



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**

im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSCYPLINY INŻYNIERII MECHANICZNEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Izabela Abramczyk

**ANALIZA WPŁYWU PROCESU TRAWIENIA IMPLANTÓW WYTWORZONYCH
METODĄ ADDYTYWNĄ ZE STOPU Ti6Al4V ELI NA ICH WYBRANE
WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE**

*Impact analysis of the etching process of implants produced with the additive
method of Ti6Al4V ELI alloy on their selected physico-chemical properties*

DZIEDZINA: Nauki inżynierijno-techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria mechaniczna

PROMOTOR PRACY

dr hab. inż. Bogdan Ligaj

Bydgoszcz, wrzesień 2025

*Pragnę serdecznie podziękować wszystkim, którzy
przyczynili się do powstania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Szczególne podziękowania składam mojemu
promotorowi, Panu dr. hab. inż. Bogdanowi Ligajowi,
za wieloletnią opiekę merytoryczną, cenne wskazówki
i cierpliwość.*

*Dziękuję Panu Profesorowi Kosobuckiemu za
przybliżenie mi zagadnień chemii oraz za
udostępnienie zaplecza laboratoryjnego niezbędnego
do realizacji badań.*

*Wyrazy wdzięczności kieruję do firmy Denmed za
inspirację do podjęcia tematu badawczego i pracy
nad realnym wyzwaniem.*

*Na koniec najcieplej dziękuję mojemu Mężowi za
nieustające wsparcie i wiarę w moje siły, zwłaszcza
w chwilach zwątpienia i niedoczasu.*

Spis treści

Podziękowania.....	3
Wykaz skrótów, symboli i jednostek.....	7
1. Analiza dostępnej literatury dotyczącej stopu tytanu Ti6Al4V ELI...	9
1.1. Rys historyczny technologii przyrostowych i druku 3D Ti6Al4V ELI.....	9
1.2. Zastosowanie Ti6Al4V ELI i metod przyrostowych.....	22
1.3. Technologie wytwarzania, warunki procesowe, wyzwania technologiczne.....	26
1.4. Technologie obróbki poprocesowej, trawienie chemiczne.....	28
1.5. Trawienie a biointegracja.....	31
1.6. Proces trawienia i reakcje chemiczne.....	33
1.6.1. Główne reakcje w roztworze Krolla.....	33
1.6.2. Reakcje z głównymi składnikami stopu Ti6Al4V ELI.....	34
1.7. Wpływ procesu trawienia na właściwości mechaniczne stopu, geneza badań.....	36
1.8. Wnioski płynące z analizy literatury.....	39
2. Problem badawczy, teza badawcza, cel i zakres badań.....	42
2.1. Problem badawczy.....	42
2.2. Teza badawcza.....	43
2.3. Cel badań.....	43
2.4. Zakres badań.....	44
3. Materiały i metody badań.....	48
3.1. Program badań.....	48
3.2. Materiały do badań.....	49
3.2.1. Stop tytanu Ti6Al4V ELI i metoda wykonywania próbek..	49
3.2.2. Próbki do badań.....	52
3.2.3. Proces trawienia chemicznego próbek.....	54
3.3. Metody badań.....	58
3.3.1. Pomiar masy.....	58
3.3.2. Badanie twardości powierzchniowej metodą Vickersa.....	59
3.3.3. Badanie chropowatości powierzchni.....	60
3.3.4. Badanie optyczne SEM.....	62
3.3.5. Badanie właściwości mechanicznych w warunkach statycznego rozciągania.....	63
3.3.6. Badanie wytrzymałości w warunkach czteropunktowego zginania.....	63
3.3.7. Spektroskopia UV-Vis.....	64
3.3.8. Badanie składu pierwiastkowego EDS.....	65
4. Wyniki badań doświadczalnych.....	66
4.1. Wyniki badań etapu I (badania wstępne).....	66
4.1.1. Badanie ubytku masy.....	66
4.1.2. Badanie chropowatości powierzchni.....	69
4.1.3. Badanie twardości powierzchniowej.....	79
4.1.4. Badania optyczne.....	82

4.1.5.	Badania spektroskopii.....	85
4.1.6.	Podsumowanie wyników badań wstępnych (etapu I).....	86
4.2.	Wyniki badań etapu II (badania próbek normatywnych).....	87
4.2.1.	Badania ubytku masy próbek normatywnych.....	88
4.2.2.	Badanie chropowatości powierzchni próbek normatywnych.....	90
4.2.3.	Badania optyczne powierzchni próbek normatywnych.....	92
4.2.4.	Badania wytrzymałości materiału w warunkach obciążeń statycznych.....	102
4.2.5.	Podsumowanie wyników etapu II.....	107
4.3.	Wyniki badań etapu III (badania implantów).....	108
4.3.1.	Badania ubytku masy implantów.....	108
4.3.2.	Badanie chropowatości powierzchni implantów.....	109
4.3.3.	Badania optyczne powierzchni implantów.....	110
4.3.4.	Badania wytrzymałości implantów w warunkach czteropunktowego zginania.....	121
4.3.5.	Badania składu chemicznego powierzchni implantów.....	123
4.3.6.	Podsumowanie wyników badań etapu III.....	126
5.	Analiza wyników.....	128
5.1.	Analiza wyników badań własności wytrzymałościowych.....	128
5.2.	Analiza wyników badań chropowatości powierzchni.....	135
5.3.	Analiza wyników badań ubytku masy.....	140
5.4.	Morfologia powierzchni stopu tytanu po trawieniu.....	144
6.	Podsumowanie i wnioski.....	149
6.1.	Wnioski i spostrzeżenia z realizacji badań.....	149
6.2.	Wnioski do dalszych badań.....	150
7.	Literatura.....	152
8.	Streszczenie w języku polskim.....	162
9.	Streszczenie w języku angielskim.....	164

WYKAZ SKRÓTÓW, SYMBOLI I JEDNOSTEK

Wykaz skrótów:

AM	– wytwarzanie przyrostowe (ang. additive manufacturing),
CAD/CAM	– projektowanie wspomagane komputerowo/wytwarzanie wspomagane komputerowo,
CNC	– komputerowe sterowanie numeryczne (ang. computer numerical control),
DMLS	– selektywne spiekanie laserowe metalu (direct metal laser sintering),
EBM	– topienie wiązką elektronów (electron beam melting),
EDS	– spektroskopia dyspersji energii (energy dispersive spectroscopy),
FDM	– modelowanie osadzania topionego materiału (fused deposition modeling),
HIP	– prasowanie izostatyczne na gorąco (hot isostatic pressing),
HV	– twardość Vickersa,
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy (ang. scanning electron microscope),
SLA	– stereolitografia,
SLM	– selektywne topienie laserowe (selective laser melting),
SLS	– selektywne spiekanie laserowe (selective laser sintering),
STEP	– samoograniczający się proces trawienia (self-terminating etching process)
*.stl	– format plików używany do druku 3D,
UV-Vis	– spektrofotometria w ultrafiolecie i świetle widzialnym.

Wykaz skrótów dotyczących próbek:

ABU/BU	– próbki wytrawiane bez obecności ultradźwięków,
AI	– próbki wykonane metodą addytywną o geometrii implantu,
AZU/ZU	– próbki wytrawiane w obecności ultradźwięków,
MA	– próbki wykonane metodą addytywną DMLS,
MH	– próbki z pręta ciągnionego wykonanego metodą hutniczą,
roztwór A, B, C	– Oznaczenia trzech roztworów trawiących o różnym składzie, używanych w badaniach.

Właściwości mechaniczne i fizyczne:

$D_m / \Delta m$	– ubytek masy
D_{Tv}	– prędkość przyrostu/spadku temperatury,
E	– moduł Younga,
ε	– wydłużenie względne przy zerwaniu,
f	– strzałka ugięcia w osi obciążenia,
F	– siła obciążenia (w pomiarze twardości),
H	– ogólne oznaczenie twardości,
HV/HV5	– twardość Vickersa (przy obciążeniu 49,05 N),
HB	– twardość Brinella,
m_0	– średnia masa próbki niepoddanej trawieniu,
m_{ti}	– średnia masa próbki dla określonego czasu trawienia,
P1, P2, P3	– oznaczenia obszarów pomiarowych w badaniu twardości,
R_a	– średnia arytmetyczna odchyłek profilu od linii średniej,
R_m	– wytrzymałość na rozciąganie,
R_p	– maksymalna wysokość wzniesienia,

$R_{p0,2}$	– umowna granica plastyczności,
R_v	– maksymalna głębokość wgłębienia,
R_z	– największa wysokość chropowatości,
t	– czas,
T	– temperatura,
Z	– przewężenie,
σ_g	– wytrzymałość na zginanie próbki jako całości,
σ_{go}	– lokalna wytrzymałość na zginanie w rejonie otworu.

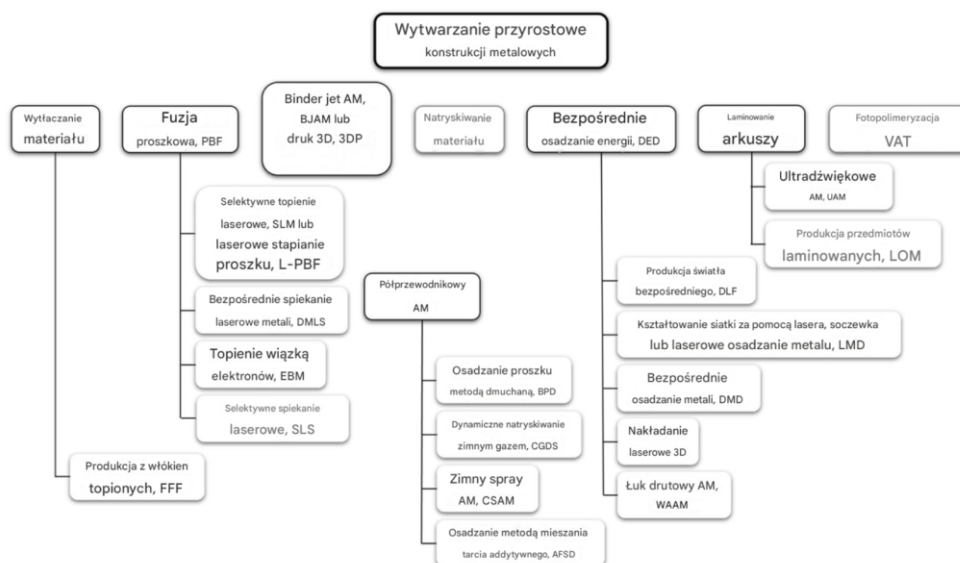
1. ANALIZA DOSTĘPNEJ LITERATURY DOTYCZĄCEJ STOPU TYTANU Ti6Al4V ELI

1.1. Rys historyczny technologii przyrostowych i druku 3D Ti6Al4V ELI

Wytwarzanie przyrostowe (ang. Additive Manufacturing, MA), określane również mianem druku 3D, stanowi rewolucyjne podejście w dziedzinie inżynierii materiałowej i technologii produkcji, umożliwiając budowanie złożonych komponentów metalowych w precyzyjny sposób, warstwa po warstwie. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod wytwarzania, takich jak odlewanie czy kucie, technologie przyrostowe pozwalają na świadome kształtowanie właściwości końcowego produktu poprzez manipulację mikrostrukturą na poziomie nanometrycznym – w tym rozmiarem i morfologią ziaren, składem fazowym oraz orientacją krystalograficzną. Proces ten charakteryzuje się wysoką prędkością cyklicznego nagrzewania i chłodzenia, sięgającą nawet 10^5 K/s, co determinuje unikalne cechy wytworzonych części. Dynamiczny rozwój technologii przyrostowych doprowadził do powstania wielu zróżnicowanych metod, które można klasyfikować według różnych kryteriów, takich jak sposób podawania materiału czy rodzaj wykorzystywanego źródła energii [106].

Jak przedstawiono na Rysunku 1, zgodnie z normą ISO/ASTM 52900, główne koncepcje wytwarzania przyrostowego metali obejmują techniki oparte na złożu proszkowym (Powder Bed Fusion, PBF), bezpośrednim osadzaniu energii (Directed Energy Deposition, DED), laminowaniu arkuszy (Sheet Lamination) oraz wytłaczaniu materiału (Material Extrusion). Wśród nich wyróżnić można metody wykorzystujące laser, wiązkę elektronów lub łuk elektryczny do topienia materiału wsadowego, który występuje w formie proszku, drutu lub folii. Najpopularniejsze technologie, takie jak selektywne topienie laserowe (SLM/L-PBF), topienie wiązką elektronów (EBM) czy napawanie laserowe (LENS), należą do grup PBF oraz DED i znajdują zastosowanie w produkcji zaawansowanych komponentów metalowych [21, 96, N5, N9].

Pomimo niezaprzeczalnych zalet, takich jak swoboda w projektowaniu skomplikowanych geometrii, części wytwarzane przyrostowo w stanie surowym (ang. as-built) obarczone są szeregiem defektów, które ograniczają ich niezawodność i wydajność. Do najczęstszych problemów należą: porowatość (wynikająca z uwięzionego gazu lub braku przetopienia), wysoka chropowatość powierzchni, anizotropia mikrostruktury i właściwości mechanicznych, a także wysokie naprężenia szczątkowe, prowadzące do deformacji i pęknięć. Przykładowo, wytrzymałość zmęczeniowa stopu Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą SLM może być nawet o 75% niższa w porównaniu do materiału kutego, właśnie z powodu obecności defektów [99, 108].



Rys.1.1. Główne koncepcje i techniki produkcji addytywnej metali podzielone na kategorie według normy ISO/ASTM 52 900 [21]

W związku z powyższym, kluczowym etapem w łańcuchu produkcyjnym staje się obróbka końcowa (ang. post-processing), która ma na celu eliminację lub minimalizację wad powstałych w procesie druku. Zabiegi te są niezbędne, aby wytworzone komponenty spełniały rygorystyczne normy przemysłowe i mogły być bezpiecznie stosowane w aplikacjach konstrukcyjnych i narażonych na wysokie obciążenia [115].

Dynamika rozwoju technologii addytywnych i procesów towarzyszących została szeroko opisana w zastrzeżeniach patentowych. Na etapie wczesnego rozwoju zagadnienia druku 3D urządzenia i techniki obróbki były często zastrzegane prawem patentowym i wykorzystywane tylko na potrzeby właściciela patentu. Firma 3D Systems Co., w posiadaniu której był pierwszy patent [P1] obejmujący urządzenie drukujące z zastosowaniem wiązki lasera, dzięki zapleczu maszynowemu i finansowemu rozwinęła zagadnienie technik addytywnych. Dzisiejsze parki maszynowe druku 3D opierają się w znacznej mierze na tych dokonaniach. Po wygaśnięciu patentu dynamicznie rozwijający się przemysł przyspieszył prace naukowe nad dopracowaniem zagadnień współlistniejących tj.: obróbka powierzchni wydruków. Istotną kwestią wytwórczą stały się suporty i sposób ich usunięcia z drukowanego elementu. Rozwój metod addytywnych zmierza w kierunku doskonalenia procesu poprzez jego złożoność. Wg. Patentu nr CN112440366B opracowano technologię druku zębów koron ceramicznych, których zróżnicowana w strukturze barwa drukowana jest podczas jednego procesu. Dobór i rozmieszczenie barw masy ceramicznej projektowany jest na podstawie skanu uzębienia odbiorcy korony. Proces jest w pełni zautomatyzowany. Zestawienie wybranych zastrzeżeń patentowych przedstawiono w tabeli 1.1.

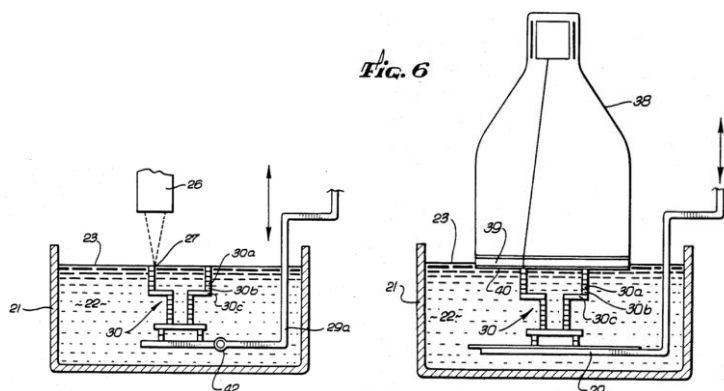
Tabela 1.1. Zestawienie wybranych zastrzeżeń patentowych z zakresu metod addytywnych i trawienia chemicznego

Lp.	Numer patentu	Tytuł patentu	Zakres patentu	Daty obowiązywania
P1	US 4575330 A	Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography	Pierwsze zastrzeżenie patentowe technologii selektywnego spiekania proszku (stereolitografia)	11.03.1986 – 8.08.2004 wygasły
P2	GB 2575365	A chemical etching method for improving the surface smoothness of an additive manufactured (AM) titanium surface	Proces trawienia z zastosowaniem kwasów HNO_3 i $\text{F}_2\text{H}_5\text{N}$ oraz neutralizatora Na_2CO_3	8.01.2020 – 4.07.2039
P3	US 5121329 A	Apparatus and method for creating three-dimensional objects	Pierwsze zgłoszenie dotyczące technologii addytywnej z ruchomą głowicą nanoszącą stopiony materiał, oparte o CAD/CAM	9.06.1992 – 30.10.2009 wygasły
P4	US 4863538 A	Method and apparatus for producing parts by selective sintering	Technologia addytywna z wykorzystaniem lasera poruszającego się w określonych granicach obszaru. Materiał sproszkowany jest nakładany warstwami kolejno spiekany	5.09.1989 – 17.10.2006 wygasł
P5	US 5786562 A	Method and device for producing three-dimensional bodies	Metoda spieku z wykorzystaniem elektrody pracującej w złożu	28.07.1998 – 28.07.2015 wygasły
P6	WO 2017200797 A1	Custom titanium alloy for 3D printing and method of making same	Metoda wytwarzania stopu Ti6Al4V z dodatkami zwiększającymi wytrzymałość	23.11.2017
P7	US 10064726 B1	3D printing of mesh implants for bone delivery	Druk 3D perforowanych implantów siatkowych przeznaczonych do wzrostu tkanki kostnej	4.09.2018 – 18.04.2037
P8	EP 1477141 B2	Surface treatment process for implants made of titanium alloy	Proces trawienia implantów ze stopów tytanu z zastosowaniem mieszanki kwasów: fluorowodorowego, azotowego i chlorowodorowego	17.11.2004 – 24.09.2027
P9	WO 2018013178 A1	Dissolving metal supports in 3D printed metals and ceramics using sensitization	Proces nakładania substancji inicjujących trawienie na struktury podporowe wydruków metalowych i ceramicznych	18.01.2018
P10	WO 2020225711 A1	Method for additive manufacturing of three-dimensional objects	Proces trawienia druku różnych materiałów roztworami chemicznymi	12.11.2020
P11	CN 112440366 B	3D printing manufacturing method of dental implant with dental fluorosis	Druk ceramicznych koron ze zróżnicowaniem kolorystycznym materiału w trakcie druku	5.03.2022

P12	US 4314876 A	Titanium etching solution	Opracowanie mieszanki trawiącej stopy tytanu	9.02.1982 – 17.03.2000
P13	US 4704126 A	Chemical polishing process for titanium and titanium alloy surgical implants	Proces polerowania implantów wytworzonych z Ti6Al4V lub stopów tytanu za pomocą roztworu z kwasu mlekowego, kwasu fluorowodorowy i kwasu azotowego.	3.11.1987 – 15.04.2005 wygasł
P14	US 4900398 A	Chemical milling of titanium	Proces polerowania stopów tytanu i stopów glinu roztworem trawiącym na bazie kwasu fluorowodorowego oraz kwasu siarkowego lub kwasu chlorowodorowego lub kwasu azotowego.	13.02.1990 – 19.06.2009 wygasł
P15	US 7537664 B2	Laser-produced porous surface	Technologia wytwarzania porowatych struktur metodą addytywną z zastosowaniem lasera, z przeznaczeniem do uzupełniania implantów i porostu tkanki kostnej na powierzchni.	30.09.2004 – 3.12.2024 wygasł

Rozwój technologii przyrostowych (1980–2000)

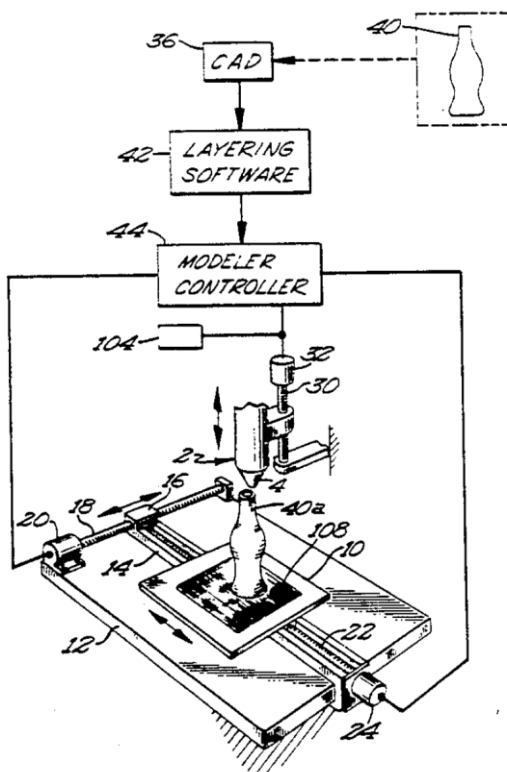
Początki technologii druku 3D sięgają połowy lat 80-tych XX wieku, kiedy opracowano pierwsze techniki wytwarzania przyrostowego z zastosowaniem wiązki światła jako źródła ciepła do topienia materiału konstrukcyjnego. Kluczowym kamieniem milowym była stereolitografia – utwardzanie warstw ciekłego polimeru utwardzalnego światłem UV – opatentowana w 1986 r. przez Charls’a W. Hulla [P1]. Patent ten opisywał aparaturę do produkcji trójwymiarowych obiektów metodą nakładania kolejnych warstw utwardzanej żywicy tzw. technika SLA, co przedstawiono na rysunkach zawartych w zastrzeżeniu i na rysunku 1.2.



Rys.1.2. Rysunek przedstawiający sposób druku pierwszą drukarką 3D, gdzie oznaczono: 21- pojemnik, 22 – utwardzalna promieniami UV ciecz, 23 – powierzchnia robocza, 26 – programowalne źródło światła UV, 27 – plamka światła UV, 29a – regulowana platforma windy, 30 – obiekt

trójwymiarowy, 30a, 30b, 30c – zintegrowane warstwy budowanego obiektu, 38 – lampa katodowa zamiennie za 26, 39 – płyta czołowa ze światłowodów, 42 – sworzeń obrotowy lub element zawiasu [P1]

W 1989 r. pojawiła się technologia selektywnego spiekania laserowego proszków (SLS), gdzie skoncentrowana wiązka laserowa spiekała cienkie warstwy sproszkowanego materiału. Technika ta opierała się o komputerowy model CAD. Pierwszy patent SLA autorstwa Carl'a Deckard'a z University of Texas przedstawiał urządzenie do selektywnego spiekania kolejnych warstw proszku laserem w celu budowy części o dowolnym kształcie [P4]. Równolegle prowadzono prace nad techniką osadzania topionego materiału. W 1992 r. S. Scott Crump opatentował metodę FDM - Fused Deposition Modeling, w której rozgrzany termoplast wytłaczany z dyszy i układany jest warstwowo w zadanej geometrii. Głowica poruszana komputerowo nakłada warstwy stopionego tworzywa polimerowego, które twardnieją i łączą się kolejno, tworząc trójwymiarowy obiekt (rys.1.3.). Proces ten sterowany jest sygnałami z systemu komputerowego CAD/CAM, przesuwającymi bazę lub głowicę w osiach X–Y podczas ekstruzji oraz w osi Z przy formowaniu kolejnych warstw.



Rys.1.3. Schemat pracy drukarki, gdzie: 2 – ruchoma głowica dozująca, 4 – dysza wylotowa, 10 – płyta bazowa, 12 – stół w osi X-Y, 16 – blok napędowy stołu, 20 – silnik napędowy wzdłuż osi Y, 24 – silnik napędowy wzdłuż osi X, 30 – śruba napędowa, 32 – silnik napędowy wzdłuż osi Z, 36 – komputer, 40 – projekt trójwymiarowego obiektu, 40a – uformowany obiekt, 42 – oprogramowanie do druku warstwowego, 44 – sterownik maszyny, 104 – przełącznik, 108 – podłoże w postaci papieru ściernego [P3]

Technika umożliwiła szybkie prototypowanie modeli o złożonych geometriach bez użycia tradycyjnej obróbki ubytkowej [P3]. Lata 90-te XX wieku przyniosły też postęp w technologii przyrostowej wytwarzania z metali. W 1998 r. firma Arcam AB uzyskała patent na topienie sproszkowanych stopów metali wiązką elektronów (EBM) –proces prowadzony w próżni za pomocą sterowanej wiązki elektronów. Technologia ta została opracowana w 1993 r. przez R. Larsona, umożliwiając bezpośrednio wytwarzanie metalowych elementów o złożonej geometrii z zastosowaniem między innymi w implantologii [P5].

Technologie poprocesowej obróbki implantów i ich powierzchni

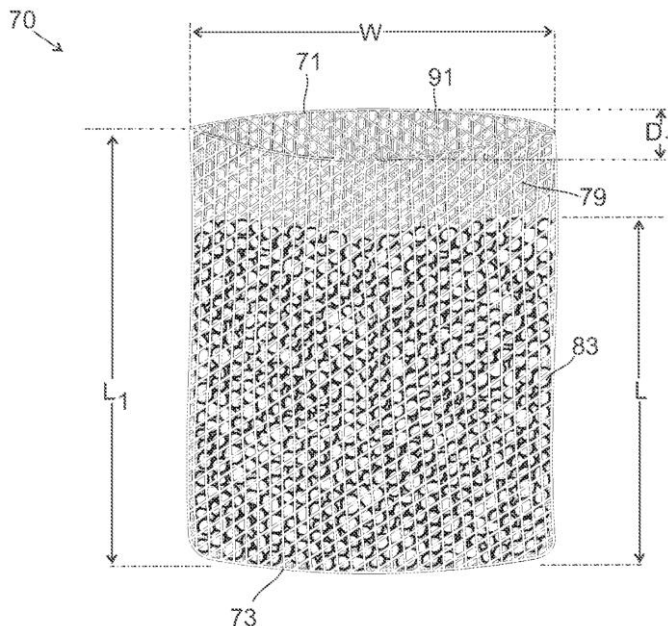
Ujęte w tabeli 1.1. zastrzeżenia patentowe dotyczą również sposobu traktowania gotowych elementów po procesie wytwórczym. Niezależnie od rozwoju druku 3D, w latach 80-tych i 90-tych XX wieku istotne innowacje dotyczyły między innymi chemicznej obróbki tytanu, również w kontekście implantów medycznych. W zastrzeżeniu patentowym z 1982 r. opisano roztwór do trawienia stopów tytanu. Patent ten wprowadzał wodny roztwór o składzie ~3–10% bifluorku amonu (NH_4HF_2) oraz 5–15% kwasu azotowego, z dodatkiem środka zwilżającego. Taki dobór i proporcja substancji trawiących pozwalała na kontrolowane trawienie tytanu z minimalnym utlenianiem i kontrolowanym osadzaniem wodorzków na powierzchni metalu [P12]. Dla porównania, późniejsza metoda trawienia opracowana przez General Motors opisana w zastrzeżeniu patentowym z 1990 r. wykorzystywała mieszaninę 1–5% kwasu fluorowodorowego HF i 1,5–4% jonów chloranowych, opcjonalnie z dodatkiem do 20% stężonego kwasu (np. H_2SO_4), co zapewniało równomierne usuwanie materiału tytanowego. Zaproponowane trawienie chemiczne umożliwiało wytrawianie wgłębnych przestrzeni geometrii elementu lub usuwanie warstwy powierzchniowej całego wyrobu z tytanu [P14]. Odrębnym kierunkiem rozwoju było chemiczne polerowanie stopów tytanu. Patent z 1987 r. dotyczył metody nadawania gładkiego, matowego wykończenia powierzchni implantów wytworzonych z Ti6Al4V ELI poprzez kąpiel w roztworze mlekczanu. Użyto mieszaniny ~60–79% kwasu mlekowego, 10,5–20% kwasu fluorowodorowego i 10,5–20% kwasu azotowego V, co usuwało defekty i ostre krawędzie, zapobiegając wrastaniu tkanki w implant tymczasowy. W ten sposób przygotowana, jednorodnie matowa powierzchnia redukowała odbłask i stanowiła alternatywę dla mechanicznego polerowania, w szczególności trudno dostępnych obszarów implantów o złożonej geometrii [P13]. W latach 90-tych XX wieku rozwijano zagadnienie dostosowania geometrii powierzchni tytanowych implantów, tak by stworzyć warunki integracji z tkanką kostną (osteointegracji). Patent o numerze EP1477141 z 2004 r. firmy Implant Innovations Inc. opisywał unikalny dwustopniowy proces trawienia powierzchni implantów stomatologicznych z tytanu. W pierwszym etapie usuwano naturalną warstwę tlenku tytanu poprzez trawienie w kwasie fluorowodorowym, odsłaniając metaliczną strukturę. Następnie przeprowadzano właściwe trawienie mieszkanką kwasów np. HCl i H_2SO_4 , uzyskując jednolitą chropowatość powierzchni. Tak wytworzona topografia (znana komercyjnie jako powierzchnia Osseotite®) charakteryzowała się powtarzaną chropowatością rzędu ~10 μm wysokości i 1–3 μm odległości między szczytami, co znacząco skróciło czas przyjmowania się implantów [P8]. W odróżnieniu od gładkich

powierzchni polerowanych [P13], szorstkie powierzchnie trawione kwasowo sprzyjają wzrostowi tkanki kostnej oraz śluzówki na powierzchni implantu. Inne podejście zaprezentowano w 2009 r. w zastrzeżeniu patentowym, w którym Howmedica Osteonics proponował wykorzystanie lasera do wytworzenia porowatej struktury na powierzchni implantu. Metoda ta polega na formowaniu trójwymiarowej chropowatej warstwy za pomocą wiązki lasera, tworzącej sieć mikro-porów sprzyjających wrastaniu tkanki kostnej. Technika ta to addytywne naniesienie chropowatości opisanej jako proces laserowego stapia materiał implantu w kontrolowany sposób, tworząc integralną, chropowato-porowatą warstwę wierzchnią [P15]. Było to nowatorskie odejście od tradycyjnego napyłania plazmowego lub nakładania porowatej warstwy zbudowanej z metalowych kulek – porowatość uzyskiwano in situ na gotowym implancie w pojedynczym procesie obróbki laserowej, co poprawiało trwałość połączenia nanoszonej warstwy z implantem i pozwalało na uzyskiwanie kontrolowanej struktury porowatej.

Nowoczesne propozycje rozwoju technologii addytywnych (2010–2025)

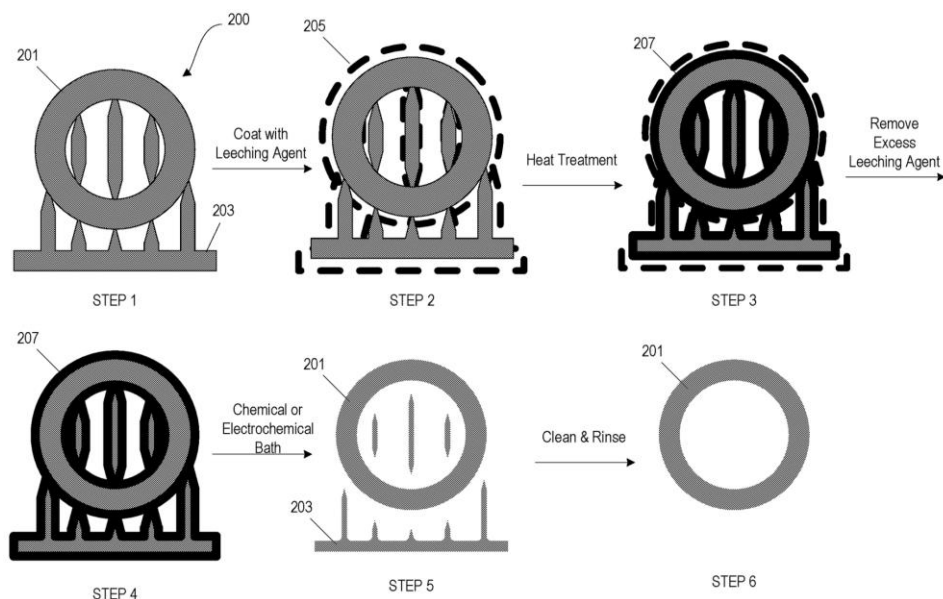
W ostatniej dekadzie połączono doświadczenia z zakresu druku 3D metali i obróbki powierzchni, koncentrując się na poprawie jakości wydruków z tytanu oraz ułatwieniu procesów po-produkcyjnych. Brytyjski patent o numerze GB2575365A opublikowany w 2020 r. przedstawia chemiczną metodę wygładzania powierzchni tytanowych elementów drukowanych 3D. W tej metodzie gotowy element wytworzony techniką laserowego druku w proszkach metalowych (SLM lub EBM) poddaje się kąpeli trawiącej w temperaturze 2–85°C w roztworze zawierającym 20–45% obj. kwasu azotowego V oraz 4–14% mas. NH_4HF_2 . Kontrolowany proces trawienia usuwa 125–750 μm zewnętrznej warstwy materiału, znacząco redukując początkową chropowatość rzędu $\text{Ra}=20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ typowa dla EBM [P2]. Istotne dla patentu jest, że dobrany skład kąpeli ogranicza jednocześnie wydzielanie wodoru i powstawanie kruchych wodorków, zapobiega pogarszaniu własności zmęczeniowych elementów. Te zastrzeżenia ilustrują tendencję wykorzystania klasycznych roztworów trawiących tytan do potrzeb obróbki poprocesowej w technologiach addytywnych [P13, P14]. Równocześnie trwały prace nad materiałami dedykowanymi do druku 3D. W 2017 r. zgłoszono patent na niestandardowy stop tytanu do druku 3D, mający lepiej odpowiadać wymaganiom procesu druku 3D. Stop o zmodyfikowanym składzie chemicznym miał cechować się m.in. zwiększoną jakością spiekania proszku, mniejszą skłonnością do powstawania pęknięć przy szybkim chłodzeniu elementu czy wyższą biogodnością. Patent o numerze WO2017200797A1 w samym tytule wskazuje na „customowy” (dostosowany do indywidualnych potrzeb odbiorcy) stop tytanu i metodę jego wytwarzania, co odzwierciedla innowacyjność podejścia – materiał projektowany pod konkretny proces addytywny o sprecyzowanym zastosowaniu [P6]. Swobodę projektowania, jaką umożliwia druk 3D, wykorzystano do tworzenia implantów o złożonych, ażurowych strukturach przestrzennych. Przykładem jest patent o numerze US10064726B1 z 2018 roku opisujący wydruk ażurowych implantów kostnych. Technologia ta umożliwia wytwarzanie implantów siatkowych przeznaczonych do regeneracji lub wzmocnienia tkanki kostnej, które mogą jednocześnie służyć jako nośniki namnażania tkanek wspomagających leczenie. Patent opisuje druk 3D

implantów w formie siateczkowatych rusztowań do augmentacji kostnych, schematycznie przedstawione na rysunku 1.4.



Rys.1.4. Schematyczne przedstawienie koncepcji siateczkowych implantów kostnych, gdzie: 70 – implant siatkowy, 71 – górny otwór, 73 – zamknięta podstawa, 79 – kraniec implantu z miejscem łączenia, 83 – tkanka kostna będąca bazą do wzrostu kości, 91 – pokrywa zamykająca implant po napełnieniu tkaną kostną [P7]

Takie konstrukcje, niemożliwe do wykonania konwencjonalnymi metodami, łączą wysoką porowatość sprzyjającą zasiedleniu i rozrostowi tkanek kostnych i wytrzymałość mechaniczną dopasowaną do obciążeń w obszarze pracy odbudowywanej kości [P7]. Jednym z towarzyszących wyzwaniem w druku 3D w proszkach metalowych było usuwanie struktur podporowych. W przypadku złożonych geometrii usuwanie podpór bywa czasochłonne i wymaga obróbki mechanicznej często wymagającej precyzyjnej pracy manualnej. Rozwiązanie patentowe o numerze WO2018013178A1 z 2018 roku przedstawia rozwiązanie ułatwiające ten proces poprzez rozpuszczalnie podpór. Patent opisuje drukowanie podpór z materiału podatnego na trawienie lub specjalne chemiczne osłabienie styków między podporą a wyrobem. Po wydruku cały element wraz z podporami, na których oparty został na platformie zanurza się w kąpeli trawiącej. Odpowiednio dobrany roztwór trawiący rozpuszcza wyeksponowaną powierzchnię aż do odseparowania od podpór (rys.1.5). Dzięki temu komponent odłącza się od podpór bez cięcia czy frezowania, procesu która wymaga nakładu energetycznego i czasowego. Zaproponowane rozwiązanie trawienia wymaga uwzględnienia niewielkiego ubytku materiału na etapie projektowania [P9].



Rys.1.5. Sposób prowadzenia procesu trawienia z czynnikiem sensytyzującym, gdzie oznaczono: 200 – obiekt wykonany techniką 3D, 201 – docelowa geometria obiektu, 203 – struktury podporowe, 205 – czynnik sensytyzujący, 207 – warstwa zubożona w chrom [P9]

Inną metodę usprawniającą usuwanie podpór opisuje zgłoszenie patentowe o numerze WO2020225711A1 z 2020 roku. Wynalazek ten proponuje projektowanie podpór o wysokiej przepuszczalności w postaci kratownic i innych ażurowych podpór o oczkach wielkości powyżej $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ oraz o ściankach cieńszych niż 1 mm. Drobną geometrią podpór ma na celu umożliwienie ułatwienie wnikania roztworu trawiącego w strukturę. Do kąpeli trawiącej zaproponowano dodanie składnika powodującego pasywację powierzchni obrabianego materiału. Proces pasywacji ma na celu zapobieganie nadmiernej ingerencji w główną część wyrobu podczas usuwania podpór. Cały proces wspomagany jest ultradźwiękami o intensywności powyżej progu kawitacji, co przyspiesza i ujednolica trawienie. Typowym systemem trawiącym dla tytanu technicznego jest mieszanina kwasu azotowego (HNO_3) i kwasu fluorowodorowego (HF). Rekomendowane stężenia dla stopów zawierających co najmniej 80 atomowych procent tytanu to 1% do 4% HF i 2% do 7% HNO_3 . Czas trawienia zależy od konkretnego materiału i konfiguracji. W przypadku roztworu 1,3% HF i 9% HNO_3 , minimalny czas wymagany do oddzielenia modelu wynosił 6 minut [P10]. Taka kombinacja (ażurowe podpory + inhibitor trawienia + ultradźwięki) pozwala efektywnie usunąć masywne podpory trawiąc chemicznie, nie uszkadzając wydruku właściwego. Warto zwrócić uwagę, że druk 3D znalazł zastosowanie w obszarach zaawansowanej implantologii stomatologicznej, integrując aspekty materiałowe i estetyczne w jednym procesie. Chiński patent o numerze CN112440366B z 2022 roku dotyczy metody wytwarzania implantów zębowych dla pacjentów z fluorozą, gdzie kluczowe jest odtworzenie personalnej barwy przebarwień zębowych. W rozwiązaniu tym skanuje się kształt i kolor zęba pacjenta, dzieląc koronę zęba na warstwy barwne, a następnie drukuje koronę ceramiczną o odwzorowanej wielowarstwowej kolorystyce. Proces obejmuje pozyskanie danych kształtu zęba oraz rozkładu zawartości fluoru, który bezpośrednio wpływa na odcień szklista, a następnie

druk warstw ceramicznych o odpowiednio dobranych pigmentacjach. Uzyskana korona zębowa cechuje się bardzo wiernym odtworzeniem naturalnej barwy przy zachowaniu wysokiej estetyki i wytrzymałości mechanicznej [P11]. Ta innowacja pokazuje, że technologie addytywne znalazły zastosowanie nie tylko w nadawaniu kształtu, ale i kontrolowanym kształtowaniu właściwości materiałowych (np. barwy, porowatości) implantów medycznych, co znacząco poszerza możliwości ich wykorzystania. Omówione patenty ilustrują ewolucję technologii – od pierwszych metod przyrostowych po współczesne rozwiązania optymalizujące druk 3D metali i obróbkę tytanu. Do tej pory poruszono takie zagadnienia jak techniki fotoutwardzania i spiekania proszków, trawienia chemiczne i topienie laserowe powierzchni, gładkie powierzchnie polerowane i szorstkie powierzchnie trawione czy laserowo nadawana porowatość. Innowacyjność kolejnych rozwiązań przejawia się m.in. w pierwszym wykorzystaniu nowych zjawisk takich jak fotopolimeryzacji, spiekania laserem, w nietypowych kombinacjach procesów jak dwustopniowe trawienie, czy przełomowych usprawnieniach takich jak rozpuszczalne podpory, cyfrowo odwzorowana kolorystyka implantów. Każde z omawianych rozwiązań przyczyniło się do poszerzenia zakresu zastosowań druku 3D z tytanu i umocnienia jego roli w nowoczesnej implantologii.

Warunki druku 3D

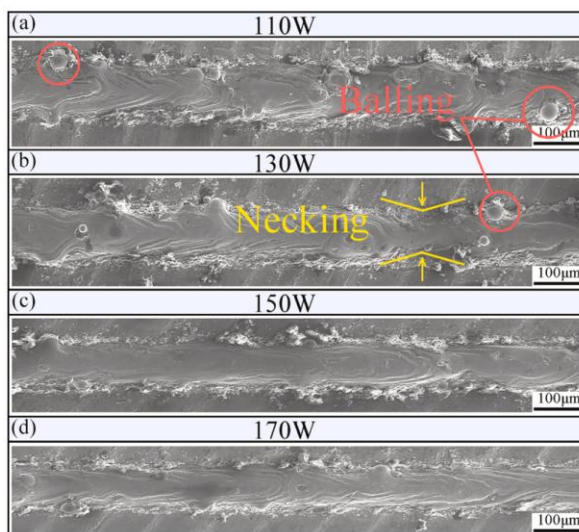
Moc lasera jest krytycznym parametrem w procesach wytwarzania addytywnego, takich jak Direct Metal Laser Sintering (DMLS) i Selective Laser Melting (SLM), który wpływa na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne, korozyjne, biokompatybilność oraz morfologię powierzchni stopu Ti6Al4V ELI. Oddziaływanie skoncentrowanej wiązki laserowej prowadzi do lokalnego topnienia proszku metalicznego i jego krzepnięcia warstwa po warstwie. Moc lasera, wraz z prędkością skanowania, grubością warstwy i odstępem między ścieżkami, jest kluczowym parametrem wpływającym na gęstość, mikrostrukturę i wydajność wytwarzanych próbek. W warunkach stałej gęstości energii objętościowej, wzrost mocy lasera ma znaczący wpływ na właściwości materiału. W dostępnej literaturze autorzy prowadzili badania z zastosowaniem różnej mocy lasera w procesie druku 3D [63, 107]. Zestawienie przykładowych warunków druku przedstawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Zestawienie parametrów druku

Numer artykuł	Moc lasera	Prędkość lasera	Temperatura obróbki i czas
	W	mm/s	°C / h
6	170	1200 warstwa 30	920 / 2
25	150	1250 0,03 mm	850 / 2
	155		
	160		
	165		
	170		
	175		
	180		
	185		
	190		

30	150	1750, warstwa 20 μm	940 / 4 / ciśnienie 100MPa HIP
32	190	1600, warstwa 30	
41	400	warstwa 60 μm	740 / 2 próżnia + ochładzanie od 530 w argonie
54	200	1000	840 / 2
		1250	
		1500	
	225	1000	
		1250	
		1500	
	250	1000	
		1250	
		1500	
57	200	warstwa 30 μm	
59	400	warstwa 60 μm	
68	370	1700	920 / 2, ciśnienie 100 MPa
95	280	1000	
		1100	
		1200	
		1300	
		1400	
	200	1200	
	240		
	320		
	360		
119	170	1250, warstwa 30 μm	

Moc lasera wpływa na dopływ ciepła podczas spiekania, a tym samym na mikrostrukturę i ostateczne właściwości materiału, zależne od udziału poszczególnych faz.

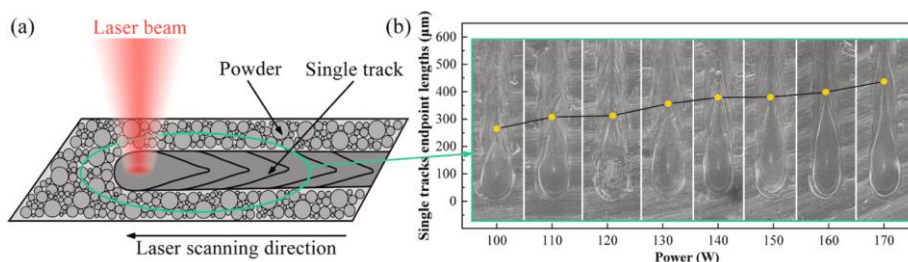


Rys.1.6. Obserwacja efektu „ballingu” dla wybranych mocy lasera [113]

Wraz ze wzrostem mocy lasera, głębokość jeziora stopionego stopniowo wzrasta, natomiast jego szerokość miała tendencję do zmniejszania się. Przy niższych mocach lasera np. 110 W i 130 W jakość powierzchni pojedynczych ścieżek pogarszała się, wykazując znaczne wahania szerokości, defekty zwężenia i ogólnie słabą ciągłość. Niska moc lasera nie sprzyjała wystarczającemu przepływowi stopionego metalu, prowadząc do defektów zwężenia. Przy wyższych mocach lasera np. 150 W i 170 W pojedyncze ścieżki wykazywały ciągłą i jednolitą powierzchnię. Przy 170 W stopiony metal wystarczająco swobodnie płynął w jeziorze, utrzymując stabilną szerokość i zapobiegając defektom zwężenia. Wzrost mocy lasera poprawia efekt kulkowania "balling effect" w strefie przylegania proszku (rys.1.6.) [83, 113].

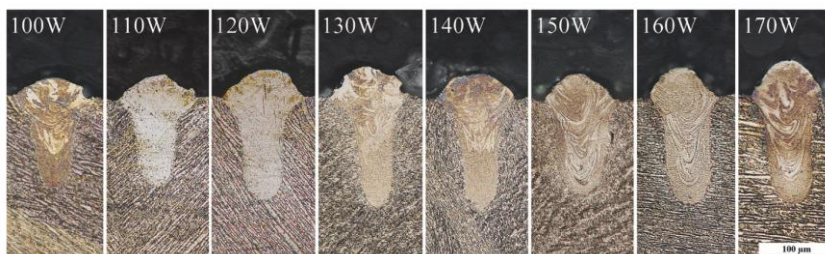
Zmiana mocy lasera, przy stałej prędkości skanowania, wpływa na fazy składowe α' -Ti i β -Ti oraz na liczbę i rozmiar defektów w postaci otworów. W warunkach mocy lasera 200, 240, 320 W w badanym zakresie, zaobserwowano relatywnie więcej fazy α' -Ti i więcej defektów w postaci otworów, co prowadzi do obniżenia odporności na korozję [25].

Wysokość jeziora stopionego dla obszarów z proszkiem wzrasta wraz ze wzrostem mocy lasera, głównie z powodu topienia proszku i ciśnienia odrzutu. Przy 120 W zaobserwowano znaczne efekty kulkowania (rysunek 1.7.), które negatywnie wpływają na rozpraszanie proszku w kolejnych warstwach. Stosując 170 W górna powierzchnia próbki była ciągła i gładka, a ścieżka skanowania laserowego wyraźna i spójna. Wówczas osiągnięto optymalną morfologię górnej powierzchni [113]. Z badań wynika, że dla lepszej odporności na korozję optymalna moc lasera wynosi 280 W przy prędkości skanowania 1200 mm/s, odległości kreskowania 0,14 mm i grubości warstwy 0,03 mm, co skutkuje minimalną gęstością prądu korozyjnego [95].



Rys.1.7. Schemat wpływu wiązki lasera na złożo proszku stopu tytanu [113]

Przy niskiej mocy lasera (100 W) na górnej powierzchni próbki występowały poważne pofalowania, znaczne otwarte niezwiązane pory z niestopionym proszkiem, co poważnie wpływało na morfologię powierzchni i gęstość próbki.

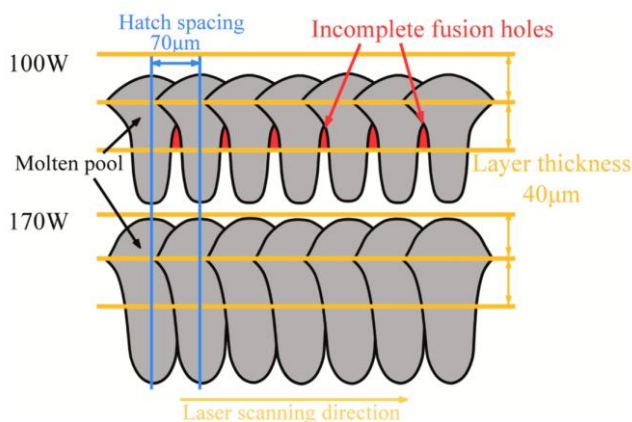


Rys.1.8. Obraz mikroskopowy przekroju materiału pokazujący wpływ wiązki lasera na materiał [113]

Szerokość zakładki u podstawy jeziora stopionego zwiększa się z 41,0 μm przy 100 W do 63,2 μm przy 170 W, co przedstawiono na rysunku 1.8. Niewystarczające zakładkowanie jezior jest główną przyczyną niezwiązanych otworów i zwiększonej porowatości.

Wzrost mocy lasera i prędkości skanowania prowadzi do wzrostu gęstości próbek. Przy mocy lasera 100 W obserwowano ostre i nieregularne pory. W miarę wzrostu mocy lasera ostre pory stopniowo zmniejszały się, a współlistniały z porami kulistymi. Przy 170 W nie zaobserwowano ostrych porów, a próbka była gęsta. Wiele niezwiązanych otworów, spowodowanych słabym nakładaniem się jezior stopionego metalu i warstw, występowało przy 100 W mocy lasera. Otwory te są większe i ostrzejsze niż pory kuliste. Otwory te stopniowo zanikały wraz ze wzrostem mocy lasera.

Wysokość jeziora stopionego była znacznie mniejsza niż grubość warstwy 40 μm przy niższych mocach, co prowadziło do powstawania niezwiązanych otworów. Przy zastosowaniu 170 W mocy lasera, wysokość jeziora stopionego zbliżała się do grubości warstwy, co jest warunkiem wstępnym odpowiedniego nakładania się warstw, co obrazuje rysunek 1.9. Wraz ze wzrostem mocy lasera zwiększa się obszar przetopienia u podstawy jeziora, zmniejsza się występowanie obszarów niezwiązanych, a tym samym redukuje niezwiązane otwory, zwiększając gęstość próbki [76].



Rys.1.9. Schemat wpływu wiązki lasera i kształt jezior spawalniczych [113]

Na podstawie badań, najkorzystniejsza moc lasera to 170 W przy stałej VED wynoszącej 57,0 J/mm³ i prędkości skanowania 1065 mm/s (rys.1.9.). Przy tej mocy osiągnięto optymalne rezultaty. Wysokość jeziora stopionego zbliżała się do grubości warstwy 40,0 μm , zapewniając odpowiednie zakładkowanie między warstwami i zapobiegając niezwiązanym otworom. Pojedyncze ścieżki wykazywały ciągłą i jednolitą powierzchnię. Osiągnięto morfologię górnej powierzchni, która była ciągła i gładka. Próbkę Ti6Al4V ELI osiągnęły zagęszczenie ponad 99%. Szerokość zakładki u podstawy jeziora stopionego wynosiła 63,2 μm , co spełnia wymagania dotyczące nakładania się [113].

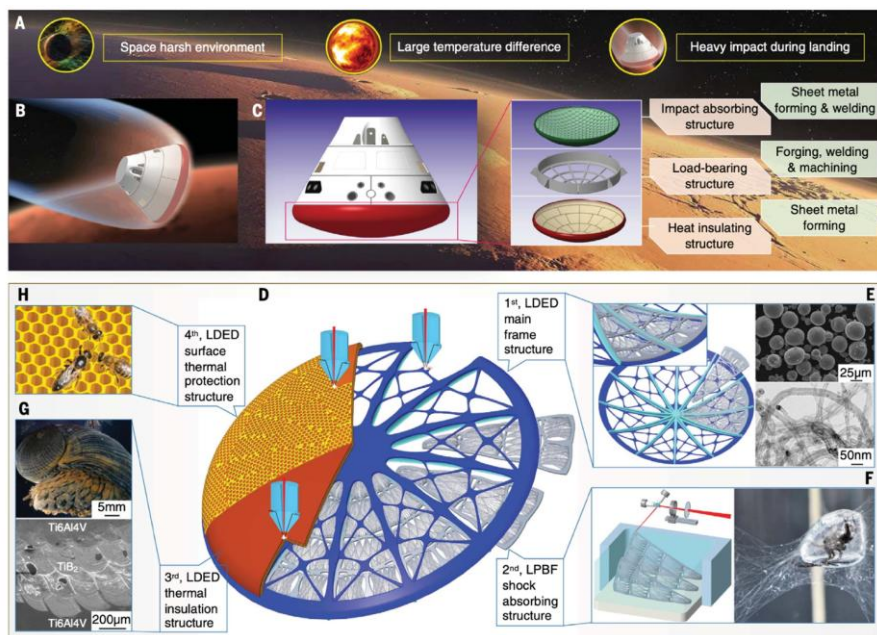
Badania donoszą, że dla lepszej biokompatybilności największe tempo proliferacji komórek optymalna moc lasera to 200 W. Przy prędkości skanowania 1200 mm/s, odległości kreskowania 0,14 mm i grubości warstwy 0,03 mm daje maksymalne tempo

prolifracji komórek wynoszące 75,5% [95]. W przypadku modułu Younga, moc lasera ma dominujący wpływ na jego wartość w porównaniu do prędkości skanowania. Wyższe gęstości energii skutkują bardziej teksturowaną mikrostrukturą, co silniej wpływa na moduł Younga mierzony nanoindentacją [54].

Morfologia powierzchni i jej chropowatość zależą również od orientacji elementu względem kierunku budowy. Obróbka skrawaniem znacząco poprawia wytrzymałość zmęczeniową w porównaniu do stanu surowego elementu i ręcznego szlifowania, które daje jedynie ograniczone korzyści [41].

1.2. Zastosowanie Ti6Al4V ELI i metod przyrostowych

Zastosowania tytanu i jego stopów, takich jak Ti6Al4V ELI, koncentrują się głównie w zaawansowanych technologicznie branżach, które wymagają od komponentów metalowych wyjątkowych właściwości. Kluczową technologią, która umożliwia tworzenie innowacyjnych części z tytanu, jest produkcja przyrostowa (MA), znana również jako druk 3D, w szczególności metody takie jak Selekttywne Topienie Laserowe (SLM/LPBF) i Laserowa Depozycja Napawana (LDED). Tytan jest jednym z głównych materiałów wykorzystywanych w sektorze lotniczym i kosmicznym ze względu na kombinację wysokiej wytrzymałości, niskiej wagi i odporności na ekstremalne warunki (rys.1.10.).



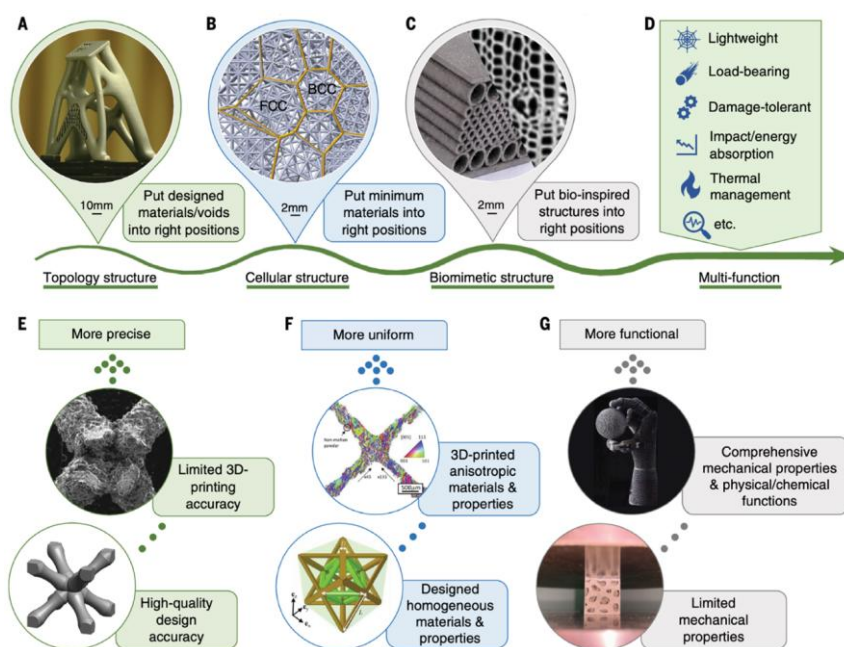
Rys.1.10. Zastosowanie stopu tytanu w kosmonautyce [23]

Lekkie, a zarazem wytrzymałe struktury tytanowe są kluczowe dla budowy komponentów pojazdów hipersonicznych i rakiet nośnych wielokrotnego użytku [18, 80]. Przykładem mogą być funkcjonalnie gradientowe struktury warstwowe inspirowane budową pnia świerku norweskiego, które zapewniają zarówno ochronę termiczną, jak i zdolność do przenoszenia obciążeń [6, 8].

Stopy tytanu Ti6Al4V ELI oraz kompozyty na bazie tytanu wzmocnione nanorurkami węglowymi lub cząstkami TiB₂ są proponowane do budowy zintegrowanych, wielofunkcyjnych komponentów ładowników. Tytan jest tu materiałem bazowym dla:

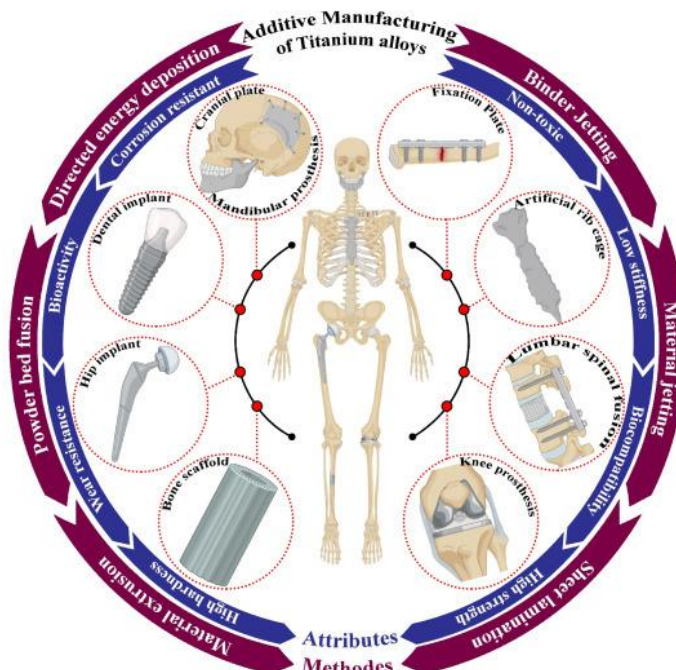
- struktur nośnych - lekkie ramy o zoptymalizowanej topologii,
- struktur pochłaniających wstrząsy - siatkowe konstrukcje inspirowane dzwonem nurkowym pająka topika,
- struktur termoizolacyjnych - wielowarstwowe laminaty inspirowane pancerzem ślimaka Chrysomallon squamiferum,
- elementy kabin samolotowych - zoptymalizowane bioniczne ścianki działowe w samolotach pasażerskich, które minimalizują masę przy zachowaniu maksymalnego bezpieczeństwa,
- naprawa i regeneracja części - technologia LDED jest wykorzystywana do naprawy i regeneracji komponentów lotniczych wykonanych ze stopów tytanu, np. TC17 [23].

Podobnie jak w lotnictwie, w tych branżach dąży się do redukcji masy przy jednoczesnym zachowaniu lub zwiększeniu wytrzymałości komponentów. Stopy tytanu są materiałem stosowanym do drukowania części samochodowych o zoptymalizowanej geometrii w celu zmniejszenia ich wagi (rys.1.11).



Rys.1.11. Zastosowanie druku przedmiotów o różnym przeznaczeniu [23]

Komory spalania i dysze do silników rakietowych na paliwo ciekłe są wytwarzane z bimetalicznych struktur (miedź/Inconel 625), co pokazuje potencjał łączenia tytanu z innymi metalami w wymagających zastosowaniach. Chociaż przykład dotyczy miedzi i Inconelu, w źródłach wspomina się o udanych próbach łączenia stopu Ti6Al4V ELI ze stałą nierdzewną SS316, co ma znaczenie dla przemysłu energetycznego [77, 80, 98].

