

5. Nowe porowate materiały kompozytowe metalowo-polimerowe wytwarzane z udziałem selektywnego stapiania laserowego

Anna D. Dobrzańska-Danikiewicz¹⁾, Tomasz G. Gawel¹⁾,
Lothar Kroll²⁾, Leszek A. Dobrzański³⁾

¹⁾Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Polska

²⁾Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau
Reichenhainer Str. 31/33, 09111 Chemnitz, Deutschland

³⁾Centrum Badawczo-Projektowo-Produkcyjne Inżynierii Medycznej i Stomatologicznej
ASKLEPIOS
ul. Jana III Sobieskiego 12/1, 44-100 Gliwice, Polska
Adres korespondencyjny e-mail: leszek.adam@gmail.com

Spis treści

5.1. Ogólna charakterystyka celów i zadań inżynierii tkankowej oraz stomatologii i medycyny regeneracyjnej.....	246
5.2. Technologia wytwarzania nowych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych poprzez nanoszenie warstw polimerowych na powierzchnię szkieletów z tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V wytworzonych metodą selektywnego stapiania laserowego.....	253
5.3. Struktura nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych.....	263
5.4. Własności mechaniczne nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych.....	273
5.5. Własności funkcjonalne nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych.....	277
5.6. Literatura do artykułu 5.....	284

5.1. Ogólna charakterystyka celów i zadań inżynierii tkankowej oraz stomatologii i medycyny regeneracyjnej

Współczesna protetyka i stomatologia estetyczna w obrębie jamy ustnej zajmują się dwoma zadaniami. Pierwszym zadaniem jest rekonstrukcja i uzupełnienie ubytków np. zębów, drugim zadaniem jest natomiast korygowanie oraz utrzymanie poprawnych funkcji narządu żucia. Protetyka stomatologiczna jest gałęzią stomatologii, która zajmuje się odbudową i utrzymaniem czynności jamy ustnej, wygody, wyglądu i zdrowia pacjenta poprzez odbudowę zębów naturalnych i/lub przez uzupełnienie sztucznymi substancjami brakujących zębów i przyległych tkanek w obrębie jamy ustnej części szczękowo-twarzowej czaszki. Istnieje wiele podziałów stomatologicznych uzupełnień protetycznych. Głównym jest podział na uzupełnienia tymczasowe i stałe. Obecność uzupełnień protetycznych tymczasowych w organizmie nie przekracza kilku miesięcy, natomiast w przypadku uzupełnień protetycznych stałych ich obecność w organizmie wynosi kilka lat. Stomatologiczne uzupełnienia protetyczne można podzielić również ze względu na sposób ich mocowania: ruchome (wyjmowane przez pacjenta) oraz stałe (osadzone trwale na zębach filarowych lub implantach). Przyjmuje się, że protetyka stomatologiczna zajmuje się leczeniem, rehabilitacją oraz profilaktyką, a taki podział również może być adekwatny dla funkcji uzupełnień stomatologicznych. Uzupełnienia protetyczne mogą być wykonywane z materiałów biokompatybilnych takich jak: metale, polimery, ceramiki, kompozyty.

Implantologia stomatologiczna zajmuje się doбором procedury leczenia pacjenta. Obejmuje zarówno etap chirurgiczny jak i protetyczny. Pojęcie implantacji odnosi się do wszczepiania śródtkankowego zastępczego materiału alloplastycznego lub materiału ksenogenne, będącego tkanką lub narządem wewnętrznym, w celu stworzenia warunków dla protetycznej rekonstrukcji uzębienia lub tkanek twarzy, rehabilitacji funkcjonalnej, poprawy estetycznej i/lub uniknięcia postępu procesu utraty funkcji. Obecnie istnieją następujące grupy wskazań do wykonywania wszczepów u pacjentów: leczenie bez zastosowania wszczepów nie przynosi zadowalających efektów; leczenie poprzez zastosowanie wszczepów jest korzystniejsze w porównaniu do metod konwencjonalnych; leczenie metodami alternatywnymi przynosi porównywalne efekty do leczenia z zastosowaniem wszczepów, ale szczególne warunki miejscowe lub inne okoliczności przemawiają za zastosowaniem wszczepów. Aktualnie wykonywanych jest tysiące zabiegów chirurgicznych mających na celu zastąpienie lub naprawę tkanek, które

zostały uszkodzone wskutek choroby lub urazu. Rozwój inżynierii tkankowej (j. ang.: Tissue Engineering – TE) ma na celu regenerację uszkodzonych tkanek poprzez łączenie się komórek organizmu z porowatymi szkieletami (rusztowaniami) wykonanymi z biogodnych materiałów.

Szkielety są biomimetycznymi materiałami o strukturze zbudowanej z otwartych porów. Materiały te służą naśladowaniu biologicznych funkcji zastępowanego obiektu, posiadają jego strukturę oraz wpływają na wzrost i przyczepność tkanek i komórek. Szkielety są wytwarzane z biogodnych materiałów, które mogą być stosowane w organizmie długoterminowo lub mogą ulegać stopniowej degradacji i resorpcji. Istotnym elementem budowy szkieletu jest jego porowata struktura. Jest ona tworzona w celu zapewnienia komórkom dostępu do składników odżywczych oraz odpowiedniej powierzchni ich wzrostu. Istotnym aspektem umożliwiającym wzrost komórek, tkanek na powierzchni materiału jest mała średnica otwartych porów. Powinna ona zawierać się w przedziale 100-600 μm , a w przypadku szkieletu tytanowego wytworzonego w procesie spiekania/topienia powinna wynosić od 200 do 250 μm . Biomimetyka (j. gr. bios – życie i mimesis – naśladować) to dział nauki zajmujący się naśladowaniem zachowania i funkcjonowania natury, a jej celem jest konstruowanie lepszych rozwiązań poprzez obserwację ich odpowiedników stworzonych przez naturę przez miliony lat. Biomimetyczne szkielety mają za zadanie naśladować i zastępować funkcje brakującego lub chorego elementu w organizmie ludzkim, prowadząc do jego zastąpienia lub regeneracji.

Choroby, urazy, okaleczenia – są to przyczyny, które mogą prowadzić do uszkodzenia i zwyrodnienia tkanek w organizmie ludzkim. Wymagają one leczenia w celu naprawy, wymiany lub regeneracji tkanek. Leczenie zwykle koncentruje się na przeszczepie tkanek z jednego miejsca zdrowego do drugiego – chorego, od tego samego pacjenta (przeszczep autologiczny) lub od innego pacjenta zdrowego do drugiego – chorego (przeszczep ksenogeniczny). Te zabiegi były i są rewolucyjne dla ratowania zdrowia i życia, ale niosą ze sobą pewne zagrożenia. Przeszczepy autologiczne są drogie i bardzo bolesne, a przeszkodę stanowią również ograniczenia anatomiczne oraz zachorowalność, z powodu infekcji lub krwaków w miejscu z którego pobrano materiał do przeszczepu. Podobne trudności występują w przypadku przyczepów ksenogenicznych i transplantacji. Głównymi problemami w przypadku tego typu zabiegów są ograniczenia dotyczące dostępu do wystarczającej ilości tkanki dla wszystkich pacjentów, którzy jej potrzebują oraz istnieje ryzyko odrzucenia przeszczepionej tkanki przez układ odpornościowy pacjenta. Kolejnym zagrożeniem jest możliwość wywołania zakażenia lub przeniesienia choroby od dawcy do pacjenta. Alternatywą do przeszczepów

autologicznych i ksenogenicznych są inżynieria tkankowa oraz medycyna regeneracyjna, której celem jest regenerowanie uszkodzonych tkanek oraz zastępowanie ich opracowanymi substytutami biologicznymi (np. sztuczną skórą), mającymi na celu przywrócenie lub poprawę funkcji uszkodzonych tkanek.

Określenie inżynieria tkankowa zostało oficjalnie zatwierdzone i użyte podczas warsztatów National Science Foundation w 1988 roku. Definiuje się ją jako „zastosowanie zasad i metod inżynierii oraz nauk biologicznych w kierunku fundamentalnego zrozumienia relacji struktura-funkcja w normalnych i patologicznych zmianach tkanek ssaków oraz rozwoju substytutów biologicznych w celu przywrócenia, utrzymania lub poprawienia właściwego funkcjonowania tkanek. Wydaje się, że inżynieria tkankowa jest stosunkowo nową dziedziną nauki, jednak jej początki można datować na rok 1597. W tym roku pojawiła się bowiem publikacja w *De Custorum Chirurgia per Insitionem* autorstwa Profesora chirurgii i anatomii Gasparo Tagliacozziego pracującego na Uniwersytecie w Bolonii, który opisuje w niej autorską metodę („metodą włoską”) plastyki nosa za pomocą płata uszypułowanego skóry. Przeszczepy uszypułowane, w przeciwieństwie do przeszczepów naskórkowych skóry pełnej i niepełnej grubości, polegają na przesunięciu płata skórniego w miejsce ubytku przy równoczesnym pozostawieniu szypuły zawierającej naczynia krwionośne skóry. Płat skórny pobierano pierwotnie z policzka, a w późniejszym czasie z ramienia biorcy w ramach przeszczepu autologicznego. Praca Włocha spotkała się z dużym niezrozumieniem w społeczności naukowej. W szczególności została ona mocno skrytykowana przez Gabriela Falloppio, który zwracał uwagę, że pacjent narażony jest na ból i unieruchomienie ramienia na kilka miesięcy, przeszczep może zostać odrzucony, a skóra może odpadać. Wielki anatom Andreas Vesalius zalecał stosowanie mięśni i skóry ramienia do formowania nosa. Gasparo Tagliacozzi informuje w swojej pracy również, że kontaktowały się z nim osoby w sprawie utraty nosa, ucha czy wargi. W celu usprawnienia pracy przy przeszczepie Gasparo Tagliacozzi wraz z synem Antonio skonstruował innowacyjny przyrząd, który po pobraniu skóry od pacjenta utrzymywał we właściwej pozycji rękę oraz osłonkę na nos. Metoda ta była stosowana do początku XX wieku. Inżynieria tkankowa jest dziedziną interdyscyplinarną, łączy ze sobą medycynę, mechanikę, inżynierię materiałową, genetykę i nauki biologiczne. Dziedzina ta opiera się w dużej mierze na zastosowaniu porowatych skafoldów w celu zapewnienia odpowiednich warunków do regeneracji tkanek i narządów. Skafoldy czasem są również zaszczipiane komórkami i czynnikami wzrostu, a następnie

dodatkowo poddawane w bioreaktorze oddziaływaniu różnych bodźców mechanicznych i chemicznych. Skafoldy mogą zawierać wszczepione komórki, które są następnie hodowane *in vitro*, czyli w warunkach laboratoryjnych i wszczepiane w chore miejsce lub opcjonalnie skafold pozbawiony komórek i tkanek (bez wszczepów i hodowli) jest wszczepiany do ludzkiego organizmu, a wzrost komórek rozpoczyna się wewnątrz i/lub na powierzchni skafoldu *in vivo*, czyli w organizmie żywym. Skafold zawierający w swojej strukturze komórki i/lub tkanki wychodowane *in vivo* jest nazywany konstrukcją inżynierii tkankowej (j. ang.: Tissue Engineered Construct – TEC). Zastosowanie skafoldów oraz wszczepów komórek, których wzrost jest pobudzany zewnętrznymi bodźcami jest nazywane triadą inżynierii tkanek, która ma ułatwić procesy regeneracyjne tkanek po wykonaniu wszczepu do organizmu ludzkiego.

Skafoldy są wytwarzane z różnych materiałów biomedycznych oraz z zastosowaniem różnych technik. Zależnie od rodzaju tkanki oraz umiejscowienia fragmentu tkanki miękkiej i/lub twardej, która ma ulec regeneracji lub naprawie, podczas procesu projektowania/wytwarzania skafoldu istotne są następujące informacje: biokompatybilność, biodegradowalność, własności mechaniczne, kształt skafoldu, technologia wytwarzania. Pierwszym najważniejszym krokiem podczas projektowania skafoldu jest dobór materiału, z którego ma zostać wykonany skafold. Musi być on biozgodny i umożliwiać wzrost tkanki na powierzchni i/lub wewnątrz wytworzonego porowatego implantu w warunkach *in vivo* lub *in vitro*. Po wszczepieniu skafoldu, zarówno z komórkami, jak i bez nich, nie powinien on wywoływać reakcji immunologicznej, będącej obroną organizmu przed ciałem obcym, która może wywołać stan zapalny, a następnie zmniejszyć szybkość gojenia się ran i ostatecznie spowodować odrzucenie implantu przez organizm żywy. Drugim istotnym punktem jest biodegradowalność. Podczas procesu projektowania należy się zastanowić czy materiał, z którego ma być wykonany skafold, powinien być biodegradowalny, czy nie. W przypadku jego biodegradowalności należy zastosować materiały, które będą ulegać stopniowej desorpcji, z określoną szybkością, nie powodując żadnych skutków ubocznych w organizmie, by ostatecznie opuścić ciało ludzkie. W celu tworzenia się tkanki w procesie regeneracji i naprawy oraz stopniowego rozpuszczania się biodegradowalnych materiałów jest wymagana infuzja makrofagów regulujących odpowiedź immunologiczną, które odpowiadają za wywoływanie reakcji zapalnej oraz stopniowe usuwanie materiału biodegradowalnego. W przypadku materiałów nie biodegradowalnych (stałych) należy dobrać materiał, który będzie biozgodny, niewywołujący lub

minimalizujący możliwość wywołania reakcji alergicznych i zapalnych oraz będzie mógł zostać wszczepiony długoterminowo do ciała ludzkiego i będzie umożliwiał wzrost komórki na jego powierzchni i/lub wewnątrz zastosowanego skafoldu.

Własności mechaniczne są istotne z punktu widzenia umiejscowienia skafoldu w anatomicznym miejscu, które ma być zastąpione. Skafoldy powinny być wystarczająco wytrzymałe, jak ma to miejsce w przypadku skafoldów ortopedycznych, mogących zastąpić kankę twardą lub tkankę miękką. Dobór materiału oraz metody wytwarzania skafoldów jest kluczowy pod względem zapewnienia wymaganych własności mechanicznych, trwałości podczas ich przechowywania przed wykonaniem wszczepu i kosztów wytworzenia. W przypadku materiałów biodegradowalnych należy pamiętać o czasie rozkładu wszczepionego skafoldu, który powinien zapewnić całkowite zakończenie regeneracji tkanki twardej lub miękkiej. Ważnym wyznacznikiem jest też wiek pacjenta. W przypadku osoby młodej proces gojenia się złamanej kości trwa 6 tygodni, a jej całkowita integralność jest osiągana po roku. Wraz z wiekiem czas regeneracji i całkowitej rekonwalescencji się wydłuża.

Kształt skafoldu i jego budowa ma kluczowe znaczenie w przypadku implantów tego rodzaju. Skafoldy powinny mieć strukturę otwartych porów i powinny się charakteryzować wysoką porowatością. Ma to na celu umożliwienie wzrostu komórek, zarówno wewnątrz, jak i na powierzchni tych implantów, oraz dostarczanie składników odżywczych do tworzącej się nowej tkanki. W przypadku materiałów biodegradowalnych porowata struktura ma umożliwić usuwanie odpadów skafoldu, podczas procesu jego biodegradacji, bez wpływu na inne narządy i/lub tkanki otaczające implant. Istotnym problemem w przypadku tych implantów jest zapewnienie biodegradowalności w pierwszej kolejności zewnętrznej części skafoldu. W przeciwnym razie naturalna regeneracja komórek może spowodować uniemożliwienie usunięcia rdzenia skafoldu. Rozmiar porów też ma istotne znaczenie. Nie mogą być zbyt małe – muszą umożliwić migrację do struktury skafoldu żywym komórkom, które mogą wzrastać na jego powierzchni, ale też nie mogą być zbyt duże – muszą umożliwić dostateczne odpowiedniego stężenia komórek, w celu umożliwienia ich wzrostu. Wielkość porów jest zależna od komórek, które dany skafold ma zastąpić lub zregenerować. Skafoldy mogą być wykonane z polimerów, metali, ceramiki. Mogą posiadać regularną strukturę otwartych porów jak i strukturę chaotyczną.

