

Wpływ parametrów procesu SLM na własności tytanu technicznego Grade II

A. Woźniak^b, M. Adamiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: anna.wozniak@polsl.pl

^b Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Streszczenie: W pracy analizie poddano próbki o geometrii sześciangu wykonane z czystego tytanu Grade II przy wykorzystaniu technologii Selective Laser Melting (SLM), które różnicowano w zależności od parametrów procesu druku. Badano wpływ zmiennych procesowych na strukturę oraz własności fizykochemiczne próbek. Na podstawie przeprowadzonych badań i obserwacji stwierdzono istotny wpływ parametrów druku na własności badanych próbek.

Abstract: The aim of the work was to analyze samples(the cube geometry) made of pure titanium Grade II, obtained from Selective Laser Melting (SLM) technology. The tested samples were differentiated depending on the SLM technological parameters. The influence of the technological parameters on the structure and physicochemical properties of tested samples was investigated. Based on the obtained results, it can be consulted that the 3D printing parameters has a signification effect on the properties of the tested samples.

Słowa kluczowe: SLM, czysty tytan, SFE, odporność korozyjna.

1. WSTĘP

Obecnie technologie generatywne stanowią jedną z coraz częściej wykorzystywanych metod wytwarzania elementów w aplikacjach medycznych, w tym protetyczno-stomatologicznych oraz ortopedycznych. W procedurze CAD/CAM do zastosowań medycznych najczęściej wykorzystywane są procesy selektywnego scalania proszków metalowych, takie jak SLS (Selective Laser Sintering), SLM (Selective Laser Melting) i DMLS (Direct Metal Laser Sintering). Wytworzenie metalowego elementu na etapie CAM sprowadza się do naniesienia na platformę roboczą materiału w postaci sproszkowanego metalu (najczęściej tytan i jego stopy, stale nierdzewne np. 316L, stopy kobaltu) za pomocą ostrza lub belki rozpraszającej [1-3]. Następnie rozpoczyna się ekspozycja laserowa. Promień lasera po przejściu przez układ optyczny kierowany jest na powierzchnię proszku, który jest przetapiany w sposób selektywny. Skupiona wiązka lasera, prowadzona jest

zgodnie z bitmapą, stanowiącą wirtualny zapis tworzonego detalu. W tego typu urządzeniach wykorzystywana jest wiązka laserowa z zakresu bliskiej podczerwieni (zazwyczaj długość fali ok. 1064 nm), której źródłem może być laser CO₂, nowoczesny laser światłowodowy lub iterbowy. Każda kolejna warstwa modelu tworzona jest z nowo naniesionego proszku podawanego z ruchomego podajnika i nakładana jest na poprzednich, po uprzednim obniżeniu się platformy roboczej. Czynności powtarzane są n-krotnie, aż do uzyskania pełnej geometrii elementu. W porównaniu do konwencjonalnych technik wytwarzania, technologia selektywnej laserowej mikrometalurgii proszków wyróżnia się wieloma zaletami, do których można zaliczyć wysoką dokładność wymiarową elementów oraz możliwość wytworzenia skomplikowanych pod względem kształtu i konstrukcji wewnętrznej elementów funkcjonalnych. Dodatkowo powstały model posiada jednolitą budowę i wykazuje własności mechaniczne materiału z którego powstał, bez domieszek produktów spalania, które powstają przy tradycyjnym odlewaniu [5-8]. Własności gotowych elementów, pozyskiwanych za pośrednictwem technologii generatywnych zależą jednak ściśle od parametrów procesu technologicznego, które stanowią ograniczenie procesowe. Parametry procesu selektywnego topnienia laserowego schematycznie można skategoryzować w cztery kategorie: (1) parametry związane z laserem, (2) parametry związane ze skanowaniem, (3) parametry związane z proszkiem, (4) parametry związane z temperaturą. Istotną rolę odgrywają również parametry wynikowe, charakteryzujące przeprowadzony proces SLM i posiadające bezpośrednie przełożenie na aspekt ekonomiczny [1-3, 5-8].

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach tytanowych - Grade II (Tablica 1), w postaci sześciątów o wymiarach 1×1×1 cm, wytworzonych w technologii SLM. Do procesu wykorzystano proszek firmy RENISHAW o cząstkach wielkości > 45 μm. Próbkę zróżnicowano na 4 grup (Tablica 2) w zależności od parametrów procesu, gdzie jako zmienne procesowe wytypowano: moc lasera P [W], szybkość wiązki lasera SP [mm/s], odległość między punktami skanowania PD [mm]. Jako parametry stałe przyjęto grubość warstwy t [mm] oraz gęstość energii lasera E [J/mm³], przyjętą na poziomie 75 J/mm³. Celem pracy było określenie wpływu parametrów procesu SLM na własności próbek.