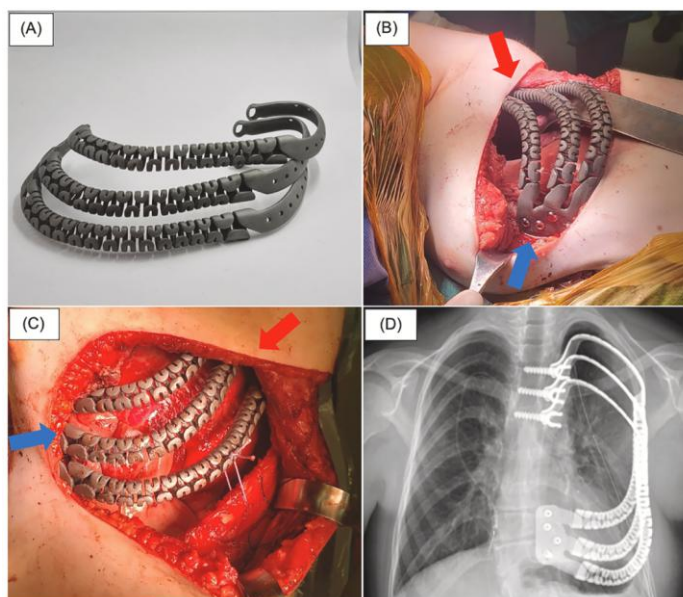


Rys.1.12. Przykłady zastosowania tytanowych implantów [58]

Historia metalowych implantów sięga lat 50-tych XX wieku, kiedy rozpoczęto implantację tytanowych panewek biodrowych, stawów kolanowych i implantów stomatologicznych. Przykładami zastosowania metod addytywnych z wykorzystaniem stopu tytanu Ti6Al4V ELI jest (rys.1.12.):

- szkielet fragmentu lub całości żuchwy [42, 48],
- uzupełnienie ubytków fragmentów czaszki o anatomicznej krzywiznie,
- implanty łączące części złamanych kości długich,
- konstrukcja wspierająca kręgosłup pourazowy,
- panewki stawowe bioder czy kolan,
- pręty śródszpikowe,
- siatki będące konstrukcją pod narastanie tkanek kostnych pełniąc funkcję nośną i powierzchni do namnażania komórek,
- implanty o ażurowej formie będące uzupełnieniem dowolnych fragmentów kości po zabiegach osteotomii. [9, 14, 40, 42, 48,].

Obszary zastosowania Ti6Al4V ELI w implantologii przedstawiono na schematycznym rysunku 1.13. Zespół badawczy stworzył implant kości, fragmentu klatki piersiowej dziecka po usunięciu układu trzech żeber. Implant został w całości wydrukowany metodą SLA. Wyzwaniem medycznym przypadku było stworzenie konstrukcji odwzorowującej anatomię żeber, które łączą się z kręgosłupem i mostkiem tworząc obszar ochronny dla narządów wewnętrznych. Bioniczny kształt geometrii implantu przewidywał perspektywę wzrostu organizmu i naturalne ruchy klatki piersiowej pojawiające się podczas oddychania czy ruchu skrętnego korpusu.

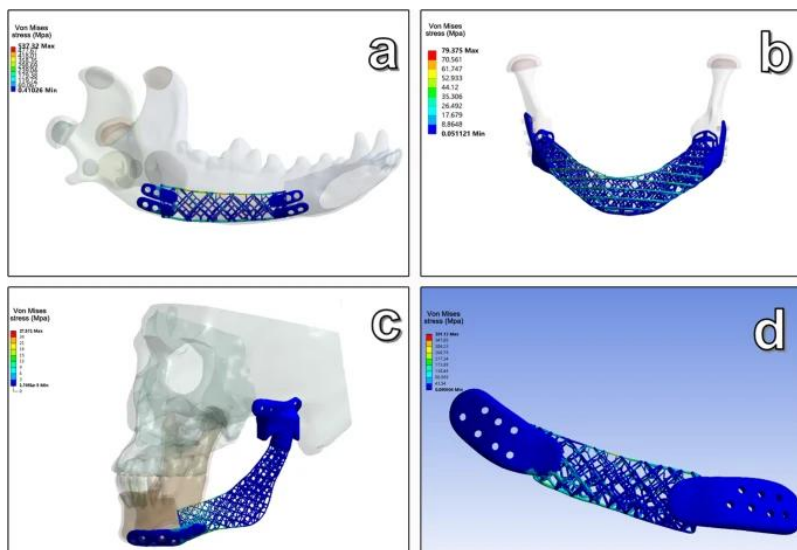


Rys.1.13. Przykład zastosowania druku 3D do wytworzenia implantu fragmentu klatki piersiowej [9].

Autor miał na celu wytworzenie rusztowań z siatki tytanowej za pomocą druku 3D, które mają wystarczające pory i podstawową wytrzymałość biomechaniczną, aby ułatwić osteogenezę w celu osiągnięcia fuzji kości w wadach segmentowych kości żuchwy (rys.1.14). Eksperyment wykazał, że drukowanie 3D rusztowań z siatki tytanowej z wystarczającą przestrzenią może działać jako rusztowanie dla inżynierii tkankowej w celu ułatwienia osteogenezy. Dlatego tkanka kostna z bogatym dopływem krwi jest odpowiednim wyborem do wdrażania strategii inżynierii tkankowej in situ w zastosowaniach klinicznych. Wytrzymałość obciążenia jest najwyższa na wczesnym etapie umieszczenia rusztowania; znaczny spadek rozkładu naprężeń występuje z powodu wrastania tkanki kostnej lub innej tkanki włóknistej do rusztowania. W oparciu o optymalizację mechaniczną, rozmiar porów rusztowania został zaprojektowany jako 3-5 mm, a trabekula została zaprojektowana tak, aby wynosił 0,2-0,5 mm, aby zmniejszyć ilość użytego stopu tytanu. Ta konstrukcja ułatwia wymianę składników odżywczych i komórek funkcjonalnych [50, 94].

Określono rozmiary porów mogą decydować o tym, jak różnicują się komórki macierzyste. Jak opisano w badaniach rozmiary porów $>200\ \mu\text{m}$ są bardziej odpowiednie do tworzenia niezmineralizowanych i w pełni zmineralizowanych tkanek kostnych. Tworzenie kości wymaga minimalnej wielkości porów $100\text{--}150\ \mu\text{m}$, podczas gdy unaczynienie wymaga porów $>300\ \mu\text{m}$. Wielkość porów $50\text{--}1000\ \mu\text{m}$ jest zalecana dla wzrostu komórek i pełnego powrotu do zdrowia. Wielkość porów zalecanych dla rusztowania zależy od rodzaju tkanki kostnej, na jaki zaprojektowane jest rusztowanie. Mniejsze rozmiary porów $<75\ \mu\text{m}$ są odpowiednie do tworzenia tkanek włóknistych, podczas gdy pośrednie $75\text{--}100\ \mu\text{m}$ i większe rozmiary porów $>200\ \mu\text{m}$ znajdują zastosowanie do tworzenia odpowiednio niezmineralizowanych i w pełni zmineralizowanych tkanek kostnych [114]. Tworzenie kości wymaga minimum $100\text{--}150\ \mu\text{m}$, podczas gdy wymóg unaczynienia jest większy niż $300\ \mu\text{m}$. Ujmując w całość,

zakres rozmiarów porów od 50 do 1000 μm jest zalecany dla wzrostu komórek i pełnego powrotu do zdrowia. [53, 111].



Rys.1.14. Przykładowe umiejscowienie drukowanego implantu [50]

1.3. Technologie wytwarzania, warunki procesowe, wyzwania technologiczne

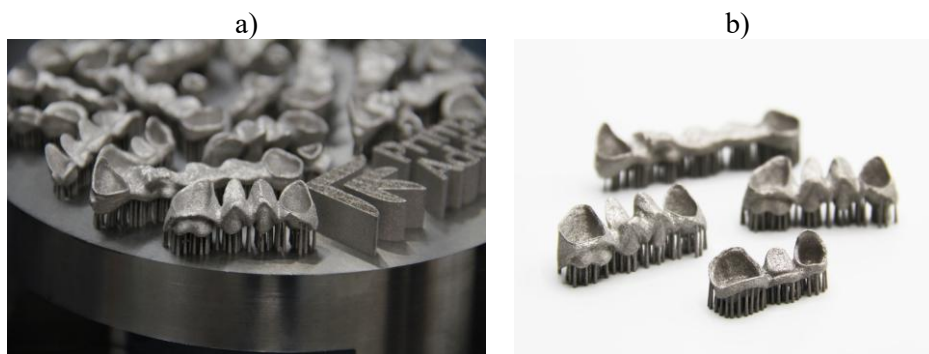
Wytrawianie elementów ze stopu tytanu to proces, który zyskuje na znaczeniu w różnych dziedzinach przemysłu, w tym w medycynie, lotnictwie oraz w produkcji narzędzi. Tytan i jego stopy, takie jak Ti6Al4V ELI, charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi, w tym wysoką wytrzymałością i odpornością na korozję, co czyni je idealnymi materiałami do zastosowań w trudnych warunkach [33, 44]. Jednakże obróbka tytanu, w tym wytrawianie, wiąże się z wieloma wyzwaniami technologicznymi, które należy rozwiązać, aby poprawić efektywność procesów produkcyjnych. Jednym z kluczowych aspektów wytrawiania tytanu jest jego skrawalność. Tytan ma tendencję do szybkiego zużywania narzędzi skrawających, co jest wynikiem jego wysokiej twardości oraz dużego współczynnika tarcia [43, 72]. W badaniach wykazano, że zastosowanie odpowiednich parametrów skrawania oraz technologii wspomagających, takich jak ultradźwięki, może znacząco poprawić jakość powierzchni obrabianych elementów oraz zmniejszyć siły skrawania [51, 121]. Dodatkowo, procesy takie jak szlifowanie i frezowanie tytanu wymagają precyzyjnego doboru narzędzi i warunków obróbczych, aby zminimalizować negatywne skutki, takie jak przegrzewanie materiału [45, 78]. W kontekście zastosowań medycznych, tytan jest szeroko stosowany w implantologii, gdzie jego biokompatybilność i wytrzymałość są kluczowe dla sukcesu implantów [34, 38]. Badania wykazały, że implanty wykonane z porowatego tytanu mają doskonałe wyniki w przypadkach rewizji endoprotez stawu biodrowego, co potwierdza ich stabilność i wytrzymałość [22, 34]. Warto również zauważyć, że tytan jest materiałem, który można poddawać różnym procesom

inżynierskim, takim jak osadzanie powłok, co zwiększa jego odporność na zużycie i korozję [37].

Struktury podporowe są niezbędnym elementem w wielu technologiach przyrostowego wytwarzania metali (AM), takich jak Selekttywne Topienie Laserowe (SLM) czy DMLS. Ich głównym celem jest utrzymanie sztywności i zapobieganie deformacjom, odprowadzanie ciepła, podtrzymywanie struktur wiszących i mocowanie elementów do platformy roboczej. Podpory zapobiegają odkształceniom wytwarzanego obiektu w trakcie procesu produkcyjnego. Jest to kluczowe, ponieważ wysokie gradienty temperatury i szybkie cykle krzepnięcia i stygnięcia generują znaczne naprężenia szczątkowe, które mogą prowadzić do pęknięć, delaminacji warstw lub deformacji [110]. Struktury podporowe pełnią funkcję radiatora, odprowadzając ciepło z kolejnych, nowo przetapianych warstw. W przypadku geometrii, które mają części "zawieszane w powietrzu", podpory są konieczne do fizycznego podtrzymania tych elementów podczas budowy warstwa po warstwie. Podpory stanowią fizyczne połączenie wytwarzanej części z platformą roboczą, zapewniając jej stabilność podczas całego procesu druku. Typowo, struktury podporowe są znacznie cieńsze niż główna cecha drukowanego komponentu. Na przykład, typowa struktura podporowa ma grubość 100–200 μm , podczas gdy najmniejsza cecha komponentu może mieć 2000 μm [P10, 12, 13, 21, 25, 91]. Po zakończeniu procesu druku 3D, struktury podporowe muszą zostać usunięte. Części są najpierw odcinane od platformy roboczej, a następnie usuwane są właściwe struktury podporowe połączone z detalem (rys.1.15.). Główne metody to:

- obróbka mechaniczna, obróbka skrawaniem,
- obróbka elektroerozyjna,
- trawienie chemiczne lub elektrochemiczne [11].

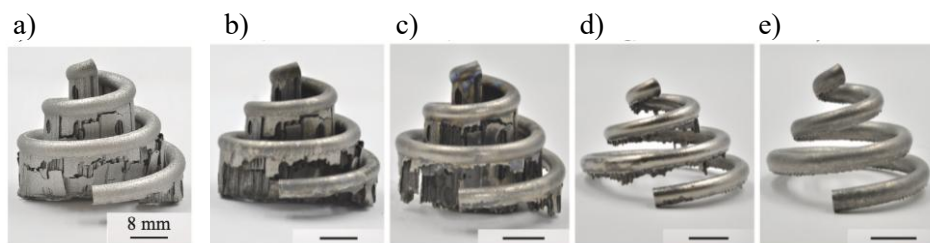
Obróbka mechaniczna to najprostsza i najczęściej stosowana metoda. Obejmuje ona techniki takie jak frezowanie, szlifowanie, polerowanie czy piaskowanie. Części są zwykle odcinane od platformy za pomocą cięcia piłą taśmową lub tarczową. Trawienie chemiczne polega na chemicznym lub elektrochemicznym rozpuszczaniu struktur podporowych w specjalnie dobranych roztworach trawiących w kąpielach chemicznych. Metoda ta jest szczególnie przydatna dla skomplikowanych geometrii i wewnętrznych struktur [5, 65, 66, 100].



Rys.1.15. Implanty i protezy wytwarzane metodą addytywną oparte na platformie roboczej za pomocą suportów, a) widok platformy roboczej po wydruku, b) widok elementów stomatologicznych odciętych z platformy przed usunięciem podpór [W2, W3]

Mimo że obróbka mechaniczna jest powszechnie stosowana, wiąże się z nią wiele istotnych utrudnień, które ograniczają jej zastosowanie i zwiększają koszty. Usuwanie supportów poprzez obróbkę mechaniczną jest procesem czasochłonnym i pracochłonnym. Generuje to znaczne dodatkowe koszty, które czasami mogą przewyższać koszt oryginalnej części. Może to sprawić, że koszt części drukowanej w 3D staje się wyższy niż w przypadku tradycyjnych metod wytwarzania. Największym problemem jest brak dostępu do struktur podporowych w przypadku części o złożonej geometrii. Narzędzia mechaniczne nie są w stanie dotrzeć do wszystkich wewnętrznych powierzchni, kanałów czy skomplikowanych struktur siatkowych. To ograniczenie narzuca konieczność projektowania części w taki sposób, aby wszystkie podpory były dostępne dla obróbki mechanicznej. Ręczne usuwanie podpór może prowadzić do uszkodzenia delikatnych lub cienkościennych elementów gotowego produktu. Agresywne metody mechaniczne, jak np. piaskowanie, mogą wprowadzać naprężenia ściskające i zmieniać chropowatość powierzchni, co wpływa na właściwości zmęczeniowe [21, 44, 54, 65].

Trawienie chemiczne lub elektrochemiczne oferuje znaczące korzyści, które pozwalają przezwyciężyć wiele ograniczeń metod mechanicznych. Trawienie chemiczne umożliwia usuwanie podpór z obszarów niedostępnych dla obróbki mechanicznej, takich jak wewnętrzne kanały czy gęste struktury siatkowe. Wymogiem jest jedynie, aby te struktury były przepuszczalne dla cieczy trawiącej. Eliminując wymóg mechanicznej dostępności do supportów, trawienie chemiczne otwiera nowe możliwości dla projektowania części o bardzo skomplikowanej geometrii (rys.1.16.).



Rys.1.16. Postępy procesu trawienia skomplikowanej geometrii wydruku: a) obiekt zaraz po odcięciu z platformy, b) obiekt po pierwszym zanurzeniu w roztworze trawiącym, c) obiekt po drugim trawieniu, d) obiekt po trzecim trawieniu, e) obiekt po czwartym trawieniu [66]

Proces trawienia może być zautomatyzowany, co znacznie upraszcza i przyspiesza usuwanie supportów w porównaniu do czasochłonnej obróbki ręcznej. Jest to metoda bezkontaktowa, która nie wprowadza naprężeń mechanicznych i nie ryzykuje uszkodzenia delikatnych elementów części [3, 65, 66]. Chociaż metody mechaniczne są powszechne, ich ograniczenia w przypadku skomplikowanych geometrii sprawiają, że trawienie chemiczne staje się kluczową technologią umożliwiającą pełne wykorzystanie potencjału wytwarzania przyrostowego.

1.4. Technologie obróbki poprocesowej, trawienie chemiczne

Nieodłącznym elementem procesu wytwórczego jest obróbka poprocesowa. Pojęcie to zawiera procesy cieplne, którym poddaje się wytworzone elementy w celu zmiany właściwości mechanicznych i odprężeniu materiału. W tym celu stosuje się

piece z zastosowaniem atmosfery ochronnej zapewnianej przez gazy szlachetne lub próżnię [29]. Obróbkę prowadzi się w celu zmiany geometrii i właściwości fizycznych powierzchni. Do takich czynności należy piaskowanie ścierniwem o różnych wielkościach, kształtach i materiale rodzimym. Proces piaskowania w obecności prądu elektrycznego nazywany jest elektro polerowaniem z zastosowaniem ścierniwa np. elektrokorundu. Stosując procesy chemiczne do obróbki powierzchni prowadzi się elektrochemiczne polerowanie anodowe rozpuszczanie metalu katodą. Działając kąpielą o pH kwaśnym na wytworzony przedmiot wpływa się na zmianę geometrii powierzchni. Tradycyjnymi metodami są obróbki mechaniczne skrawaniem. Wyroby o osiowej geometrii mogą zostać poddane toczeniu. Proces ten zmienia geometrię i chropowatość powierzchni. Poszerzenie procesu obróbki cieplnej o zwiększenie ciśnienia barycznego działającego na obrabiany przedmiot stosuje się proces HIP. Łączenie wymienionych procesów w linię technologiczną wytwarzania elementów ze stopów tytanu umożliwia nadanie produktowi określonych cech fizyko-chemicznych i mechanicznych. Proces obróbki termicznej można wykonać z zastosowaniem tradycyjnych pieców hutniczych, pieców z atmosferą ochronną lub w atmosferze pozbawionej wszelakich czynników korzystając z pieca z komorą próżniową. To ostatnie rozwiązanie umożliwia ograniczenie warunków zewnętrznych mających wpływ na materiał, takich jak utlenianie powierzchni czy osadzenia związków z gazami obojętnymi. Komora próżniowa pozytywnie wpływa na degradację powierzchni podczas procesów termicznych i odprężania bryły próbki [104].

Trawienie chemiczne to proces obróbki końcowej - post-processingu, w którym wykorzystuje się reakcje chemiczne zachodzące na granicy faz między podłożem a roztworem chemicznym, co prowadzi do zmian w morfologii i właściwościach powierzchni. Jest to proces polegający na selektywnym rozpuszczaniu nieregularności powierzchni w roztworach kwasowych [5, 63, 64]. Wytrawianie tytanu, a szczególnie stopu Ti6Al4V ELI, jest kluczowym procesem w obróbce tego materiału, który znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym w medycynie i inżynierii. Proces ten ma na celu poprawę właściwości powierzchniowych, takich jak bioaktywność, przyczepność powłok oraz odporność na korozję [109]. Wytrawianie chemiczne, zwłaszcza w kwasie fluorowodorowym (HF), jest powszechnie stosowane do usuwania zanieczyszczeń i poprawy struktury powierzchni [10, 82, N12]. Badania wykazały, że wytrawianie chemiczne Ti6Al4V ELI w HF, a następnie kontrolowana oksydacja w nadtlenku wodoru, prowadzi do znaczącego zwiększenia bioaktywności materiału. Proces ten pozwala na uzyskanie mikroskalowych struktur na powierzchni, co sprzyja lepszemu przyleganiu komórek i poprawia osteointegrację implantów [4, 82]. Dodatkowo, usunięcie resztek cząstek tytanu z powierzchni prowadzi do poprawy właściwości zmęzeniowych materiału, co jest istotne w kontekście zastosowań medycznych, takich jak implanty kostne [82]. W kontekście obróbki mechanicznej, wytrawianie odgrywa również istotną rolę w przygotowaniu próbek do dalszych badań, takich jak testy wytrzymałościowe i mikroskopowe. Na przykład, w badaniach dotyczących spawania liniowego stopów Ti6Al4V ELI, wytrawianie było stosowane do przygotowania próbek do analizy metalograficznej, co pozwoliło na dokładne zbadanie struktury i właściwości mechanicznych [67, 105]. Proces ten jest kluczowy dla oceny jakości połączeń spawanych i ich zachowania w warunkach obciążenia. Warto również zauważyć, że różne metody wytrawiania, takie jak wytrawianie w kwasie fluorowodorowym, mogą być modyfikowane w celu uzyskania pożądaných

właściwości powierzchniowych. Na przykład, zastosowanie kwasu w połączeniu z innymi substancjami chemicznymi może zwiększyć przyczepność powłok, co jest istotne w kontekście zastosowań w inżynierii biomateriałów [4, 10]. Wytrawianie tytanu, a szczególnie stopu Ti6Al4V ELI, jest procesem wieloaspektowym, który ma kluczowe znaczenie dla poprawy właściwości mechanicznych i bioaktywnych materiałów. Dzięki zastosowaniu odpowiednich technik chemicznych można uzyskać znaczące korzyści w zakresie osteointegracji i trwałości implantów, co czyni ten proces niezbędnym w nowoczesnej inżynierii biomateriałowej [71, 75].

Trawienie chemiczne pozwala zmniejszyć rozbieżności między zaprojektowanymi a wytworzonymi obiektami, umożliwiając tworzenie drobniejszych struktur o regularnych podporach i wysokiej rozdzielczości. Polerowanie w roztworze nr II (2.2%HF/20%HNO₃) doprowadziło do tego, że wymiary cech wewnętrznych rusztowań polerowanych chemicznie były bliższe oryginalnym wymiarom modelu CAD, zwłaszcza w przypadku mniejszych rusztowań [7, 52, 91, N6].

Przegląd dostępnej literatury pozwolił na wskazanie najczęściej stosowanych kwasów do obróbki powierzchniowej stopów tytanu jakimi są kwas fluorowodorowy i kwas azotowy (V). Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Właściwości fizyko-chemiczne składowych roztworów trawiących [K1, K2, N11, N12]

Parametr	Kwas fluorowodorowy	Kwas azotowy (V)
Wzór chemiczny	HF	HNO ₃
Stężenie	40%	60%
Masa cząsteczkowa	20,01 g/mol	63,01 g/mol
Stan skupienia	ciecz	ciecz
Barwa	bezbardwy, żółtawy	bezbardwy
Zapach	ostry, duszący	ostry, duszący
pH	<1	<1
Gęstość względna	~1,128 g/cm ³	1,13-1,39 g/cm ³
Czystość	cz. d. a.	cz. d. a.

Autorzy badań stosowali wskazane kwasy w roztworach wodnych w różnych proporcjach obu kwasów względem siebie. Zawartość kwasów nie przekraczała 30% zawartości roztworu trawiącego. Proporcje mieszanek trawiących przedstawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Tabela zbiorcza proporcji kwasów trawiących w stosowanych roztworach.

Numer artykułu	HF	HNO ₃	Czas trawienia
	%	%	min
6	1	10	60
	1	5	
	1	2,5	
30	1	2	10
49	1	20	15
56	2	20	25
70	2	20	3-9
	1,3	9	
	4	16	
91	2	20	3, 6, 9, 12, 18

	2,2	20	
	1,3	9	
P10	1,3	9	>6

Pojawiająca się proporcja kwasów w wodnym roztworze w proporcji 1,3%HF/9%HNO₃ została wskazana przez autorów porównujących proporcje roztworów jako proces o wysokim dopasowaniu wpływu kwasów na stop tytanu. Wskazana proporcja pozawala na zachowanie równowagi reakcji obróbki chemicznej. Utleniające działanie kwasu azotowego jest normalizowane przez trawiący wpływ kwasu fluorowodorowego na tytan. Argument ten był kluczowy do wyboru wskazanej proporcji jako roztworu do badań w pracy doktorskiej. Dla możliwości obserwacji zachodzących reakcji do badań wybrano dodatkowo 2 roztwory wodne, wśród których jeden przeważającą proporcję kwasów miał w stronę HF a drugi HNO₃, bazując na doniesieniach literaturowych. Do badań własnych przyjęto proporcję 2%HF/20%HNO₃ oraz 1%HF/5%HNO₃ [6, 56, 70, 91, P10].

1.5. Trawienie a biointegracja

Wytrawianie drukowanego 3D stopu Ti6Al4V ELI jest kluczowym procesem w obróbce biomateriałów, który ma na celu poprawę właściwości powierzchniowych implantów oraz ich integracji z tkanką kostną. Proces ten jest szczególnie istotny w kontekście zastosowań medycznych, takich jak implanty ortopedyczne i stomatologiczne, gdzie bioaktywność i biokompatybilność są kluczowe dla sukcesu klinicznego [19, 47]. Badania wykazały, że 3D-printed Ti6Al4V ELI charakteryzuje się specyficznymi właściwościami powierzchniowymi, które mogą być modyfikowane poprzez wytrawianie chemiczne. Trawienie kwasem skutecznie usuwa przylegające cząstki proszku z powierzchni implantów, szczególnie te mniejsze (np. średnio 22,5 µm), pozostawiając drobne wgłębienia. Wytrawianie w kwasie, takim jak kwas fluorowodorowy (HF), może prowadzić do usunięcia zanieczyszczeń oraz poprawy struktury mikroskalowej powierzchni, co sprzyja lepszemu przyleganiu komórek i ich proliferacji. W jednym z badań stwierdzono, że różne metody druku 3D oraz wielkości cząstek proszku wpływają na właściwości powierzchniowe, co z kolei ma znaczący wpływ na adsorpcję białek oraz przyczepność komórek. Dodatkowo usunięcie cząstek proszku z powierzchni implantu przez trawienie może zmniejszać początkową ekspresję cytokin prozapalnych, takich jak TNF-α i IL-6, co jest korzystne dla długoterminowej integracji [32, 69].

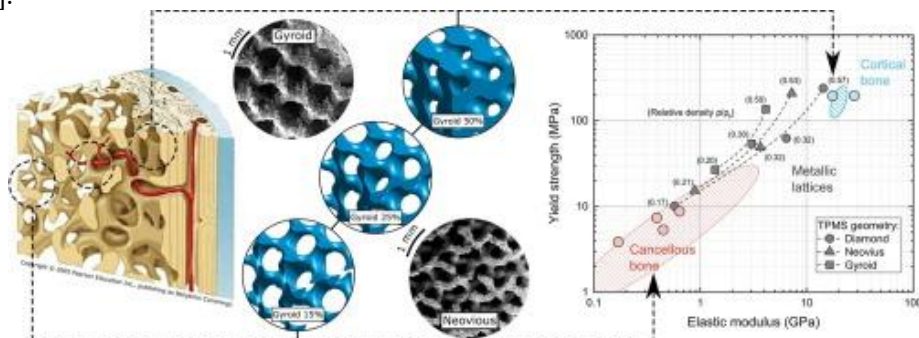
Implanty tytanowe drukowane 3D, w tym te z wytrawioną powierzchnią, charakteryzują się znacznie większą powierzchnią całkowitą (ponad dwukrotnie większą) w porównaniu do implantów konwencjonalnych. Dodatkowo, wytrawianie może poprawić osteointegrację implantów. W badaniach porównawczych wykazano, że drukowane implanty tytanowe, które zostały poddane wytrawianiu, wykazują lepsze właściwości osteointegracyjne w porównaniu do implantów konwencjonalnych [46]. Umożliwia to nie tylko lepsze przyleganie komórek kostnych, ale także przyspiesza proces gojenia i regeneracji tkanki kostnej, co jest kluczowe w kontekście zastosowań ortopedycznych [62].

Warto również zauważyć, że wytrawianie chemiczne może być stosowane w połączeniu z innymi technikami, takimi jak modyfikacja powierzchni za pomocą

bioaktywnych peptydów, co dodatkowo zwiększa potencjał osteointegracyjny implantów. Takie podejście może prowadzić do uzyskania implantów, które nie tylko spełniają wymagania mechaniczne, ale również wspierają procesy biologiczne, co jest kluczowe w kontekście długoterminowej stabilności implantów w organizmie. Dzięki modyfikacji powierzchni można uzyskać implanty o lepszej bioaktywności i biokompatybilności, co przekłada się na ich skuteczność w zastosowaniach medycznych [79, 92].

Implanty tytanowe drukowane w 3D z trawioną powierzchnią wykazały najwyższe wartości kontaktu kości z implantem mierzone techniką mikro-CT po 6 tygodniach, przewyższając implanty kontrolne. Analiza mikro-CT wykazała również lepsze wskaźniki objętości kości do całkowitej objętości dla implantów wytworzonych metodami addytywnymi z trawioną powierzchnią. Zwiększona całkowita powierzchnia implantu drukowanego, wynikająca z jego złożonej struktury trabekularnej, prowadzi do większej absolutnej objętości kości pokrywającej implant, nawet jeśli procent w histomorfometrii (mierzony na płaskiej powierzchni) jest niższy [46].

Zdolność do narastania komórek ściśle zależy od topografii powierzchni implantu. Zgodnie z dostarczonymi źródłami, konkretne wielkości porów i chropowatości ma wpływ na narastanie komórek na rusztowaniach Ti6Al4V ELI. Badania wykazały, że rusztowania z rozmiarem porów 300 μm i kwadratowym kształtem porów sprzyjają zarówno najwyższej wytrzymałości mechanicznej, jak i największemu wzrostowi komórek. Właśnie taki rozmiar porów został wybrany do projektowania rusztowań w omawianym badaniu, aby poprawić właściwości mechaniczne i wzrost komórek. Średni rozmiar porów rusztowań wydrukowanych w badaniu wynosił 279,3 μm . Ta wielkość jest zbliżona do optymalnego rozmiaru i jest zgodna z założeniem, że rusztowanie o kontrolowanym rozmiarze porów jest obiecujące dla zmniejszenia efektu ekranowania naprężeń i poprawy tworzenia oraz integracji kości. Rusztowania z porami w tym zakresie (około 300 μm), szczególnie te poddane modyfikacjom powierzchniowym, wykazały wysoką żywotność komórek, a także skuteczne przyleganie i wzrost osteoblastów. Po 29 dniach hodowli osteoblastów na porowatych rusztowaniach wszystkie badane grupy wykazały całkowite pokrycie komórkami, co świadczy o udanej adhezji i proliferacji komórek. Wielkość porów może wpływać na dystrybucję komórek w rusztowaniach prawdopodobnie przez utrudnione dyfuzję składników odżywczych, takich jak tlen, w mniejszych porach., co schematycznie przedstawiono na rysunku (rys.1.17.) [91, 92, 103].



Rys.1.17. Schemat wielkości porów konstrukcji a budowy struktur kostnych w organizmie człowieka [1]

Badania in-vivo na królikach wykazały, że tytan poddany obróbce roztworem HF/HNO₃ promuje tworzenie i osteointegrację kości. Sugeruje się, że fluor z HF indukuje różnicowanie komórek osteoprogenitorowych w osteoblasty, co prowadzi do tworzenia nowej kości [93, 112]. Trawienie chemiczne zmienia chropowatość powierzchni. Po trawieniu widoczne są długie warstwy Ti-α, a powierzchnia staje się bardziej rozwinięta niż przed trawieniem. Ta zmiana może wpływać na zwilżalność powierzchni, co z kolei wpływa na odpowiedź komórkową [91]. Trawienie chemiczne konstrukcji tytanowych w roztworach HF/HNO₃ poprawiło kolonizację komórek osteoblastopodobnych. Obszar powierzchni skolonizowany przez komórki MG63 migrujące ze sferoid wielokomórkowych był dwukrotnie większy na polerowanych rusztowaniach w porównaniu do tych niepolerowanych. Może to być wynik zmiany chropowatości i ewentualnie zwilżalności powierzchni. Nietrawione elementy były w stanie zatrzymać więcej komórek podczas procedury wysiewania, trawione wykazały bardziej jednorodny rozkład komórek [91].

Chropowata i porowata powierzchnia implantu zapewnia silniejsze przyleganie implantu do tkanki kostnej, sprzyjając połączeniu biomechanicznemu. Chropowate powierzchnie implantów zapewniają zarówno kotwiczenie kości in vivo, jak i stabilność biomechaniczną [93]. Rusztowania wydrukowane metodą L-PBF miały średnią chropowatość Ra wynoszącą 3,35 μm, co korzystnie wpływa na wzrost komórek [57, 116].

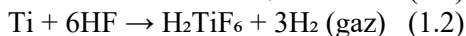
1.6. Proces trawienia i reakcje chemiczne

1.6.1. Główne reakcje w roztworze Krolla

Roztwór Krolla (HF + HNO₃), będący roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego (HF) i kwasu azotowego V (HNO₃), jest silnie reaktywnym środkiem trawiącym stosowanym do obróbki metali, zwłaszcza tytanu i jego stopów. W roztworze tym zachodzą reakcje utleniania w wyniku rozpuszczania powierzchni metalu, które prowadzą do powstania kompleksów. Główne reakcje chemiczne obejmują utlenianie metalu przez HNO₃ oraz tworzenie lotnych lub rozpuszczalnych kompleksów fluorkowych z HF.

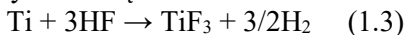
a) Rola kwasu fluorowodorowego

Reakcja pomiędzy kwasem HF, a tytanem (Ti) prowadzi do powstania rozpuszczalnych kompleksów fluorkowych, które umożliwiają rozpuszczenie metalu. W pierwszej kolejności z powierzchni usuwana jest warstwa tlenków (1.1), a następnie czysta postać tytanu (1.2):



Powstały kwas heksafluorotytanowy (H₂TiF₆) to kompleks fluorkowy dobrze rozpuszczalny w wodzie [41]. W trakcie reakcji wydziela się wodór cząsteczkowy (H₂) w postaci gazu, co może prowadzić do mikrokawitacji w porach powierzchni metalu. Zdolność HF do rozpuszczania TiO₂ umożliwia usunięcie warstewki tlenków. Pozwala to na odsłonięcie aktywnej, metalicznej powierzchni tytanu, co jest kluczowe w dalszych etapach obróbki [26]. Po odsłonięciu metalicznego tytanu, kwas HF

rozpoczyna jego trawienie. Ti w reakcji z samym HF ulega rozтворzeniu do fluorki z niższą wartościovoscia i wydziela się wodór:



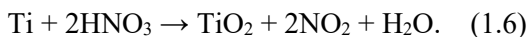
Reakcja ta prowadzi do powstania fluorku tytanu (III) TiF_3 , który rozpuszcza się w roztworze oraz pęcherzyków wodoru [26, W1]. Wydzielanie wodoru jest reakcją niepożądaną, gdyż może powodować degradację metalu tzw. kruchość wodorową. Z tego powodu do roztworu trawiącego dodaje się utleniacz w postaci kwasu azotowego [64].

b) Rola kwasu azotowego V

Kwas azotowy pełni w roztworze Krolla funkcję utleniacza, regulując przebieg procesu trawienia i ograniczając nadmierne rozpuszczanie metalu. W środowisku mieszanym HF-HNO_3 tytan utlenia się do stopnia +4 i trafia do roztworu jako kompleks fluorkowy [5, 74]. Równanie sumaryczne trawienia tytanu w roztworze Krolla przebiega w następujący sposób:



Tytan utlenia się do postaci Ti^{4+} i tworzy kompleks fluorkowy $(\text{TiF}_6)^{2-}$. Kwas azotowy redukuje się do ditlenku azotu NO_2 , przyjmując postać brunatnego gazu. Zachodząca reakcja jest egzotermiczna, przez co obserwuje się wzrost temperatury roztworu trawiącego [W1, 75]. Przykładowe reakcje utleniania tytanu z udziałem wodnego roztworu HNO_3 są następujące:



Obecność HNO_3 umożliwia kontrolowane utlenianie powierzchni metalu, co stabilizuje cały proces trawienia. Dzięki temu uzyskiwana jest lepsza jednorodność obróbki chemicznej oraz minimalizowane są niepożądane efekty, tj. lokalne nadtrawienia czy kruchość wodorowa [5].

1.6.2. Reakcje z głównymi składnikami stopu Ti6Al4V ELI

a) Glin (Al)

Aluminium obecne w stopie Ti6Al4V ELI reaguje z kwasem fluorowodorowym (HF), tworząc rozpuszczalny kompleks fluorkowy. Reakcję można zapisać następująco:



Fluoroglinian wodoru ($\text{H}_3[\text{AlF}_6]$) jest jonowym kompleksem, który dobrze rozpuszcza się w środowisku wodnym, co sprzyja jego szybkiemu usunięciu z powierzchni materiału. Reakcja ta zachodzi stosunkowo szybko i jest egzotermiczna. Jednym z produktów ubocznych jest wodór cząsteczkowy (H_2), który może gromadzić się w mikroporach powierzchni i prowadzić do mikrokawitacji lub lokalnych uszkodzeń strukturalnych, jeśli nie zostanie odpowiednio kontrolowany. Zawarty w stopie glin zajmuje około 6% objętości i również może tworzyć na powierzchni tlenek glinu Al_2O_3 . HF reaguje z tlenkiem glinu podobnie jak z tlenkiem tytanu, co można opisać wzorem:



Tworzący się fluorek glinu AlF_3 jest białym, trudno rozpuszczalnym ciałem stałym, które może osadzać się na powierzchni elementu. Po usunięciu tlenku glinu metaliczny glin ulega rozтворzeniu w roztworze Krolla. W środowisku utleniającym

HNO₃ glin przechodzi w stan +3, tworząc nierozpuszczalny fluorek glinu lub kompleks (AlF₆)³⁻. Zachodzącą reakcję można zapisać wzorem:



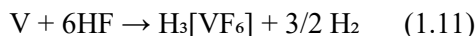
Glin utleniony do Al³⁺ łączy się z fluorkami w trwałe AlF₃ tworząc biały osad. Kwas azotowy redukuje brunatny gaz NO₂ analogicznie jak w przypadku reakcji z tytanem. W reakcji powstaje równocześnie bezbarwny tlenek azotu (II) NO, który utlenia się do NO₂ w kontakcie z powietrzem.



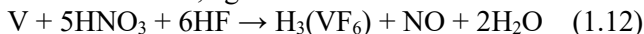
Fluorek glinu może tworzyć warstwę na powierzchni elementu, ograniczającą dalsze trawienie glinu. Efekt bywa wykorzystywany jako inhibitor w silnie utleniających mieszaninach [73].

b) Wanad (V)

Wanad reaguje z HF w sposób analogiczny do aluminium i tytanu, prowadząc do powstania rozpuszczalnych fluorków wanadu:



W wyniku tej reakcji tworzy się kompleks fluorkowy wanadu (H₃[VF₆]), który ulega rozpuszczeniu w roztworze trawiącym. Obecność HNO₃ dodatkowo wspomaga reakcję poprzez utlenianie wanadu, zgodnie z równaniem:



Proces ten pozwala na skuteczne usunięcie wanadu z powierzchni stopu, co wpływa na jednorodność i jakość wytrawionej warstwy. Brak obecności HF w reakcji spowodowałby utlenienie wanadu do +5, co prowadzi do powstania trudno rozpuszczalnego żółtopomarańczowego V₂O₅, powodując pasywację powierzchni. Wśród produktów ubocznych należy wymienić tlenki azotu (NO, NO₂), które powstają w wyniku reakcji redoks. Ich obecność wymaga stosowania systemów wentylacyjnych lub neutralizacji gazów w procesie [31, 39]. Kompleksy fluorkowe H₃[AlF₆] i H₃[VF₆] są dobrze rozpuszczalne w środowisku wodno-kwasowym, a ich powstawanie przyczynia się do szybkiego usuwania składników stopowych z powierzchni. Reakcje te wykazują charakter reakcji powierzchniowo kontrolowanych, gdzie głównym czynnikiem determinującym szybkość jest dostępność aktywnej powierzchni metalu oraz stężenie HF. Dodatek HNO₃ przyspiesza proces przez zwiększenie potencjału oksydacyjnego roztworu, a tym samym ułatwia inicjację reakcji [16]. Efektem reakcji chemicznych jest rozdzielenie składników stopu w postaci fluorkowych kompleksów w roztworze trawiącym oraz wydzielenie gazowego wodoru i tlenków azotu. Głównymi produktami w roztworze są: kwas heksafluorotytanowy H₂TiF₆, kompleksy fluoroaluminianowe w obecności nadmiaru HF oraz fluorowany kompleks wanadu. Zachodzące reakcje są egzotermiczne, co obserwuje się w zamkniętych naczyniach laboratoryjnych. Powstające tlenki azotu wymagają aktywnego wyciągu i filtracji powietrza, ze względu na swoją toksyczność [27].

Zastosowanie roztworu Krolla (HF + HNO₃) do selektywnego trawienia powierzchniowego stopu Ti6Al4V ELI umożliwia:

- skuteczne usunięcie warstw tlenkowych i składników stopowych (Al, V),
- uzyskanie jednorodnej, reaktywnej powierzchni metalicznej,
- poprawę adhezji powłok ochronnych lub bioaktywnych,
- kontrolowane mikroskalowanie topografii powierzchni, co jest kluczowe w zastosowaniach implantologicznych i lotniczych.

Dzięki tym właściwościom metoda znajduje szerokie zastosowanie w obróbce elementów konstrukcyjnych, szczególnie w przemyśle lotniczym, kosmicznym, medycznym (implanty tytanowe), a także w technologiach druku 3D, gdzie wymagane jest czyszczenie powierzchni po procesie spiekania proszków [49, 15, 61].

1.7. Wpływ procesu trawienia na właściwości mechaniczne stopu, geneza badań

Celem rozpoczęcia badań były poszukiwania usprawnień technologicznych linii produkcyjnej indywidualnych implantów stomatologicznych. Proces wytwarzania indywidualnych implantów opiera się o ciąg powiązanych ze sobą procesów. W przypadku implantów stomatologicznych proces wytwórczy rozpoczynał się od obróbki obrazu tomografii komputerowej czaszki, na której następnie projektowana była geometria implantu. Dopasowany projekt do warunków kostnych pacjenta w następnym kroku był przetwarzany na trójwymiarowe pliki *.stl będące wejściową do procesu drukowania za pomocą drukarki EOSm100. Drukarka EOSm100 drukuje technologią DMLS, gdzie drukowany obiekt posadowiony zostaje na tytanowej platformie na drukowanych podporach, będących nieodzownym elementem skomplikowanej geometrii wydruków/ projektów/ implantów indywidualnych. Gotowy wydruk następnie zostaje umieszczony w piecu próżniowy, gdzie poprzez zadaną temperaturę stop metalu zostaje odprężony. Sterując temperaturą tego procesu można nadać wydrukowi konkretne cechy powierzchni, takie jak twardość, porowatość, chropowatość [97]. Kolejną czynnością jest oderwanie wydruku od platformy. Przed kolejnymi procesami wydruk zostaje umieszczony na platformie frezarki CNC, której zadaniem jest wykonanie strategicznych elementów montażowych ceramicznych prac stomatologicznych. Następnie następuje umieszczenie wydruków w urządzeniach w celu przeprowadzenia polerowania – elektropolerowania z wykorzystaniem elektrokorundu i szkiełkowania w złożu szklanych kuleczek. Te dwa procesy polerowania pozwalają na usunięcie z powierzchni drukowanych elementów nadatki materiału, w postaci nie w pełni stopionego proszku tytanowego. Po tym procesie powierzchnia wydruków jest pozornie oczyszczona i wygładzona. Mając do dyspozycji fizyczny model kości pacjenta, w obszarze projektowanego implantu indywidualnego, technik przechodzi do ostatniego etapu, którym jest ręczna obróbka powierzchniowa. Czasochłonność wytworzenia jednego implantu indywidualnego w przedstawionej technologii wynosi około 17 osobo/godzin [2, 17, 115]. Charakterystykę czasową poszczególnych procesów przedstawiono w tabeli 1.5.

Tabela 1.5. Zestawienie procesów i ich czasochłonności w technologii wytwarzania indywidualnych implantów stomatologicznych

Proces	Czas [h]
Projekt i druk metodą addytywną DMLS	30
Obróbka termiczna	20
Frezowanie	2
Elektropolerowanie i szkiełkowanie	2
Obróbka manualna	15

Prowadząc optymalizację poszczególnych procesów wytwarzania, podjęto próbę skrócenia czasu dwóch ostatnich czynności. Wykonany przegląd literatury wskazał na zasadność zastosowania procesu trawienia chemicznego wydruków. Trawienie chemiczne miało na celu usunięcie naddatków nieprzetopionego proszku tytanowego i polerowanie powierzchni do zmniejszenia geometrii jednakowej z projektem. Propozycję zmian zamieszczono w tabeli 1.6.

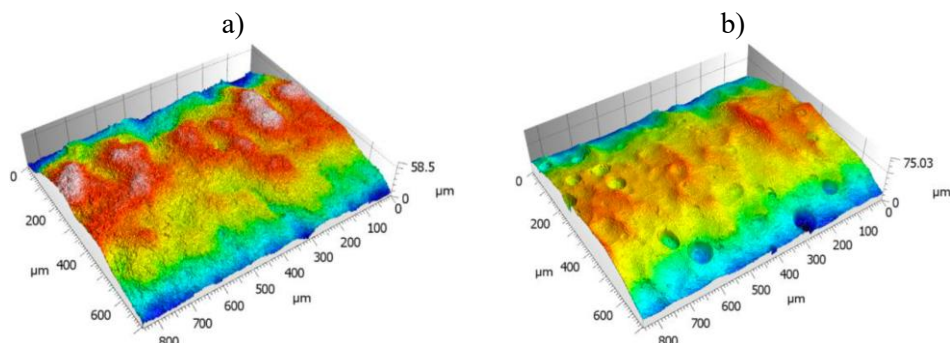
Proces trawienia będący metodą chemicznej lub elektrochemicznej modyfikacji powierzchni ma złożony i wielowymiarowy wpływ na właściwości mechaniczne tytanu i jego stopów. Szczególny wpływ ma na elementy wytwarzane metodami addytywnymi [81, 117]. Celem trawienia jest eliminacja niestopionego proszku, redukcja chropowatości powierzchni oraz optymalizacja mikrostruktury, co przekłada się na końcową wydajność materiału [102].

Tabela 1.6. Zestawienie procesów i proponowany obszar optymalizacji technologii wytwarzania indywidualnych implantów stomatologicznych

Proces	Proces po optymalizacji
Projekt i druk metodą addytywną DMLS	Projekt i druk metodą addytywną DMLS
Obróbka termiczna	Obróbka termiczna
Frezowanie	Frezowanie
Elektropolerowanie i szkiełkowanie	Trawienie chemiczne
Obróbka manualna	

Trawienie chemiczne stopu Ti6Al4V ELI polega na zanurzeniu próbek w roztworze kwasu fluorowodorowego (HF) i azotowego (HNO₃) w stosunku masowym. Proces ten może być wspomagany ultradźwiękami. Trawienie znacząco modyfikuje topografię powierzchni, co ma bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne, szczególnie na odporność zmęczeniową. Głównym efektem trawienia jest wygładzenie powierzchni elementów, jednakże w porównaniu do obróbki mechanicznej, chemiczne wygładzanie może pozostawić defekty wynikające z wewnętrznej porowatości, co sprawia, że powierzchnia może być mniej równa niż po obróbce mechanicznej. Mimo to, proces ten skutecznie usuwa cząstki proszku przylegające do powierzchni, a w połączeniu z ultradźwiękami może również usunąć proszek uwięziony wewnątrz struktury [101]. Analiza parametrów chropowatości powierzchni potwierdza efekt wygładzenia. W wyniku trawienia następuje redukcja chropowatości. Procesy takie jak samo kończące się trawienie (STEP) mogą obniżyć średnią minimalną głębokość dolin (R_v) o 55% (z $84 \pm 11 \mu\text{m}$ do $38 \pm 19 \mu\text{m}$) dla stopu Ti6Al4V ELI. Inne parametry, jak średnia chropowatość powierzchni (R_a), maksymalna wysokość szczytów (R_p) i średnia maksymalna wysokość (R_z), również ulegają redukcji odpowiednio o 35%, 43% i 49%. Po czterech cyklach trawienia średnia chropowatość powierzchni może zostać zredukowana nawet o 90%. Trawienie eliminuje także nieregularności przypominające karby oraz efekt "ballingu" [66]. Dla próbek poddanych trawieniu chemicznemu, średnia arytmetyczna chropowatości powierzchni (R_a) wynosiła $1,42 \mu\text{m}$, a pierwiastek kwadratowy ze średniej kwadratów odchyień profilu (R_q) wynosił $1,89 \mu\text{m}$. Wartości te są znacząco niższe w porównaniu do próbek nieobrobionych ($R_a = 2,15 \mu\text{m}$, $R_q = 2,51 \mu\text{m}$), co świadczy o poprawie gładkości powierzchni. Niemniej jednak, powierzchnia po obróbce chemicznej jest

nadal bardziej chropowata niż po obróbce mechanicznej ($R_a = 0,61 \mu\text{m}$, $R_q = 0,72 \mu\text{m}$) (rys.1.18.) [120].



Rys.1.18. Obrazy mikroskopowe powierzchni próbek: a) nie obrabianej, b) trawionej chemicznie [120]

Jednym z najbardziej pożądaných efektów trawienia jest znacząca poprawa odporności zmęczeniowej. Proces STEP zwiększył średnią żywotność zmęczeniową próbek Ti6Al4V ELI o 340% (z około 7000 do 30 000 cykli). Ta poprawa jest przypisywana przede wszystkim redukcji koncentracji naprężeń związanych z chropowatością powierzchni oraz eliminacji wielu potencjalnych miejsc inicjacji pęknięć, co prowadzi do pojedynczych ognisk pęknięcia. Gładzenie nieregularności powierzchni po trawieniu prowadzi do zwiększenia właściwości mechanicznych [28, 66, 74]. Kluczowym aspektem trawienia chemicznego jest jego pozytywny wpływ na wytrzymałość zmęczeniową stopu Ti6Al4V ELI. Badania wykazały, że elementy poddane tej obróbce mogą wykazywać żywotność zmęczeniową nawet dwukrotnie wyższą w porównaniu do elementów w stanie surowym, bez żadnej obróbki końcowej. Poprawa ta jest również widoczna w parametrach krzywych Wöhlera (S-N). Współczynniki regresji Basquina dla próbek trawionych chemicznie wynoszą $A = 18,82$ i $m = -5,39$, podczas gdy dla próbek surowych są to $A = 13,69$ i $m = -3,53$. Zmiana tych współczynników wskazuje na korzystniejszą charakterystykę zmęczeniową po obróbce chemicznej. Co istotne, stwierdzono, że procesy te nie degradują innych właściwości mechanicznych materiału [120].

Stosowanie procesów obróbki powierzchniowej elementów wpływa na właściwości fizyko-mechaniczne materiału bazowego. Przykładowe właściwości takie jak chropowatość, twardość czy statyczna wytrzymałość mechaniczna została przedstawiona w tabeli 1.7.

Tabela 1.7. Przykładowe właściwości fizyko-mechaniczne elementów ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI na podstawie dostępnej literatury

Numer artykuł	Metoda wytwarzania	Parametr chropowatości R_a przed/po trawieniu	Twardość	Wytrzymałość na rozciąganie	Uwagi
		μm	HV	MPa	
3	DMLS	7,1-13,4			
6	SLM/ LPBF	przed $10,92 \pm 1,4$			

		po $3,78 \pm 0,46$			
20			305-375	1050	
25	DMLS		400-430		bez obróbki termicznej
			350-390		po obróbce termicznej
30	SLM	przed $12,2 \pm 0,5$		$1006,7 \pm 6,3$	próbki drukowane w pionie
		po $6,6 \pm 0,3$		$961,3 \pm 50,2$	próbki drukowane w poziomie
35	Metoda hutnicza	$0,03 - 0,175$	322		
36	DMLS		765-820	1127	bez obróbki termicznej
41	DMLS	3,3; 13,1-13,4		1176	po obróbce termicznej
59	DMLS	7,7 – 24,1			
65	SLM	9-14		1035 – 1305	
72	Metoda hutnicza	= głębokości skrawania			
93	EBM		302-352	958 – 987	po obróbce termicznej
	SLM		361-414	1112 - 1541	po obróbce termicznej
100	SLM	14,44 – 43,3		1324	próbki drukowane w pionie
				1161	próbki drukowane pod kątem 45
				1313	próbki drukowane w poziomie

Zastosowania i znaczenie: Trawienie chemiczne jest szczególnie korzystne dla elementów o złożonych geometriach, gdzie obróbka mechaniczna jest trudna lub niemożliwa do zastosowania. Pozwala to na zwiększenie korzyści mechanicznych w praktycznych zastosowaniach. Ostatecznie, proces ten przyczynia się do rozwoju technologii wytwarzania addytywnego, dostarczając nowych wytycznych w projektowaniu i uwzględnianiu granic zmęczenia elementów drukowanych. Pomimo potencjalnych wad i rozrzutu porowatości między próbkami, jakość powierzchni pozostaje dominującym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość zmęczeniową materiałów wytwarzanych metodami addytywnymi [120].

1.8. Wnioski płynące z analizy literatury

Tytan oraz jego stopy na przestrzeni lat został poddany procesom badawczym, które spowodowały dynamiczny rozwój obszarów jego zastosowań. W medycynie odegrał kluczową rolę jako materiał bioobojętny, który można stosować jako materiał uzupełniający uszkodzone konstrukcje szkieletowe. Dzięki dużej wytrzymałości przy małej wielkości przekroju elementów konstrukcyjnych, możliwe jest jego

zastosowanie w zoptymalizowanych objętościach. Metody pozyskiwania i oczyszczania zostały dopracowane do poziomu umożliwiającego uzyskiwanie precyzyjnego składu i czystości materiału, zapewniając bezpieczeństwo użytkowników implantów. Procesy przetwórcze stopu tytanu opracowane na przestrzeni lat umożliwiły wytwarzanie sproszkowanej postaci stopów o określonych cechach geometrycznych i fizycznych. Taka postać metalu znalazła zastosowanie w procesach addytywnych. Połączenie druku 3D z zastosowaniem wiązki lasera stworzyły warunki dogodne do przetapiania materiałów o wysokiej granicy temperatury topienia. Pierwsze zastrzeżenia patentowe pochodzące z lat 80-tych ubiegłego wieku przewidywały technologię opierającą się o komputerowe projektowanie CAD obiektów drukowanych w złożach proszków metalowych, w tym stopach tytanu. Powstanie tej technologii dało możliwość wytwarzania obiektów o geometrii niemożliwych do wytworzenia metodami skrawania czy formowania. Technologie przyrostowe znalazły zastosowanie w tworzeniu skomplikowanych geometrii anatomicznych. W połączeniu z bioobojętymi właściwościami stopów tytanu powstała nowa gałąź przemysłu zaspokajając potrzeby rynku na wyroby medyczne. Prowadzone dalsze badania spowodowały wyszczuplenie konstrukcji, wykorzystując maksymalnie możliwości obciążeniowe tytanowych elementów, powodując obniżenie kosztów produkcji i obciążenia organizmu ciałem obcym. Opanowując wskazane optymalizacje rozpoczęto obserwacje właściwości materiału i komórek macierzystych, prowadząc prace w kierunku stworzenia optymalnych warunków do biointegracji. Opracowano warunki dogodne do przyjmowania wyrobów medycznych przez organizmy żywe. Dynamiczny rozwój przemysłu z czasem kładący nacisk na ekonomizację procesów, ruszył w kierunku optymalizacji samego procesu wytwarzania i etapów poprocesowych tak termiczne wygrzewanie czy opracowywanie powierzchni. Poza tradycyjnym toceniem czy piaskowaniem w przemyśle zastosowano trawienie chemiczne. Warunki trawienia dostosowane do opracowywanego materiału umożliwiły ograniczenie strat materiału w wyniku procesów obróbczych powierzchni.

Skomplikowana geometria tytanowych elementów stawia wyzwanie technologiczne będące poszukiwaniem sposobu na obróbkę powierzchni. Jednym ze znanych sposobów jest trawienie chemiczne. Dzięki płynnej postaci roztworów trawiących możliwe jest ingerowanie w trudno dostępne miejsca zapewniając równomierną obróbkę całości elementu. Wytwarzanie złożonych konstrukcji ażurowych o makroskopowych rozmiarach porów jest rozwiązaniem stosowanym w medycynie do uzupełniania ubytków kostnych, z zachowaniem anatomicznego kształtu. Tradycyjne mechaniczne metody obróbki powierzchniowej skrawaniem nie są w stanie zapewnić odpowiedniego polerowania powierzchni, którego działanie wspiera właściwości mechaniczne elementów. Jednak zastosowanie roztworów chemicznych wpływa korzystniej na obrabianą powierzchnię względem braku jakiegokolwiek obróbki. Dlatego w procesach wytwarzania implantów tytanowych o złożonej geometrii odpowiednie jest zastosowanie roztworów chemicznych w procesach poprodukcyjnych.

Środowisko trawiące wybrany stop tytanu złożone jest z dwóch kwasów w roztworze wodnym. Zastosowanie kwasu fluorowodorowego i azotowego precyzyjnie wpływa na stop Ti6Al4V ELI i pozwala na kontrolę trawienia oraz zatrzymanie procesu chemicznego. Obecność obu kwasów w procesie jest kluczowa,

ze względu na kontrolowanie postępu trawienia. Kwas HF to substancja najskuteczniej rozpuszczająca tytan. Kwas azotowy ma za zadanie kontrolowania postępu trawienia tytanu i utlenianie pozostałych metali w stopie. W literaturze stosowano wiele proporcji tych kwasów w wodnych roztworach a obserwacje wskazały powtarzające się. Mając na uwadze usprawnienie procesu obróbki powierzchni materiału do badań przyjęto trzy najczęściej występujące proporcje kwasów w roztworze trawiącym. Jednym z nich jest proporcja 1,3HF/9HNO₃ w roztworze wodnym, co według autorów artykułu [21] zwiększa szybkość trawienia. Ten wzrost osiąga następnie maksimum, po którym nie następuje rozpuszczenie ze względu na pasywny stan powierzchni materiału. Wyniki dowodzą, że stężenie 1,3%HF/9% HNO₃ pozwala na duży spadek masy w funkcji czasu.

Kluczowym procesem w przygotowaniu elementów do eksploatacji jest obróbka termiczna. Prowadzenie jej w kontrolowanych warunkach zmniejsza losowość pozostawionych defektów w materiale, przez co zwiększa wytrzymałość zmęczeniową elementów w warunkach pracy w docelowym środowisku. W celu zwiększenia precyzji procesu przygotowywania próbek do badań i powtarzalności wyników w badaniach zaplanowano wykorzystanie pieca próżniowego do odprężania tytanowych elementów. W ten sposób prowadzona obróbka termiczna zmniejszy ilość powstających na powierzchni tlenków degradujących materiał. Posiadając wiedzę o zakresach temperaturowych i ich wpływu na przemiany zachodzące w stopie Ti6Al4V ELI wybrano jednakowy dla wszystkich próbek proces odprężania. Proces został przeprowadzony w temperaturze 800° C w czasie 1 godziny, ze stopniowym ochładzaniem w komorze pieca.

2. PROBLEM BADAWCZY, TEZA BADAWCZA, CEL I ZAKRES BADAŃ

2.1. Problem badawczy

Addytywne metody wytwarzania stanowią dynamicznie rozwijającą się gałąź przemysłu, opartą na zastosowaniu metali, polimerów, ceramiki, a także materiałów biologicznych, tj. tkanki organiczne. Podobnie jak w przypadku tradycyjnych technologii wytwórczych, również tutaj istotnym etapem procesu produkcyjnego jest obróbka wykańczająca oraz modyfikacja powierzchni elementów. Wybór metody poprocesowej obróbki uzależniony jest od właściwości fizykochemicznych i mechanicznych materiału bazowego. W szczególności, technologia druku 3D z użyciem proszków metalicznych, oparta na selektywnym spiekaniu laserowym, umożliwia uzyskanie szeregu korzyści technologicznych, w tym:

- wytwarzanie elementów o złożonej geometrii, niemożliwej do osiągnięcia w procesach konwencjonalnych (np. zamknięte struktury, konstrukcje ażurowe),
- wysoką precyzję odwzorowania zaprojektowanego modelu,
- ograniczenie strat materiałowych w porównaniu do technologii ubytkowych,
- możliwość produkcji bardzo małych, precyzyjnych elementów,
- dostosowanie geometrii produktów do indywidualnych wymagań użytkowych, np. implanty dopasowane do anatomii pacjenta,
- elastyczność produkcji – zarówno jednostkowej, jak i seryjnej.

Pomimo nowoczesnego charakteru metod przyrostowych, wciąż stosowane są tradycyjne techniki obróbki poprocesowej, tj.: frezowanie CNC, piaskowanie czy obróbka elektroerozyjna. Jednak specyfika materiałów oraz warunki druku 3D generują potrzebę rozwoju dedykowanych metod wykańczania powierzchni, które poprawiają efektywność i ekonomikę całego procesu technologicznego.

W przypadku elementów wytwarzanych przyrostowo, które zbliżone są do docelowego kształtu geometrycznego, obróbka wykańczająca ma za zadanie przede wszystkim poprawę jakości powierzchni (np. zmniejszenie chropowatości) oraz usunięcie nadadatków materiału. W prostych geometriach dobrze sprawdzają się metody mechaniczne, jednak przy złożonych formach i wysokiej twardości materiału – typowej dla stopów spiekanych laserowo – są one często nieefektywne.