Biomateriał jest to substancja niebędąca lekiem, ani kombinacją substancji naturalnych lub syntetycznych, która może być zastosowana w dowolnym czasie by pełnić funkcję całego lub

fragmentu brakującego narządu lub jego elementu. Jest to ogólna definicja, w skład której wchodzi również implanty (wszczepy). Rozszerzona definicja uwzględnia także przeznaczenie i spełnianie określonych funkcji i zgodnie z nią biomateriał jest to materiał:

- (i) pochodzenia naturalnego lub sztucznego, którego zadaniem jest wspomaganie lub całkowite zastąpienie funkcji żywych tkanek,
- (ii) przeznaczony do zastosowania w wyrobach, urządzeniach lub aparaturze medycznej przeznaczony do oddziaływania z biologicznymi systemami,
- (iii) przeznaczony do współistnienia z biologicznymi systemami, który będzie spełniał funkcję leczenia, diagnozowania, poprawiania działania lub zastąpienia częściowego lub całkowitego tkanki, narządu oraz spełniał ich funkcję w organizmie.

Biomateriał cechuje się przede wszystkim wymaganą biokompatybilnością, co oznacza, że nie wywołuje on niekorzystnych ostrych lub chronicznych reakcji tkanek w systemie biologicznym. Biokompatybilne materiały nie są odrzucane przez organizm ludzki. Do tych materiałów zaliczane są wszystkie grupy materiałów inżynierskich, tj.: materiały metalowe, polimerowe, ceramiczne i kompozytowe.

Wśród materiałów biokompatybilnych aktualnie szeroko stosowanych w implantologii szczególnie miejsce zajmują: tytan i jego stopy. Tytan jest zaliczany do grupy metali lekkich. Przyjmuje się, że pierwiastki, których gęstość nie przekracza $4,5 \text{ g/cm}^3$ zaliczane są do tej grupy. Gęstość tytanu tak nieznacznie przekracza tę wartość wynosząc $4,507 \text{ g/cm}^3$, że jest on także zaliczany do grupy metali lekkich. Technicznie czysty tytan jest koloru srebrzystoszarego. Własności tego pierwiastka zmieniają się wraz z temperaturą otoczenia. Zarówno czysty tytan jak i jego stopy zaliczają się do paramagnetyków. Tytan charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością korozyjną w większości agresywnych środowisk. Maksymalna temperatura pracy tytanu i jego stopów jest ograniczona małą odpornością na utlenianie w atmosferze powietrza. W środowisku silnie utleniającym graniczna temperatura pracy tych materiałów wynosi 500°C . Tytan i jego stopy są silnie reaktywne i mają skłonność do samozapłonu w kontakcie z tlenem. Zaleca się zatem, aby obróbkę cieplną, spawanie oraz procesy przyrostowe wykonywać w otoczeniu gazów ochronnych. Pierwiastek ten posiada dwie odmiany alotropowe: $Ti\alpha$ oraz $Ti\beta$. Temperatura przemiany alotropowej α w β wynosi 882°C . Odmiana alotropowa α krystalizuje w strukturze heksagonalnej o sieci zwartej (A3) i jest trwała do temperatury 882°C . Odmiana β jest trwała w zakresie temperatury od 882 do 1668°C , a po przekroczeniu tej wartości rozpoczyna się topnienie pierwiastka. Krystalizuje ona w strukturze

regularnej o sieci przestrzennie centrowanej (A2). Zmiana struktury krystalicznej zachodzi na skutek nagrzewania i chłodzenia tytanu. Struktura stopów tytanu ma istotny wpływ na ich własności. Strukturę charakteryzuje wielkość ziarna oraz ułożenie faz α i β . Ze względu na wielkość ziarn rozróżnia się strukturę drobnoziarnistą i gruboziarnistą, natomiast ze względu na kształt i ułożenie faz rozróżnia się strukturę płytkową i równoosiową. Stopy tytanu α są stosowane głównie w przemyśle chemicznym. Ma na to wpływ ich duża odporność korozyjna i odkształcalność. Stopy pseudo- α ze względu na ich dużą wytrzymałość na pełzanie są stosowane do pracy w temperaturze do 550°C. Stopy tytanu β znajdują zastosowanie jako stopy o bardzo dużej odporności korozyjnej, które nie wykazują skłonności do samozapłonu. Stopy pseudo- β charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie, dobrymi własnościami plastycznymi, wytrzymałościowymi oraz odpornością na pękanie. Wadą tych stopów jest duża gęstość, mała odporność na utlenianie. Stopy $\alpha+\beta$ posiadają dobre własności wytrzymałościowe i plastyczne. Do tych stopów jest zaliczany najpopularniejszy stop tytanu Ti6Al4V, który ma szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, kosmicznym, w sporcie, ale także w medycynie. Zarówno czysty tytan, jak i jego stop Ti6Al4V mają ważne zastosowanie w medycynie w celu zastąpienia uszkodzonych tkanek. Od lat są wykorzystywane jako materiały na endoprotezy stawu biodrowego, kolanowego, płytki kostne, śruby do zespalania złamań, protezy zastawek serca, rozruszniki serca, a aktualnie trwają prace nad sztucznym sercem z zastosowaniem tego materiału.

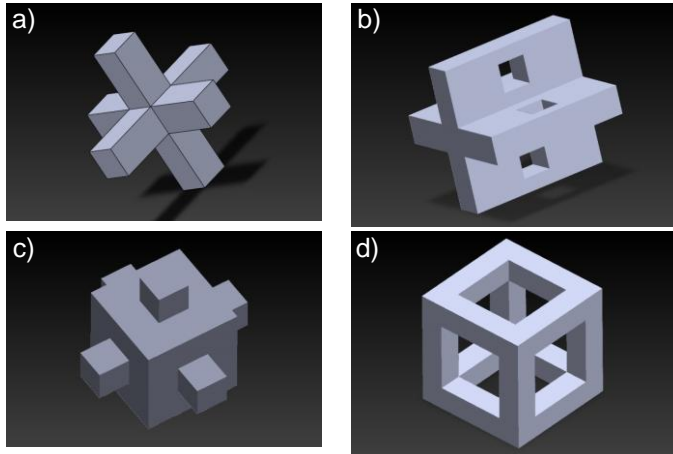
Jednym z przyszłościowych obszarów zastosowań czystego tytanu i jego stopu Ti6Al4V jest możliwość wytwarzania z niego implantów elementów twarzoczaszki, np. podniebienia oraz implantów uzębienia poprzez wytwarzanie ich w celu wykorzystania przez konkretnego pacjenta, zgodnie z jego zindywidualizowanymi potrzebami metodą selektywnego topienia laserowego. W niektórych zindywidualizowanych przypadkach medycznych będących konsekwencją urazu mechanicznego, choroby nowotworowej lub genetycznej (np. rozszczepu podniebienia) istnieje uzasadniona konieczność odtworzenia nie tylko fragmentu kości, ale także sąsiadującej z nią tkanki miękkiej. W związku z tym celowe jest poszukiwanie rozwiązania umożliwiającego wytworzenie kompozytu stanowiącego trwałe połączenie porowatego skafoldu i warstwy polimerowej pokrywającej wybrany fragment zewnętrznej powierzchni skafoldu, czemu służą wykonane eksperymenty, opisane w niniejszym opracowaniu. U podstaw badań przedstawionych w niniejszym artykule stoją gruntowne studia literaturowe, obejmujące kilkadziesiąt pozycji literaturowych [1-56].

5.2. Technologia wytwarzania nowych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych poprzez nanoszenie warstw polimerowych na powierzchnię szkieletów z tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V wytworzonych metodą selektywnego stapiania laserowego

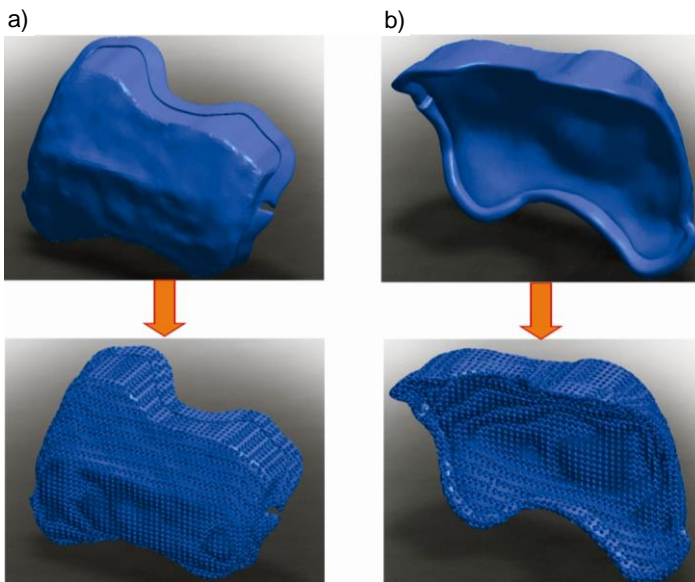
Wytwarzanie szkieletów metodą selektywnego topienia poprzedza etap komputerowo wspomaganego projektowania docelowego obiektu, który sprowadza się do opracowania jego wirtualnego trójwymiarowego modelu z użyciem specjalistycznego oprogramowania będącego na wyposażeniu urządzenia wytwórczego. Tak otrzymany model wirtualnie umieszcza się w komorze roboczej. Położenie modelu ma bardzo istotny wpływ na dodawanie podpór, których zadaniem jest podtrzymanie wytwarzanego elementu i zabezpieczenie przed jego uszkodzeniem pod wpływem własnej masy. Ponadto im wyższy jest model tym dłuższy jest czas wytwarzania z powodu spiekania większej liczby warstw. Na kolejnym etapie procedury określa się grubość pojedynczej warstwy. Model zostaje podzielony na poszczególne warstwy o określonej grubości wzdłuż przekroju poprzecznego modelu w osi prostopadłej do podłoża komory roboczej względem której wcześniej został zorientowany, uwzględniając tylko punkty które będą spiekane w danej warstwie. Przed uruchomieniem właściwego procesu w atmosferze ochronnej argonu ma miejsce wstępne podgrzanie proszku w temperaturze 150°C. Istotny jest właściwy dobór kluczowych warunków procesu wytwórczego, do których w przypadku metody SLM należą: prędkość skanowania (500-1200 mm/s); moc lasera (50-120 W); wielkość plamki lasera (35-80 μm) i atmosfera ochronna (argon). Proces wytwarzania rzeczywistego obiektu w procesie selektywnego topienia laserowego jest realizowany od dołu. Każda wytworzona warstwa spaja się z poprzednią, aż do momentu zakończenia całego procesu.

Nowo opracowany porowaty materiał kompozytowy metalowo-polimerowy składa się ze szkieletu, o dowolnym kształcie zaprojektowanym zgodnie ze zindywidualizowanymi potrzebami pacjenta, do fragmentu powierzchni którego trwale przytwierdzono warstwę polimeru. Wytwarzanie obiektów metodą SLM poprzedza faza komputerowo wspomaganego projektowania (j. ang.: Computer Aided Design – CAD) przebiegająca z użyciem specjalistycznego oprogramowania (Autodesk Inventor Professional 2015; 3D Marcarm Engineering AutoFab) umożliwiającego zaprojektowanie wirtualnych modeli o zadanym kształcie i wymiarach geometrycznych. W szczególności z użyciem oprogramowania Autodesk Inventor Professional 2015 utworzono wirtualne modele elementów litych o określonych wymiarach geometrycznych,

które następnie z wykorzystaniem uprzednio zaprojektowanych komórek jednostkowych (rys. 5.1), poprzez ich multiplikację, przekształcono w modele elementów porowatych. Transformację tego typu na przykładzie protetycznego uzupełnienia podniebienia zaprezentowano na rysunku 5.2.



Rysunek 5.1. Komórki jednostkowe w kształcie: a) krzyża, b) krzyża z otworami, c) sześcianu z sześcianami, d) sześcianu



Rysunek 5.2. Transformacja litego modelu zaprojektowanego komputerowo obiektu, stanowiącego brakujący fragment podniebienia pacjenta, w model porowaty: a) widok z góry, b) widok z dołu

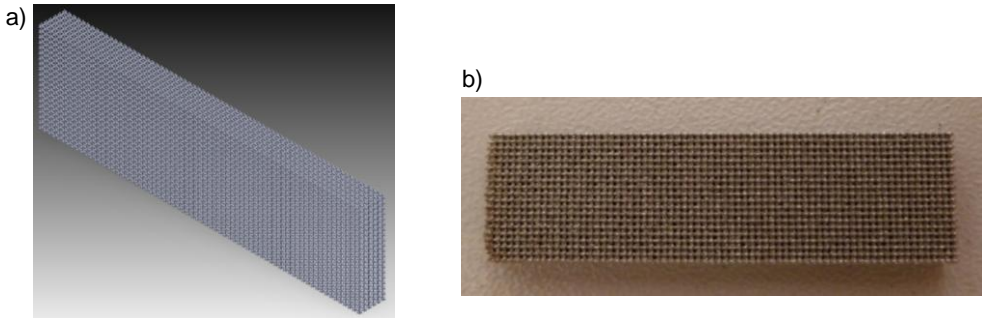
Osobne zagadnienie technologiczne stanowi komputerowo wspomagane projektowanie, z użyciem określonego typu komórek jednostkowych, i wykonanie próbek do badania własności mechanicznych i funkcjonalnych wytworzonych kompozytów, z uwagi na fakt, że muszą one posiadać ściśle określony kształt i wymiary, tak by możliwe było ich zamocowanie i zbadanie z wykorzystaniem stosownych urządzeń. Podobnie jak w przypadku skafoldów odpowiadających ubytkom tkanek pacjenta komputerowe projektowanie elementów rozpoczyna się od zamodelowania elementu litego, który następnie poprzez multiplikację komórek jednostkowych jest przekształcany w model porowaty.