Tablica 1. Skład chemiczny tytanu Grade II

Table 1. Chemical composition of Grade II

Pierwiastek					
O	Fe	H	C	N	Ti
< 0,5	< 0,3	< 0,015	< 0,10	< 0,03	Reszta

Tablica 2. Parametry procesu SLM

Table 2. The manufacturing parameters of SLM process

Nr	P, [W]	SP, [mm/s]	PD, [mm]	t, [mm]
I.	50	1343	0.02	0.025
II.	100	353	0.1	0.025
III.	100	1300	0.04	0.025
IV.	200	1333	0.07	0.025

Próbki przed badaniami zostały poddane obróbce mechanicznej obejmującej szlifowanie oraz polerowanie. Czynności wykonano na szlifierko-polerce TERGAMIN – 30 firmy Struers.

2.1. Analiza SEM/EDS

Celem obserwacji topografii powierzchni badanych próbek, wykorzystano Skaningowy Mikroskop Elektronowy Supra 35 firmy Zeiss, wyposażony w detektor typu SE do rejestracji elektronów wtórnych. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono przy napięciu powiększającym 20 kV i powiększeniu rzędu 1000 – 200000x. Dodatkowo przeprowadzono analizę składu chemicznego w mikroobszarach za pomocą spektroskopii dyspersyjnej energii rentgenowskiej (EDS).

2.2. Pomiary gęstości

Gęstość badanych próbek została zmierzona w oparciu o metodę Archimedesusa. W tym celu wykorzystywano wagę analityczną o dokładności pomiarowej 0,0001 g.

2.3. Pomiary chropowatości

Badanie chropowatości powierzchni próbek wykonano w oparciu o metodę stykową przy wykorzystaniu profilometru Surftronic 25 firmy Taylor Hobson. Pomiar przeprowadzono wzdłuż odcinka pomiarowego o długości $\lambda = 0,8$ mm z dokładnością $\pm 0,1$ mm. Dla każdej z próbek pomiar wykonano trzykrotnie. Na podstawie pomiarów wyznaczono parametr R_a - średnia arytmetyczna rzędnych profilu (PN EN ISO 4287).

2.4. Pomiary kąta zwilżania

W celu określenia własności fizykochemicznych badanych próbek przeprowadzono pomiary kąta zwilżania oraz obliczenia Swobodnej Energii Powierzchniowej SEP. W tym celu wykorzystano stanowisko pomiarowe wyposażone w goniometer Surfens Universal firmy OEG oraz komputer z oprogramowaniem Sueftens 4.5, służącego do analizy zarejestrowanych obrazów kropeł. W badaniu, jako cieczy pomiarowe wykorzystano wodę destylowaną (θ_w) (prod. Poch S.A.) oraz dijonometanu (θ_d) (prod. Merck Sp. Zoo), których krople o objętości 1,5 μm każda nanoszono na powierzchnię badanych próbek. Pomiar wykonywano w temperaturze pokojowej równej 289 K (25 °C). Do obliczeń przyjęto wartości swobodnych energii powierzchniowych oraz ich składowe, tj. polarną i dyspersyjną dla metody Owens'a - Wendt'a (Tablica 3).

Tablica 3. Wartości SEP oraz jej składowych polarnej i apolarnej dla cieczy pomiarowych wykorzystanych w metodzie Owens'a – Wendt'a.

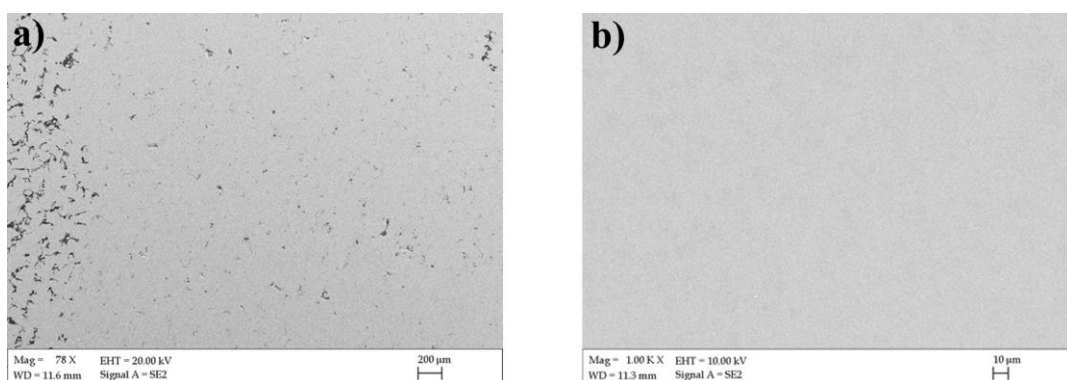
Table 3. The values of SFE and their polar and apolar components for measure liquids used in Owens – Wendt method