Niezbędnym elementem konstrukcyjnym w technologii druku 3D są podpory, które stanowią połączenie między drukowanym elementem a platformą roboczą. Wysokość i kształt podpór projektowane są tak, by zminimalizować trudności związane z ich późniejszym usunięciem, jednak ich trwałe połączenie z wydrukiem może generować znaczne problemy obróbcze – zwłaszcza w przypadku materiałów o wysokiej twardości.

W takich przypadkach alternatywą dla tradycyjnego, manualnego lub narzędziowego usuwania podpór może być zastosowanie chemicznego trawienia. Jest to proces polegający na osłabieniu struktur podporowych poprzez ich selektywne rozpuszczenie w odpowiednim roztworze chemicznym, aż do momentu umożliwiającego ich łatwe oderwanie od platformy. Dodatkowo, roztwory trawiące

mogą pełnić funkcję obróbki wykańczającej – zastępując frezowanie w usuwaniu nadmiaru materiału z powierzchni wydruku i poprawiając parametry powierzchniowe.

Głównym problemem badawczym niniejszej pracy była odpowiedź na pytanie: w jaki sposób parametry chemicznego trawienia, w szczególności czas realizacji procesu oraz obecność fal ultradźwiękowych, wpływają na właściwości fizykochemiczne elementów ze stopu Ti6Al4V ELI wytwarzanych metodą addytywną?

2.2. Teza badawcza

Addytywne metody wytwarzania, w szczególności te z wykorzystaniem proszków metalicznych, pozwalają na produkcję elementów o złożonej geometrii i wysokim stopniu personalizacji. Jednak jednym z istotnych wyzwań pozostaje skuteczna i kontrolowana obróbka poprocesowa, mająca na celu usunięcie podpór, wygładzenie powierzchni oraz poprawę właściwości użytkowych wyrobu. W tym kontekście rośnie zainteresowanie chemicznym trawieniem jako alternatywą lub uzupełnieniem dla klasycznych metod mechanicznych. W szczególności, zastosowanie ultradźwięków jako czynnika wspomagającego proces trawienia może znacząco wpłynąć na jego efektywność i jakość otrzymanej powierzchni. W związku z tym sformułowano następującą tezę badawczą, stanowiącą podstawę prowadzonych analiz eksperymentalnych: *„Zastosowanie chemicznego trawienia wspomaganego ultradźwiękami w odniesieniu do elementów ze stopu Ti6Al4V ELI wytworzonych metodą addytywną pozwala na kontrolowaną modyfikację powierzchni i poprawę jej właściwości fizykochemicznych (takich jak chropowatość, skład chemiczny, twardość), przy jednoczesnym zachowaniu lub poprawie właściwości mechanicznych, pod warunkiem właściwego doboru czasu trwania procesu”*.

2.3. Cel badań

Sformułowany problem badawczy dotyczy wpływu parametrów chemicznego trawienia, w tym czasu procesu i zastosowania ultradźwięków, na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne elementów ze stopu Ti6Al4V ELI wytwarzanych metodą addytywną. W celu jego rozwiązania oraz udowodnienia przyjętej tezy badawczej określono cel główny i cele szczegółowe.

Głównym celem pracy jest ocena wpływu procesu trawienia chemicznego wspomaganego działaniem fal ultradźwiękowych na wybrane właściwości fizykochemiczne elementów wykonanych ze stopu Ti6Al4V ELI metodą addytywną, w funkcji czasu realizacji procesu.

Realizacja głównego celu pracy wymaga realizacji celów szczegółowych:

a) w ramach etapu I analizy wpływu:

- stężenia płynu trawiącego na: strukturę geometryczną powierzchni, chropowatość powierzchni, skład chemiczny powierzchni, ubytek masy i twardość powierzchniową, elementu z materiału wytworzonego metodą hutniczą w funkcji czasu realizacji procesu,
- stężenia płynu trawiącego na: strukturę geometryczną powierzchni, chropowatość powierzchni, skład chemiczny powierzchni, ubytek masy

i twardość powierzchniową, elementu z materiału wytworzonego metodą addytywną w funkcji czasu realizacji procesu,

b) w ramach etapu II analizy wpływu:

- procesu trawienia w wybranym roztworze bez udziału ultradźwięków na: strukturę geometryczną powierzchni, chropowatość powierzchni, ubytek masy i statycznej wytrzymałości mechanicznej, próbek normatywnych z materiału wytworzonego metodą addytywną w funkcji czasu realizacji procesu,
- procesu trawienia w wybranym roztworze z udziałem ultradźwięków na: strukturę geometryczną powierzchni, chropowatość powierzchni, ubytek masy i statycznej wytrzymałości mechanicznej, próbek normatywnych z materiału wytworzonego metodą addytywną w funkcji czasu realizacji procesu,

c) w ramach etapu III analizy wpływu:

- procesu trawienia w wybranym roztworze z udziałem ultradźwięków na: strukturę geometryczną powierzchni, chropowatość powierzchni, ubytek masy i wytrzymałość w warunkach czteropunktowego zginania, elementów konstrukcyjnych (implantów) z materiału wytworzonego metodą addytywną w funkcji czasu realizacji procesu.

2.4. Zakres badań

Rozprawę doktorską podzielono na 7 rozdziałów. Rozdział pierwszy zawiera analizę stanu wiedzy, na podstawie której opracowano program badań i dobrano odpowiednie narzędzia i metody badawcze.

Część eksperymentalna pracy obejmuje przeprowadzenie badań:

a) w ramach etapu I:

- stop Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą hutniczą:
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),

- badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- stop Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą addytywną:
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania składu chemicznego powierzchni elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),

- badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania ubytku masy elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem A dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem B dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania twardości powierzchniowej elementu poddanego trawieniu roztworem C dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),

b) w ramach etapu II:

- stop Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą addytywną poddanego trawieniu roztworem B bez udziału fal ultradźwiękowych:
 - badania struktury geometrycznej powierzchni próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania ubytku masy próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania statycznej wytrzymałości mechanicznej próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- stop Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą addytywną poddanego trawieniu roztworem B z udziałem fal ultradźwiękowych:
 - badania struktury geometrycznej powierzchni próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania ubytku masy próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania statycznej wytrzymałości mechanicznej próbek normatywnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),

c) w ramach etapu III:

- stop Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą addytywną poddanego trawieniu roztworem B z udziałem fal ultradźwiękowych:
 - badania struktury geometrycznej powierzchni elementów konstrukcyjnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
 - badania chropowatość powierzchni elementów konstrukcyjnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),

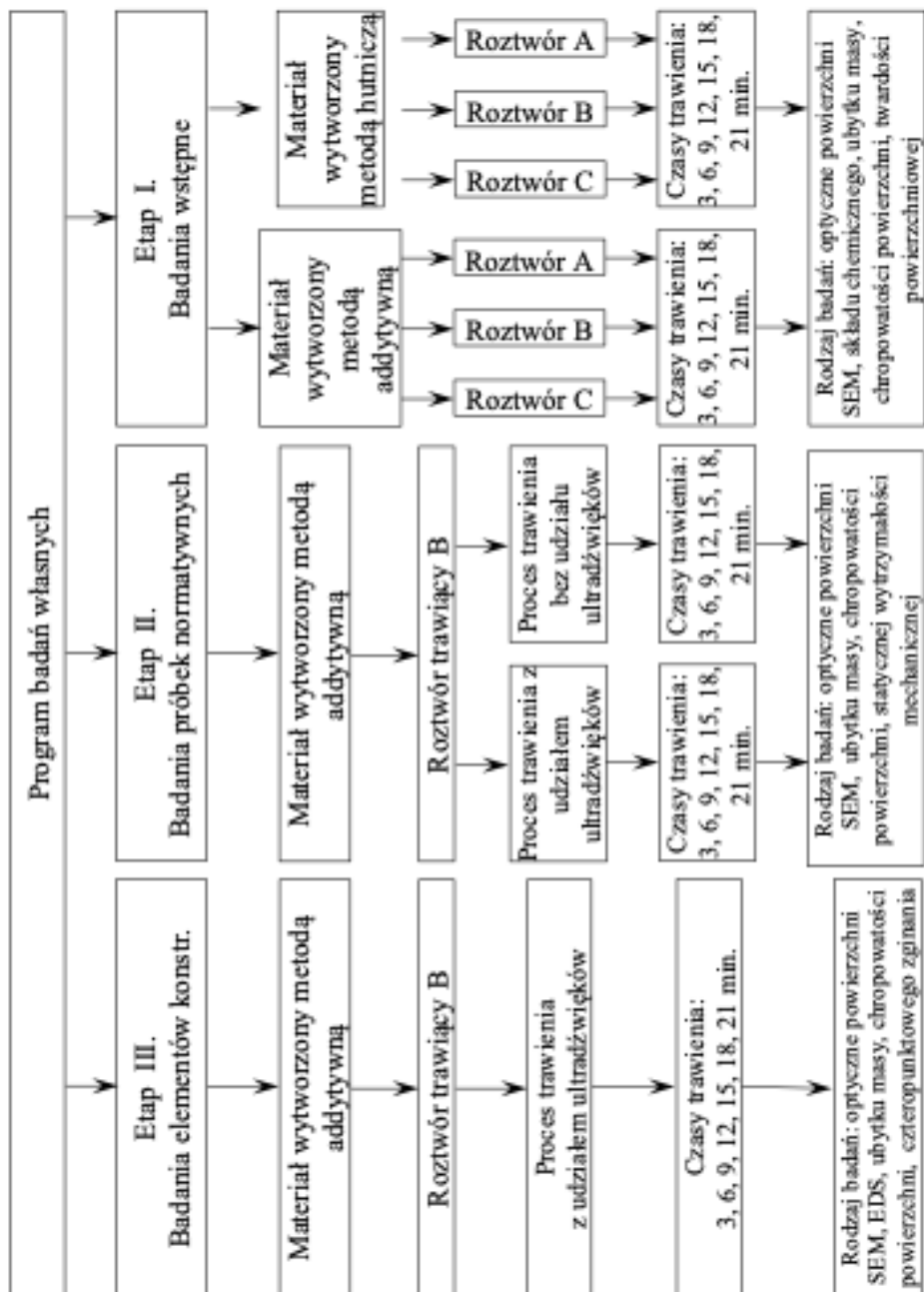
- badania ubytku masy elementów konstrukcyjnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.),
- badania wytrzymałości w warunkach czteropunktowego zginania elementów konstrukcyjnych poddanych trawieniu dla siedmiu różnych czasów realizacji procesu (3 min., 6 min., 9 min., 12 min., 15 min., 18 min. i 21 min.).

W ostatnim rozdziale przedstawiono wnioski końcowe oraz możliwe dalsze kierunki badań.

3. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

3.1. Program badań

Program badań doświadczalnych przedstawiono w formie schematu na rysunku 3.1.



Rys.3.1. Schematyczne przedstawienie programu badań

Program badawczy przedstawiony na rysunku 3.1 obejmuje trójetapową, hierarchicznie uporządkowaną strukturę realizacji testów doświadczalnych elementów ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI. Struktura programu zakłada systematyczne zawężanie zmiennych, co umożliwia identyfikację najbardziej efektywnych parametrów obróbki powierzchniowej.

Pierwszy etap badań obejmuje porównanie efektów trawienia próbek wykonanych z materiałów wytworzonych metodą konwencjonalną (hutniczą) oraz metodą przyrostową (druk 3D) w trzech roztworach trawiących w funkcji czas realizacji procesu. Jednym z wyników badań w ramach etapu I było wskazanie roztworu trawiącego, którego użyto w kolejnych etapach.

W drugim etapie prowadzono badania efektów trawienia próbek wytworzonych metodą przyrostową (druk 3D) w jednym roztworze trawiącym bez użycia i z użyciem fal ultradźwiękowych w funkcji czas realizacji procesu. Etap ten pozwala na ocenę wpływu wspomagania procesu trawienia elementów wytworzonych metodą przyrostową falami ultradźwiękowymi.

Ostatni etap programu badawczego koncentruje się na próbkach o złożonej geometrii zbliżonej do implantu, wytworzonych metodą addytywną. Próbkę poddano trawieniu w wybranym roztworze, z użyciem fal ultradźwiękowych w funkcji czas realizacji procesu.

Program badań umożliwia holistyczne podejście do oceny efektywności chemicznej obróbki powierzchniowej Ti6Al4V ELI w różnych kontekstach technologicznych i aplikacyjnych. Wnioski płynące z poszczególnych etapów stanowią podstawę do sformułowania rekomendacji procesowych oraz kierunków dalszych prac badawczych.

3.2. Materiał do badań

3.2.1. Stop tytanu Ti6Al4V ELI i metoda wykonywania próbek

Do przygotowania próbek badawczych zastosowano stop tytanu Ti6Al4V ELI. Próbkę do badań wstępnych w Etapie I wykonano z pręta ciągnionego wytworzonego metodą hutniczą (oznaczenie próbki: MH) zgodnie z normą AMS4928 (wg deklaracją producenta). Skład materiału przedstawia tabela 3.1.

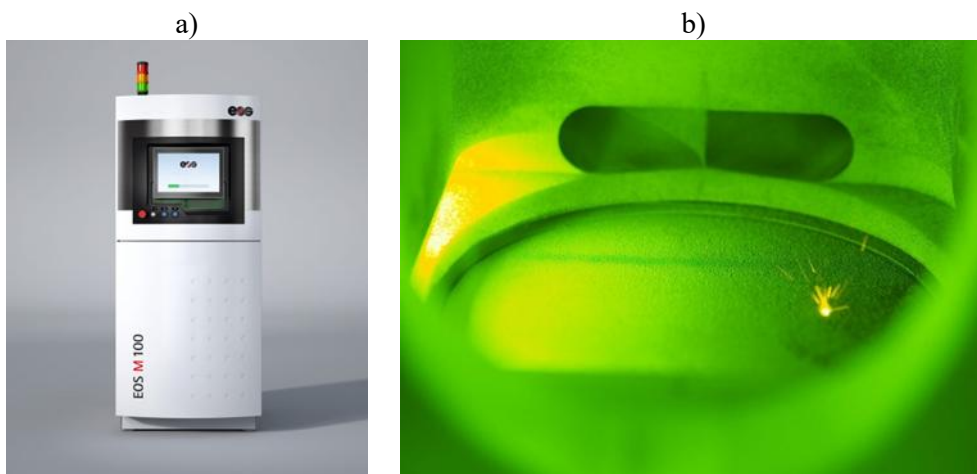
Tabela 3.1. Skład pierwiastkowy stopu tytanu zastosowanego do produkcji prętów ciągnionych wg normy AMS4928 [N10, K4]

Główne pierwiastki stopowe oznaczone zgodnie z układem okresowym									
Al	V	Fe	O	C	N	H	Y	Inne	Ti
%	%	max. stężenie pierwiastków w % udziału masowego							---
5,50÷6,75	3,50÷4,50	0,30	0,20	0,08	0,05	0,012	0,005	0,40	reszta

Również w Etapie I zastosowano próbki wykonane metodą addytywną DMSL (oznaczenie próbki: MA) ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI. Materiał wykonano zgodnie z normami ASTM F136 i ASTM F3001 (wg deklaracją producenta). Drukowane próbki wytworzono za pomocą drukarki EOS M100 (rys.3.2), której podstawowe dane techniczne są następujące:

- technologia druku: Direct Metal Laser Melting (DMLS),
- przestrzeń robocza: $\varnothing 100 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$ wysokości (wraz z platformą),

- c) typ i moc lasera: ytterbium-fibre laser, moc około 200 W,
- d) średnica wiązki: ok. 40 μm ,
- e) gaz ochronny: N_2 .



Rys.3.2. Stanowisko do druku próbek: a – drukarka EOS M100, b – zdjęcie komory roboczej podczas druku [W4]

Skład chemiczny proszku stopu tytanu Ti6Al4V ELI przedstawiono w tabeli 3.2, który jest zgodny z kartą materiałową producenta EOS GmbH - Electro Optical Systems.

Tabela 3.2. Skład pierwiastkowy stopu tytanu zastosowanego do produkcji proszku do druku DMLS [N1, K5]

Główne pierwiastki stopowe oznaczone zgodnie z układem okresowym									
Al	V	Fe	O	C	N	H	Y	Inne	Ti
%	%	max. stężenie pierwiastków w % udziału masowego							---
5,50÷6,50	3,50÷4,50	0,25	0,13	0,08	0,05	0,015	0,005	0,40	reszta

Producent proszku tytanowego określić w karcie materiałowej właściwości fizyko-chemiczne stopu tytanu, które przedstawiono w tabeli 3.3. Postać wydrukowanych próbek na platformie przedstawiono na rysunku 3.3.

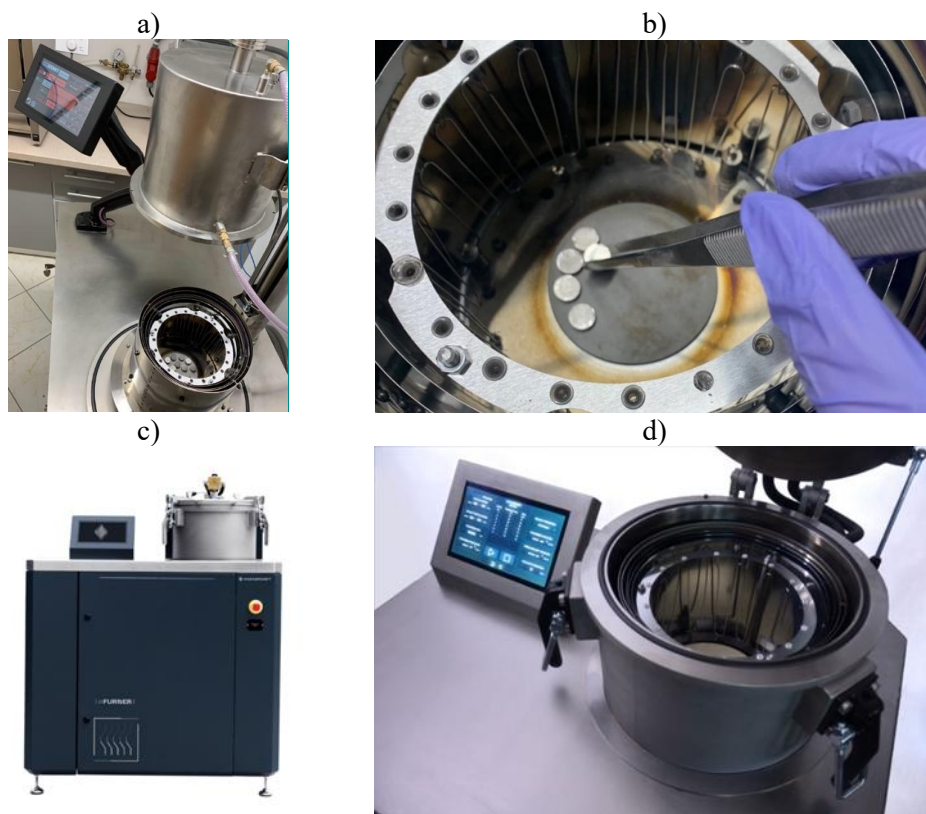


Rys.3.3. Próbkę typu MA na platformie roboczej

Tabela 3.3. Właściwości fizyko-chemiczne proszku tytanu Ti6Al4V ELI deklarowane przez producenta [N1]

Parametr	Wartość	
Maksymalna wielkość ziaren	$> 63 \mu\text{m}$	
Grubość warstwy spieku	$30 \mu\text{m}$	
Prędkość narastania spieku	$5,5 \text{ mm}^3/\text{s}$	
Gęstość ziarna	$\sim 4,41 \text{ g/cm}^3$	
Minimalna grubość ściany elementu	$\sim 0,3 \div 0,4 \text{ mm}$	
Chropowatość powierzchni wydruku	$R_a 5 \div 9 \mu\text{m}$	
	$R_z 20 \div 50 \mu\text{m}$	
Twardość powierzchni wydruku	$\sim 320 \text{ HV5}$	
Właściwości mechaniczne	Druk poziomy	Druk pionowy
Wytrzymałość na rozciąganie	1055 MPa	1075 MPa
Granica plastyczność $R_{p0,2}$	945 MPa	965 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu	13%	14%
Przewężenie, Z	$> 25\%$	$> 25\%$

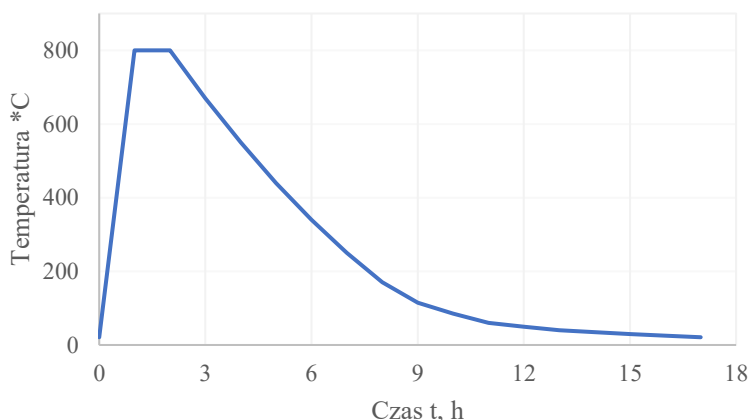
Wszystkie próbki stosowane w badaniach na każdym z etapów poddano obróbce cieplnej w piecu próżniowym Amazemet InFurner przedstawionym na rysunku 3.4.



Rys.3.4. Etapy przygotowania oraz widok urządzenia wykorzystywanego do obróbki cieplnej: a – przygotowanie komory pieca próżniowego, b – umieszczanie próbek na platformie roboczej, c – widok zewnętrzny pieca próżniowego, d – widok wewnętrzny komory wraz z panelem sterowania

W przypadku wytwarzania implantów, czyli elementów o zwiększonej dokładności i precyzji z zachowaniem warunków umożliwiających bio- i osteointegrację, zastosowano piec próżniowy. Próżnia w komorze grzewczej pieca minimalizuje powstanie tlenków na powierzchni metali.

Dla wszystkich próbek na każdym etapie zastosowano ujednolicony proces obróbki cieplnej. Elementy po dokładnym oczyszczeniu z pozostałości organicznych, w szczególności oleistych, umieszczono w piecu próżniowym, a następnie zadano temperaturę $T = 800^{\circ}\text{C}$ z prędkością przyrostu temperatury $\Delta T_v = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po osiągnięciu szczytowej temperatury była ona utrzymywana przez czas $t = 1\text{h}$, a następnie obniżona do temperatury pokojowej z prędkością średnio $\Delta T_v = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na rysunku 3.5. przedstawiono przebieg procesu grzania i chłodzenia podczas obróbki cieplnej próbek: przyrost temperatury jest funkcją liniową, natomiast krzywa spadku temperatury ma charakter fragmentu paraboli.



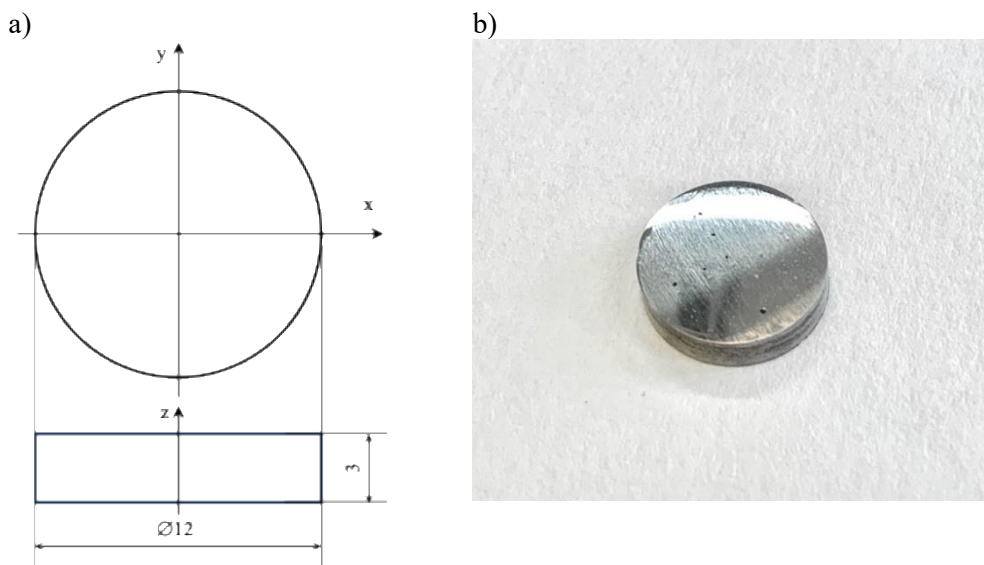
Rys. 3.5. Wykres przebiegu procesu grzania i chłodzenia próbek podczas procesu obróbki cieplnej w piecu próżniowym

Karty materiałowe stopów tytanu Ti6Al4V ELI w postaci pręta ciągnionego wytworzonego metodą hutniczą i proszku przeznaczonego do druku przedstawiają zbliżone wartości zawartości poszczególnych pierwiastków w składzie. Powstałe różnice zawartości pierwiastków tj.: wodór, tlen czy żelazo są na poziomie statystycznie nieistotnym i nie mają wpływu na właściwości fizyko-chemiczne stopów.

3.2.2. Próbkki do badań

Biorąc pod uwagę rodzaj prowadzonych badań i sposób wytwarzania materiału, dostosowano geometrię próbek odpowiednio do każdego z trzech etapów badań.

Etap pierwszy opierał się na porównaniu zachowania stopu tytanu wytworzonego tradycyjną metodą w postaci pręta ciągnionego z materiałem powstałym z proszku poprzez druk 3D pod wpływem trawienia chemicznego. Do tego etapu zastosowano próbki w postaci płaskich walcowych „pastylek” uzyskanych poprzez cięcie poprzeczne pręta ciągnionego o przekroju okręgu. W taki sam sposób pocięto na plastry drukowane walce tytanowe. Rysunek 3.6. przedstawia geometrię oraz postać fizyczną próbek zastosowanych w pierwszym etapie badań.

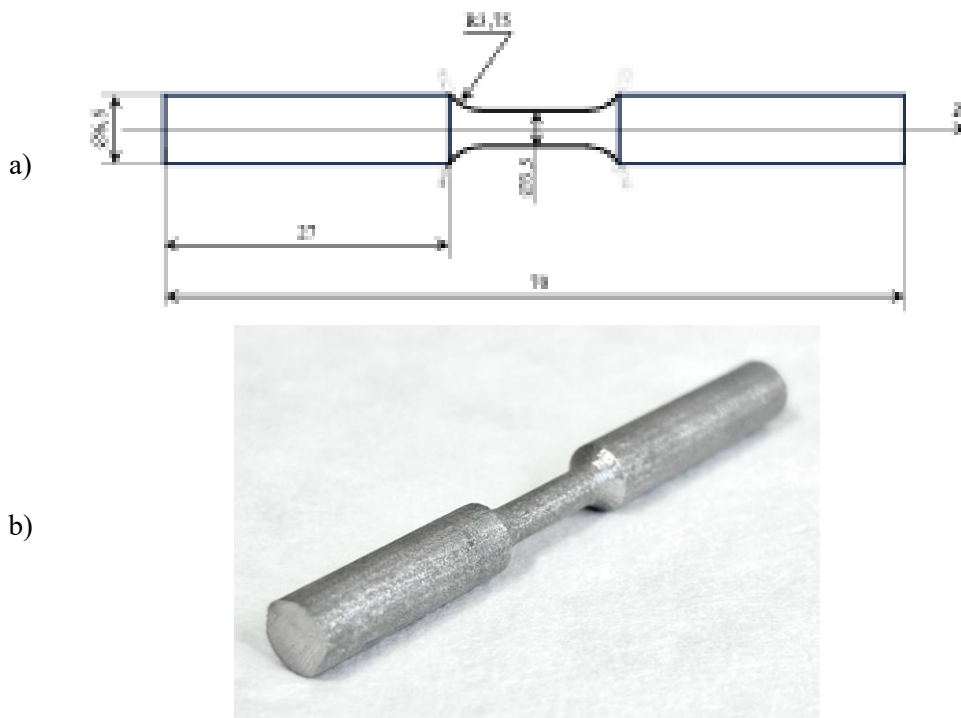


Rys.3.6. Próbką do badań w ramach etapu pierwszego: a – geometria próbki, b – postać fizyczna

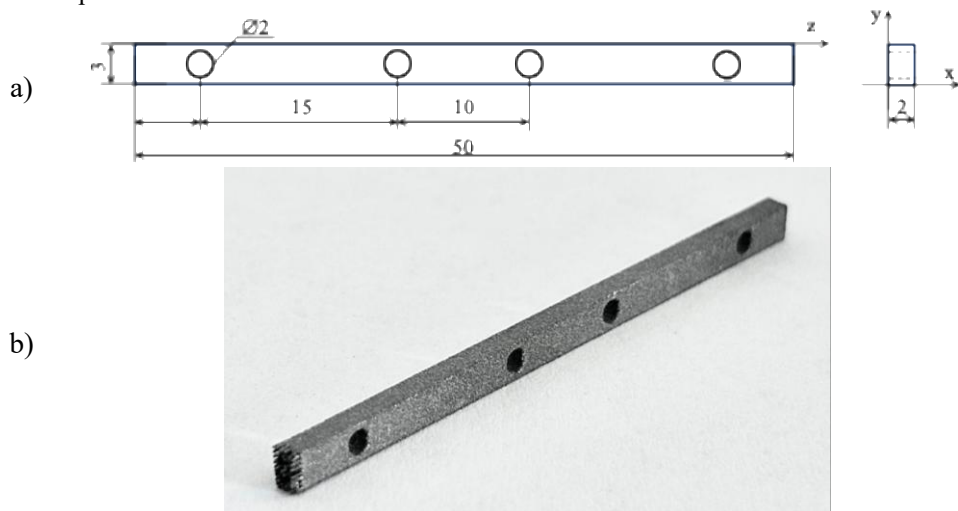
Próbki do badań użyte w ramach etapu pierwszego poddano obróbce ścierniej powierzchni czołowych. Celem wskazanego procesu było wyrównanie powierzchni powstałej w wyniku cięcia pręta ciągnionego i drukowanego piłą taśmową. Do tego celu skonstruowano stanowisko umożliwiające obróbkę powierzchni z zastosowaniem papierów ściernych o różnej ziarnistości elektrokorundu od P120 do P800 w warunkach chłodzenia wodą. Podczas szlifowania kontrolowano prędkości procesu oraz siły docisku tarczy szlifierskiej do powierzchni czołowej próbki. Kilku etapowy proces szlifowania kończył się użyciem papieru ściernego na bazie elektrokorundu o ziarnistości P800. W ten sposób przygotowana powierzchnia cechowała się równoległością powierzchni czołowych i brakiem ich soczewkowatości. Zastosowanie opisanej metody pozwoliło na doprowadzenie próbek typu MH i typu MA do zbliżonej chropowatości powierzchni, co umożliwiło porównanie wyników badań obu rodzajów próbek.

Etap drugi badań obejmował wykonanie statycznej próby rozciągania próbek drukowanych trawionych bez działu i z udziałem fal ultradźwiękowych. Warunki realizacji testów przyjęto zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 6892-1:2020-5. Rysunek 3.7. przedstawia zarówno geometrię, jak i rzeczywisty wygląd wydrukowanych próbek.

Trzeci etap badań opierał się na wiedzy uzyskanej w etapach I i II. Zaplanowano badania elementów zbliżonych geometrycznie do stosowanych implantów (oznaczenie próbki AI). Geometria odbiega od tradycyjnych implantów stomatologicznych, ze względu na nowatorską propozycję implantowania w obszarach o utrudnionych warunkach kostnych. Zaproponowana geometria ma umożliwić osadzenie „konstrukcji” na kości mocowanej wieloma małymi śrubami z dostosowaniem do miejscowych możliwości anatomicznych. W celu przeprowadzenia eksperymentu wybrano najbardziej uproszczoną formę implantu indywidualnego o powtarzalnej geometrii. Geometrię schematycznie przedstawiono na rysunku 3.8.



Rys. 3.7. Próbką do badań w ramach etapu drugiego: a – geometria próbki, b – postać fizyczna przykładowej próbki



Rys. 3.8. Próbką do badań w ramach etapu trzeciego: a – geometria próbki, b – postać fizyczna przykładowej próbki

3.2.3. Proces trawienia chemicznego próbek

Przed rozpoczęciem obróbki chemicznej powierzchni wszystkie próbki przygotowano i oczyszczono w jednakowy sposób. W pierwszej kolejności próbki zanurzano w wodze destylowanej na czas $t = 2$ min. Miało to na celu usunięcie pozostałości luźnego, niestopionego materiału proszku. Następnie próbki osuszano

grawitacyjnie na powietrzu i umieszczano w zlewce z alkoholem izopropylowym [K3], w celu usunięcia z powierzchni pozostałości organicznych. Oczyszczanie trwało 10 minut, po czym próbki ponownie zanurzano w świeżej wodzie destylowanej w celu usunięcia alkoholu na 2 minuty. Każda z wymienionych czynności była przeprowadzana w obecności ultradźwięków, które pozwoliły na dokładną penetrację płynami złożoną geometrię próbek. Po osuszeniu oczyszczone próbki podzielono na poszczególne grupy badawcze.

Oczyszczone elementy poddawane były procesowi trawienia. Trawienie chemiczne odbywało się na stanowisku badawczym pod wyciągiem w temperaturze pokojowej 23°C. Roztwory trawiące umieszczano w naczyniach falcon o pojemności 15ml, a następnie pojedynczo umieszczano próbki w naczyniach i odmierzano czas procesu trawienia poszczególnych próbek badawczych. Naczynia były szczelnie zamykane nakrętką. W trakcie procesu trawienia zbadano temperaturę i rejestrowano obraz zachodzących procesów. Naczynia otwierano tuż przed końcem czasu trawienia. Po wyjęciu każdej próbki z roztworu trawiącego opłukiwano je strumieniem świeżej wody destylowanej, w celu usunięcia pozostałości roztworu z powierzchni próbki a tym samym zakończenia procesu trawienia.

Analiza literatury pozwoliła na określenie warunków procesu trawienia chemicznego. Rodzaj roztworu trawiącego dobrano na podstawie normy ASTM B600 [N6], składającego się z kwasu fluorowodorowego i kwasu azotowego (V). Do przeprowadzenia procesu trawienia chemicznego w pierwszym etapie badań przygotowano 3 roztwory chemiczne o zróżnicowanej ilości zawartości komponentów. Roztwory dostosowano do procesu produkcji wyrobów medycznych, w których zastosowano kwas fluorowodorowy – HF o stężeniu 40% oraz kwas azotowy (V) – HNO₃ o stężeniu 60%. Skład roztworów trawiących przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Skład roztworów trawiących zastosowanych w pierwszym etapie badań [6, 56, 70, 91]

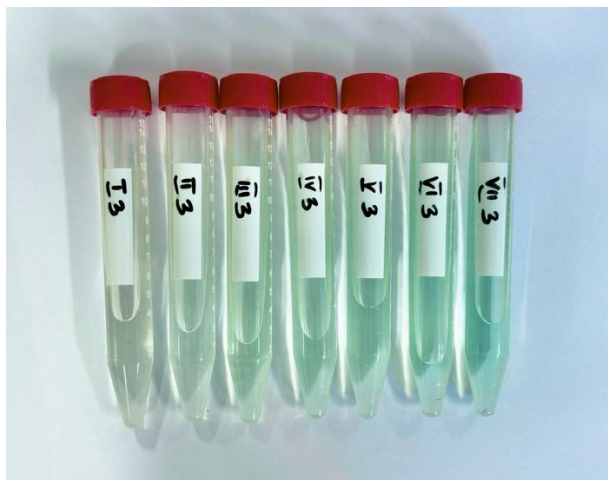
Oznaczenie roztworu	Ilość poszczególnych składników w roztworze trawiącym w %		
	Kwas HF	Kwas HNO ₃ (V)	Woda destylowana (H ₂ O)
Roztwór A	2,0%	20,0%	78,0%
Roztwór B	1,3%	9,0%	89,7%
Roztwór C	1,0%	5,0%	94,0%

Badania wstępne realizowane w ramach etapu pierwszego miały na celu identyfikację procesu trawienia w środowisku roztworu trawiącego. Efektem etapu pierwszego był wybór najkorzystniejszego wariantu roztworu trawiącego. W kolejnych etapach (tj. Etapie II i Etapie III) zastosowano roztwór B. Sposób zastosowania roztworów chemicznych w poszczególnych etapach badań przedstawiono w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Stosowane roztwory chemicznych w poszczególnych etapach badań

Etap badań	Roztwór A	Roztwór B	Roztwór C
Etap I	X	X	X
Etap II	---	X	---
Etap III	---	X	---

Roztwór trawiący w procesie trawienia ulega zmianom podyktowanym zachodzącymi reakcjami chemicznymi. Efektem końcowym procesu są pojawiające się w roztworze kompleksy związków pochodzących z rozpadu związków metalicznych pochodzących z trawionych elementów. W trakcie prowadzonych procesów chemicznej obróbki powierzchni uzyskano wizualny efekt zabarwienia roztworów na kolor niebieski przedstawiony na rysunku 3.9. Probówki pochodzą z procesu trawienia w roztworze B i ułożono je w kolejności przyjętych czasów realizacji procesu: od lewej 3 minuty trawienia, do 21 minut trawienia z prawej.



Rys. 3.9. Widok probówek z roztworem trawiącym po procesie trawienia

Przeprowadzane procesy trawienia odbywały się w dwóch wariantach. W etapie pierwszym zaplanowano trawienie bez obecności fal ultradźwiękowych. Ostatni etap badań (etap III) odbywał się w całości w obecności fal ultradźwiękowych. W drugim etapie badań próbki normatywne podzielono dwie grupy, w której jedną grupę próbek trawiono z działem fal ultradźwiękowych, a drugą bez ich udziału. Obecność fal ultradźwiękowych w procesie trawienia przedstawiono schematycznie w tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Schematyczne przedstawienie zastosowania fal ultradźwiękowych podczas procesu trawienia dla poszczególnych grup próbek

Etap badań	Zastosowanie fal ultradźwiękowych w procesie trawienia	
	Próbka typu MH	Próbka typu MA
Etap I	nie	nie
	Próbka typu ABU	Próbka typu AZU
Etap II	nie	tak
	Próbka typu AI	
Etap III	tak	

W procesie trawienia z zastosowaniem fal ultradźwiękowych wykorzystano zasadę ciągłości fali akustycznej, co pozwoliło na prowadzenie procesu trawienia poprzez zanurzenie próbek stożkowych wypełnionych roztworem trawiącym w cieczy wypełniającej urządzenie myjki ultradźwiękowej. Stanowisko do procesu

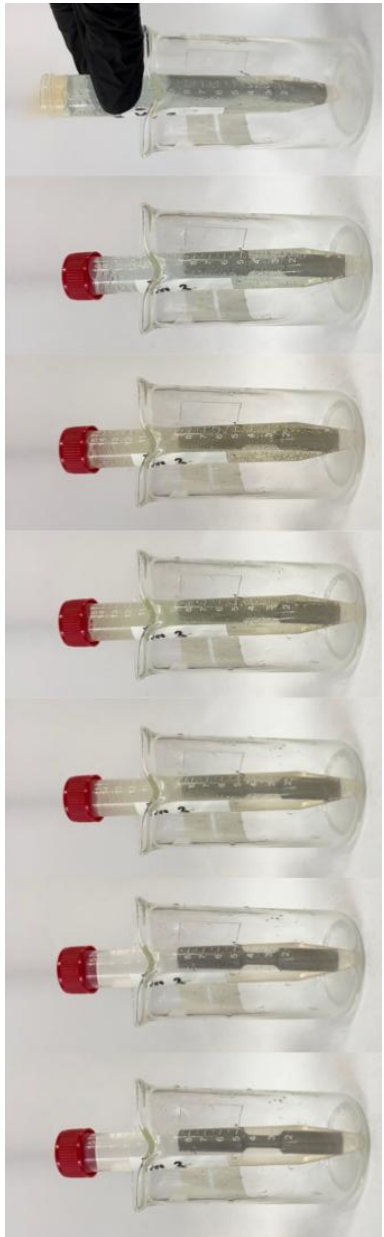
trawienia z wykorzystaniem fal ultradźwiękowych przedstawiono na rysunku 3.10. Częstotliwość ultradźwięków wynosiła 40 kHz.



Rys.3.10. Stanowisko do prowadzenia procesu trawienia próbek typu ZU

W trakcie prowadzonego procesu trawienia zarejestrowano szereg charakterystycznych zmian wizualnych zachodzących w naczyniu zawierającym roztwór trawiący. Zaobserwowane transformacje obejmowały m.in.: zmiany barwy, klarowności oraz pojawianie się fazy lotnej, co stanowiło pośrednie świadectwo przebiegu reakcji chemicznych. Na rysunku 3.11. przedstawiono chronologiczny przebieg tych zmian, odwzorowany na osi czasu, wraz z przypisaniem im odpowiadających procesów chemicznych. Takie zestawienie umożliwia powiązanie obserwowanych efektów makroskopowych z mechanizmami reakcji zachodzących w roztworze.

Po umieszczeniu elementu tytanowego w próbówce zawierającej roztwór trawiący próbka została całkowicie zanurzona w medium reakcyjnym. Już po około 10 sekundach na jej powierzchni zaobserwowano powstawanie pęcherzyków gazu wodorowego, które w miarę upływu czasu ulegały powiększeniu i zagęszczeniu. W pierwszej minucie procesu roztwór trawiący zaczął wykazywać zmętnienie, co można wiązać z reakcjami chemicznymi zachodzącymi na powierzchni materiału, obejmującymi redukcję tlenków tytanu oraz glinu. W tym samym przedziale czasowym zaobserwowano stopniową zmianę barwy roztworu na żółto-brunatną, spowodowaną obecnością tlenków azotu. Dodatkowo pojawiająca się na ściankach próbówki para wskazywała na wzrost temperatury roztworu w trakcie reakcji. Około 12-tej minuty procesu zmętnienie cieczy uległo wyraźnemu zmniejszeniu, co można tłumaczyć wysyceniem roztworu cząsteczkami wodoru i azotu. Po upływie około 13 minut zaobserwowano niebieskie zabarwienie roztworu, wskazujące na tworzenie kompleksów wodoru związanych z atomami metali. W górnej części zamkniętej próbówki stwierdzono obecność lotnych związków azotowych, które po otwarciu naczynia ulegały gwałtownej reakcji z tlenem atmosferycznym, prowadząc do powstania brunatnego ditlenku azotu (NO_2). Zjawisko to było możliwe do zaobserwowania jedynie przez kilka sekund, do momentu całkowitego ulotnienia się związków azotowych z układu.

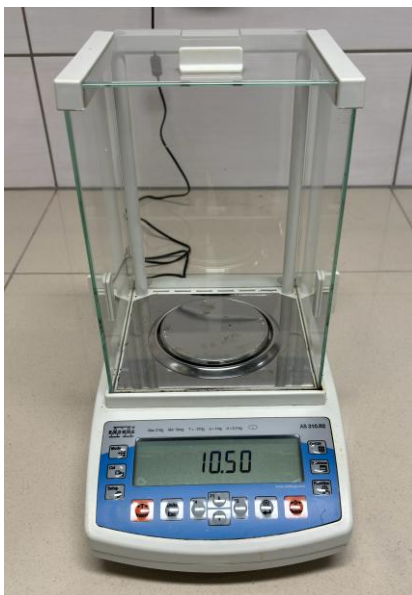
Obraz próbki w probówce	Czas trawienia	Reakcje chemiczne
	Opary obserwowane już dla najkrótszego czasu trawienia po 1 sekundzie od chwili otwarcia probówki	Wzór nr 1.10
	13 minuta procesu	Wzór nr 1.11 1.12 oraz 1.13
	12 minuta procesu	Wzór nr 1.7 oraz 1.8
	3 minuta procesu	Wzór nr 1.4 1.8 oraz 1.9
	1 minuta procesu	Wzór nr 1.4 1.5 1.6 1.7 oraz 1.9
	10 sekunda procesu	Wzór nr 1.2 oraz 1.3
	0 sekunda procesu	$\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$

Rys.3.11. Zarejestrowane zmiany wizualne w roztworze trawiącym podczas procesu trawienia elementu

3.3. METODY DADAŃ

3.3.1. Pomiar masy

W celu określenia skutków procesu trawienia chemicznego przeprowadzono badanie masy. Pomiary wykonano za pomocą wagi laboratoryjnej Radwag AS 310.R2 PLUS (rys.3.12). Dokładność odczytu wyników wynosiła cztery miejsca po przecinku.



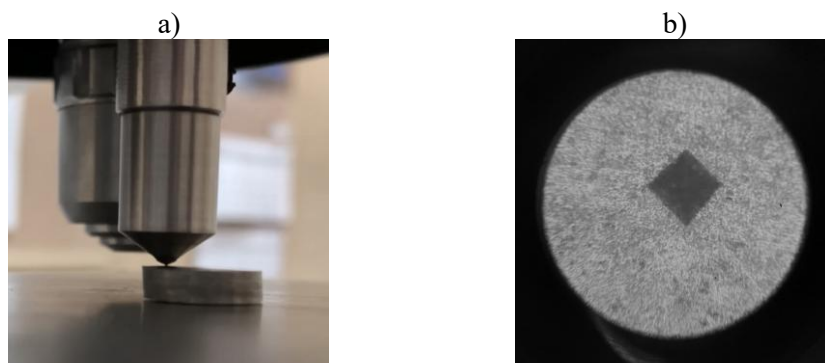
Rys.3.12. Stanowisko do pomiaru masy Rawag AS 310.R2 PLUS

Pomiarom poddano próbki przed i po procesie trawienia chemicznego. Uzyskana różnica wyników jest parametrem obserwacji intensywności wpływu trawienia chemicznego materiału próbek. Oczekiwany wynikiem było wyznaczenie zależności ubytku masy w funkcji czasu trawienia próbek ($\Delta m = f(t)$).

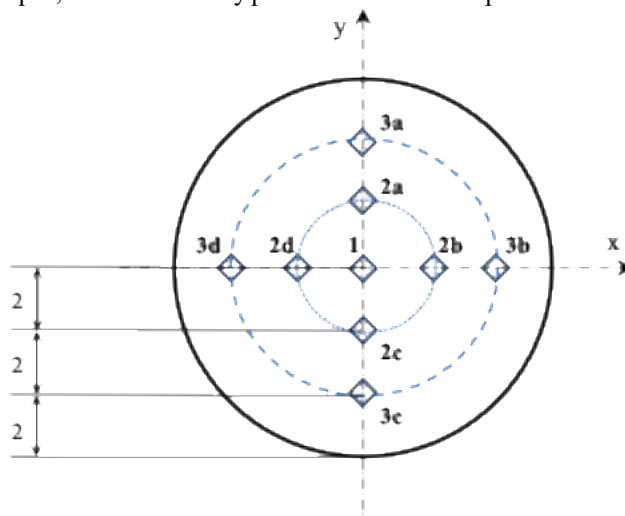
3.3.2. Badanie twardości powierzchniowej metodą Vickersa

Próbki przed oraz po procesie trawienia poddano pomiarom twardości metodą Vickersa, zgodnie z normami PN-EN ISO 6507-1:2018-05 oraz PN-EN ISO 6507-1:2024-04 [N3]. Metoda Vickersa polega na wgniataniu wgłębnika diamentowego o podstawie kwadratu i kącie wierzchołkowym równym 136° , działającego z określoną siłą, w badaną powierzchnię. Wartość twardości wyznacza się na podstawie średniej długości przekątnych d_1 i d_2 odcisku kwadratowego. Powierzchnie próbek w miejscach pomiarowych oraz w strefie styku ze stolikiem były wolne od zanieczyszczeń i tlenków, a ich chropowatość nie przekraczała $R_a = 0,8 \mu m$. Czas obciążania podczas pomiaru wynosił 10 s. Badania wykonano przy użyciu twardościomierza HUATEC HV-10, stosując obciążenie $F = 49,05 N$, co odpowiada skali HV5. Na rysunku 3.13. przedstawiono sposób realizacji pomiarów twardości na przykładzie próbek wykorzystywanych podczas pierwszego etapu badań.

Pomiary twardości materiału próbek w ramach etapu pierwszego przeprowadzono na starannie wypolerowanej powierzchni czołowej walca, co miało na celu eliminację wpływu chropowatości na wyniki badań. Siatkę pomiarową wyznaczono w dwóch prostokątnych kierunkach przecinających się w geometrycznym środku próbki, co umożliwiło uzyskanie reprezentatywnego rozkładu wartości twardości w analizowanym obszarze. Odległość pomiędzy kolejnymi punktami pomiarowymi wynosiła 2 mm, co zapewniało odpowiednią gęstość próbkowania i pozwalało na dokładną charakterystykę lokalnych zmian właściwości materiału. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 3.14.



Rys. 3.13. Badanie twardości metodą Vickersa: a – widok stempla podczas badania próbki stosowanej w ramach etapu I, b – obraz widziany przez okular – odcisk na powierzchni elementu



Rys. 3.14. Schemat pomiaru twardości próbek pierwszego etapu badań

Pomiary twardości próbek w drugim etapie badań wykonano na powierzchni zlokalizowanej wzdłuż osi pionowej próbki. W celu zapewnienia wysokiej precyzji pomiarowej zastosowano specjalistyczny stolik badawczy, umożliwiający stabilne zamocowanie próbki oraz dokładne wyznaczenie jej geometrycznego środka. Rozmieszczenie punktów pomiarowych odniesiono do osi normatywnych próbek o przekroju kołowym, co pozwoliło na zachowanie powtarzalności procedury oraz ograniczenie błędów wynikających z ewentualnych przesunięć pozycjonowania.

3.3.3. Badanie chropowatości powierzchni

Badania chropowatości powierzchni przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 4288:2011 i PN-EN ISO 21920-2:2022 [N4], wykorzystując stacjonarny profilografometr Mahr MarSurf GD 120 (rys. 3.15). Uzyskane wyniki pomiarów umożliwiły wyznaczenie podstawowych parametrów topografii powierzchni, tj. średniej chropowatości (R_a), największej wysokości chropowatości (R_z), maksymalnej wysokości wzniesienia (R_p) oraz minimalnej głębokości wgłębienia (R_v).



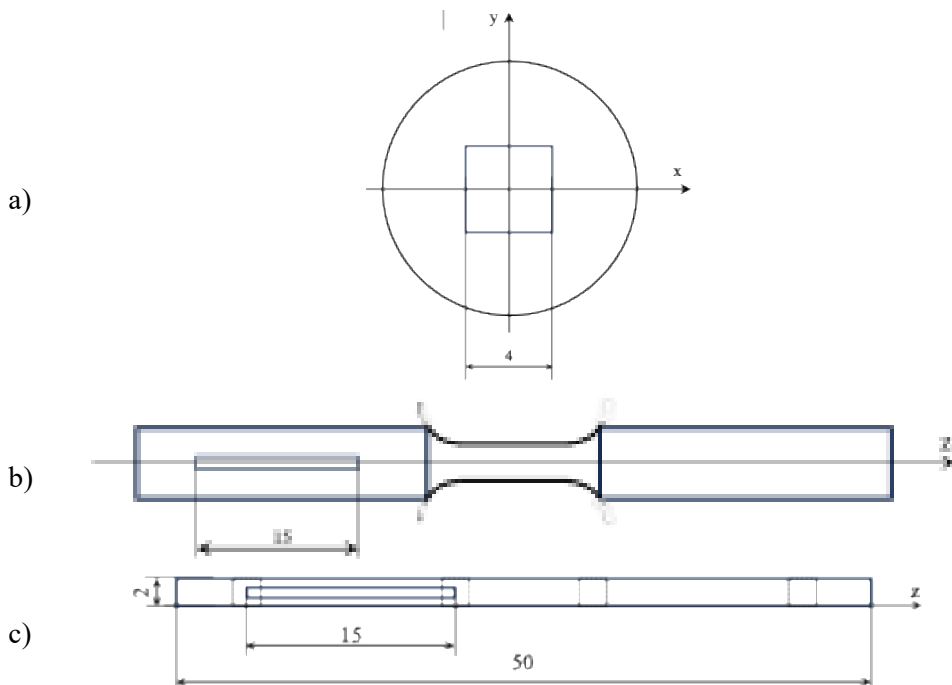
Rys.3.15. Stanowisko do pomiaru chropowatości – profilografometr Mahr MarSurf GD 120

Zastosowanie wymienionych parametrów chropowatości w analizie porównawczej próbek poddanych procesowi trawienia i próbek referencyjnych (nietrawionych) jest uzasadnione z uwagi na komplementarny charakter informacji dostarczanych przez te wielkości. Parametr R_a , będący średnią arytmetyczną odchyłek profilu, pozwala na ilościową ocenę ogólnego poziomu rozwinięcia powierzchni, co jest kluczowe przy określaniu stopnia jej wygładzenia lub zwiększenia chropowatości po obróbce chemicznej. Parametr R_z , wyrażający sumaryczną wysokość największych wzniesień i wgłębień, stanowi bardziej wrażliwy wskaźnik lokalnych zmian topografii, pozwalając na identyfikację różnic pomiędzy powierzchniami poddanymi różnym warunkom procesu. Z kolei parametry R_p i R_v dostarczają informacji o skrajnych cechach topografii — odpowiednio najwyższych wzniesieniach i najgłębszych wgłębieniach, które mogą odgrywać istotną rolę w procesach inicjacji pęknięć, adhezji powłok czy retencji medium w mikrostrukturze powierzchni. Uwzględnienie wymienionych parametrów umożliwia kompleksową ocenę wpływu procesu trawienia na właściwości geometryczne powierzchni.

W etapie pierwszym badań pomiary chropowatości przeprowadzono na płaskiej powierzchni czołowej walca, uprzednio poddanej polerowaniu mechanicznemu. Obszar prowadzenia pomiarów dla próbek tego etapu przedstawiono na rysunku 3.16a.

W przypadku próbek normatywnych stosowanych w drugim etapie badań pomiary realizowano wzdłuż osi pionowej (oś Z) próbki. Schematyczne zobrazowanie obszaru pomiarowego przedstawiono na rysunku 3.16b.

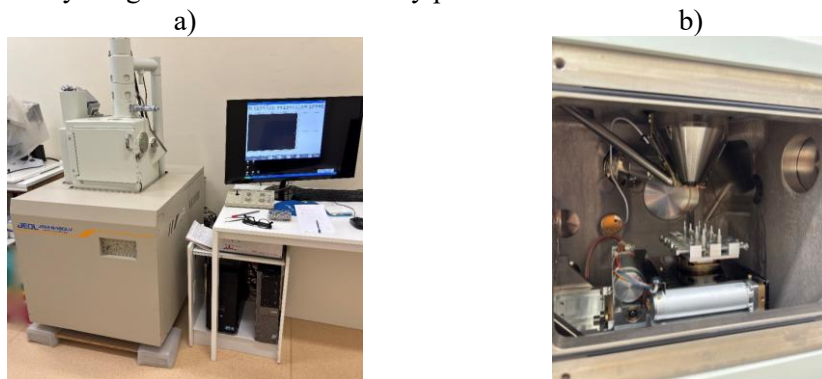
Próbki w formie implantów badano wzdłuż osi pionowej. Ze względu na długość odcinka pomiarowego równą 15 mm, pomiary wykonano na bocznej powierzchni pozbawionej otworów technologicznych. Schemat obszaru prowadzenia pomiarów chropowatości dla tego typu próbek przedstawiono na rysunku 3.16c.



Rys.3.16. Obszar pomiaru chropowatości próbek stosowanych w: a – etapie I, b – etapie II, c – etapie III

3.3.4. Badania optyczne SEM

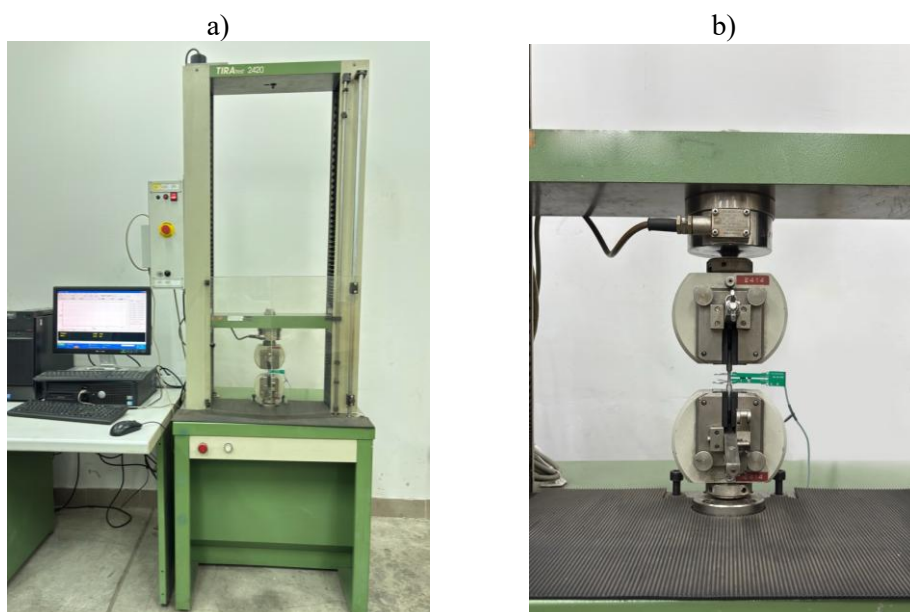
W celu szczegółowej analizy właściwości oraz mikrostruktury stopu Ti6Al4V ELI przeprowadzono badania optyczne powierzchni oraz zglądów metalograficznych. Do wstępnej oceny wizualnej zastosowano mikroskop stereoskopowy Zeiss Stemi 508, umożliwiający obserwację powierzchni próbek zarówno przed, jak i po procesie trawienia. Dodatkowo wykonano obserwacje zglądów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM JEOL JSM-6480LV (rys.3.17), prowadzone w różnych powiększeniach, dobranych w zależności od potrzeby uzyskania najbardziej reprezentatywnego obrazu mikrostruktury powierzchni.



Rys. 3.17. Stanowisko do badań optycznego SEM: a – mikroskop JEOL JSM-6480LV, b – próbki w komorze mikroskopu

3.3.5. Badanie właściwości mechanicznych w warunkach statycznego rozciągania

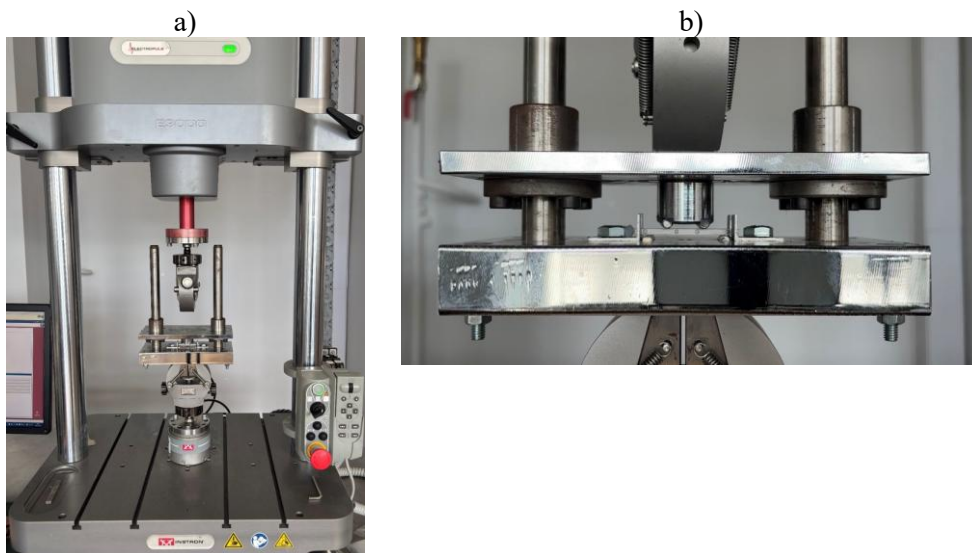
Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono dla próbek etapu II. Badania wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Tira Test 2420 (Maschinenbau GmbH, Schalkau, Niemcy), pracującej z prędkością posuwu 0,2 mm/min. Rejestrację odkształceń realizowano za pomocą ekstensometru osiowego Epsilon 3442. Dobór zastosowanego oprzyrządowania dokonano zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 6892-1 i PN-EN 2002-001:2006 oraz z uwzględnieniem geometrii badanych próbek [N2, N8]. Rysunek 3.18. przedstawia stanowisko do statycznej próby rozciągania.



Rys.3.18. Stanowisko do statycznej próby rozciągania: a – widok maszyny Tira Test 2420, b – widok próbki w uchwycie maszyny wytrzymałościowej

3.3.6. Badanie wytrzymałości w warunkach czteropunktowego zginania

Etap trzeci badań bazował na próbkach zbliżonych geometrią do implantu. Wytrzymałość elementów określono w warunkach czteropunktowego zginania, wykorzystując urządzenie Instron Elektropuls E3000 przedstawione na rysunku 3.19a. Badanie prowadzono w oparciu o normę PN-EN ISO 7438:2021-04 [N7]. Do przeprowadzenia testów skonstruowano przyrząd umożliwiający zamocowanie implantu, co pokazano na rysunku 3.19b.