Zarówno skafoldy o zróżnicowanych kształtach odpowiadających ubytkom podniebienia 5 pacjentów uczestniczących w badaniach, jak i próbki do badań własności mechanicznych i funkcjonalnych, wytworzono metodą selektywnego topienia laserowego wykorzystując w tym celu urządzenie SLM 250H firmy MTT Technologies Group (rys. 5.3). Właściwy proces wytwórczy poprzedzono doborem optymalnych warunków technologicznych obejmujących w szczególności; prędkość skanowania: 500-1200 mm/s; moc lasera: 50-120 W; wielkość plamki lasera 35-80 μm oraz atmosferę ochronną argonu. Spiekane laserowo próbki do badań mechanicznych i funkcjonalnych w pełni odpowiadają porowatym modelom komputerowym na podstawie, których je wytworzono, co zaprezentowano na rysunku 5.4 w odniesieniu do

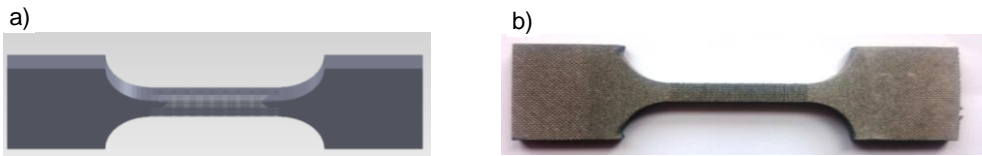


Rysunek 5.3. Urządzenie realizujące proces SLM 250H firmy MTT Technologies Group

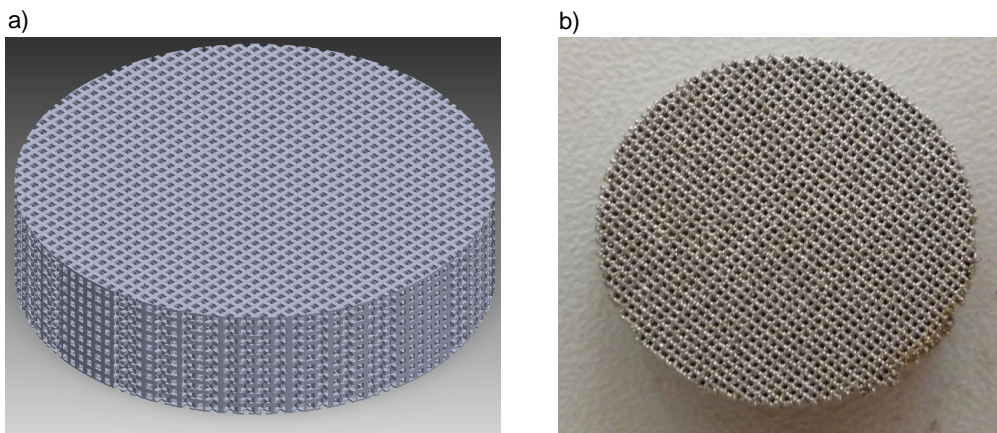
próbki służącej badaniu wytrzymałości na zginanie i badaniom korozyjnym, na rysunku 5.5 przedstawiającym wirtualny model i obiekt rzeczywisty poddany następnie statycznej próbie rozciągania, a także na rysunku 5.6 przedstawiającym komputerowy model i rzeczywistą próbkę wykorzystaną do badania własności trybologicznych nowo opracowanego materiału kompozytowego.



Rysunek 5.4. *Próbka przeznaczona do badania wytrzymałości na zginanie oraz do badań korozyjnych; a) model wirtualny, b) rzeczywisty obiekt*



Rysunek 5.5. *Próbka przeznaczona do wykonania statycznej próby rozciągania; a) model wirtualny, b) rzeczywisty obiekt*

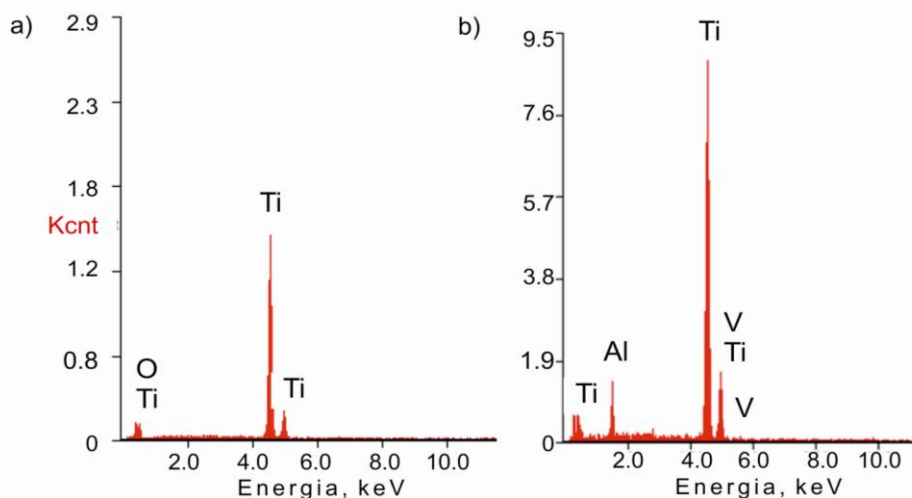


Rysunek 5.6. *Próbka przeznaczona do badania odporności na ścieranie; a) model wirtualny, b) rzeczywisty obiekt*

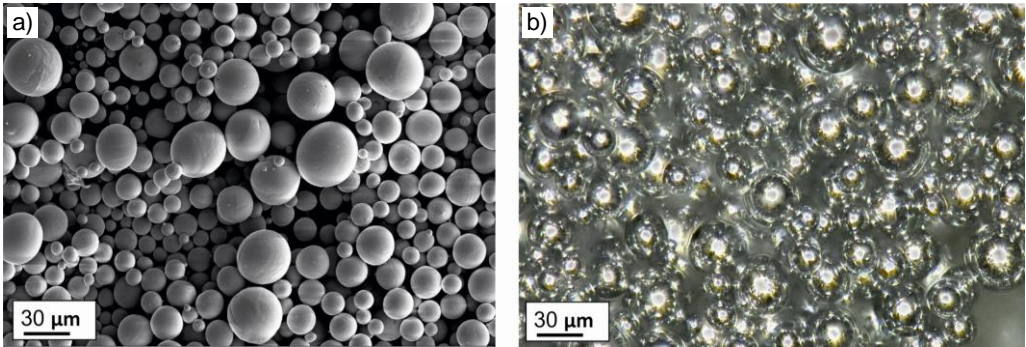
Proszki czystego tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V stanowią materiał wejściowy, z którego w procesie selektywnego topienia laserowego wytwarzane są porowate implanty do zastosowań medycznych lub stomatologicznych. Skład chemiczny proszków podano w tabelicy 5.1, potwierdzono go również przez badania spektralne metodą EDS (j. ang.: Energy Dispersive Spectrometry) (rys. 5.7). Kształt ziaren proszków jest sferyczny (rys. 5.8). Właściwy proces wytwórczy poprzedzają działania przygotowawcze, w ramach których po przetransferowaniu trójwymiarowego wirtualnego modelu skafoldu do urządzenia SLM ma miejsce umieszczenie wirtualnego obiektu w komorze roboczej w odpowiednim położeniu, tzn. na odpowiedniej krawędzi i pod odpowiednim kątem. Dobór właściwego położenia wirtualnego modelu w komorze roboczej jest istotnym zagadnieniem z uwagi na ilość proszku potrzebnego do jednorazowej realizacji procesu wytwórczego, własności mechaniczne wytworzonych

Tabela 5.1. Stężenie masowe pierwiastków chemicznych w proszkach poddanych eksperymentom

Proszek	Stężenie masowe pierwiastków, %									
	Al	V	C	Fe	O	N	H	inne razem	inne każdy	Ti
Ti	–	–	0,01	0,03	0,14	0,01	0,004	<0,4	<0,01	reszta
Ti6Al4V	6,35	4,0	0,01	0,2	0,15	0,02	0,003	≤0,4	≤0,1	



Rysunek 5.7. Wyniki jakościowej analizy składu chemicznego: a) czysty tytan; b) TiAl6V4



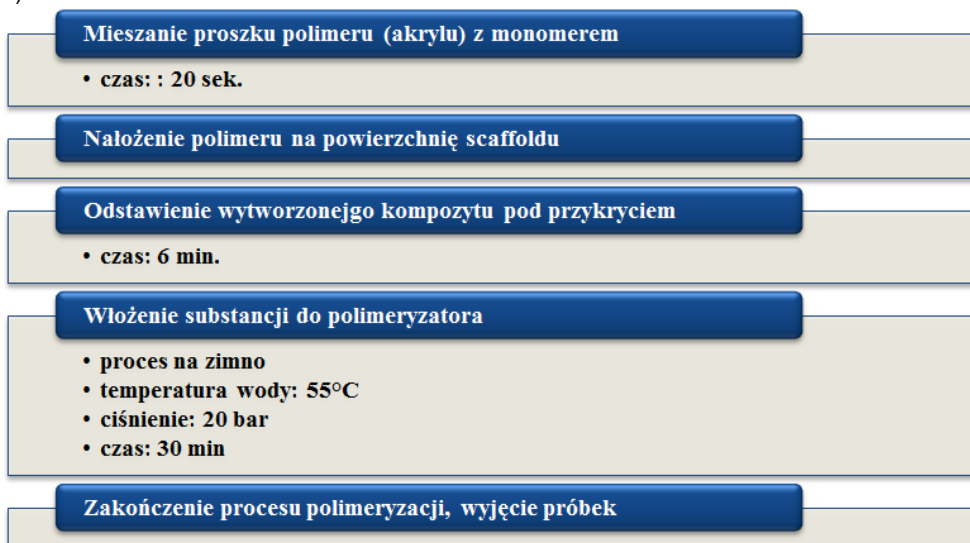
Rysunek 5.8. Proszki wykorzystane w procesie spiekania laserowego: a) czysty tytan; obraz SEM; b) stop tytanu Ti6Al4V; obraz z mikroskopu stereoskopowego

skafoldów oraz liczbę podpór potrzebnych do wygenerowania skafoldów. Podpory mają za zadanie wspieranie wytwarzanego rzeczywistego obiektu i zabezpieczanie go przez zawaleniem się pod własnym ciężarem w procesie wytwórczym lub bezpośrednio po nim. Na kolejnym etapie wirtualny model jest dzielony na warstwy równoległe do płaszczyzny platformy roboczej urządzenia, na której ma być wytwarzany. Liczba warstw jest zależna od parametru zadanego przez operatora, którym jest grubość warstwy proszku jaka ma być podana przed każdym topieniem. Rozpoczęcie procesu produkcji obiektu rzeczywistego poprzedza również dobór następujących warunków wytwarzania: mocy lasera, szybkości skanowania, odległości pomiędzy kolejnymi ścieżkami przetopień oraz średnicy wiązki lasera. Uruchomienie procesu selektywnego topienia laserowego może w razie konieczności poprzedzać wygrzanie proszku tytanu w otoczeniu gazu ochronnego przy obniżonym ciśnieniu i w temperaturze podwyższonej (160-200°C), co ma celu usunięcie ewentualnej wilgoci z proszku.

Zasadniczy proces selektywnego topienia laserowego, służący wytworzeniu metalowych skafoldów, polega na selektywnym topieniu proszków punkt po punkcie i warstwa po warstwie z użyciem lasera dużej mocy. Proces wytwarzania obiektu metodą SLM jest realizowany od dołu, czyli od strony platformy roboczej. Każda wytworzona warstwa spaja się z poprzednią, aż do momentu zakończenia procesu. Proszek podaje się z zasobnika z materiałem sypkim, a następnie rozprowadza się go w określonej ilości za pomocą wałka przesuwającego się po platformie roboczej, która obniża się o dokładną wysokość spiekanej warstwy, odpowiadającą grubości jednej warstwy przekroju wirtualnego modelu 3D. Nadmiar proszku zsypywany jest za pomocą wałka do drugiego pustego zasobnika. Wiązka lasera sterowana komputerowo topi

proszek w ściśle określony sposób i w selektywnie wybranych miejscach. Nanoszenie warstwy proszku i jego selektywne topienie odbywa się naprzemiennie, aż do otrzymania całego trwale scalonego rzeczywistego obiektu. Nadmiar proszku, usunięty z platformy roboczej, poprzez zsypanie go do osobnego zasobnika służącego temu celowi, może zostać użyty ponownie – po jego dokładnym przesianiu – w kolejnych procesach wytwórczych. Maksymalna możliwa redukcja ilości odpadów, powstających w procesie wytwarzania, w porównaniu do odpadowej obróbki skrawaniem, stawia technologie przyrostowe znacznie wyżej niż dotychczas stosowane tradycyjne procesy wytwórcze.

a)



b)



c)

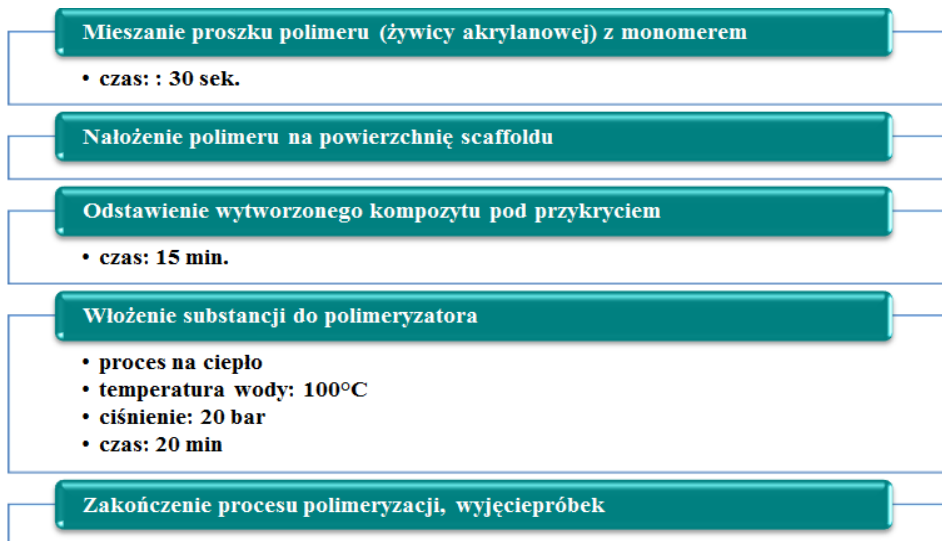


Rysunek 5.9. Polimeryzacja na zimno: a) schemat procesu, b) polimeryzator ciśnieniowy, c) scaffold z naniesioną warstwą akrylu

W celu utworzenia kompozytów porowato-polimerowych na powierzchnię skafoldów odpowiadających ubytkom tkanki pacjenta i na powierzchnię próbek wytworzonych dla zbadania własności kompozytów naniesiono cztery rodzaje materiałów kompozytowych:

- (i) akryl polimeryzujący na zimno,
- (ii) akryl polimeryzujący pod ciśnieniem,
- (iii) żywicę metakrylanową samopolimeryzującą,
- (iv) akryl polimeryzujący na gorąco.

Proces nanoszenia polimeru na porowatą powierzchnię skafoldu wykonano w dwojaki sposób: na zimno (rys. 5.9) i na gorąco (rys. 5.10) wykorzystując w tym celu dwa rodzaje



Rysunek 5.10. Polimeryzacja na ciepło: a) schemat procesu, b) polimeryzator ciśnieniowy, c) skafold z naniesioną warstwą akrylu

polimeryzatorów. W celu naniesienia na powierzchnię badanego obiektu każdy polimer wymieszano z monomerem w proporcji zalecanej przez producenta, ponieważ półpłynna konsystencja polimeru znacznie ułatwia jego formowanie, a następnie polimeryzowano w określonej temperaturze w polimeryzatorze ciśnieniowym do polimeryzacji polimerów na zimno lub na gorąco.

Celem wygładzenia polimerowej warstwy wierzchniej naniesionej na skafoldy zastosowano obróbkę mechaniczną, wykorzystując w tym celu stanowisko stomatologiczne. W pierwszym etapie zastosowano kamienie karborundowe do akrylu w celu usunięcia nadmiaru polimeru znajdującego się na powierzchni metalowego skafoldu. W dalszej kolejności próbkę poddano szlifowaniu z wykorzystaniem urządzenia do szlifowania powierzchni próbek firmy Struers LaboPol-5, uzyskując w ten sposób gładką powierzchnię polimeru o grubości warstwy wynoszącej 1 mm. Ostatni etap obróbki powierzchniowej obejmuje polerowanie warstwy polimeru przy użyciu specjalnej nakładki dedykowanej tej czynności. Przykładowy efekt końcowy mechanicznej obróbki powierzchniowej zaprezentowano na rysunku 5.11, przedstawiającym próbkę do testów trybologicznych przed i po wykonanej obróbce.