	Woda destylowana	Dijodonometan
γ_L , [mJ/m ²]	72,80	50,80
γ_L^d , [mJ/m ²]	21,80	50,80
γ_L^p , [mJ/m ²]	51,00	0,00

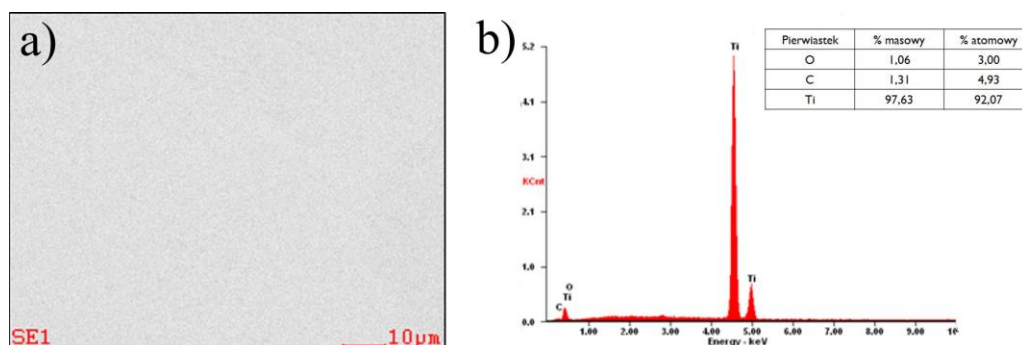
3. DYSKUSJA

3.1. Analiza SEM/EDS

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych (Rysunek 1) dla próbek grup od I do III stwierdzono występowanie licznych defektów powierzchni, wśród których wyróżnić można brak dostatecznego przetopu w postaci tzw. zjawiska kuleczkowania, pęknięcia, a nawet brak przetopu w całej objętości próbki. Próbki grupy numer IV wykazywały jednolitą powierzchnię pozbawioną wad, a przeprowadzona analiza EDS wykazała zgodność składu chemicznego w mikroobszarach z kartą materiałową (RENISHAW).



Rysunek 1. Topografia powierzchni badanych próbek, a) I grupa, b) IV grupa
 Figure 1. Surface topography of tested samples a) 1st group, b) 4th group



Rysunek 2. Wyniki analizy SEM/EDS
 Figure 2. Results of SEM/EDS analysis

3.2. Pomiary gęstości

Wyniki pomiarów gęstości próbek przedstawiono w Tabelicy 2. Zgodnie z kartą materiałową (RENISHAW) oraz zaleceniami normatywnymi PN EN ISO 5832 [9] czysty tytan GRADE II powinien wykazywać gęstość na poziomie $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$. Zmierzone wartości gęstości wszystkich próbek były niższe niż pożądana gęstość i mieściły się w zakresie $\rho = 3,72 \div 4,31 \text{ g/cm}^3$, gdzie najwyższą wartość zarejestrowano dla próbek grupy IV.

Tablica 4. Wyniki pomiarów gęstości

Table 4. Results of material density measurements

Nr	Gęstość, [g/cm ³]
I.	3,87
II.	3,72
III.	4,25
IV.	4,31

3.3. Pomiary chropowatości

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów chropowatości (Tablica 5) stwierdzono, że najniższe wartości parametru R_a zostały zarejestrowane dla IV grupy badanych próbek, gdzie średnia wartość pomiarów wynosiła $R_a = 0,32 \mu\text{m}$. W przypadku pozostałych grup próbek wartości chropowatości mieściły się w przedziale $R_a = 0,76 \div 0,96 \mu\text{m}$, gdzie największa wartość odnotowano dla próbek grupy III.

Tablica 5. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni

Table 5. Results of surface roughness measurements

Nr	R_a , [μm]
I.	0,80
II.	0,76
III.	0,96
IV.	0,32

3.4. Pomiary kąta zwilżania

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów kąta zwilżania, stwierdzono występowanie hydrofilowego charakteru powierzchni dla wszystkich badanych próbek – zmierzone wartości były mniejsze od 90° i mieściły się w zakresie $\Theta = 45,65 \div 79,03^\circ$.