Rys. 3.19. Stanowisko do badania wytrzymałości na zginanie w warunkach czteropunktowego zginania: a – widok maszyny wytrzymałościowej Instron Elektropuls E3000, b – widok próbki (implantu) umieszczonej w przyrządzie badawczym

3.3.7. Spektrofotometria UV-Vis

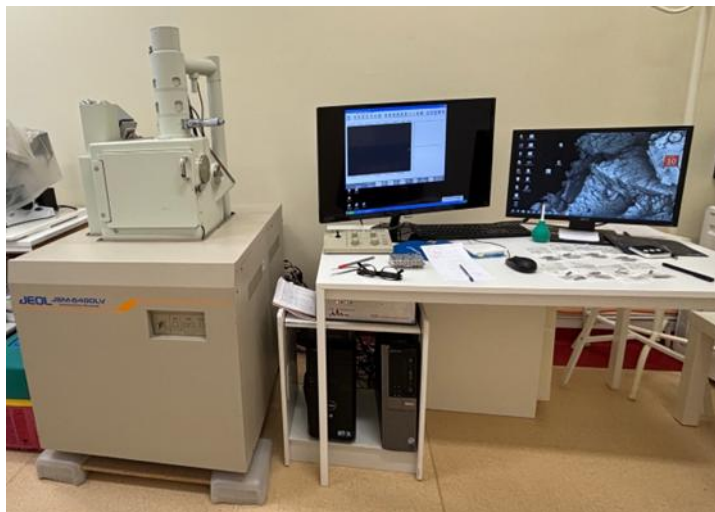
W trakcie procesu trawienia roztwory ulegały zmianom w zakresie składu chemicznego. Po jego zakończeniu zaobserwowano charakterystyczne niebieskie zabarwienie, którego intensywność wzrastała proporcjonalnie do czasu oddziaływania roztworu na materiał. W celu identyfikacji zmian składu chemicznego roztworów po trawieniu przeprowadzono analizę widmową w zakresie UV-Vis, wykorzystując spektrofotometr Jenway 7315 (rys.3.20), pracujący w przedziale długości fal 200–800 nm.



Rys.3.20. Stanowisko do pomiaru widma UV-Vis – spektrofotometr Jenway 7315

3.3.8. Badanie składu pierwiastkowego EDS

Do oceny składu pierwiastkowego elementów ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI zastosowano metodę badania EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) opartą o skaningowy mikroskop elektronowy SEM z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego (rys.3.21.). Do analizy uzyskanych wyników posłużyło oprogramowanie Iridium Ultra.



Rys.3.21. Zestaw urządzeń do przeprowadzenia badania EDS

4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

4.1. WYNIKI BADAŃ ETAPU I (BADANIA WSTĘPNE)

Badania realizowane w etapie pierwszym przeprowadzono z wykorzystaniem próbek przedstawionych na rysunku 3.6. Przed rozpoczęciem procedury badawczej ich płaskie powierzchnie poddano procesowi polerowania mechanicznego, którego celem było ujednolicenie parametrów chropowatości, a tym samym zapewnienie porównywalnych warunków początkowych dla wszystkich analizowanych obiektów. W badaniach wykorzystano próbki wykonane ze stopu Ti6Al4V ELI, wytworzone dwiema odmiennymi technologiami: z pręta ciągnionego oraz metodą addytywną DMLS z proszku metalicznego. Proces trawienia prowadzono w trzech roztworach trawiących, zróżnicowanych pod względem proporcji składników chemicznych (zestawiono w tabeli 3.4). W każdej z grup badawczych analizowano po trzy próbki, zgodnie z planem eksperymentu przedstawionym w tabeli 4.1.”

Tabela 4.1. Ilości próbek poddanych trawieniu według planu badań etapu I

Typ próbki	Roztwór trawiący	Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
MH	A	3	3	3	3	3	3	3	3
	B	3	3	3	3	3	3	3	3
	C	3	3	3	3	3	3	3	3
MA	A	3	3	3	3	3	3	3	3
	B	3	3	3	3	3	3	3	3
	C	3	3	3	3	3	3	3	3
Łączna liczba próbek		72 próbki etapu badań wstępnych							

4.1.1. Badanie ubytku masy

Badanie ubytku masy Δm polegało na dwukrotnym ważeniu próbek: przed rozpoczęciem procesu trawienia, po ich wcześniejszym oczyszczeniu i przygotowaniu, oraz po zakończeniu trawienia, ponownym oczyszczeniu i osuszeniu. Do realizacji pomiarów zastosowano wagę laboratoryjną Rawag AS 310.R2 PLUS, charakteryzującą się dokładnością pomiarową rzędu dziesięciu tysięcznych grama.

Wyniki uzyskane dla próbek wykonanych z pręta ciągnionego (oznaczono MH) zestawiono w tabeli 4.2, natomiast dla próbek wykonanych metodą addytywną DMLS (oznaczono MA) podano w tabeli 4.3. W wymienionych tabelach przedstawiono średni procentowy ubytek masy wraz z wartościami odchylenia standardowego, co umożliwiło:

- ilościową ocenę jednorodności procesu trawienia w grupie badawczej,
- na porównanie wpływu składu roztworu trawiącego na intensywność rozpuszczania materiału.

Średni procentowy ubytek masy wyznaczono ze wzoru:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_{ti}}{m_0} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

gdzie:

m_0 – średnia masa próbki nie poddana trawieniu,

m_{ti} – średnia masa próbki dla określonego czasu trawienia np. 3 min, 6 min, itd.

Na rysunku 4.1 zaprezentowano wizualną dokumentację procesu trawienia próbek dla czasu trawienia $t = 15$ min. W przypadku próbek MH (rys. 4.1a) roztwory zachowały wysoką klarowność, a powierzchnie próbek pozostały wyraźnie widoczne. Odmienny przebieg procesu zaobserwowano w próbkach MA (rys. 4.1b), gdzie roztwory wykazywały wyraźne zmętnienie związane z intensywniejszym przebiegiem reakcji chemicznych i obecnością produktów reakcji w zawieszynie. Różnice wizualne pomiędzy badanymi grupami wskazują na istotne zróżnicowanie dynamiki procesów trawienia, zależne od rodzaju próbek oraz składu roztworu trawiącego. Pojawiające się pęcherzyki powietrza świadczą o dynamicznie zachodzącym procesie trawienia próbek MA. Na obserwowane różnice w przebiegu procesu istotny wpływ wywiera również chropowatość powierzchni bocznych próbek, która (poza płaszczyznami poddanymi polerowaniu) stanowi parametr różnicujący próbki typu MH i MA.

Tabela 4.2. Wyniki ubytku masy próbek MH trawionych w roztworach A, B oraz C

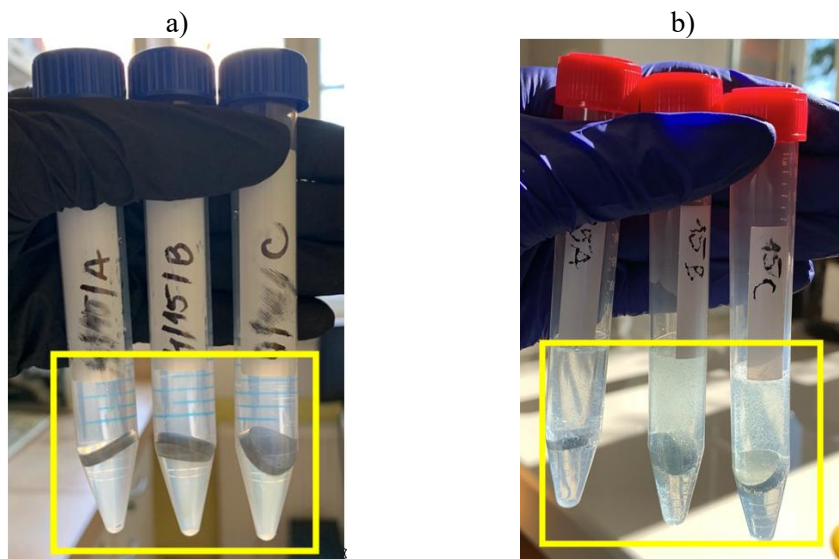
Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach						
			3	6	9	12	15	18	21
A	Średni ubytek	%	0,0201	0,0270	0,0299	0,0315	0,0344	0,0379	0,0391
	Odchyl. stand.	%	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0010	0,0002	0,0003
B	Średni ubytek	%	0,0343	0,0402	0,0446	0,0593	0,0737	0,0631	0,0375
	Odchyl. stand.	%	0,0004	0,0003	0,0005	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005
C	Średni ubytek	%	0,0248	0,0310	0,0496	0,0356	0,0451	0,0536	0,0542
	Odchyl. stand.	%	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004

Tabela 4.3. Wyniki ubytku masy próbek MA trawionych w roztworach A, B oraz C

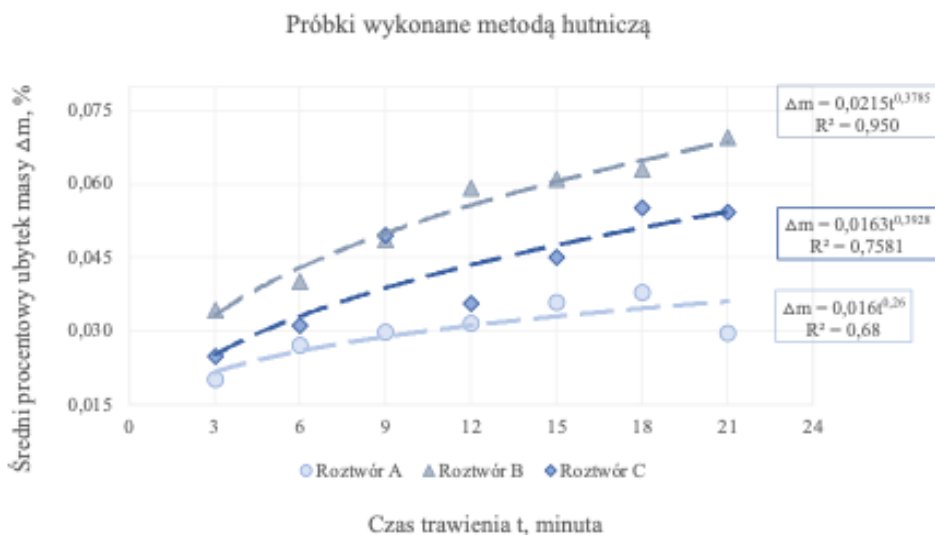
Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach						
			3	6	9	12	15	18	21
A	Średni ubytek	%	0,7769	1,0289	1,4026	1,4458	2,2347	1,7194	1,8230
	Odchyl. stand.	%	0,0063	0,0047	0,0056	0,0072	0,0078	0,0091	0,0099
B	Średni ubytek	%	0,3715	0,4658	0,6608	0,9077	1,0910	1,1279	1,7765
	Odchyl. stand.	%	0,0061	0,0058	0,0050	0,0048	0,0058	0,0057	0,0083
C	Średni ubytek	%	0,2385	0,3531	0,5425	0,5801	0,7364	0,6978	1,1356
	Odchyl. stand.	%	0,0027	0,0045	0,0049	0,0037	0,0051	0,0044	0,0067

Na rysunku 4.2 przedstawiono zależność średniego procentowego ubytku masy próbek wykonanych metodą hutniczą (MH) od czasu trawienia w roztworach A, B i C. Uzyskane wyniki wskazują na stopniowy, lecz relatywnie powolny wzrost ubytku masy, przy czym największą dynamikę zmian zaobserwowano w roztworze B, co potwierdza najwyższa wartość współczynnika dopasowania R^2 . Rysunek 4.3

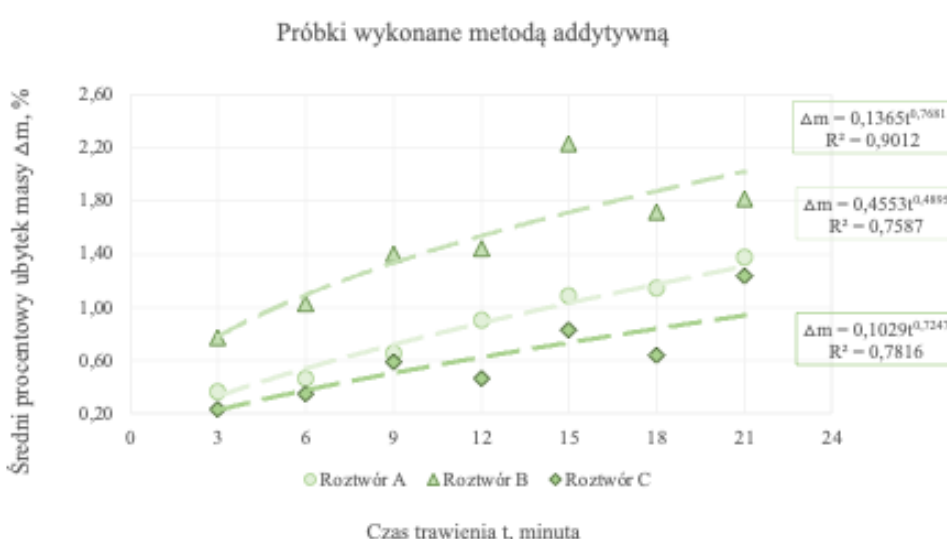
obrazuje analogiczną zależność dla próbek wytworzonych metodą addytywną (MA). W tym przypadku ubytek masy próbek był istotnie większy w porównaniu do próbek MH, co świadczy o wyższej podatności powierzchni uzyskanych w technologii addytywnej na procesy trawienia. Największe przyrosty ubytku masy zauważono także dla roztworu, co znajduje odzwierciedlenie zarówno w charakterze krzywych, jak i w wartościach parametrów aproksymacji. Porównanie obu zestawów wyników jednoznacznie wskazuje, że mechanizm i intensywność trawienia są silnie uzależnione zarówno od technologii wytwarzania próbek, jak i od składu zastosowanego roztworu trawiącego.



Rys. 4.1. Obrazy przedstawiające dynamikę procesu trawienia: a – próbek MH, b – próbek MA



Rys. 4.2. Zależność średniego procentowego ubytku masy od czasu trawienia dla roztworów trawiących A, B i C próbek MH



Rys. 4.3. Zależność średniego procentowego ubytku masy od czasu trawienia dla roztworów trawiących A, B i C próbek MA

4.1.2. Badanie chropowatości powierzchni

Do pomiarów chropowatości powierzchni zastosowano stacjonarny profilografometr Mahr MarSurf GD 120, umożliwiający rejestrację profilu powierzchni z wysoką dokładnością i powtarzalnością. Analizie poddano cztery kluczowe parametry chropowatości: R_a , R_p , R_v oraz R_z , które dostarczają komplementarnych informacji na temat topografii powierzchni. Wyniki pomiarów dla próbek wykonanych metodą hutniczą (MH) zestawiono w tabelach: 4.4 (parametr R_a), 4.5 (parametr R_p), 4.6 (parametr R_v) oraz 4.7 (parametr R_z). Analogiczne wyniki dla próbek wytworzonych metodą addytywną (MA) przedstawiono w tabelach: 4.8 (parametr R_a), 4.9 (parametr R_p), 4.10 (parametr R_v) oraz 4.11 (parametr R_z). Średnie wartości parametrów obliczono na podstawie czterech niezależnych pomiarów wykonanych dla każdej próbki w grupie badawczej, co zapewniło odpowiednią reprezentatywność danych. Tak przeprowadzona badania umożliwiają ilościowe porównanie efektów procesu trawienia w zależności od technologii wytwarzania próbek oraz zastosowanego roztworu trawiącego.

Tabela 4.4. Średnie wartości parametru chropowatości R_a próbek MH po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,12	0,14	0,15	0,15	0,13	0,16	0,23	0,15
	Odchyl. stand.	μm	0,03	0,04	0,04	0,05	0,02	0,03	0,08	0,06
B	Wart. średnia	μm	0,12	0,15	0,14	0,17	0,16	0,17	0,14	0,20
	Odchyl. stand.	μm	0,06	0,07	0,03	0,05	0,07	0,08	0,05	0,09
C	Wart. średnia	μm	0,12	0,15	0,15	0,16	0,14	0,15	0,15	0,15
	Odchyl. stand.	μm	0,05	0,03	0,05	0,06	0,05	0,08	0,06	0,04

Tabela 4.5. Średnie wartości parametru chropowatości R_p próbek MH po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,38	0,40	0,46	0,36	0,40	0,48	0,78	0,43
	Odchyl. stand.	μm	0,18	0,13	0,13	0,17	0,12	0,15	0,14	0,15
B	Wart. średnia	μm	0,38	0,45	0,44	0,52	0,50	0,56	0,45	0,57
	Odchyl. stand.	μm	0,18	0,21	0,19	0,21	0,17	0,18	0,14	0,20
C	Wart. średnia	μm	0,38	0,44	0,43	0,50	0,51	0,45	0,52	0,53
	Odchyl. stand.	μm	0,18	0,13	0,18	0,19	0,16	0,12	0,21	0,14

Tabela 4.6. Średnie wartości parametru chropowatości R_v próbek MH po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,37	0,64	0,49	0,52	0,47	0,81	0,66	0,47
	Odchyl. stand.	μm	0,11	0,09	0,07	0,11	0,12	0,08	0,09	0,10
B	Wart. średnia	μm	0,37	0,59	0,48	0,75	0,79	0,75	0,72	0,90
	Odchyl. stand.	μm	0,11	0,11	0,10	0,08	0,09	0,11	0,06	0,09
C	Wart. średnia	μm	0,37	0,58	0,56	0,74	0,49	0,71	0,61	0,60
	Odchyl. stand.	μm	0,11	0,07	0,11	0,12	0,08	0,09	0,13	0,10

Tabela 4.7. Średnie wartości parametru chropowatości R_z próbek MH po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,75	1,04	0,96	0,88	0,86	1,30	1,44	0,90
	Odchyl. stand.	μm	0,29	0,33	0,67	0,64	0,48	0,04	0,41	0,55
B	Wart. średnia	μm	0,75	1,04	0,92	1,27	0,97	1,31	1,17	1,46
	Odchyl. stand.	μm	0,29	0,53	0,51	0,35	0,21	0,39	0,13	0,78
C	Wart. średnia	μm	0,75	1,02	0,99	1,24	1,00	1,15	1,13	1,13
	Odchyl. stand.	μm	0,29	0,64	0,37	0,28	0,35	0,41	0,18	0,20

Tabela 4.8. Średnie wartości parametru chropowatości R_a próbek MA po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,10	0,16	0,16	0,16	0,12	0,17	0,31	0,16
	Odchyl. stand.	μm	0,02	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04	0,11	0,07
B	Wart. średnia	μm	0,10	0,15	0,16	0,18	0,20	0,18	0,15	0,28
	Odchyl. stand.	μm	0,02	0,05	0,05	0,06	0,06	0,09	0,04	0,12
C	Wart. średnia	μm	0,10	0,17	0,16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,13
	Odchyl. stand.	μm	0,02	0,06	0,03	0,04	0,07	0,05	0,04	0,04

Tabela 4.9. Średnie wartości parametru chropowatości R_p próbek MA po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,34	0,48	0,57	0,46	0,46	0,53	1,03	0,49
	Odchyl. stand.	μm	0,12	0,18	0,15	0,14	0,19	0,16	0,27	0,12
B	Wart. średnia	μm	0,34	0,47	0,50	0,56	0,62	0,52	0,41	0,82
	Odchyl. stand.	μm	0,12	0,12	0,16	0,15	0,16	0,14	0,18	0,21
C	Wart. średnia	μm	0,34	0,55	0,47	0,43	0,50	0,43	0,51	0,43
	Odchyl. stand.	μm	0,12	0,13	0,14	0,12	0,19	0,12	0,18	0,17

Tabela 4.10. Średnie wartości parametru chropowatości R_v próbek MA po procesie trawienia

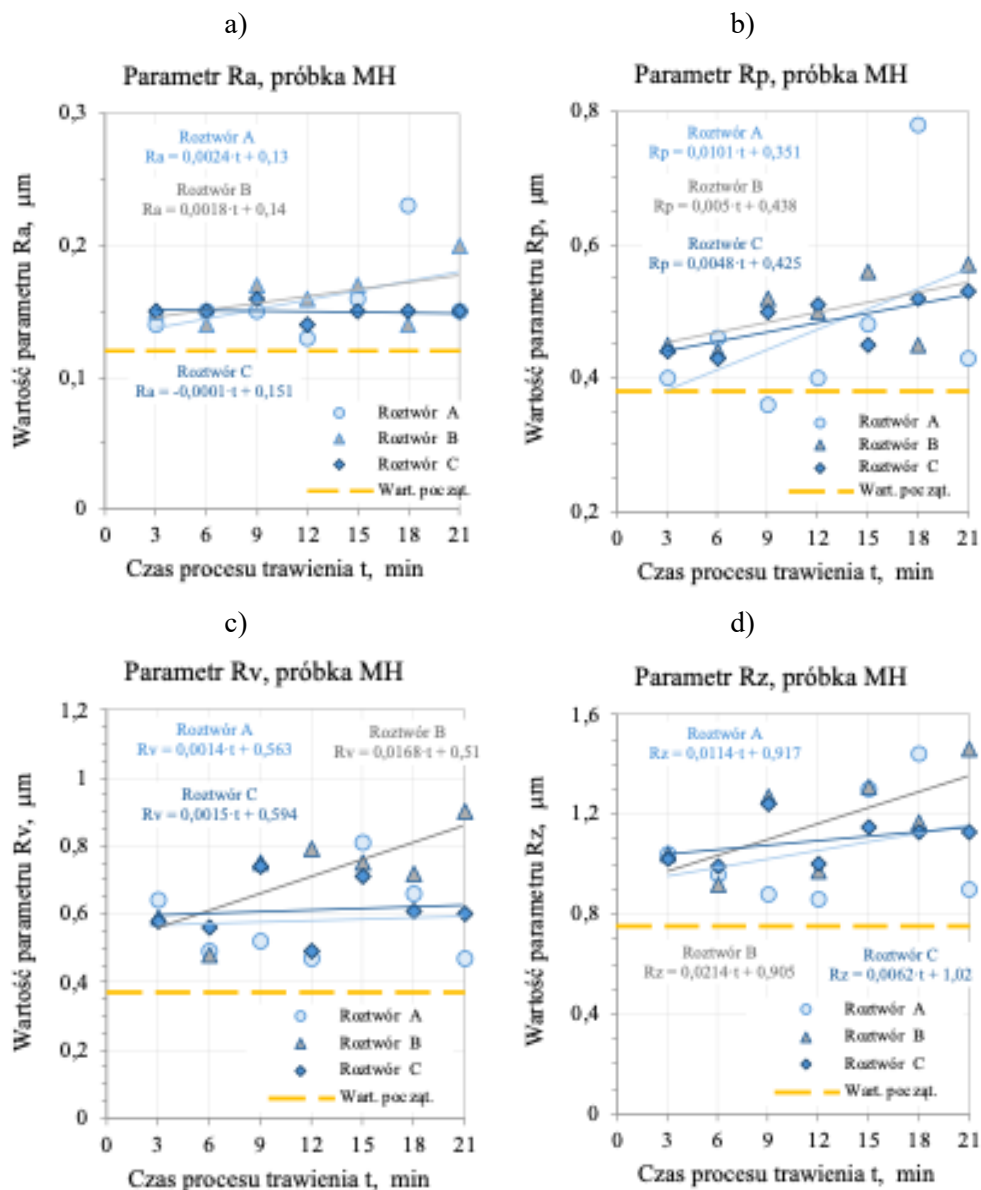
Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,59	0,96	0,97	0,93	0,74	1,37	1,13	0,80
	Odchyl. stand.	μm	0,16	0,23	0,19	0,27	0,20	0,31	0,38	0,17
B	Wart. średnia	μm	0,59	0,88	0,77	0,90	1,03	1,00	0,65	1,12
	Odchyl. stand.	μm	0,16	0,20	0,15	0,27	0,33	0,18	0,16	0,19
C	Wart. średnia	μm	0,59	0,86	0,93	1,00	0,76	0,90	0,81	0,70
	Odchyl. stand.	μm	0,16	0,21	0,22	0,29	0,17	0,13	0,22	0,24

Tabela 4.11. Średnie wartości parametru chropowatości R_z próbek MA po procesie trawienia

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	μm	0,92	1,44	1,54	1,38	1,20	1,90	2,15	1,29
	Odchyl. stand.	μm	0,28	0,23	0,16	0,08	0,01	0,19	0,40	0,01
B	Wart. średnia	μm	0,92	1,36	1,28	1,46	1,65	1,52	1,06	1,94
	Odchyl. stand.	μm	0,28	0,08	0,00	0,09	0,16	0,09	0,03	0,11
C	Wart. średnia	μm	0,92	1,40	1,39	1,43	1,26	1,33	1,32	1,14
	Odchyl. stand.	μm	0,28	0,09	0,20	0,01	0,01	0,16	0,10	0,20

Na podstawie wartości średnich parametrów chropowatości, zamieszczonych w tablicach od 4.4 do 4.7, sporządzono wykresy przedstawione na rysunku 4.4. Na ich podstawie sformułowano uwagi dotyczące zmian wartości parametrów chropowatości w funkcji czasu trawienia w roztworach A, B i C. Analiza rysunku 4.4.a wskazuje, że parametr R_a wzrastał względem wartości początkowej dla każdego roztworu. Potwierdza to, że proces trawienia prowadził do systematycznego rozwinięcia powierzchni. Zauważalny jest niewielki wzrost wartości w czasie dla roztworów A i B, natomiast roztwór C nie powodował istotnych zmian, utrzymując wartości zbliżone do początkowych. Dla roztworów A i B zauważono istotny rozrzut punktów pomiarowych względem linii aproksymacyjnej dla czasu $t \geq 12$ min. Natomiast roztwór C nie powodował istotnych zmian, utrzymując wartości zbliżone do początkowych.

Świadczy to o ograniczonym wpływie tego roztworu na średni poziom wartości parametru.



Rys.4.4. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości dla próbek MH po procesie trawienia: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

Parametr R_p również wzrastał w czasie (rys. 4.4.b), przy czym najwyższe wartości osiągały próbki trawione w roztworze B. W tym przypadku zauważalne jest istotne zróżnicowanie poszczególnych wyników w czasie, co świadczy o niejednorodnym mechanizmie powstawania lokalnych wzniesień. Roztwór C powodował mniejszy, ale bardziej stabilny wzrost wartości parametru. Dla roztworu A zauważono istotny rozrzut punktów pomiarowych względem linii aproksymacyjnej. Analiza parametru R_v

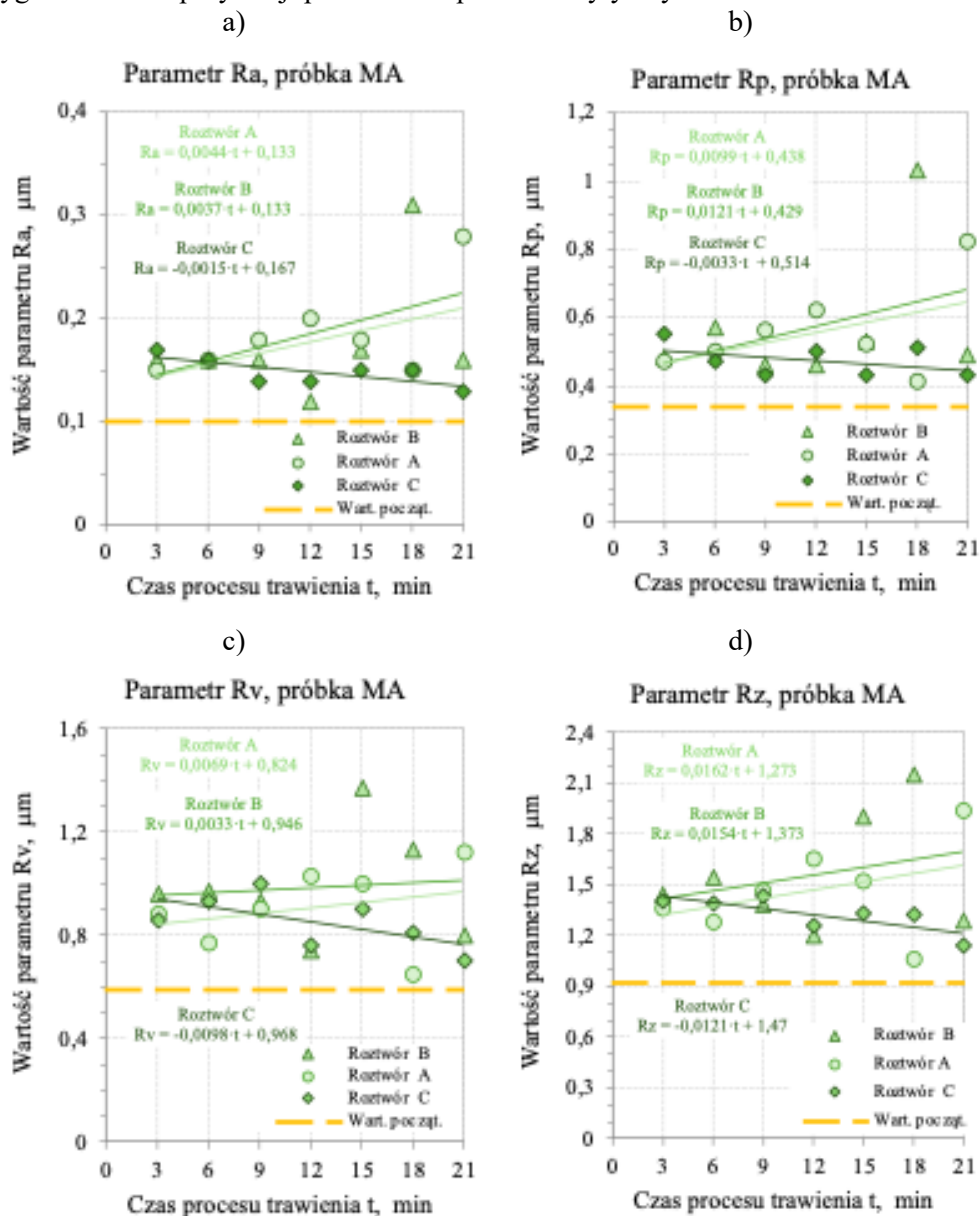
(rys. 4.4.c) wykazała, że we wszystkich roztworach wartości były wyższe od początkowych, co oznacza systematyczne pogłębianie się nierówności powierzchni. Największą dynamikę wzrostu wykazał roztwór B, dla którego odnotowano także znaczący rozrzut wyników, co wskazuje na lokalne, intensywne oddziaływanie roztworu na powierzchnię. W przypadku parametru R_z (rys. 4.4.d), będącego sumą wysokości wzniesień i wgłębień, najwyższe wartości uzyskano w próbkach trawionych w roztworze B. Należy jednak podkreślić, że rozrzut danych dla tego roztworu był największy, co wskazuje na silne zróżnicowanie efektów trawienia w skali mikro. Roztwór C prowadził do bardziej jednorodnych przyrostów wartości parametru.

Niezależnie od rodzaju roztworu, wszystkie parametry chropowatości po trawieniu były wyższe niż wartości początkowe (rys. 4.4). Największy wpływ na rozwinięcie topografii powierzchni wykazywał roztwór B, jednak towarzyszył mu największy rozrzut danych, co sugeruje mniej stabilny przebieg procesu. Roztwory A i C generowały mniejsze, ale bardziej jednorodne zmiany parametrów.

Na rysunku 4.5 przedstawiono zmiany wartości parametrów chropowatości R_a , R_p , R_v oraz R_z próbek addytywnych (MA) w funkcji czasu trawienia w roztworach A, B i C. We wszystkich przypadkach wartości parametrów po rozpoczęciu procesu były wyższe od wartości początkowych, jednak kierunek zmian różnił się w zależności od rodzaju roztworu. W przypadku parametru R_a (rys. 4.5.a), opisującego średni poziom rozwinięcia powierzchni, w roztworach A i B odnotowano systematyczny wzrost wartości, przy czym roztwór B charakteryzował się stabilnym przebiegiem i niewielkim rozrzutem wyników. Natomiast roztwór B wykazywał większą dynamikę zmian, ale również większą zmienność pomiarów, wskazującą na niejednorodny przebieg procesu. Odmienny charakter zmian zaobserwowano dla roztworu C, w którym wartości parametru R_a wykazywały trend malejący, co sugeruje występowanie procesów wygładzania lub częściowej pasywacji powierzchni. Parametr R_p (rys. 4.5.b) zwiększał się w roztworach A i B, przy czym w roztworze B przebieg zmian był bardziej równomierny, a w roztworze A zauważono znaczny rozrzut wyników świadczący o lokalnym formowaniu nieregularnych wierzchołków. W roztworze C zauważono natomiast spadek wartości parametru R_p , wskazujący na redukcję skrajnych wzniesień powierzchni. Podobną zależność stwierdzono dla parametru R_v (rys. 4.5.c), określającego maksymalną głębokość wgłębień. Dla roztworu B zauważono łagodny wzrost wartości, natomiast dla roztworu A wzrost ten był najbardziej dynamiczny, czemu towarzyszył duży rozrzut danych pomiarowych. Wskazuje to na lokalne intensywne oddziaływanie roztworu na powierzchnię. Dla roztworu C zaobserwowano systematyczny spadek wartości parametru R_v , wskazujący na zmniejszenie głębokości „dolin”. Najbardziej kompleksową informację dostarcza parametr R_z , uwzględniający zarówno wzniesienia, jak i wgłębienia. Najwyższe wartości zauważono w próbkach trawionych w roztworze A, jednak charakteryzowały się one dużą zmiennością, co świadczy o intensywnym, lecz niejednorodnym rozwinięciu topografii powierzchni. W roztworze A wzrost wartości R_z był umiarkowany i bardziej stabilny, natomiast w roztworze C zaobserwowano wyraźny trend spadkowy, potwierdzający efekt wygładzania.

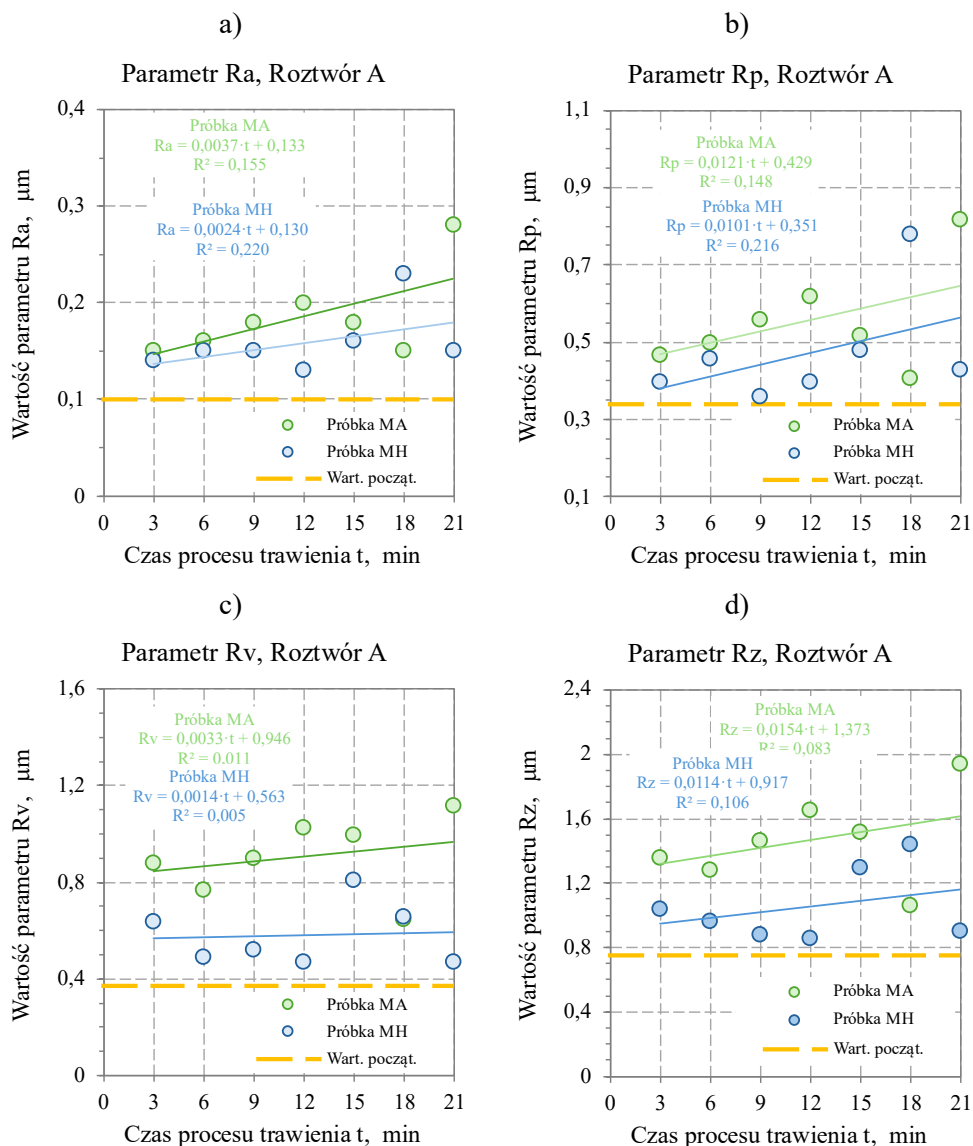
Roztwory A i B prowadziły do wzrostu parametrów chropowatości, przy czym roztwór A powodował najbardziej dynamiczne, lecz niestabilne zmiany. Roztwór C wykazywał odmienny charakter oddziaływania, skutkujący stopniowym

zmniejszaniem wartości analizowanych parametrów, co wskazuje na procesy wygładzania lub pasywacji powierzchni próbek addytywnych.



Rys.4.5. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości dla próbek MA po procesie trawienia: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

Zmiany wartości parametrów chropowatości: R_a , R_p , R_v oraz R_z , w funkcji czasu trawienia dla próbek wykonanych metodą hutniczą (MH) oraz metodą addytywną (MA) w określonym roztworze przedstawiono na: rysunku 4.6 – roztwór A, rysunku 4.7 – roztwór B oraz rysunku 4.8 – roztwór C.



Rys. 4.6. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości próbek po procesie trawienia w roztworze A: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

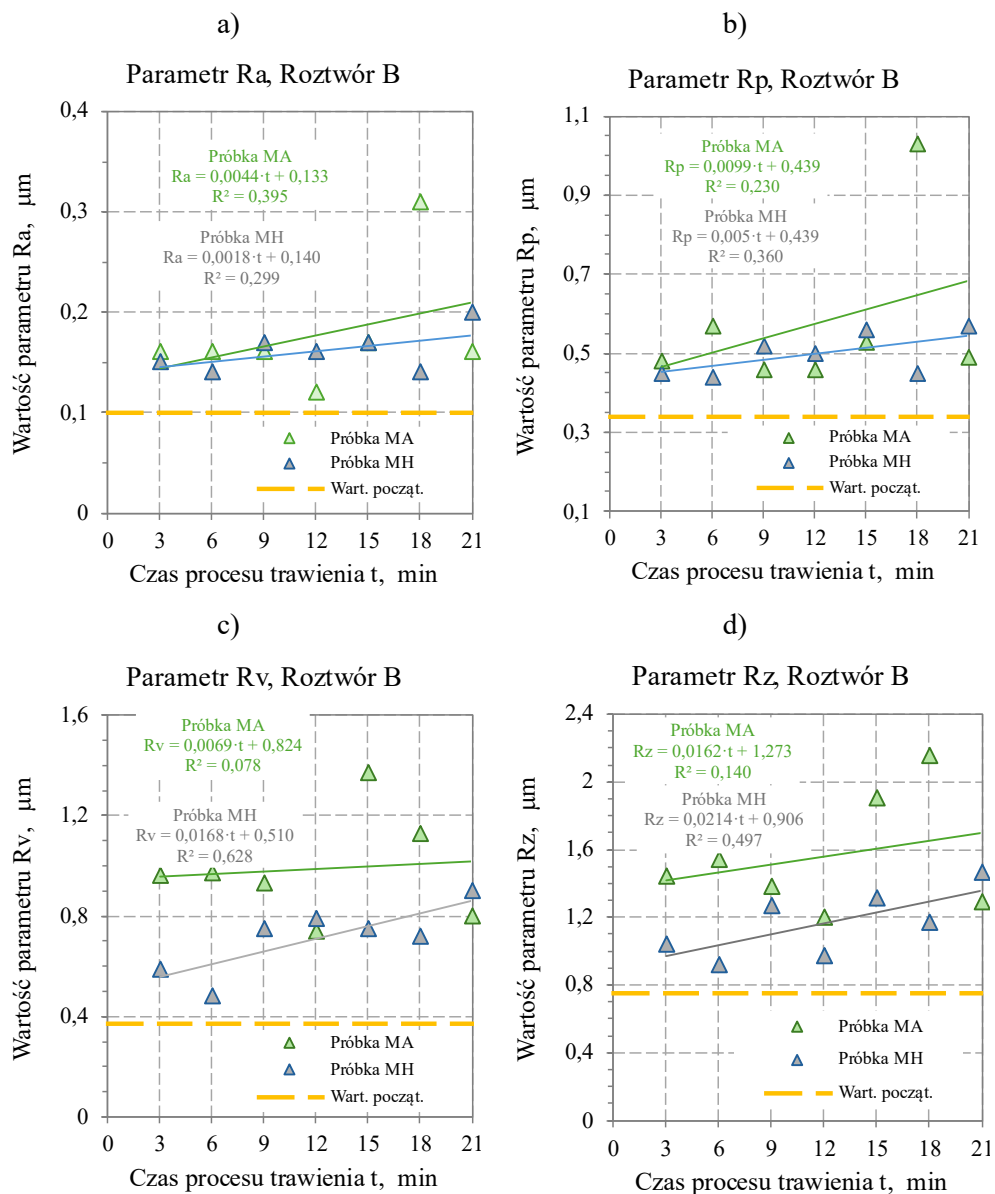
Dla roztworu A (rys. 4.6.a) wartości parametru R_a wykazywała trend rosnący zarówno dla próbek MA, jak i próbek MH. W przypadku próbek MA dynamika wzrostu była większa, co wskazuje na wyższą podatność powierzchni na rozwinięcie topografii. Próbki MH charakteryzowały się mniejszym wzrostem parametru R_a oraz bardziej stabilnym przebiegiem zmian. Dla roztworu B (rys. 4.7.a) również zaobserwowano wzrost wartości R_a w obu typach próbek, przy czym ponownie dynamika zmian była większa w próbkach MA. Wartości końcowe osiągnięte przez próbki MA były istotnie wyższe niż w próbkach MH, co wskazuje na intensywniejszy

wzrost chropowatości w materiale drukowanym. Odmienny charakter zmian wartości parametru wystąpił w roztworze C. Dla próbek MA wartość R_a ulegała systematycznemu obniżeniu, co potwierdza występowanie efektu wygładzania powierzchni pod wpływem trawienia. Dla próbkach MH wartości R_a pozostawała praktycznie niezmienna, co świadczy o wysokiej stabilności powierzchni w tym środowisku. Zatem, roztwory A i B prowadziły do wzrostu wartości parametru R_a , przy czym dynamika zmian była wyższa dla próbek MA niż próbek MH. Natomiast roztwór C wywoływał efekt odwrotny tj. redukcję wartości R_a w próbkach MA oraz stabilizację parametru w próbkach MH. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że charakter oddziaływania roztworu trawiącego jest silnie zależny od technologii wytwarzania próbek.

Na podstawie analizy wykresów (rys. 4.6.b i rys. 4.7.b) można stwierdzić, że zmiana wartości parametru R_p dla próbek trawionych w roztworach A i B była zbliżona. W obu przypadkach zaobserwowano systematyczny wzrost wartości parametru w czasie trawienia zarówno dla próbek MA, jak i próbek MH. Nachylenia linii trendu były wyższe dla próbek MA niż dla próbek MH, co wskazuje na większą wrażliwość próbek addytywnych na działanie obu roztworów. Wartości współczynnika determinacji R^2 były niskie, co potwierdza istotny rozrzut wyników. Odmienne zachowanie zauważono w przypadku roztworu C (rys. 4.8.b). Dla próbek MA widoczny jest spadek wartości parametru R_p w funkcji czasu, natomiast w próbkach MH wystąpił jego niewielki wzrost. Wartości R^2 wskazują, że proces trawienia był bardziej przewidywalny dla próbek MH. Podsumowując, roztwory A i B w podobny sposób powodowały wzrost wartości parametru R_p , szczególnie w próbkach MH. Natomiast roztwór C wykazywał efekty przeciwstawne tj. wygładzanie powierzchni próbek MA, a w przypadku próbek MH prowadził do niewielkiego zwiększenia chropowatości.

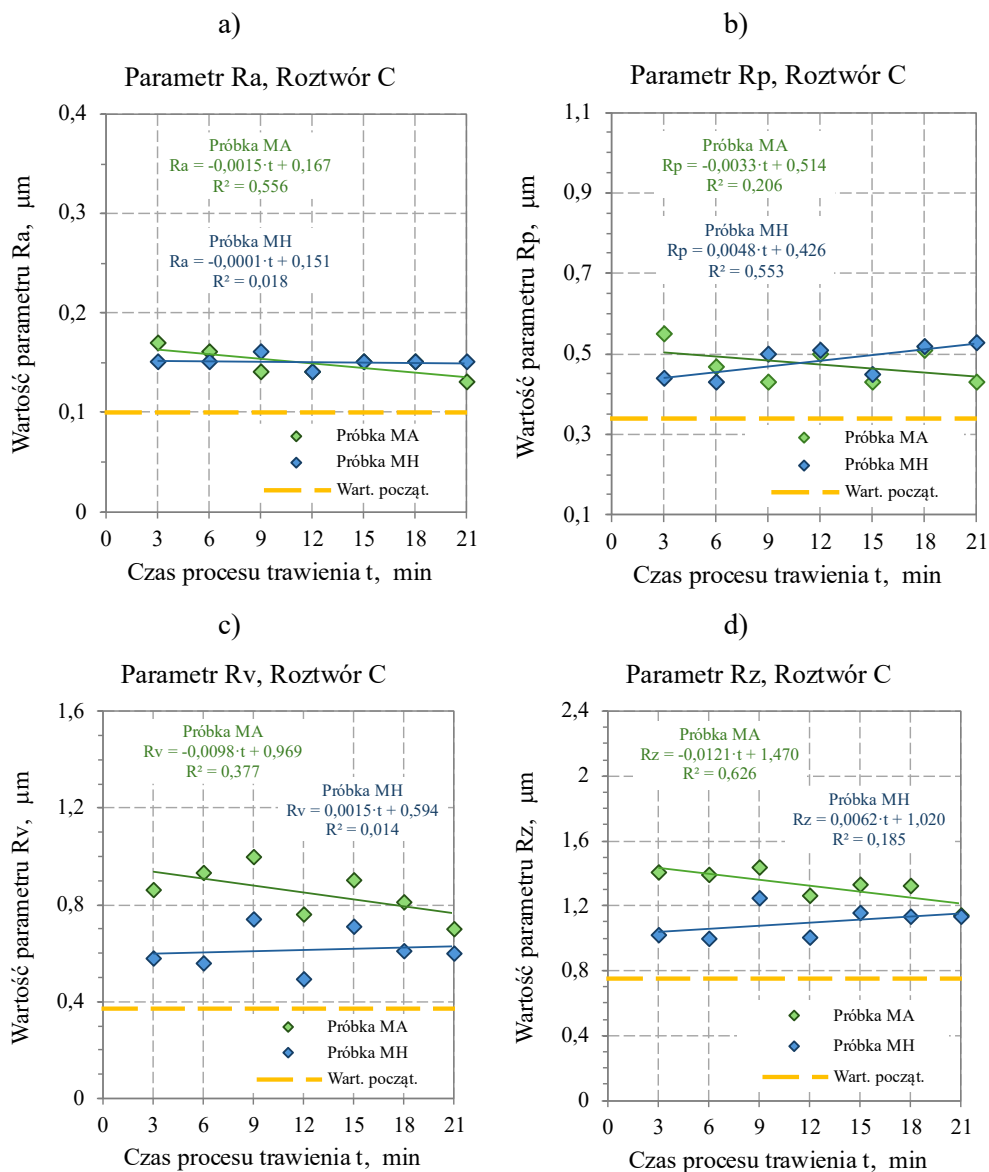
Analiza wartości parametru R_v wykazała, zbliżony charakter zmian chropowatości powierzchni trawionych w roztworach A i B. W obu przypadkach wartości rosły wraz ze wzrostem czasu trawienia. Nachylenia linii trendu było wyraźnie wyższe dla próbek MA (dla roztworu A i B) niż dla próbek MH. Oznacza to, że w roztworach A i B proces trawienia bardziej intensywnie oddziałował na powierzchnię próbek wytwarzanych addytywnie, prowadząc do większych zmian topografii wgłębień. Współczynniki determinacji R^2 wskazuje na znaczny rozrzut danych, jednak tendencja wzrostowa pozostała wyraźna. Odmienne zachowanie wystąpiło dla roztworu C, gdzie dla próbek MA zauważono spadek wartości R_v , a dla próbek MH niewielki wzrost. Wartości współczynników determinacji R^2 potwierdzają, że proces był bardziej stabilny dla próbek MA, natomiast dla próbek MH przebieg zmian był silnie rozproszony.

Dla roztworów A i B również zauważono podobne tendencje zmian wartości parametru R_z . W obu przypadkach wartości R_z wzrastały w czasie trawienia, a tempo wzrostu było większe dla próbek MA niż dla próbek MH. Wskazuje to, że roztwory A i B silniej intensyfikowały rozwinięcie powierzchni próbek addytywnych. Wartości współczynnika R^2 wskazują niskie dopasowanie linii aproksymacyjnych przy zauważalnym rozrzucie danych.



Rys. 4.7. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości próbek po procesie trawienia w roztworze B: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

W przypadku roztworu C zaobserwowano odwrotną tendencję. Dla próbek MA parametr R_z wykazywał spadek, podczas gdy w próbkach MH nastąpił niewielki wzrost. Wartości R^2 były niskie, co wskazuje na istotny rozrzut danych. Roztwór C wraz ze wzrostem czasu trawienia powodował wygładzanie powierzchni próbek MA, a w przypadku próbek MH sprzyjał nieznacznemu zwiększeniu chropowatości.



Rys. 4.8. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości próbek po procesie trawienia w roztworze C: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

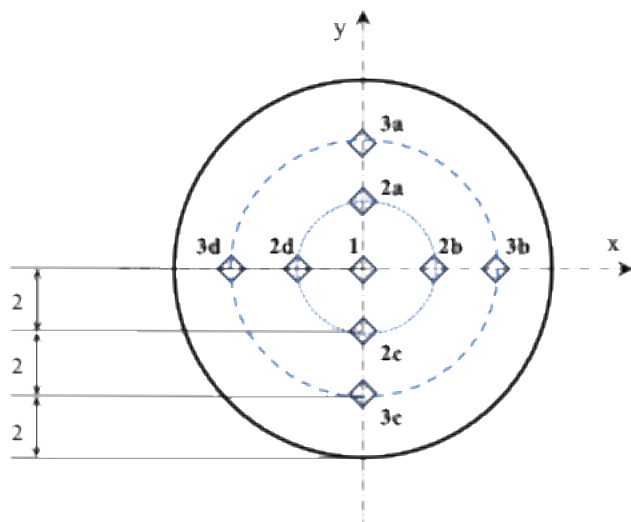
Ogólne wnioski wynikające z analizy zmian parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_v , R_z) dla próbek MA i próbek MH w roztworach A, B i C:

1. Próbkę MA były bardziej podatne na modyfikację topografii powierzchni: w roztworach A i B wykazują wyraźne zwiększanie chropowatości (wzrost R_a , R_p , R_v , R_z), natomiast w roztworze C obserwuje się spadek wszystkich parametrów (efekt wygładzania). Próbkę MH zmieniają się wolniej; w roztworach A i B notuje się umiarkowany przyrost chropowatości, a w roztworze C — stabilizację lub niewielki wzrost.

2. Roztwór B daje najsilniejsze rozwinięcie powierzchni, ale z reguły największy rozrzut (niższe i średnie wartości R^2), co sygnalizuje o niejednorodność lokalnych efektów i większe wymagania kontroli procesu. Roztwór A działa słabiej, lecz stabilniej (mniejszy rozrzut wyników). Roztwór C dla próbek MA konsekwentnie redukuje wartości parametrów: R_p , R_v , R_z , co odpowiada kontrolowanemu wygładzaniu.
3. Roztwory A i B nadają się do chemicznego wspomaganie usuwania 79uportów z elementów wytwarzanych metodą addytywną. Wzrost wartości parametrów chropowatości dla próbek MA oznacza intensywniejsze trawienie krawędzi i stref o dużej krzywiznie, co ułatwia dezintegrację połączeń podporowych.

4.1.3. Badanie twardości powierzchniowej

Wypolerowana, a następnie poddana procesowi trawienia płaska powierzchnia próbek (rys. 3.16.a) została przebadana pod kątem twardości powierzchniowej metodą Vickersa. Analizie poddano próbki MH oraz próbki MA trawione w roztworach oznaczonych literami: A, B i C. Jako punkt odniesie przyjęto wyniki pomiarów twardości próbek MH i próbek MA w stanie wyjściowym, tj. przed procesem trawienia. Pomiar twardości próbek prowadzono w powtarzalnych warunkach dla wszystkich próbek z każdej grupy badawczej. Na płaskiej powierzchni trzech elementów wykonano 9 pomiarów przed procesem trawienia, a następnie po procesie trawienia, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.9. Na podstawie wyników badań wyznaczono wartości średnie, które zestawiono w tabelach 4.12 oraz 4.13.



Rys.4.9. Schemat realizacji badania twardości próbek MH i próbek MA

Dane przedstawione w tabelach 4.12 i 4.13 wykorzystano do opracowania zależności $HV = f(t)$ dla próbek MH oraz próbek MA trawionych w roztworach A, B i C. Twardość początkowa próbek MH (rys. 4.10.a) wynosiły ok. 265 HV. Dla próbek trawionych w roztworach A i B zaobserwowano stopniowy spadek twardości wraz z wydłużaniem czasu trawienia, co wskazuje na obniżenie odporności mechanicznej powierzchni w miarę postępującej degradacji mikrostruktury. Odmienne efekty

zaobserwowano w roztworze C, gdzie wartości twardości nieznacznie rosły, co może wskazywać na stabilizację powierzchni.

Tabela 4.12. Wyniki badania twardości trawionych próbek MH

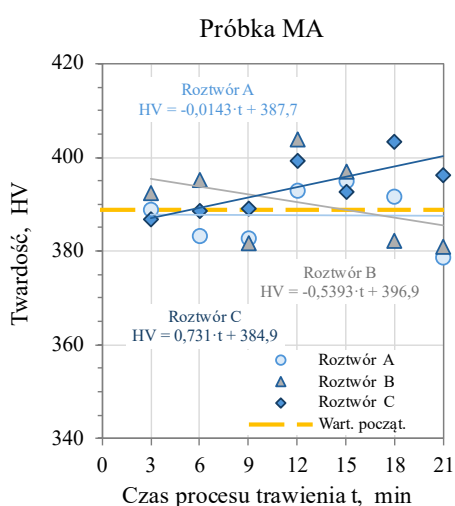
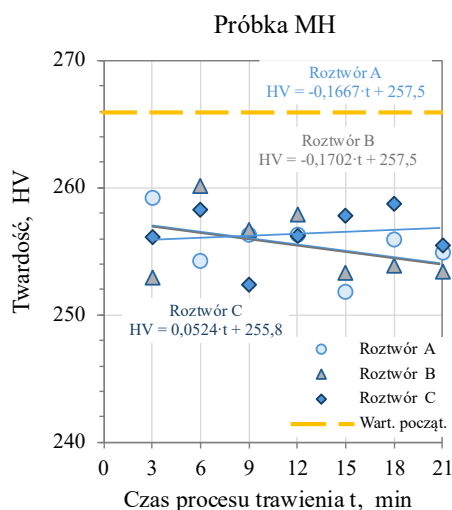
Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	HV	265,9	259,2	254,2	256,3	256,3	251,8	255,9	254,9
	Odchyl. stand	HV	8,3	6,8	5,8	6,1	9,2	3,2	6,3	9,5
B	Wart. średnia	HV	265,2	252,9	260,1	256,7	257,9	253,3	253,9	253,4
	Odchyl. stand	HV	4,6	4,0	7,4	3,2	9,4	6,1	7,8	5,8
C	Wart. średnia	HV	261,7	256,1	258,3	252,4	256,2	257,8	258,7	255,5
	Odchyl. stand	HV	8,6	6,4	7,7	4,8	5,8	5,2	8,8	8,0

Tabela 4.13. Wyniki badania twardości trawionych próbek MA

Typ roztworu	Parametr statystyczny		Czas trawienia, min							
			0	3	6	9	12	15	18	21
A	Wart. średnia	HV	388,8	388,8	383,2	382,7	392,8	395,0	391,6	378,7
	Odchyl. stand	HV	15,1	15,1	12,2	11,3	10,9	11,3	13,1	5,5
B	Wart. średnia	HV	392,5	392,5	395,1	381,8	403,7	397,0	382,1	381,0
	Odchyl. stand	HV	13,2	13,2	9,3	7,5	7,5	8,0	4,6	11,9
C	Wart. średnia	HV	386,7	386,7	388,5	389,0	399,3	392,6	403,3	396,1
	Odchyl. stand	HV	11,6	11,6	6,2	8,6	12,3	8,3	7,7	10,2

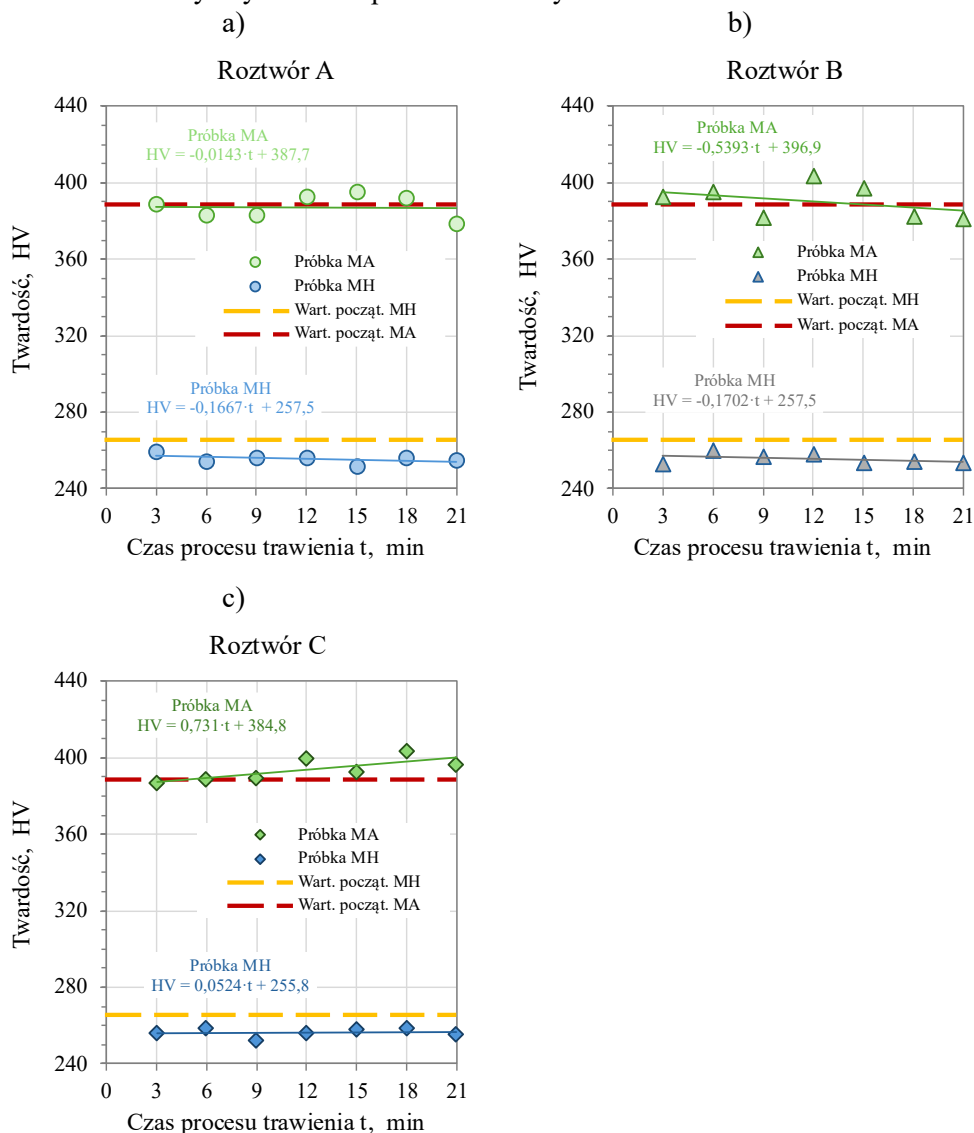
a)

b)



Rys. 4.10. Zestawienie średnich wartości twardości powierzchniowej próbek po procesie trawienia dla: a – próbek MH, b – próbek MA

W przypadku próbek MA (rys. 4.10.b), charakteryzujących się wyższą twardością początkową (ok. 388–392 HV), przebieg zmian różnił się od próbek MH. W roztworze A wartości twardości pozostawały względnie stabilne, z bardzo niewielką tendencją spadkową. W roztworze B nastąpił wyraźniejszy spadek twardości, wskazujący na intensywniejszą degradację powierzchni. Natomiast w roztworze C zauważono systematyczny wzrost twardości, co sugeruje, że proces trawienia w tym medium prowadził do korzystnych zmian powierzchniowych.



