

7. Struktura i własności materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego

Leszek A. Dobrzański, Anna Ahtelik-Franczak

Centrum Badawczo-Projektowo-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

7.1. Ogólna charakterystyka infiltrowanych materiałów kompozytowych i ich zastosowania do celów medycznych	377
7.2. Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego oraz metodyka badań	390
7.3. Struktura proszku tytanowego, litego i porowatego tytanu selektywnie spiekanych laserowo oraz materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego	403
7.4. Porównanie własności mechanicznych oraz morfologii przełomów materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami oraz litego i porowatego tytanu wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego	413
7.5. Ogólna ocena perspektyw aplikacyjnych materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego	420
7.6. Literatura do artykułu 7	423

7.1. Ogólna charakterystyka infiltrowanych materiałów kompozytowych i ich zastosowania do celów medycznych

Materiały kompozytowe stanowią jedną z głównych grup materiałów inżynierskich i pomimo, że często inspiracją do ich wytwarzania są przykłady zaczerpnięte z natury, są z zasady sztucznie wytwarzane przez człowieka. Materiały polimerowe znalazły m.in. zastosowanie w medycynie do wytwarzania skafoldów, w tym biodegradowalnych. Materiały kompozytowe znajdują bardzo szerokie zastosowanie w technice, m.in. w medycynie na skafoldy spełniające wymagania zarówno mechaniczne, jak i fizjologiczne, jak np. skafoldy CaP-polimer, łączone fosforanem wapnia (TCP) skafoldy pokrywane wewnątrz porów polikaprolaktonem (PCL) [1], kompozyt hydroksyapatyt/poli(ester-uretan)(HA/PU) [2] lub nanokompozyt kolagenu i bioszklą [3], analogicznie jak materiały metalowe porowate, aczkolwiek nie należące do biodegradowalnych, jednak stosowane na skafoldy, jak głównie Ti i Ta [4], w tym po obróbce powierzchni porów [5] oraz Mg [6] lub biodegradowalne stopy Mg-Ca [7], stosowane głównie ze względu na relatywnie wysoką wytrzymałość na ściskanie oraz trwałość zmęczeniową [8, 9]. Do przygotowania skafoldów z kompozytów złożonych z niektórych polimerów i hydroksyapatytu [10-12], wykorzystywana jest technologia selektywnego spiekania laserowego (j. ang.: Selective Laser Sintering – SLS), analogicznie jak do wytwarzania skafoldów z polimerów biodegradowalnych, np. polieterowego, poli(alkoholu winylowego), polikaprolaktonu [13] i poli(kwasu L-mlekowego) [11], a także nanohydroksyapatytu [14]. Ta technika powszechnie stosowana jest także do wytwarzania przyrostowego z materiałów metalowych i ceramicznych [15-35], w tym m.in. implantów do celów stomatologicznych [35-45]. Materiały kompozytowe składają się z co najmniej dwóch różnych składników o jednakowym lub zbliżonym udziale w całej objętości i o wyraźnie zaznaczonej granicy rozdziału między nimi oraz o własnościach różniących się od tworzących je składników, a przy tym z zasady pod ściśle określonymi względami korzystniejszych od każdego ze składników, co uzasadnia potrzebę ich wytwarzania [46-49]. Głównymi składnikami materiału kompozytowego są osnowa i wzmocnienie, z których każdy spełnia określone odmienne zadania. W większości materiały kompozytowe wytwarza się metodami pośrednimi, opierającymi się na wcześniejszym i odrębnym przygotowaniu materiałów osnowy i wzmocnienia i następnym łączeniu ich w całość. We wszystkich materiałach kompozytowych, oprócz wymaganych własności osnowy jak i wzmocnienia, istotną rolę odgrywa strefa połączenia między osnową i wzmocnieniem, wytworzone w wyniku zastosowanej technologii.

Materiałem osnowy może być zarówno metal, w tym stopy żelaza, magnezu, aluminium, cynku, srebra, niklu i miedzi, jak i niemetalowa – ceramiczna (z tlenku aluminium, węgla krzemu, azotku aluminium, grafitu, cementu, szamotu) oraz organiczna: polimerowa (np. z polipropylenu, poliwęglanu, poliestrów, epoksydu, poliamidu) lub węglowa [46-50]. Osnowę materiałów kompozytowych stanowi materiał będący fazą ciągłą, wypełniającą przestrzeń między wzmocnieniem i umożliwiającą tym samym utrzymanie układu osnowa-wzmocnienie w zwartej formie, a jednocześnie nadającą produktom z tych materiałów pożądany kształt i wymiary. Osnowa ponadto przekazuje obciążenia na wzmocnienie jednocześnie zabezpieczając ją przed uszkodzeniami lub negatywnym wpływem środowiska, jak również decyduje najczęściej o własnościach chemicznych i cieplnych materiału kompozytowego.

Wzmocnienie jest drugim składnikiem materiałów kompozytowych wprowadzanym do osnowy, cechującym się lepszymi własnościami, najczęściej wytrzymałościowymi w porównaniu do własności osnowy. Wzmocnienie jest jednak ogólnym pojęciem i dlatego w przypadku niektórych materiałów kompozytowych jego rola nie polega wyłącznie, a niekiedy nawet wcale, na poprawie własności mechanicznych lub trybologicznych, lecz może dotyczyć poprawy wybranych własności fizykochemicznych, np. elektrycznych, cieplnych lub magnetycznych [46-50]. Wzmocnienie może mieć postać włókien, cząstek lub elementów o złożonych cechach geometrycznych i to nawet uporządkowanych przestrzennie, np. w formie szkieletu, a jego rola w materiale kompozytowym najczęściej sprowadza się do zapewnienia mu m.in. wymaganej sztywności, zwiększenia granicy plastyczności oraz wytrzymałości w temperaturze pokojowej i/lub podwyższonej, przeciwdziałaniu propagacji pęknięć oraz zmiany podatności osnowy na odkształcenie plastyczne [46-50]. Nowoczesne materiały kompozytowe ze wzmocnieniem w postaci porowatego szkieletu z metalu lub jego stopów o budowie komórkowej i wysokim stopniu 40-90% porowatości, są wykorzystywane w bardzo wielu gałęziach przemysłu, m.in. w budownictwie, gdzie stosowane są wysoko obciążone konstrukcyjnie materiały kompozytowe ze szkieletem z wysokowytrzymałych i ciężkich materiałów takich jak stal, w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i maszynowym ze szkieletami z materiałów sztywnych i wytrzymałych, oraz m.in. w medycynie, gdzie stosowane są lekkie i wytrzymałe materiały kompozytowe. Szkielet porowaty o odpowiednim zestawie własności mechanicznych, cieplnych, akustycznych, biologicznych jest wytwarzany w pierwszej kolejności, a następnie w celu wytworzenia materiałów kompozytowych wykorzystywane są różnorodne technologie, w tym infiltracja, po uprzednim zaprojektowaniu gotowego elementu z użyciem systemów

CAD/CAM. Porowate szkielety, bardzo często spiekane, wytwarzane metodami metalurgii proszków, w głównym stopniu determinujące strukturę i własności finalnego produktu są podstawą materiałów kompozytowych wytwarzanych metodą infiltracji.

Poprawnie wytworzony szkielet, w tym m.in. spiekany powinien charakteryzować się strukturą otwartych, połączonych porów, umożliwiając jak najłatwiejsze płynięcie ciekłego metalu. Występowanie zamkniętych porów bądź ślepych kanałów prowadzi do powstawania obszarów nienasączonych przez infiltrujący metal lub stop. Można następująco sklasyfikować współczesne sposoby wytwarzania porowatych szkieletów spiekanych [51-58]:

- spiekanie proszków ceramicznych lub metalowych z dodatkiem lub rzadziej bez dodatku spoiwa, jako najprostsza i najpowszechniej stosowana metoda polegająca na spiekaniu nie zagęszczonych proszków ceramicznych lub metalowych, która umożliwia otrzymanie szkieletów o porowatości do 50% lub spiekanie mieszaniny ziarn proszku z dodatkiem bądź bez dodatku spoiwa, wstępnie prasowanej pod niewielkim ciśnieniem albo odwzorowanie struktury gąbki,
- wytwarzanie piany metalowej lub ceramicznej z odpowiednio dobranej mieszaniny, która to metoda polega na wykorzystaniu wydzielania się gazów w wyniku reakcji chemicznej lub reakcji rozkładu zachodzącej w wysokiej temperaturze, np.:



co umożliwia otrzymywanie szkieletów o porowatości do 90%,

- zamrażanie i sublimacja rozpuszczalnika (najczęściej wody destylowanej) z ceramicznych lub metalowych zawiesin proszków, o porowatej strukturze kształtowanej poprzez udział objętościowy rozpuszczalnika w zawiesinie, szybkość zamrażania i sublimacji np. lodu pod obniżonym ciśnieniem lub żelowanie spienionej zawiesiny [59],
- spiekanie lub reakcyjne wiązanie włókien ceramicznych lub spiekanie proszków ceramicznych i metalowych z dodatkiem czynnika formującego strukturę porów, która to metoda jest najbardziej elastyczna spośród wszystkich tu przedstawionych i umożliwia otrzymywanie materiałów infiltrowanych o zróżnicowanej strukturze i udziale materiału tworzącego spiekany szkielet, a stopień porowatości oraz jej charakter może być regulowany za pomocą różnych dodatków kształtujących pory (j. ang.: pore forming agents – PFA) ulegających rozkładowi w wysokiej temperaturze, w których miejscu powstają pustki; do najczęściej używanych substancji porotwórczych zalicza się materiały lub substancje o temperaturze rozkładu cieplnego znacznie niższej niż temperatura spiekania, takie jak:

polietylen, wosk, skrobia, celuloza, włókna węglowe, trociny [56, 58, 60], a metoda w swej istocie jest analogiczna do metody Powder Injection Moulding i jej odmiany Ceramic Injection Moulding [61-64], z tym że usuwanie lepiszcza i innych elementów porotwórczych, np. włókien węglowych musi prowadzić do utworzenia sieci kanałów otwartych w spiekanej osnowie. Metoda ta umożliwia wytwarzanie porowatych półfabrykatów o zróżnicowanej strukturze i udziale wzmocnienia oraz o otwartych, połączonych ze sobą porach sprzyjających dokładnej penetracji ciekłego metalu w całej objętości materiału podczas infiltracji. Czynniki kształtujące strukturę porów (jego udział jest zależny od zakładanej porowatości otrzymanej po jego usunięciu z wypraski) dodawany jest do proszku ceramicznego (suchego lub w postaci zawiesiny) przed prasowaniem, by w podwyższonej temperaturze (w operacji spiekania) ulec rozkładowi cieplnemu.

W ramach prac własnych [65-73] opracowano technologię wytwarzania szkieletów porowatych przez spiekanie nanorurek mineralnych wyekstrahowanych z haloizytu – z dodatkiem włókien węglowych jako czynnika porotwórczego, następnie poddawanych infiltracji gazowo-ciśnieniowej [74, 75].

Prace własne [24, 25, 30, 33-40, 45] wskazują ponadto na możliwość wykorzystania do tego celu szkieletów mikroporowatych metali i ich stopów, a także ceramicznych, o wielkości porów od kilkudziesięciu do kilkuset μm , wykonanych metodą selektywnego spiekania/topienia laserowego SLS/SLM.

Strefa połączenia między osnową i wzmocnieniem stanowi w materiałach kompozytowych warstwę graniczną, której grubość i charakter fizykochemiczny decyduje o przekazywaniu obciążeń pomiędzy osnową a wzmocnieniem, a co za tym idzie o własnościach wytworzonego materiału kompozytowego [76-80]. Z punktu widzenia charakteru oddziaływań pomiędzy składnikami materiału kompozytowego można wyróżnić kilka typów połączeń osnowa-wzmocnienie:

- chemiczne, nazywane również często połączeniem dyfuzyjnym, związane z procesami dyfuzyjnymi zachodzącymi pomiędzy osnową a wzmocnieniem materiału kompozytowego,
- mechaniczne, polegające na mechanicznym „zakotwiczeniu” elementów wzmocnienia w osnowie,
- adhezyjne, w wyniku występowania wiązań pomiędzy powierzchniami przylegających do siebie osnowy i wzmocnienia, często towarzyszące oddziaływaniu mechanicznemu i podnoszące jego efektywność.

Głównym czynnikiem decydującym o wytworzeniu wymaganego połączenia pomiędzy osnową a wzmocnieniem jest jakość ich powierzchni, wobec czego poprawne przygotowanie zarówno osnowy, jak i wzmocnienia stanowi ważny element procesu technologicznego wytwarzania materiałów kompozytowych. Najczęściej przygotowanie to wymaga zastosowania odpowiednio dobrania kombinacji spośród wszystkich lub niektórych z następujących operacji, w odniesieniu do osnowy i wzmocnienia, lub przynajmniej jednego z nich, w zależności od zastosowanej technologii wytwarzania materiału kompozytowego [46-49]:

- obróbki mechanicznej,
- obróbki ultradźwiękowej,
- odtłuszczenia chemicznego,
- odtłuszczenia w rozpuszczalnikach organicznych,
- trawienia chemicznego,
- trawienia elektrochemicznego.

Ze względu na mniejszy moduł Younga, mniejszą wytrzymałość, własności trybologiczne oraz sztywność stopów metali lekkich w porównaniu do stali, nie zawsze możliwe jest ich stosowanie w postaci konwencjonalnie wytwarzanego stopu nawet poddanego obróbce cieplnej. W celu poprawy wymienionych własności często są wytwarzane materiały kompozytowe o osnowie stopów metali, a zwłaszcza lekkich o większych własnościach wytrzymałościowych, sztywności, odporności na zużycie, twardości oraz mniejszym współczynniku rozszerzalności cieplnej [56]. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom rynku, uzasadnionym jest podejmowanie działań zmierzających do rozwijania alternatywnych metod wytwarzania materiałów kompozytowych na osnowie metali lekkich, głównie stopów aluminium i magnezu [65-71, 81-84]. Materiały kompozytowe o osnowie metalowej stanowią grupę materiałów bardzo często określaną jako Metal Matrix Composites (MMCs) [46, 47, 49]. W przypadku materiałów kompozytowych o osnowie stopów aluminium, często wprost w nazwie lub odpowiednim skrócie takiego materiału podaje się nazwę pierwiastka osnowy, np. Aluminium Matrix Composites (AlMCs). Systematycznie zwiększające się zainteresowanie tematyką tych materiałów jest związane z dążeniem do minimalizacji masy elementów wykorzystywanych m.in. w motoryzacji, lotnictwie, kolejnictwie i okrętownictwie, w celu obniżenia masy całkowitej pojazdów i środków transportu. Uzyskana w ten sposób redukcja masy, sprzyja zwiększeniu osiągowi i nośności pojazdów przy jednoczesnym obniżeniu zużycia paliw. Ze względu na bardzo dobre

własności w porównaniu ze stopami konwencjonalnymi, takimi jak mniejsza gęstość, większa wytrzymałość i odporności na pełzanie i na zużycie ścierne i korozyjne, są także powszechnie stosowane w przemyśle elektronicznym, kosmicznym, zbrojeniowym, a nawet sportowym. Kolejną sferą życia, w której zastosowanie metalowych materiałów kompozytowych mogłoby przynieść pożądane skutki związane z obniżeniem masy stosowanych materiałów, zwiększeniem ich wytrzymałości jest medycyna gdzie szeroko stosowane są materiały metalowe, a wśród nich stopy tytanu oraz aluminium. Specyficzną dziedziną medycyny, a w zasadzie medycyny rekonstrukcyjnej jest dziedzina związana z inżynierią biomedyczną polegająca na wytwarzaniu protez kończyn dolnych i górnych pacjenta. Poszczególne składowe takich protez wykonywane są z różnych materiałów, w tym ze stopów tytanu i aluminium, gdzie z tych materiałów wykonywane są między innymi elementy stawów kolanowych, biodrowych, łokciowych. Elementy te wykonywane są głównie z aluminium lub z tytanu, połączenie tych dwóch materiałów w materiale kompozytowym powoduje połączenie w jednym materiale zalet (wysoka wytrzymałość tytanu, niska gęstość aluminium) obydwu tych materiałów co może znacznie wpłynąć na poprawę własności użytkowych takiej protezy. Niniejsze opracowanie dotyczy właśnie metody wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie stopów aluminium i wzmocnieniu w postaci szkieletu tytanowego oraz zawiera wyniki badań dotyczące struktury i wytrzymałości tych materiałów.

Na szczególną uwagę zasługują materiały kompozytowe o osnowie metali lekkich wzmacniane cząstkami bądź włóknami ceramicznymi. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia, niską gęstość oraz dobrą odporność na korozję ceramiki, szczególne miejsce zajmują tutaj materiały kompozytowe wzmacniane włóknami lub cząstkami z niej pozyskanymi oraz poszukiwanie materiałów alternatywnych dla powszechnie stosowanych obecnie wzmocnień w postaci włókien i cząstek Al_2O_3 [51, 60, 80, 83, 85], SiC [76, 82] węglowych lub borowych [86] wiskerów Al_2O_3 lub SiC, cząstek SiC, B_4C [87] oraz TiC [76, 88], jak również faz międzymetalicznych [89]. Szczególnie interesujący jest kierunek wykorzystywania wysokotopliwych metali i ich stopów, w tym tytanu na szkielety porowate [27, 53] takich materiałów kompozytowych [33, 90].

Metalowe materiały kompozytowe mogą być wytwarzane różnymi metodami. Do najczęściej stosowanych należą klasyczne bezpośrednio zastosowane metody metalurgii proszków jak również metody stopowania mechanicznego oraz konsolidacji plastycznej na gorąco i na

zimno. Wytwarzanie materiałów kompozytowych metodami metalurgii proszków jest korzystne ze względu na dyfuzyjną postać połączenia osnowy i wzmocnienia, jak również na elastyczne możliwości doboru rodzaju, postaci i wymiarów wzmocnienia. Metody te pozwalają na otrzymywanie materiałów kompozytowych poprzez konsolidację proszków metali i ceramiki, w wyniku kilku następujących po sobie operacji, tj. przygotowania proszków i ich mieszanin, formowanie lub zagęszczanie, spiekanie lub konsolidację plastyczną oraz ewentualną obróbkę wykończającą. Pomimo wielu zalet stosowania tej technologii, jakimi niewątpliwie są możliwość wykonywania serii elementów o dużej dokładności, możliwość automatyzacji produkcji i montażu wytworzonych elementów, niskie zużycie energii oraz prawie całkowite wyeliminowanie odpadów poprodukcyjnych, metalurgia proszków wymaga posługiwania się wyspecjalizowanymi urządzeniami, a wytwarzanie proszku nastręcza trudności i jest kosztowne. Własności mechaniczne otrzymywanych w ten sposób materiałów są czasem gorsze niż np. elementów obrobionych plastycznie, jednak dzięki mechanicznej syntezie (mechanicznemu mieleniu) oraz następującemu po niej prasowaniu i wyciskaniu na gorąco możliwe jest wytwarzanie nanostrukturalnych materiałów kompozytowych o stałym przekroju, równomiernym rozkładzie wzmocnienia i wielkości jego cząstek oraz o – wynikających z tego – podwyższonych własnościach mechanicznych materiałów [91, 92].

Alternatywne rozwiązanie technologiczne polega na hybrydowym połączeniu metod metalurgii proszków z technologią odlewania, jakie stanowi infiltracja, polegająca na wytwarzaniu porowatego szkieletu o otwartych porach, najczęściej ceramicznego, ale w niektórych przypadkach także z metali lub ich stopów, metodami metalurgii proszków i następnym napełnianiu porów ciekłym metalem lub stopem o temperaturze topnienia odpowiednio niższej od temperatury topnienia materiału, z którego wykonano szkielet spiekany, a często także roztopionym materiałem polimerowym lub odpowiednią żywicą zmieszaną z utwardzaczem. Spiekany szkielet porowaty, stanowiący półfabrykat, ma za zadanie lokalnie wzmocnić ostatecznie wytworzony materiał kompozytowy, jednocześnie determinując jego strukturę i własności. Podstawową własnością tego szkieletu porowatego, będącego równocześnie wzmocnieniem ostatecznie wytworzonego materiału kompozytowego, jest struktura otwartych, połączonych porów, tworzących kanały, umożliwiające swobodny przepływ ciekłego metalu lub odpowiednio materiału polimerowego, w wyniku czego możliwym staje się nasycenia porowatej kształtki ciekłym metalem lub materiałem polimerowym w całej objętości porów. Podstawową wielkością charakteryzującą strukturę otwartych porów i kanałów porowatych szkieletów

spiekanych jest ich przepuszczalność. Badania przepuszczalności polegają na wykonaniu serii pomiarów objętościowego natężenia przepływu i spadku ciśnienia powietrza, cieczy lub innego czynnika przy przenikaniu przez próbkę. Do ważnych czynników determinujących te własności należą m.in. średnica, rozkład wielkości ziarna, kształt i udział objętościowy stosowanych cząstek/włókien wzmocnienia.

