* 6/8 (2005) 303-312.
41. L. Weisensel, N. Travitzky, H. Sieber, P. Greil, Laminated object manufacturing (LOM) of SiSiC composites, *Advanced Engineering Materials* 6/11 (2004) 899-903.
42. M.K. Agarwala, R. Weeren, A. Bandyopadhyay, P.J. Whalen, A. Safari, S.C. Danforth, Fused deposition of ceramics and metals: an overview, *Proceeding of Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, 1996.
43. M. Allahverdi, S.C. Danforth, M. Jafari, A. Safari, Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique, *Journal of the European Ceramic Society* 21/10-11 (2001) 1485-1490.
44. S.S. Crump, Fused deposition modeling (FDM): putting rapid back into prototyping, *The 2nd International Conference on Rapid Prototyping*, Dayton, Ohio, 1991, 354-357.
45. M. Nikzad, S.H. Masood, I. Sbarski, A. Groth, Rheological properties of a particulate-filled polymeric composite through fused deposition proces, *Materials Science Forum* 654-656 (2010) 2471-2474.
46. S. Rangarajan, G. Qi, N. Venkataraman, A. Safari, S.C. Danforth, Powder processing, rheology, and mechanical properties of feedstock for fused deposition of Si₃N₄ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83/7 (2000) 1663-1669.
47. W. Zhong, F. Li, Z. Zhang, L. Song, Z. Li, Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering A* 301 (2001) 125-130.
48. L.A. Dobrzański (kier.), Projekt LANAMATE „Budowa Laboratorium Naukowo-Dydaktycznego Nanotechnologii i Technologii Materiałowych w Gliwicach”, UDA-POIS. 13.01-057/08-00, Politechnika Śląska, Gliwice, 2010-2014.
49. T.G. Gawel, Opracowanie technologii wytwarzania oraz badanie struktury i własności innowacyjnych porowatych materiałów biomimetycznych, Politechnika Śląska, Gliwice, praca doktorska w toku.