Rys. 4.11. Zestawienie średnich wartości twardości powierzchniowej próbek po procesie trawienia: a – w roztworze A, b – w roztworze B, c – w roztworze C

Na rysunku 4.11 przedstawiono zmiany wartości twardości próbek MH i próbek MA w funkcji czasu trawienia w roztworach A, B i C. Analiza uzyskanych wyników

pozwala na ocenę wpływu poszczególnych środowisk chemicznych na stabilność właściwości mechanicznych badanych materiałów. W przypadku roztworu A (rys. 4.11.a) obserwuje się niewielki spadek twardości zarówno dla próbek MA, jak i MH. Spadek jest bardziej wyraźny w próbkach MH, co wskazuje na większą podatność ich powierzchni na degradację w tym środowisku. Dla roztworu B (rys. 4.11.b) tendencje spadkowe są silniejsze. Szczególnie wyraźny spadek twardości w próbkach MA wskazuje na intensywniejsze oddziaływanie tego roztworu na powierzchnię materiału addytywnego. Odmienny efekt zauważono w roztworze C (rys. 4.11.c), gdzie wartości twardości wzrastały wraz z czasem trawienia, zarówno w próbkach MA, jak i w próbkach MH. Zjawisko to sugeruje, że roztwór C sprzyja stabilizacji lub lokalnemu wzmocnieniu powierzchni, co może być związane z procesem pasywacji lub selektywnego usuwania defektów powierzchniowych.

Podsumowując, roztwory A i B charakteryzują się działaniem osłabiającym twardość powierzchni, przy czym efekt jest szczególnie silny dla próbek MA w roztworze B. Natomiast roztwór C wykazuje korzystny wpływ, prowadząc do wzrostu twardości powierzchni zarówno w próbkach MH, jak i próbkach MA.

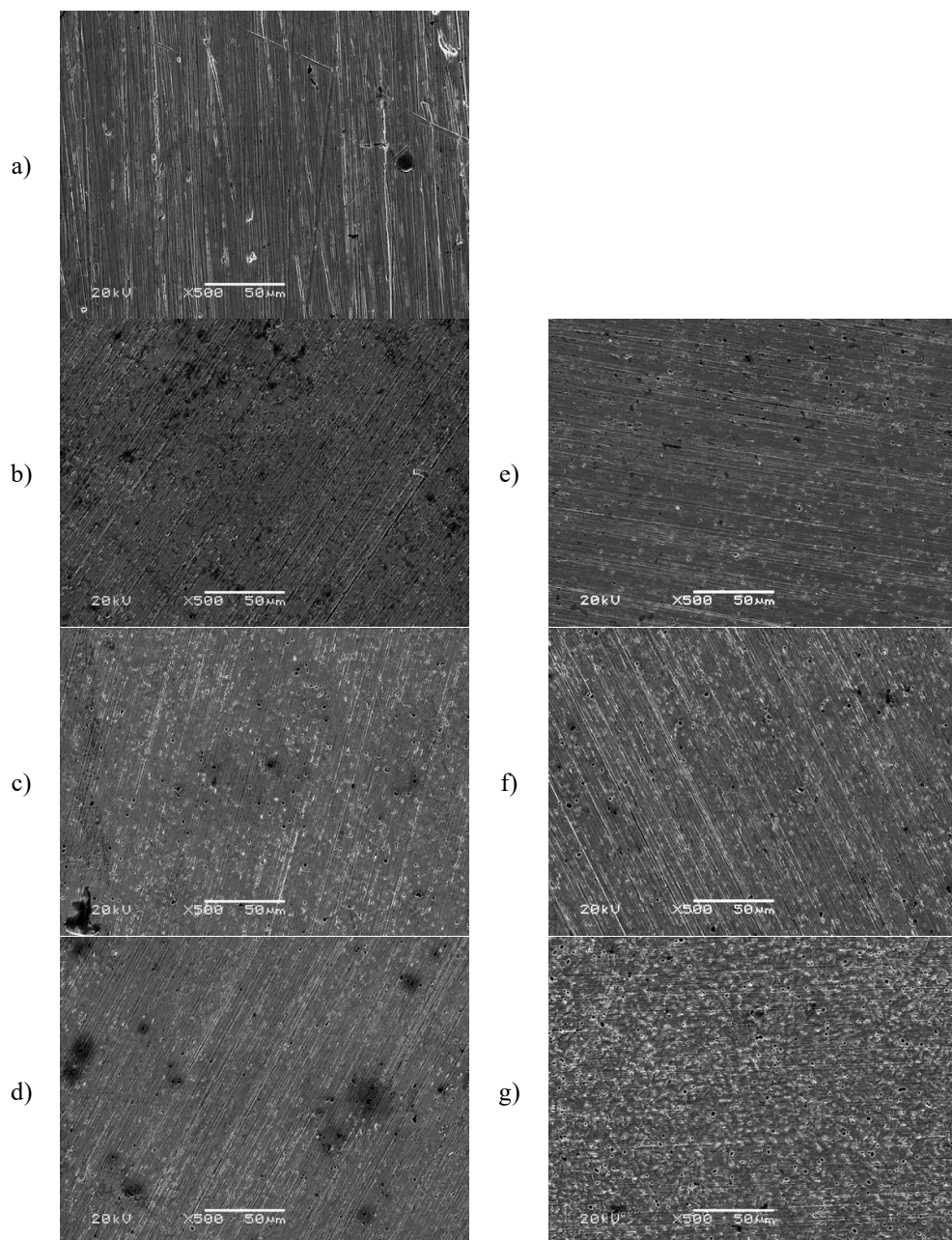
4.1.4. Badania optyczne

W pierwszym etapie badań przeprowadzono obserwacje morfologii powierzchni próbek tytanowych (rys. 3.16.a) przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Analizę prowadzono na płaskich, uprzednio przygotowanych powierzchniach próbek, co umożliwiło uzyskanie wysokorozdzielczych obrazów topografii i ujawnienie subtelnych zmian wynikających z zastosowanych procesów trawienia. Do badań wybrano po jednej próbce reprezentującej każdą z grup, tj. metodę wytwarzania (próbki MH oraz próbki MA), typ roztworu trawiącego (A, B, C) oraz różny czas ekspozycji na proces trawienia (3 min, 21 min), co pozwoliło na dokonanie analizy porównawczej.

Przed rozpoczęciem obserwacji powierzchnie próbek poddano starannemu oczyszczeniu z zanieczyszczeń organicznych w myjce ultradźwiękowej z użyciem alkoholu izopropylowego, a następnie opłukane w wodzie destylowanej. W celu wyeliminowania ryzyka powstania artefaktów w postaci zacieków, mogących zaburzyć interpretację obrazu, próbki osuszono na bibule laboratoryjnej.

Na obrazach SEM (rys. 4.12) zaprezentowano morfologię powierzchni próbek MH w stanie wyjściowym oraz po procesie trawienia w roztworach A, B i C, przy różnych czasach ekspozycji. Powierzchnia próbki nietrawionej (rys. 4.12.a) charakteryzuje się obecnością wyraźnych rys technologicznych, typowych dla procesu przygotowania materiału, przy jednoczesnym braku istotnych defektów powierzchniowych.

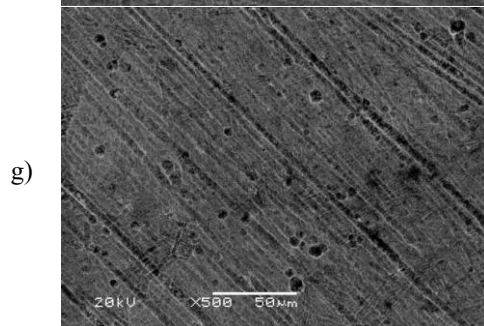
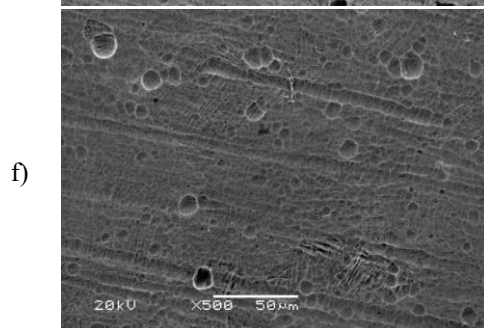
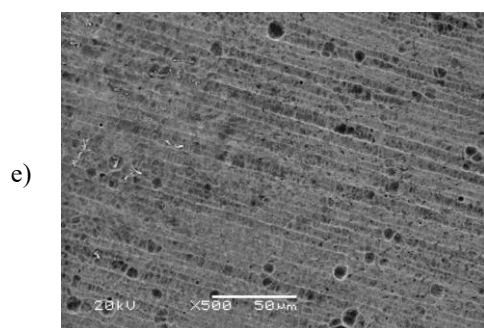
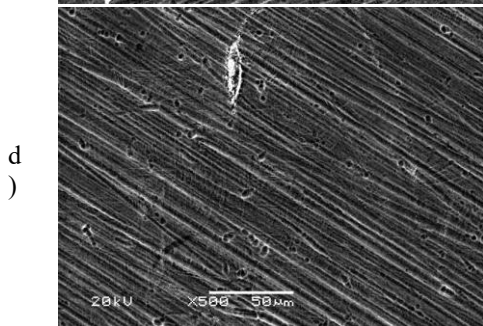
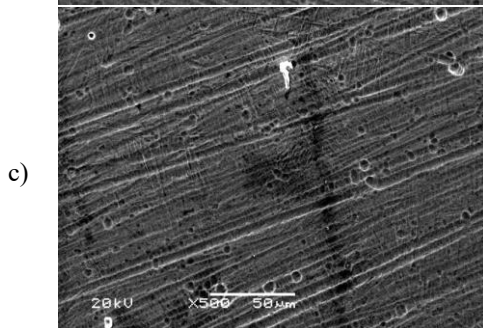
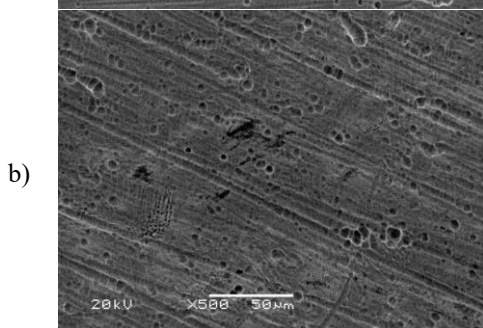
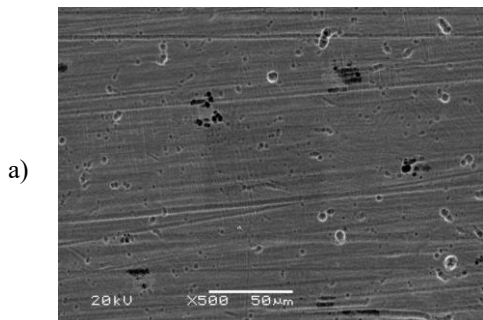
Po czasie trawienia równym $t = 3$ min. (rys. 4.12.b ÷ 4.12.d) widoczna jest wyraźna modyfikacja topografii powierzchni. Roztwór A (rys. 4.12.b) powoduje powstawanie nierównomiernych zagłębień, roztwór B (rys. 4.12.c) prowadzi do powstania lokalnych obszarów o większej chropowatości, natomiast roztwór C (rys. 4.12.d) działa w sposób bardziej jednorodny, tworząc powierzchnię z mniej zarysowanymi defektami.



Rys. 4.12. Obraz SEM powierzchni próbek MH: a – powierzchnia próbki nietrawionej, b – powierzchnia próbki trawionej w roztworze A w czasie 3 minut, c – powierzchnia próbki trawionej w roztworze B w czasie 3 minut, d – powierzchnia próbki trawionej w roztworze C w czasie 3 minut, e – powierzchnia próbki trawionej w roztworze A w czasie 21 minut, f – powierzchnia próbki trawionej w roztworze B w czasie 21 minut, g – powierzchnia próbki trawionej w roztworze C w czasie 21 minut

Po wydłużeniu czasu trawienia do 21 minut (rys. 4.12. e÷4.12. g) obserwuje się znaczące różnice w charakterze oddziaływania roztworów. W roztworze A powierzchnia ulega

dalszej degradacji, z widocznym rozwojem mikroporów i lokalnych wżerów. W roztworze B proces trawienia prowadzi do intensywnej modyfikacji powierzchni, skutkując bardziej chropowatą i heterogeniczną morfologią. Z kolei roztwór C oddziałuje w sposób najmniej agresywny. Powierzchnia zachowuje relatywnie wyrównaną strukturę, co wskazuje na jego bardziej kontrolowane działanie.



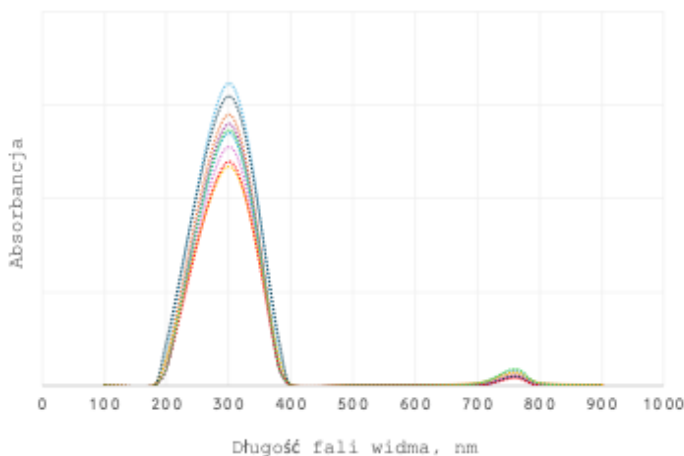
Rys.4.13. Obraz SEM powierzchni próbek MA: a – powierzchnia próbki nietrawionej, b – powierzchnia próbki trawionej w roztworze A w czasie 3 minut, c – powierzchnia próbki trawionej w roztworze B w czasie 3 minut, d – powierzchnia próbki trawionej w roztworze C w czasie 3 minut, e – powierzchnia próbki trawionej w roztworze A w czasie 21 minut, f – powierzchnia próbki trawionej w roztworze B w czasie 21 minut, g – powierzchnia próbki trawionej w roztworze C w czasie 21 minut

4.1.5. Badania spektroskopii

Badaniom spektroskopii UV-Vis poddano roztwory trawiące zarówno w stanie wyjściowym (przed procesem trawienia), jak i po jego zakończeniu, przy uwzględnieniu wszystkich analizowanych czasów ekspozycji. Do pomiarów stosowano kuwety o objętości 5 ml, wypełniane badanym roztworem. Jako próbkę odniesienia zastosowano wodę destylowaną, co pozwoliło na jednoznaczne wyeliminowanie wpływu rozpuszczalnika na uzyskane widma. Wszystkie uzyskane widma wykazały obecność dwóch charakterystycznych maksimów absorpcji, których intensywność oraz powierzchnia pod pikami ulegały istotnym zmianom w zależności od czasu trawienia. Charakterystyczne pasma można wiązać z obecnością w roztworach jonów glinu i wanadu, pochodzących ze stopu Ti6Al4V ELI, co jednoznacznie potwierdza skuteczność procesu trawienia. Zwiększająca się powierzchnia pod pikami wraz z wydłużaniem czasu obróbki chemicznej (w zakresie od 3 do 21 minut) wskazuje na nieprzerwany charakter procesu rozpuszczania składników stopu i sukcesywne nasycanie roztworu produktami reakcji.

Na rysunku 4.14 przedstawiono przykładowe widma absorpcji UV-Vis, ilustrujące zmiany w widocznych maksimach w funkcji czasu trawienia. Obserwowane tendencje wskazują, że roztwory trawiące nie tylko umożliwiają skuteczne usuwanie materiału z powierzchni próbek, lecz także w sposób powtarzalny odzwierciedlają kinetykę procesów elektrochemicznych zachodzących w układzie tytan-roztwór trawiący.

Obserwowano charakterystyczny dla kompleksów wanadu pik o długości około 300 nm. Intensywność piku wskazuje na stężenie kompleksu w roztworze. W okolicy 760 nm zaobserwowano niski pik świadczący o związkach azotowych w roztworze.



Rys. 4.14. Przykładowe wyniki badania spektroskopii UV-Vis

4.1.6. Podsumowanie wyników badań wstępnych (etapu I)

Wyniki badań ubytku masy jednoznacznie potwierdziły postępujący charakter procesu trawienia, którego intensywność wzrastała wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji próbek w roztworach trawiących. Zjawisko to obserwowano zarówno w przypadku próbek MH, jak i próbek MA. Analiza wyników wykazała wyraźne zróżnicowanie dynamiki procesu w zależności od zastosowanego roztworu trawiącego, co jednoznacznie wskazuje na istotny wpływ składu chemicznego środowiska reakcyjnego na mechanizm i szybkość usuwania materiału.

W przypadku próbek MH roztwory A i C charakteryzowały się w przybliżeniu liniowym przebiegiem ubytku masy w funkcji czasu, co sugeruje względnie stabilny mechanizm trawienia powierzchni w całym analizowanym przedziale czasowym. Natomiast roztwór B wykazał najwyższą agresywność chemiczną. W krótszym czasie powodował istotnie większy ubytek materiału, co świadczy o jego intensywniejszym oddziaływaniu na powierzchnię próbki.

W przypadku próbek MA intensywność procesu trawienia była wyraźnie większa w porównaniu do próbek wyciętych z pręta hutniczego. Krążki drukowane wykazały liniowy charakter ubytku masy w roztworach B i C, przy czym roztwór B cechował się wyraźnie większą agresywnością chemiczną niż roztwór C, prowadząc do szybszego usuwania materiału. Odmienny przebieg zauważono w przypadku roztworu A, gdzie proces trawienia miał charakter nieliniowy i trudny do przewidzenia, co wskazuje na bardziej złożony mechanizm oddziaływania chemicznego.

Uzyskane wyniki oraz obserwacje dotyczące charakterystycznego zachowania próbek addytywnych w trakcie obróbki chemicznej stanowiły podstawę do wyboru roztworu B jako najbardziej efektywnego środowiska do dalszych etapów badań.

Analogicznie do wyników testów ubytku masy, również rezultaty badań chropowatości powierzchni potwierdziły zróżnicowany przebieg procesu trawienia w zależności od zastosowanego roztworu trawiącego oraz technologii wytwarzania próbek. Zarówno w przypadku próbek MH, jak i próbek MA, roztwór B wykazał najwyższą intensywność oddziaływania, prowadząc do najbardziej dynamicznego rozwinięcia topografii powierzchni.

Z punktu widzenia praktyki inżynierskiej, wyniki te wskazują, że zastosowanie roztworu B może w istotny sposób skrócić czas wymaganej obróbki poprocesowej. W konsekwencji roztwór ten został wytypowany jako najkorzystniejsze medium do dalszych etapów badań, zarówno ze względu na efektywność kształtowania powierzchni, jak i potencjalne znaczenie technologiczne w procesach przygotowania elementów konstrukcyjnych ze stopu Ti6Al4V ELI.

Badanie twardości powierzchni materiału próbek MH wykazało, że proces trawienia zmniejszył twardość powierzchniową o około 5%, co wskazuje na istotną zmianę cechy fizycznej materiału. Dla próbek MA zmiana ta wyniosła mniej niż 0,5%, co uznano za zmianę nieistotną mieszczącą się w granicy błędu statystycznego. Zastosowane roztwory trawiące nie wykazały istotnego wpływu na różnice w uzyskanych wynikach badań, zatem wpływ składu roztworu na twardość był nieodróżnialny w badanych warunkach. W konsekwencji, dalsze etapy pracy będą skoncentrowano na próbkach addytywnych. Ze względu na brak istotnych zmian twardości materiału po trawieniu, pomiary tego parametru nie są przewidywane w kolejnych fazach badań.

Obserwacje powierzchni wykonano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), co ujawniło istotne różnice mikrostrukturalne pomiędzy próbkami MH i MA ze stopu Ti6Al4V ELI. W próbkach MH jednoznacznie zidentyfikowano dwufazową mikrostrukturę $\alpha+\beta$, a proces trawienia odsłonił charakterystyczny kontrast fazowy. Różnice w obrazie powierzchni w funkcji rodzaju roztworu trawiącego i czasu ekspozycji są wyraźne, co umożliwia analizę zależności czasowych przebiegu reakcji na powierzchni. Drukowany stop tytanu pozbawiony był fazy β . Technologia druku 3D wykazuje przewagę nad tradycyjnymi metodami wytwórczymi usuwając z masy elementów fazę β , która jest słabym punktem metalu. Obrazy próbek drukowanych charakteryzowały się typowymi dla druku liniami pochodzącymi z procesu wytwórczego, będącymi ścieżkami pracy wiązki lasera w złożu proszku tytanowego. Uzyskane obrazy SEM stanowią spójną podstawę do korelacji z pomiarami chropowatości i twardości oraz do oceny wpływu chemicznej obróbki powierzchni materiału na jego właściwości warstwy wierzchniej.

Wyniki badań spektroskopii UV-Vis jednoznacznie potwierdziły przebieg procesów rozkładu stopu tytanu w roztworach trawiących. Systematyczny wzrost wysokości zarejestrowanych pików absorpcji wraz z wydłużaniem czasu trawienia wskazuje na ciągły i nieprzerwany charakter procesu rozpuszczania składników stopu, co świadczy o sukcesywnym nasycaniu roztworu jonami metali.

Drugi etap badań zostanie przeprowadzony z wykorzystaniem próbek wytworzonych metodą addytywną w technologii DMLS. Proces trawienia będzie realizowany w roztworze przygotowanym przy zachowaniu składu chemicznego i proporcji odpowiadających roztworowi B. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazały, że roztwór ten charakteryzuje się najwyższą intensywnością oddziaływania chemicznego, co potwierdził zarówno największy ubytek masy w jednostce czasu, jak i dynamiczny wzrost parametrów chropowatości powierzchni (Ra, Rp, Rv, Rz). W odróżnieniu od roztworów A i C, działanie roztworu B pozwalało na szybkie i konsekwentne rozwinięcie topografii powierzchni, co jest istotne z punktu widzenia przygotowania elementów konstrukcyjnych do dalszych etapów obróbki poprocesowej lub poprawy właściwości użytkowych, tj.: adhezja powłok czy bioaktywność. Pomiary twardości potwierdziły, że mimo intensywności działania roztworu B, zmiany tej właściwości w próbkach MA mieściły się w granicach akceptowalnych i nie miały charakteru istotnego z punktu widzenia degradacji materiału. W konsekwencji, wybór roztworu B jako środowiska trawiącego dla próbek MA uzasadniony jest jego efektywnością w kształtowaniu mikrostruktury powierzchni przy jednoczesnym zachowaniu stabilności podstawowych właściwości mechanicznych stopu Ti6Al4V ELI.

4.2. Wyniki badań etapu II2 (badania próbek normatywnych)

Drugi etap badań zaplanowano z wykorzystaniem próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI wytworzonych metodą addytywną DMLS. W etapie tym przewidziano m.in. realizację statycznej próby rozciągania materiału, co determinowało kształt geometryczny próbek drukowanych. Geometrię przyjęto zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 6892-1:2020-05.

Proces trawienia w etapie drugim prowadzono w roztworze B, stosując siedem wariantów czasowych: od 3 do 21 minut, w odstępach co 3 minuty (Tabela 4.14).

Próbki podzielono na dwie grupy eksperymentalne. Pierwsza grupa była trawiona w warunkach analogicznych do zastosowanych w etapie pierwszym. W drugiej grupie proces prowadzono w obecności fal ultradźwiękowych. Naczynia z roztworem trawiącym i zanurzonymi próbkami umieszczano w kąpeli myjki ultradźwiękowej. Pozwalało to na intensyfikację procesów chemicznego oddziaływania roztworów trawiących na materiał próbki.

W każdej grupie badawczej zastosowano minimum 21 próbki (po trzy próbki dla każdego przyjętego czasu trawienia), co umożliwiło zachowanie powtarzalności i wiarygodności uzyskanych wyników (Tabela 4.15). Przeprowadzono również badania próbek niepoddanych procesowi trawienia, których wyniki stanowiły punkt odniesienia w analizie porównawczej względem próbek poddanych obróbce chemicznej.

Tabela 4.14. Program realizacji procesu trawienia próbek

	Program procesu trawienia	
Oznaczenie próbek badawczych	MA – BU	MA – ZU
Warianty czasowe trawienia w min.	0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21	0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21
Roztwór trawiący	B	B
Obecność fal ultradźwiękowych	nie	TAK

Tabela 4.15. Minimalna ilości badanych próbek w podgrupach badawczych

Typ próbki	Warunki trawienia	Czas trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
MA	Bez udziału fal ultradźwiękowych (BU)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Z udziałem fal ultradźwiękowych (ZU)		3	3	3	3	3	3	3
Łączna liczba próbek		min. 45 próbek w drugim etapie badań							

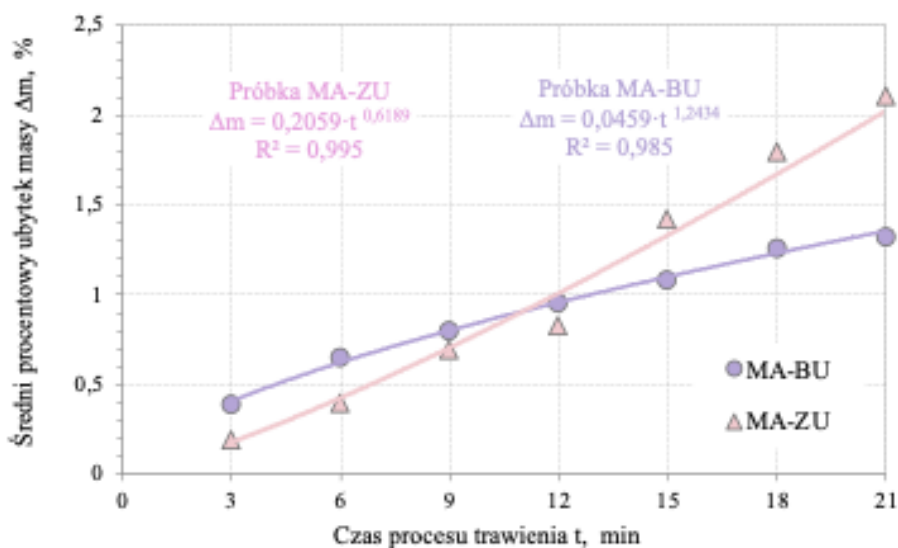
4.2.1. Badanie ubytku masy próbek normatywnych

Badania ubytku masy przeprowadzono w sposób analogiczny do realizacji badań w ramach etapu pierwszego. Każdą próbkę (rys. 3.7) ważono przed rozpoczęciem oraz po zakończeniu procesu trawienia. Ze względu na różnice w wartościach masy poszczególnych próbek, do analizy wykorzystano względny wskaźnik procentowego ubytku masy. Umożliwiło to porównanie wyników badań pomiędzy poszczególnymi seriami eksperymentalnymi. W tabeli 4.16 zestawiono wartości procentowego ubytku masy z uwzględnieniem siedmiu wariantów czasowych procesu trawienia oraz warunków jego prowadzenia tj. bez udziału i z udziałem fal ultradźwiękowych. Średni procentowy ubytek masy wyznaczono ze wzoru (4.1). Dane zawarte w tabeli 4.16 stanowiły podstawę opracowania rysunku 4.15.

Analiza danych przedstawionych na wymienionym powyżej rysunku wskazuje, że w obu wariantach realizacji badań średni ubytek masy systematycznie wzrastał wraz z wydłużaniem czasu trwania procesu trawienia. Jednak intensywność procesu była zdecydowanie większa w przypadku próbek trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych. Wartości końcowe po 21 minutach wyniosły odpowiednio ok. 1,32% dla próbek BU oraz 2,11% dla próbek ZU. Potwierdza to przyspieszenie procesu trawienia pod wpływem kavitacji ultradźwiękowej.

Tabela 4.16. Wyniki ubytku masy próbek MA-BU i próbek MA-ZU trawionych w roztworze B

Warunki traw.	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach						
			3	6	9	12	15	18	21
BU	Średni ubytek	%	0,3954	0,6523	0,8026	0,9538	1,0858	1,2627	1,3215
	Odchyl. stand.	%	0,1821	0,1818	0,2201	0,2665	0,3179	0,3334	0,3781
ZU	Średni ubytek	%	0,1954	0,4009	0,6981	0,8331	1,4249	1,7962	2,1109
	Odchyl. stand.	%	0,0420	0,0811	0,1451	0,1918	0,2467	0,3818	0,4836



Rys. 4.15. Zależność średniego procentowego ubytku masy od czasu trawienia dla próbek poddanych obróbce chemicznej z udziałem i bez udziału fal ultradźwiękowych

Na rysunku 4.15 widoczne jest również zróżnicowanie charakteru przebiegu procesu: krzywa dla próbek BU wykazuje przebieg o charakterze subliniowym ($\Delta m = 0,2059 \cdot t^{0,6189}$, $R^2 = 0,995$), natomiast dla próbek ZU proces przebiega w sposób bardziej dynamiczny, zbliżony do liniowego ($\Delta m = 0,0459 \cdot t^{1,2434}$, $R^2 = 0,985$). Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że zastosowanie fal ultradźwiękowych intensyfikuje proces usuwania masy, zwiększając jego efektywność w kontekście obróbki powierzchniowej elementów wykonanych metodą addytywną ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI.

Z praktycznego punktu widzenia uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla zastosowania procesu trawienia jako metody obróbki poprocesowej elementów wytwarzanych technologią addytywną DMLS. Zastosowanie ultradźwięków pozwala znacząco zwiększyć intensywność usuwania materiału, co bezpośrednio przekłada się na skrócenie czasu niezbędnego do całkowitego usunięcia materiału podporowego oraz wygładzenia powierzchni elementów.

Dzięki większej dynamice procesu trawienia w warunkach oddziaływania fal ultradźwiękowych możliwe jest także zmniejszenie ryzyka powstawania defektów powierzchni wynikających z długotrwałego oddziaływania środowiska chemicznego, co może wpływać na poprawę jakości powierzchni. Z kolei proces trawienia prowadzony bez udziału fal ultradźwięków, choć stabilny i przewidywalny, cechuje się mniejszą efektywnością. Wydłuża to czas obróbki i może być mniej korzystny w kontekście przemysłowej produkcji seryjnej.

Podsumowując można stwierdzić, że zastosowanie roztworu B w połączeniu z falami ultradźwiękowymi należy uznać za rozwiązanie wysoce efektywne w kontekście obróbki poprocesowej elementów wykonanych ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI. Wskazany proces umożliwia jednocześnie zwiększenie wydajności, redukcję czasu produkcji oraz poprawę jakości końcowej komponentów.

4.2.2. Badanie chropowatości powierzchni próbek normatywnych

W nawiązaniu do przeprowadzonych wcześniej analiz ubytku masy próbek (rys. 3.7) w warunkach trawienia chemicznego z udziałem oraz bez udziału fal ultradźwiękowych, kolejnym etapem badań było określenie zmian topografii powierzchni. Analiza parametrów chropowatości powierzchni stanowi istotne uzupełnienie wcześniejszych obserwacji, umożliwiając ocenę jakości powierzchni próbek (rys. 3.7) w zależności od warunków procesu trawienia.

Badanie chropowatości przeprowadzono wzdłuż pionowej osi próbek (oś Z) zarówno przed, jak i po procesie trawienia. Na każdej próbce wykonano trzy niezależne pomiary. Uzyskane średnie wartości wybranych parametrów (R_a , R_p , R_v , R_z) zestawiono w tabeli 4.17 dla próbek MA-BU oraz w tabeli 4.18 dla próbek MA-ZU. Dane przedstawione w tabelach 4.17 i 4.18 stanowiły podstawę opracowania zależności $R_0 = f(t)$, które przedstawiono na rysunku 4.16.

Wyniki badań (tabele 4.17 i 4.18 oraz rysunek 4.16) obrazują zmiany średnich wartości parametrów chropowatości powierzchni próbek ze stopu tytanu trawionych w roztworze B, zarówno bez udziału fal ultradźwiękowych (MA-BU), jak i z ich zastosowaniem (MA-ZU).

Tabela 4.17. Wyniki badania chropowatości próbek MA-BU trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych

Parametr chropowości	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
Ra	Wart. średnia	μm	7,53	6,59	5,92	5,68	5,17	4,68	4,46	4,21
	Odchyl. stand.	μm	0,21	0,53	0,82	1,04	0,53	0,50	0,37	0,61
Rp	Wart. średnia	μm	26,87	23,04	23,08	24,58	24,36	20,46	20,50	19,42
	Odchyl. stand.	μm	1,01	1,60	2,80	2,92	1,68	1,40	1,74	1,71
Rv	Wart. średnia	μm	20,16	16,90	16,62	14,75	13,14	12,80	13,48	11,58
	Odchyl. stand.	μm	0,10	1,92	3,03	2,47	1,20	1,65	1,21	0,75
Rz	Wart. średnia	μm	47,03	39,94	39,70	39,33	37,50	33,26	33,98	31,01
	Odchyl. stand.	μm	1,11	3,39	5,04	4,93	2,66	2,18	2,30	2,34

Tabela 4.18. Wyniki badania chropowatości próbek MA-ZU trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych

Parametr chropowatości	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
Ra	Wart. średnia	μm	7,53	6,58	6,32	5,16	5,44	4,33	4,49	4,05
	Odchyl. stand.	μm	0,21	0,90	0,89	0,49	0,75	0,21	0,57	0,57
Rp	Wart. średnia	μm	26,87	24,41	25,08	22,19	24,27	21,40	18,53	18,16
	Odchyl. stand.	μm	1,01	2,08	4,92	2,19	2,83	3,84	2,11	2,14
Rv	Wart. średnia	μm	20,16	17,72	15,81	13,82	14,32	12,73	13,07	11,58
	Odchyl. stand.	μm	0,10	2,51	1,41	1,22	1,48	0,43	1,10	1,05
Rz	Wart. średnia	μm	47,03	42,12	40,89	36,01	38,58	34,13	31,60	29,74
	Odchyl. stand.	μm	1,11	4,27	6,24	3,37	4,24	3,63	2,53	3,15

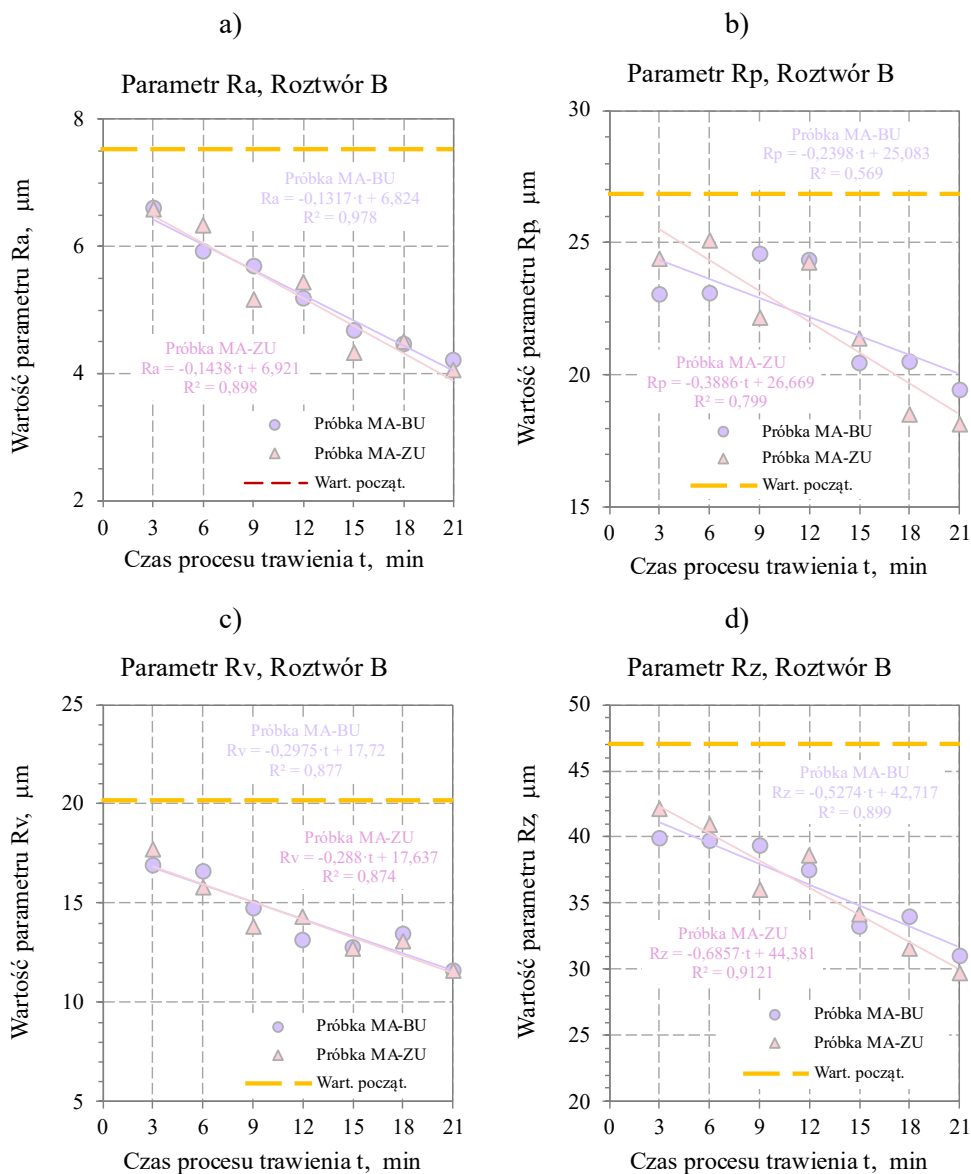
W przypadku próbek MA-BU obserwuje się systematyczny spadek wartości wszystkich analizowanych parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_v , R_z), co wskazuje na równomierne wygładzanie powierzchni w miarę wydłużania czasu trawienia. Proces ten ma charakter liniowy, o czym świadczy wysoka wartość współczynnika determinacji $R^2 > 0,79$.

Dla próbek ZU efekt redukcji chropowatości jest jeszcze bardziej wyraźny, a tempo spadku wartości parametrów, szczególnie R_p i R_z , jest większe niż w próbkach MA - BU. Wskazuje to, że zastosowanie fal ultradźwiękowych intensyfikuje proces usuwania mikronierówności i przyspiesza homogenizację powierzchni. Potwierdzają to również wysokie współczynniki determinacji ($R^2 > 0,89$), świadczące o dużej przewidywalności i stabilności procesu w tych warunkach.

Z praktycznego punktu widzenia uzyskane wyniki badań chropowatości, zestawione z wcześniejszą analizą ubytku masy, dostarczają istotnych informacji w kontekście optymalizacji procesów obróbki chemicznej elementów wytwarzanych metodą addytywną. Obserwowany spadek chropowatości w funkcji czasu trawienia, szczególnie intensyfikowany w obecności fal ultradźwiękowych, wskazuje na możliwość skrócenia czasu obróbki przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej efektywności procesu wygładzania powierzchni.

W aspekcie zastosowań bioinżynierskich, takich jak implanty, uzyskane wyniki niosą szczególne znaczenie. Redukcja chropowatości sprzyja ograniczeniu ryzyka inicjacji pęknięć zmęczeniowych i poprawia odporność korozyjną, co bezpośrednio przekłada się na bezpieczeństwo i trwałość wyrobów implantologicznych. Z drugiej strony, nadmierne wygładzenie powierzchni może ograniczać proces osteointegracji, który w wielu przypadkach wymaga kontrolowanej mikrochropowatości sprzyjającej adhezji komórek. Dlatego wykorzystanie roztworu B w połączeniu z falami ultradźwiękowymi może być szczególnie przydatne w obróbce tych elementów, gdzie kluczowe jest osiągnięcie powierzchni gładkiej, jednorodnej i wolnej od defektów, np. w implantach stawowych czy narzędziach chirurgicznych.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że wprowadzenie fal ultradźwiękowych do procesu trawienia znacząco zwiększa jego efektywność w zakresie redukcji chropowatości powierzchni, co może stanowić istotną przesłankę dla zastosowań technologicznych wymagających uzyskania powierzchni o wysokim stopniu gładkości i powtarzalności parametrów.



Rys. 4.16. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości próbek MA-BU i próbek MA - ZU po procesie trawienia w roztworze B: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

4.2.3. Badania optyczne powierzchni próbek normatywnych

Badane próbki poddano obserwacjom mikroskopowym w celu identyfikacji zmian morfologicznych zachodzących na ich powierzchni w wyniku procesu trawienia chemicznego. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem obrazów optycznych oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Umożliwiło to uchwycenie zarówno

makroskopowych, jak i mikroskopowych cech powierzchni. Na rysunkach 4.17÷4.31 zaprezentowano wybrane obrazy reprezentatywne dla każdego wariantu procesu trawienia. Fotografie przedstawiają charakterystyczny sposób zerwania próbek podczas badań niszczących, mechanizmy przylegania niecałkowicie stopionych cząstek proszku tytanowego do powierzchni elementów, a także szczegółowy obraz topografii powierzchni.

Poniżej przedstawiony zestaw obrazów dokumentuje ewolucję topografii powierzchni próbek Ti6Al4V ELI wytworzonych metodą DMLS w funkcji czasu trawienia (3–21 min) w dwóch wariantach: bez udziału fal ultradźwiękowych (rys. 4.18.c÷4.24.c) oraz z udziałem ultradźwięków (rys. 4.25.c÷4.31.c). Jako punkt odniesienia wykorzystano obraz powierzchni próbki niepoddanej trawieniu (rys. 4.17.c).

Powierzchnia nietrawionej próbki (rys. 4.17.c) wykazuje dużą chropowatość z licznymi, przytwierdzonymi sferycznymi cząstkami proszku i mostkami spiekowymi oraz wyraźną liniowością odpowiadającą ścieżkom skanowania wiązki lasera podczas procesu wytwarzania. Obecność cząstek i ostrych krawędzi przekłada się na wysokie wartości parametrów chropowatości R_p i R_z .

Porównanie powierzchni próbek trawionych dla przyjętych dwóch wariantów realizacji procesu z powierzchnią próbki niepoddanej trawieniu pozwala na sformułowanie kilku uwag:

- a) dynamika modyfikacji powierzchni w przypadku użycie fal ultradźwiękowych w procesie trawienia prowadzi do zdecydowanie szybszego i bardziej równomiernego usuwania cząstek oraz wygładzania grzbietów niż trawienie bez fal ultradźwiękowych (próbki MA-BU) – koreluje to z silniejszym spadkiem wartości parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_z) i większym ubytkiem masy dla próbek MA-ZU,
- b) morfologia „dołków” po oderwanych kulkach proszku dla próbek MA-BU dłużej utrzymują się większe, nieregularne jamy i lokalne skupiska resztkowe, natomiast dla próbek MA-ZU „dołki” są liczniejsze, drobniejsze i o gładszych krawędziach,
- c) ścieżka skanowania na powierzchni próbek MA-BU pozostają czytelne nawet po 15 minutach, natomiast postać ścieżek dla powierzchni próbek MA-ZU zanikają szybciej (w zakresie od 6 do 9 minut) - potwierdza to intensywniejsze wygładzanie powierzchni podczas procesu trawienia wspomaganego działaniem fal ultradźwiękowych,
- d) porównując postaci powierzchni poddanych trawieniu z powierzchnią próbki nie trawionej można stwierdzić, że oba analizowane warianty trawienia skutecznie eliminują kuliste cząstki proszku i redukują ostre krawędzie nierówności.

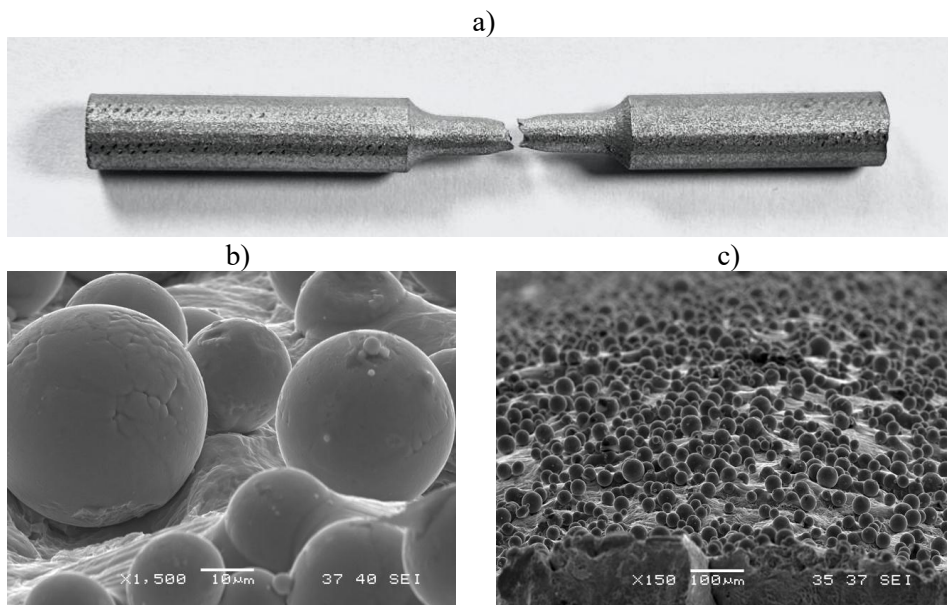
Zdjęci powierzchni próbek MA-BU pozwalają na określenie zachodzących zmian materiału wraz z czasem trawienia:

- a) dla $t = 3$ min.: nieliczne podcinanie szyjek i lokalne odspajanie cząstek; pojawiają się drobne dołki pooderwowe, a ostre grzbiety ścieżek ulegają lekkim zaokrągleniom,
- b) dla $t = 6$ min.: wyraźnie mniej cząstek proszku, jednak miejscami utrzymują się ich skupiska,

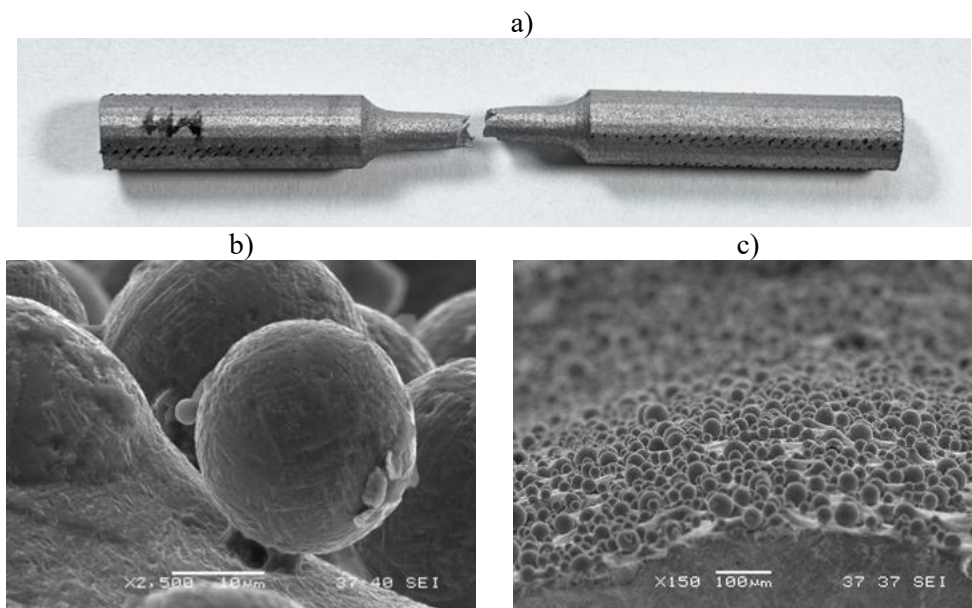
- c) dla $t = 9$ min.: dalsza redukcja liczby cząstek kulistych proszku; rośnie gęstość płytkich jam pooderwowych, a wysokość rys ścieżek maleje (spadek wartości parametrów R_p i R_z),
- d) dla $t = 12$ min.: większość cząstek proszku została usunięta; wyraźnie widoczne ścieżki na powierzchni; przeważają płytsze, rozłożyste wgłębienia (spadek wartości parametru R_v),
- e) dla $t = 15-18$ min.: postępujące wygładzanie – sporadyczne cząstki kuliste proszku, dołki o łagodnych krawędziach,
- f) dla $t = 21$ min.: niska liczność cząstek proszku, dominują łagodne dołki i spłaszczone grzbiety – efekt zgodny z monotonicznym spadkiem wartości parametrów: R_a , R_p , R_v , R_z , oraz ubytkiem masy.

Zdjęci powierzchni próbek MA-ZU pozwalają na określenie zachodzących zmian materiału wraz z czasem trawienia:

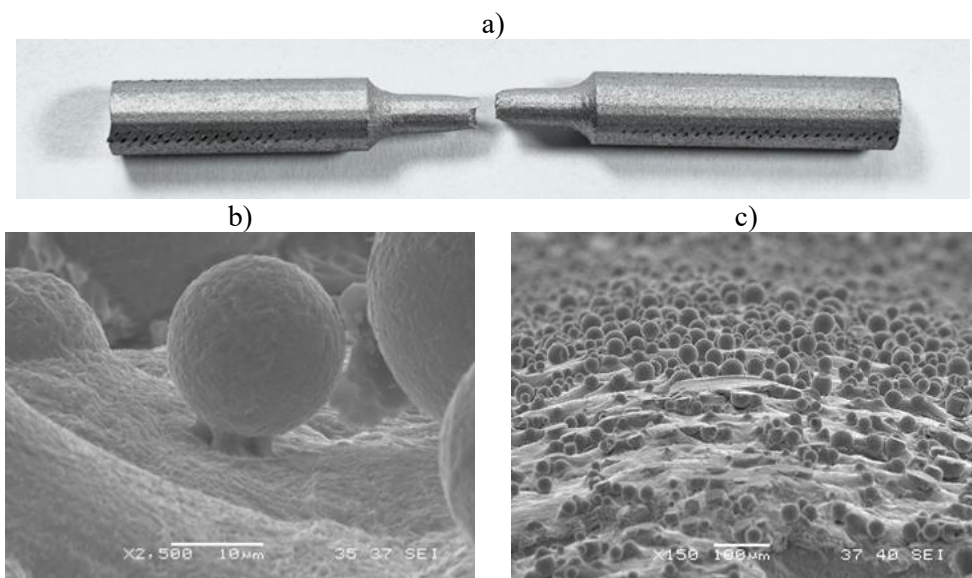
- a) dla $t = 3$ min.: różnice powierzchni próbek MA-BU względem powierzchni próbek MA-BU są już wyraźne – znacznie mniej cząstek proszku, liczne czyste dołki pooderwowe,
- b) dla $t = 6$ min.: niemal całkowita dezintegracja skupisk cząstek proszku; ścieżki skanowania stają się słabo rozpoznawalne; rozkład nierówności ujednolica się,
- c) dla $t = 9-12$ min.: powierzchnia silnie „oczyszczona”; dołki pooderwowe drobnieją i zaokrąglają się,
- d) dla $t = 15-18$ min.: utrzymuje się równomierne wygładzanie; brak nagromadzeń produktów reakcji, co wskazuje na skuteczne usuwanie ich przez kawitację,
- e) dla $t = 21$ min.: najniższe wartości parametrów chropowatości, co związane jest dużą jednorodnością powierzchni.



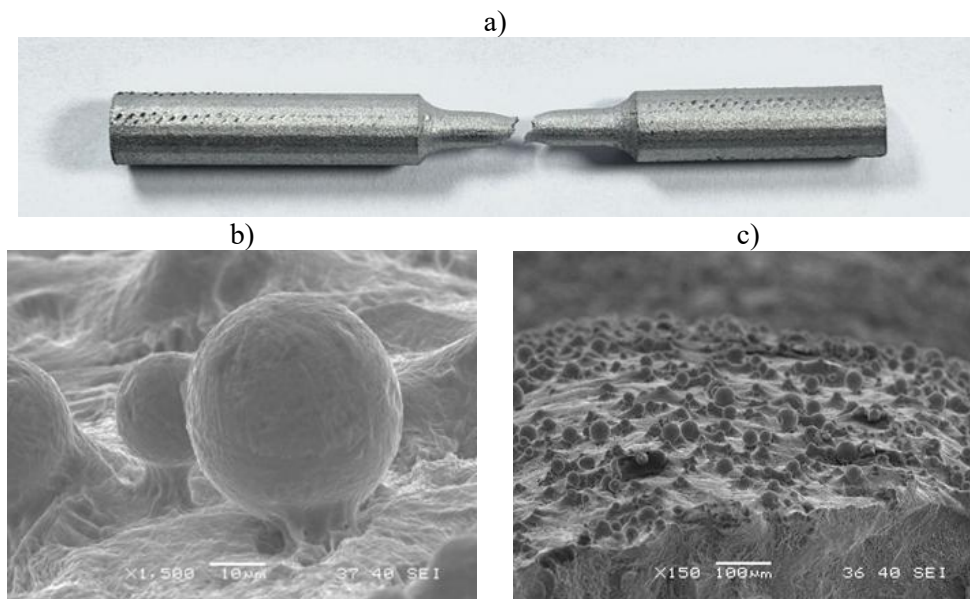
Rys.4.17. Obrazy optyczne i SEM próbek wytworzonych metodą DMLS: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki w stanie nietrawionym (0 min)



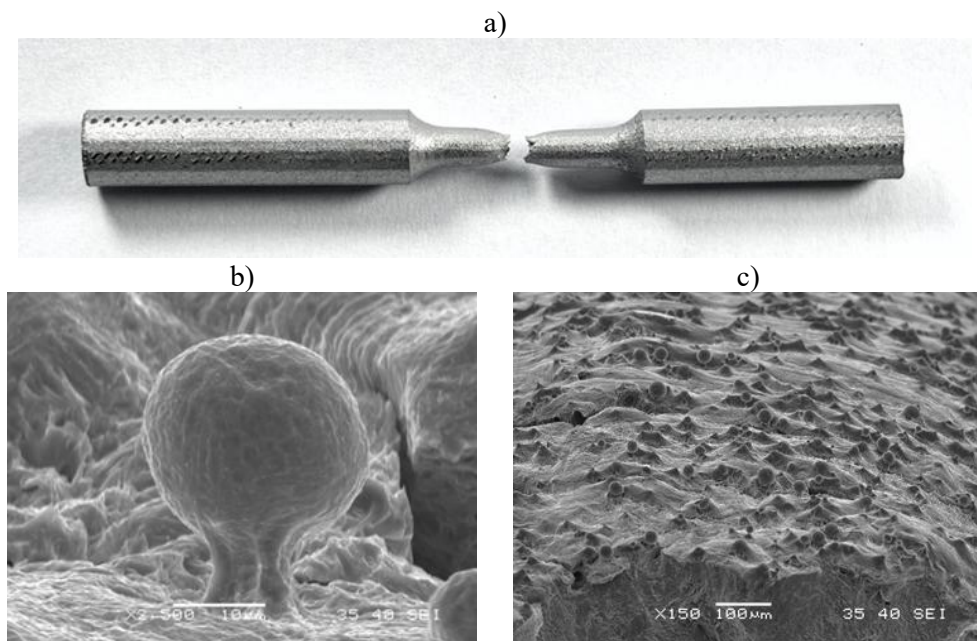
Rys. 4.18. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 3 minuty



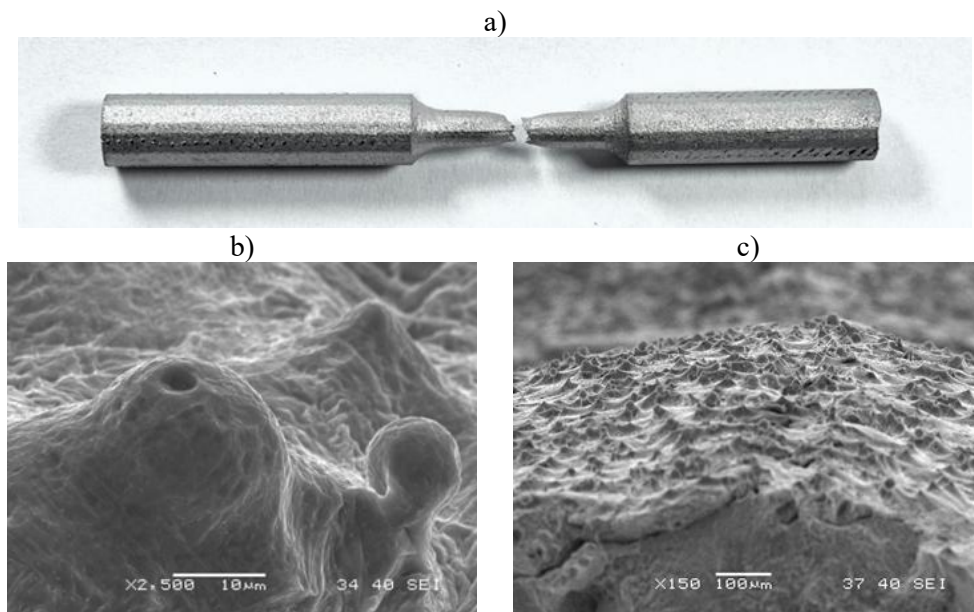
Rys. 4.19. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 6 minut



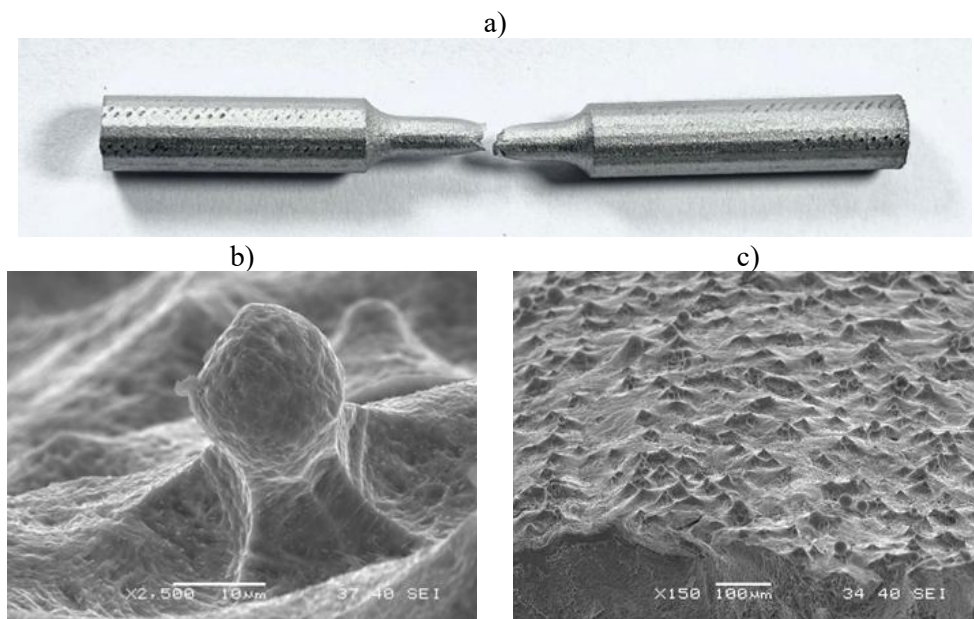
Rys. 4.20. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 9 minut



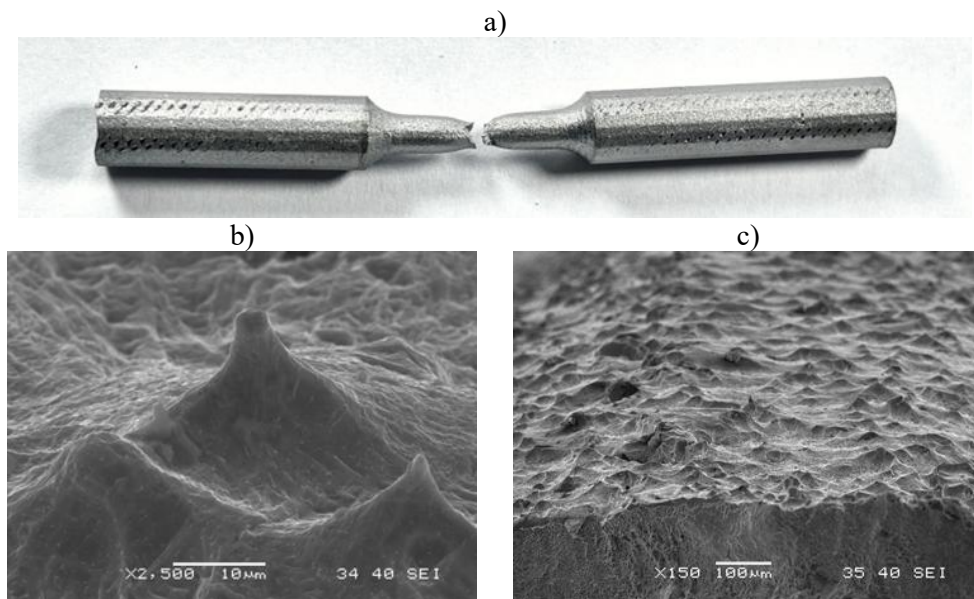
Rys. 4.21. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 12 minut