Zastosowanie infiltracji jako technologii wysoko opłacalnej stanowi podstawę do otrzymania szerokiej gamy materiałów kompozytowych i pozwala na uzyskanie wielu korzyści technologicznych [51-53], gdyż technologia wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie metalowej z zastosowaniem infiltracji charakteryzuje się wysoką wydajnością, możliwością zastosowania w produkcji masowej oraz szerokiego doboru wzmocnienia i osnowy, mniejszym ryzykiem mechanicznego zniszczenia wzmocnienia, co może mieć miejsce np. w przypadku mechanicznej syntezy, jak również zapewnieniem otrzymywania elementów wzmocnionych w całej objętości lub tylko miejscowo, przy dokładnym odwzorowaniu kształtu i powierzchni (j. ang.: near-net-shape) oraz uzyskiwaniu struktury o typie przenikających się sieci krystalicznych (j. ang.: interpenetrating networks). Ze względu na przedstawione cechy, infiltrowane materiały kompozytowe budzą szczególne zainteresowanie producentów zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym. Pomimo tego, nie sposób nie wskazać utrudnień w zastosowaniu tej technologii, wśród których można wyróżnić wymóg przygotowania powierzchni wewnętrznych porów szkieletu wzmocnienia, w celu poprawy ich zwilżalności, a także konieczność usunięcia powierzchniowo zaabsorbowanych gazów, w celu uniknięcia porowatości gazowej oraz brak możliwości zapewnienia pełnej dyspersji wzmocnienia w osnowie, co jest determinowane wyłącznie przez założone cechy konstrukcyjne spiekane go szkieletu porowatego, najczęściej w postaci kształtki porowatej [60, 68, 71, 82, 84].

Metoda infiltracji stwarza stosunkowo korzystne warunki recyklingu wytworzonych w ten sposób materiałów kompozytowych. W przypadku materiałów kompozytowych, najlepiej byłoby, jeśli ich ponowne użycie mogłoby nastąpić w postaci złożonej, czyli bez separacji składników. Materiały te są projektowane zwykle w celu ściśle określonego zastosowania, dlatego trudno jest dla nich znaleźć obszar ponownego użycia. Konieczne jest w tym przypadku oddzielenie wzmocnienia od osnowy. Dokonać tego można na dwa sposoby, mechanicznie lub chemicznie. Mechaniczna separacja polega na wyciskaniu ciekłego metalu z porowatego szkieletu pod wpływem działającego ciśnienia, lub filtracji ciekłej osnowy. Natomiast w przypadku chemicznych metod separacji konieczne jest zastosowanie materiału (topnika)

o większym powinowactwie do fazy wzmacniającej od powinowactwa osnowy. Materiał ten będzie infiltrował porowaty szkielet spiekany wypychając z niego osnowę, która wraz z nim stanowiła materiał kompozytowy. Jako topnika należy użyć materiału o jak najmniejszej rozpuszczalności w osnowie. W przypadku aluminium i jego stopów zastosowanie znalazły NaCl-KCl-Na₂SiF₆ używane do usuwania wtrąceń tlenkowych z ciekłego stopu [56].

Struktura i własności materiałów kompozytowych wytworzonych poprzez infiltrację porowatych szkieletów, w tym spiekanych zależą od wielu czynników, w tym od napięcia powierzchniowego i lepkości ciekłego metalu oraz warunków infiltracji, tj.: ciśnienia, szybkości jego przyrostu, temperatury szkieletu spiekane, ciekłego metalu oraz formy do infiltracji [52]. Ważne znaczenie mają cechy szkieletu porowatego, w tym: jego porowatość, materiał z którego jest wytworzony, jego kształt i kształt porów, sposób wytwarzania. Ze względu na mnogość wymienionych czynników uzyskanie wymaganej struktury i własności materiału kompozytowego wytworzonego metodą infiltracji, wymaga wielokryterialnej optymalizacji i szczegółowego poznania całego procesu technologicznego. Przykładowo, jeśli temperatura szkieletu porowatego jest niższa od temperatury topnienia stopu infiltrującego dochodzi do jego częściowego krzepnięcia podczas infiltracji, co prowadzi do spadku przepuszczalności szkieletu i powoduje utrudnianie penetracji porowatego szkieletu przez infiltrujący stop [53, 93].

W procesach technologicznych wytwarzania materiałów kompozytowych z udziałem ciekłej osnowy ważną rolę odgrywa zwilżanie ciał stałych przez ciekły metal [79, 94]. Na zwilżalność układu ciało stałe-ciecz mają wpływ przede wszystkim [95]:

- praca adhezji, którą należy wykonać, aby nastąpiło rozdzielenie jednostkowej powierzchni stykających się ciał i utworzenie dwóch nowych powierzchni, o wartości, która jest miarą przyciągania międzycząsteczkowego między dwiema różnymi fazami, oraz
- praca kohezji, którą należy wykonać, aby nastąpiło rozdzielenie jednostkowej powierzchni tego samego ciała i utworzenie dwóch nowych powierzchni, o wartości, która jest miarą przyciągania międzycząsteczkowego między cząstkami tej samej fazy.

Najczęściej stosowaną charakterystyką stopnia zwilżania ceramiki lub metali i ich stopów przez ciekły metal jest wielkość kąta zwilżania θ zawierającego się w przedziale od 0° (całkowita zwilżalność) do 180° (całkowity brak zwilżalności), który stanowi ważny wskaźnik niezbędny do analizy zjawisk zachodzących na granicy kontaktu ciało stałe/ciecz. Umownie układy ciekły metal-ceramika lub metale i ich stopy w stanie stałym zostały podzielone na

układy zwilżalne, gdzie $\theta < 90^\circ$ i układy niezwilżalne, gdzie $\theta > 90^\circ$. Na wartość kąta θ w przypadku oddziaływania ciekłego stopu np. Al na szkielet ceramiczny lub metalowy, np. Al_2O_3 , mogą wpływać różne czynniki zależne od ciekłego infiltrującego metalu, jak czas kontaktu i obecność powłoki tlenkowej na kropli metalu, co w przypadku aluminium jest najistotniejszym czynnikiem decydującym o zwilżalności, zależnym m.in. od atmosfery w której następuje zalewanie, stanowiącym barierę hamującą powstawanie dostatecznie dobrego kontaktu metalu z podłożem i zwiększenie wartości kąta θ [76-79, 96]. Inne czynniki, takie jak: chropowatość powierzchni, porowatość podłoża, zanieczyszczenia, dotyczą głównie szkieletu porowatego. Jeżeli szkielet spiekany jest dobrze zwilżany przez ciekły metal, to infiltracja może przebiegać samoczynnie, bez zewnętrznego wymuszenia. W większości układów ciekły metal-ceramika lub metal albo stop metali występuje jednak słaba zwilżalność szkieletu spiekane go bądź całkowity jej brak, co wymusza wprowadzanie ciekłego metalu do porów pod ciśnieniem. Ciśnienie stopu nie może jednak przekraczać granicznej wartości, jaką wyznacza wytrzymałość szkieletu spiekane go, stąd bardzo często przed infiltracją konieczne jest dokonanie poprawy zwilżalności [53, 76, 97, 98] poprzez zmniejszenie wartości kąta θ , jedną z następujących metod [99, 100], dotyczących własności ciekłego składnika infiltrującego, poprzez:

- podwyższenie temperatury ciekłego metalu lub stopu infiltrującego,
- zmianę składu chemicznego ciekłego metalu lub stopu infiltrującego,
- zastosowanie atmosfery ochronnej zapobiegającej utlenianiu kropli metalu lub stopu infiltrującego.

Zmiany składu chemicznego ciekłego metalu lub stopu infiltrującego są związane z wprowadzaniem do niego dodatków stopowych takich jak: Si, Ti, Mg, Ni, Cr, Ca, Li, które wpływają na napięcie powierzchniowe, pracę adhezji oraz kąt zwilżania. Dodatkowo wywołują reakcje chemiczne głównie w obszarze granicy rozdziału ciekły metal-szkielet porowaty, co może wpływać na powstawanie nowych faz [96]. Przykładowo krzem jako dodatek stopowy w stopach aluminium znacząco poprawia wytrzymałość połączenia, wobec czego połączenie $\text{AlSi11}/\text{Al}_2\text{O}_3$ jest lepsze w każdej temperaturze w porównaniu z połączeniem $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, co potwierdza trafność stosowania tego stopu jako materiału infiltrującego.

W zależności od czynnika wywołującego, od wymaganego ciśnienia infiltrującego ciekłego metalu bądź materiału polimerowego metody infiltracji dzieli się na trzy główne kategorie [101, 102]:

- wspomagane ciśnieniem zewnętrznym:

- infiltrację wysokociśnieniową (j. ang.: pressure/squeeze infiltration), w której metal pod ciśnieniem kilkudziesięciu do kilkuset MPa wpływa i krzepnie w porach szkieletu, pod wpływem gazu znajdującego się nad lustrem metalu (j. ang.: gas infiltration) [76, 97, 98, 101], za pośrednictwem tłoka prasującego formy umieszczonej w prasie (j. ang.: squeeze casting) [52-56, 82, 93], przez działanie siły odśrodkowej lub przez zastosowanie pola elektromagnetycznego indukującego siłę Lorentza,
- infiltrację niskociśnieniową, która polega na wywieraniu ciśnienia około kilku do kilkuset Pa na gaz znajdujący się nad lustrem ciekłego metalu z odmianą bezciśnieniową (j. ang.: pressureless infiltration) kiedy to penetracja szkieletu przez ciekły metal wywołana jest ciśnieniem hydrostatycznym [87, 88, 98, 99];
- wspomagane podciśnieniem:
 - infiltrację próżniową (j. ang.: vacuum infiltration), w trakcie której szkielet spiekany znajduje się w warunkach ciśnienia gazowego obniżonego w stosunku do atmosferycznego, a czynnikiem wywołującym infiltrację jest dodatkowo ciśnienie ciekłego metalu [103];
- bezciśnieniowe:
 - infiltracja wspomagana ciśnieniem kapilarnym lub bezciśnieniowa (j. ang.: pressureless infiltration) [74, 75, 88] pod działaniem ciśnienia hydrostatycznego.

Infiltracja gazowo-próżniowa jest połączeniem infiltracji próżniowej, ponieważ porowaty szkielet spiekany przed wprowadzeniem do ciekłego metalu znajduje się w warunkach obniżonego ciśnienia, oraz ciśnieniowe, gdyż wywierane jest ciśnienie na gaz z reguły obojętny, znajdujący się nad lustrem ciekłego metalu. Jest to niewątpliwie technologicznie najkorzystniejszy rodzaj infiltracji, gdyż podczas procesu spiekany szkielet porowaty jak i stop wykorzystywany do jego penetracji znajdują się w atmosferze ochronnej, tzn. w próżni podczas topienia stopu oraz w atmosferze gazu obojętnego po wprowadzeniu szkieletu do ciekłego metalu. Ponadto wspomagana próżnią infiltracja pozwala na obniżenie ciśnienia wywieranego na ciekły metal, gdyż jej rzeczywiste ciśnienie należy odnieść do wcześniej wytworzonej próżni, a nie do ciśnienia atmosferycznego, jak w przypadku konwencjonalnej infiltracji ciśnieniowej. Jest to bardzo istotne z uwagi na fakt, iż ciśnienie stopu nie może przekraczać granicznej wartości, jaką wyznacza wytrzymałość szkieletu ceramicznego. Bardzo istotną korzyścią płynącą z zastosowania metody gazowo-próżniowej jest mała porowatość finalnego materiału kompozytowego. Dzięki zastosowaniu ciśnienia zewnętrznego otrzymywane są

materiały kompozytowe o kształcie nie wymagającym obróbki wykończającej, ponadto zapewnia ono dokładną penetrację szkieletu porowatego przez ciekły metal, chroniąc produkt przed pojawieniem się wewnętrznych rzadzisz skurczowych, stanowiących nieciągłość struktury, tym samym wpływających negatywnie na uzyskany materiał kompozytowy i pogarszających jego własności wytrzymałościowe.

Od własności spiekane go szkieletu wzmacniającego zależy również jego zwilżalność podczas infiltracji. Na zwilżalność porowatych szkieletów spiekanych wpływa skład chemiczny materiału wzmocnienia, a zwłaszcza chropowatość jego powierzchni, chociaż można przyjąć, że jeżeli $R_a < 10$ nm to wpływ chropowatości na kąt zwilżania jest nieistotny, a także porowatość tego szkieletu, ponieważ porowatość powyżej 5-8% objętości powoduje zaniżanie kątów zwilżania, związane z penetracją ciekłego metalu w głąb porów, a w wyniku infiltracji zmniejsza się objętość kropli, stanowiąca podstawę pomiaru kąta zwilżania θ . Zwilżalność można poprawić nie tylko przez zmianę warunków technologicznych infiltracji, ale zwłaszcza przez obróbkę powierzchni wewnętrznych porów szkieletu spiekane go. Coraz powszechniej stosowaną metodą poprawy zwilżalności szkieletów spiekanych przed infiltracją, jest nanoszenie cienkich powłok, głównie metalowych, na wewnętrzne powierzchnie porów. Powłoki te powodują wzrost energii powierzchniowej ciała stałego γ_c (składnika wzmacniającego) a ponadto zabezpieczają wewnętrzne powierzchnie porów przed uszkodzeniem podczas wytwarzania, jak i hamują niepożądane reakcje z ciekłym składnikiem infiltrującym, co ma znaczenie w przypadku szkieletów z materiałów podatnych na utlenianie, takich jak np. grafit lub włókna węglowe [104, 105]. Do powłok spełniających taką rolę należą m.in. warstwy stopu niklu Ni-P, głównie dzięki dobrym własnościom antykorozyjnym niklu i jego odpornością na działanie wysokiej temperatury, a także z prostotą technologii jego osadzania [60, 80, 83, 85, 94]. Powłoki Ni-P mogą być osadzane zarówno galwanicznie jak i powszechniej stosowaną metodą bezprądową (chemiczną, katalityczną) [94, 106]. Metoda bezprądowego osadzania niklu pozwala praktycznie na metalizację każdego materiału po uprzedniej aktywacji jego powierzchni celem utworzenia centrów aktywnych potrzebnych do zapoczątkowania redukcji jonów Ni^{2+} . Aktywacji powierzchni dokonuje się najczęściej przy użyciu chlorku palladu. Dalej reakcja przebiega autokatalitycznie, katalizatorem stają się atomy Ni osadzone na centrach aktywnych. Ograniczeniem metody jest rodzaj osadzanych metali – tylko z grupy miedziowców, żelazowców i platynowców układu okresowego pierwiastków. Do rzadziej stosowanych metod nanoszenia powłok na szkielety spiekane przed infiltracją należą metody

PVD i CVD (j. ang.: Physical and Chemical Vapour Deposition) oraz osadzanie TiO_2 [79, 104-107].

Obszar, w którym mieści się koncepcja badań zawartych w niniejszym artykule dotyczy dwóch podstawowych poziomów prowadzących do otrzymaniażądanego produktu. Na pierwszym poziomie badań znajdują się różne technologie wytwarzania metalowych i ceramicznych materiałów o strukturze szkieletowej oraz mających w różnym stopniu uporządkowaną strukturę porowatą, do których zaliczono technologie: odlewnicze, metalurgii proszków oraz wytwarzania pian metalicznych, a nade wszystko wytwarzania przyrostowego, w tym zwłaszcza selektywnego spiekania laserowego SLS. Następnie, w zależności od przeznaczenia, wytworzone materiały poddaje się różnym dodatkowym obróbkom, np. stosuje się technologie, w których powierzchnia materiału zostaje pokryta innym materiałem lub technologie, w których cała wolna przestrzeń porów szkieletu wypełniona zostaje innym materiałem np. niskotopliwym metalem, tworząc materiał kompozytowy specjalistycznego zastosowania. Do technologii pokrywania należy nowoczesna technologia ALD, która umożliwia pokrycie elementu nie tylko na jego powierzchni, ale umożliwia dokładnie i równomierne pokrycie danym materiałem powierzchni porów wewnątrz szkieletu. Do technologii, która umożliwia wypełnienie wolnych przestrzeni w danym elemencie należy infiltracja, w tym ciśnieniowa, którą wykorzystano do wykonania badań opisanych w niniejszym artykule.

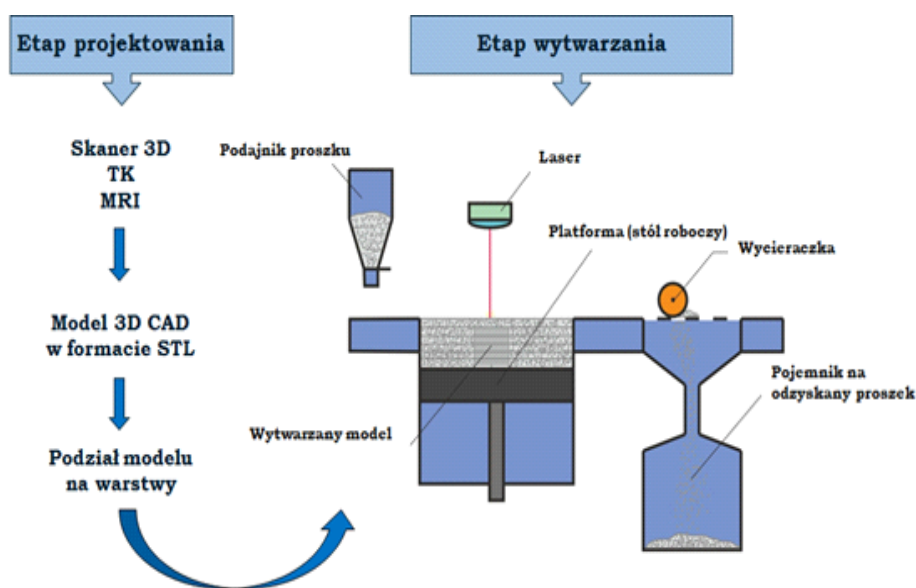
7.2. Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych, o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego oraz metodyka badań

W niniejszym artykule przedstawiono nowo opracowaną klasę materiałów kompozytowych wytwarzanych oryginalnie opracowaną technologią polegającą na infiltracji ciśnieniowej wybranymi stopami odlewniczymi aluminium mikroporowatych szkieletów z tytanu wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego o regulowanej wielkości porów oraz ich kontrolowanej przestrzennej orientacji względem głównych osi przyłożonego naprężenia zewnętrznego. Przedstawiono również wyniki badania wpływu warunków technologicznych wytwarzania porowatych szkieletów tytanowych na własności mechaniczne i strukturę wytwarzanych szkieletów w porównaniu do analogicznych własności tytanu litego wytworzonego taką samą metodą oraz warunków infiltracji ciśnieniowej tak wytworzonych szkieletów na własności wytworzonych materiałów kompozytowych. Tak ukształtowana struktura materiałów kompozytowych zapewnia znaczącą poprawę ich własności mechanicznych i plastycznych w stosunku do stopów odlewniczych aluminium zastosowanych jako osnowa. Należy liczyć się z tym, że tego typu materiały kompozytowe, znajdują liczne zastosowania w przemyśle, głównie ze względu na uporządkowaną i regularną strukturę szkieletu wzmocnienia oraz możliwość niemal dowolnego kształtowania metodą przyrostową cech geometrycznych i kształtu zewnętrznego wytwarzanego elementu, praktycznie bez konieczności stosowania jakiegokolwiek obróbki wykończającej, chyba że chodzi o zapewnienie wymaganej gładkości (chropowatości), co może wymagać dodatkowych operacji technologicznych. Bezspornie otwiera to nowy kierunek badań, których efektem będą inżynierskie materiały kompozytowe o różnym przeznaczeniu, zarówno przemysłowym jak i medycznym. Tego typu materiały kompozytowe zostały objęte autorskim zgłoszeniem patentowym [38] i oprócz tytanowych szkieletów wytwarzanych technologią przyrostową selektywnego spiekania laserowego są objęte badaniami [27, 33, 45, 53], które pozwolą na ich perspektywiczne wykorzystanie w medycynie rekonstrukcyjnej.

Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmocnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego polega na uprzednim wykonaniu szkieletu

porowatego z czystego tytanu poprzez selektywne spiekanie laserowe metodą przyrostową i następnej jego infiltracji odpowiednio dobranym odlewniczym stopem aluminium. Technologia selektywnego spiekania laserowego uzyskała najlepszy zestaw współrzędnych atrakcyjności i potencjału wśród technologii wytwarzania przyrostowego [23-25, 31, 33] ustalony w wyniku analizy metodą benchmarkingu proceduralnego, podaną w pracach [108-110]. Technologia ta umożliwia wytwarzanie materiałów metalowych, pozwala na wytwarzanie elementów porowatych, kontrolę ich wielkości oraz rozmiaru i kształtu porów oraz kontrolę powtarzalności wytwarzanych struktur porowatych i ich dokładności.

Selektywne spiekanie laserowe, które przedstawiono ideowo na rysunku 7.1 można podzielić na dwa etapy: projektowania i wytwarzania danego elementu.



Rysunek 7.1. Schemat ideowy technologii selektywnego spiekania laserowego

W etapie I następuje zaprojektowanie danego elementu. Dzięki dostępnemu oprogramowaniu 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. Takie oprogramowanie umożliwia również pełną kontrolę warunków procesu wytwarzania poprzez sterowanie nimi

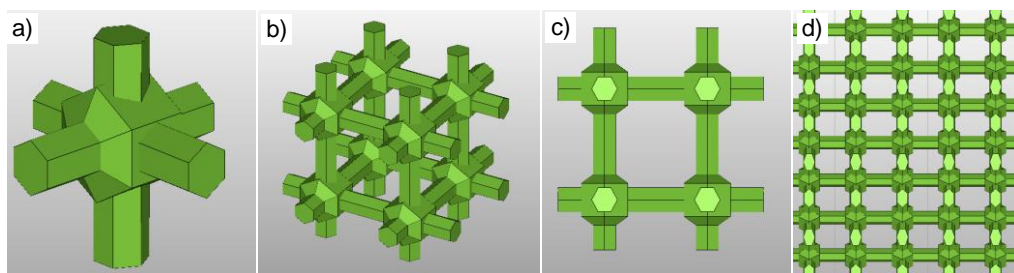
w odpowiednim zakresie ich stosowalności. Efektem projektowania jest trójwymiarowy model CAD w formacie STL. Format ten umożliwia przedstawienie powierzchni elementu za pomocą siatki trójkątów, gdzie im mniejsze są trójkąty tym dokładniejsze jest odwzorowanie powierzchni, kolejno następuje podział elementu na warstwy o określonej grubości, ustala się optymalne warunki procesu wytwarzania (moc lasera, szybkość skanowania, grubość warstwy, odległość pomiędzy kolejnymi ścieżkami przetopień, średnicę wiązki lasera), a po ustaleniu wszystkich zmiennych ma miejsce transfer zaprojektowanego modelu do oprogramowania maszyny [111].

Na podstawie licznych doświadczeń technologicznych ustalono warunki wytwarzania poprzez selektywne spiekanie laserowe metodą przyrostową porowatych szkieletów tytanowych o wybranym rozmiarze porów 250 μm (wymiar komórki jednostkowej 500 μm) i 350 μm (wymiar komórki jednostkowej 600 μm). Trójwymiarowy model szkieletu zaprojektowano metodą CAD przy zastosowaniu komórek jednostkowych o określonej strukturze i wielkości i poprzez następne powielanie takiej komórki jednostkowej w celu zaprojektowania szkieletu o powtarzalnej strukturze, w której rozmiar porów i grubość ścianki są w pełni kontrolowane przez projektanta, charakteryzując się całkowicie otwartymi porami. Do zaprojektowania modeli CAD zastosowano właściwe narzędzie komputerowego wspomaganie projektowania CAD (j. ang.: Computer Aided Design), dzięki któremu nadano modelom odpowiednie własności. Wykorzystano oprogramowanie 3D Marcarm Engineering AutoFab (j. ang.: Software for Manufacturing Applications) do celów CAD/CAM w technologii wytwarzania przyrostowego techniką selektywnego spiekania laserowego, zintegrowane z urządzeniem AM 125 firmy Renishaw, wykorzystanym do selektywnego spiekania laserowego. Efektem takiego projektowania jest trójwymiarowy model zapisany w formacie STL. Dzięki oprogramowaniu AutoFab można sterować takimi wielkościami jak:

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

Po nadaniu modelowi odpowiedniego rozmiaru i struktury cały model zostaje podzielony na warstwy o założonej grubości. Liczba warstw odzwierciedla liczbę warstw proszku, które ulegną procesowi spiekania do momentu uzyskania gotowego elementu. Oprogramowanie AutoFab pozwala ustalić również optymalne warunki wytwarzania (grubość warstwy, moc

lasera, średnicę wiązki lasera, szybkość skanowania, odległość pomiędzy kolejnymi ścieżkami przetopień). Czas potrzebny na wykonanie zaprojektowanego modelu zależy od wielkości, złożoności jego struktury, a także liczby elementów, które wykonano w jednym procesie. Dokładność wytwarzania modeli zależy od zastosowanej mocy lasera: dla niskiej mocy 50 W wynosi $\pm 20 \mu\text{m}$ w płaszczyźnie XY, a dla wysokiej mocy 200 W $\pm 100 \mu\text{m}$ w płaszczyźnie XY przy grubości warstwy wynoszącej od 20 do 50 μm . Po ustaleniu wszystkich warunków/charakterystyki wytwarzania ma miejsce transfer zaprojektowanego modelu w formacie STL do oprogramowania maszyny, gdzie rozpoczyna się proces selektywnego spiekania laserowego. Każdorazowo zaprojektowano szkielet zbudowany z komórek jednostkowych „hexagon cross” (rys. 7.2).

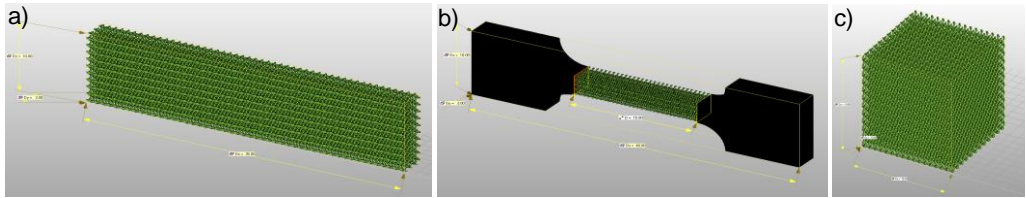


Rysunek 7.2. a-c) Bazowa komórka jednostkowa hexagon cross, d) obraz struktury modelu komputerowego przedstawiający ułożenie komórek jednostkowych pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych

Szkielety tytanowe o podanych rozmiarach porów wykonano przy ułożeniu komórek jednostkowych pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych (rys. 7.2d). Przy ustalonych warunkach wytwarzania oraz ustalonych cechach geometrycznych wytworzono próbki do badań szkieletów selektywnie spiekanych laserowo do badań wytrzymałości na zginanie, rozciąganie i ściskanie o cechach geometrycznych podanych na rysunku 7.3.

Próbki litego tytanu oraz materiałów kompozytowych o osnowie AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti do badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie mają takie same wymiary jak próbki mikroporowatych szkieletów przeznaczonych do tych samych badań.

W II etapie następuje wytwarzanie uprzednio zaprojektowanego elementu metoda selektywnego spiekania laserowego warstwa po warstwie do momentu uzyskania finalnego produktu [111]. Selektywne spiekanie laserowe jest termofizycznym złożonym procesem, którego



Rysunek 7.3. Model komputerowy a) próbki do badań wytrzymałości na zginanie metodą trójpunktowego zginania o wymiarach 35x10x3 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych oraz lity; b) do badań wytrzymałości na rozciąganie o wymiarach 40x10x3 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych; c) do badań wytrzymałości na ściskanie o wymiarach 10x10x10 mm wykonany przy ułożeniu komórek jednostkowych pod kątem 45° względem osi x układu współrzędnych oraz litych

przebieg jest uzależniony od rodzaju materiału, charakterystyki pracy lasera i środowiska, a gęstość wytworzonych elementów zależy od mocy lasera, średnicy plamki lasera, odległości pomiędzy plamkami lasera, odległości pomiędzy kolejnymi ścieżkami lasera, a także grubością warstwy proszku. Technologię selektywnego spiekania laserowego można traktować jako nowoczesną technologię metalurgii proszków gdzie proces budowania elementu rozpoczyna się od rozprowadzenia warstwy proszku na stole o regulowanym względem osi z położeniu. 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 (grubość warstwy), rozprowadzana jest kolejna cienka warstwa proszku gdzie ma miejsce ponowne spiekanie ziarn, które następuje przez powierzchniowe nadtopienie kolejnej warstwy ziarn proszku metalowego ze spiekanymi uprzednio warstwami wytwarzanego elementu. To czy proszek jest spiekany czy stapiający się ze sobą. Proces powtarzany jest, aż do momentu uzyskania spójnego elementu. Po zakończeniu budowy i obniżeniu temperatury, dany element usuwany jest ze złoża proszku i poddawany jest obróbce wykończającej, w zależności od zastosowania np. piaskowaniu lub szlifowaniu.

Do wytwarzania tytanu porowatego i litego zastosowano system AM 125 firmy Renishaw do selektywnego spiekania laserowego. Za pomocą urządzenia systemu AM 125 firmy

Renishaw możliwe jest wytwarzanie elementów z proszków metali i ich stopów. Urządzenie to zintegrowane jest również z odpowiednim oprogramowaniem (AutoFab), które pozwala dostosować zaprojektowany model do warunków wytwarzania. 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, która umożliwia zastosowanie unikatowej metody opróżniania komory roboczej urządzenia w taki sposób, że najpierw wszelkie gazy są odpompowane z komory roboczej, a następnie wprowadzany jest gaz obojętny np. argon lub azot. Dzięki takiej sekwencji działań uzyskiwane jest środowisko robocze, w praktyce wolne od tlenu, umożliwiające spiekanie tak reaktywnych materiałów jak tytan. 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 rozprawdzeniu kolejnej warstwy w komorze roboczej odprowadzany jest do pojemnika, który w łatwy i szybki sposób może być zdemontowany i umieszczony na stacji odsiewania lub selekcji proszku, dzięki czemu istnieje możliwość ponownego wykorzystania proszku w kolejnym procesie [31, 111].

W procesie selektywnego spiekania laserowego do wytwarzania porowatych szkieletów tytanowych oraz litego tytanu zastosowano proszek tytanowy o składzie przedstawionym w tablicy 7.1 i czystości grade 2 oraz wielkości ziarna do 45 μm o kształcie sferycznym. Zastosowany do badań proszek posiada również zmniejszone stężenie tlenu do 0,14% (w proszkach tytanowych średnie stężenie tlenu wynosi około 0,5%), ze względu na bezpieczeństwo pracy oraz ze względu na możliwość tworzenia się niepożądanych tlenków. Dodatkowo podczas procesu stężenie tlenu w komorze roboczej jest odpowiednio zmniejszanie i nie powinno przekraczać 100 ppm.

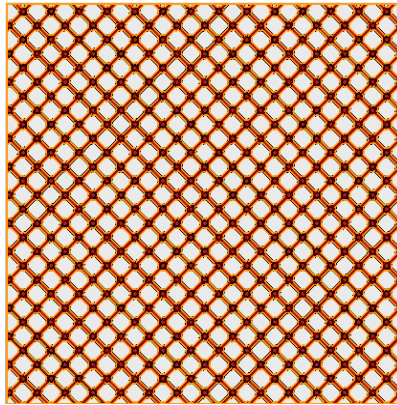
Tablica 7.1. Skład chemiczny proszku tytanu [112]

Stężenie masowe pierwiastków, %							
C	O	N	H	Fe	inne, każdy	inne łącznie	Ti
0,01	0,14	0,01	0,004	0,03	<0,01	<0,4	reszta

W przypadku materiałów litych użytych do celów porównawczych dobrano moc lasera 110 W oraz średnicę plamki równą lub większą od odległości pomiędzy plamkami, uznaną za

II ścieżkę lasera, natomiast w przypadku materiałów porowatych dobrano moc lasera 60 W oraz oprócz wariantu II ścieżki lasera, dobrano średnicę plamki mniejszą od odległości pomiędzy plamkami lasera, oznaczoną jako I ścieżka lasera. Próbki porowatego tytanu po selektywnym spiekaniu laserowym poddawano wstępnemu oczyszczaniu w roztworze izopropanolu przy zastosowaniu myjki ultradźwiękowej. Po pozbyciu się nadmiaru proszku z porów tytanowego szkieletu próbki poddano trawieniu działaniem wody królewskiej przez 1 godzinę przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej w celu usunięcia nadmiaru proszku luźno połączonego ze szkieletem tytanowym, który nie został usunięty we wstępnym oczyszczaniu.

Mikroporowate szkielety tytanowe wytworzone technologią selektywnego spiekania laserowego wykorzystano do wytworzenia inżynierskich materiałów kompozytowych, których model przedstawiono na rysunku 7.4.



Rysunek 7.4. Model materiału kompozytowego przedstawiającego wzmocnienie i osnowę

Inżynierskie materiały kompozytowe o wzmocnieniu z tytanowego szkieletu wytwarzano w procesie infiltracji stosując jako materiał osnowy odlewnicze stopy aluminium PN-EN AlSi12 oraz PN-EN AlSi7Mg0,3, których skład chemiczny przedstawiono w tabelicy 7.2. Wymienione stopy wybrano ze względu na ich własności, które mogą ułatwić poprzez infiltrację ich wnikanie do wnętrza tytanowych szkieletów. Do własności tych zaliczyć można:

- dobre własności odlewnicze powodujące dokładne wypełnianie wszelakich form,
- mały skurcz,
- relatywnie duża lejność,
- małą skłonność do pęknięcia na gorąco.

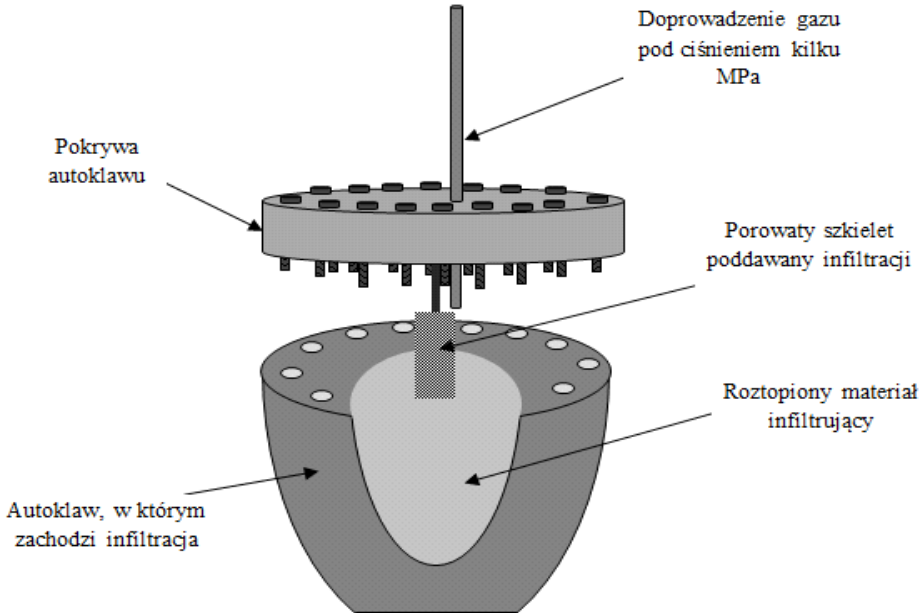
- temperaturę topnienia znacznie niższą od temperatury topnienia tytanu (dla czystego aluminium 660,4°C),
- małą gęstość wynoszącą dla aluminium 2,7 g/cm³, z której wynika korzystny wpływ na tzw. wytrzymałość właściwą,
- dobrą odporność na korozję, działanie wody morskiej, a nawet różnych czynników chemicznych, takich jak amoniak i kwas azotowy,
- dobre własności mechaniczne, które mogą zwiększać się wraz ze zwiększeniem stężenia Mg.

Tablica 7.2. Skład chemiczny stopów aluminium zastosowanych w infiltracji

Stopy aluminium	Stężenie masowe pierwiastków, %							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	V	Al
PN-EN AlSi12	10,0- 12,0	max 0,3	max 0,03	0,2-0,4	0,25- 0,32	0,08- 0,15	–	88,32
PN-EN AlSi7Mg0,3	6,5-7,5	max 0,15	max 0,05	max 0,10	0,25- 0,45	0,08- 0,15	max 0,03	92,02

Tytanowe szkielety wytworzone metodą selektywnego spiekania laserowego w celu wytworzenia inżynierskich materiałów kompozytowych infiltracji w temperaturze 800°C stopem AlSi12 oraz AlSi7Mg0,3, pod ciśnieniem 2-3 MPa w czasie 2 min otrzymując materiały kompozytowe o nowym zestawie własności. Spełniony jest zatem główny warunek jaki muszą spełniać obydwa materiały, gdyż temperatura topnienia materiału infiltrującego jest zdecydowanie niższa niż materiału infiltrowanego, tak aby wzmocnienie pod wpływem temperatury nie zmieniło swoich własności. Dlatego zastosowano jako materiał infiltrowany tytan, którego temperatura topnienia jest ponad 2,5 raza wyższa od temperatury topnienia aluminium. Materiał, który ma wypełnić pory szkieletu doprowadza się do stanu ciekłego, a następnie zanurza się w nim element porowaty, który ma zostać wypełniony tym materiałem. Wypełnienie porów szkieletu ma miejsce na skutek działania ciśnienia gazu znajdującego się ponad lustrem ciekłego materiału osnowy. Panujące ciśnienie może mieć wielkość kilku lub kilkudziesięciu MPa i w zależności od tego infiltracja jest nazywana niskociśnieniową lub wysokociśnieniową.

Infiltracja przebiega w specjalnie przystosowanym do technologii autoklawie (rys. 7.5), do którego poprzez pokrywę autoklawu doprowadzany jest gaz obojętny pod ciśnieniem kilku MPa. Porowaty szkielet przymocowany jest do pokrywy autoklawu, gdzie po jej zamknięciu



Rysunek 7.5. Schemat urządzenia, w którym zachodzi infiltracja

zostaje zanurzony w roztopionym materiale infiltrującym, po czym doprowadza się gaz. Na skutek ciśnienia, które wywołuje gaz, materiał osnowy wciskany jest w pory szkieletu, aż do całkowitego ich wypełnienia. Po zakończonej infiltracji materiał osnowy stygnie tworząc ze szkieletem materiał kompozytowy.

Materiały kompozytowe o osnowie AlSi12i oraz AlSi7Mg0,3 wytworzone poprzez infiltrację ciśnieniową porowatych szkieletów tytanowych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego, poddano następującym badaniom:

- struktury z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej w mikroskopie stereoskopowym AxioCam firmy Zeiss, w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss przy napięciu przyspieszającym 20 kV i w konfokalnym mikroskopie laserowym,
- składu chemicznego z wykorzystaniem metody EDS w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss,
- składu fazowego z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej na aparacie rentgenowskim X'Pert Pro firmy Panalitical w układzie goniometrycznym z zastosowaniem lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA, przy kroku 0,026 oraz czasie zliczania impulsów wynoszący 17,34 sekundy,

- porowatości i gęstości na podstawie pomiaru, masy i objętości próbek,
- własności wytrzymałościowych, poprzez badania wytrzymałości na zginanie, rozciąganie i ściskanie. Opracowano zunifikowaną własną metodykę badań własności wytrzymałościowych w odniesieniu do wytwarzanych materiałów porowatych [30]. Badania własności wytrzymałościowych wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick 020.

W celu porównania struktury i własności tych nowo opracowanych materiałów kompozytowych analogiczne badania wykonano dla porowatych szkieletów tytanowych i litego tytan, wytworzonych technologią selektywnego spiekania laserowego.