W toku eksperymentów sformułowano wnioski praktyczne, dotyczące realizacji procesu wytwórczego, w odniesieniu do próbek na które naniesiono polimer na zimno i na ciepło, które zestawiono w tablicy 5.2. Różnice pomiędzy efektywnością procesu nanoszenia na zimno i na gorąco są widoczne nawet okiem nieuzbrojonym, co zaprezentowano na rysunku 5.12.

a)



b)

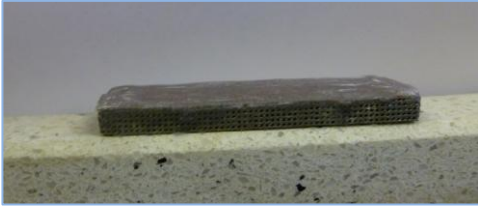


Rysunek 5.11. *Próbka przeznaczona do testów trybologicznych: a) przed obróbką mechaniczną, b) po obróbce mechanicznej*

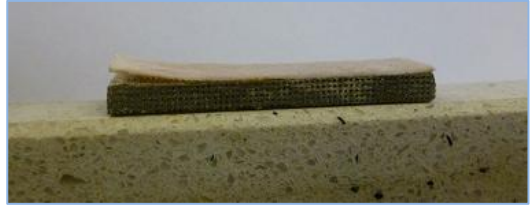
Tablica 5.2. Wnioski praktyczne płynące z eksperymentów polegających na nanoszeniu na skafoldy polimerów na zimno i na gorąco

Nanoszenie polimerów na zimno	Nanoszenie polimerów na ciepło
<ul style="list-style-type: none"> • uzyskana barwa imituje podniebienie, • materiał polimerowy dobrze się formuje i obrabia, • nie zaobserwowano rozwarstwień, • występuje dobra przyczepność polimeru do podłoża, • polimer wnika w pory warstwy wierzchniej metalowych elementów. 	<ul style="list-style-type: none"> • uzyskana barwa imituje podniebienie, • polimer źle się formuje, • podczas obróbki mechanicznej materiał kruszy się, a po polimeryzacji zmienia kształt, • występuje słaba przyczepność do podłoża, • polimer nie wnika we wszystkie pory warstwy wierzchniej metalowych elementów.

a)



b)

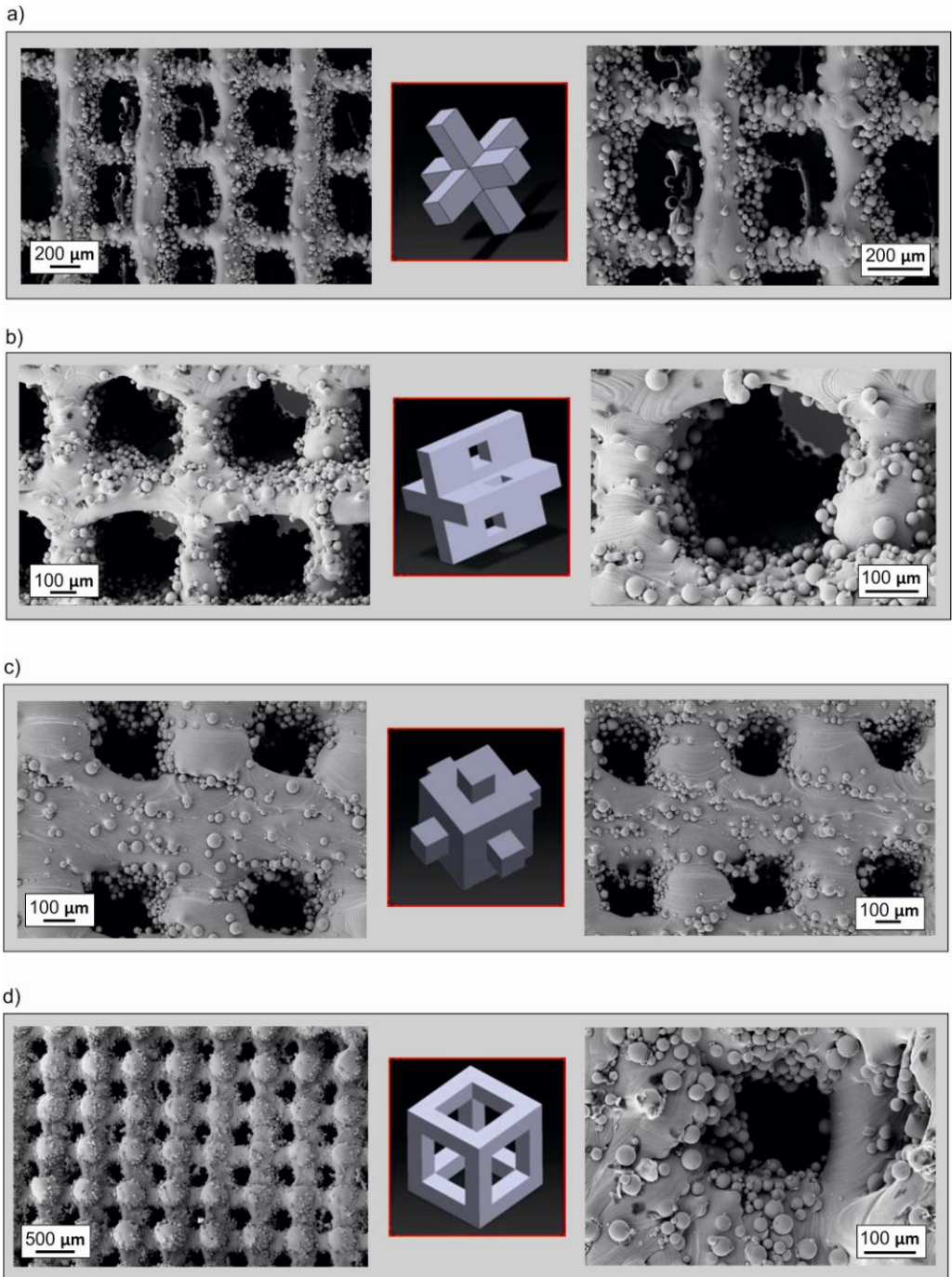


Rysunek 5.12. Próbka po obróbce wykończającej z nałożonym polimerem: a) formowanym na zimno, b) formowanym na gorąco

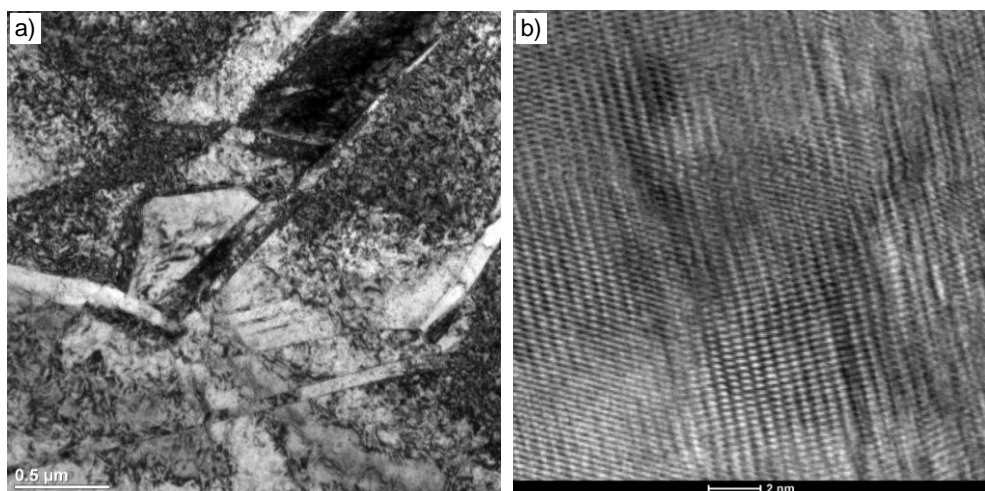
5.3. Struktura nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych

Wytworzone skafoldy poddano obserwacjom z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss. Na rysunku 5.13 przedstawiono topografię powierzchni skafoldów, które wytworzono z proszku Ti6Al4V metodą SLM wykorzystując sporządzone uprzednio wirtualne modele składające się ze zmultiplikowanych komórek jednostkowych własnego autorstwa, odpowiednio typu A (rys. 5.13a), typu B (rys. 5.13b), typu C (rys. 5.13c) i typu D (rys. 5.13d). Mają one porowatą, regularną strukturę w kształcie przestrzennej kratownicy. Stwierdzono, że pory wytworzonych skafoldów są otwarte, co było jednym z kluczowych założeń projektowych. Obserwacje mikroskopowe topografii powierzchni badanego materiału wskazują także na obecność na jego powierzchni pojedynczych ziarn proszku o kształcie sferycznym, które znalazły się tam w wyniku przywarcia do powierzchni skafoldu nadtopionej podczas procesu SLM.

Dokonano również badania struktury badanego materiału z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TITAN 80-300 firmy FEI z emisją polową (ang.: Field Emission Gun – XFEG), korektorem aberracji sferycznej kondensora Cs, systemem skanowania (j. ang.: Scanning Transmission Electron Microscopy – STEM, detektory: pola jasnego (j. ang.: Bright Field – BF) i ciemnego (j. ang.: Dark Field – DF) oraz detektor pierścieniowy pola ciemnego (j. ang.: High Angle Annular Dark Field – HAADF), co powala na dobranie sposobu obserwacji najbardziej adekwatnego do struktury badanego materiału. Obserwacje mikroskopowe poprzedziło sporządzenie próbek do badań w postaci cienkich folii z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego (j. ang.: Focused Ion Beam – FIB) umożliwiającego wycięcie zogniskowaną wiązką jonów materiału o bardzo małych wymiarach. Tytan posiada strukturę krystaliczną, stąd przy odpowiednio wysokiej rozdzielczości mikroskopu możliwa jest obserwacja projekcji rzędów równoległe ułożonych do siebie atomów, zarówno podczas pracy mikroskopu w trybie transmisyjnym TEM (rys. 5.14a), jak i transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (rys. 5.14b). Na rysunku 5.14a przedstawiono strukturę skafoldu wykonanego z czystego tytanu, która, w porównaniu do obrazów mikroskopowych tytanu nie-poddawanego wysokotemperaturowej obróbce z użyciem lasera, nie posiada ziarn w postaci wielokątów o zbliżonych do siebie wymiarach.

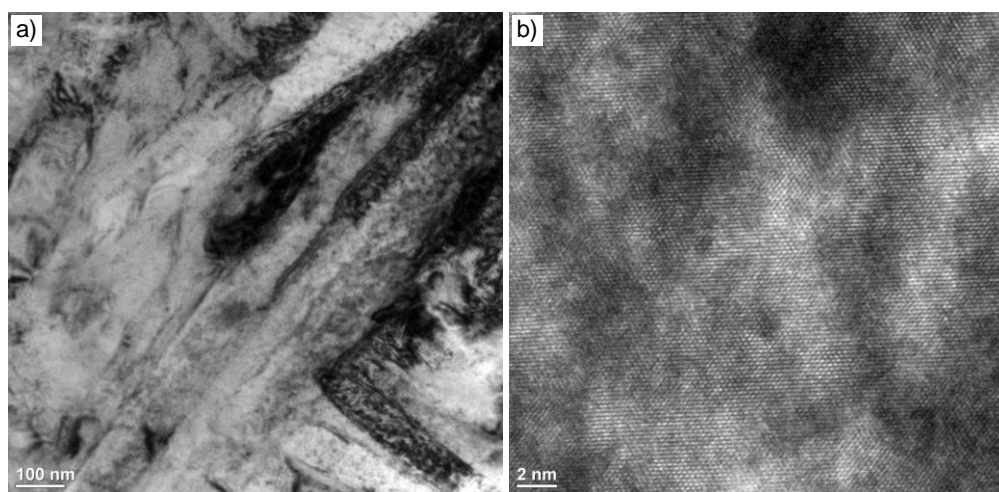


Rysunek 5.13. Topografia powierzchni skafoldów wytworzonych jako multiplikacja komórek jednostkowych typu A (a), typu B (b), typu C (c) oraz typu D (d)



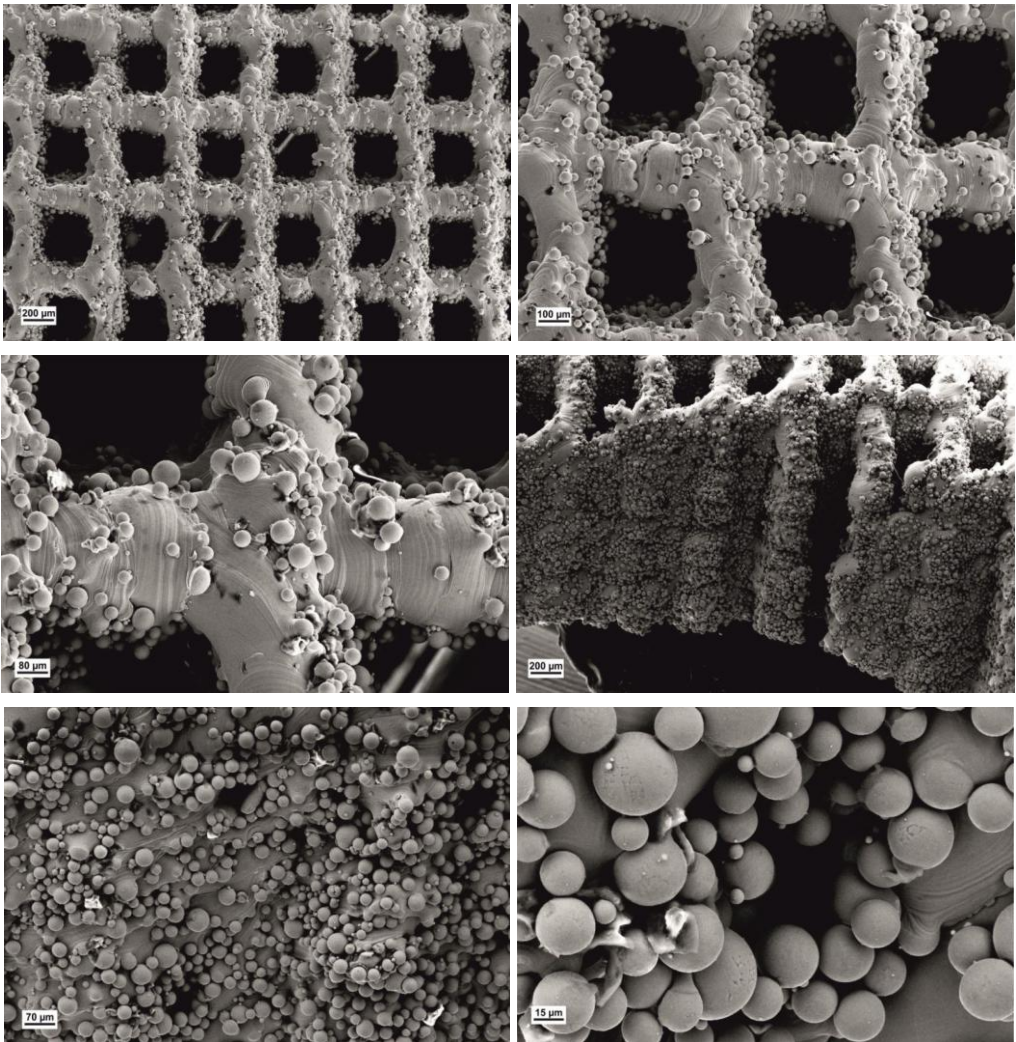
Rysunek 5.14. Krystaliczna skafoldu wykonanego z czystego tytanu; obraz: a) TEM, b) HRTEM

Strukturę zbliżoną do czystego tytanu posiada, dedykowany zastosowaniom medycznym, stop Ti6Al4V z którego wytworzono drugą serię skafoldów pokrywanych w następnej kolejności warstwami TiO₂ oraz Al₂O₃ w procesie osadzania pojedynczych warstw atomowych. Na rysunku 5.15a przedstawiono strukturę Ti6Al4V obserwowaną w polu jasnym (j. ang.: Bright Field – BF), natomiast wyraźnie widoczną w atomowej skali strukturę krystaliczną tego materiału zaprezentowano na rysunku 5.15b.