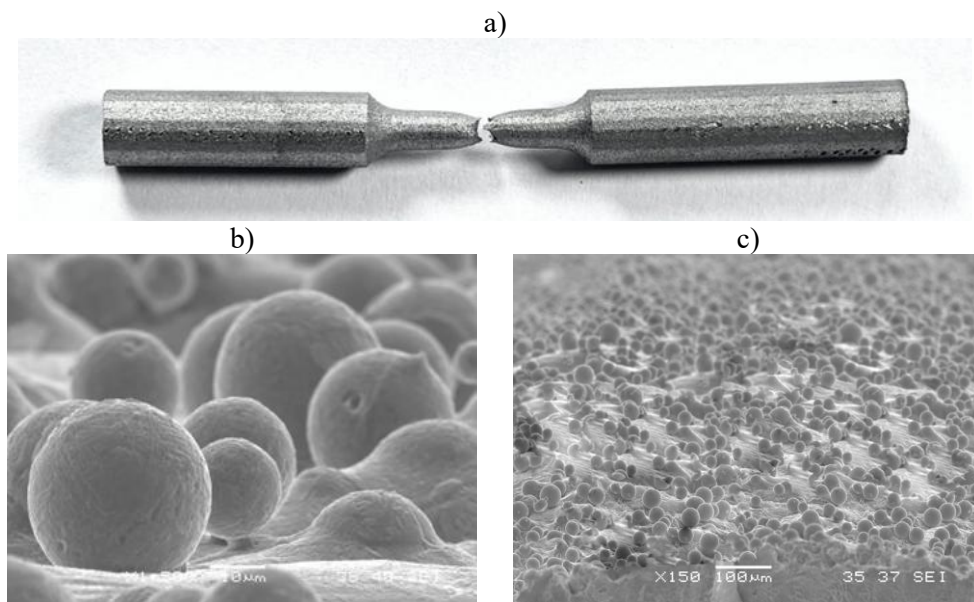
Rys. 4.22. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 15 minut



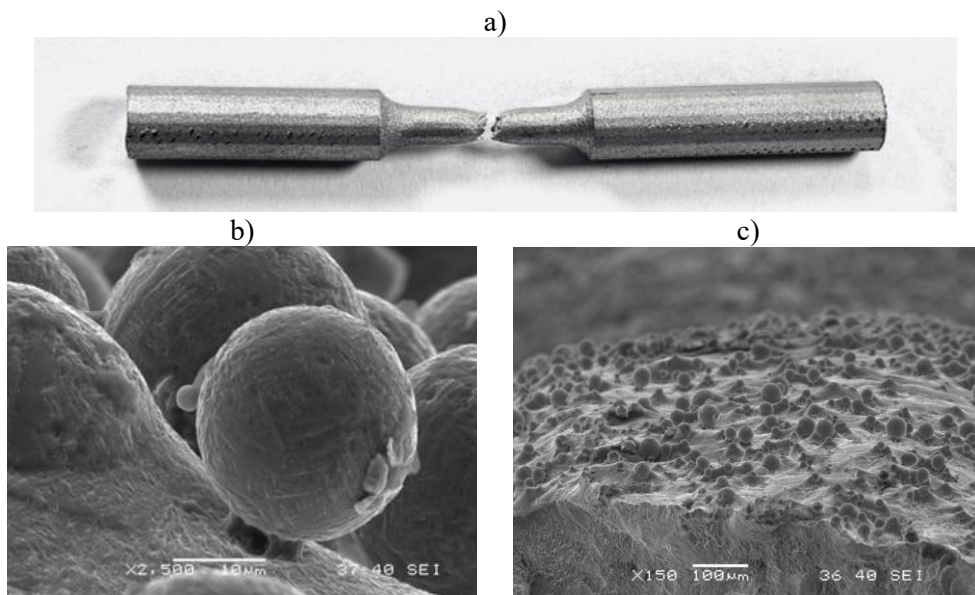
Rys. 4.23. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 18 minut



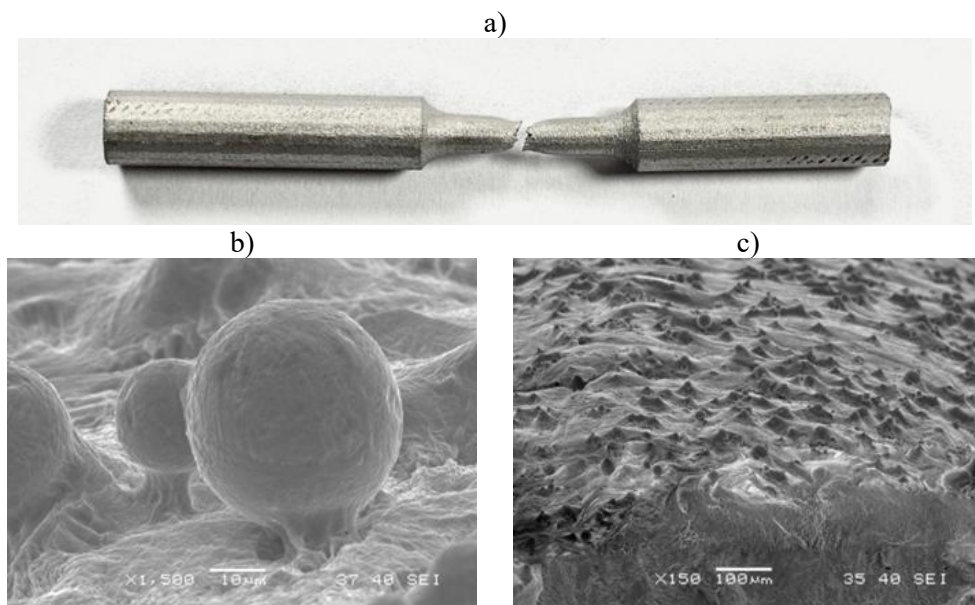
Rys. 4.24. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-BU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 21 minut



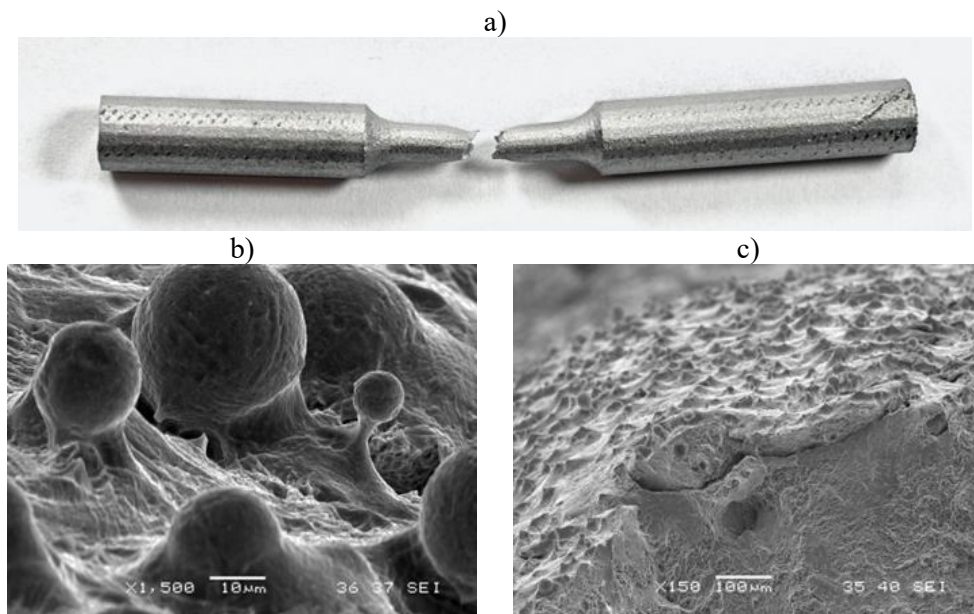
Rys. 4.25. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 3 minuty



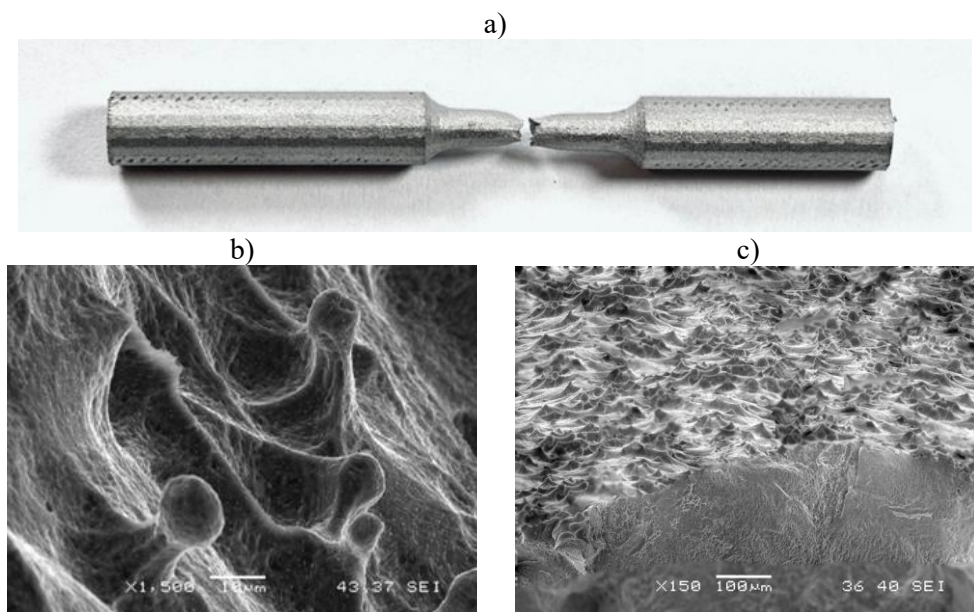
Rys. 4.26. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 6 minut



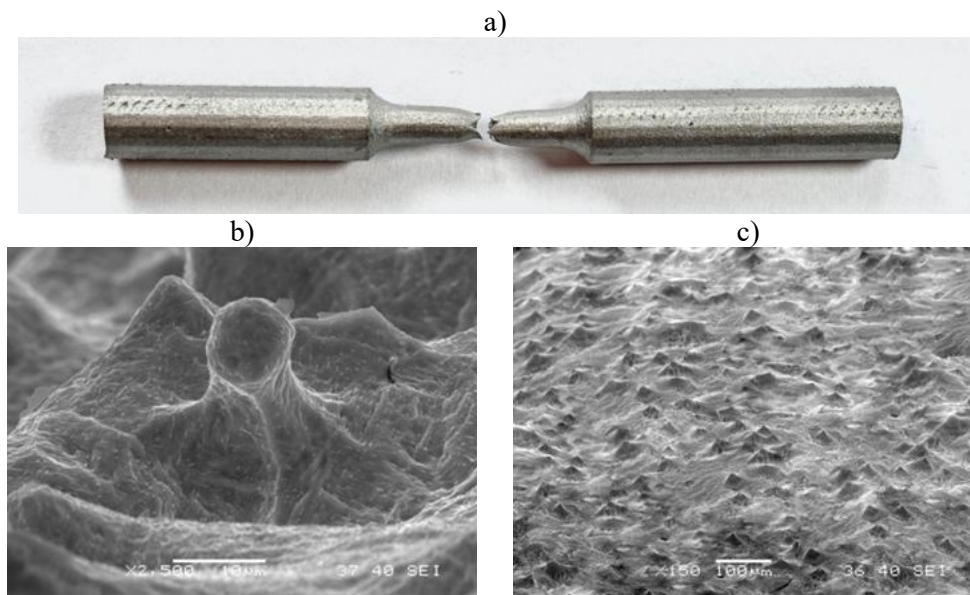
Rys. 4.27. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 9 minut



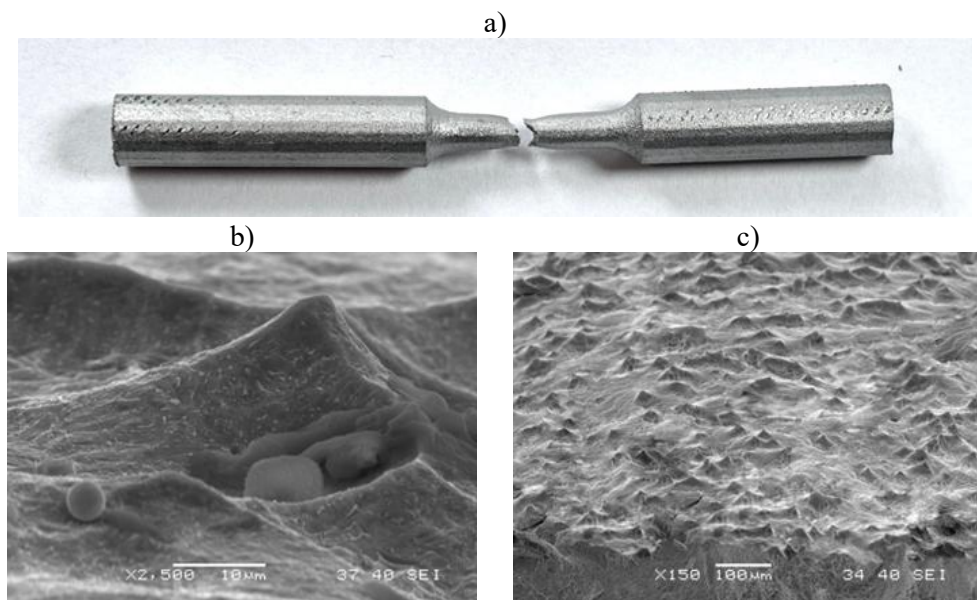
Rys. 4.28. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 12 minut



Rys. 4.29. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 15 minut



Rys. 4.30. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 18 minut



Rys. 4.31. Obrazy optyczne i SEM próbek MA-ZU: a – widok próbki po zerwaniu, b – obraz SEM przedstawiający mechanizm przylegania cząstek proszku do powierzchni, c – topografia powierzchni próbki poddanej trawieniu przez 21 minut

Zdjęcia zerwanych próbek przedstawionych na rysunkach od 4.17.a do 4.31.a dokumentuje postać przełomów próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI po statycznej

próbie rozciągania. Próbkę referencyjną stanowi próbka nie trawiona. Zestawienie umożliwia ocenę mechanizmów inicjacji i propagacji pęknięcia w funkcji stanu powierzchni po trawieniu.

Makroskopowa analiza uszkodzonych próbek MA-BU (rys.4.18.a ÷ 4.24.a) wskazuje na dominujący charakter plastyczny z wyraźnym przewężeniem w strefie pomiarowej oraz obecnością charakterystycznych krawędzi dla uplastycznienia i ścinania przekroju pod kątem zbliżonym do maksymalnych naprężeń stycznych. Dla krótkich czasów trawienia (3–6 min) rozpoznawalne są lokalne miejsca inicjacji w pobliżu powierzchni, powiązane z niecałkowicie usuniętym proszkiem. Dla czasów 15 i 21 minut widoczne jest stopniowe „oczyszczenie” powierzchni i łagodniejsze przejście do przewężenia. Obszar środkowy przełomu przyjmuje typową postać, co jest spójne z rosnącą stabilnością własności wytrzymałościowych po dłuższym trawieniu. Po upływie czasu 18 i 21 minut przełomy wykazują najbardziej jednorodny obraz makroskopowy. Widoczna jest szeroka strefa przewężenia i regularne krawędzie ścinania, co sugeruje, że dominujący mechanizm zniszczenia pozostaje plastyczny, a wpływ powierzchniowych koncentratorów naprężeń został zredukowany.

W przypadku próbek MA-ZU (rys.4.15.a ÷ 4.31.a) dla wszystkich czasów trawienia wartości parametrów $R_{p0,2}$ i R_m nie spadają poniżej wartości dla próbki nie trawionej, co wskazuje, że trawienie z udziałem fal ultradźwiękowych ogranicza występowanie karbów powierzchniowych wpływających na spadek wytrzymałości. Dla czasów z zakresu od 3 do 9 minut strefy inicjacji są mniej rozproszone niż dla próbek MA-BU, a przełomy są czystsze makroskopowo. Dla czasów od 12 do 21 minut udział krawędzi ścinania ulega jednak relatywnemu zmniejszeniu, a strefa przewężenia bywa węższa, co jest zgodne z obserwowanym spadkiem wydłużenia ε przy intensywnym wspomaganii kawitacyjnym.

Podsumowując można stwierdzić, że:

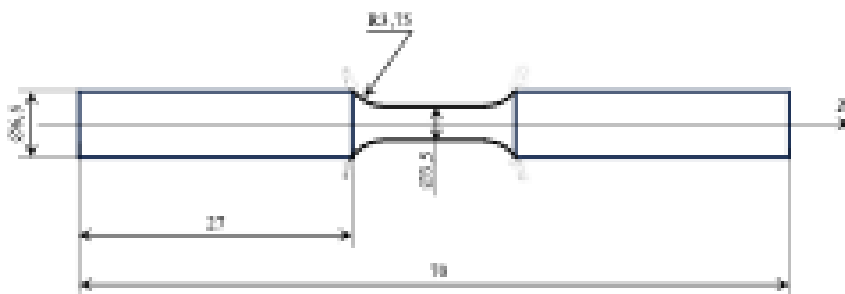
a) proces trawienia z działem fal ultradźwiękowych jest preferowany, gdy celem obróbki jest szybkie i głębokie obniżenie chropowatości oraz pełne usunięcie cząstek reszkowych (np. pod kątem poprawy adhezji powierzchni czy jej czystości), przy akceptacji większego ubytku masy (Δm) elementu.

b) proces trawienia bez działu fal ultradźwiękowych sprawdzi się tam, gdzie wymagana jest większa kontrola procesu usuwania materiału i łagodniejsza zmiana topografii powierzchni; osiągnięcie wysokiej czystości powierzchni (pozbawionej cząstek kulistych proszku) wymaga dłuższego czasu trawienia.

4.1.4. Badania wytrzymałości materiału w warunkach obciążeń statycznych

W celu kompleksowej oceny właściwości mechanicznych próbek stopu Ti6Al4V ELI wykonanych metodą DMLS, w tym etapie badań przeprowadzono analizę ich wytrzymałości w warunkach obciążeń statycznych.

Na rysunku 4.32 przedstawiono geometrię oraz wymiary próbek zgodne z wymaganiami normy PN-EN ISO 6892-1:2020-5, określającej zasady prowadzenia próby statycznego rozciągania metali. Konstrukcja próbek umożliwia równomierne rozłożenie naprężeń w strefie pomiarowej i eliminację wpływu strefy mocowania na uzyskane wyniki.



Rys. 4.32. Próbką do badań wytrzymałości materiału na rozciąganie w warunkach obciążeń statycznych

W celu ilościowej oceny wpływu procesu trawienia na geometrię próbek przedstawiono w tabelach 4.19 i 4.20 średnie wartości średnicy próbek w funkcji czasu trawienia odpowiednio dla warunków bez udziału fal ultradźwiękowych (BU) oraz z ich udziałem (ZU). Analiza wykazuje systematyczne zmniejszanie się średnicy wraz z wydłużaniem czasu trawienia, co jednoznacznie wskazuje na postępujący ubytek materiału z powierzchni próbek. Rysunek 4.33 ilustruje liniowy charakter zmian, przy czym wartości współczynnika determinacji ($R^2 = 0,977$ dla BU oraz $R^2 = 0,990$ dla ZU) potwierdzają wysoką zgodność danych doświadczalnych z modelem regresji liniowej. Wartości zmniejszania się średnicy są nieznacznie większe w przypadku próbek trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych.

Tabela 4.19. Zestawienie średniej wartości średnic próbek MA-BU po procesie trawienia

Parametr		Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
Średnia średnica próbki	mm	3,503	3,493	3,478	3,473	3,460	3,453	3,443	3,442
Odchyl. stand.	mm	0,008	0,003	0,003	0,006	0,000	0,003	0,003	0,003

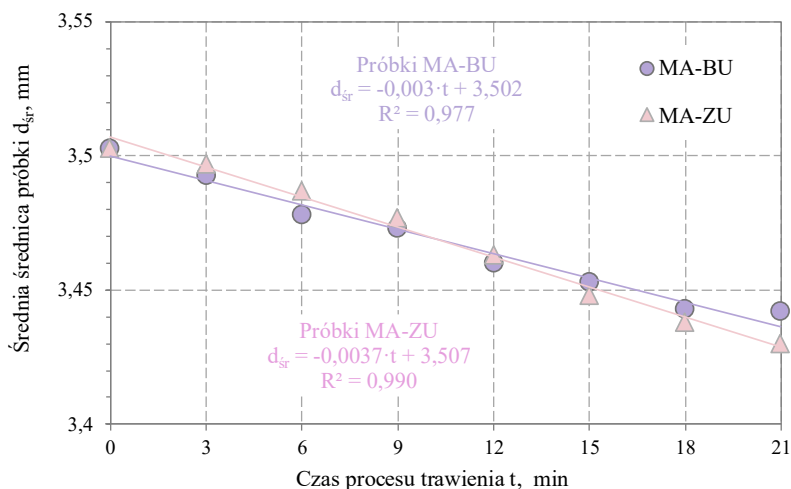
Tabela 4.20. Zestawienie średniej wartości średnic próbek MA-ZU po procesie trawienia

Parametr		Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
Średnia średnica próbki	mm	3,503	3,497	3,487	3,477	3,463	3,448	3,438	3,430
Odchyl. stand.	mm	0,008	0,006	0,008	0,008	0,008	0,003	0,003	0,004

Wyniki te pozostają w pełnej zgodności z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi ubytku masy, gdzie również wykazano istotnie większą skuteczność trawienia w obecności fal ultradźwiękowych. Jednocześnie obserwowane zmniejszanie średnicy koreluje z trendami spadkowymi parametrów chropowatości powierzchni, wskazując na równoległe oddziaływanie procesów usuwania materiału i wygładzania powierzchni.

W tabelach 4.21 (dla MU-BU) i 4.22 (dla MU-ZU) zestawiono średnie wartości podstawowych parametrów mechanicznych uzyskanych w statycznej próbie rozciągania próbek poddanych procesowi trawienia w roztworze B.

Rysunek 4.34 przedstawia zmiany wybranych parametrów mechanicznych próbek tytanowych poddanych statycznej próbie rozciągania w funkcji czasu trawienia analizowanych w dwóch wariantach: bez udziału fal ultradźwiękowych (MA-BU) oraz z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU).



Rys. 4.33. Zależność zmian średniej średnicy próbki w funkcji czasu procesu trawienia

Analiza wyników prób statycznego rozciągania wskazuje, że sposób prowadzenia procesu trawienia (z udziałem fal ultradźwiękowych lub bez ich udziału), w istotny sposób wpływa na przebieg zmian właściwości mechanicznych. Dla próbek MA-BU w początkowej fazie trawienia (3–9 min) wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m spadły poniżej wartości początkowej wyznaczonej dla próbek nietrawionych. Dopiero w dalszym przebiegu procesu (12–21 min) wartości $R_{p0,2}$ i R_m zaczęły systematycznie wzrastać, ostatecznie przekraczając poziom wyjściowy i osiągając stabilny, przewidywalny trend wzrostowy. Wydłużenie względne ε w tej grupie nie wykazało istotnych zmian w stosunku do wartości początkowej, co sugeruje zachowanie plastyczności materiału.

Tabela 4.21. Średnie wartości wybranych parametrów statycznej próby rozciągania próbek MU-BU

Parametr mechaniczny	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
$R_{p0,2}$	Wart. średnia	MPa	1123	1110	1115	1123	1135	1132	1138	1138
	Odchyl. stand.	MPa	1,82	8,12	8,18	2,95	9,08	3,95	0,35	2,40
R_m	Wart. średnia	MPa	1213	1210	1202	1206	1225	1228	1229	1222
	Odchyl. stand.	MPa	1,90	5,88	6,71	5,39	7,57	2,45	0,32	0,87
ε	Wart. średnia	%	21,05	18,59	17,04	16,33	18,47	18,65	17,69	20,76
	Odchyl. stand.	%	1,10	0,58	0,13	0,11	0,88	2,08	0,35	0,82

Tabela 4.22. Średnie wartości wybranych parametrów statycznej próby rozciągania próbek MU-ZU

Parametr mechaniczny	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
$R_{p0,2}$	Wart. średnia	MPa	1123	1125	1129	1126	1125	1135	1138	1139
	Odchyl. stand.	MPa	1,82	8,91	3,05	15,17	11,67	8,56	9,14	15,27
R_m	Wart. średnia	MPa	1213	1214	1214	1221	1218	1221	1219	1224
	Odchyl. stand.	MPa	1,90	6,02	9,81	12,27	9,51	8,63	9,16	14,57
ε	Wart. średnia	%	21,05	20,27	20,08	19,99	20,12	18,43	18,17	17,38
	Odchyl. stand.	%	1,10	0,81	1,39	0,04	1,29	1,45	0,11	1,61

Odmienny charakter zmian zaobserwowano dla próbek MA-ZU. W całym zakresie czasów trawienia wartości $R_{p0,2}$ i R_m utrzymywały się na poziomie równym lub wyższym od wartości początkowej, co świadczy o korzystnym działaniu ultradźwięków, ograniczającym ryzyko osłabienia materiału w początkowej fazie obróbki. Jednocześnie w miarę wydłużania czasu trawienia widoczny był systematyczny spadek wydłużenia względnego ε , osiągający po 21 minutach wartości niższe o około 10% względem próbek nietrawionych. Wskazuje to, że choć fale ultradźwiękowe stabilizują wartości wytrzymałościowe, to ich długotrwałe stosowanie prowadzi do redukcji plastyczności, prawdopodobnie wskutek intensywnej kavitacji i związanych z nią lokalnych uszkodzeń powierzchniowych.

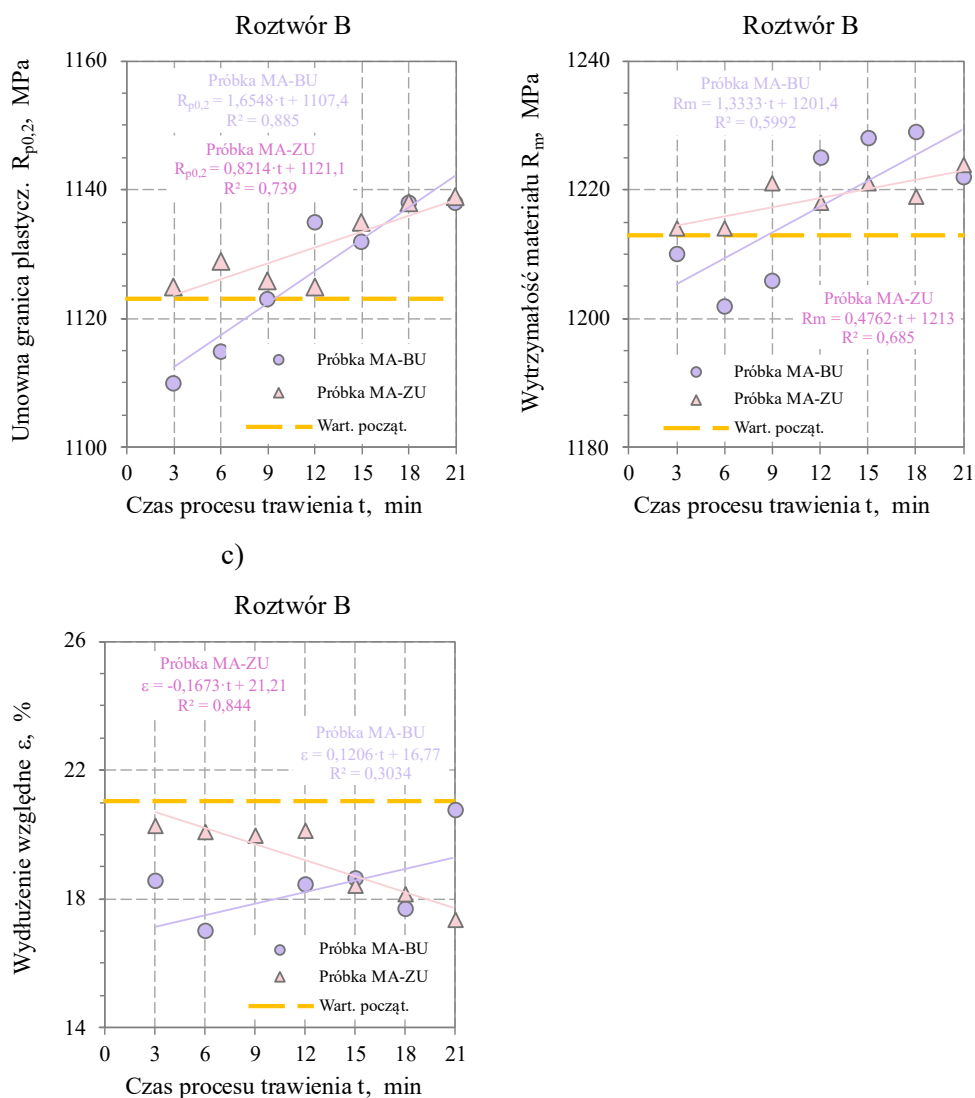
Porównanie obu wariantów jednoznacznie wskazuje, że MA-ZU eliminuje początkowy spadek właściwości wytrzymałościowych widoczny w próbkach MA-BU, jednak odbywa się to kosztem plastyczności materiału w dłuższym czasie trawienia. Z kolei MA-BU, mimo wczesnego obniżenia wartości $R_{p0,2}$ i R_m , w dłuższym horyzoncie czasowym prowadzi do poprawy tych parametrów bez wyraźnej utraty zdolności odkształceniowych. Wyniki te wskazują, że wybór wariantu procesu powinien być determinowany zarówno przez oczekiwane własności końcowe, jak i przez wymagany czas obróbki.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zarówno wariant trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych i bez ich udziału może znaleźć zastosowanie praktyczne, jednak w odmiennych sytuacjach inżynierskich i biomedycznych.

Proces trawienia próbek MA-ZU okazał się korzystny w początkowych etapach trawienia, gdyż wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ i wytrzymałości na rozciąganie R_m utrzymywały się powyżej poziomu próbek nietrawionych, eliminując wczesne osłabienie materiału charakterystyczne dla MA-BU. Intensyfikacja procesu poprzez fale ultradźwiękowe prowadziła jednocześnie do szybkiego usuwania cząstek proszku i oczyszczania powierzchni, co jest szczególnie pożądane w zastosowaniach bioinżynierskich. W wymienionej aplikacji kluczowe znaczenie ma wysoka czystość i jednorodność powierzchni elementów implantologicznych. Ograniczeniem tego wariantu jest jednak spadek plastyczności przy długich czasach trawienia, co należy uwzględnić przy projektowaniu elementów narażonych na obciążenia cykliczne.

Proces MA-BU wymaga dłuższych czasów obróbki, ponieważ w początkowej fazie prowadzi do przejściowego spadku wartości $R_{p0,2}$ i R_m . W dalszym etapie

trawienia parametry te rosną systematycznie, przekraczając wartości początkowe, a wydłużenie względne ε pozostaje stabilne. Oznacza to, że wariant MA-BU pozwala uzyskać trwalsze wzmocnienie wytrzymałościowe bez istotnej utraty plastyczności. Z tego względu metoda ta jest szczególnie przydatna w aplikacjach inżynierskich, gdzie oczekuje się długoterminowej stabilności mechanicznej i zachowania zdolności do przenoszenia dużych obciążeń.



Rys. 4.34. Zestawienie parametrów statycznej próby rozciągania w funkcji czasu procesu trawienia: a – zależność $R_{p0.2} = f(t)$, b – zależność $R_m = f(t)$, c – zależność $\varepsilon = f(t)$

W konsekwencji wybór metody powinien być podporządkowany specyficznym wymaganiom końcowego zastosowania elementów. Proces trawienia próbek MA-ZU może być zalecany dla elementów stosowanych w bioinżynierii i implantologii z uwagi na: czystość, topografię powierzchni oraz intensywność realizacji procesu.

4.2.5. Podsumowanie wyników etapu II

Badania przeprowadzone w ramach etapu drugiego miały na celu określenie wpływu fal ultradźwiękowych na przebieg procesu trawienia stopu tytanu Ti6Al4V ELI. Analiza ubytku masy oraz parametrów chropowatości powierzchni umożliwiła obserwację dynamiki zmian zachodzących w warstwie wierzchniej materiału, natomiast statyczna próba rozciągania pozwoliła na ocenę wpływu procesu na właściwości wytrzymałościowe stopu. Uzyskane wyniki wykazały istotne różnice w przebiegu procesu trawienia w zależności od zastosowanych warunków. Stwierdzono, że dynamika usuwania materiału w obecności fal ultradźwiękowych była wyraźnie większa, co przekłada się na możliwość skrócenia czasu niezbędnego do prowadzenia obróbki poprocesowej powierzchni elementów tytanowych. W konsekwencji zastosowanie fal ultradźwiękowych można uznać za rozwiązanie korzystne zarówno pod względem ograniczenia czasochłonności, jak i energochłonności procesu technologicznego.

Obserwacje SEM próbek pozwoliły na szczegółowe śledzenie ewolucji morfologii powierzchni w trakcie trawienia oraz na rekonstrukcję mechanizmu odpajania przywierających cząstek proszku tytanowego. Na powierzchni widoczne są licznie rozproszone, gładkie, kuliste cząstki proszku, trwale połączone z podłożem mostkami szyjkowymi. Ich wymiary są zgodne z danymi materiałowymi dla proszku Ti6Al4V ELI. Średnice mieszczą się w zakresie specyfikacji, a wymiar maksymalny nie przekracza 60 μm (zgodnie z kartą materiałową). Topografia ujawnia ponadto ślady ścieżek skanowania wiązki laserowej. Po 3 minutach trawienia pojawiają się wyraźne szyjki kontaktu o typowej szerokości około 3 μm . Cząstki tracą idealnie sferyczny kształt i wykazują pierwsze wzory trawienne na powierzchni. Średnica cząstek ulega wyraźnej redukcji (wartość średnia wynosi około 32,5 μm). Po 6 minutach trawienia szyjki wydłużają się do około 5 μm , a średnice cząstek nadal maleją. Trawienie odsłania niedoskonałości formowania proszku (lokalne zagłębienia, niejednorodności powierzchni). Liczność cząstek na jednostkę powierzchni wyraźnie spada. Po 9 minutach trawienia udział powierzchni pokrytej cząstkami obniża się do poziomu <50%. Średnia średnica wynosi około 25 μm . Kształt wielu cząstek odchyła się od sfery ku formom bardziej kątowym. Szyjki są dłuższe i osadzone na szerszej podstawie, podczas gdy efektywna powierzchnia kontaktu maleje. Po 12 minutach trawienia około 90% cząstek zostaje usuniętych. Resztkowe szyjki przekształcają się w stożkowo-piramidalne „cokoły” z czytelnym odciskiem po odłączonej cząstce. Średnia średnica pozostałych cząstek spada do około 22 μm . Po 15 minutach trawienia na powierzchni pozostają jedynie nieliczne cząstki (nawet do 10 μm). Szyjki mają kształt wyraźnie stożkowy, o ostrych wierzchołkach i pofałdowanych ściankach. „Cokoły”, z których cząstki odpadły wcześniej, są smukłe. Odległości między ich szczytami rosną (postępująca homogenizacja topografii).

Po czasie $t > 18$ minut obrazy są do siebie zbliżone. Obserwuje się jedynie pojedyncze cząstki, które nie zostały jeszcze całkowicie usunięte. Minimalna zmierzona średnica cząstki wyniosła 4,60 μm . Pozostałe cząstki utraciły sferyczność i często stanowią obłe zakończenia szyjek o podobnych wymiarach przekrojów jak ich „cokoły”. Jednocześnie trawienie wyostrza poprzeczne żłobienia odpowiadające ścieżkom skanowania, co ułatwia ich identyfikację.

Uogólniając mechanizm procesu można zauważyć, że trawienie rozpoczyna się od podtrawienia szyjek i degradacji powierzchni cząstek (utrata gładkości, redukcja średnicy), następnie przechodzi w fazę odspajania (dominacja dołków pooderwowych i cokołów), a ostatecznie w fazę porządkowania topografii (zanik większości cząstek, ujednolicenie reliefu z przewagą smukłych, zaokrąglonych wierzchołków). Obserwowany ciąg zmian jest spójny z równoległą redukcją parametrów chropowatości oraz z postępującym ubytkiem masy.

Porównanie wyników trawienia prowadzonego z zastosowaniem fal ultradźwiękowych i bez ich użycia wykazało istotne różnice w przebiegu procesu. Obecność fal ultradźwiękowych wyraźnie intensyfikuje i przyspiesza oczyszczanie powierzchni w wodnym roztworze kwasów, co można wiązać z efektami kawitacji. W konsekwencji trzeci etap badań zostanie przeprowadzony w warunkach trawienia wspomaganego falami ultradźwiękowymi.

4.3. Wyniki badań etapu III (badania implantów)

Na potrzeby etapu trzeciego przygotowano próbki w postaci implantów, przy zachowaniu nieco uproszczonej geometrii sprzyjającej powtarzalności wytwarzania i realizacji pomiarów. Próbki wykonano metodą addytywną DMLS, a proces trawienia prowadzono analogicznie do etapu drugiego badań w roztworze B, z zastosowaniem wspomagania falami ultradźwiękowymi. Plan badań wraz z liczebnością poszczególnych serii eksperymentalnych zestawiono w tabeli 4.23.

Tabela 4.23. Plan badań etapu III ze wskazaniem ilości badanych elementów

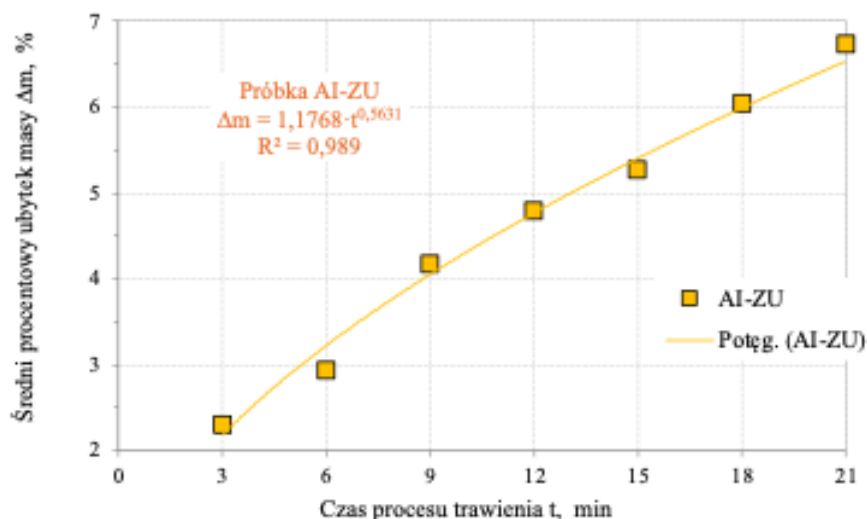
Typ próbki	Warunki trawienia	Czas trawienia							
		0	3	6	9	12	15	18	21
AI	Z udziałem fal ultradźwiękowych (AI-ZU)	3	3	3	3	3	3	3	3
Suma		24 próbki etapu formy zbliżonej do implantu							

4.3.1. Badanie ubytku masy implantów

Przed rozpoczęciem procesu trawienia każdą próbkę poddano ważeniu w celu wyznaczenia względnego (procentowego) ubytku masy w funkcji czasu ekspozycji w roztworze trawiącym. Uśrednione wartości dla każdej z ośmiu grup czasowych zestawiono w tabeli 4.24.

Tabela 4.24. Wyniki badania ubytku masy trawionych próbek typu implant

Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach						
		3	6	9	12	15	18	21
Średni ubytek	%	2,2976	2,9391	4,1763	4,7860	5,2629	6,0412	6,7268
Odchyl. stand.	%	0,1243	0,4805	0,3413	0,0834	0,1459	0,5600	0,6229



Rys. 4.35. Zależność średniego procentowego ubytku masy od czasu trawienia dla próbek typu implant poddanych obróbce chemicznej z udziałem fal ultradźwiękowych

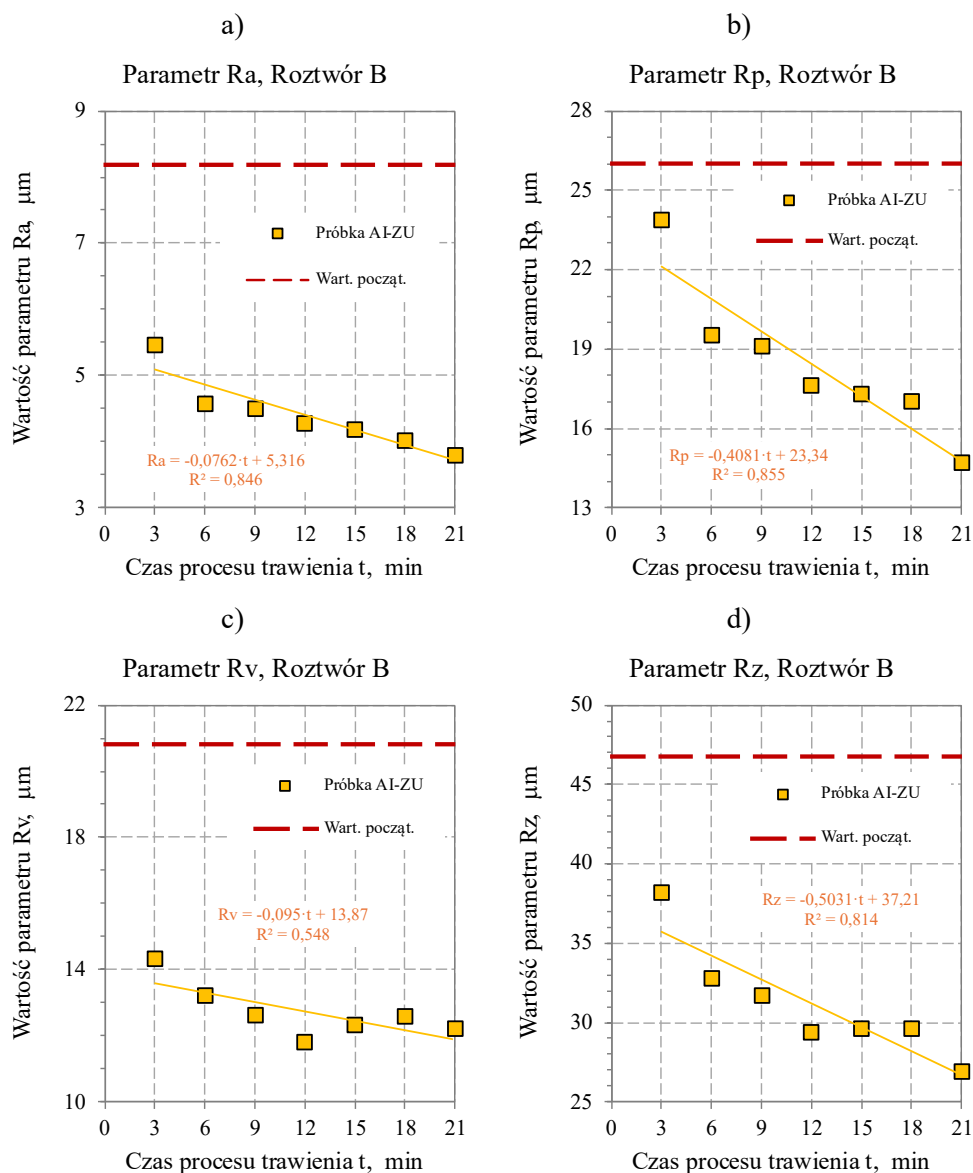
Wykres (rys.4.35) przedstawia zależność średniego procentowego ubytku masy próbek implantów (AI-ZU) w funkcji czasu trawienia w roztworze B z udziałem fal ultradźwiękowych. Obserwuje się systematyczny wzrost ubytku masy w miarę wydłużania czasu ekspozycji, przy czym charakter krzywej wskazuje na przebieg zbliżony do potęgowego, co potwierdza wysoki współczynnik determinacji ($R^2 = 0,989$). Po 21 minutach trawienia ubytek masy osiągnął wartość bliską 7%, co świadczy o wysokiej skuteczności procesu w warunkach wspomagania falami ultradźwiękowymi. Wynik ten wskazuje, że zastosowanie fal ultradźwiękowych nie tylko intensyfikuje proces trawienia, lecz także zapewnia jego stabilny i przewidywalny przebieg, co ma istotne znaczenie w kontekście kontroli jakości powierzchni implantów tytanowych.

4.3.2. Badanie chropowatości powierzchni implantów

Zmianę stanu powierzchni po trawieniu scharakteryzowano ilościowo za pomocą parametrów chropowatości powierzchni: R_a , R_p , R_v i R_z . Pomiary wykonano zarówno w stanie wyjściowym (przed trawieniem), jak i po zakończeniu obróbki chemicznej dla poszczególnych wariantów czasowych. Dla każdej grupy eksperymentalnej obliczono wartości średnie z powtórzeń pomiarowych. Zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 4.25.

Na przedstawionych wykresach (rys.4.36) zobrazowano zmiany wybranych parametrów chropowatości powierzchni próbek AI-ZU poddanych procesowi trawienia w roztworze B w funkcji czasu. Parametr R_a (rys.4.36.a) wykazuje systematyczny spadek wartości wraz z wydłużaniem czasu trawienia, osiągając różnicę blisko 2 μm względem wartości początkowej. Rozkład danych potwierdza dobre dopasowanie modelu liniowego ($R^2 = 0,846$). Podobną tendencję obserwuje się dla parametru R_p (rys.4.36.b), którego wartości istotnie maleją, co wskazuje na efektywne usuwanie

najwyższych wierzchołków chropowatości ($R^2 = 0,855$). Wartość parametru R_v (rys.4.36.c) również obniża się, jednak dynamika zmian jest mniejsza, a korelacja z modelem statystycznym słabsza ($R^2 = 0,548$), co może świadczyć o zróżnicowanej reakcji najgłębszych zagłębień powierzchni. Najbardziej wyraźny trend spadkowy stwierdzono dla parametru R_z (rys.4.36.d), którego wartości zmniejszyły się z poziomu blisko 50 μm do około 30 μm po 21 minutach trawienia ($R^2 = 0,814$).



Rys. 4.36. Zestawienie średnich wartości parametrów chropowatości próbek AI-ZU po procesie trawienia w roztworze B: a – parametr R_a , b – parametr R_p , c – parametr R_v , d – parametr R_z

Tabela 4.25. Wyniki badania chropowatości próbek AI-ZU trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych

Parametr chropowatości	Parametr statystyczny		Czas procesu trawienia w minutach							
			0	3	6	9	12	15	18	21
R _a	Wart. średnia	μm	8,19	5,46	4,57	4,50	4,28	4,18	4,02	3,80
	Odchyl. stand.	μm	0,42	0,67	0,33	0,07	0,16	0,30	0,22	0,15
R _p	Wart. średnia	μm	25,99	23,87	19,51	19,10	17,60	17,29	17,03	14,70
	Odchyl. stand.	μm	2,80	2,60	1,90	0,66	1,38	1,65	2,48	1,26
R _v	Wart. średnia	μm	20,81	14,33	13,23	12,61	11,80	12,34	12,57	12,20
	Odchyl. stand.	μm	1,46	1,34	0,72	0,72	0,84	1,47	1,11	0,53
R _z	Wart. średnia	μm	46,80	38,20	32,75	31,71	29,40	29,63	29,61	26,90
	Odchyl. stand.	μm	3,68	3,91	1,31	0,43	0,67	2,63	2,80	1,42

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zastosowanie roztworu B w obecności fal ultradźwiękowych skutecznie redukuje chropowatość powierzchni próbek, prowadząc do ich znaczącego wygładzenia. Proces ten szczególnie intensywnie wpływa na eliminację największych wierzchołków powierzchni, co ma istotne znaczenie praktyczne w kontekście przygotowania elementów tytanowych do zastosowań w inżynierii biomedycznej.

4.3.3. Badania optyczne powierzchni implantów

Obserwacje mikrostrukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Jeol JSM-6480LV. Do analizy wytypowano po jednej próbce reprezentującej każdy z wariantów czasowych trawienia, zapewniając porównywalność warunków akwizycji. Rejestrację obrazów prowadzono: na płaskich powierzchniach próbek, w strefie otworów oraz na krawędziach elementów tytanowych, aby uchwycić ewentualną anizotropię modyfikacji powierzchni. Wybrane reprezentatywne obrazy przedstawiono na rysunkach 4.37 ÷ 4.44.

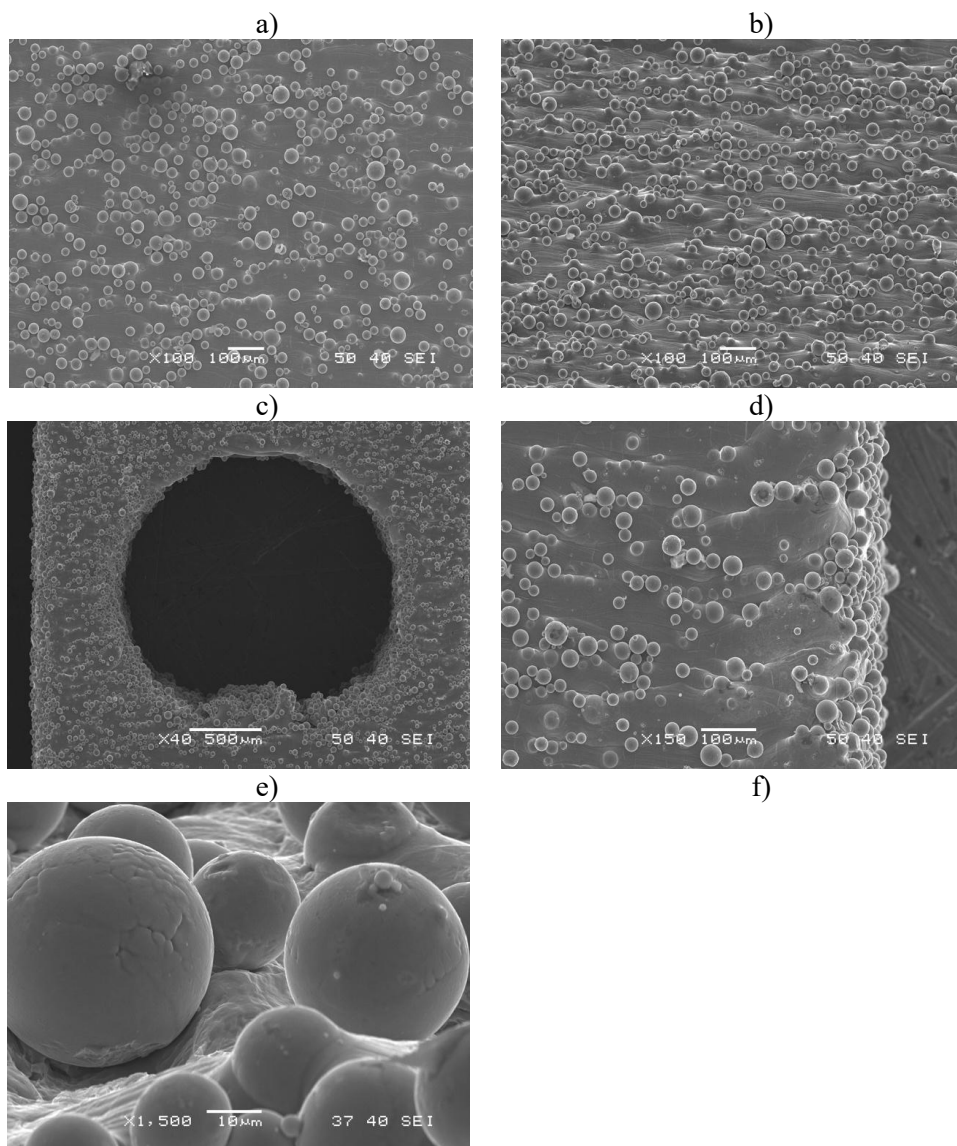
Przedstawiony poniżej (rys.4.37 ÷ 4.44.) zestaw obrazów SEM dokumentuje zmiany topografii powierzchni implantów ze stopu Ti6Al4V ELI wytworzonych metodą DMLS i trawionych w roztworze B z udziałem fal ultradźwiękowych w przedziałach czasowych od 3 do 21 minut. Zbiór zdjęć dla każdego czasu trawienia pozwala ocenić zarówno zmiany uśrednionej topografii, jak i specyficzne zjawiska w obszarach o utrudnionej wymianie roztworu (otwory) i na krawędziach.

Powierzchnia próbki nietrawionej (rys.4.37) wykazuje wysoką chropowatość z licznymi, gładkimi, kulistymi cząstkami proszku połączonymi z podłożem mostkami sztykowymi. Czytelne są ścieżki skanowania wiązki (rowki poprzeczne), a wewnątrz otworów i na krawędziach obserwuje się zwiększoną gęstość cząstek. Jest to topografia sprzyjająca inicjacji pęknięć i adsorpcji zanieczyszczeń.

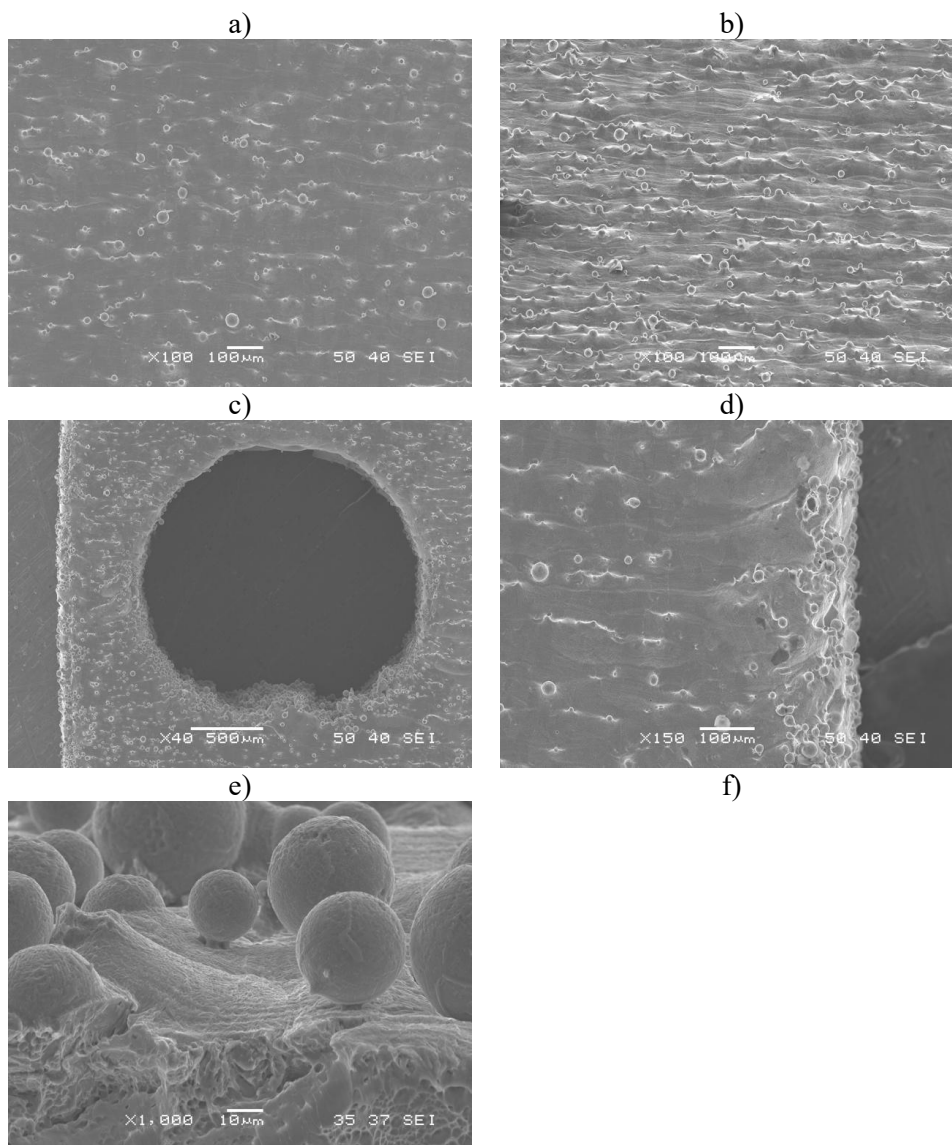
Analiza zdjęć powierzchni trawionej przez 3 minuty (rys.4.38) ukazuje pierwsze oznaki podtrawienia mostków i pojawienie się dołków pooderwowych po odspojonych cząstkach. Cząstki tracą idealną sferyczność. Na krawędziach i płaszczyznach

obserwuje się redukcję najwyższych wierzchołków. W otworach część kulek proszku utrzymuje się, lecz ich liczność spada.

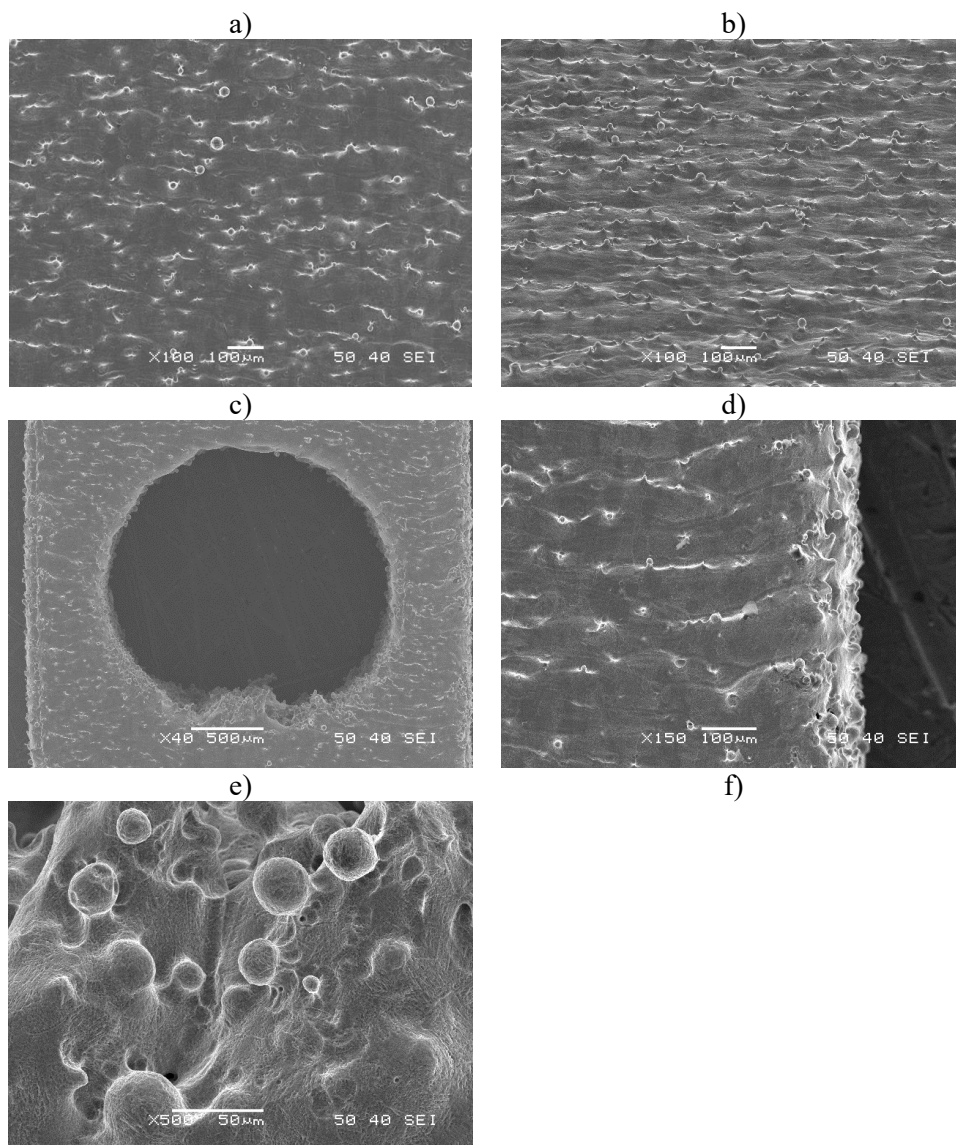
Po 6 minutach trawienia (rys.4.39) następuje intensyfikacja erozji szyjek i odspajania cząstek. Skala i liczba dołków rosną, a ścieżki skanowania ulegają spłaszczeniu. W strefach otworów uwidacznia się redukcja skupisk kulistych cząstek. Krawędzie stają się bardziej jednorodne i zanika część ostrych karbów.