Badania gęstości tytanu litego i porowatości tytanu porowatego wykonano na próbkach o cechach geometrycznych analogicznych do wytworzonych do badań wytrzymałości na zginanie. Gęstość próbek litych obliczono na podstawie masy i objętości tych próbek ze wzoru:

$$d_l = \frac{m_{pr.l.}}{V_l} \quad (7.2)$$

gdzie:

d_l – gęstość materiału próbki litej,

$m_{pr.l.}$ – masa próbki litej (średnia wartość masy z 5 próbek),

V_l – objętość materiału próbki litej,

$$V_l = a \cdot b \cdot h \quad (7.3)$$

gdzie:

a – długość próbki,

b – szerokość próbki,

h – wysokość próbki,

$$V_l = 1050 \text{ mm}^3 = 1,05 \text{ cm}^3. \quad (7.4)$$

Gęstość próbek litych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego przy mocy lasera 110 W odpowiada gęstości litego tytanu czyli $4,51 \text{ g/cm}^3$. Technologia spiekania laserowego pozwala na wytwarzanie litego tytanu o gęstości takiej jaką uzyskuje się tradycyjnymi metodami wytwarzania, do których zaliczyć można np. odlewanie. Chcąc obliczyć całkowitą porowatość wytworzonych szkieletów tytanowych jako odniesienie do gęstości materiału litego przyjęto wartość $4,51 \text{ g/cm}^3$.

Porowatość szkieletów tytanowych obliczono według wzoru (7.5), jako stosunek objętości jaką zajmują wolne przestrzenie – objętość porów w próbce porowatej do objętości całej próbki:

$$p = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_{m.pr.por.}}{V} \cdot 100\% \quad (7.5)$$

gdzie:

- p – porowatość wyrażona w %,
- V_p – objętość porów,
- $V_{m.pr.por.}$ – objętość materiału w próbce porowatej,
- V – objętość całej próbki .

Objętość materiału w próbce porowatej obliczono jako stosunek masy próbki porowatej do gęstości materiału litego według wzoru (7.6):

$$V_{m.pr.por.} = \frac{m_{pr.p.}}{d_l} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (7.6)$$

gdzie:

- $m_{pr.p.}$ – masa próbki porowatej (średnia wartość masy po zważeniu 5 próbek),
- d_l – gęstość materiału próbki litej.

Porowatość odpowiada objętości pustych przestrzeni wewnątrz materiału i określa się ją jako stosunek sumarycznej objętości pustych przestrzeni do objętości całego materiału. Porowatość szkieletów tytanowych obliczono dla próbek analogicznych do tych, które zostały wytworzone do trójpunktowej próby zginania, na podstawie znajomości masy próbki litej i masy próbek porowatych o tych samych wymiarach (masy wszystkich próbek są to wielkości uśrednione dla pięciu próbek wytworzonych w tych samych warunkach i o tych samych cechach geometrycznych). W przypadku próbek o rozmiarze porów $\sim 350 \mu m$ porowatość wynosi 75-70%, a dla próbek o rozmiarze porów $\sim 250 \mu m$ – odpowiednio 67-61%.

Statyczną próbę zginania wykonano przy zastosowaniu trójpunktowej próby zginania z użyciem próbek płaskich o wymiarach 35x10x3 mm. Podczas próby zginania rejestrowano wykres zależności siły zginającej w funkcji ugięcia próbki, które ta siła wywołuje. Naprężenie zginające, które jest podstawową wielkością charakteryzującą odporność próbki na zginanie, obliczono jako iloraz momentu gnącego i wskaźnika przekroju według wzoru:

$$R_g = \frac{M_g}{W_g} \quad (7.7)$$

Podczas zginania, kiedy siła przyłożona jest na środku próbki, moment gnący wyliczany jest według wzoru:

$$M_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4} \quad (7.8)$$

natomiast wskaźnik przekroju dla próbki o przekroju prostokątnym o szerokości b i wysokości h obliczany jest na podstawie wzoru:

$$W_g = \frac{b \cdot h^2}{6}. \quad (7.9)$$

Stosując powyższe wzory można wyliczyć naprężenie zginające:

$$R_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4 \cdot W_g} \text{ MPa}, \quad (7.10)$$

gdzie:

P_{kr} – siła przyłożona na środku belki,

l_0 – odległość pomiędzy podporami 30 mm,

W_g – wskaźnik wytrzymałości na zginanie dla próbek o przekroju prostokątnym.

Badaniu wytrzymałości na zginanie poddano próbki tytanu litego, próbki tytanu porowatego, a także nowo opracowane materiały kompozytowe AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti wytworzone przy zastosowaniu szkieletów tytanowych. Odległość pomiędzy podporami wyniosła 30 mm, a szybkość zginania nie przekroczyła 1 mm/min. Powstałe w wyniku prób zginania przelomy tytanu litego i porowatego zbadano w elektronowym mikroskopie skaningowym Supra 35.

Badania wytrzymałości na rozciąganie również wykonano dla próbek tytanu litego oraz tytanu porowatego według tego samego schematu co w przypadku badań wytrzymałości na zginanie. Zaprojektowano próbki, których charakterystyczną cechą było połączenie ze sobą dwóch form spiekane tytanu: tytanu litego, z którego wykonane były uchwyty wiosełek oraz tytanu porowatego, z którego wykonana była część robocza próbki o wymiarach 3x3x15 mm. Dzięki litym uchwytnom wiosełek możliwym stało się odpowiednie zamocowanie próbki w szczękach maszyny wytrzymałościowej, gdzie przy użyciu siły ściskającej szczęki próbki nie ulegały zniszczeniu. Przy badaniu wytrzymałości na rozciąganie dokonano pomiaru siły rozciągającej w funkcji wydłużenia próbki. Podstawowymi wielkościami, która opisuje własności mechaniczne materiałów jest wytrzymałość na rozciąganie R_m i granica plastyczności R_e , obliczone według wzorów:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (7.11)$$

$$R_e = \frac{F_e}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (7.12)$$

$$S_0 = a \cdot a \text{ [mm}^2\text{]} \quad (7.13)$$

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.

Badaniom wytrzymałości na ściskanie poddano próbki tytanu porowatego o wymiarach 10x10x10 mm oraz próbki materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti. Podczas pomiaru wytrzymałości na ściskanie rejestrowano wykres zależności siły ściskającej w funkcji odkształcenia, które ta siła powoduje. 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:

$$R_c = \frac{F_{max}}{S_0} \text{ [MPa]}, \quad (7.14)$$

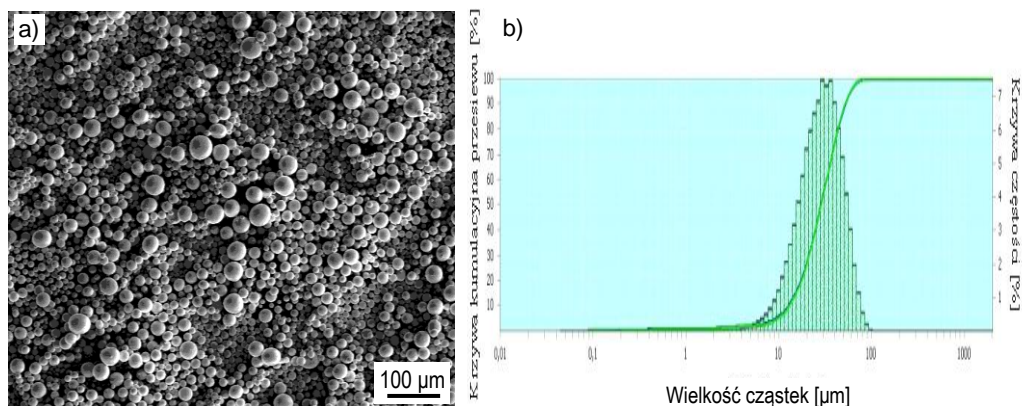
$$S_0 = a \cdot a \cdot \sqrt{2} \text{ mm}^2, \quad (7.15)$$

gdzie:

R_e – wytrzymałość na ściskanie,
 F_{max} – maksymalna siła ściskająca,
 S_0 – pole powierzchni początkowego przekroju poprzecznego próbki.

7.3. Struktura proszku tytanowego, litego i porowatego tytanu selektywnie spiekanych laserowo oraz materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmacnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego

Szkielety tytanowe metodą selektywnego spiekania laserowego wytworzono wykorzystując proszek tytanowy o wielkości ziarn według producenta mieszczącej się w przedziale 0-45 μm . Wyniki badań przesiewowych wielkości ziarn proszku przedstawia rysunek 7.6. Maksimum krzywej częstości przypada na zakres wielkości cząstek proszku dla dolnej klasy 25,49-37,94 μm , dla średniej klasy 26,82-39,92 μm oraz dla górnej klasy 28,16-41,90 μm .

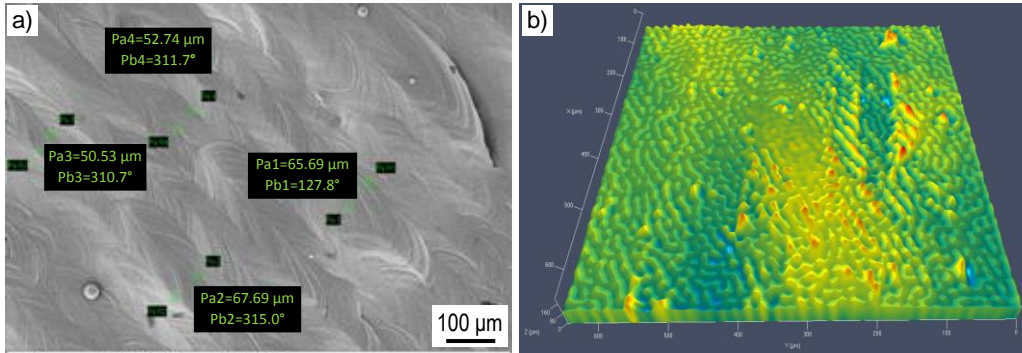


Rysunek 7.6. a) Struktura proszku tytanowego o granulacji 0-45 μm ; SEM; b) krzywa kumulacyjna przesiewu

Na podstawie badań zastosowanego proszku tytanowego w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 7.6a) potwierdzono, że rozmiar zbadanych cząstek mieści się w przedziale 0-45 μm , a ziarna proszku mają kształt sferyczny, co jest cechą niezbędną w procesie selektywnego spiekania laserowego, ze względu na warunki rozpraszania proszku na platformie roboczej urządzenia SLS.

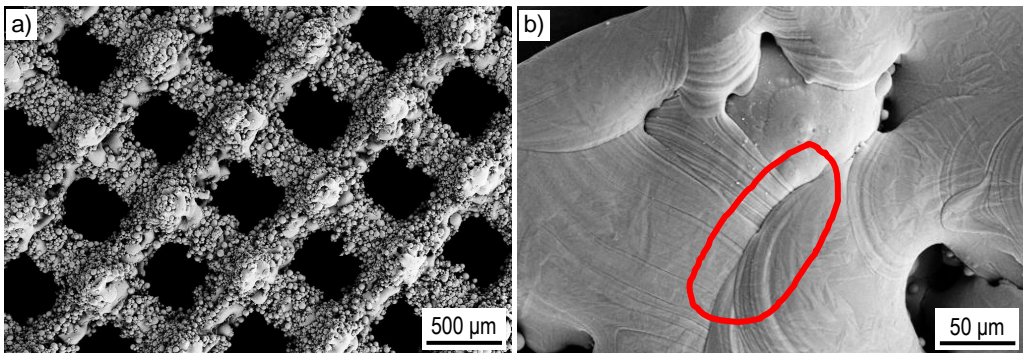
Badania powierzchni litego tytanu wytworzonego z mocą lasera 110 W przy średnicy plamki 50 μm (rys. 7.7a) wskazują, że nie występują w nim puste przestrzenie oraz ujawnia się dokładny zarys ścieżki lasera. Topografię powierzchni tytanu wytworzonego w tych warunkach zbadano również w konfokalnym mikroskopie świetlnym (rys. 7.7b), a wyniki tych badań również potwierdzają zwartą i jednorodną strukturę powierzchni tytanu. Badania

w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły również na zmierzenie szerokości ścieżki lasera na powierzchni tytanu litego (rys. 7.7a), która powinna odpowiadać średnicy plamki lasera wykorzystanej przy wytwarzaniu próbek.



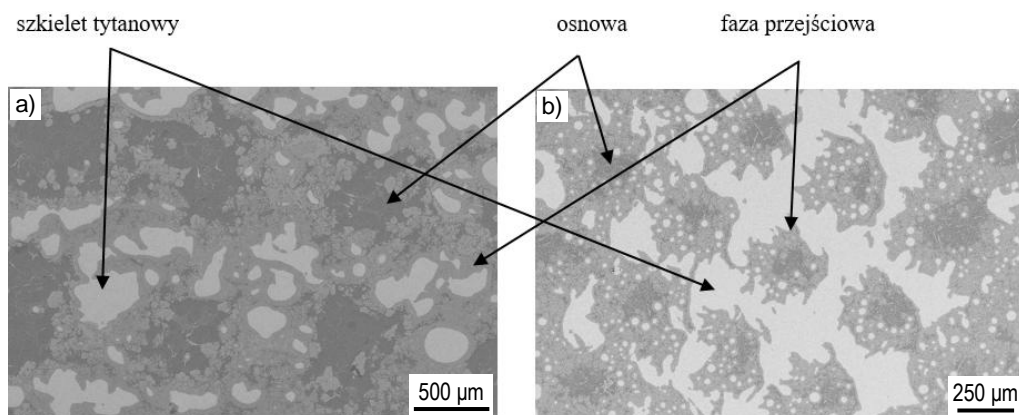
Rysunek 7.7. Powierzchnia litego tytanu wytworzonego z mocą lasera 110 W przy średnicy plamki 50 μm ; a) skaningowy mikroskop elektronowy, b) konfokalny mikroskop świetlny

Struktura porowatego tytanu jest jednolita i spójna, wyraźnie zaznaczona jest droga oddziaływania lasera na proszek, a także granica pomiędzy ścieżkami lasera (rys. 7.8). W strukturze tej nie występują przestrzenie puste, a także znacząco ograniczona jest liczba porów zamkniętych. Na powierzchni porowatych szkieletów tytanowych oprócz tytanu spiekanego występują również ziarna proszku luźno związanego ze szkieletem (rys. 7.8a). W celu ich usunięcia próbki poddano trawieniu w roztworze wody królewskiej.



Rysunek 7.8. a) Powierzchnia porowatego szkieletu tytanowego, b) granica pomiędzy ścieżkami lasera w tytanie porowatym; SEM

Strukturę materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti przedstawiono na rysunku 7.9 w wyniku badań przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego. Potwierdzono, że w procesie infiltracji tytanowych szkieletów stopami AlSi12 i AlSi7Mg0,3 następuje dokładne wypełnienie porów szkieletu tytanowego materiałem osnowy. Pomiedzy tytanowym szkieletem, a materiałem osnowy wytworzyła się faza przejściowa. Stwierdzono również, że podczas infiltracji tytanowy szkielet zachowuje swój kształt, który dokładnie można wyodrębnić w strukturze materiału kompozytowego.

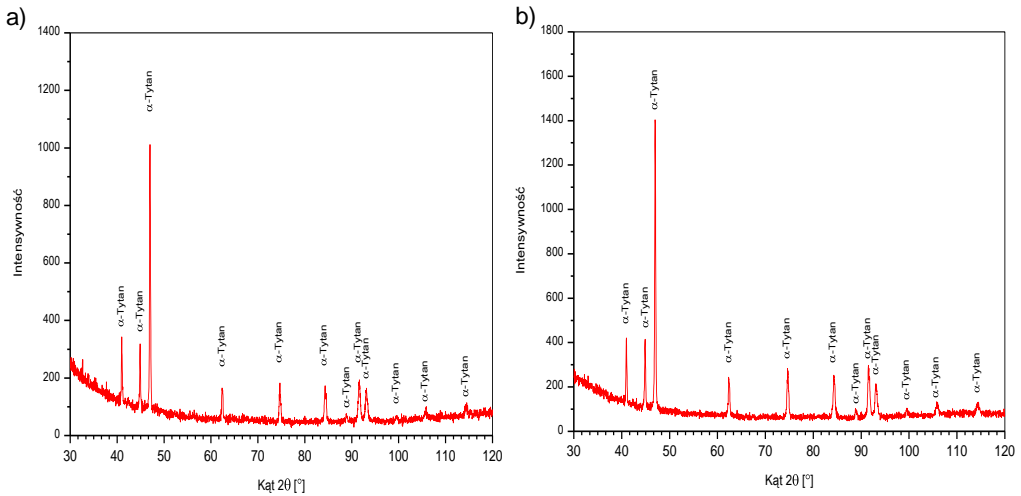


Rysunek 7.9. Struktura materiałów kompozytowych: a) AlSi12/Ti, b) AlSi7Mg0,3/Ti

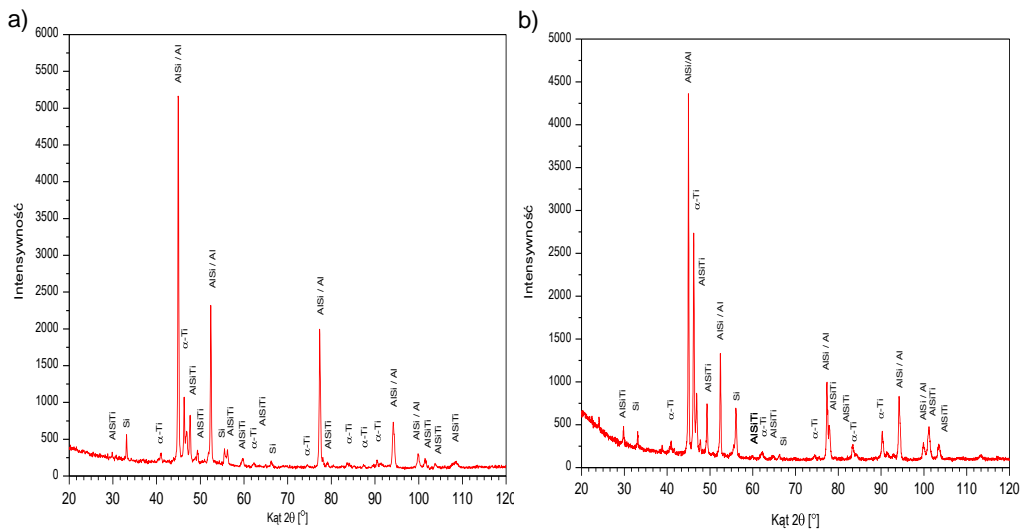
Badania rentgenostrukturalne tytanu litego (rys. 7.10a) i porowatego (rys. 7.10b) potwierdzają, że podczas spiekania w atmosferze gazu obojętnego oraz tlenu o stężeniu poniżej 100 ppm nie dochodzi do niepożądanych reakcji. Jediną fazą obecną w składzie tytanu litego i porowatego jest tytan α . Analogiczne wyniki badań uzyskano wykonując analizę jakościową i ilościową EDS tytanu litego (rys. 7.11a) i porowatego (rys. 7.11b), gdzie w składzie badanych próbek wykryto tylko obecność tytanu.