Tablica 6. Wyniki pomiarów kąta zwilżania oraz obliczeń SEP

Table 6.. Results of contact angle measurements and SFE calculation

L.p.	Średni kąt zwilżania, Θ [°]		Składowe swobodnej energii powierzchniowej, SEP [mJ/m^2]		
	Woda destylowana	Dijodonometan	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
I.	55,27	49,12	46,99	17,96	28,93
II.	55,53	52,21	45,30	15,56	29,20
III.	45,65	53,36	53,27	12,84	40,43
IV.	79,03	51,26	34,96	25,05	9,91

Największa wartość kąta zwilżania została zarejestrowana dla próbek grupy IV, co potwierdza założenie, że wraz ze zmniejszeniem wartości parametru chropowatości R_a , wartość kąta zwilżania zrasta [4-8]. W oparciu przeprowadzone obliczenia wykazano, że, wartości swobodnej energii powierzchniowej SEP dla grup próbek I ÷ III są zbliżone i wynoszą $\gamma_s = 45,30 \div 53,27 \text{ mJ/m}^2$ oraz stwierdzono występowanie wysokich wartości składowych polarnych i niskich wartości składowych apolarnych, co wskazuje na większe powinowactwo do grup polarnych. W przypadku próbek grupy IV zarejestrowano odwrotne zależności – wartość SEP była najmniejsza w grupie badanych próbek i wynosiła $\gamma_s = 34,96 \text{ mJ/m}^2$, a wartości składowych apolarnych były większe w porównaniu do składowych grup polarnych, wskazując na większe powinowactwo do grup apolarnych.

4. WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zespołem optymalnych własności cechowały się próbki grupy IV wytworzone przy parametrach procesowych: $P = 150 \text{ W}$, $SP = 1333 \text{ mm/s}$. W oparciu o obserwację mikroskopową oraz analizę SEM/EDS zaobserwowano dla tych próbek jednorodną strukturę, pozbawioną defektów oraz stwierdzono zgodność składu chemicznego w mikroobszarach z kartą materiałową (RENISHAW) i zaleceniami normatywnymi (ISO 5832). Dla pozostałych grup badanych próbek zostały zaobserwowane liczne nieciągłości powierzchni oraz obszary nieprzetopione całkowicie, a nawet brak przetopu w całej objętości próbki. Próbki grupy IV charakteryzowały się dodatkowo gęstością $\rho = 4,31 \text{ g/cm}^3$ najbardziej zbliżoną do pożądaną ($\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$), najwyższymi wartościami kąta zwilżania $\Theta = 79^\circ$. W wyniku przeprowadzonych obserwacji i badań, stwierdzono istotny wpływ parametrów druku na własności próbek. Stwierdzono, że nieprawidłowy dobór zmiennych procesowych sprzyja powstawaniu defektów w postaci nieprzetopionego materiału proszkowego oraz licznych porów i zagłębień, co wpływa na pogorszenie własności fizykochemicznych próbek, wykluczając tym samym ich użycie w aplikacjach medycznych.

LITERATURA

1. Borsuk-Nastaj B., Młynarski M., Zastosowanie technologii selektywnego topienia laserem (SLM) w wykonawstwie stałych uzupełnień protetycznych, *Protetyka Stomatologiczna*, tom 62, zeszyt 3, 2012, str. 203-210.
2. Wysocki B., Maj P., Krawczyńska A., Różniatowski K., Zdunek J., Kurzydłowski K.J., Świążkowski W., Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by Selective laser Melting (SLM), *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 241, nr, 2017, str. 13-23.
3. Król M., Dobrzański L.A., Reimann Ł., Czaja I., Surface quality in Selective laser melting of metal powders, *Archives of Materials Science and Engineering.*, vol. 60, nr 2, 2013, str. 87-92.
4. Woźniak A., Ziębowicz B., Ziębowicz A., Walke W., Physicochemical properties of oxide ZrO_2 layer deposited by sol-gel method on Ti-6Al-7Nb alloy, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 63(3), 2018, str. 1209-1215.

5. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., Kosiel K., Chladek G., The effect of atomic layer deposition of ZrO_2 on the physicochemical properties of cobalt based alloys intended for prosthetic dentistry, *Archives of Metallurgy and Materials*. Vol. 63(3), 2018, str. 1077-1082.
6. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., The influence of manufacturing technology on the physicochemical properties and electrochemical prosthetic materials, Springer International Publishing AG 2018 349 M. Gzik et al. (eds.), *Innovations in Biomedical Engineering, Advances in Intelligent Systems and Computing* 623, pp. 349-257.
7. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., Adamiak M., Boryło P., Microstructure and properties of CoCr alloys used in prosthetic procedure, *Archives of Materials Science and Engineering*, 89(1), 2018, str. 20-26, data wydania: styczeń 2018
8. Woźniak A., Ziębowicz A., Adamiak M., Problemy nedropol'zovaniâ. Meždunarodnyj forum-konkurs molodyh učenyh, Sankt-Peterburg, 18-20 aprilâ 2018 g. Sbornik naučnyh trudov. Čast' 1. Sankt-Peterburg : Sankt-Peterburgskij Gornyj Universitet, 2018, bibliogr. 5 poz., s. 112-114.
9. PN EN ISO 5832