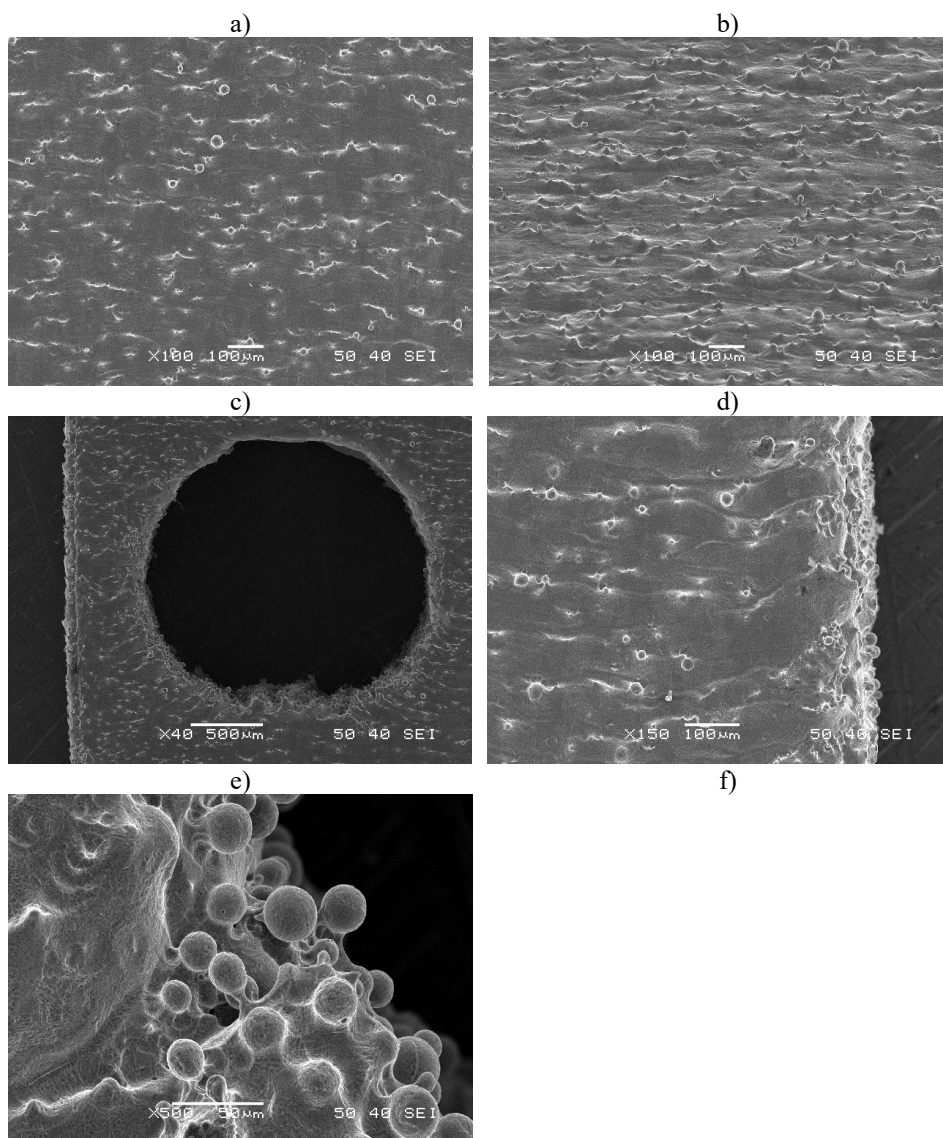
Rys.4.37. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU nie poddanej procesowi trawienia: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)



Rys. 4.38. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 3 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

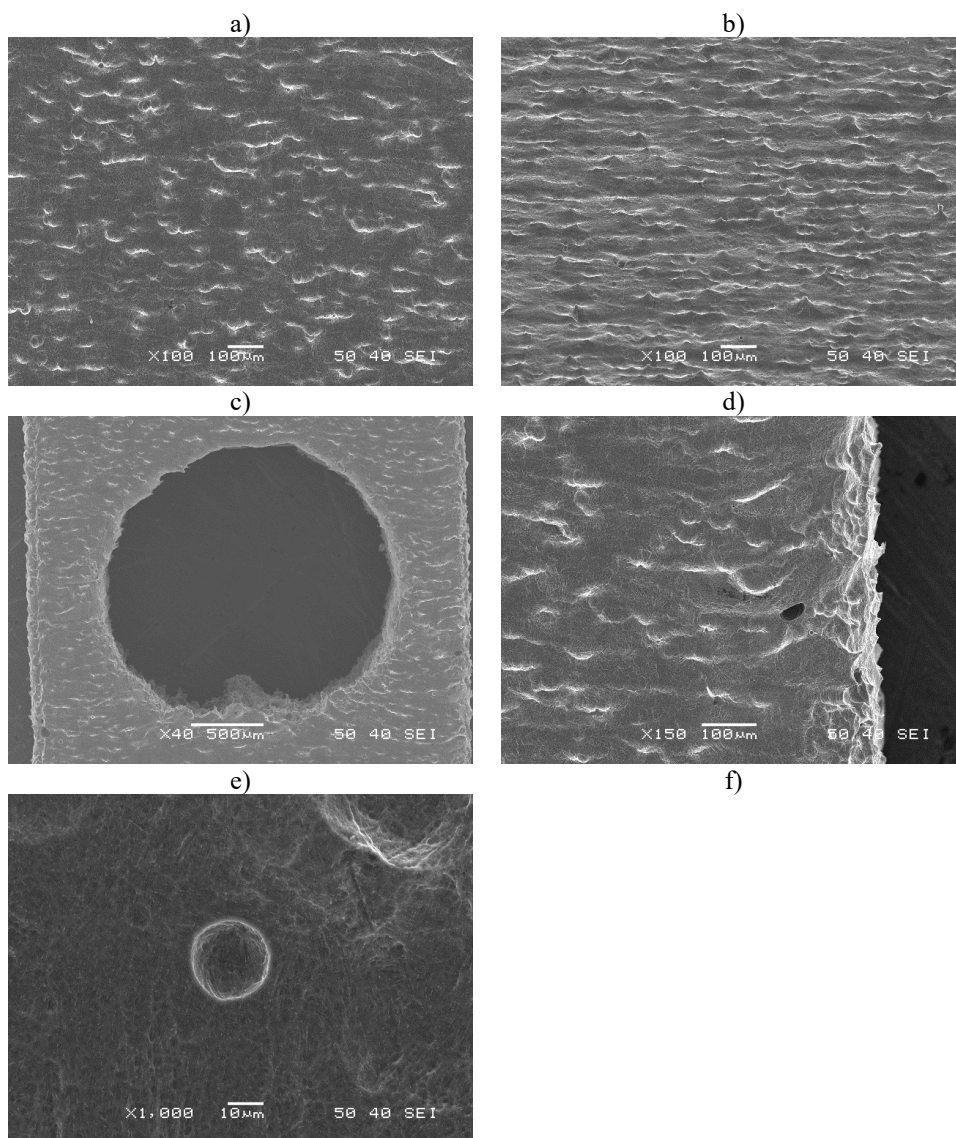


Rys. 4.39. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 6 minut: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)



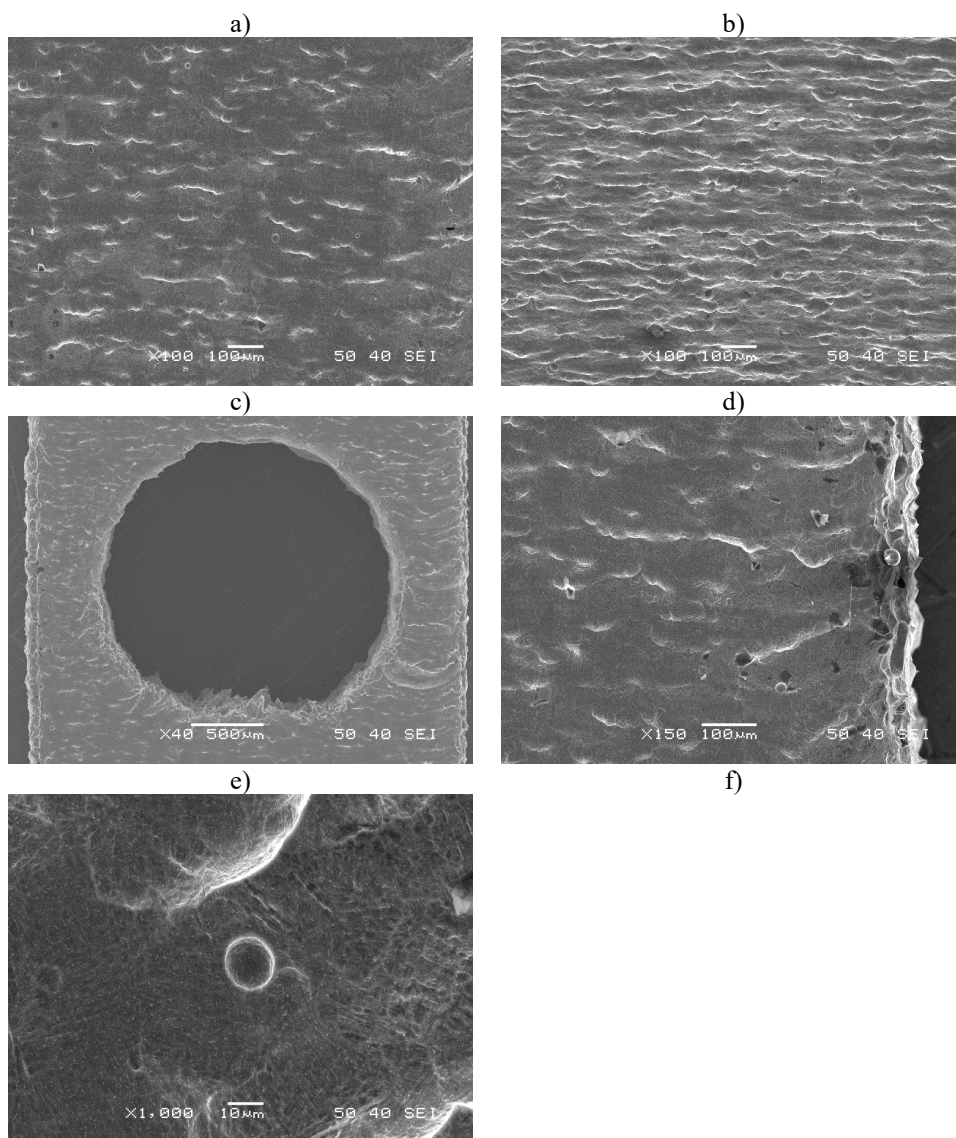
Rys. 4.40. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 9 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

Po 9 minutach (rys.4.40) pokrycie cząstkami jest już wyraźnie nieciągłe. Udział cząstek na powierzchni spada poniżej połowy. Dołki pooderwowe są liczniejsze i bardziej równomiernie rozmieszczone. W otworach pozostałości cząstek występują głównie w niszach geometrycznych.



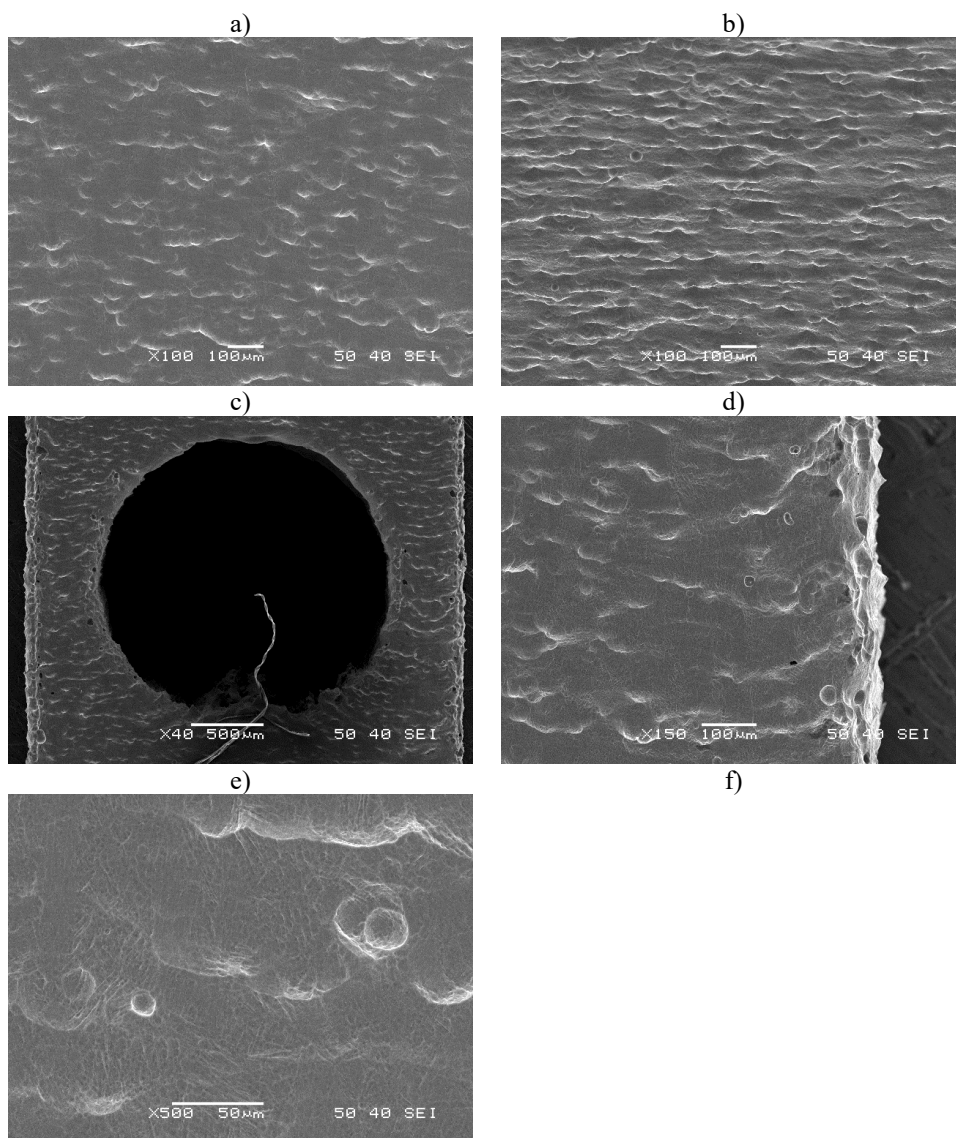
Rys. 4.41 Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 12 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

Po 12 minutach (rys.4.41) dominuje obraz „cokołów” (stożkowo-piramidalnych pozostałości po sztykach) z czytelnymi śladami po odspojonych cząstkach. Zagęszczenie cząstek reszkowych jest niskie również w otworach. Topografia powierzchni ujednolica się, a amplituda nierówności wyraźnie maleje (spadek wartości parametrów chropowatości R_p i R_z).



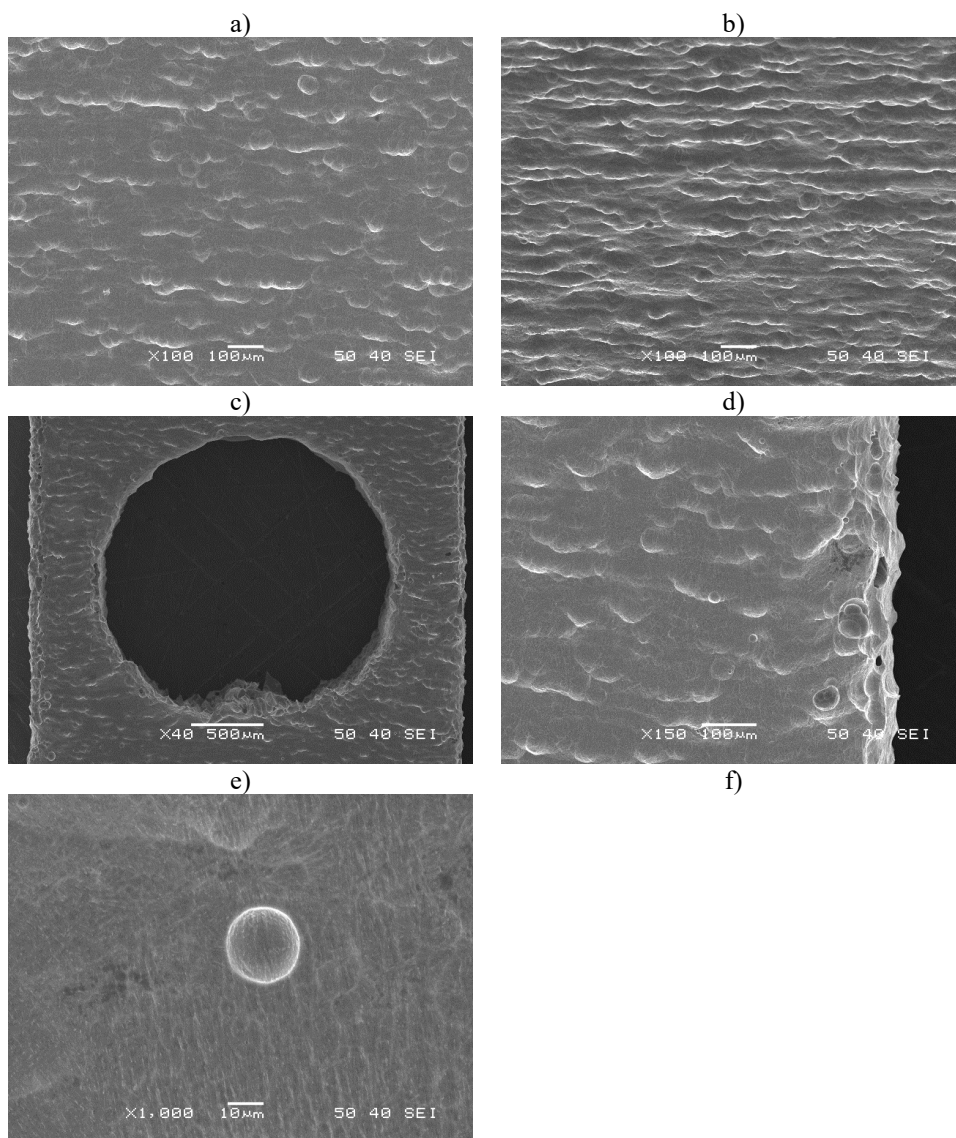
Rys. 4.42. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 15 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

Po 15 minutach trawienia (rys.4.42) na powierzchni pozostają pojedyncze drobne cząstki. Większość „cokołów” ulega zaokrągleniu, a ich szczyty oddalają się od siebie (zanik ostro zakończonych wierzchołków). Wnętrza otworów mają topografię zbliżoną do płaszczyzn, co świadczy o skutecznym wymywaniu produktów reakcji.



Rys. 4.43. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki Al-ZU trawionej przez 18 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

Po czasie $t > 18$ minut (rys.4.43 i rys.4.44) obrazy wykazują cechy stanu ustalonego: bardzo niska liczność cząstek reszkowych, jednorodna, matowa topografia z płytkimi rowkami po procesie wytwarzania. „Cokoły” są niskie o łagodnych promieniach krzywizny. Nieliczne cząstki zachowują już kształt odbiegający od kuli i często stanowią obłe zakończenia pozostałych szyjek. Jednorodność dotyczy zarówno płaszczyzn, jak i otworów oraz krawędzi.



Rys. 4.44. Obrazy mikroskopowe drukowanej próbki AI-ZU trawionej przez 21 minuty: a – płaska powierzchnia (pow. x100), b – płaska powierzchnia obserwowana pod kątem 45° (pow. x100), c – otwór w próbce (pow. x40), d – krawędź (pow. x150), e – kuleczki proszku tytanowego (pow. x1500)

Porównanie powierzchni trawionych próbek AI-ZU z powierzchnią nietrawioną prowadzi do sekwencyjnego:

- a) podtrawienia i erozji szyjek,
- b) odspojenia cząstek i powstania dołków pooderwowych,
- c) wygładzania i redukcji wierzchołków,
- d) ujednolicenia topografii na całej geometrii elementu (płaszczyzny, otwory, krawędzie).

Efektem użytkowym jest zmniejszenie ilości cząstek reszkowych i spadek amplitudy nierówności, co pozostaje w zgodzie z równoległe stwierdzonym wzrostem ubytku masy i spadkiem wartości parametrów chropowatości.

Zastosowanie fal ultradźwiękowych zapewnia szybkie i równomierne „oczyszczenie” powierzchni, także w obszarach trudnodostępnych (otwory). Otrzymana po procesie trawienia powierzchnia (z ograniczoną liczbą ostrych grzbietów i niską zawartością cząstek reszkowych) sprzyja zmniejszeniu koncentracji naprężeń oraz poprawie czystości i przewidywalności adhezji (np. powłok lub osadzania białek). W zależności od wymagań aplikacyjnych dopuszczalne jest zakończenie procesu w oknie czasowym od 12 do 21 minut, gdzie uzyskiwana jest korzystna równowaga między intensywnym usunięciem cząstek a zachowaniem kontrolowanej chropowatości.

W trakcie obserwacji mikroskopowych przeprowadzono pomiary średnic cząstek proszku tytanowego obecnych na powierzchni badanych elementów. Dla każdego wariantu czasowego trawienia zebrano reprezentatywne próby pomiarowe i obliczono wartości średnie. Zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 4.26 (dla próbek trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych) oraz w tabeli 4.27 (dla próbek trawionych z zastosowaniem fal ultradźwiękowych).

Tabela 4.26. Wielkości kulek proszku tytanowego przylegającego do powierzchni w zależności od czasu trawienia bez udziału fal ultradźwiękowych

Parametr		Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
Średnia średnica kulek	μm	34,77	32,50	28,39	25,87	22,34	19,33	16,91	13,94
Odchyl. stand.	μm	11,45	8,06	9,85	8,33	7,60	5,65	7,71	4,57

Tabela 4.27. Wielkości kulek proszku tytanowego przylegającego do powierzchni w zależności od czasu trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych

Parametr		Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
Średnia średnica kulek	μm	33,27	26,54	23,14	20,27	18,03	15,04	14,58	14,11
Odchyl. stand.	μm	7,45	10,14	8,44	10,26	5,66	5,25	6,84	5,85

Przedstawione w tabelach 4.26 i 4.27 wyniki obrazują zmiany średniej średnicy cząstek proszku tytanowego przylegających do powierzchni elementów w funkcji czasu trawienia. W obu przypadkach zaobserwowano systematyczny spadek średnicy kulek wraz z wydłużaniem czasu obróbki. W próbkach trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych średnia średnica cząstek zmniejszyła się z wartości początkowej 34,77 μm do 13,94 μm po 21 minutach, natomiast w próbkach trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych redukcja była bardziej intensywna: z 33,27 μm do 14,11 μm. Wyniki wskazują, że obecność fal ultradźwiękowych przyspiesza proces degradacji cząstek proszku, o czym świadczy szybszy spadek wartości średnich w początkowych etapach trawienia. Jednocześnie niższe wartości odchylenia standardowego w późniejszych etapach świadczą o bardziej jednorodnym charakterze powierzchni po dłuższym czasie obróbki chemicznej.

W trakcie obserwacji mikroskopowych wykonano pomiary geometryczne próbek obejmujące: średnicę otworu, średnicę spłaszczenia (definiowaną jako wymiar otworu mierzony w kierunku prostopadłym do krótszej krawędzi próbki) oraz grubość ścianki (tj. odległość od krawędzi otworu do zewnętrznej krawędzi próbki). Dla każdego wariantu czasowego wyznaczono wartości średnie z powtórzeń. Zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 4.28.

Tabela 4.28. Wymiary charakterystyczne próbek AI-ZU w zależności od czasu trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych

Parametr		Czas procesu trawienia w minutach							
		0	3	6	9	12	15	18	21
Średnica otworu	mm	1,94	1,96	1,98	1,98	2,02	2,04	2,03	2,05
Odchyl. stand.	mm	0,03	0,03	0,05	0,07	0,04	0,05	0,09	0,11
Grubość ścianki	mm	0,58	0,55	0,52	0,53	0,51	0,49	0,49	0,45
Odchyl. stand.	mm	0,08	0,24	0,28	0,31	0,25	0,28	0,29	0,33

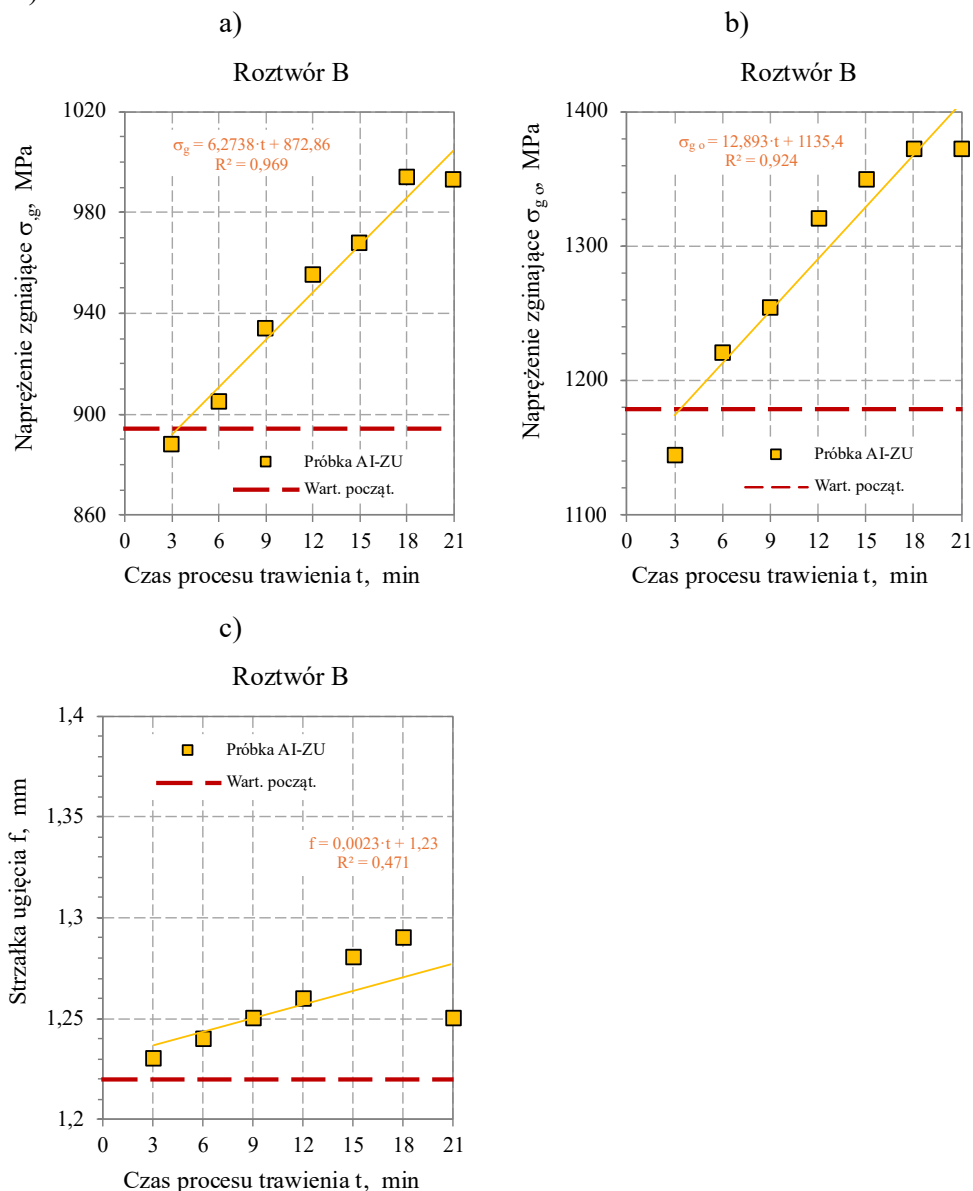
Na podstawie danych zawartych w tabeli 4.28 zaobserwowano stopniowy wzrost średnicy otworu z wartości początkowej 1,94 mm do 2,05 mm po 21 minutach, co wskazuje na systematyczne oddziaływanie procesu trawienia na strukturę materiału. Podobny trend zaobserwowano dla wartości promienia, która zwiększała się (wraz z czasem ekspozycji) osiągając 1,85 mm w końcowej fazie procesu. Równocześnie rejestrowano zmniejszenie grubości ścianki z 0,58 mm do 0,45 mm, co jednoznacznie potwierdza postępujący ubytek materiału w miarę wydłużania czasu trawienia. Wyniki te wskazują, że proces trawienia w obecności fal ultradźwiękowych prowadzi do istotnych zmian geometrii elementów, które mogą mieć znaczenie praktyczne w aspekcie kontroli wymiarów i właściwości mechanicznych implantów tytanowych.

4.3.4. Badanie wytrzymałości implantów w warunkach czteropunktowego zginania

Przedstawienie wyników badań wytrzymałości implantów w warunkach czteropunktowego zginania należy rozpocząć od podkreślenia specyfiki obciążeń mechanicznych, jakim poddawane są tego typu elementy w środowisku biologicznym. Implanty, po wszczepieniu do organizmu, narażone są na działanie sił i momentów wynikających z codziennej aktywności pacjenta, w tym przede wszystkim na obciążenia zginające, które odgrywają kluczową rolę w kontekście długotrwałej funkcjonalności oraz bezpieczeństwa użytkowania wszczepionego elementu. Szczególnie istotne jest zatem zweryfikowanie właściwości mechanicznych implantu w warunkach zbliżonych do rzeczywistych pod względem charakteru obciążenia.

Z tego względu, w ramach etapu trzeciego badań, podjęto analizę wytrzymałości implantów w próbie czteropunktowego zginania. Metoda ta umożliwia równomierne rozłożenie naprężeń w centralnej części próbki (rys.3.8), co pozwala na precyzyjną ocenę odporności materiału na odkształcenia. Uzyskane wyniki pozwalają nie tylko na ocenę wpływu procesu trawienia chemicznego na właściwości mechaniczne implantów, ale także dostarczają istotnych danych praktycznych dotyczących ich potencjalnej eksploatacji w warunkach klinicznych.

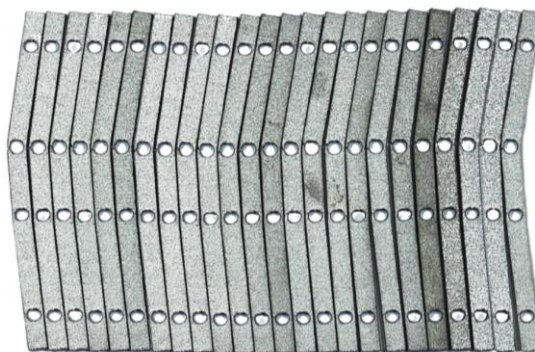
W próbie czteropunktowego zginania wyznaczono: wytrzymałość na zginanie próbki jako całości (σ_g), lokalną wytrzymałość na zginanie w rejonie otworu (σ_{go}) oraz strzałkę ugięcia w osi obciążenia (f). Dla każdego wariantu czasowego trawienia obliczono wartości średnie. Zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 4.29, a na ich podstawie opracowano zależności zmian wartości w funkcji czasu trawienia (rys. 4.45)



Rys. 4.45. Zestawienie średnich wartości parametrów wyznaczony w badaniach czteropunktowego zginania próbek Al-ZU po procesie trawienia w roztworze B: a – wytrzymałość na zginanie σ_g , b – wytrzymałość na zginanie w rejonie otworu σ_{go} , c – ugięcie próbki f

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że proces trawienia w obecności fal ultradźwiękowych sprzyja poprawie odporności próbek na obciążenia zginające, co może mieć istotne znaczenie w kontekście zastosowań implantologicznych.

Na rysunku 4.46 przedstawiono zestaw uszkodzonych próbek po przeprowadzonych badaniach w warunkach czteropunktowego zginania. Widoczna deformacja elementów potwierdza skuteczność zastosowanej metody obciążenia w ocenie właściwości mechanicznych badanych implantów. Próbki wykazują uszkodzenie w centralnej strefie w obszarze otworu, co odpowiada obszarowi największej koncentracji naprężeń zginających.



Rys. 4.19. Wygląd próbek poddanych próbie czteropunktowego zginania

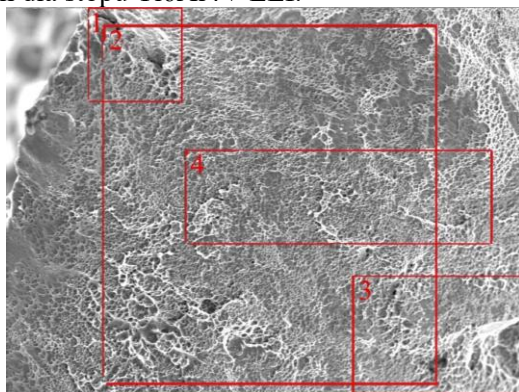
Uzyskane wcześniej wyniki badań ilościowych wskazały na wzrost parametrów wytrzymałościowych (σ_g oraz σ_{go}) w funkcji czasu trawienia, przy jednoczesnym niewielkim zwiększeniu wartości strzałki ugięcia. Zestawienie obrazu zdeformowanych próbek z wynikami pomiarów pozwala stwierdzić, że proces trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych prowadzi do poprawy odporności na obciążenia zginające, jednocześnie zachowując wystarczającą plastyczność materiału. Wyniki te potwierdzają przydatność proponowanej metody obróbki w kontekście przygotowania implantów do zastosowań biomedycznych.

4.3.5. Badania składu chemicznego powierzchni implantów

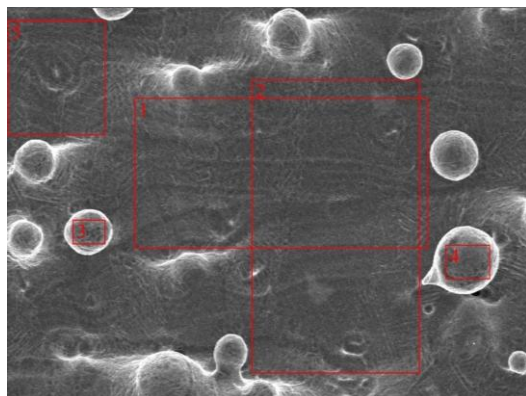
Skład chemiczny trawionych elementów tytanowych określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDS (SEM-EDS). W celu zapewnienia porównywalności wyników wytypowano trzy reprezentatywne obszary pomiarowe: 1 – powierzchnię przełomu próbki wolną od bezpośredniego kontaktu z roztworem trawiącym (tabela 4.30 i rys.4.47), 2 – powierzchnię poddaną trawieniu przez 3 minuty (tabela 4.31 i rys.4.48) oraz 3 – powierzchnię po 21 minutach trawienia (tabela 4.32 i rys.4.49). Tak dobrany zestaw pozwala ocenić ewentualne zmiany składu chemicznego powierzchni na skutek obróbki chemicznej oraz porównać je z pierwotnym składem stopu. Analizy wykonywano przy jednakowych warunkach akwizycji, a uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 4.30÷4.32. Lokalizacje pól pomiarowych dla poszczególnych próbek zaznaczono na rysunkach 4.47÷4.49.

Na podstawie wyników zestawionych w tabelach 4.30÷4.32 zaobserwowano istotne różnice w średnich stężeniach pierwiastków w zależności od czasu

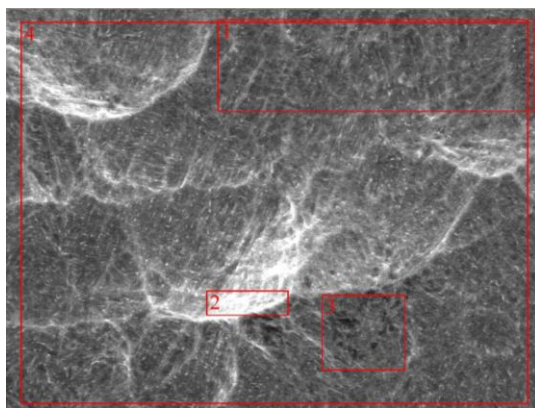
oddziaływania roztworu trawiącego. W przypadku powierzchni próbki wolnej od kontaktu z roztworem trawiącym (tabela 4.30) dominującym pierwiastkiem pozostaje tytan (86,02%), a zawartości pozostałych składników stopowych odpowiadają wartościom typowym dla stopu Ti6Al4V ELI.



Rys. 4.47. Obszar przełomu próbki Al-ZU wolnej od bezpośredniego kontaktu z roztworem trawiącym poddany badaniu składu chemicznego EDS



Rys. 4.48. Obszar powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 3 minut poddany badaniu składu chemicznego EDS



Rys. 4.49. Obszar powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 21 minut poddany badaniu składu chemicznego EDS

Tabela 4.30. Skład chemiczny powierzchni próbki wolnej od bezpośredniego kontaktu z roztworem trawiącym

Nr pomiaru			Istotne pod względem stężenia pierwiastki chemiczne występujące na powierzchni materiału					
			Al	V	Fe	F	N	Ti
1	Stężenie pierwiastków	%	3,47	2,50	0,20	1,60	6,40	86,05
2			3,55	2,58	0,18	1,53	6,45	85,99
3			3,52	2,57	0,19	1,52	6,44	86,03
4			3,54	2,51	0,18	1,57	6,42	86,01
Średnie stężenie pierwiastków		%	3,52	2,55	0,19	1,55	6,43	86,02

Tabela 4.31. Skład chemiczny powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 3 minut

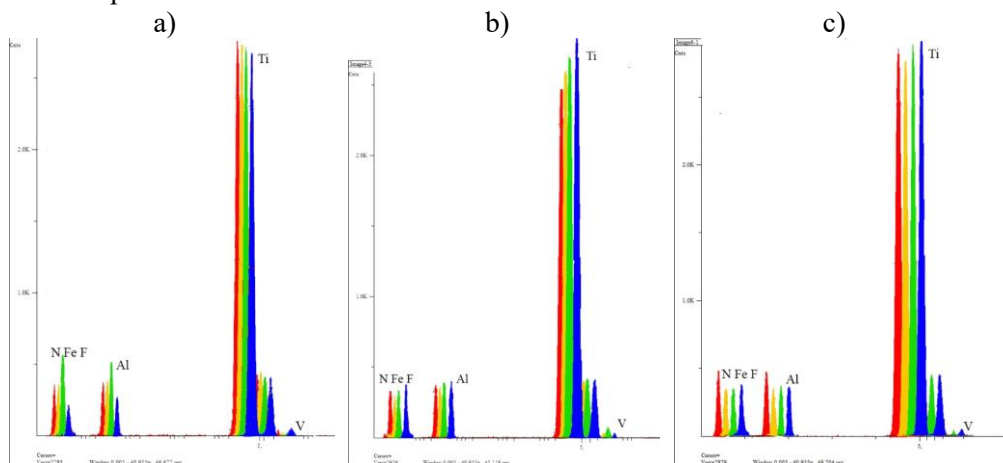
Nr pomiaru			Istotne pod względem stężenia pierwiastki chemiczne występujące na powierzchni materiału					
			Al	V	Fe	F	N	Ti
1	Stężenie pierwiastków	%	5,48	2,48	0,26	0,74	10,64	80,40
2			5,74	2,35	0,12	0,25	11,13	80,32
3			5,97	2,14	0,18	1,47	11,37	78,87
4			5,84	1,49	0,19	1,12	12,38	78,98
Średnie stężenie pierwiastków		%	5,76	2,12	0,20	0,89	11,38	79,64

Tabela 4.32. Skład chemiczny powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 21 minut

Nr pomiaru			Istotne pod względem stężenia pierwiastki chemiczne występujące na powierzchni materiału					
			Al	V	Fe	F	N	Ti
1	Stężenie pierwiastków	%	6,02	2,06	0,27	1,52	12,03	78,10
2			7,01	1,64	0,16	1,25	17,83	72,11
3			4,72	1,57	0,24	1,51	7,74	84,22
4			5,66	2,07	0,2	0,8	12,31	78,96
Średnie stężenie pierwiastków		%	5,85	1,84	0,22	1,27	12,48	78,35

Analiza średnich stężeń pierwiastków wskazuje na wyraźną modyfikację składu warstwy wierzchniej pod wpływem trawienia w roztworze B z udziałem fal ultradźwiękowych. Udział Ti zmniejsza się z 86,02% (próbka referencyjna) do 79,86% po 3 min i 78,35% po 21 min, co świadczy o preferencyjnym rozpuszczaniu tytanu i/lub jego tlenków w obecności fluorków, przy równoczesnym usuwaniu materiału z powierzchni. Równolegle obserwuje się wzbogacenie powierzchni w Al (3,52% → 5,76% → 5,85%), interpretowane jako relatywne podniesienie udziału fazy α stabilizowanej aluminium po selektywnej degradacji obszarów bogatych w Ti i V. Zawartość V ulega obniżeniu (2,55% → 2,12% → 1,84%), zgodnie z podatnością fazy β (Ti–V) na wytrawianie w mieszaninach HF/HNO₃ i z możliwą preferencyjną

ekstrakcją wanadu. Niewielki wzrost Fe (0,19% → 0,20% → 0,22%) ma charakter śladowy i najpewniej odzwierciedla zanieczyszczenia procesowe na granicy pasywnej warstwy. Zmiany zawartości F i N wynikają z adsorpcji/inkorporacji produktów reakcji pochodzących z kąpieli oraz z efektów niedoskonałego wypłukania. Wraz z wydłużaniem czasu trawienia następuje stabilizacja ich poziomu przy jednoczesnym ubożeniu powierzchni w Ti.



Rys.4.50. Przykładowe wyniki uzyskane podczas badania składu chemicznego powierzchni implantów EDS: a – obszar przełomu Al-ZU wolnego od trawienia chemicznego, b – obszar powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 3 minut, c – obszar powierzchni próbki Al-ZU trawionej w czasie 21 minut

Obserwowany trend świadczy o preferencyjnej degradacji fazy bogatej w tytan oraz odkładaniu się produktów reakcji na powierzchni, co prowadzi do modyfikacji jej składu chemicznego.

4.3.6. Podsumowanie wyników badan etapu III

Dynamika procesu trawienia próbek w formie implantów (analizowana na podstawie ubytku masy) przebiegała w sposób zbliżony do liniowego. Uzyskane wartości procentowego ubytku masy w tym etapie różniły się jednak od wyników uzyskanych w poprzednich etapach badań. Kluczowym czynnikiem różnicującym przebieg procesów (przy zachowaniu identycznych parametrów przygotowania roztworu trawiącego, jego stężenia oraz proporcji składników) była relacja pomiędzy objętością próbek a objętością roztworu trawiącego, a także stosunek objętości roztworu do całkowitej powierzchni zewnętrznej badanych próbek. Parametr ten nie został uwzględniony na etapie planowania badań, ponieważ zagadnienie to odnosi się do problematyki wydajności roztworu trawiącego, wymagającej odrębnej i pogłębionej analizy. Choć jest to czynnik istotny dla pełnej charakterystyki procesu technologicznego, zakres wymaganych doświadczeń wykraczał poza ramy czasowe i organizacyjne przyjętego harmonogramu badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej. Obszar ten należy zatem traktować jako istotny kierunek przyszłych prac badawczych, obejmujących m.in. określenie krytycznego momentu wyczerpania aktywności roztworu trawiącego oraz opracowanie procedur jego regeneracji lub odświeżania w celu utrzymania stabilności parametrów procesu.

Prowadzone pomiary chropowatości wykazały analogiczne wartości do procesu trawienia prowadzonego dla próbek etapu II i próbek MA etapu I.

Badanie wytrzymałościowe w warunkach czteropunktowego zginania uzupełniło obraz mechanicznych właściwości elementów wytworzonych metodą addytywną. Próbkę trawioną wykazały wzrost wytrzymałości na zginanie względem wyniku dla próbek nie poddanych trawieniu. Podczas zginania próbek zauważono charakterystyczną zależność w postaci pęknięcia w obszarze jednego z dwóch otworów znajdujących się w środkowej części próbki. Pęknięcie rozpoczynało się w najcieńszym miejscu ścianki przy otworze i powtarzało się to dla każdego elementu.

Próbki umieszczono w komorze skaningowego mikroskopu elektronowego. Prowadzone obserwacje powierzchni wykazały zachodzące zmiany podczas procesu trawienia. Wraz z czasem z powierzchni ubywały kulek proszku tytanowego i po około 12 minutach obserwowana powierzchnia była ich pozbawiona. Stosując większe przybliżenie badano zmiany dotyczące zmiany wielkości kulek tytanowych. Zarejestrowano sposób ich osadzenia na powierzchni, dynamiki trawienia oraz obszar pozostały po usuniętym proszku.

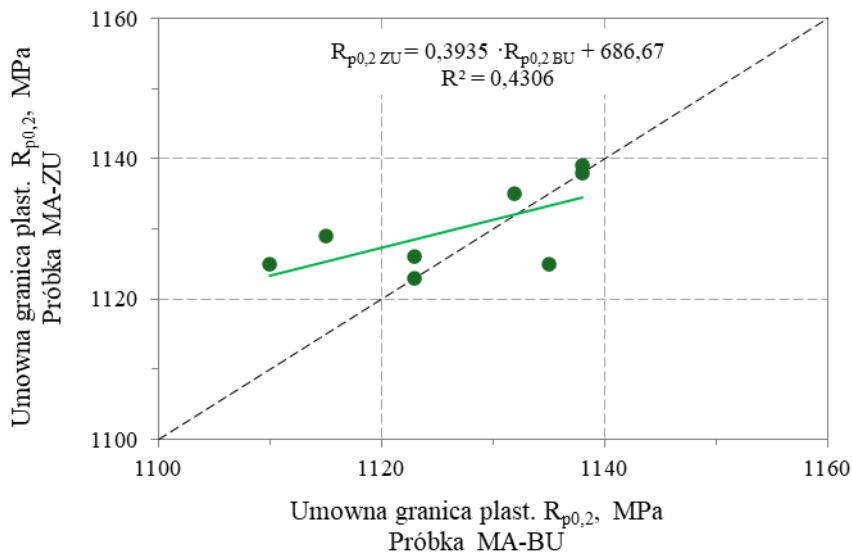
Analizę przeprowadzono metodą SEM-EDS w celu ilościowo-jakościowego określenia zmian składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej po trawieniu chemicznym. Dla porównania wykonano także pomiary na powierzchni przełomu (obszar rdzeniowy, wolny od bezpośredniego kontaktu z kąpielą). Stwierdzono istotne różnice między obiema strefami: warstwa wierzchnia próbek po trawieniu wykazuje wyraźne wzbogacenie w azot oraz ubożenie w tytan i wanad względem materiału rdzeniowego. Zauważone trendy są spójne z wynikami spektroskopii UV-Vis roztworów potrawiennych, wskazującymi na obecność produktów reakcji zawierających Ti i V. Należy podkreślić, że EDS identyfikuje pierwiastki, a nie stany utlenienia.

5. ANALIZA WYNIKÓW

5.1. Analiza wyników badań własności wytrzymałościowych

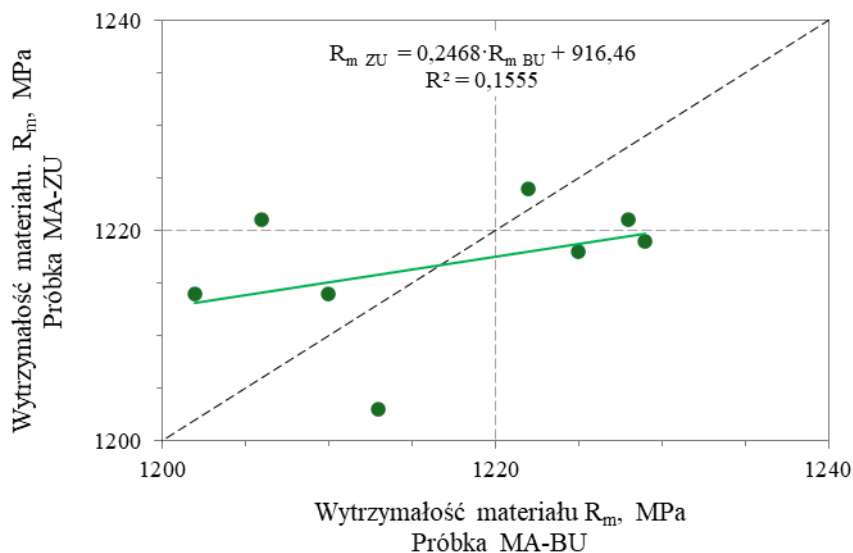
Poniżej przeprowadzono analizę wyników badań doświadczalnych właściwości mechanicznych próbek normatywnych ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI poddanych procesowi trawienia chemicznego w różnych warunkach technologicznych: bez udziału fal ultradźwiękowych (MA-BU), z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU) oraz w wariacie próbki typu implantologicznego (AI-ZU). Analizie poddano wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m oraz parametrów związanych z próbą czteropunktowego zginania (σ_g , σ_{go}). w celu określenia zależności między wytrzymałością na rozciąganie a odpornością na zginanie.

Na rysunku 5.1 przedstawionym zależność pomiędzy wartościami umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ dla próbek trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych (MA-BU) oraz z ich udziałem (MA-ZU). Zauważalna jest tendencja wskazująca, że wartości $R_{p0,2}$ dla próbek MA-ZU są wyższe niż wartości dla próbek MA-BU. Wskazuje to na korzystny wpływ fal ultradźwiękowych na realizację procesu trawienia chemicznego stopu tytanu, co przekłada się na poprawę właściwości mechanicznych materiału wytworzonego metodą DMLS. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,4306$ wskazuje na umiarkowaną korelację, co sugeruje rozrzut wyników i możliwy wpływ dodatkowych czynników, tj.: lokalne zróżnicowanie stanu powierzchni czy intensywność procesu trawienia. Linia trendu potwierdza, że mimo relatywnie słabej zależności, kierunek zmian jest zgodny z założeniem o wzmacniającym działaniu fal ultradźwiękowych na proces trawienia, a tym samym na modyfikację powierzchni elementu.

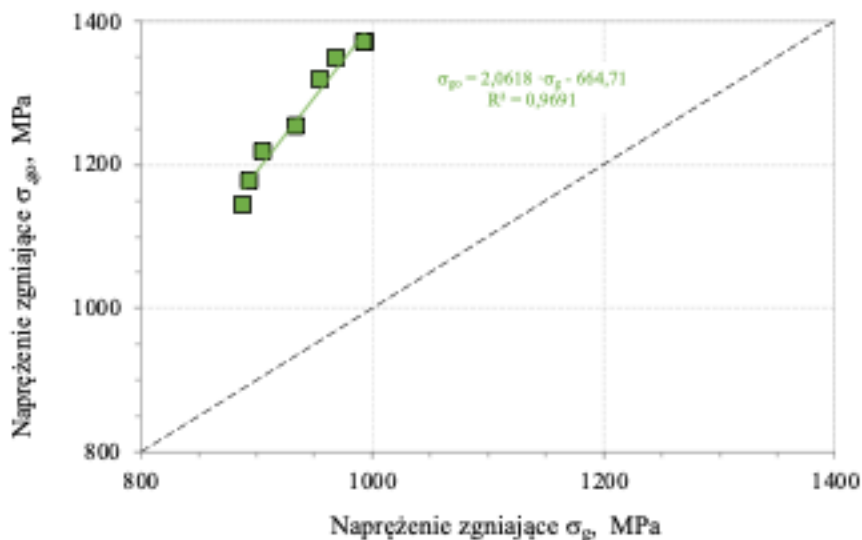


Rys. 5.1. Zależność $R_{p0,2 \text{ ZU}} = f(R_{p0,2 \text{ BU}})$ dla próbek MA-BU i MA-ZU

Na rysunku 5.2 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami wytrzymałości materiału na rozciąganie R_m próbek MA-BU oraz MA-ZU. Uzyskane dane wskazują na bardzo słabą korelację pomiędzy badanymi zmiennymi, co potwierdza niski współczynnik determinacji ($R^2 = 0,1555$). Średnie wartości R_m dla próbek MA-ZU są nieco wyższe niż dla próbek MA-BU, jednakże rozrzut wyników jest znaczący, a nachylenie linii regresji wskazuje jedynie niewielki wpływ fal ultradźwiękowych stosowanych w procesie trawienia na poprawę parametru R_m materiału wytworzonego metodą addytywną.

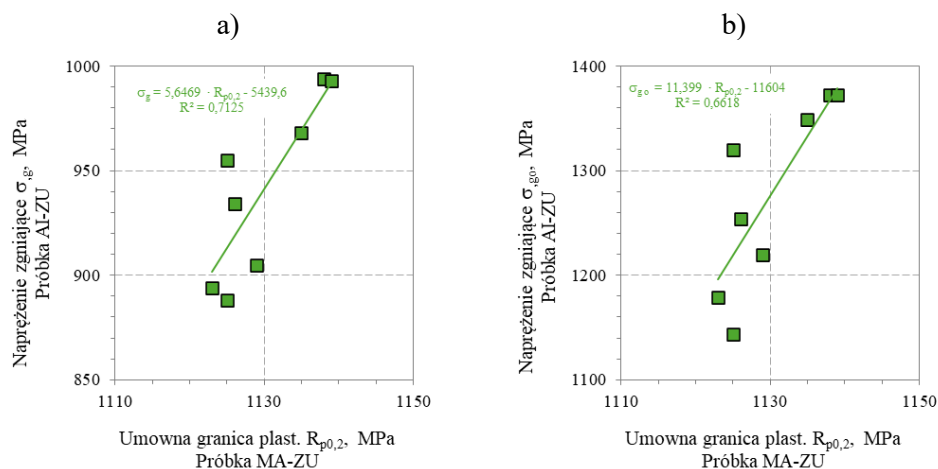


Rys. 5.2. Zależność $R_m \text{ ZU} = f(R_m \text{ BU})$ dla próbek MA-BU i MA-ZU

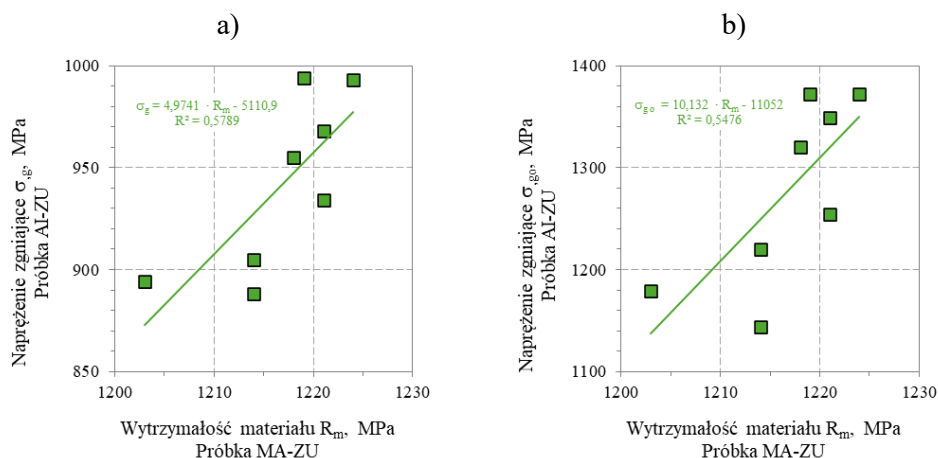


Rys. 5.3. Zależność $\sigma_{g0} = f(\sigma_g)$ dla próbek AI-ZU

Na rysunku 5.3 przedstawiono zależność pomiędzy naprężeniem zginającym σ_g a naprężeniem zginającym w rejonie otworu σ_{go} dla próbek AI-ZU. Uzyskane wyniki wskazują na silną zależność liniową między badanymi parametrami, co potwierdza wysoki współczynnik determinacji ($R^2 = 0,9691$). Widoczny trend wzrostowy jednoznacznie dowodzi, że wraz ze wzrostem wartości naprężenia nominalnego σ_g , proporcjonalnie rosną wartości σ_{go} , przy czym nachylenie krzywej regresji sugeruje istotne wzmocnienie materiału w rejonie otworów na skutek wydłużania czasu trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych. Strefy otworów próbki AI-ZU stanowią obszary krytyczne pod względem wytrzymałości, co ma szczególne znaczenie w kontekście zastosowań biomedycznych.



Rys. 5.4. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależność $\sigma_g = f(R_{p0,2})$, b – zależność $\sigma_{go} = f(R_{p0,2})$



Rys. 5.5. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależność $\sigma_g = f(R_m)$, b – zależność $\sigma_{go} = f(R_m)$

Na rysunku 5.4 przedstawiono zależność pomiędzy umowną granicą plastyczności $R_{p0,2}$ (wyznaczoną dla próbek MA-ZU) a naprężeniami zginającymi w próbce AI-ZU

poddanych procesowi trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych. Analiza wykazała, że zarówno naprężenie zginające σ_g (rys. 5.4a)), jak i naprężenie w rejonie otworu σ_{go} (rys. 5.4b) rosną wraz ze wzrostem wartości $R_{p0,2}$. W obu przypadkach obserwuje się umiarkowanie silną korelację, potwierdzoną współczynnikami determinacji $R^2 = 0,7125$ dla σ_g oraz $R^2 = 0,6618$ dla σ_{go} .

Na rysunku 5.5 przedstawiono zależność pomiędzy wytrzymałością materiału na rozciąganie R_m a parametrami wytrzymałości na zginanie próbek AI-ZU. Analiza wykazała dodatnią korelację zarówno dla naprężenia zginającego σ_g (rys. 5.5a), jak i naprężenia w rejonie otworu σ_{go} (rys. 5.5b). W obu przypadkach wydłużenie czasu procesu trawienia pozwala zauważyć związek pomiędzy wartością R_m naprężeniami zginającymi w próbce AI-ZU. Wartości współczynników determinacji $R^2 = 0,5789$ dla σ_g oraz $R^2 = 0,5476$ dla σ_{go} wskazują na umiarkowaną zależność między parametrami. Wyniki te wskazują, że na zależność między wymienionymi parametrami ma wpływ stan powierzchni po procesie trawienia oraz lokalne karby wynikające z procesu wytwarzania metodą addytywną.

Wyniki uzyskane w ramach badań próbek normatywnych (etap II) poddano analizie statystycznej. W tabeli 5.1 przedstawiono wyniki analizy opisowej wartości wytrzymałości materiału na rozciąganie R_m próbek wytworzonych metodą addytywną trawionych w roztworze B, zarówno z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU), jak i bez ich obecności (MA-BU). Wskazana tabela zawiera dane dotyczące: liczby próbek (N), średniej wartości ($\bar{x}$), odchylenia standardowego (SD), wyniki testu Shapiro-Wilka oraz wartości p, które wskazują na normalność rozkładu danych.

Tabela 5.1. Wyniki analizy opisowej parametru R_m próbek MA-BU i MA-ZU trawionych w roztworze B bez oraz z udziałem fal ultradźwiękowych w różnych czasach trawienia

Udział fal ultradźwiękowych	Czas, min	N	$\bar{x}$	SD	Shapiro-Wilk	Wartość p
Brak	0	3	1213	1,5	0,729	0,024
Obecne	0	3	1213	1,5	0,729	0,024
Brak	3	3	1210	6,6	0,729	0,024
Obecne	3	3	1214	7,3	0,729	0,024
Brak	6	3	1202	6,7	0,729	0,024
Obecne	6	3	1214	2,5	0,729	0,024
Brak	9	3	1206	2,4	0,729	0,024
Obecne	9	3	1221	12,4	0,729	0,024
Brak	12	3	1225	7,4	0,729	0,024
Obecne	12	3	1218	9,5	0,729	0,024
Brak	15	3	1228	3,2	0,729	0,024
Obecne	15	3	1221	7,0	0,729	0,024
Brak	18	3	1229	0,3	0,729	0,024
Obecne	18	3	1219	7,5	0,729	0,024
Brak	21	3	1222	2,0	0,729	0,024
Obecne	21	3	1224	12,5	0,729	0,024

Wynik testu Shapiro-Wilka (tabela 5.1) dla każdej grupy pomiarowej wskazuje na brak normalności rozkładu, ponieważ wartość p jest mniejsza niż 0,05 ($p = 0,024$ dla wszystkich czasów trawienia). Oznacza to, że dane nie mają rozkładu normalnego. Wartości średnie dla poszczególnych czasów trawienia wykazują niewielkie wahania, co wskazuje na pewną stabilność procesu trawienia pod względem uzyskiwanych wyników, mimo braku normalności rozkładu. Następnie dane poddano analizie stosując test t-Studenta dla prób zależnych, którego wyniki przedstawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Przedstawienie różnicy w wartościach średnich oraz medianach parametru R_m próbek MA-BU i MA-ZU

Czas	$d\bar{x}$	dMe	Wynik testu	Wartość p
0	0,00	0,00	<0,001	1,000
3	31,53	31,53	-2,219	0,027
6	33,98	33,98	-2,219	0,027
9	2,94	2,94	0,148	0,882
12	10,19	10,19	1,035	0,301
15	3,01	3,01	-0,148	0,882
18	0,25	0,25	-0,148	0,882
21	1,77	1,77	-0,148	0,882

Analiza danych zamieszczonych w tabeli wskazuje, że dla czasu $t = 3$ minuty i $t = 6$ minut wartość $p = 0,027$, co sugeruje istotność statystyczną różnic wyników badań. Z kolei dla kolejnych czasów (12 min, 15 min, 18 min, 21 min) wyniki testu statystycznego wskazują na brak istotności statystycznej (wartość $p > 0,05$), co wskazuje, że działanie fal ultradźwiękowych nie miało znaczącego wpływu na analizowane parametry.

Tabela 5.3 przedstawia analizę korelacji parametru R_m względem czasu trawienia próbek w roztworze B. W tabeli pokazano dwa zestawy danych: dla próbek bez działania fal ultradźwiękowych oraz z ich udziałem, z podaniem liczności próbek (N), wskaźnika korelacji (R), wyniku testu t-Studenta ($t(N-2)$) oraz wartości p .

Tabela 5.3. Analiza korelacji parametru R_m względem czasu trawienia próbek w roztworze B z uwzględnieniem podziału na obecność ultradźwięków

Para zmiennych: czas trawienia vs. parametr R_m	Liczność próbek N	Wskaźnik korelacji R	Wynik testu $t(N-2)$	Wartość p
Brak ultradźwięków	24	0,805	7,425	<0,001
Obecne ultradźwięki	24	0,509	3,238	0,003

W przypadku próbek trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych, wskaźnik korelacji wynosi 0,805, co wskazuje na silną dodatnią korelację między czasem trawienia a parametrem R_m . Wynik testu t (7,425) wskazuje na istotność statystyczną, z wartością $p < 0,001$. Dla próbek trawionych z udziału fal ultradźwiękowych wskaźnik

korelacji wynosi 0,509, co sugeruje umiarkowaną korelację. Wynik testu t (3,238) również jest istotny ($p = 0,003$).

W tabeli 5.4 przedstawiono wyniki analizy opisowej wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ próbek wytworzonych metodą addytywną trawionych w roztworze B, zarówno z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU), jak i bez ich udziału (MA-BU). Wskazana tabela zawiera dane dotyczące: liczby próbek (N), średniej wartości ($\bar{x}$), odchylenia standardowego (SD), wyniki testu Shapiro-Wilka oraz wartości p, które wskazują na normalność rozkładu danych.