Wyniki badań rentgenostrukturalnych materiałów kompozytowych AlSi12/Ti (rys. 7.11a) i AlSi7Mg0,3/Ti (rys. 7.11b) dowodzą, że podczas infiltracji mogą powstawać fazy z udziałem poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład materiału kompozytowego, takich jak Al, Si, Ti, AlSi oraz faza AlSiTi. Analiza jakościowa i ilościowa EDS materiału kompozytowego AlSi12/Ti potwierdza występowanie głównie Al, Si oraz Ti (rys. 7.12) przy ich różnym stężeniu. W szkielecie stanowiącym wzmocnienie materiału kompozytowego stężenie tytanu wynosi niemal 100% (rys. 7.12a). W miejscu występowania osnowy stężenie Al jest najwyższe

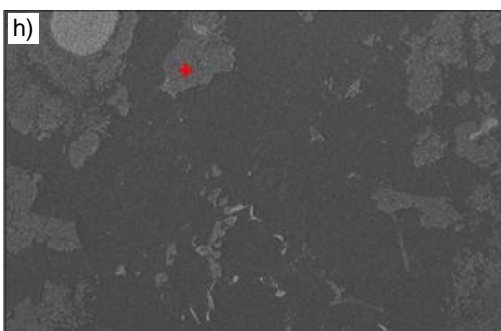
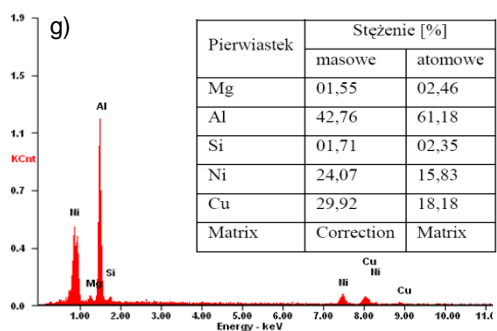
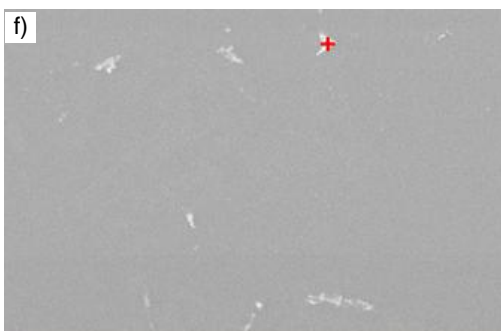
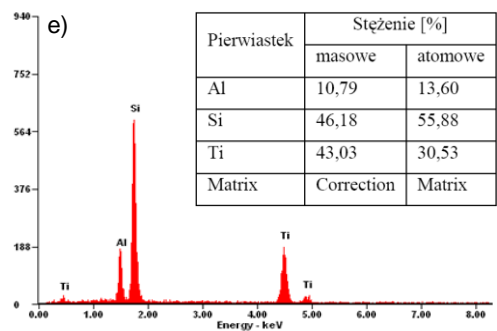
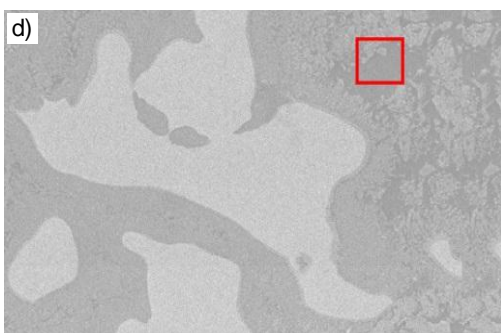
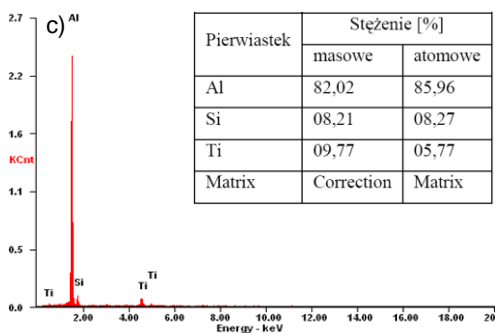
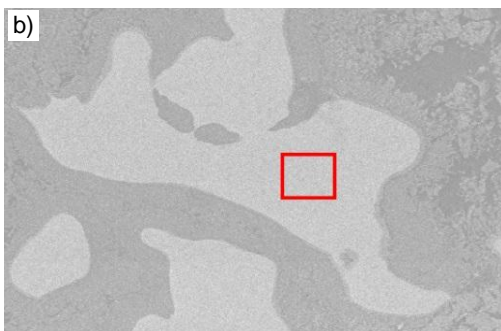
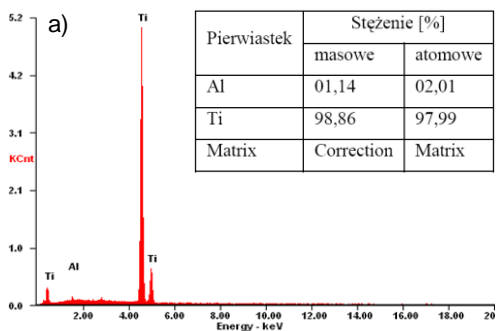
(rys. 7.12b), a w obszarze pomiędzy materiałem osnowy i wzmocnienia powstaje faza AlSiTi o składzie chemicznym różniącym się od składu wzmocnienia i osnowy (rys 7.12c), gdzie zidentyfikowano Al, Ti i Si. W materiale osnowy można zidentyfikować również Mg, Cu, Ni (rys. 7.12d), których stężenie w osnowie jest mniejsze od 1% (tabl. 7.2). Obecność fazy AlSiTi potwierdzono w rentgenowskich badaniach dyfrakcyjnych (rys. 7.11).



Rysunek 7.10. Dyfraktogramy rentgenowskie: a) tytanu litego, b) tytanu porowatego

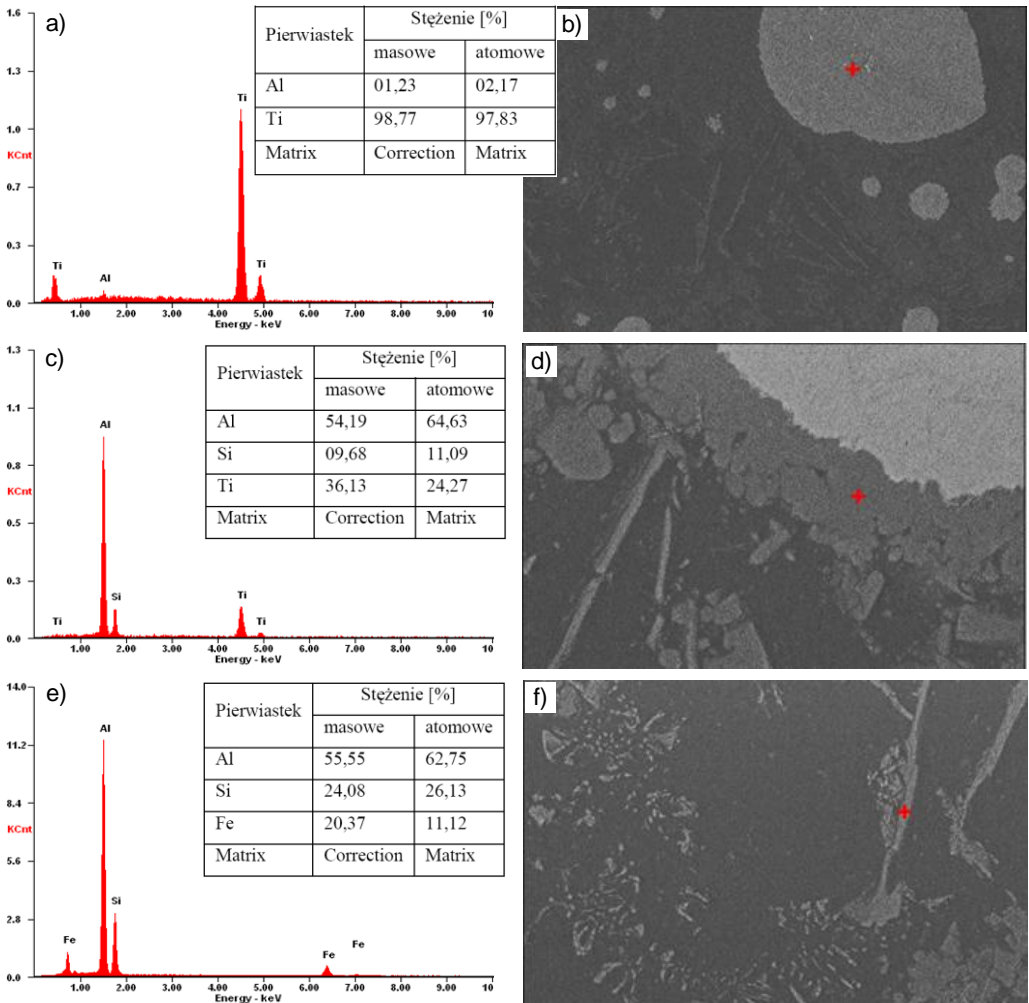


Rysunek 7.11. Dyfraktogram rentgenowski materiałów kompozytowych: a) $\text{AlSi}_{12}/\text{Ti}$, b) $\text{AlSi}_{7}\text{Mg}_{0,3}/\text{Ti}$



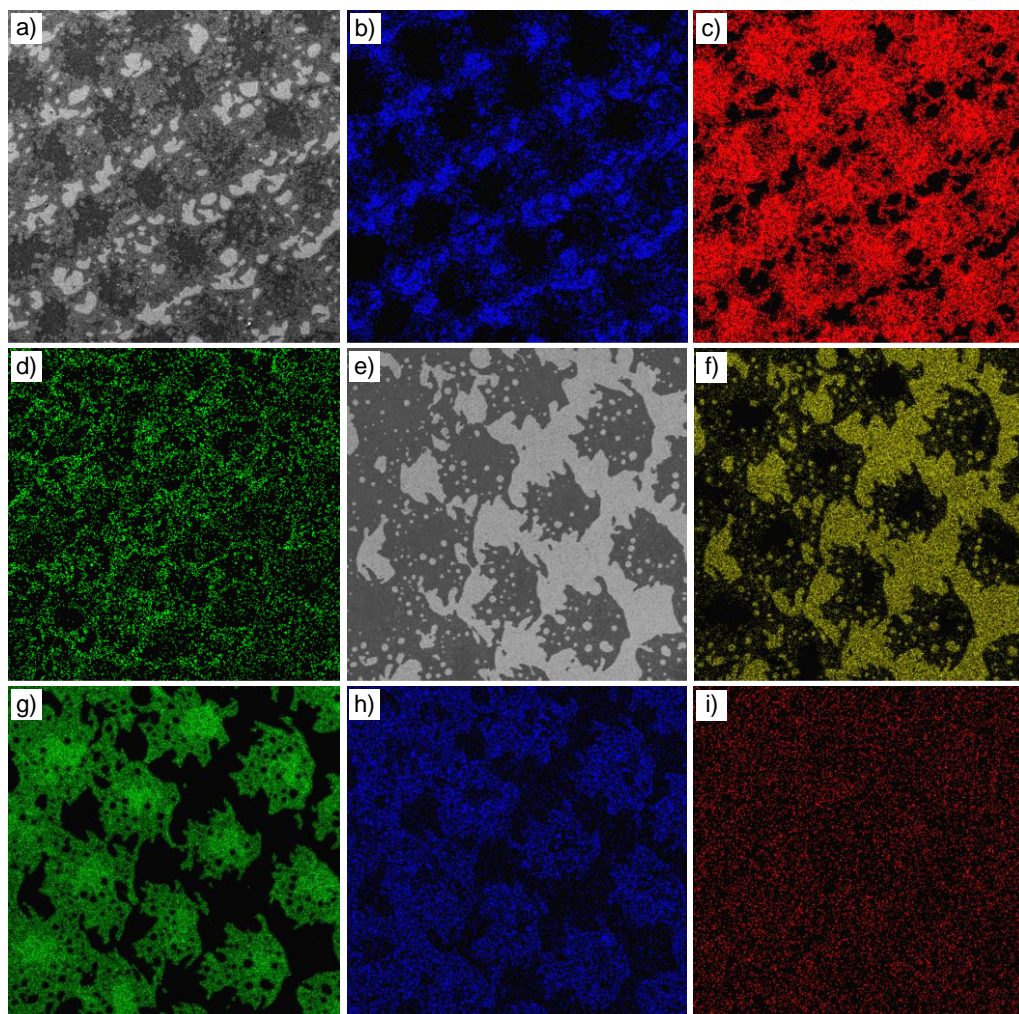
Rysunek 7.12. Struktura materiału kompozytowego AlSi12/Ti (zgląd, SEM) oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego i wyniki ilościowej analizy składu chemicznego materiału kompozytowego AlSi12/Ti z zaznaczonych miejsc

Analogiczne badania wykonano dla materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti. Wynik analizy jakościowej i ilościowej EDS potwierdza obecność niemal 100% tytanu we wzmożeniu (rys. 7.13a). Potwierdzono występowanie głównie Al, Si i Ti (rys. 7.13b), a lokalnie zidentyfikowano również Fe (rys. 7.13c). W przypadku materiału kompozytowego o osnowie AlSi7Mg0,3 badania rozkładu pierwiastków w warstwie powierzchniowej, analogicznie jak w przypadku osnowy ze stopu AlSi12 stwierdzono głównie Al, Si, Ti, natomiast dodatkowo



Rysunek 7.13. Struktura materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti (zgląd, SEM) oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego i wyniki ilościowej analizy składu chemicznego materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti z zaznaczonych miejsc

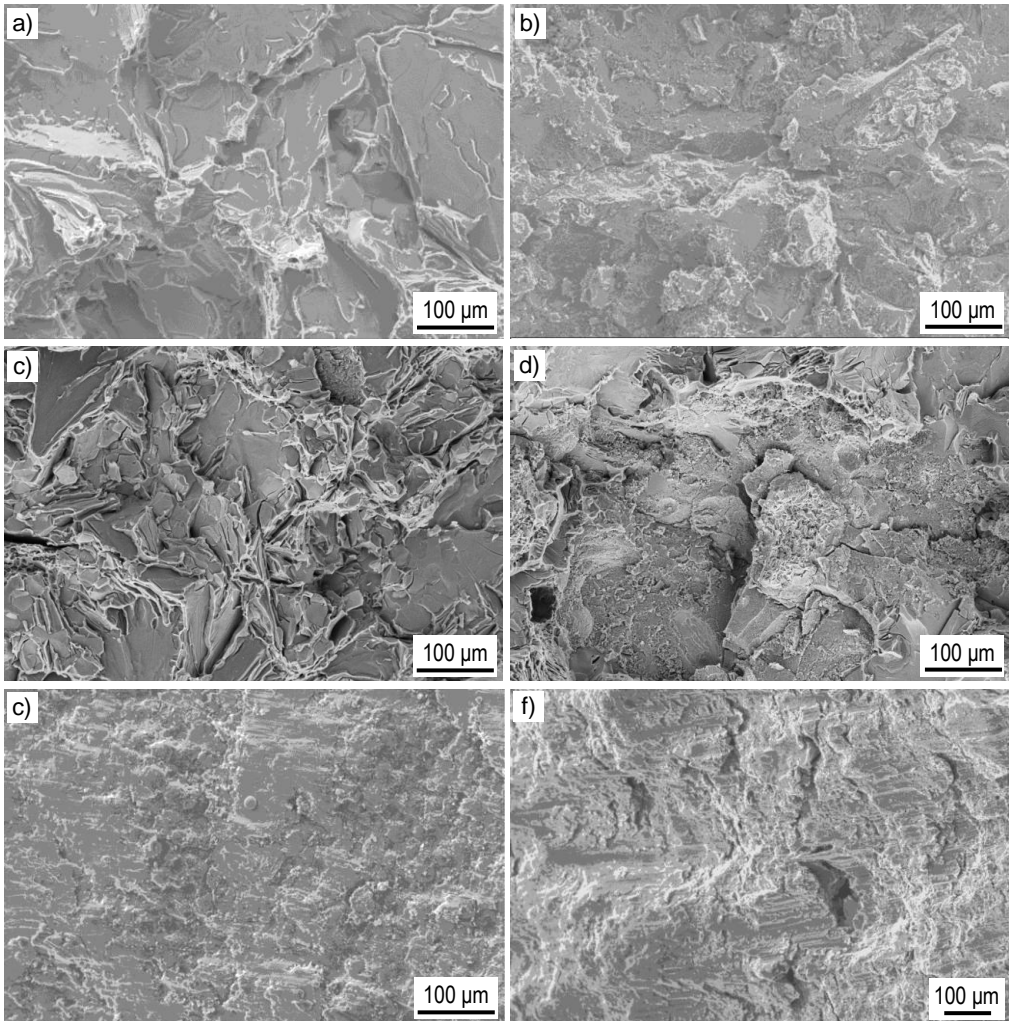
wykonyując badanie rozkładu powierzchniowego pierwiastków obydwu materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti stwierdzono obecność głównie Al, Ti i Si, a w przypadku materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti zidentyfikowano również Mg (rys. 7.14), którego obecności nie stwierdzono we wcześniejszych badaniach.



Rysunek 7.14. Struktura warstwy powierzchniowej materiału kompozytowego: a)-d) AlSi12/Ti, e)-j) AlSi7Mg0,3/Ti; a),e) obraz SEM; rozkład powierzchniowy pierwiastków: b),f) Ti, c),g) Al, d),h) Si, i) Mg

Metodą analizy jakościowej i ilościowej EDS zbadano również przełomy powstałe po próbie zginania i ściskania. Na rysunku 7.15 przedstawiono przełomy materiałów kompozytowych

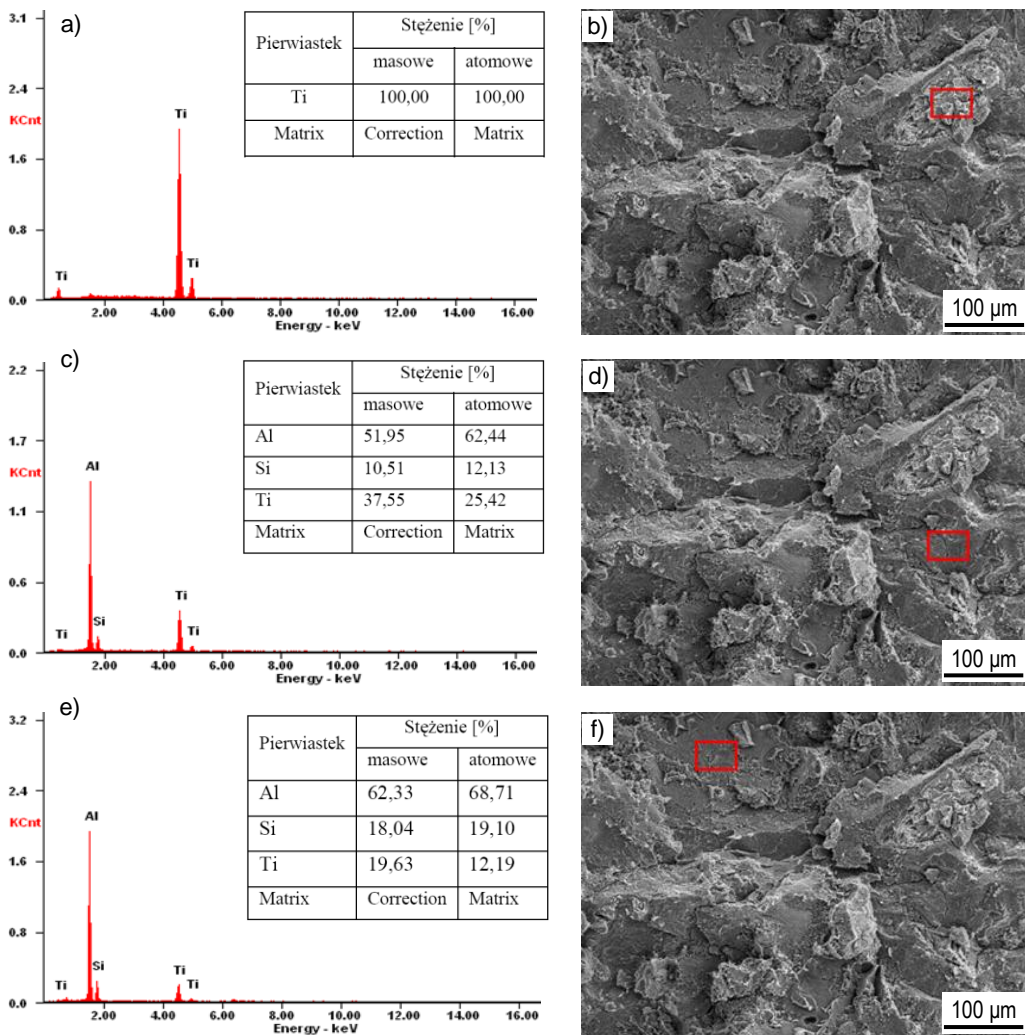
AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti oraz stopów aluminium AlSi12 i AlSi7Mg0,3 po próbach zginania i ściskania.