Rysunek 5.15. Krystaliczna struktura stopu tytanu Ti6Al4V; obraz: a) TEM BF, b) HRTEM

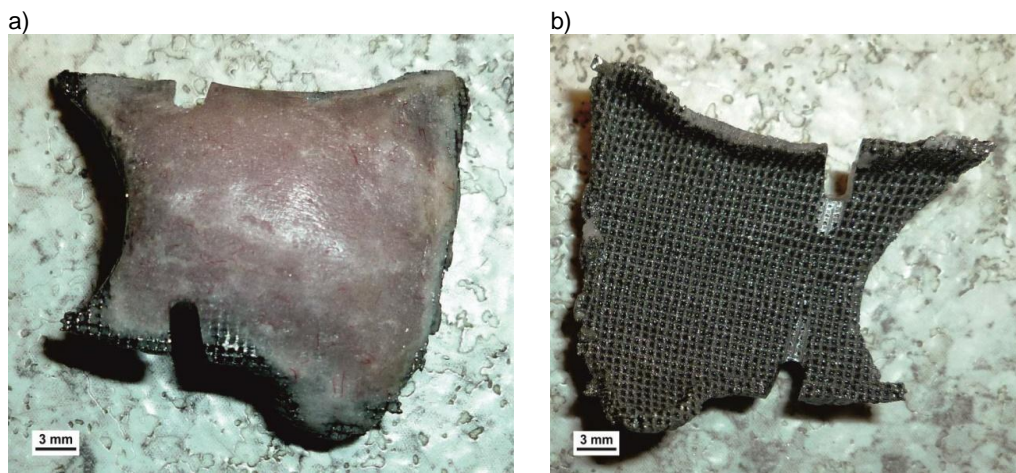
Obserwację topografii powierzchni nowo wytworzonych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych i przełomów próbek oraz jakościową i ilościową analizę składu chemicznego badanych materiałów wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (j. ang.: Scanning Electron Microscope – SEM) Supra 35 firmy Carl Zeiss wyposażonego w spektroskop dyspersji energii (j. ang.: Energy Dispersive Spectroscopy – EDS). Na pierwszym etapie badań obserwacji poddano, stanowiący materiał referencyjny, metalowy skafold wytworzony w procesie SLM (rys. 5.16). Stwierdzono, że skafold posiada regularną



Rysunek 5.16. Struktura metalowego skafoldu, SEM

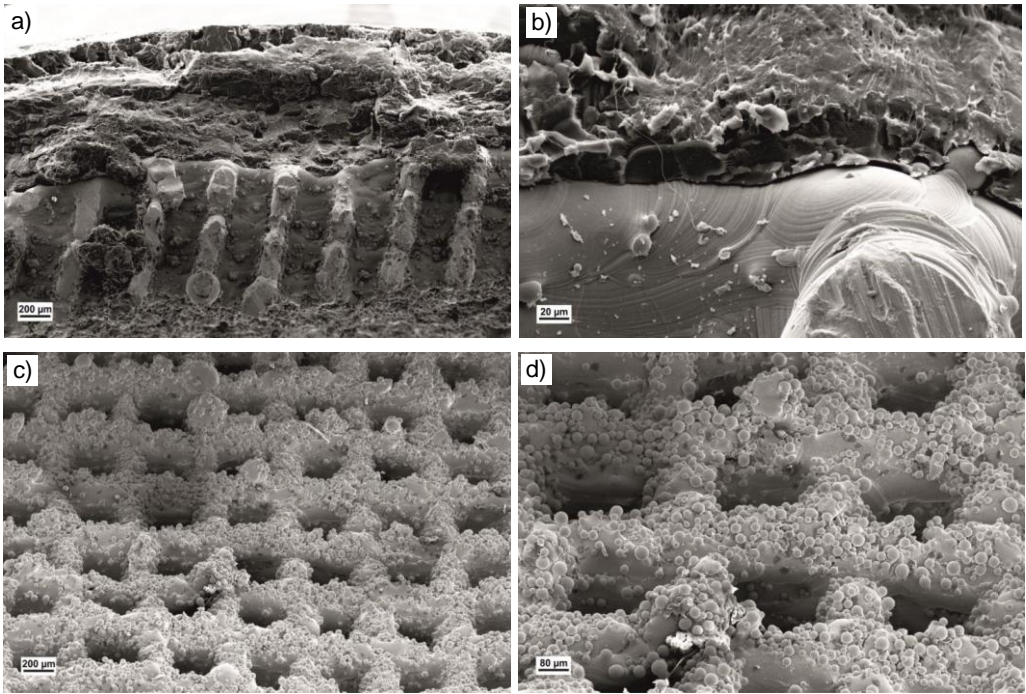
strukturę w formie kratownicy, zaobserwowano występowanie efektu płynięcia metalu powstałego w wyniku topienia laserem oraz ziarna proszku niestopionego w procesie selektywnego topienia laserowego na powierzchni materiału (rys. 5.16). Stwierdzono występowanie porów o małych rozmiarach, częściowo wypełnionych niestopionymi ziarnami proszku (rys. 5.16). Udział niestopionego proszku, pozwala stwierdzić względem której płaszczyzny wytwarzano w procesie SLM dany obiekt. Stwierdzono, że wszystkie pory w badanym obiekcie są otwarte.

W celu obserwacji przełomów próbek od spodu wykonano karb przy użyciu piły tarczowej (rys. 5.17), po czym próbkę zanurzano w ciekłym azocie na kilka minut i następnie wykonano przełom. Na tak wykonane próbki naniesiono cienką warstwę złota i platyny przy zastosowaniu napylarki w celu umożliwienia ich obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym.



Rysunek 5.17. *Material kompozytowy nacięty piłą tarczową w celu uzyskania przełomu próbki: a) widok z góry, b) widok z dołu*

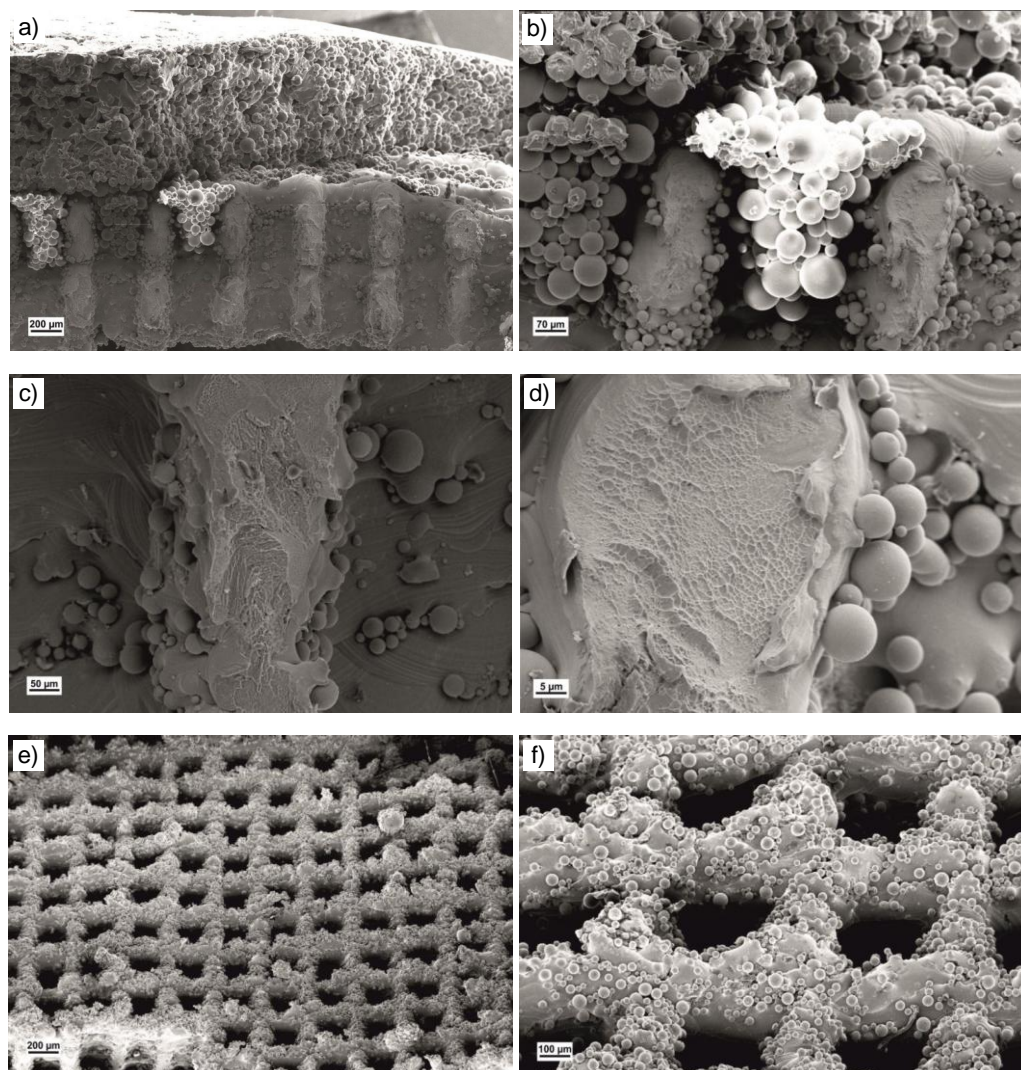
Na rysunku 5.18 przedstawiono przełom metalowego skafoldu wraz z naniesioną na zimno warstwą akrylu. Stwierdzono, że polimer dobrze przylega do podłoża, nie występują rozwarstwienia oraz polimer nie wypełnia wszystkich porów obiektu oraz potwierdzono, że pory znajdujące się w dolnej części metalowego skafoldu są otwarte. Rysunek 5.19 przedstawia przełom metalowego skafoldu wraz z naniesioną warstwą akrylu na ciepło. Stwierdzono, że polimer dobrze przylega do podłoża i nie występują rozwarstwienia. Niekorzystnym jest, że nie w pełni spolimeryzowany polimer w postaci proszku wypełnia częściowo pory metalowego



Rysunek 5.18. Przełom metalowego szkieletu z warstwą akrylu na zimno SEM;
 a),b) widok z góry, c),d) widok z dołu

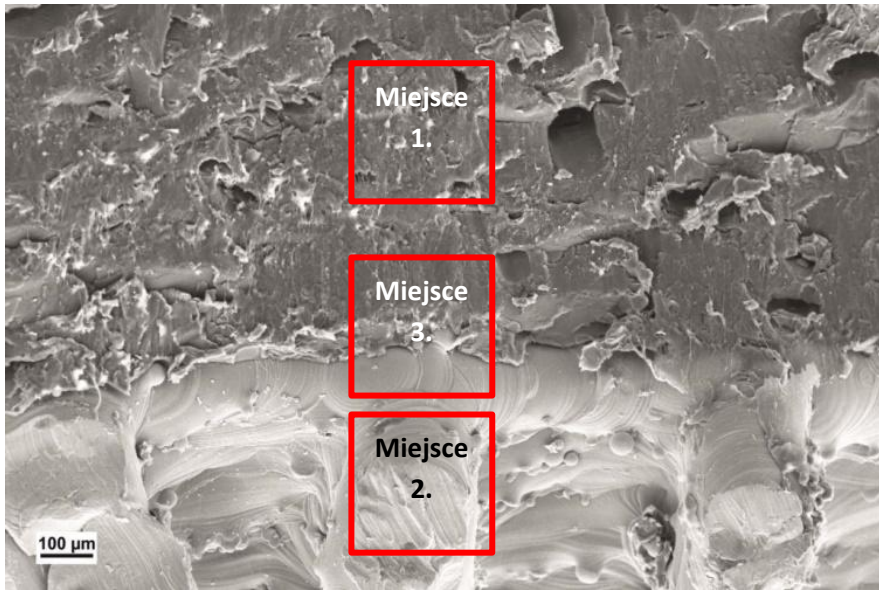
szkieletu. Niespolimeryzowany proszek przedstawiono na rysunkach 5.19a,b. Rysunki 5.19c,d przedstawiają strukturę pęknięcia metalowych ramion szkieletu podczas preparatyki próbki. Na rysunku 5.19c widoczny jest efekt płynięcia metalu powstały w wyniku topienia proszku w procesie SLM. Rysunki 5.19e,f potwierdzają, że dolna część metalowego szkieletu posiada regularne i otwarte pory.

W celu wykonania analizy składu chemicznego użyto skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Carl Zeiss wyposażonego w spektrometr promieniowania rentgenowskiego dyspersji energii (j. ang.: Energy Dispersive Spectrometer – EDS). Wyniki analizy całego obszaru dla przełomu metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu przedstawiono na rysunkach 5.20-5.23. Badanie wykazało, że wytworzone szkielety składają się głównie ze stopu tytanu Ti6Al4V oraz polimeru, w tym przypadku akrylu polimeryzującego na zimno (rys. 5.20 i 5.22). Wyniki analizy całego obszaru dla przełomu metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu na gorąco przedstawiono na rysunkach 5.21 i 5.23. Badanie wykazało, że wytworzone szkielety składają się głównie ze stopu tytanu Ti6Al4V oraz polimeru, w tym

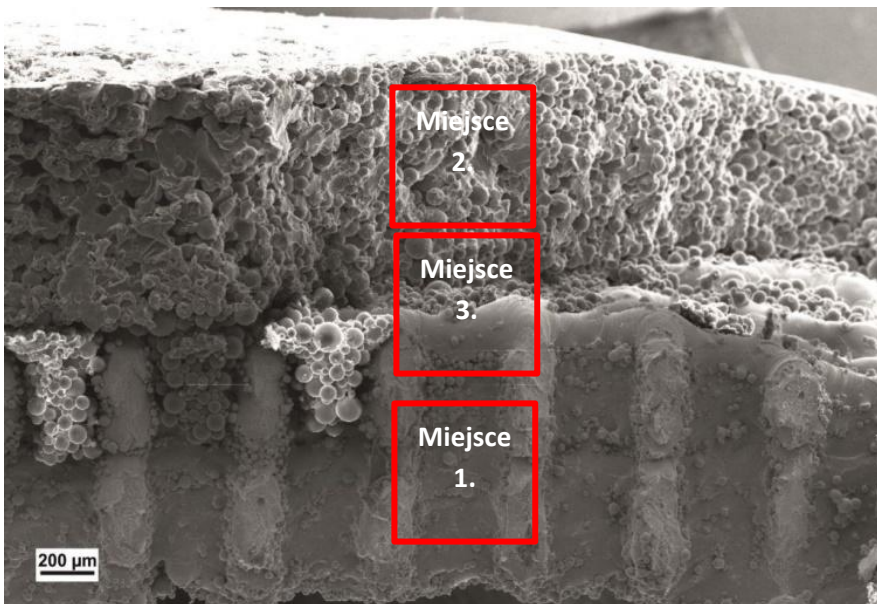


Rysunek 5.19. a)-d) Przelom metalowego szkieletu z warstwą akrylu naniesionego na ciepło, e),f) widok z dołu; SEM

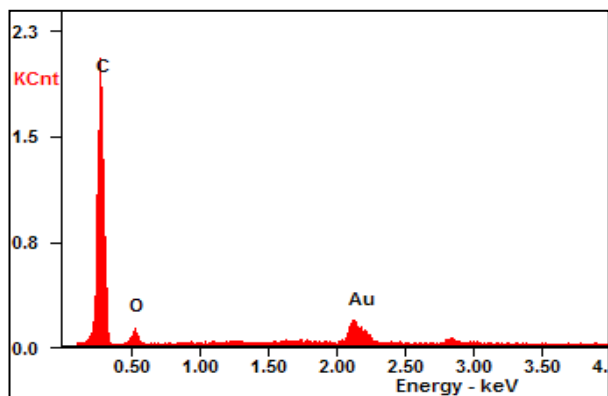
przypadku akrylu polimeryzującego na gorąco. Analiza pozwoliła potwierdzić, że w otwartych porach szkieletu znajdują się częściowo niespolimeryzowane ziarna akrylu polimeryzującego na gorąco (rys. 5.39). Złoto i/lub platyna występuje w wynikach badań EDS z powodu naniesienia warstwy tych pierwiastków podczas preparatyki próbki, w celu umożliwienia obserwacji powłok polimerowych w skaningowym mikroskopie elektronowym.