Rysunek 7.15. Struktura przelomu po: a)-d) próbie zginania, a) stopu AlSi12, b) materiału kompozytowego ze wzmocnieniem w postaci mikroszkieletu tytanowego i osnowy w postaci stopu AlSi12, c) stopu AlSi7Mg0,3, d) materiału kompozytowego ze wzmocnieniem w postaci mikroszkieletu tytanowego i osnowy w postaci stopu AlSi7Mg0,3; e),f) po próbie ściskania materiału kompozytowego: e) AlSi12/Ti, f) AlSi7Mg0,3/Ti

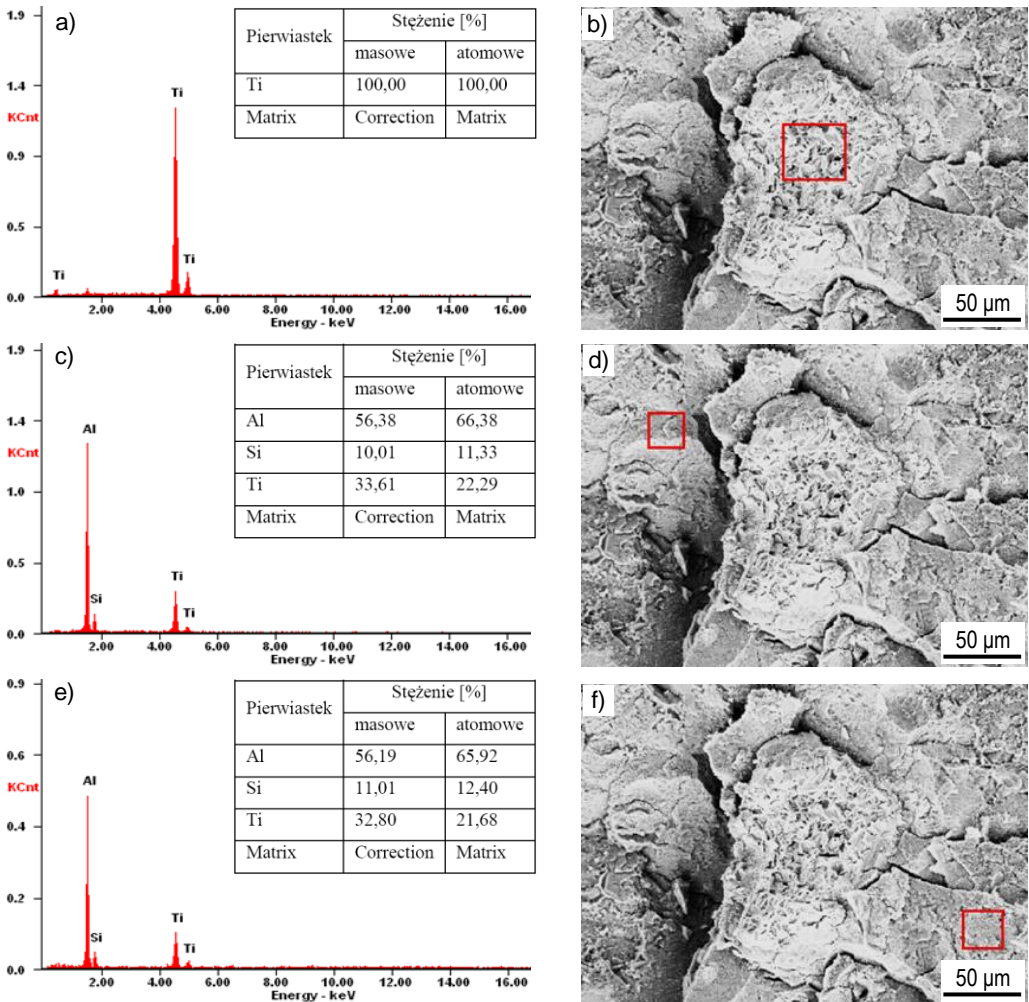
Na rysunku 7.16 w wybranych obszarach na przelomie materiału AlSi12/Ti po próbie zginania zidentyfikowano obszary wzmocnienia zawierające 100% tytanu (rys. 7.16a) oraz

osnowy (rys. 7.16b,c), gdzie stężenie tytanu zmniejsza się od około 40% (rys. 7.16b) w pobliżu wzmocnienia, do około 20% (rys. 7.16c) w miarę oddalania się od niego. Stanowi to potwierdzenie możliwości tworzenia fazy AlSiTi pomiędzy tytanowym wzmocnieniem a materiałem osnowy.



Rysunek 7.16. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego materiału kompozytowego AlSi12/Ti, z powierzchni przelomu powstałego po próbie zginania oraz wynik ilościowej analizy składu chemicznego materiału kompozytowego AlSi12/Ti z zaznaczonych obszarów: a) miejsce występowania wzmocnienia szkieletu tytanowego, b) i c) miejsce występowania osnowy AlSi12, w której wykryto również obecność tytanu a)-c)

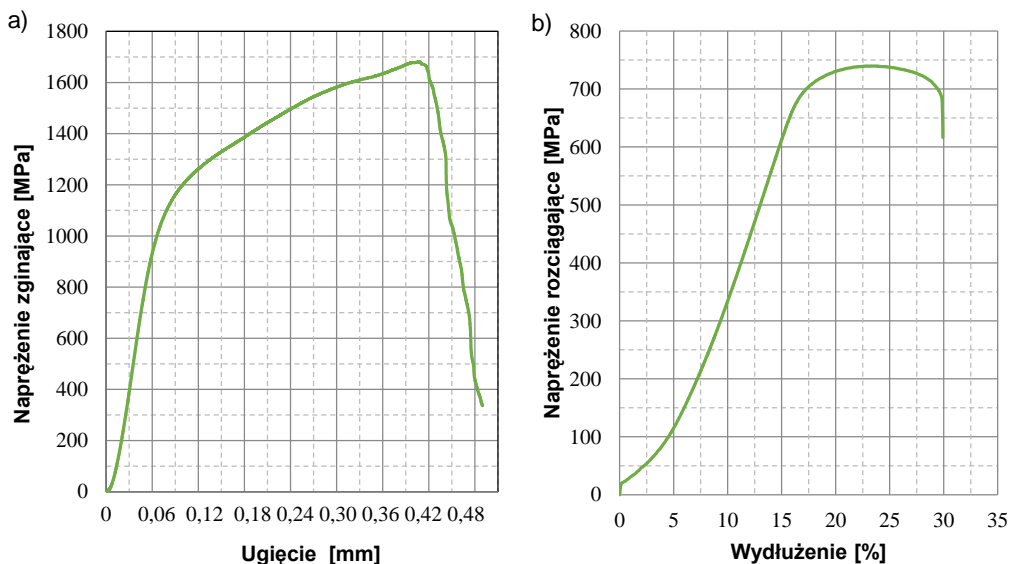
Analogiczne wyniki badań metodą EDS uzyskano dla przelomu materiału AlSi7Mg0,3/Ti po próbie zginania (rys. 7.17). W materiale AlSi7Mg0,3/Ti zidentyfikowano miejsce występowania wzmocnienia, gdzie stężenie tytanu wynosi 100% (rys. 7.17a). Oddalając się od miejsca występowania wzmocnienia skład większości zbadanych obszarów zawiera Al, Si i Ti (rys. 7.17b,c) gdzie stężenie tytanu wynosi ponad 30%.



Rysunek 7.17. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti , z powierzchni przelomu powstałego po próbie zginania oraz wynik ilościowej analizy składu chemicznego z zaznaczonych obszarów: a) miejsce występowania wzmocnienia szkieletu tytanowego, b) i c) miejsce występowania osnowy AlSi7Mg0,3

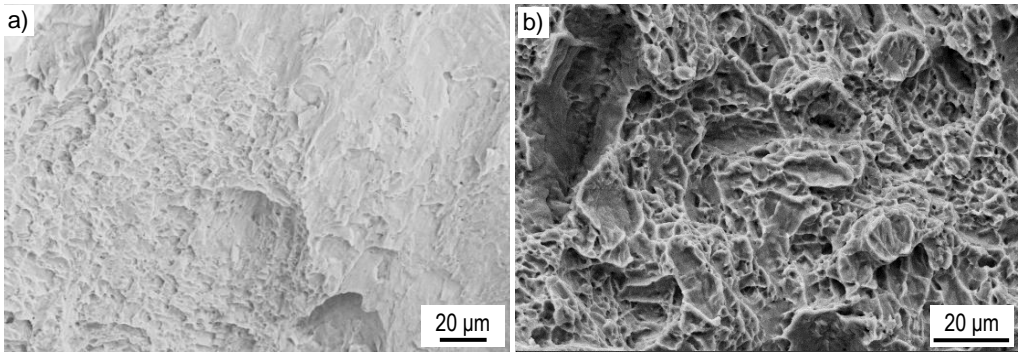
7.4. Porównanie własności mechanicznych oraz morfologii przelomów materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmacnianych tytanowymi szkieletami oraz litego i porowatego tytanu wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań własności mechanicznych oraz morfologii przelomów materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmacnianych tytanowymi szkieletami oraz litego i porowatego tytanu wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego. Dla próbek litego tytanu wykonano badania wytrzymałości na zginanie oraz wytrzymałości na rozciąganie, a zależności naprężenia zginającego od ugięcia próbki i naprężenia rozciągającego od odkształcenia próbki przedstawiają rysunki 7.18a i 7.18b. Wytrzymałość na zginanie wynosi ok. 1682 MPa (rys. 7.18a), moduł Younga osiąga wartość 102,9 GPa, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wynosi ok. 744 MPa (rys. 7.18b). Lity tytan wytwarzany metodą spiekania laserowego charakteryzuje się w próbie zginania znacznym ugięciem, które sięga 0,40 mm. W próbie rozciągania lity tytan charakteryzuje się znacznym wydłużeniem sięgającym ponad 20%.



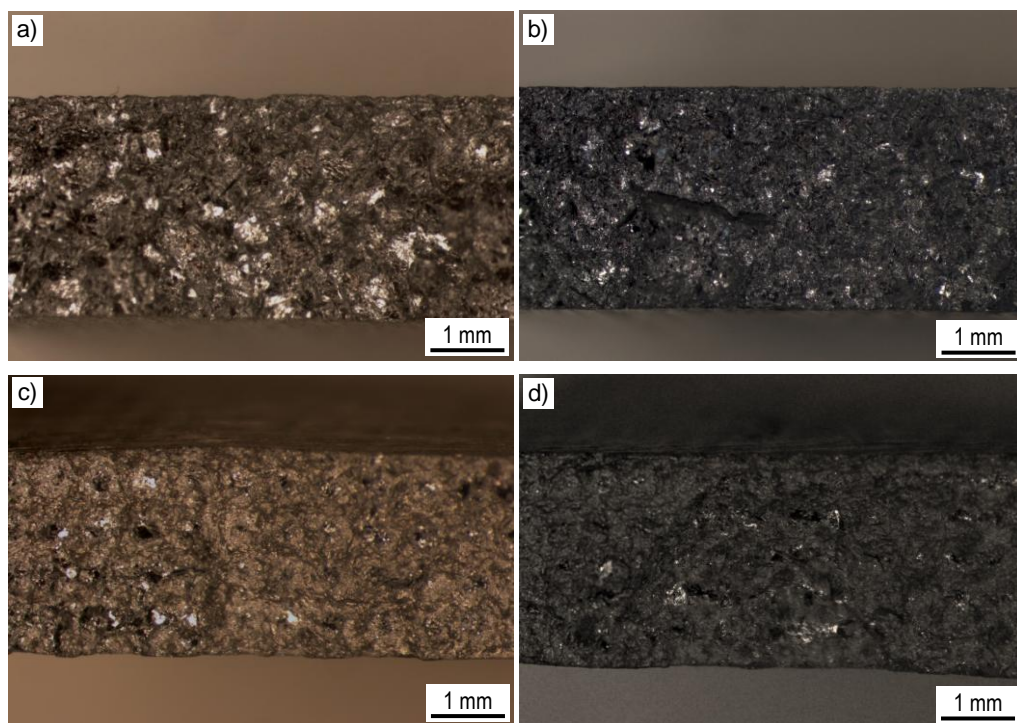
Rysunek 7.18. Wykres zależności naprężenia a) zginającego od ugięcia i b) rozciągającego od wydłużenia próbek tytanu litego wytworzonych przy zastosowaniu mocy lasera 110 W

Badania powierzchni wybranych przełomów litego tytanu powstałych podczas prób wytrzymałości na zginanie oraz rozciąganie zbadano w skaningowym mikroskopie elektronowym. Powierzchnia przełomów po zginaniu (rys. 7.19a) i rozciąganiu (rys. 7.19b) jest jednorodna i nie występują w nich pory zamknięte.



Rysunek 7.19. Powierzchnia przełomu po próbie a) zginania i b) rozciągania próbki litej tytanu wytworzonego z zastosowaniem mocy lasera 110 W

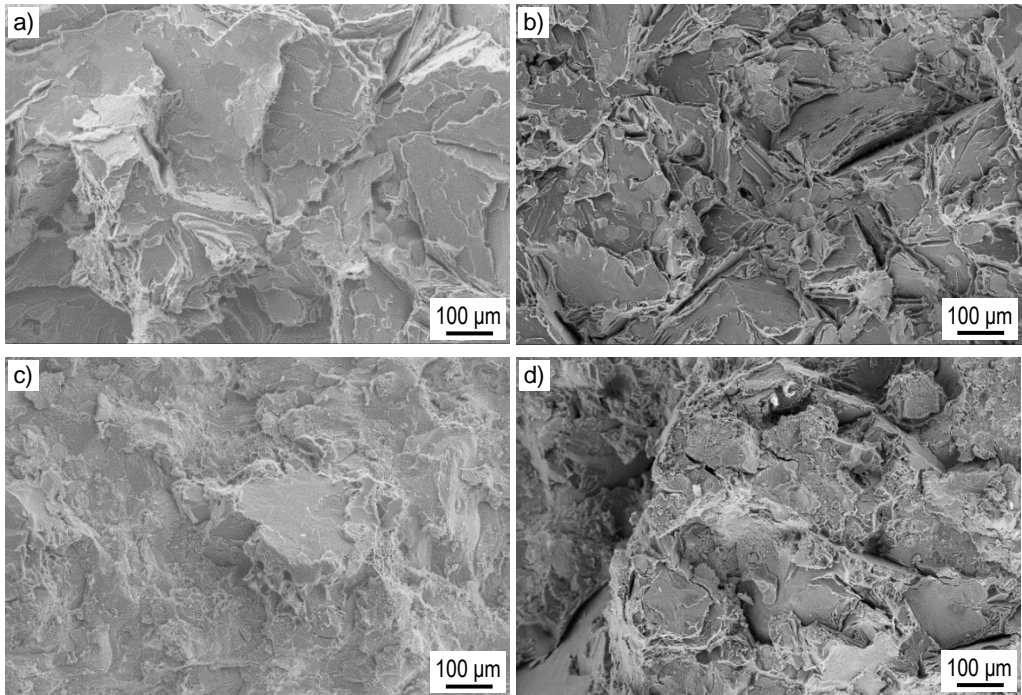
Badaniom wytrzymałościowym na zginanie i ściskanie poddano również próbki materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti wytworzone z wykorzystaniem szkieletów tytanowych o różnej porowatości, charakteryzujących się zróżnicowaną wytrzymałością. Materiały kompozytowe AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti do prób wytworzono przy zastosowaniu dwóch typów szkieletów tytanowych o rozmiarze porów około 350 i 250 µm i porowatości odpowiednio około 66 i 56%, o wytrzymałości na zginanie tych szkieletów odpowiednio 65 i 100 MPa. Badaniom wytrzymałości na zginanie poddano również próbki stopów aluminiowych AlSi12 i AlSi7Mg0,3, porównując ich wytrzymałość z wytrzymałością szkieletów tytanowych oraz z wytrzymałością wytworzonych materiałów kompozytowych. Próbki stopów aluminium odpowiednio AlSi12 i AlSi7Mg0,3 po próbie zginania oraz materiałów kompozytowych odpowiednio AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti zbadano w mikroskopie stereoskopowym (rys. 7.20a-d) oraz w skaningowym mikroskopie elektronowym, porównując strukturę przełomu stopu aluminiowego ze strukturą przełomu materiału kompozytowego (rys. 7.21a-d) wykazujących znaczne różnice. Przełomy stopów aluminium są płaskie z uwidocznionymi płaszczyznami wzdłuż których pękał materiał. Przełomy materiałów kompozytowych wyróżniają się występowaniem w materiale osnowy miejsc charakterystycznych dla tytanu (rys. 7.21). Badania



Rysunek 7.20. *Próbki a) stopu AlSi12; b) stopu AlSi7Mg0,3; c) materiału kompozytowego AlSi12/Ti; d) materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti po próbie wytrzymałości na zginanie; mikroskop stereoskopowy*

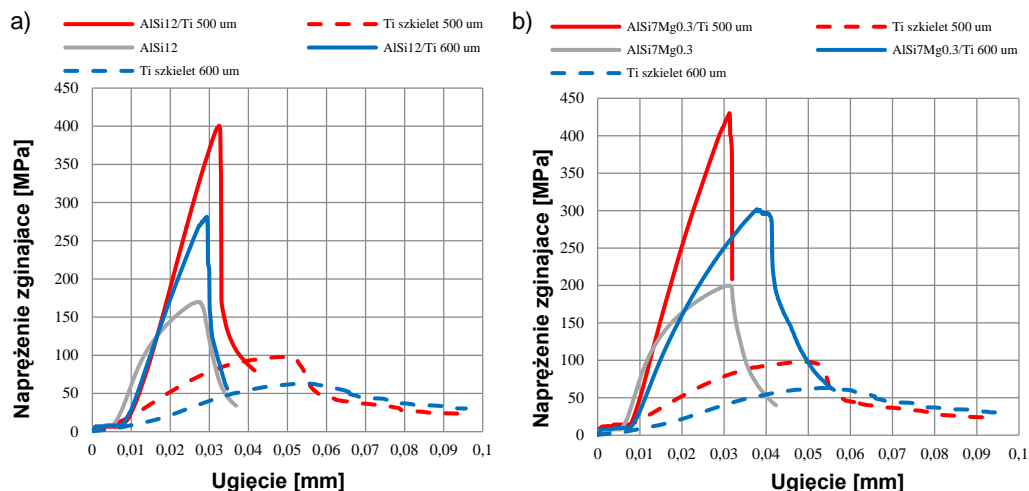
przełomów materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti wskazują, że połączenie tytanu i stopów aluminium jest trwale i nie ulega zniszczeniu po przyłożeniu siły zginającej.

Wzmacnianie stopu aluminium porowatymi szkieletami tytanowymi korzystnie wpływa na własności mechaniczne opracowanych materiałów kompozytowych. Stop AlSi12 charakteryzuje się wytrzymałością na zginanie około 170 MPa, natomiast w przypadku materiału kompozytowego maksymalną wytrzymałość na zginanie uzyskano przy zastosowaniu szkieletu tytanowego o porowatości 56% otrzymując wytrzymałość na zginanie około 400 MPa, a przy zastosowaniu szkieletu tytanowego o porowatości 66% uzyskano wytrzymałość około 280 MPa (rys. 7.22a). Wytrzymałość materiału kompozytowego AlSi12/Ti w porównaniu do wytrzymałości litego tytanu (1682 MPa) jest ponad cztery razy mniejsza, jednak w porównaniu do wytrzymałości samego stopu AlSi12 zwiększa się dwukrotnie. Zastosowanie w materiale kompozytowym o osnowie ze stopu AlSi12 tytanowego szkieletu o mniejszej porowatości, czyli



Rysunek 7.21. Przelom próbki a) stopu AlSi12; b) stopu AlSi7Mg0,3; c) materiału kompozytowego AlSi12/Ti; d) materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti po próbie wytrzymałości na zginanie; SEM

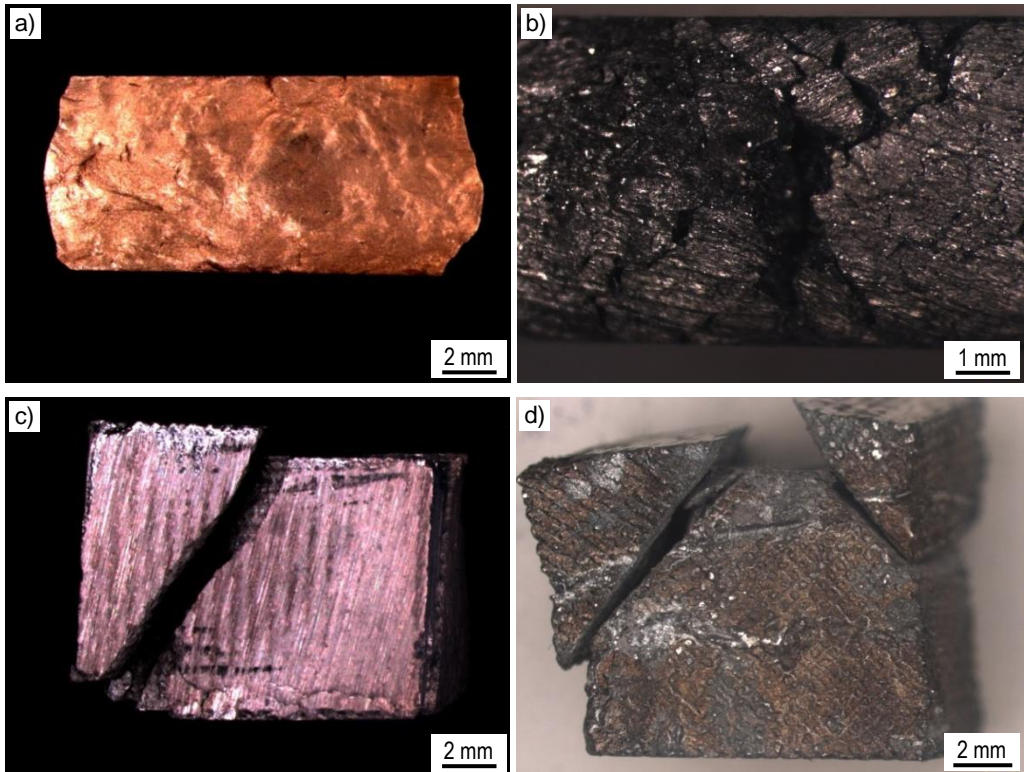
szkieletu o większej wytrzymałości, powoduje zwiększenie wytrzymałości o około 230 MPa w porównaniu do materiału osnowy, gdy natomiast w przypadku zastosowania szkieletu o mniejszej wytrzymałości i większej porowatości zwiększenie wytrzymałości nie jest tak znaczące i wynosi około 110 MPa w porównaniu do materiału osnowy. Wyniki wytrzymałości dla materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti utworzonego z wykorzystaniem tytanowych szkieletów takich jak w przypadku materiału kompozytowego AlSi12/Ti przedstawiono na rysunku 7.22b. Wytrzymałość na zginanie stopu aluminium AlSi7Mg0,3 wynosi około 200 MPa, a otrzymanych materiałów kompozytowych około 300 i 430 MPa co oznacza zwiększenie wytrzymałości w porównaniu do materiału osnowy o około 100 i 130 MPa. W razie zastosowania tych samych szkieletów tytanowych oraz różnych materiałów osnowy, wytrzymałość osnowy wywiera dominujący wpływ na wytrzymałość materiałów kompozytowych, natomiast w razie zastosowania tych samych materiałów osnowy, o wytrzymałości materiału kompozytowego głównie decyduje wytrzymałość tytanowego szkieletu.



Rysunek 7.22. Wykres zależności napężenia zginającego od ugięcia dla a) stopu AlSi12, tytanowego mikroszkieletu i materiału kompozytowego AlSi12/Ti, b) stopu AlSi7Mg0,3, tytanowego mikroszkieletu i materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti

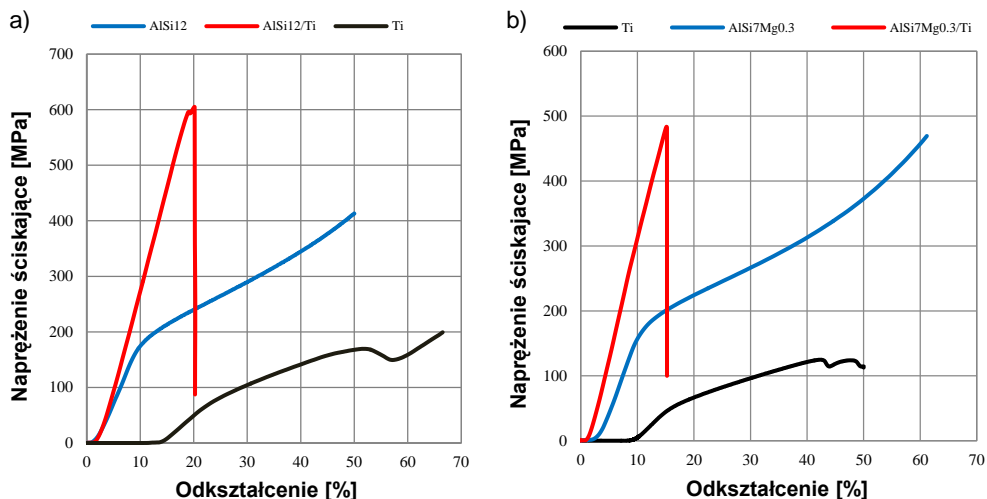
Oprócz wytrzymałości na zginanie próbki stopów AlSi12, AlSi7Mg0,3 oraz materiałów kompozytowych AlSi12/Ti, AlSi7Mg0,3/Ti wytworzonych z użyciem tytanowych szkieletów odpowiednio o porowatości 50% i 56% i wytrzymałości odpowiednio 160 i 125 MPa poddano również badaniom wytrzymałości na ściskanie. Próbki po badaniach wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunkach 7.23a-d. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie (rys. 7.24a,b) wskazują, że stopy AlSi12 i AlSi7Mg0,3 są materiałami sprężysto-plastycznymi, gdzie po przekroczeniu granicy sprężystości zaczynają występować niewielkie odkształcenia trwałe, a dalszy wzrost naprężeń spowodował osiągnięcie granicy plastyczności R_p przy naprężeniu około 170 MPa. Dla materiałów o dobrych właściwościach plastycznych przy dalszym ścisaniu następuje spłaszczenie próbki. Przebieg krzywej ścisania materiału kompozytowego AlSi12/Ti (rys. 7.24a) osiąga maksimum siły przy wartości naprężenia około 600 MPa, po czym następuje gwałtowny jej spadek. Przy maksymalnej sile ścisającej próbka ulega zniszczeniu, a przy powierzchni bocznej próbki występują pęknięcia pod kątem 45° (rys. 7.23c). Podobnie zachowuje się materiał AlSi7Mg0,3/Ti, którego wytrzymałość na ściskanie osiąga wartość około 470 MPa. Próbka przy maksymalnej sile ścisającej ulega zniszczeniu, a przy powierzchni bocznej próbki występują pęknięcia pod kątem 45° (rys. 7.23d) podobne jak w materiale AlSi12/Ti charakterystyczne dla materiałów kruchych. W przypadku obydwu

materiałów osnowy zbliżony do siebie jest przebieg krzywej zginania. Wpływ na wytrzymałość materiałów kompozytowych w tym przypadku ma wytrzymałość tytanowych szkieletów, gdyż im większa jest wytrzymałość szkieletu tym bardziej odporny na ściskanie jest materiał kompozytowy.

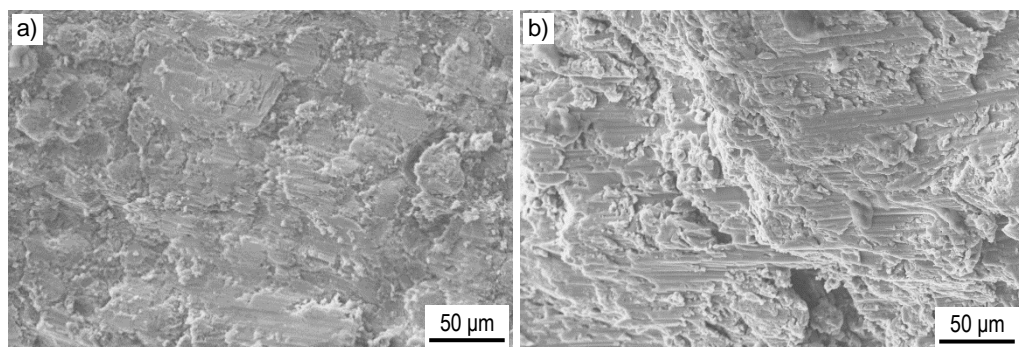


Rysunek 7.23. *Próbki: a) stopu AlSi12, b) stopu AlSi7Mg0,3, c) materiału kompozytowego AlSi12/Ti, d) materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti po próbie wytrzymałości na ściskanie; mikroskop stereoskopowy*

Badania przełomów materiałów kompozytowych AlSi12/Ti i AlSi7Mg0,3/Ti po przyłożeniu siły ściskającej wykonano także w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 7.25a,b). Struktura przełomów po próbie ściskania znacznie różni się od przełomów powstałych po zginaniu. Po próbie ściskania nie można zauważyć tak wyraźnego rozgraniczenia materiału osnowy od materiału wzmocnienia, co tak bardzo jest widoczne w strukturze przełomów powstałych po zginaniu.



Rysunek 7.24. Wykres zależności napięcia ściskającego od odkształcenia dla a) stopu AlSi12, tytanowego mikroszkieletu o porowatości 50% i materiału kompozytowego AlSi12/Ti, b) stopu AlSi7Mg0,3, tytanowego mikroszkieletu o porowatości 56% i materiału kompozytowego AlSi7Mg0,3/Ti



Rysunek 7.25. Struktura przelomu materiału kompozytowego a) AlSi12/Ti i b) AlSi7Mg0,3/Ti po próbie ściskania

7.5. Ogólna ocena perspektyw aplikacyjnych materiałów kompozytowych o osnowie odlewniczych stopów aluminium wzmacnianych tytanowymi szkieletami wytworzonymi metodą selektywnego spiekania laserowego

Zapotrzebowanie na metalowe materiały porowate o strukturze mikroszkieletów i materiały kompozytowe o szkieletowej strukturze wzmocnienia, ze względu na charakterystyczne własności i możliwości wykorzystania ich w wielu dziedzinach przemysłu oraz w medycynie nieustannie wzrasta, powodując coraz to większy rozwój technologii wytwarzania tych materiałów oraz ciągłego ich udoskonalania. Wśród dostępnych technologii wytwarzania materiałów porowatych wyróżnia się: technologie metalurgii proszków, technologie odlewnicze w tym technologie wytwarzania pian metalicznych oraz technologie wytwarzania przyrostowego. Połączenie technologii wytwarzania metalowych mikroszkieletów, z wykorzystaniem technologii selektywnego spiekania laserowego z technologią infiltracji tych mikroszkieletów, stanowiących wzmocnienie materiałów kompozytowych, metalem niskotopliwym, pozwala na całościowe opracowanie technologii wytwarzania materiałów kompozytowych mikroszkieletowych o szerokim zakresie zastosowania oraz o nowo opracowanych własnościach ulepszonych w stosunku do własności składników materiału kompozytowego.

Badania z zakresu możliwości wykorzystania tytanowych szkieletów do produkcji materiałów kompozytowych poprzez infiltrację odlewniczymi stopami aluminium dowodzą, że ich zastosowanie jako wzmocnienia w materiałach kompozytowych znacznie wpływa na zmianę struktury poprzez możliwości tworzenia faz wieloskładnikowych pomiędzy materiałem wzmocnienia i osnowy oraz poprawę własności mechanicznych takiego materiału. Zastosowanie mikroporowatych szkieletów tytanowych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego o regulowanej wielkości porów oraz ich kontrolowanej przestrzennej orientacji względem głównych osi przyłożonego naprężenia zewnętrznego jako wzmocnienia w nowo opracowanej klasie szkieletowych materiałów kompozytowych, wytwarzanych metodą infiltracji ciśnieniowej wybranymi stopami odlewniczymi aluminium AlSi12 lub AlSi7Mg0,3, zapewnia znaczącą poprawę ich własności mechanicznych i plastycznych w stosunku do tychże stopów odlewniczych aluminium zastosowanych jako osnowa. Strukturę omawianych nowo opracowanych materiałów kompozytowych stanowi osnowa odpowiadająca swym składem chemicznym zastosowanym stopom odpowiednio AlSi12 lub AlSi7Mg0,3 o wielkości

porów 250-350 μm , wzmocnienie z tytanu w postaci szkieletu uprzednio selektywnie spiekane laserowo o grubości ramion 200-300 μm w zależności od warunków spiekania oraz międzywarstwy przejściowej fazy międzymetalicznej AlSiTi bez żadnych lokalnych rzadziżn, pustek i porów. Nowo opracowane szkieletowe materiały kompozytowe o osnowie wybranych stopów odlewniczych aluminium AlSi12 lub AlSi7Mg0,3 infiltrowane ciśnieniowo uzyskują po wytworzeniu szkieletu spiekane o rozmiarach porów około 250 μm i porowatości 50-60%, po laserowym spiekaniu z mocą lasera 60 W i plamką lasera o średnicy 50 μm oraz o przestrzennej orientacji 45° względem osi x stosując odległość pomiędzy plamkami lasera i odległość pomiędzy ścieżkami przetopień lasera równą lub mniejszą od średnicy plamki lasera, uzyskują wytrzymałość na zginanie 430 MPa i wytrzymałość na ściskanie 600 MPa. Przed infiltracją ciśnieniową stopami odlewniczymi aluminium, należy jednak poddać szkielety mikroporowate wytworzone w tych warunkach obróbce chemicznej, polegającej na trawieniu w roztworze wody królewskiej, w celu usunięcia ziarn proszku, które nie są właściwie spiekane.

W porównaniu do tak wytworzonych materiałów kompozytowych, własności mechaniczne mikroszkieletów tytanowych wytworzonych przez selektywne spiekanie laserowe w opisanych warunkach są znacznie mniejsze i wynoszą odpowiednio 36 MPa – wytrzymałość na rozciąganie, 97 MPa – wytrzymałość na zginanie, 125 MPa – wytrzymałość na ściskanie. Warunki wytwarzania techniką selektywnego spiekania laserowego pozwalają z kolei na wytwarzanie litego tytanu o wytrzymałości na zginanie około 1680 MPa oraz o wytrzymałości na rozciąganie około 740 MPa. Otrzymana wytrzymałość na rozciąganie bliska jest wartości wytrzymałości tytanu stosowanego na implanty, lecz wytwarzanego metodami konwencjonalnymi. Tak wysoka wytrzymałość tytanu litego selektywnie spiekane laserowo kolejny raz potwierdza, że technologie przyrostowe, a w tym przypadku technologia selektywnego spiekania laserowego, są coraz bardziej konkurencyjne w stosunku do tradycyjnych metod wytwarzania. Należy jednak zauważyć, że nowo opracowane szkieletowe materiały kompozytowe mają znacząco większe własności wytrzymałościowe niż stopy aluminium stosowane do infiltracji, gdyż stop AlSi12 charakteryzuje się wytrzymałością na zginanie ok. 170 MPa, gdy natomiast w przypadku zastosowania osnowy ze stopu AlSi7Mg0,3/Ti o wytrzymałości około 200 MPa, które są w obydwu przypadkach mniejsze od wytrzymałości odpowiedniego materiału kompozytowego o około 230 MPa.

Stwierdzono, że technologie wytwarzania przyrostowego są najbardziej przydatne do wytwarzania materiałów porowatych, a wśród nich technologia spiekania laserowego porowatego tytanu, która umożliwia niemalże pełną kontrolę nad procesem wytwarzania pod względem dokładności wytwarzanych elementów, powtarzalności ich cech geometrycznych, kontroli kształtu i rozmiaru wytwarzanych porów, a także pozwala na otrzymywanie produktów wolnych od zanieczyszczeń, pozbawionych produktów ubocznych, o powierzchni która nie wymaga skomplikowanej obróbki wykończającej, na co wskazują wyniki analiz metodą benchmarkingu proceduralnego. Niewątpliwie należy także zwrócić uwagę na możliwość niemal całkowicie bezodpadowego kształtowania cech geometrycznych gotowych elementów wytwarzanych z nowej generacji materiałów kompozytowych mikroszkieletowych hybrydową metodą selektywnego spiekania laserowego mikroszkieletu o regulowanej porowatości i kontrolowanych rozmiarach, kształcie i cechach geometrycznych porów, np. z proszku tytanu, oraz ich infiltracji materiałem odlewniczym o niższej od szkieletu temperaturze topnienia, np. stopami aluminium. Wymienione własności technologiczne stwarzają nowe możliwości aplikacyjne tych nowo opracowanych materiałów kompozytowych w wielu zastosowaniach technicznych, w tym również w medycynie. Nowo opracowane szkieletowe materiały kompozytowe stwarzają perspektywy wytwarzania elementów o relatywnie niewielkich rozmiarach i nie wymagających dalszej obróbki wykończającej w celu nadania ostatecznego kształtu i postaci geometrycznej, dedykowanych m.in. do zastosowań medycznych.

7.6. Literatura do artykułu 7

1. W. Xue, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Polycaprolactone coated porous tricalcium phosphate scaffolds for controlled release of protein for tissue engineering, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 91/2 (2009) 831-838, doi: 10.1002/jbm.b.31464.
2. M.W. Laschke, A. Strohe, M.D. Menger, M. Alini, D. Eglin, In vitro and in vivo evaluation of a novel nanosize hydroxyapatite particles/poly(ester-urethane) composite scaffold for bone tissue engineering, *Acta Biomaterialia* 6/6 (2010) 2020-2027, doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.004.
3. S.S. Banerjee, S. Tarafder, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Understanding the influence of MgO and SrO binary doping on the mechanical and biological properties of β -TCP ceramics, *Acta Biomaterialia* 6(10 (2010) 4167-4174, doi: 10.1016/j.actbio.2010.05.012.
4. V.K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties, *Acta Biomaterialia* 6/8 (2010) 3349-3359, doi: 10.1016/j.actbio.2010.01.046.
5. K. Das, V.K. Balla, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Surface modification of laser-processed porous titanium for load-bearing implants, *Scripta Materialia* 59/8 (2008) 822-825, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.06.018.
6. F. Witte, H. Ulrich, C. Palm, E. Willbold, Biodegradable magnesium scaffolds: Part II: Peri-implant bone remodelling, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 81/3 (2007) 757-765, doi: 10.1002/jbm.a.31293.
7. R. Nowosielski, A. Gawlas-Mucha, A. Borowski, A. Guwer, Fabrication and properties of magnesium based alloys Mg-Ca, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 61/2 (2013) 367-374.
8. S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends in Biotechnology* 30/10 (2012) 546-554, doi: 10.1016/j.tibtech.2012.07.005.
9. Y. Yun, Z. Dong, N. Lee, Y. Liu, D. Xue, X. Guo, J. Kuhlmann, A. Doepke, H.B. Halsall, W. Heineman, S. Sundaramurthy, M.J. Schulz, Z. Yin, V. Shanov, D. Hurd, P. Nagy, W. Li, C. Fox, Revolutionizing biodegradable metals, *Materials Today* 12/10 (2009) 22-32, doi: 10.1016/S1369-7021(09)70273-1.

10. C.K. Chua, K.F. Leong, K.H. Tan, F.E. Wiria, C.M. Cheah, Development of tissue scaffolds using selective laser sintering of polyvinyl alcohol=hydroxyapatite biocomposite for craniofacial and joint defects, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15/10 (2004) 1113-1121, doi: 10.1023/B:JMSM.0000046393.81449.a5.
11. K.H. Tan, C.K. Chua, K.F. Leong, C.M. Cheah, W.S. Gui, W.S. Tan, F.E. Wiria, Selective laser sintering of biocompatible polymers for applications in tissue engineering, *Biomedical Materials and Engineering* 15/1-2 (2005) 113-124.
12. F.E. Wiria, K.F. Leong, C.K. Chua, Y. Liu, Poly- ϵ -caprolactone/hydroxyapatite for tissue engineering scaffold fabrication via selective laser sintering, *Acta Biomaterialia* 3/1 (2007) 1-12, doi: 10.1016/j.actbio.2006.07.008.
13. J.M. Williams, A. Adewunmi, R.M. Schek, C.L. Flanagan, P.H. Krebsbach, S.E. Feinberg, S.J. Hollister, S. Das, Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering, *Biomaterials* 26/23 (2005) 4817-4827, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.11.057.
14. C. Shuai, C. Gao, Y. Nie, H. Hu, Y. Zhou, S. Peng, Structure and properties of nanohydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering with a selective laser sintering system, *Nanotechnology* 22/28 (2011) 285703, doi: 10.1088/0957-4484/22/28/285703.
15. S. Kumar, Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach, *Modeling and Characterization* 55/10 (2003) 43-47, doi: 10.1007/s11837-003-0175-y.
16. W. Xue, K.B. Vamsi, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta Biomaterialia* 3/6 (2007) 1007-1018, doi: 10.1016/j.actbio.2007.05.009.
17. K. Osakada, M. Shiomi, Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 46/11 (2006) 1188-1193, doi: 10.1016/j.ijmactools.2006.01.024.
18. J.P. Kruth Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* 11/1 (2005) 26-36, doi: 10.1108/13552540510573365.
19. D.K. Pattanayak, A. Fukuda, T. Matsushita, M. Takemoto, S. Fujibayashi, K. Sasaki, N. Nishida, T. Nakamura, T. Kokubo, Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments, *Acta Biomaterialia* 7/3 (2011) 1398-1406, doi: 10.1016/j.actbio.2010.09.034.