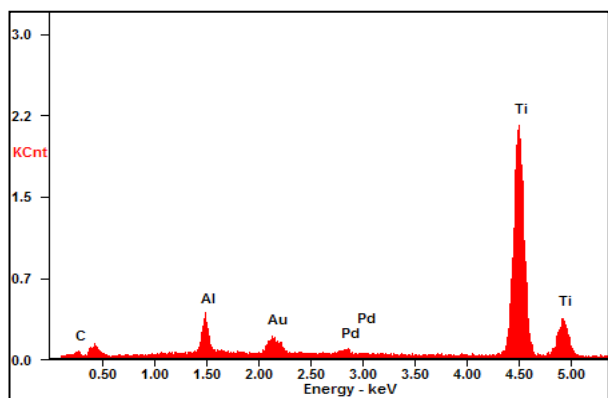
Rysunek 5.20. Miejsca metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu na zimno, w których wykonano analizę składu chemicznego z wykorzystaniem detektora EDS, SEM



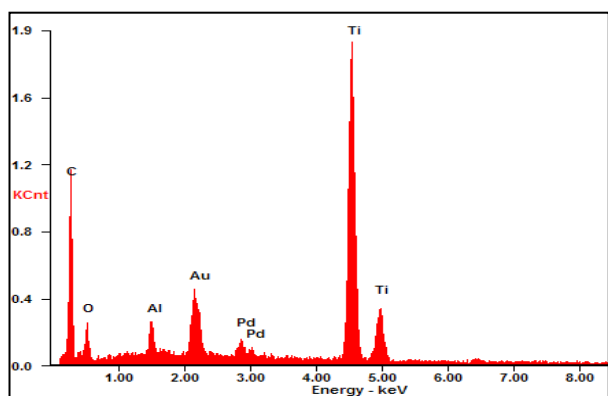
Rysunek 5.21. Miejsca metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu na gorąco w których wykonano analizę składu chemicznego z wykorzystaniem detektora EDS, SEM



Element	Wt [%]	At [%]
Miejsce 1.		
CK	84.66	93.58
OK	07.07	05.87
AuM	08.27	00.56
Matrix	Correction	ZAF

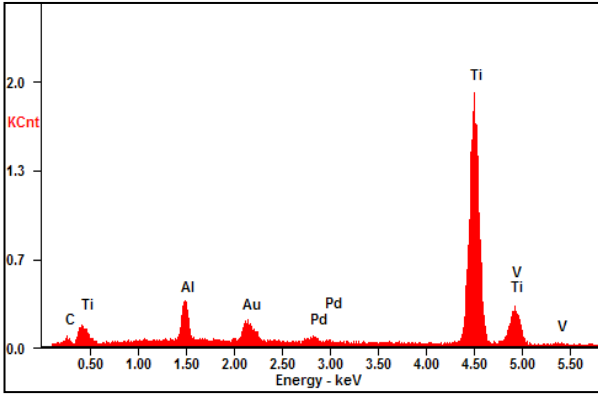


Miejsce 2.		
CK	05.13	18.30
AlK	06.60	10.48
AuM	09.69	02.11
PdL	02.28	00.92
TiK	76.29	68.20
Matrix	Correction	ZAF



Miejsce 3.		
CK	40.39	69.45
OK	09.89	12.76
AlK	01.63	01.25
AuM	11.07	01.16
PdL	02.50	00.48
TiK	34.52	14.88
Matrix	Correction	ZAF

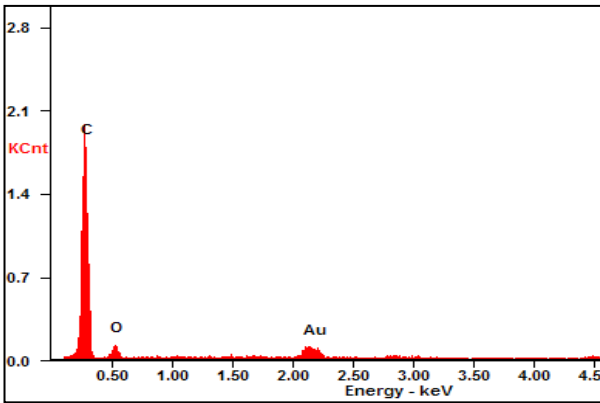
Rysunek 5.22. Wyniki analizy składu chemicznego metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu na zimno z wykorzystaniem detektora EDS, dokonanej w miejscach wskazanych na rysunku 5.20



Element	Wt [%]	At [%]
---------	--------	--------

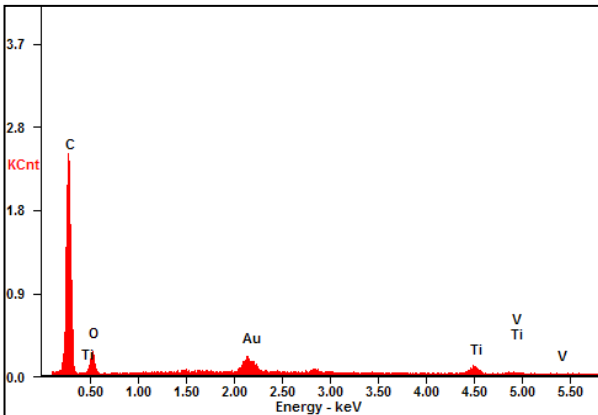
Miejsce 1.

CK	04.33	15.96
AlK	05.45	08.93
AuM	09.95	02.23
PdL	02.14	00.89
TiK	75.47	69.68
VK	02.66	02.31
Matrix	Correction	ZAF



Miejsce 2.

CK	84.72	93.24
OK	07.56	06.24
AuM	07.73	00.52
Matrix	Correction	ZAF



Miejsce 3.

CK	76.87	88.72
OK	11.21	09.71
AuM	08.55	00.60
TiK	02.97	00.86
VK	00.40	00.11
Matrix	Correction	ZAF

Rysunek 5.23. Wyniki analizy składu chemicznego metalowego szkieletu z naniesioną warstwą akrylu na gorąco z wykorzystaniem detektora EDS dokonanej w miejscach wskazanych na rysunku 5.21

5.4. Własności mechaniczne nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych

Wykonano trójpunktową statyczną próbę zginania próbek płaskich o wymiarach 35x10x3 mm z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roll Z020. Podczas próby zginania rejestrowany jest wykres zależności siły zginającej w funkcji odkształcenia (ugięcia próbki), które ta siła wywołuje. Napężenie zginające R_g , które jest podstawową wielkością charakteryzującą wytrzymałość próbki na zginanie oblicza się jako iloraz momentu gnącego M_g i wskaźnika przekroju na zginanie W_g :

$$R_g = \frac{M_g}{W_g}, \quad (5.1)$$

W momencie kiedy siła przyłożona jest na środku próbki moment gnący wyliczany jest według wzoru:

$$M_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4}, \quad (5.2)$$

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

$$W_g = \frac{b \cdot h^2}{6}. \quad (5.3)$$

Stosując powyższe wzory można wyliczyć napężenie zginające:

$$R_g = \frac{P_{kr} \cdot l_0}{4 \cdot W_g} \text{ MPa}, \quad (5.4)$$

gdzie:

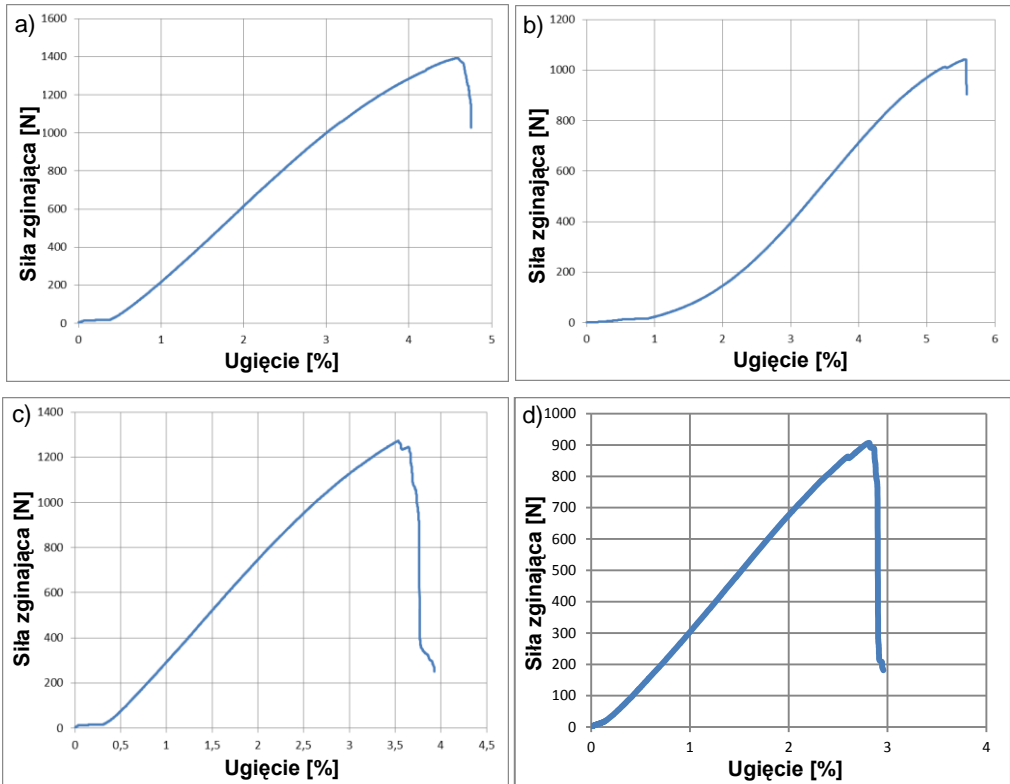
P_{kr} – siła przyłożona na środku belki,

l_0 – odległość pomiędzy podporami 30 mm,

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

Badaniu wytrzymałości na zginanie poddano materiały kompozytowe składające się ze skafoldów zaprojektowanych poprzez multiplikację komórki jednostkowej w kształcie sześcienu i naniesionej na ich powierzchnię warstwy polimerów. W pierwszym etapie przebadano porowate próbki z komórką jednostkową sześcienu pokryte warstwą akrylu polimeryzującego na zimno. Wyniki badań przedstawiono przykładowo na rysunku 5.24a. Średnia wartość siły potrzebnej do zniszczenia próbki wynosi 1286,1 N, a ugięcie próbki podczas badania wynosi 3,83%. Wartość ugięcia obliczano jako wyrażony w procentach iloraz strzałki ugięcia w mm i grubości zginanej próbki, równej 3 mm. Przebadano także porowate próbki, wytworzone

z zastosowaniem sześcienniej komórki jednostkowej, pokryte pod ciśnieniem warstwą materiału polimeryzującego. Przykładowe wyniki przedstawiono na rysunku 5.24b.

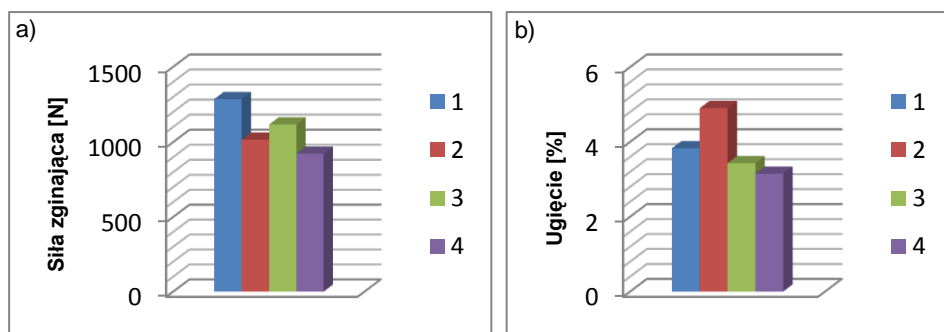


Rysunek 5.24. Przykładowe wyniki trójpunktowej próby zginania dla próbek z sześcienną komórką jednostkową pokrytą warstwą: a) akrylu polimeryzującego na zimno, b) akrylu polimeryzującego pod ciśnieniem, c) żywicy metakrylanowej samopolimeryzującej bez podgrzewania, d) akrylu polimeryzującego na gorąco

Średnia wartość siły potrzebnej do zniszczenia próbki wynosi 1016,3 N, a ugięcie próbki podczas badania wynosi 4,9%. Kolejno przebadano porowate próbki wytworzone poprzez multiplikację sześcienniej komórki jednostkowej pokryte warstwą samoutwardzalnej żywicy metakrylanowej. Przykładowo wyniki przedstawiono na rysunku 5.24c. Średnia wartość siły potrzebnej do zniszczenia próbki wynosi 1117,4 N, a ugięcie próbki podczas badania wynosiło 3,43%. W ostatnim etapie tej części badań próbce zginania poddano porowate próbki, wytworzone poprzez multiplikację sześcienniej komórki jednostkowej, pokryte na gorąco warstwą

akrylu polimeryzującego. Wyniki przykładowo przedstawiono na rysunku 5.24d. Średnia wartość siły potrzebnej do zniszczenia próbki wynosi 923 N, a ugięcie próbki podczas badania wynosi 3,15%.

Wszystkie wyniki badań siły potrzebnej do zniszczenia próbki podczas zginania skafoldów wytworzonych poprzez multiplikację sześcienną komórek elementarną pokrytych warstwą różnych polimerów przedstawiono w formie wykresów słupkowych (rys. 5.25) i stwierdzono, że największą wartością tej siły cechują się skafoldy o sześcienną komórkę jednostkową, które pokryte warstwą akrylu polimeryzującego na zimno. Siła ta wynosi ok. 1286 N, a ugięcie próbki podczas przeprowadzania próby wynosi 3,83%. Naniesienie warstwy akrylu polimeryzującego na zimno spowodowało wzrost wartości siły zginającej skafoldów o sześcienną komórkę jednostkową, w odniesieniu do porowatych materiałów niepokrytych warstwą polimeru, z 1169 N do 1286 N. Wartość ta wzrosła o 120 N, natomiast wartość ugięcia nie zmieniła się i wynosiła 3,83%.



Rysunek 5.25. a) Siła zginająca potrzebna do zniszczenia próbki i b) ugięcie w trójpunktowej próbie zginania skafoldów o sześcienną komórkę jednostkową pokrytych warstwą: 1) akrylu polimeryzującego na zimno, 2) akrylu polimeryzującego pod ciśnieniem, 3) żywicy metakrylanowej samopolimeryzującej bez podgrzewania, 4) akrylu polimeryzującego na gorąco

W ramach pomiaru własności mechanicznych nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych, oprócz wytrzymałości na zginanie badaniu poddano także wytrzymałość materiału na rozciąganie. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono z użyciem maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick Z100. Podczas próby rozciągania dokonuje się pomiaru siły rozciągającej w funkcji wydłużenia próbki. Podstawową wielkością, która opisuje własności mechaniczne materiałów jest wytrzymałość na rozciąganie R_m czyli

naprężenie normalne obliczone jako stosunek największej siły rozciągającej F_m do pola powierzchni przekroju początkowego próbki S_0 . Wielkością, która również charakteryzuje materiał podczas próby rozciągania jest granica plastyczności R_e . Granica plastyczności jest wielkością naprężenia rozciągającego w próbce przy osiągnięciu którego następuje wyraźny wzrost wydłużenia próbki przy ustalonej sile rozciągającej F_e .

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (5.5)$$

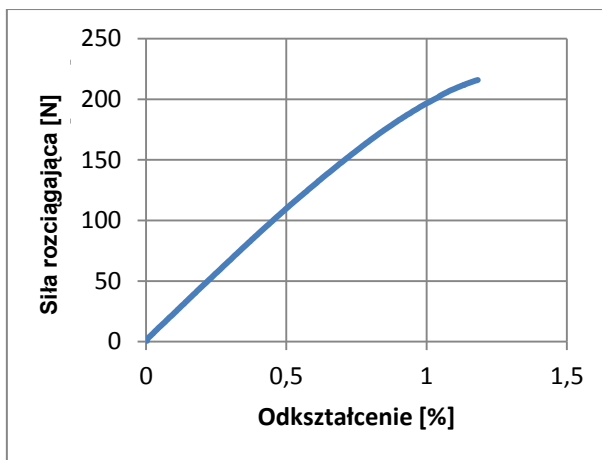
$$R_e = \frac{F_e}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (5.6)$$

$$S_0 = a \cdot a \text{ [mm}^2\text{]} \quad (5.7)$$

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.

Wyniki wykonanych badań przedstawiono na rysunku 5.26. Średnia siła potrzebna do zerwania lito-porowatych próbek wykonanych z Ti6Al4V o sześciennym kształcie komórki jednostkowej wynosi 215,3 N. Odształcenie próbki podczas statycznej próby rozciągania dla tego materiału wynosi 1,19%.



Rysunek 5.26. Przykładowe wyniki statycznej próby rozciągania

5.5. Własności funkcjonalne nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych

Wśród własności funkcjonalnych istotnych z punktu widzenia przyszłego użytkowania nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych należy wyróżnić odporność na korozję oraz odporność na ścieranie. W celu przeprowadzenia badań korozyjnych w warunkach laboratoryjnych porowate materiały kompozytowe metalowo-polimerowe poddano badaniu w środowisku sztucznej śliny wytworzonej z roztworu Fusayamy, w charakterze ośrodka symulującego naturalny płyn ustrojowy. Skład chemiczny użytej sztucznej śliny przedstawiono w tabelicy 5.3.

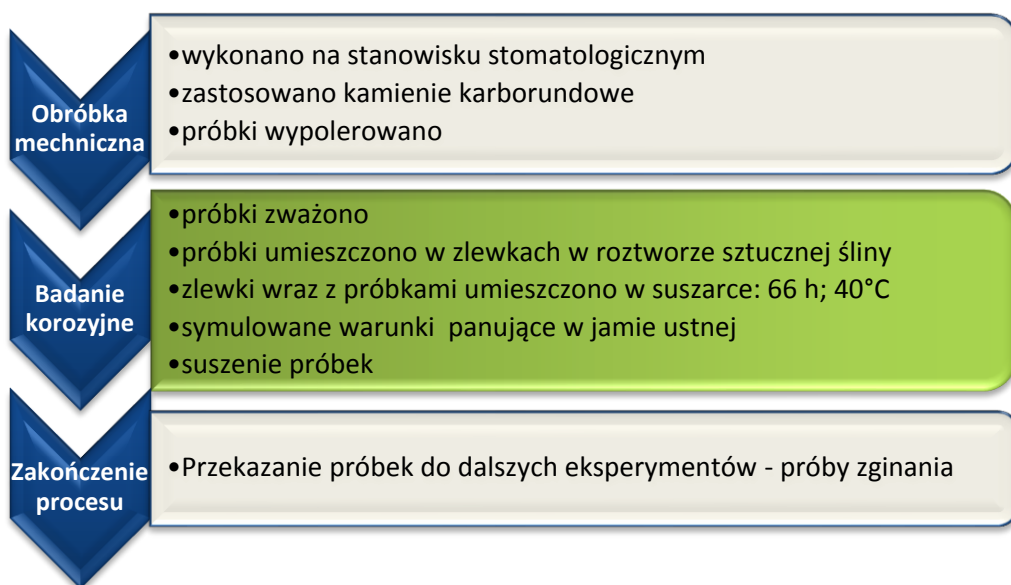
Tablica 5.3. Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny wg Fusayamy

Odczynnik chemiczny	Dozowanie
NaCl	0,4 g/l
KCl	0,4 g/l
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0,69 g/l
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,79 g/l
Na ₂ S·9H ₂ O	0,005 g/l
Mocznik	1,0 g/l
Woda destylowana	1 l

Przed rozpoczęciem badań, powierzchnia próbek została odpowiednio przygotowana poprzez polerowanie. Obróbkę wykończającą próbek przeznaczonych do dalszych badań wykonano na stanowisku stomatologicznym. Zastosowano obróbkę polegającą na usunięciu nadmiaru akrylu oraz nadaniu odpowiedniego kształtu warstwie polimeru naniesionego na powierzchnię metalowego szkieletu. W pierwszym etapie zastosowano kamienie karborundowe do akrylu w celu usunięcia nadmiaru polimeru na powierzchni metalowego elementu, a następnie poddano próbki działaniu środowiska korozyjnego. Próbkę umieszczono w zlewkach i odstawiono na 66 h w temperaturze 40°C w warunkach przypominających płyn ustrojowy. Zgodnie z planem, próbki przed kolejnymi badaniami zważono, a otrzymane wyniki pomiarów masy zestawiono w tabelicy 5.4. Schemat badania korozyjnego obejmujący także fazę przygotowawczą przedstawiono na rysunku 5.27. Na rysunkach 5.28 i 5.29 przedstawiono próbki na poszczególnych etapach przygotowania do badań korozyjnych i ich wykonywania.

Tablica 5.4. Masa próbek przed i po poddaniu ich działaniu sztucznej śliny

Bez polimeru	Polimer na zimno	Polimer na gorąco
	Pomiar przed korozją, g	
I 1,8136	I 2,0862	I 2,1537
II 1,7825	II 2,2472	II 1,9856
Pomiar po korozji, g		
I 1,8125	I 2,0851	I 2,1504
II 1,7801	II 2,2470	II 1,9814

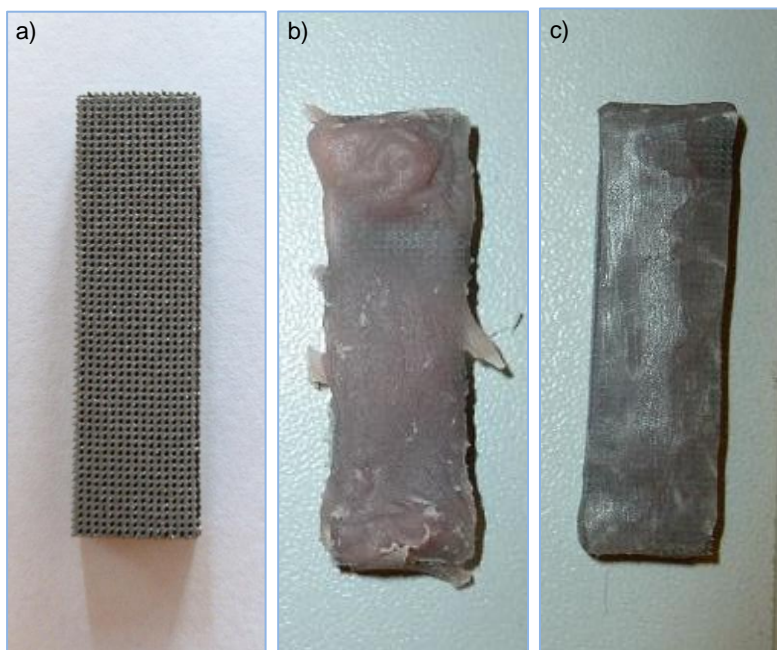


Rysunek 5.27. Przygotowanie próbek i warunki badania korozyjnego

Zważono również próbki, które nie brały udziału w badaniu korozyjnym, natomiast zostały poddane próbie zginania, uzyskując następujące wyniki pomiarów: a) 1,7729 g, b) 1,8123 g, c) 1,8731 g, d) 2,0086 g, e) 2,2455 g, f) 2,0231 g.

Ubytek masy jest niewielki. Nie jest on spowodowany korozją. Przyczyną ubytku masy mogą być pozostałe niestopione ziarna proszku, których nie usunięto sprężonym powietrzem, którym traktowano próbki przed rozpoczęciem eksperymentu, w celu usunięcia potencjalnych luźnych ziarn proszku, a które zostały usunięte na późniejszym etapie wraz z roztworem, w którym były zanurzone. Na ubytek masy mogą mieć także wpływ własności polimeru

formowanego na gorąco, ponieważ niektóre jego fragmenty nie uległy polimeryzacji lub też skruszyły się i pozostały w porach.



Rysunek 5.28. Wygląd próbek przeznaczonych do badań korozyjnych: a) metalowa porowata próbka ze stopu Ti6Al4V, b) próbka z nałożonym polimerem, c) próbka po obróbce wykończającej



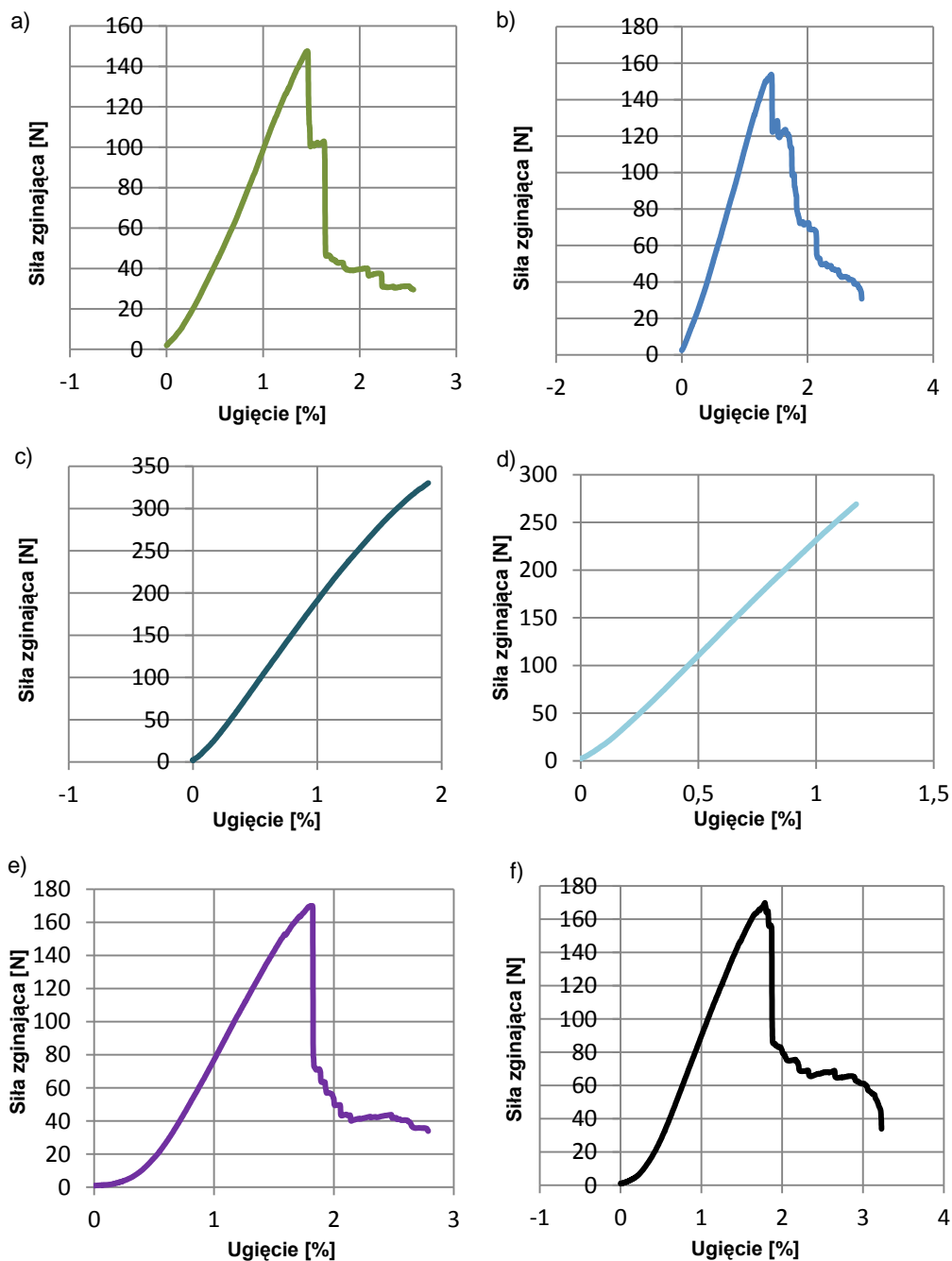
Rysunek 5.29. Zestaw próbek przeznaczonych do badań

Wykonano próby statyczne trójpunktowego zginania w warunkach poddanych w tablicy 5.5. Trójpunktowe zginanie wykonano dla próbek przed i po wykonaniu eksperymentu dotyczącego korozji zanurzeniowej. W ten sposób możliwe jest określenie czy wystąpiła korozja w badanym materiale i w jaki sposób nałożony polimer wpływa na właściwości mechaniczne wykonanych próbek. Charakterystykę próbek przeznaczonych do badań przedstawiono w tablicy 5.5. Na rysunku 5.30 zaprezentowano wyniki prób zginania wytworzonych próbek.