20. N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Frontiers of Mechanical Engineering* 8/3 (2013) 215-243, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.
21. 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* 31/8 (2010) 3982-3988, doi: 10.1016/j.matdes.2010.02.050.
22. M. Karoluk, A. Pawlak, E. Chlebus, Wykorzystanie technologii przyrostowej SLM w procesie przetwarzania stopu tytanu Ti-6Al-7Nb do zastosowań biomedycznych, XI Konferencja Naukowa im. Prof. Dagmary Tejszerskiej, Ustroń, 2014, 53-54.
23. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achteлик-Franczak, L.B. Dobrzański, Comparative analysis of mechanical properties of scaffolds sintered from Ti and Ti6Al4V powders, *Archives of Materials Science and Engineering* 73/2 (2015) 69-81.
24. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, Selective Laser Sintering and Melting of pristine titanium and titanium Ti6Al4V alloy powders and selection of chemical environment for etching of such materials, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/3 (2015) 2039-2045, doi: 10.1515/amm-2015-0346.
25. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, Fabrication of scaffolds from Ti6Al4V powders using the computer aided laser method, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/2 (2015) 1065-1070, doi: 10.1515/amm-2015-0260.
26. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achteлик-Franczak, L.B. Dobrzański, M. Szindler, T.G. Gawęł, Porous selective laser melted Ti and Ti6Al4V materials for medical applications, in: L.A. Dobrzański (ed.), *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies*, InTech, Rijeka, Croatia, 2017, 161-181, doi: 10.5772/65375.
27. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achteлик-Franczak, L.B. Dobrzański, E. Hajduczek, G. Matula, Fabrication technologies of the sintered materials including materials for medical and dental application, in: L.A. Dobrzański (ed.), *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies*, InTech, Rijeka, Croatia, 2017, 17-52, doi: 10.5772/65376.
28. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gawęł, Ti6Al4V porous elements coated by polymeric surface layer for biomedical applications, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 71/2 (2015) 53-59.

29. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Szindler, A. Achtelik-Franczak, W. Pakieła, Atomic layer deposition of TiO₂ onto porous biomaterials, *Archives of Materials Science and Engineering* 75/1 (2015) 5-11.
30. L.A. Dobrzański et al., Badanie struktury i własności nowo opracowanych porowatych materiałów biomimetycznych wytwarzanych metodą selektywnego spiekania laserowego, BIOLASIN, Projekt UMO-2013/08/M/ST8/00818 Gliwice, 2013-2016.
31. L.A. Dobrzański, A. Achtelik-Franczak, M. Król, Computer aided design in Selective Laser Sintering (SLS) – application in medicine, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 60/2 (2013) 66-75.
32. L.A. Dobrzański, Applications of newly developed nanostructural and microporous materials in biomedical, tissue and mechanical engineering, *Archives of Materials Science and Engineering* 76/2 (2015) 53-114.
33. A. Achtelik-Franczak, Inżynierskie materiały kompozytowe o wzmocnieniu z mikroporowatego tytanu selektywnie spiekane laserowo, Praca doktorska, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2016.
34. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gaweł, W. Wolany, Ti6Al4V titanium alloy used as a modern biomimetic material, *Archives of Materials Science and Engineering* 76/2 (2015) 150-156.
35. L.A. Dobrzański, Overview and general ideas of the development of constructions, materials, technologies and clinical applications of scaffolds engineering for regenerative medicine, *Archives of Materials Science and Engineering* 69/2 (2014) 53-80.
36. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gaweł, L.B. Dobrzański, A. Achtelik-Franczak, Implanto-skafold lub proteza elementów anatomicznych układu stomatognatycznego oraz twarzoczaszki, Zgłoszenie Patentowe P 414423 z 19.10.2015.
37. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gaweł, L.B. Dobrzański, A. Achtelik, Kompozyt wykonany z użyciem komputerowo wspomaganym metod laserowych na implanty twarzoczaszki oraz sposób jego wytwarzania, Zgłoszenie Patentowe P 411689 z 23.03.2015, *Biuletyn Urzędu Patentowego* 44/20 (2016) 6.
38. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, A. Achtelik-Franczak, L.B. Dobrzański, M. Kremzer, Sposób wytwarzania materiałów kompozytowych o mikroporowatej szkieletowej strukturze wzmocnienia, Zgłoszenie Patentowe P 417552 z dn. 13.06.2016.

39. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, L.B. Dobrzański, A. Achtelek-Franczak, Kompozyty biologiczno-inżynierskie dla medycyny regeneracyjnej, Zgłoszenie Patentowe P 414723 z 9.11.2015.
40. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gaweł, L.B. Dobrzański, A. Achtelek-Franczak, Implanto-skafold kostny, Zgłoszenie Patentowe P 414424 z 19.10.2015.
41. P. Malara, L.B. Dobrzański, Computer aided manufacturing and design of fixed bridges restoring the lost dentition, soft tissue and the bone, Archives of Materials Science and Engineering 81/2 (2016) 68-75, doi: 10.5604/18972764.1230551.
42. P. Malara, L.B. Dobrzański, Screw-retained full arch restorations – methodology of computer aided design and manufacturing, Archives of Materials Science and Engineering 83/1 (2017) 23-29.
43. P. Malara, L.B. Dobrzański, Computer-aided design and manufacturing of dental surgical guides based on cone beam computed tomography, Archives of Materials Science and Engineering 76/2 (2015) 140-149.
44. P. Malara, L.B. Dobrzański, J. Dobrzańska, Computer-aided designing and manufacturing of partial removable dentures, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 73/2 (2015) 157-164.
45. L.B. Dobrzański, Struktura i własności materiałów inżynierskich na uzupełnienia protezyczne układu stomatognatycznego wytwarzane metodami przyrostowymi i ubytkowymi, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2017, praca doktorska w toku.
46. A.K. Kaw, Mechanics of composite materials, 2nd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
47. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.
48. K.K. Chawla, Ceramic Matrix Composites, 2nd ed. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003.
49. R.F. Gibson, Principles of Composite Material Mechanics, 3rd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
50. H.G.P. Kumar, M.A. Xavier, Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): A review, Procedia Engineering 97 (2014) 1033-1040, doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.381.

51. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A.J. Nowak, A. Nagel, Composite materials based on porous ceramic preform infiltrated by aluminium alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20/2 (2007) 95-98.
52. L.M. Peng, J.W. Cao, K. Noda, K.S. Han, Mechanical properties of ceramic-metal composites by pressure infiltration of metal into porous ceramics, *Materials Science and Engineering A* 374/1-2 (2004) 1-9, doi: 10.1016/j.msea.2003.12.027.
53. C.G. Kang, Y.H. Seo, The influence of fabrication parameters on the deformation behavior of the preform of metal-matrix composites during the squeeze-casting processes, *Journal of Materials Processing Technology* 61/3 (1996) 241-249, doi: 10.1016/0924-0136(95)02180-9.
54. L.A. Dobrzański, M Kremzer, A. Nagel, Aluminium EN AC-ALSi12 alloy matrix composite materials reinforced by Al_2O_3 porous performs, *Archives of Material Science and Engineering* 28/2 (2007) 593-596.
55. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A. Nagel, Application of pressure infiltration to the manufacturing of aluminium matrix composite materials with different reinforcement shape, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24/2 (2007) 183-186.
56. A. Mattern, B. Huchler, D. Stadenecker, R. Oberacker, A. Nagel, M.J. Hoffmann, Preparation of interpenetrating ceramic-metal composites, *Journal of European Ceramic Society* 24/12 (2004) 3399-3408, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.030.
57. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, M. Adamiak, The influence of reinforcement shape on wear behaviour of aluminium matrix composite materials, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 42/1 (2010) 26-32.
58. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A. Nagel, B. Huchler, Fabrication of ceramic preforms based on Al_2O_3 CL 2500 powder, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 18/2 (2006) 71-74.
59. A. Miazga, K. Konopka, M. Gizowska, M. Szafran, Alumina matrix ceramic-nickel composites formed by gelcasting method, *Composites Theory and Practise* 12/2 (2012) 138-141.
60. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A.J. Nowak, A. Nagel, Aluminium matrix composites fabricated by infiltration method, *Archives of Materials Science and Engineering* 36/1 (2009) 5-11.

61. L.A. Dobrzański, G. Matula, Powder Injection Molding, Sinter-Hardening, In: Colás R, Totten GE (eds.), Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2016.
62. G. Matula, Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane, Open Access Library 7/13 (2012) 1-144.
63. L.A. Dobrzański, G. Matula, Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, Open Access Library 8/14 (2012) 1-156.
64. J. Krzysteczko-Witek, Struktura i własności materiałów kompozytowych o osnowie aluminium wytwarzanych metodą formowania wtryskowego proszku, Politechnika Śląska, Gliwice, 2017, praca doktorska w toku.
65. B. Tomiczek, M. Kujawa, G. Matula, M. Kremzer, T. Tański, L.A. Dobrzański, Aluminium AlSi12 alloy matrix composites reinforced by mullite porous preforms, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 46/4-5 (2015) 368-376, doi: 10.1002/mawe.201500411.
66. M. Kremzer, L.A. Dobrzański, M. Dziekońska, A. Radziszewska, Structure and properties of aluminium-silicon matrix composites manufactured by pressure infiltration method, Archives of Materials Science and Engineering 68/2 (2014) 53-58.
67. M. Pawlyta, B. Tomiczek, L.A. Dobrzański, M. Kujawa, B. Bierska-Piech, Transmission electron microscopy observations on phase transformations during aluminium/mullite composites formation by gas pressure infiltration. Materials Characterization 114 (2016) 9-17, doi: 10.1016/j.matchar.2016.02.003.
68. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, G. Matula, K. Gołombek, Role of halloysite nanoparticles and milling time on the synthesis of AA 6061 aluminium matrix composites, Advanced Materials Research 939 (2014) 84-89, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.939.84.
69. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Pawlyta, M. Król, Aluminium AlMg1SiCu matrix composite materials reinforced with halloysite particles, Archives of Metallurgy and Materials 59/1 (2014) 335-338, doi: 10.2478/amm-2014-0055.
70. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Pawlyta, P. Nuckowski, TEM and XRD study of nanostructured composite materials reinforced with the halloysite particles, Materials Science Forum 783-786 (2014) 1591-1596, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1591.
71. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, W. Pakieła, A.E. Tomiczek, Mechanical Properties and Wear Resistance of PM Composite Materials Reinforced with the Halloysite Particles,

- Advanced Materials Research 1127 (2015) 107-112, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1127.107.
72. M. Kujawa, Infiltrowane stopem AlSi12 materiały kompozytowe wzmocnione spiekanyimi nanorurkami haloizytowymi, Praca doktorska, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
73. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Adamiak, K. Gołombek, Mechanically milled aluminium matrix composites reinforced with halloysite nanotubes, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 55/2 (2012) 654-660.
74. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Adamiak, G. Matula, J. Sołtys. Nanostrukturalny materiał kompozytowy o osnowie stopów aluminium do przeróbki plastycznej oraz sposób jego wytwarzania, Biuletyn Urzędu Patentowego 40/22 (2012) 14-15, Opis patentowy PL 216257, 2014.
75. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Kremzer, G. Matula, J. Sołtys, Materiał kompozytowy o osnowie odlewniczych stopów aluminium oraz sposób jego wytwarzania, Biuletyn Urzędu Patentowego 40/22 (2012) 15, Opis patentowy PL 217093, 2014.
76. A. Alonso, A. Pamies, J. Narciso, C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, Evaluation of the wettability of liquid aluminum with ceramic particulates (SiC, TiC, Al₂O₃) by means pressure infiltration, Metallurgical Transactions A 24/6 (1993) 1423-1432, doi: 10.1007/BF02668210.
77. M. Książek, N. Sobczak, B. Mikułowski, W. Radziwiłł, I. Surowiak, Wetting and bonding strength in Al/Al₂O₃ system, Materials Science and Engineering A 324/1-2 (2002) 162-167, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01305-3.
78. A. Mortensen, Interfacial phenomena in the solidification processing of metal matrix composites, Materials Science and Engineering A 135 (1991) 1-11, doi: 10.1016/0921-5093(91)90527-T.
79. T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, B.C. Pai, Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites. Journal of Materials Science 33/14 (1998) 3491-3503, doi: 10.1023/A:1004674822751.
80. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, M. Dziekońska Possibility of wettability improvement of Al₂O₃ preforms infiltrated by liquid aluminium alloy by deposition Ni-P coating, Archives of Materials Science and Engineering 55/1 (2012) 14-21.
81. R.Q. Li, F. Peng, J.W. Guan, X.Z. Yan, S.Z. Liu, W.K. Zhang, X.L. Zhou, Pressure infiltration of boron nitride preforms with molten aluminum for low density heat sink

- materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (2013) 1175-1180, doi: 10.1007/s10854-012-0901-8.
82. M. Freitas, S.A. Pianaro, F.N. Nadal, S.M. Tebcherani, E.A.T. Berg, Preparação e caracterização de materiais compósitos SiC/caulim/Al via “squeeze-casting”, *Cerâmica* 55/335 (2009) 271-280, doi: 10.1590/S0366-69132009000300006.
83. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, K. Gołombek, Structure and Properties of Aluminum Matrix Composites Reinforced by Al₂O₃ Particles, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 188-192, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.188.
84. B. Tomiczek, M. Pawlyta, M. Adamiak, L.A. Dobrzański, Effect of milling time on microstructure of AA6061 composites fabricated via mechanical alloying, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/2 (2015) 789-793, doi: 10.1515/amm-2015-0208.
85. M. Kremzer, Struktura i własności materiałów kompozytowych o osnowie EN AC-ALSi12 wytwarzanych przez infiltrację ciśnieniową, Praca doktorska, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
86. K. Mizuuchi, T. Takeuchi, K. Inoue, J.H. Lee, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara, I. Yamauchi, H. Asanuma, Properties of Boron Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites Fabricated by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP), *Materials Science Forum* 539-543 (2007) 3139-3144, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3139.
87. Z. Luo, Y. Song, S. Zhang, D.J. Miller, Interfacial microstructure in a B₄C/Al composite fabricated by pressureless infiltration, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43/1 (2012) 281-293, doi: 10.1007/s11661-011-0817-6.
88. K.B. Lee, H.S. Sim, H. Kwon, Reaction products of Al/TiC composites fabricated by the pressureless infiltration technique, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36/9 (2005) 2517-2527, doi: 10.1007/s11661-005-0125-0.
89. M. Adamiak, The effect of TiAl and Ti₃Al reinforcement on microstructure changes and properties of aluminium matrix composites, *Archives of Materials Science and Engineering* 58/2 (2012) 55-79.
90. L.A. Dobrzański, G. Matula, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, M. Kremzer, B. Tomiczek, M. Kujawa, E. Hajduczek, A. Achtelik-Franczak, L.B. Dobrzański, J. Krzyśteczko, Composite materials infiltrated by aluminium alloys based on porous skeletons from alumina, mullite and titanium produced by powder metallurgy techniques, in: L.A.

- Dobrzański (ed.), Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies, InTech, Rijeka, Croatia, 2017, 95-137, doi: 10.5772/65377.
91. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Adamiak, Manufacturing of EN AW6061 matrix composites reinforced by halloysite nanotubes, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 49/2 (2011) 82-89.
 92. H. Zhang, N. Maljkovic, B.S. Mitchell, Structure and interfacial properties of nanocrystalline aluminum/mullite composites, *Materials Science and Engineering A* 326/2 (2002) 317-323, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01500-3.
 93. T. Yamauchi, Y. Nishida, Infiltration kinetics of fibrous preforms by aluminum with solidification, *Acta Metallurgica et Materialia* 43/4 (1995) 1313-1321, doi: 10.1016/0956-7151(94)00374-Q.
 94. C.A. León, R.A.L. Drew, The influence of nickel coating on the wettability of aluminum on ceramics, *Composites A* 33/10 (2002) 1429-1432, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00161-6.
 95. N. Sobczak, R. Asthana, W. Radziwiłł, R. Nowak, A. Kudyba, The role of aluminum oxidation in the wetting-bonding relationship of Al/oxide couples, *Archives of Metallurgy and Materials* 52/1 (2007) 55-65.
 96. M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, S. Pickard, The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiC_p preforms by aluminum alloys, *Journal of Materials Science* 35/9 (2000) 2167-2173, doi: 10.1023/A:1004758305801.
 97. T. Etter, M. Papakyriacou, P. Schultz, P.J. Uggowitzer, Physical properties of graphite/aluminium composites produced by gas pressure infiltration method, *Carbon* 41 (2003) 1017-1024, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00448-7.
 98. N.A. Travitzky, Microstructure and mechanical properties of alumina copper composites fabricated by different infiltration techniques, *Materials Letters* 36/1-4 (1998) 114-117, doi: 10.1016/S0167-577X(98)00012-3.
 99. Z.P. Luo, Y.G. Song, S.Q. Zhang, A TEM study of the microstructure of SiC_p/Al composite prepared by pressureless infiltration method, *Scripta Materialia* 45/10 (2001) 1183-1189, doi: 10.1016/S1359-6462(01)01148-4.
 100. J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, The enhancement of wettability of particles in cast aluminium matrix composites, *Journal of Materials Processing Technology* 119/1 (2001) 329-335, doi: 10.1016/S0924-0136(01)00919-0.

101. E.S. Eardley, H.M. Flower, Infiltration and solidification of commercial purity aluminium matrix composites, *Materials Science and Engineering A* 359/1-2 (2003) 303-312, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00357-5.
102. H. Lianxi, Y. Yiwen, L. Shoujing, X. Xinying, Investigation on the kinetics of infiltration of liquid aluminium into an alumina fibrous preform, *Journal of Materials Processing Technology* 94/2 (1999) 227-230, doi: 10.1016/S0924-0136(99)00099-0.
103. Y.M. Ryu, E.P. Yoon, M.H. Rhee, The behavior of the nickel layer in an aluminum matrix composite reinforced with nickel coated carbon fiber, *Journal of Materials Science Letters* 19/12 (2000) 1103-1105, doi: 10.1023/A:1006780212533.
104. A.R. Boccaccini, P. Karapappas, J.M. Marijuan, C. Kaya, TiO₂ coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition, *Journal of Materials Science* 39/3 (2004) 851-859, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012914.47793.3e.
105. E. Pipel, J. Woltersdorf, D. Dietrich, S. Stockel, K. Weise, G. Marx, CVD-coated boron nitride on continuous silicon carbide fibres: structure and nanocomposition, *Journal of the European Ceramic Society* 20/11 (2000) 1837-1844, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00062-5.
106. S.C. Kuiry, S. Wannaparhun, N.B. Dahotre, S. Seal, In-situ formation of Ni-alumina nanocomposite during laser processing, *Scripta Materialia* 50/9 (2004) 1237-1240, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.02.005.
107. M. Kremzer, L.A. Dobrzański, M. Dziekońska, M. Macek, Atomic layer deposition of TiO₂ onto porous biomaterials, *Archives of Materials Science and Engineering* 75/2 (2015) 63-69.
108. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, *Open Access Library* 8 (2013) 1-823.
109. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, *Open Access Library* 1/7 (2012) 1-289.
110. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Foresight methods for technology validation, road-mapping and development in the surface engineering area, *Archives of Materials Science Engineering* 44/2 (2010) 69-86.
111. Marcarm Engineering GmbH, Software documentation Version 1.2, 2009 and 2012.
112. Material Safety Data Sheet of CP Titanium, Kamb.