Tablica.5.5. Charakterystyka próbek przeznaczonych do badań i warunki próby zginania

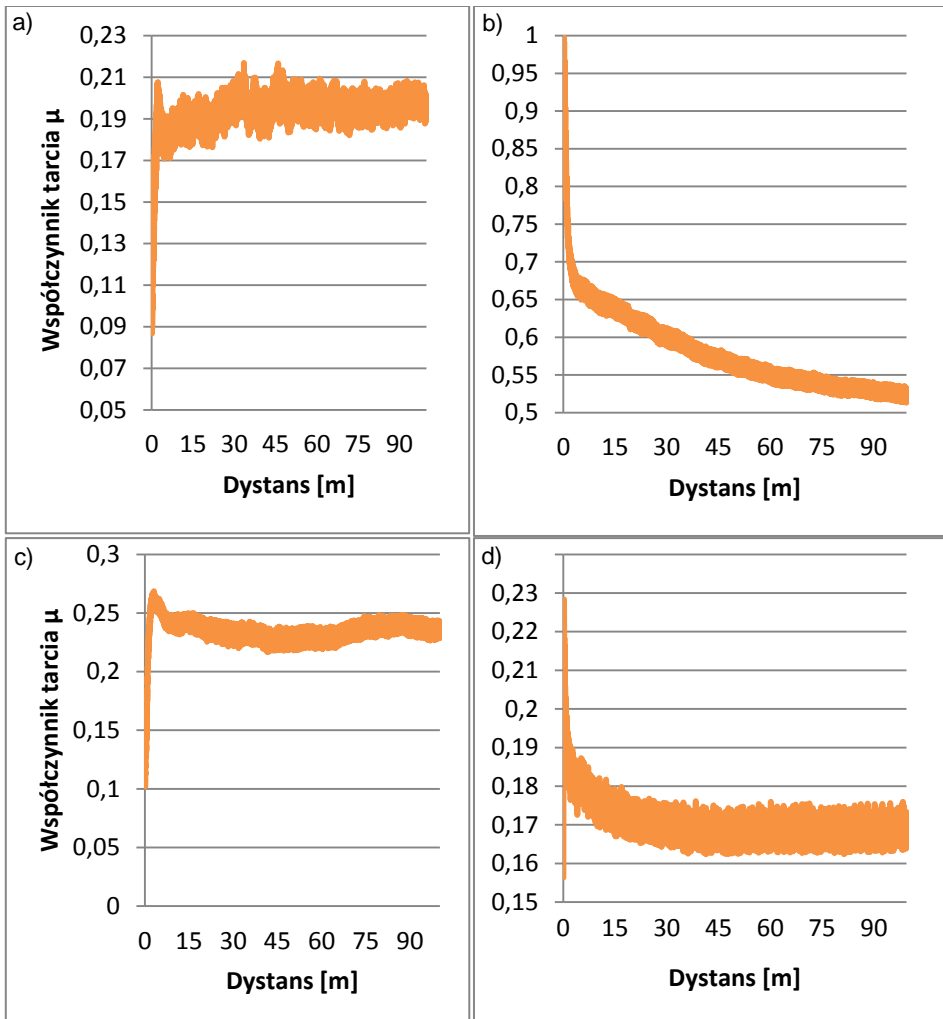
Nazwa	Wartość
Wymiary próbki	35x10x3 mm
Komórka jednostkowa	sześcian
Wielkość komórki jednostkowej	0,5 μm
Zastosowany proszek	Ti6Al4V
Metoda otrzymania	SLS
Zastosowane polimery	akryl polimeryzujący na zimno
	żywica akrylanowa na gorąco
Warunki dla próbek umieszczonych w środowisku korozyjnym	czas: 66 h
	temperatura: 40°C
	środowisko korozyjne: roztwór Fusayamy

Na rysunku 5.30 przedstawiono wykresy zginania próbek: bez pokrycia i z pokryciem polimerami nanoszonymi na zimno i na gorąco, i to zarówno przed, jak i po próbach korozyjnych. Charakter pęknięcia próbek z polimerem naniesionym na zimno różni się od pozostałych, gdyż w tych przypadkach nastąpiło nagle pęknięcie próbek. Na podstawie analizy wykresów zginania można stwierdzić, że najlepszą wytrzymałość na zginanie wykazują próbki z nałożonym polimerem na zimno. Polimer dobrze przylega do powierzchni, brak jest rozwarstwień, zatem wzmacnia on próbkę i podnosi właściwości wytrzymałościowe. W próbkach z nałożonym na gorąco polimerem pojawiły się duże rozwarstwienia, polimer pęka i kruszy się podczas próby zginania. Najlepszym polimerem do zastosowań jako element szkieletu jest zatem polimer nanoszony na zimno. Wykazuje on najlepsze właściwości mechaniczne, najmniejszy ubytek masy, dobrze się formuje i obrabia, a ponadto bardzo dobrze imituje barwę podniebienia.



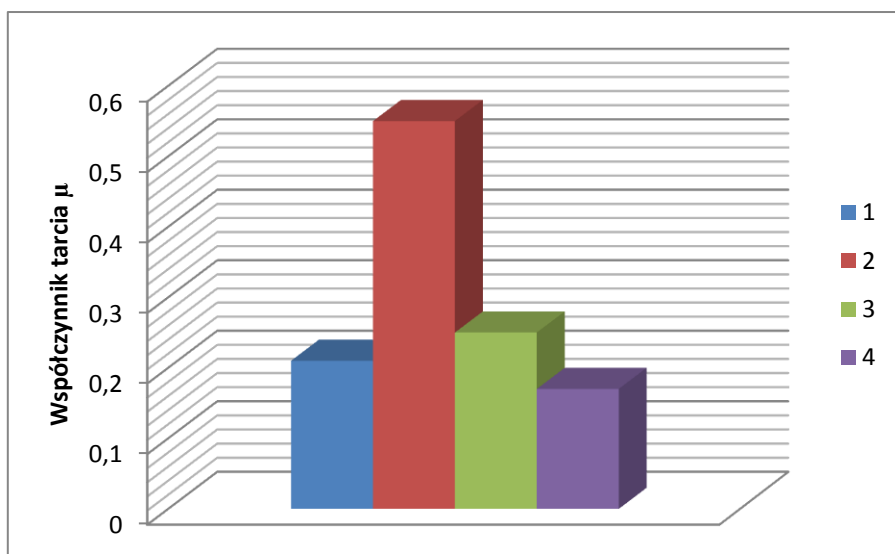
Rysunek 5.30. Wykresy zginania próbek: a),c),e) przed próbami korozyjnymi; b),d),f) po próbach korozyjnych; a),b) bez pokrycia; c),d) pokryte polimerem na zimno; e),f) pokryte polimerem na gorąco

W ramach badania własności funkcjonalnych nowo opracowanych porowatych materiałów kompozytowych metalowo-polimerowych wykonano badania trybologiczne metodą Pin-on-Disc z wykorzystaniem urządzenia Tribometr CSM Instruments. Przed rozpoczęciem próby przygotowano sztuczną ślinę, na podstawie receptury Fusayamy (tabl. 5.3). Waga laboratoryjna o dużej dokładności zapewniła dokładne zważenie, a następnie wymieszanie poszczególnych



Rysunek 5.31. Wynik badania ścieralności metodą Pin-on-Disc: a) akrylu polimeryzującego na zimno, b) polimetakrylanowego tworzywa polimeryzującego pod ciśnieniem, c) samoutwardzalnej żywicy metakrylanowej bez podgrzewania, d) akrylu polimeryzującego na gorąco

składników w wodzie destylowanej. Roztwór był wymieniany po przeprowadzeniu badania każdej próbki. Zastosowywano następujące warunki badania: penetrator-kulka ceramiczna z Al_2O_3 , dystans – 100 m, obciążenie: 10 N, promień – 3,5 mm, prędkość – 3 cm/s. Wyniki badań trybologicznych przedstawiono na rysunkach 5.31 i 5.32. Badanie pozwoliło określić współczynnik tarcia dla poszczególnych polimerów naniesionych na powierzchnię skafoldu wykonanego z Ti6Al4V o sześciennym kształcie komórki jednostkowej. Stwierdzono, że najniższy współczynnik tarcia 0,17 wykazuje akryl polimeryzujący na gorąco. Należy zwrócić uwagę, że niewiele mniejszą wartość współczynnika tarcia ma akryl polimeryzujący na zimno, a wartość ta wynosi 0,21. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że skafold wykonany z Ti6Al4V o sześciennym kształcie komórki jednostkowej z naniesioną warstwą akrylu polimeryzującego na zimno ma najlepsze właściwości użytkowe.



Rysunek 5.32. Zestawienie graficzne wartości współczynnika tarcia dla: 1) akrylu polimeryzującego na zimno, 2) akrylu polimeryzującego pod ciśnieniem, 3) żywicy metakrylanowej samopolimeryzującej bez podgrzewania, 4) akrylu polimeryzującego na gorąco

5.6. Literatura do artykułu 5

1. J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung, Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 466/1-2 (2004) 41-47, doi: 10.1016/j.tsf.2004.01.110.
2. J. Aarik, J. Sundqvist, A. Aidla, T. Sajavaara, J. Kaupo Kukli, A. Hårsta, Hafnium tetraiodide and oxygen as precursors for atomic layer deposition of hafnium oxide thin films, *Thin Solid Films* 418/2 (2002) 69-72, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00765-4.
3. R.M.C. de Almeida, I.J.R. Baumvol, Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si, *Surface Science Reports* 49/1 (2003) 1-114, doi: 10.1016/S0167-5729(02)00113-9.
4. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 2001.
5. B. Brennan, H. Dong, D. Zhernokletov, J. Kim, R.M. Wallace, Surface and interface reaction study of half cycle atomic layer deposited Al₂O₃ on chemically treated InP surfaces, *Applied Physics Express* 4/12 (2011) 125701, doi: 10.1143/APEX.4.125701.
6. Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R* 87 (2015) 1-57, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
7. J.R. Dąbrowski, J. Sidun, S. Piszczatowski, J. Sterna, Porowate kompozyty ceramiczno-metaliczne na bazie stopu Co-Cr-Mo – potencjalne biomateriały na implanty kostne, *Kompozyty* 2/4 (2002) 167-170.
8. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich*, *Open Access Library* 8/26 (2013) 1-823.
9. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów*, *Open Access Library* 1/7 (2012) 1-289.
10. 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.
11. 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.
12. L.A. Dobrzański, Report on the main areas of the materials science and surface engineering own research, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 49/2 (2011) 514-549.

13. L.A. Dobrzański, A. Achteлик-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.
14. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, *Open Access Library* 5 (2011) 1-480.
15. 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.
16. 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.
17. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gawęł, 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
18. 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
19. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Szindler, A. Achteлик-Franczak, W. Pakieła, Atomic layer deposition of TiO₂ onto porous biomaterials, *Archives of Materials Science and Engineering* 75/1 (2015) 5-11.
20. L.A. Dobrzański, Ł. Reimann, Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures, *Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering* 49/2 (2011) 193-199.
21. E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni. Wykłady z chemii fizycznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998.
22. S.M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chemical Reviews* 110/1 (2010) 111-131, doi: 10.1021/cr900056b.
23. M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette, S.M. George, Electrical Characterization of Thin Al₂O₃ Films Grown by Atomic Layer Deposition on Silicon and Various Metal

- Substrates, *Thin Solid Films* 413/1-2 (2002) 186-197, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00438-8.
24. A.C. Jones, M.L. Hitchman (eds.), *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, The Royal Society of Chemistry, UK, 2009, doi: 10.1039/9781847558794.
25. H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, *Applications of Atomic Layer Deposition to Nanofabrication and Emerging Nanodevices*, *Thin Solid Films* 517/8 (2009) 2563-2580, doi: 10.1016/j.tsf.2008.09.007.
26. J.W. Klaus, S.J. Ferro, S.M. George, *Atomic Layer Deposition of Tungsten Using Sequential Surface Chemistry with a Sacrificial Stripping Reaction*, *Thin Solid Films* 360/1-2 (2000) 145-153, doi: 10.1016/S0040-6090(99)01076-7.
27. M. Król, L.A. Dobrzański, Ł. Reimann, I. Czaja, *Surface quality in selective laser melting of metal powders*, *Archives of Materials Science and Engineering* 60/2 (2013) 87-92.
28. K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *Comparison of hafnium oxide films grown by atomic layer deposition from iodide and chloride precursors*, *Thin Solid Films* 416/1-2 (2002) 72-79, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00612-0.
29. M. Leskelä, M. Ritala, *Atomic Layer Deposition (ALD): from Precursors to Thin Film Structures*, *Thin Solid Films* 409/1 (2002) 138-139, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00117-7.
30. M. Leskelä, M. Ritala, *Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges*. *Angewandte Chemie, International Edition* 42/45 (2003) 5548-5554, doi: 10.1002/anie.200301652.
31. P. Lichty, P. Kreider, O. Kilbury, D.M. King, A.W. Weimer, M. Wirz, A. Steinfeld, D. Dinair, *Surface Modification of Graphite Particles Coated by Atomic Layer Deposition and Advances in Ceramic Composites*, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 10/2 (2013) 257-265, doi: 10.1111/j.1744-7402.2012.02750.x.
32. E.O. Lopez, A.L. Rossi, B.S. Archanjo, R.O. Ospina, A. Mello, A.M. Rossi, *Crystalline nano-coatings of fluorine-substituted hydroxyapatite produced by magnetron sputtering with high plasma confinement*, *Surface and Coatings Technology* 264 (2015) 163-174, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.055.
33. A. Mahapatro, *Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials*, *Materials Science and Engineering: C* 55 (2015) 227-251, doi: 10.1016/j.msec.2015.05.018.
34. P.M. Martin (ed.), *Handbook of Deposition Technologies for Films And Coatings*. Science, Applications and Technology, Third Edition, Elsevier Inc., USA, 2010.
-

35. H.S. Nalwa (ed.), Handbook of Thin Film Materials, Vol. 1: Deposition and Processing of Thin Films, Academic Press, San Diego, 2002.
36. R.J. Narayan, S.P. Adiga, M.J. Pellin, L.A. Curtiss, S. Stafslie, B. Chisholm, N.A. Monteiro-Riviere, R.L. Brigmon, J.W. Elam, Atomic layer deposition of nanoporous biomaterials, *Materials Today* 13/3 (2010) 60-64, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70035-3.
37. J. Nowacki, L.A. Dobrzański, F. Gustavo, Implanty śródstypkowe w osteosyntezie kości długich, *Open Access Library* 11/17 (2012) 1-150.
38. Y. Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, Boston, 2007, doi: 10.1016/B978-008045142-8/50004-9.
39. J. Ościk, *Adsorpcja*, Wyd. 3, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1983.
40. A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson, S.M. George, Al₂O₃ Thin Film Growth on Si(100) Using Binary Reaction Sequence Chemistry, *Thin Solid Films* 292 (1997) 135-144.
41. M. Paderewski, *Adsorpcja i adsorbery*, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 1980.
42. M. Paderewski, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999.
43. N. Pinna, M. Knez, *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
44. S. Prasad, M. Ehrensberger, M.P. Gibson, H. Kim, E.A. Monaco Jr., Biomaterial properties of titanium in dentistry, *Journal of Oral Biosciences* 12 (2015) 1-7.
45. R.L. Puurunen, Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process, *Journal of Applied Physics* 97/12 (2005) 121301, 1-52, doi: 10.1063/1.1940727.
46. M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer epitaxy – a valuable tool for nanotechnology, *Nanotechnology* 10 (1999) 19-24, doi: 10.1088/0957-4484/10/1/005.
47. T. Seidel, A. Londergan, J. Winkler, X. Liu, S. Ramanathan, Progress and opportunities in atomic layer deposition, *Solid State Technology* 46/5 (2003) 67-68.
48. O. Sneh, R.B. Clark-Phelps, A.R. Londergan, J. Winkler, T.E. Seidel, Thin Film Atomic Layer Deposition Equipment For Semiconductor Processing, *Thin Solid Films* 402/1-2 (2002) 248-252, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01678-9.
49. T. Suntola, J. Anlson, Method for producing compound thin films, U.S. Patent 4,058,430. 1977.

50. A. Szeghalmi, M. Helgert, R. Brunner, F. Heyroth, U. Gösele, M. Knez, Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ and TiO₂ multilayers for applications as bandpass filters and anti-reflection coatings, *Applied Optics* 48/9 (2009) 1727-1732, doi: 10.1364/AO.48.001727.
51. L.A. Dobrzański, M. Szindler, A. Drygała, M.M. Szindler, Silicon solar cells with Al₂O₃ antireflection coating, *Central European Journal of Physics* 12/9 (2014) 666-670, doi: 10.2478/s11534-014-0500-9.
52. H. Tiznado, M. Bouman, B.C. Kang, I. Lee, F. Zaera, Mechanistic details of atomic layer deposition (ALD) processes for metal nitride film growth, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 281/1 (2008) 35-43, doi: 10.1016/j.molcata.2007.06.010.
53. Y. Widjaja, C.B. Musgrave, Quantum Chemical Study of the Elementary Reactions in Zirconium Oxide Atomic Layer Deposition, *Applied Physics Letters* 81/2 (2002) 304-306, doi: 10.1063/1.1490415.
54. P. Violet, E. Blanquet, D. Monnier, I. Nuta, C. Chatillon, Experimental thermodynamics for the evaluation of ALD growth processes, *Surface and Coatings Technology* 204/6-7 (2009) 882-886, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.08.022.
55. R. Zandparsa, Latest Biomaterials and Technology in Dentistry, *Dental Clinics of North America* 58/1 (2014) 113-134, doi: 10.1016/j.cden.2013.09.011.
56. Q. Zhong, J. Yan, X. Qian, T. Zhang, Z. Zhang, A. Li, Atomic layer deposition enhanced grafting of phosphorylcholine on stainless steel for intravascular stents, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 121 (2014) 238-247, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.06.022.