Tabela 5.4. Wyniki analizy opisowej parametru $R_{p0,2}$ próbek MA-BU i MA-ZU trawionych w roztworze B bez oraz z udziałem fal ultradźwiękowych w różnych czasach trawienia

Udział fal ultradźwiękowych	Czas [min]	N	$\bar{x}$	SD	Shapiro-Wilk	Wartość p
Brak	0	3	1122,5	1,5	0,729	0,024
Obecne	0	3	1122,5	1,5	0,729	0,024
Brak	3	3	1110,2	6,6	0,729	0,024
Obecne	3	3	1125,5	7,3	0,729	0,024
Brak	6	3	1115,3	6,7	0,729	0,024
Obecne	6	3	1129,0	2,5	0,729	0,024
Brak	9	3	1123,0	2,4	0,729	0,024
Obecne	9	3	1125,9	12,4	0,729	0,024
Brak	12	3	1135,0	7,4	0,729	0,024
Obecne	12	3	1124,8	9,5	0,729	0,024
Brak	15	3	1132,4	3,2	0,729	0,024
Obecne	15	3	1135,4	7,0	0,729	0,024
Brak	18	3	1138,4	0,3	0,729	0,024
Obecne	18	3	1138,2	7,5	0,729	0,024
Brak	21	3	1137,7	2,0	0,729	0,024
Obecne	21	3	1139,4	12,5	0,729	0,024

Wynik testu Shapiro-Wilka (tabela 5.4) dla każdej grupy pomiarowej wskazuje na brak normalności rozkładu, ponieważ wartość p jest mniejsza niż 0,05 ($p = 0,024$ dla wszystkich czasów trawienia). Oznacza to, że dane nie mają rozkładu normalnego. Wartości średnie dla poszczególnych czasów trawienia wykazują niewielkie wahania, co wskazuje na pewną stabilność procesu trawienia pod względem uzyskiwanych wyników. Następnie dane poddano analizie stosując test t-Studenta dla prób zależnych.

W tabeli 5.5 przedstawiono różnice w wartościach średnich i medianach parametru $R_{p0,2}$ pomiędzy próbkami trawionymi w roztworze B z zastosowaniem ultradźwięków i bez ich udziału, w zależności od czasu trawienia. Wartości $d\bar{x}$ oraz dMe wskazują na różnice w średnich i medianach między grupami badawczymi w odniesieniu do czasów trawienia. Z analizy danych wynika, że w początkowych etapach trawienia (0 i 3 minuty) różnice między próbkami z udziałem i bez udziału ultradźwięków są minimalne, co potwierdza wartość parametru istotności p. Jednak wraz ze wzrostem czasu trawienia, wartości dMe rosną, co sugeruje wzrost różnic

między grupami, choć wartości p pozostają nadal stosunkowo wysokie (powyżej 0,05). Wskazuje to na brak istotności statystycznej w przypadku próbek trawionych przez 6, 9 i 12 minut. Wartości p (dla czasów trawienia 15, 18 i 21 minut) wskazują na mniejsze różnice między badanymi grupami w porównaniu do wcześniejszych pomiarów, zatem na brak wystarczającej statystycznej różnicy.

Tabela 5.5. Przedstawienie różnicy w średnich oraz medianach i analiza statystyczna porównania parametru $R_{p0,2}$ próbek zanurzonych w roztworach B bez udziału vs. z udziałem fal ultradźwiękowych dla różnych czasów trawienia

Czas	$d\bar{x}$	dMe	Wynik testu	Wartość p
0	0,00	0,00	<0,001	1,000
3	9,33	12,50	2,248	0,234
6	13,33	10,00	5,570	0,104
9	8,67	11,00	0,679	0,562
12	8,67	14,00	0,968	0,457
15	6,33	6,50	0,746	0,536
18	12,21	13,75	3,296	0,146
21	16,17	8,50	3,224	0,150

W tabeli 5.6 zaprezentowano: wartość wskaźnika korelacji R , wynik testu t -Studenta oraz wartość p , które są kluczowe dla oceny istotności zależności między zmiennymi. Dla próbek trawionych bez udziału ultradźwięków, wskaźnik korelacji wynosi $R=0,799$, co wskazuje na silną, dodatnią korelację między czasem trawienia a parametrem $R_{p0,2}$. Wartość p wynosi poniżej 0,001, co oznacza, że zależność ta jest statystycznie istotna na poziomie 0,1%, co potwierdza, że proces trawienia ma silny wpływ na zmiany parametrów powierzchniowych próbek.

Tabela 5.6. Analiza korelacji parametru $R_{p0,2}$ względem czasu trawienia próbek w roztworze B z uwzględnieniem podziału na obecność ultradźwięków

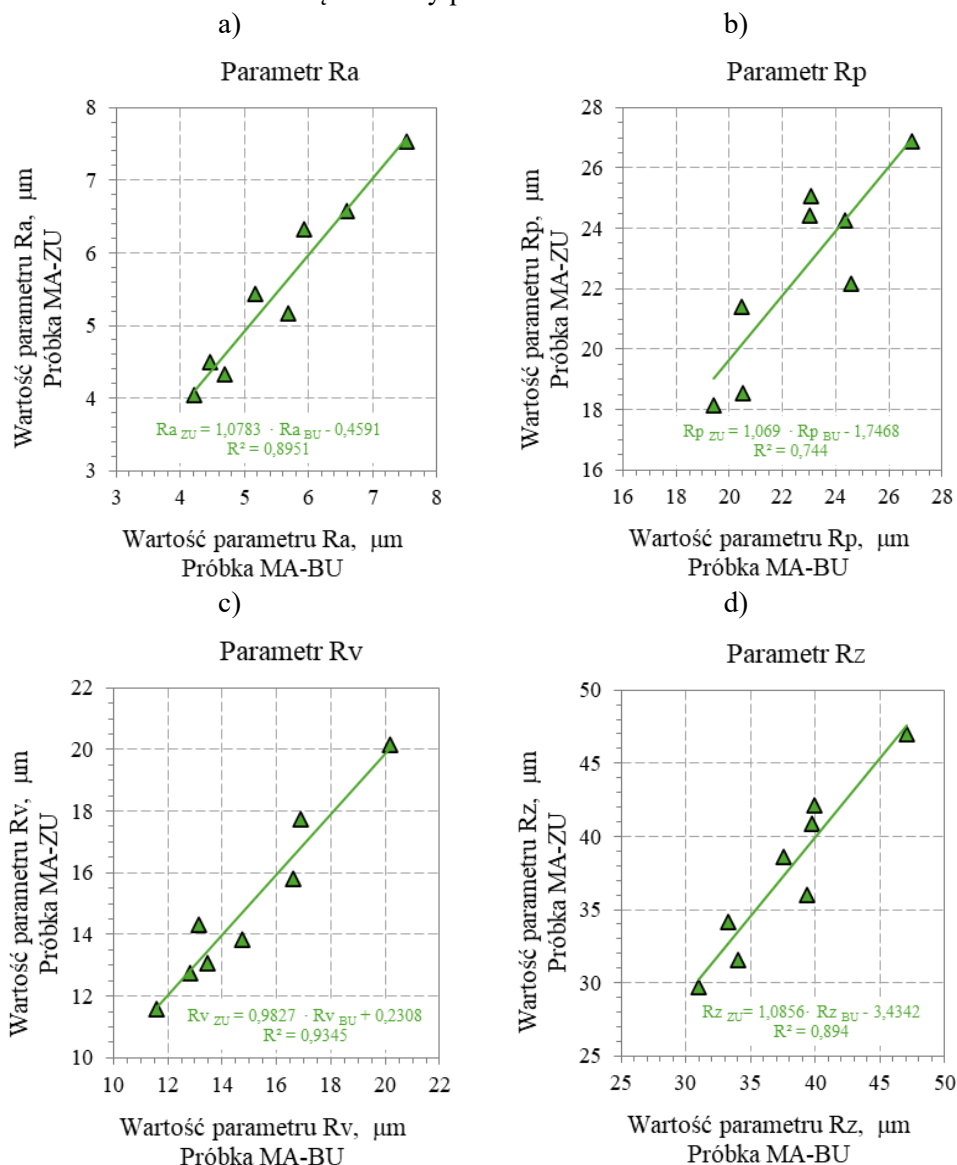
Para zmiennych: czas trawienia vs. parametr $R_{p0,2}$	Liczność próbek N	Wskaźnik korelacji R	Wynik testu $t(N-2)$	Wartość p
Brak ultradźwięków	24	0,799	7,273	<0,001
Obecne ultradźwięki	24	0,515	3,289	0,003

Natomiast dla próbek trawionych z udziałem ultradźwięków wskaźnik korelacji wynosi $R=0,515$, co wskazuje na słabszą zależność między czasem trawienia a parametrem $R_{p0,2}$. Wartość p wynosi 0,003, co sugeruje, że choć korelacja jest istotna statystycznie na poziomie 0,5%, to jej siła jest mniejsza niż w przypadku próbek trawionych bez udziału fal ultradźwiękowych.

Na podstawie przedstawionej analizy statystycznej wykazano, że zastosowanie fal ultradźwiękowych w procesie trawienia ma wpływ na parametry wytrzymałościowe stopu tytanu wytworzonego metodą addytywną.

5.2. Analiza wyników badań chropowatości powierzchni

Na rysunku 5.6 przedstawiono zestawienie wyników badań parametrów chropowatości powierzchni próbek normatywnych, wytworzonych metodą addytywną i poddanych procesowi trawienia. Analizie poddano cztery podstawowe wskaźniki opisujące topografię powierzchni: średnie arytmetyczne odchylenie profilu (R_a), maksymalną wysokość wzniesienia (R_p), maksymalną głębokość wgłębienia (R_v) oraz całkowitą wysokość profilu (R_z). Porównanie wartości uzyskanych dla próbek MA-BU i MA-ZU pozwala na ocenę wpływu udziału fal ultradźwiękowych w procesie trawienia na kształtowanie się struktury powierzchni.



Rys. 5.6 Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $R_{a\ ZU} = f(R_{a\ BU})$, b – zależności $R_{p\ ZU} = f(R_{p\ BU})$, c – zależności $R_{v\ ZU} = f(R_{v\ BU})$, d – zależności $R_{z\ ZU} = f(R_{z\ BU})$

Wysokie współczynniki determinacji R^2 uzyskane dla poszczególnych parametrów wskazują na silną zależność liniową pomiędzy wartościami wyznaczonymi dla obu typów próbek, co wskazuje powtarzalność i spójność uzyskanych rezultatów. Stanowi to punkt wyjścia do dalszej analizy jakościowej i ilościowej wpływu warunków procesu na właściwości powierzchniowe materiału.

Analizując zależność dla parametru R_a (rys.5.6.a) zauważono, że próbki trawione bez udziału fal ultradźwiękowych (MA-BU) wykazują wyższe wartości parametru R_a w porównaniu do próbek trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU). Dla próbek MA-ZU średnia wartość parametru R_a jest niższa w porównaniu do próbek MA - BU, które maleją wraz wydłużaniem czasu trawienia. Wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,8951$ wskazuje na silną liniową zależność pomiędzy parametrem uzyskanymi wynikami badań. Niższe wartości chropowatości w przypadku próbek MA-ZU świadczą o bardziej efektywnym procesie trawienia, co jest wynikiem intensyfikacji tego procesu dzięki obecności fal ultradźwiękowych w procesie trawienia.

Dla parametru R_p (rys.5.6.b), podobnie jak w przypadku R_a , wartości uzyskane dla próbek MA-ZU są niższe niż dla próbek MA-BU. Wartości R_p dla próbek MA-ZU wykazują mniejsze wartości, co świadczy o mniejszym stopniu wzniesienia profilu. Zastosowanie fal ultradźwiękowych powoduje bardziej efektywne oczyszczenie powierzchni, co jest potwierdzone niższymi wartościami tego parametru. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,744$ wskazują na liniową zależność między wynikami badań, ale większą efektywnością charakteryzował się proces dla próbek MA-ZU.

Dla parametru R_v (rys.5.6.c) również zauważalna jest tendencja do niższych wartości w przypadku próbek trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych w porównaniu do próbek trawionych bez ich udziału. Wartości dla próbek MA-ZU są niższe, co świadczy o mniejszych głębokościach wgłębień powierzchniowych w wyniku efektywniejszego trawienia. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,901$ o silnej zależności pomiędzy wynikami badań, co może wynikać z bardziej dynamicznego wpływu roztworów trawiących w obecności fal ultradźwiękowych na stop tytanu.

W przypadku parametru R_z (rys.5.6.d), również zauważamy niższe wartości dla próbek MA-ZU w porównaniu do próbek MA-BU. Parametr ten, odpowiadający całkowitej wysokości profilu, wykazuje silną zależność pomiędzy spadkiem wartości chropowatości a czasem trawienia. W przypadku próbek MA-ZU wartości te są mniejsze, co wskazuje na bardziej jednolitą powierzchnię. Współczynniki determinacji $R^2 = 0,8765$ wskazują na wysoką zależność między uzyskanymi wynikami badań dla określonych czasów trawienia.

Podsumowując analizę wyników przedstawionych na rysunku 5.6 należy stwierdzić, że proces trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU) skutkuje niższymi wartościami parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_v , R_z) w porównaniu do próbek trawionych bez fal ultradźwiękowych (MA-BU). Niższe wartości parametrów chropowatości wskazują na bardziej efektywne oczyszczenie powierzchni elementów wytworzonych metodą addytywną ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI, co może być wynikiem intensyfikacji procesu trawienia przez fale ultradźwiękowe. Zmniejszenie nierówności powierzchniowych w próbkach MA-ZU świadczy o większej regularności struktury powierzchniowej, co jest pożądane w kontekście uzyskiwania lepszych

właściwości mechanicznych i biogodności stopu tytanu, gdzie jakość powierzchni jest kluczowa dla integracji z tkankami.

Ilościowe różnice pomiędzy wynikami parametrów chropowatości dla próbek MA - ZU i MA-BU zależą od czasu trawienia. Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach 4.18 i 4.19, a także na rysunku 4.16 określono różnice wartości parametrów:

a) parametr R_a :

- próbki MA-BU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_a = 7,53 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_a = 4,21 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $3,32 \mu\text{m}$,
- próbki MA-ZU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_a = 7,53 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_a = 4,05 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $3,48 \mu\text{m}$,
- różnica wartości pomiędzy próbką MA-ZU i MA-BU dla $t_{21} = 21$ minut wynosi $0,16 \mu\text{m}$ na korzyść próbek MA-ZU,

b) parametr R_p :

- próbki MA-BU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_p = 26,87 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_p = 19,42 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $7,45 \mu\text{m}$,
- próbki MA-ZU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_p = 26,87 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_p = 18,16 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $8,71 \mu\text{m}$,
- różnica wartości pomiędzy próbką MA-ZU i MA-BU dla $t_{21} = 21$ minut wynosi $1,26 \mu\text{m}$ na korzyść próbek MA-ZU,

c) parametr R_v :

- próbki MA-BU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_v = 20,16 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_v = 11,65 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $8,51 \mu\text{m}$,
- próbki MA-ZU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_v = 20,16 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_v = 11,51 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $8,65 \mu\text{m}$,
- różnica wartości pomiędzy próbką MA-ZU i MA-BU dla $t_{21} = 21$ minut wynosi $0,14 \mu\text{m}$ na korzyść próbek MA-ZU,

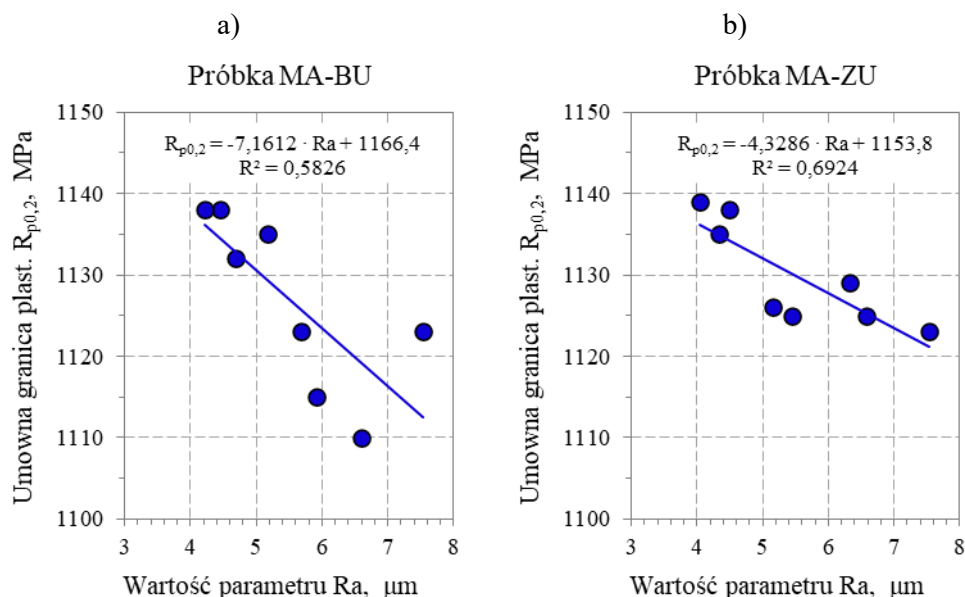
d) parametr R_z :

- próbki MA-BU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_z = 47,03 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_z = 31,01 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $16,02 \mu\text{m}$,
- próbki MA-ZU: dla czasu $t_0 = 0$ minut wartość $R_z = 47,03 \mu\text{m}$, dla czasu $t_{21} = 21$ minut wartość $R_z = 29,74 \mu\text{m}$, różnica wartości wynosi $17,29 \mu\text{m}$,
- różnica wartości pomiędzy próbką MA-ZU i MA-BU dla $t_{21} = 21$ minut wynosi $1,27 \mu\text{m}$ na korzyść próbek MA-ZU.

Podsumowując analizę parametrów chropowatości powierzchni próbek MA-BU oraz MA-ZU w zależności od czasu trawienia zauważono, że w przypadku każdej z próbek, wartości parametrów chropowatości systematycznie malały w miarę wydłużania się czasu trawienia, co wskazuje na wygładzanie powierzchni stopu tytanu

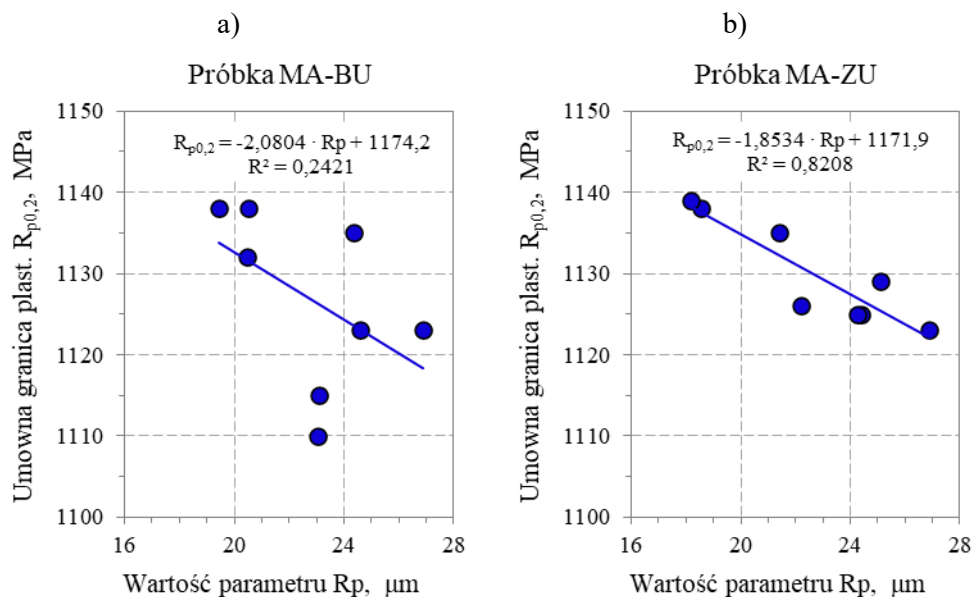
podczas realizacji procesu. Różnice parametrów chropowatości występowały na korzyść próbek MA-ZU i wyniosły: $0,16\text{ }\mu\text{m}$ dla R_a , $1,26\text{ }\mu\text{m}$ dla R_p , $0,14\text{ }\mu\text{m}$ dla R_v oraz $1,27\text{ }\mu\text{m}$ dla R_z . Wskazują one, że proces trawienia z udziałem fal ultradźwiękowych jest bardziej efektywny w porównaniu do procesu trawienia bez ich udziału. Oznacza to, że ultradźwięki przyspieszają proces wygładzania powierzchni elementów wykonanych ze stopu tytanu, co może mieć praktyczne zastosowanie w skracaniu czasu obróbki powierzchni.

Na rysunku 5.7 przedstawiono zależności między umowną granicą plastyczności $R_{p0,2}$ a parametrem R_a dla próbek MA-BU i MA-ZU. Dla próbki MA-ZU widoczny jest liniowy charakter zależności o współczynniku determinacji $R^2 = 0,6924$. Analizując obie zależności, widać, że próbka MA-ZU wykazuje silniejszą korelację ($R^2 = 0,6924$) w porównaniu z próbkami MA-BU ($R^2 = 0,5826$), co może wskazywać na bardziej stabilny i przewidywalny wpływ zmiany wartości parametru R_a na granicę plastyczności w próbkach trawionych z użyciem ultradźwięków. Warto również zauważyć, że nachylenie linii regresji dla próbek MA-ZU jest mniejsze wskazując, że zmiany w parametru R_a mają mniejszy wpływ na granicę plastyczności w tych próbkach w porównaniu do próbek MA-BU.

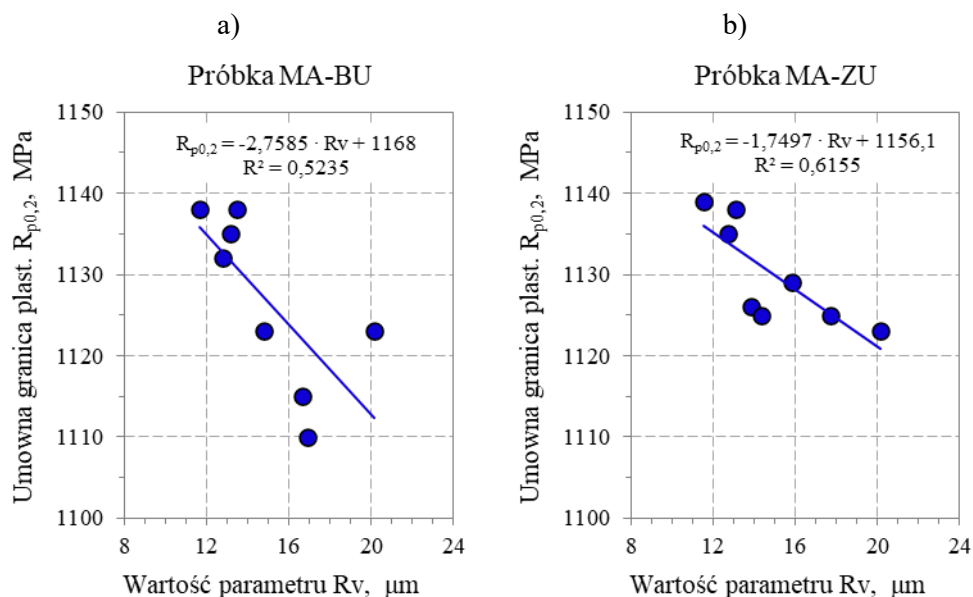


Rys. 5.7. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $R_{p0,2} = f(R_a)$, b – zależności $R_{p0,2} = f(R_a)$

Na rysunku 5.8 przedstawiono zależności między umowną granicą plastyczności $R_{p0,2}$ a parametrem R_p dla próbek MA-BU i MA-ZU. W przypadku próbek MA-ZU (rys. 5.8.b) zależność wykazuje wyraźnie wyższy współczynnik determinacji $R^2 = 0,8208$, co świadczy o silniejszej korelacji z wynikami badań doświadczalnych. Wykres wskazuje na bardziej jednoznaczny wpływ zmian wartości parametru R_p na umowną granicę plastyczności $R_{p0,2}$ w próbkach trawionych z użyciem fal ultradźwiękowych. próbki MA-ZU wykazują silniejszą i bardziej stabilną korelację między parametrem R_p a granicą plastyczności $R_{p0,2}$ w porównaniu do próbek MA-BU.



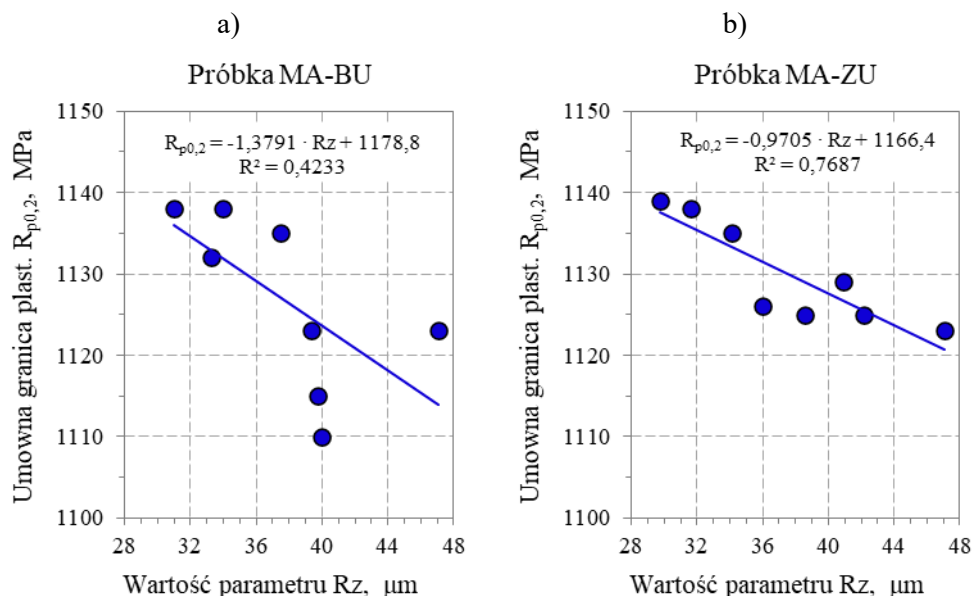
Rys. 5.8. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $R_{p0,2} = f(R_p)$, b – zależności $R_{p0,2} = f(R_p)$



Rys. 5.9. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $R_{p0,2} = f(R_v)$, b – zależności $R_{p0,2} = f(R_v)$

Rysunki 5.9a i 5.9b przedstawiają zależność między umowną granicą plastyczności $R_{p0,2}$ a parametrem R_v dla próbek MA-BU oraz MA-ZU. W próbkach MA-BU (rys. 5.9a) zaobserwowano ujemną korelację między parametrami, opisaną równaniem regresji i współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,5235$. W próbkach MA-ZU (rys. 5.9b) zależność jest również ujemna, ale z wyższym współczynnikiem

determinacji $R^2 = 0,6155$. Oznacza to, że w próbkach MA-ZU wpływ zmiany parametru R_v na granicę plastyczności jest silniejszy niż w próbkach MA-BU.



Rys. 5.10. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $R_{p0,2} = f(R_z)$, b – zależności $R_{p0,2} = f(R_z)$

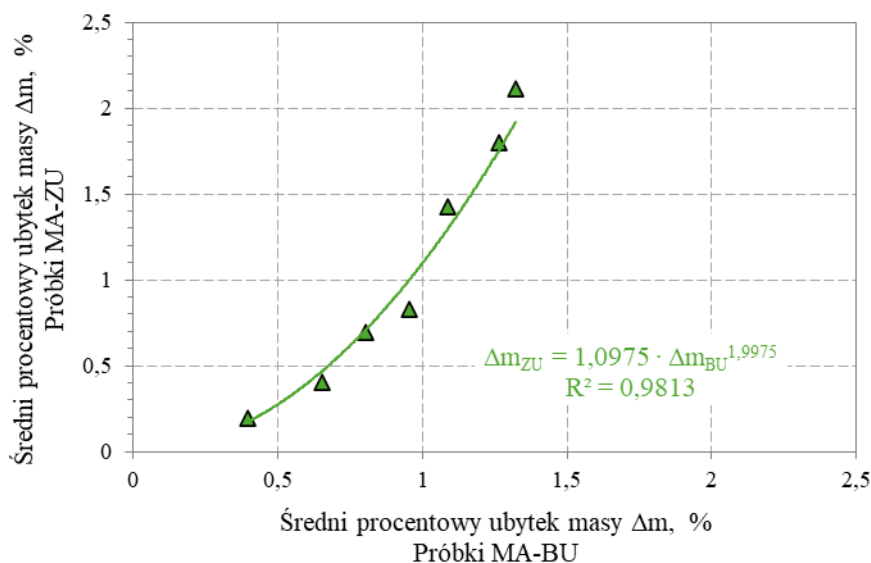
W przypadku próbek MA-BU (rys. 5.10a) obserwuje się ujemną korelację, opisaną równaniem regresji z wartością współczynnika determinacji $R^2 = 0,4233$. W próbkach MA-ZU (rys. 5.10b) również występuje ujemna zależność, lecz z wyższym współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,7687$. W porównaniu z próbkami MA-BU, w próbkach MA-ZU zależność jest silniejsza, co świadczy, że proces trawienia z użyciem fal ultradźwiękowych bardziej efektywnie wpływa na zmniejszenie wartości parametru R_z .

W analizie zależności umownej granicy plastyczności od parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_v , R_z) dla próbek poddanych trawieniu, zauważono, że zastosowanie fal ultradźwiękowych (MA-ZU) prowadzi do silniejszej korelacji wyników badań w porównaniu do próbek trawionych bez ultradźwięków (MA-BU). W próbkach MA-ZU obserwuje się wyraźne zmniejszenie wartości parametrów chropowatości, co skutkuje wzrostem granicy plastyczności. W porównaniu do próbek MA-BU, proces trawienia z wykorzystaniem fal ultradźwiękowych okazuje się bardziej efektywny, wpływając na poprawę właściwości mechanicznych stopu tytanu Ti6Al4V ELI poprzez bardziej równomierne i intensywne oczyszczanie powierzchni elementu poddanego obróbce.

5.3. Analiza wyników badań ubytku masy

Na podstawie przedstawionego wykresu (rys. 5.11) analizowano zależność pomiędzy średnim procentowym ubytkiem masy próbek trawionych z udziałem fal ultradźwiękowych (MA-ZU) oraz próbek trawionych bez ich użycia (MA-BU). Wyniki

wskazują na silną korelację między tymi dwoma parametrami, gdzie wartości procentowego ubytku masy dla próbek MA-ZU wykazują wyższą dynamikę wzrostu w porównaniu do próbek MA-BU. Model matematyczny przedstawiony na wykresie oraz wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,9813$) potwierdzają, że zastosowanie fal ultradźwiękowych w procesie trawienia prowadzi do bardziej intensywnego usuwania materiału w porównaniu do konwencjonalnego procesu.

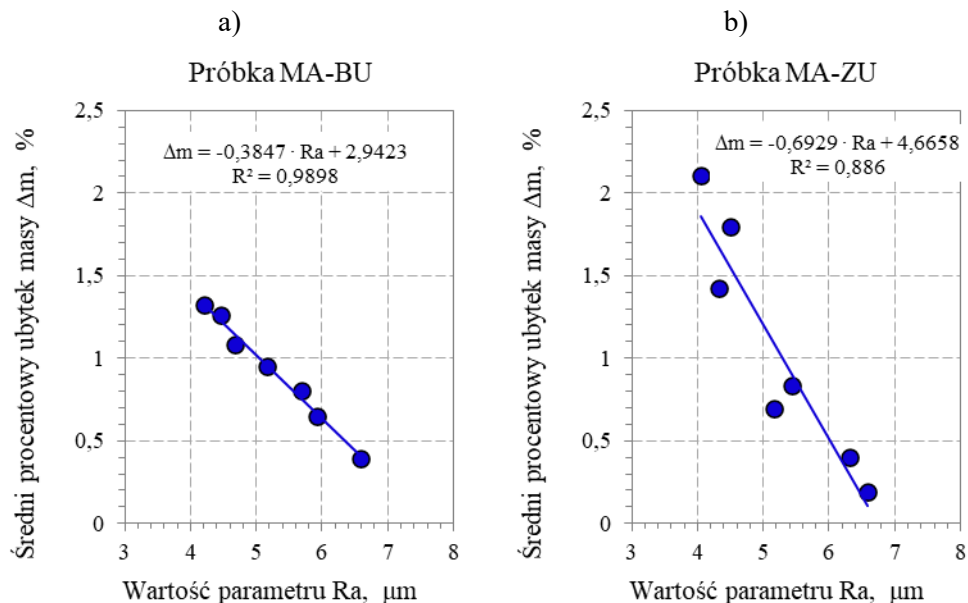


Rys. 5.11. Zestawienie wyników badań w postaci zależności $\Delta m_{ZU} = f(\Delta m_{BU})$

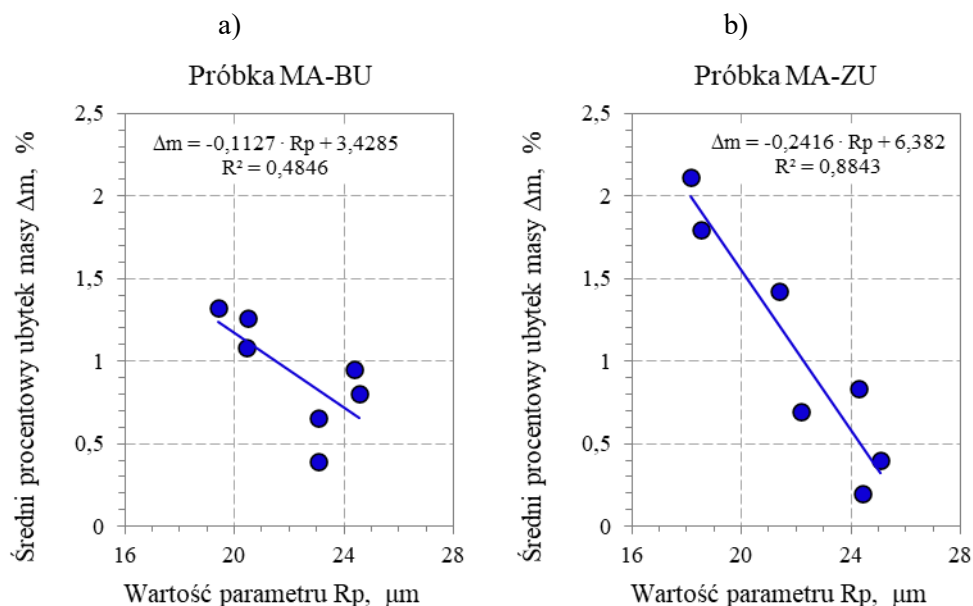
Rysunek 5.12 ilustruje zależność między średnim procentowym ubytkiem masy Δm a parametrem chropowatości R_a dla próbek MA-BU oraz MA-ZU. Dla próbek MA - BU, zależność ta jest dobrze dopasowana do funkcji liniowej, co świadczy o silnej korelacji pomiędzy tymi dwiema wielkościami ($R^2 = 0,9898$). Wzrost wartości parametru R_a prowadzi do wzrostu średniego ubytku masy, zgodnie z równaniem przedstawionym na rysunku. Z kolei dla próbek MA-ZU, chociaż również obserwuje się liniowy charakter zależności, dopasowanie jest nieco słabsze ($R^2 = 0,886$). Próbk MA-ZU wykazują wyraźnie większy ubytek masy w stosunku do próbek MA-BU przy tych samych wartościach parametru R_a . Analiza ta wskazuje, że zastosowanie ultradźwięków w procesie trawienia wpływa na zwiększenie efektywności procesu, prowadząc do wyższych wartości ubytku masy w porównaniu do próbek trawionych bez fal ultradźwiękowych.

Rysunek 5.13 przedstawia zależność średniego procentowego ubytku masy Δm od parametru chropowatości R_p dla próbek MA-BU oraz MA-ZU. Dla próbek MA-BU, obserwujemy dość słabe dopasowanie danych do funkcji liniowej ($R^2 = 0,4846$). Wartości ubytku masy rosną w miarę zmniejszania się wartości parametru R_p , jednak korelacja ta jest stosunkowo słaba. W przypadku próbek MA-ZU, zależność jest znacznie silniejsza, osiągając wartość $R^2 = 0,8843$. W tym przypadku obserwuje się

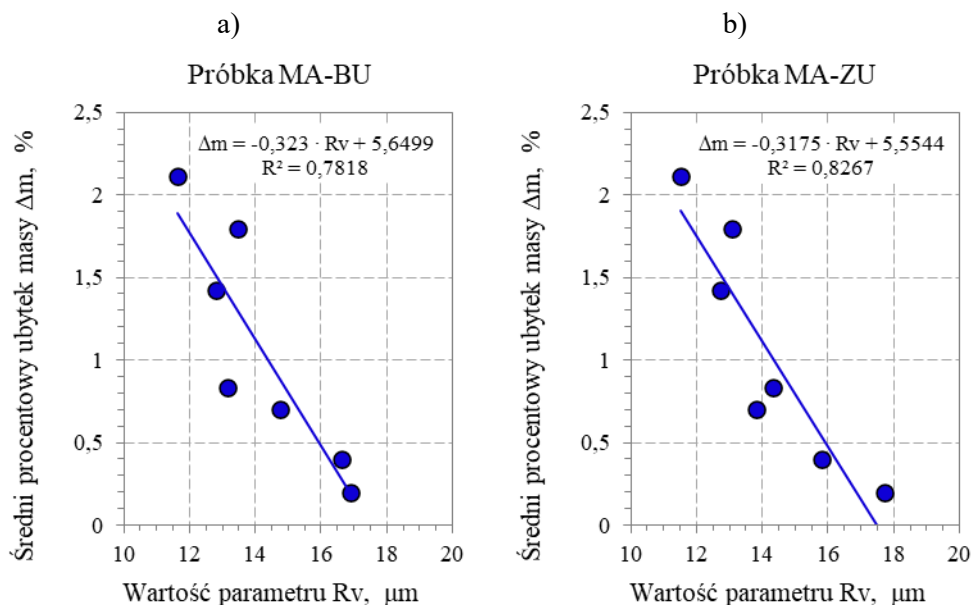
wyrażnie większy ubytek masy w porównaniu do próbek MA-BU przy zbliżonych wartościach parametru R_p .



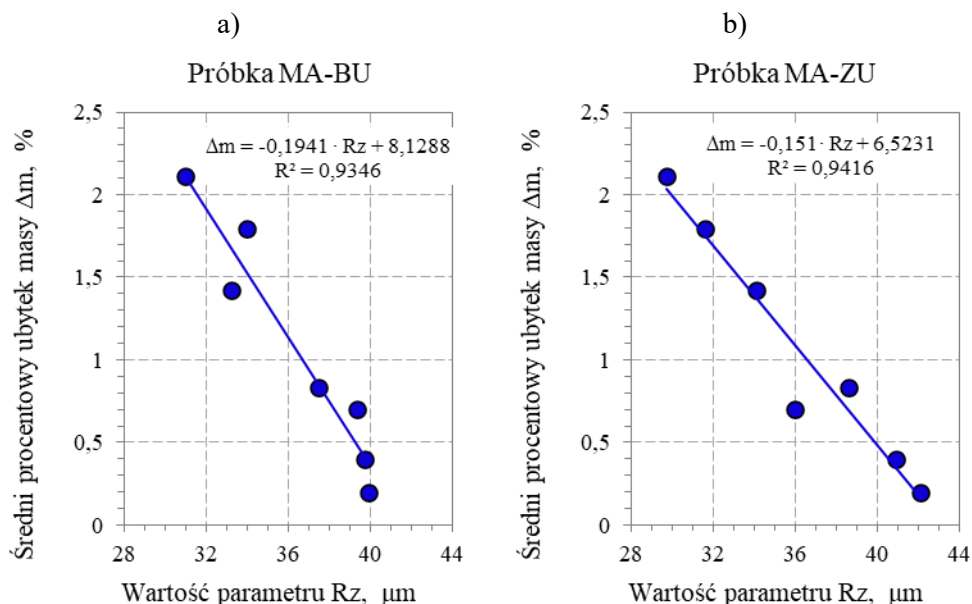
Rys. 5.12. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $\Delta m_{BU} = f(R_a)$, b – zależności $\Delta m_{ZU} = f(R_a)$



Rys. 5.13. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $\Delta m_{BU} = f(R_p)$, b – zależności $\Delta m_{ZU} = f(R_p)$



Rys. 5.14. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $\Delta m_{BU} = f(R_v)$, b – zależności $\Delta m_{ZU} = f(R_v)$



Rys. 5.15. Zestawienie wyników badań w postaci: a – zależności $\Delta m_{BU} = f(R_z)$, b – zależności $\Delta m_{ZU} = f(R_z)$

Rysunek 5.14 ilustruje zależność średniego procentowego ubytku masy Δm od wartości parametru chropowatości R_v dla próbek MA-BU i MA-ZU. W przypadku próbek MA-BU uzyskano zależność liniową o dość wysokiej wartości współczynnika determinacji ($R^2 = 0,7818$), co wskazuje na umiarkowaną zależność między tymi

parametrami. Z kolei dla próbek MA-ZU zależność wykazuje silniejszą korelację pomiędzy analizowanymi parametrami ($R^2 = 0,8267$). Proces trawienia z zastosowaniem fal ultradźwiękowych prowadzi do bardziej efektywnego usuwania materiału, co przekłada się na wyższy ubytek masy przy mniejszych wartościach parametru R_v .

Rysunek 5.15 przedstawia zależność średniego procentowego ubytku masy Δm od wartości parametru R_z . W obu przypadkach obserwuje się, że wraz ze spadkiem wartości parametru R_z średni ubytek masy próbek rośnie. W przypadku próbek MA-BU współczynnik determinacji wynosi $R^2 = 0,9346$, co świadczy o bardzo silnej korelacji między tymi parametrami. Wartość ta wskazuje na efektywność procesu trawienia, w którym parametr R_z odgrywa kluczową rolę w określaniu dynamiki usuwania materiału. Dla próbek MA-ZU współczynnik determinacji wynosi $R^2 = 0,9416$, co również wskazują na silną korelację. W tym przypadku proces z udziałem fal ultradźwiękowych prowadzi do większego ubytku masy wraz ze spadkiem wartości parametru R_z . Bardzo dobre dopasowanie linii regresji wskazuje na wysoką spójność wyników oraz na istotność tej zmiennej w procesie obróbki wykańczającej stopów tytanu.

Przeprowadzona analiza wyników badań wykazała, że zastosowanie w procesie trawienia fal ultradźwiękowych wpływa na skuteczność procesu trawienia związanym z uzyskaniem niższych parametrów chropowatości powierzchni przy jednoczesnym wzroście ubytku masy.

5.4. Morfologia powierzchni stopu tytanu po trawieniu

Porównanie powierzchni próbek poddanych trawieniu w dwóch wariantach procesu (z zastosowaniem fal ultradźwiękowych oraz bez ich udziału) w zestawieniu z powierzchnią próbki nietrawionej pozwala na sformułowanie istotnych wniosków. Proces trawienia wspomagany falami ultradźwiękowymi charakteryzuje się wyraźnie większą dynamiką modyfikacji powierzchni, prowadząc do szybszego i bardziej równomiernego usuwania cząstek oraz wygładzania grzbietów. Efekt ten znajduje odzwierciedlenie w silniejszym spadku wartości parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_z) oraz w większym ubytku masy obserwowanym dla próbek MA-ZU w porównaniu z próbkami MA-BU. Różnice widoczne są również w morfologii dołków powstałych po oderwanych kulkach proszku. Na próbkach MA-BU utrzymują się one dłużej, natomiast w próbkach MA-ZU przyjmują postać drobniejszych struktur o gładszych krawędziach. Warto podkreślić, że ścieżki skanowania lasera na powierzchni próbek MA-BU pozostają czytelne nawet po 15 minutach trawienia, podczas gdy dla próbek MA-ZU ulegają zanikowi znacznie szybciej (już w zakresie od 6 do 9 minut), co jednoznacznie wskazuje na intensywniejsze wygładzanie powierzchni w procesie wspomaganych falami ultradźwiękowymi. W obu analizowanych wariantach proces trawienia skutecznie eliminuje kuliste cząstki proszku oraz redukuje ostre krawędzie nierówności w porównaniu z powierzchnią próbki niepoddanej obróbce.

Na przedstawionych zdjęciach SEM (rys. 5.16) przedstawiono powierzchnie próbki stopu tytanu poddanej trawieniu w różnych czasach oraz przy zastosowaniu fal ultradźwiękowych (MA-ZU) i bez ich użycia (MA-BU). Obserwacja wykazuje, że czas trwania procesu trawienia wpływa na morfologię powierzchni materiału, a zastosowanie ultradźwięków dodatkowo pogłębia te zmiany.

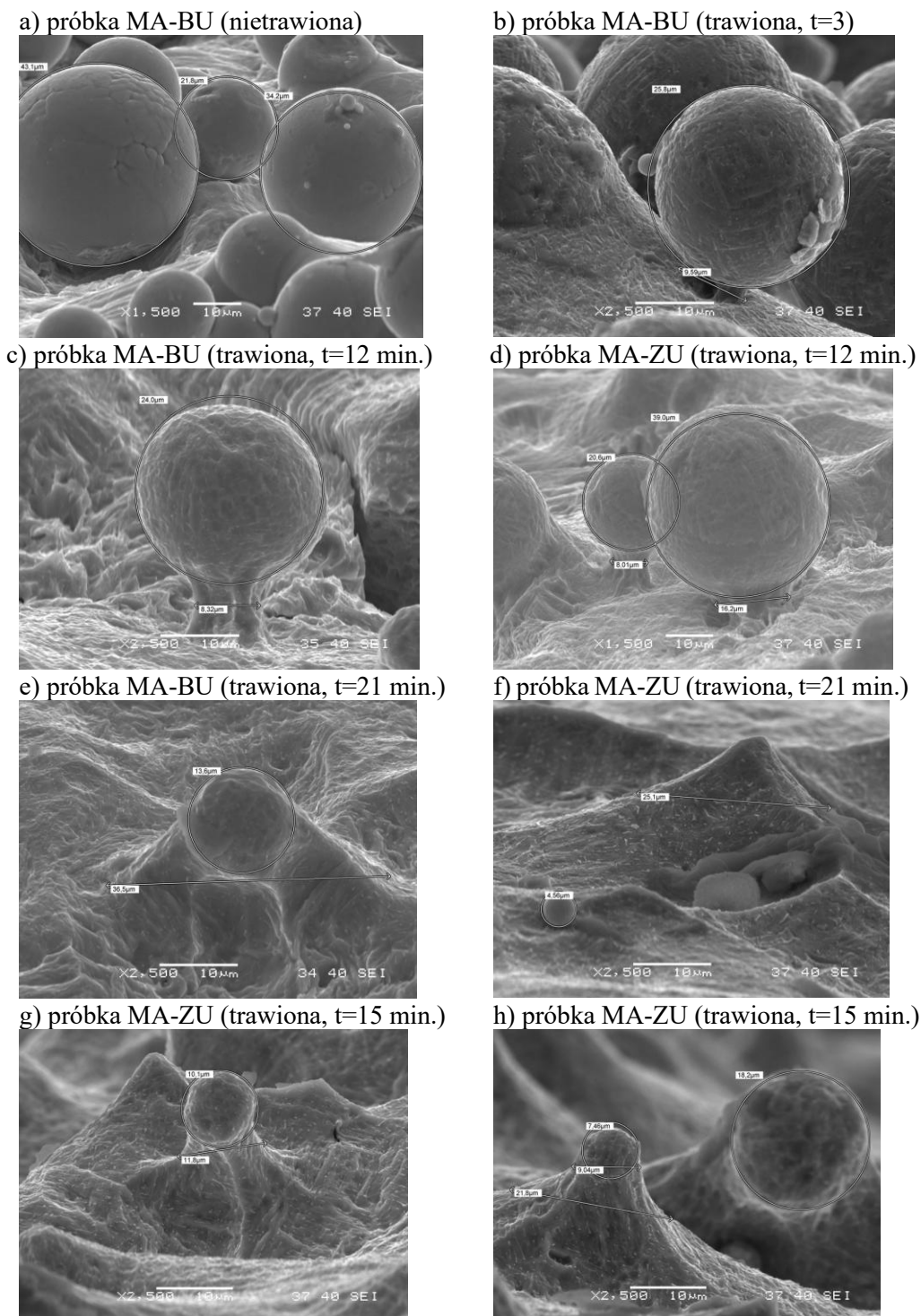
Przedstawione na rys. 5.16 obrazy SEM ukazują ewolucję morfologii powierzchni próbek ze stopu tytanu w zależności od czasu trawienia oraz zastosowania fal ultradźwiękowych. Dla próbek niepoddanych procesowi (rys.5.16.a) obserwuje się obecność licznych kulistych cząstek proszku, stanowiących typową pozostałość po procesie wytwarzania addytywnego. Po krótkim czasie trawienia (rys.5.16.b i rys.5.16.c) w próbkach MA-BU widoczne są nadal duże resztki cząstek oraz nieregularne jamy w powierzchni, co wskazuje na wolne usuwania materiału. W analogicznym czasie w próbkach MA-ZU (rys.5.16.d) powierzchnia jest wyraźniej oczyszczona. Dołki po oderwanych cząstkach są liczniejsze, ale drobniejsze i o gładszych krawędziach. Po 15 minutach (rys.5.16.g i rys.5.16.h) powierzchnia próbek MA-ZU charakteryzuje się już znacznym stopniem homogenizacji, podczas gdy w próbkach MU-BU wciąż widoczne są pozostałości nieregularnych zagłębień. Wydłużenie czasu trawienia (rys.5.16.e i rys.5.16.f) prowadzi do dalszego wygładzenia powierzchni, przy czym w próbkach MA-ZU proces przebiega intensywniej, czego dowodem jest szybsze zanikanie śladów po kulkach proszku i równomierniejsze ukształtowanie topografii. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że zastosowanie fal ultradźwiękowych znacząco przyspiesza proces oczyszczania i wygładzania powierzchni, prowadząc do uzyskania morfologii bardziej jednorodnej i pozbawionej defektów.

Badanie SEM umożliwiło także szczegółową obserwację powierzchni elementów wykonanych ze stopu tytanu oraz zwymiarowanie charakterystycznych szczegółów powstałych na powierzchni. Podczas obserwacji zwrócono uwagę na pojawiające się charakterystyczne zmiany i defekty materiału wytworzonego metodą addytywną. Na rysunku 5.17 przedstawiono przykładowe defekty obserwowane we wszystkich przebadanych próbkach.

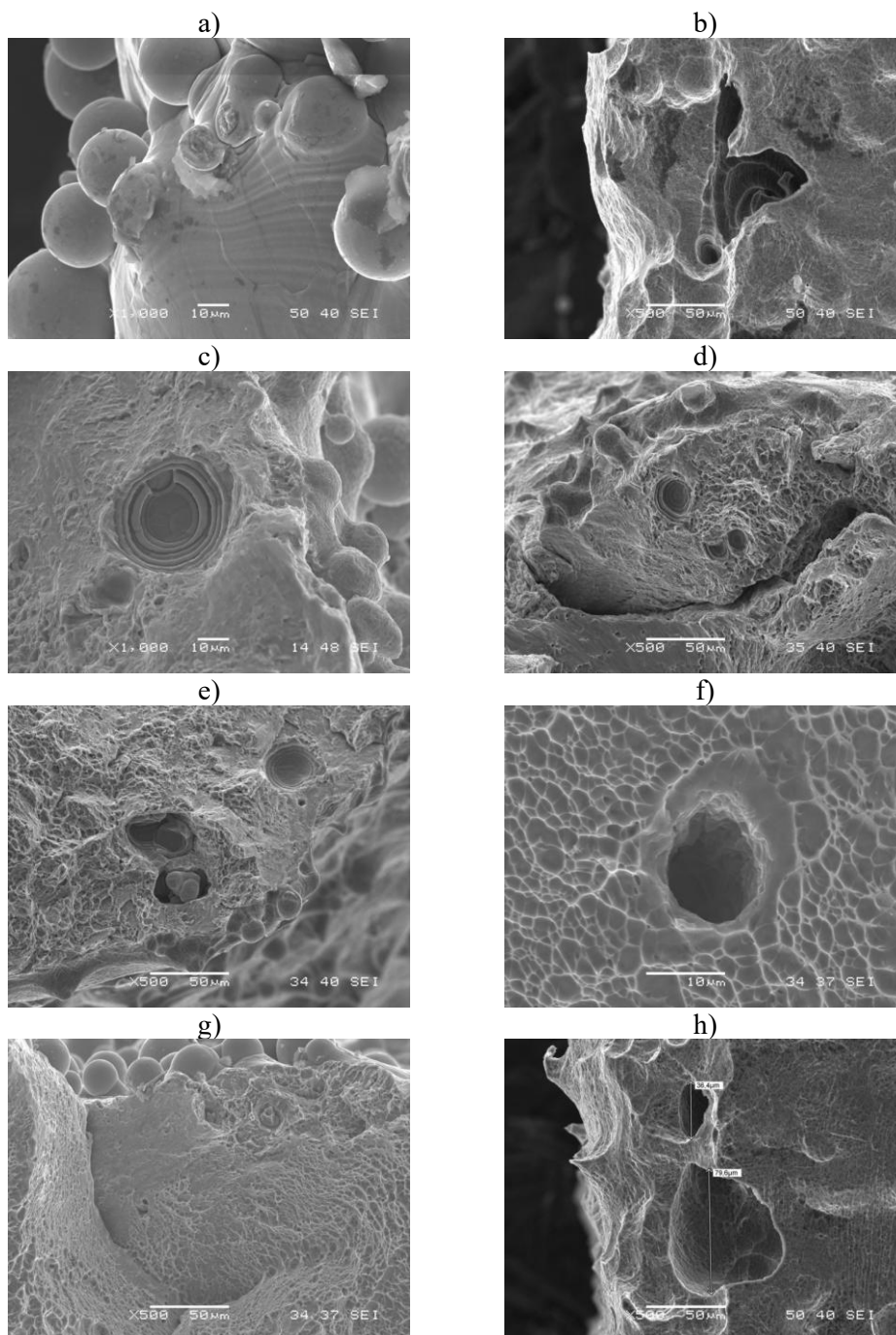
Na przedstawionych zdjęciach SEM (rys.5.17) widoczne są szczegółowe obrazy defektów powstałych w wyniku procesu trawienia stopu tytanu w różnych warunkach. Na obrazach (rys.5.17.a i rys.5.17.e) zidentyfikowano charakterystyczne pęcherzyki powietrza, które mogły powstać w wyniku nawarstwienia gazów w strukturze materiału podczas procesu trawienia. Z kolei obrazy (rys.5.17.b i rys.5.17.f) ukazują mikropęknięcia, które są typowymi defektami strukturalnymi pojawiającymi się wskutek trawienia. Na obrazach (rys.5.17.c i rys.5.17.g) dostrzegamy rozwarstwienie materiału, które wskazuje na lokalne osłabienie struktury stopu, co może być efektem długotrwałego działania roztworu trawiącego na powierzchnię tytanu.

Ponadto, na zdjęciach (rys.5.17.d i rys.5.17.h) wyraźnie widoczna jest obecność mikroskalowych uszkodzeń powierzchniowych, tj.: mikrorysy i rozwarstwienia, które mogą prowadzić do pogorszenia właściwości mechanicznych materiału. Te defekty mogą mieć istotny wpływ na dalszą wytrzymałość materiału, zwłaszcza w kontekście zastosowań w implantach, gdzie zmniejszona integralność powierzchniowa może prowadzić do zwiększonego ryzyka pęknięć.

Różnice w morfologii powierzchni między próbkami trawionymi z użyciem fal ultradźwiękowych (MA-ZU) i bez ich zastosowania (MA-BU) mogą wskazywać na wyższy stopień homogenizacji oraz mniejsze uszkodzenia powierzchni próbek poddanych trawieniu wspomaganemu ultradźwiękami. Wyraźnie widoczne zmiany w strukturze stopu mogą świadczyć o wpływie fal ultradźwiękowych na efektywność procesu trawienia oraz poprawę jakości powierzchniowej materiału.



Rys. 5.16. Obrazowanie SEM powierzchni próbek ze stopu tytanu po trawieniu w różnych czasach z udziałem i bez udziału fal ultradźwiękowych



Rys. 5.17. Zdjęcia z obserwacji optycznej SEM przedstawiające defekty w materiale: a – zastygnięty liniowo materiał b – jama w materiale w narożniku próbki AI, c – prążki krzepnięcia materiału z luką powietrzną, d – miejscowe rozwarstwienie stopu w wyniku obciążenia materiału siłą rozciągającą, e – jamy powietrzne z zamkniętym wewnątrz proszkiem, f – jama powietrzna w środku elementu, g – miejsce preparacji pęknięcia, h – pustaki powietrzne na narożniku próbki odsłonięte w wyniku trawienia

Podsumowując wyniki obserwacji przedstawionych na rysunkach 5.16 i 5.17, należy stwierdzić, że proces trawienia, zarówno z udziałem, jak i bez udziału fal ultradźwiękowych, prowadzi do istotnych zmian morfologii powierzchni stopu tytanu. W próbkach trawionych z wykorzystaniem fal ultradźwiękowych zaobserwowano szybsze i bardziej równomierne usuwanie cząstek proszku oraz intensywniejsze wygładzanie powierzchni, co potwierdza wcześniejsze wyniki analizy parametrów chropowatości. Z kolei obrazy SEM przedstawione na rysunku 5.17 ukazują obecność typowych defektów dla materiałów wytwarzanych metodą addytywną, tj.: kulki proszku, jamy gazowe, nieciągłości krzepnięcia czy lokalne rozwarstwienia. Ich występowanie świadczy o wpływie zarówno parametrów procesu wytwarzania, jak i obciążeń mechanicznych na jakość oraz trwałość materiału. Wspólna analiza obu zestawów obrazów pozwala wskazać, że zastosowanie fal ultradźwiękowych w procesie trawienia sprzyja bardziej efektywnemu usuwaniu powierzchniowych nieciągłości, jednak nie eliminuje defektów wewnętrznych wynikających z technologii wytwarzania.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

6.1. Wnioski i spostrzeżenia z realizacji badań

Osiągnięciem naukowym pracy jest wyznaczenie wpływu procesu trawienia chemicznego stopu tytanu Ti6Al4V ELI wytworzonego metodą addytywną (DMLS), uwzględniający zarówno wariant klasyczny, jak i proces wspomagany falami ultradźwiękowymi, na:

- a) wartość parametrów chropowatości powierzchni,
- b) właściwości wytrzymałościowe materiału,
- c) dynamikę ubytku masy,
- d) skład chemiczny powierzchni,
- e) morfologię powierzchni.

Topografię powierzchni charakteryzowano wartościami wybranych parametrów chropowatości, które uległy systematycznemu obniżeniu wraz z czasem trawienia. Dla próbek trawionych z użyciem fal ultradźwiękowych zauważono większy spadek wartości parametrów: R_a , R_p , R_v i R_z , niż dla próbek trawionych klasycznie. Zjawisko to potwierdza skuteczność zastosowania fal ultradźwiękowych jako czynnika intensyfikującego proces wygładzania powierzchni i eliminacji niespieczonych cząstek proszku.

Na podstawie wyników badań monotonicznego rozciągania stwierdzono, że dla próbek trawionych bez użycia fal ultradźwiękowych długotrwałe trawienie powodowało lokalny spadek parametrów wytrzymałościowych ($R_{p0,2}$ i R_m) poniżej wartości początkowych. W przypadku próbek trawionych z użycia fal ultradźwiękowych wartości te utrzymywały się na poziomie równym lub wyższym względem wartości wyjściowych, co dowodzi korzystniejszego wpływu procesu właściwości mechaniczne materiału.

Proces trawienia chemicznego w obecności fal ultradźwiękowych przebiega w sposób bardziej intensywny i równomierny niż w warunkach klasycznych. Ubytek masy próbek MA-ZU w tym samym przedziale czasowym był istotnie wyższy niż w przypadku próbek MA-BU, co wskazuje na przyspieszoną degradację cząstek proszku i szybsze wygładzanie powierzchni. Dynamika ubytku masy miała charakter potęgowy, co pozwala na przewidywalne sterowanie procesem.

Analizy EDS i UV-Vis potwierdziły obecność związków wanadu i glinu w roztworze po trawieniu, co koreluje ze zmniejszoną zawartością tych pierwiastków w warstwie powierzchniowej próbek. Ponadto wykazano wzrost zawartości azotu na powierzchni materiału po trawieniu, co może być konsekwencją reakcji chemicznych zachodzących w obecności roztworów trawiących. Zmiany te należy uznać za istotne z punktu widzenia dalszych badań nad biogodnością stopu.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że klasyczny proces trawienia prowadzi do wolniejszego usuwania cząstek proszku i pozostawiania większych, nieregularnych jam po ich odpadnięciu. Natomiast w przypadku trawienia wspomagane falemi ultradźwiękami jamy te są mniejsze, bardziej równomiernie rozmieszczone i charakteryzują się gładzszymi krawędziami. Szybsze zanikanie ścieżek skanowania dla próbek MA-ZU wskazuje na intensywniejsze oddziaływanie procesu na całą powierzchnię materiału.

Sformułowana teza badawcza o treści: „*Trawienie chemiczne wspomagane falami ultradźwiękowymi elementów ze stopu Ti6Al4V ELI wytworzonych metodą addytywną pozwala na kontrolowaną modyfikację powierzchni wpływającą na poprawę wybranych właściwości fizykochemicznych materiału, pod warunkiem właściwego doboru czasu realizacji procesu*”, może być przyjęta na podstawie uzyskanych wyników badań. Wyniki testów potwierdziły, że zastosowanie fal ultradźwiękowych intensyfikuje proces trawienia stopu tytanu, prowadząc do szybszego i bardziej równomiernego oczyszczania powierzchni. W efekcie uzyskano istotną redukcję wartości parametrów chropowatości (R_a , R_p , R_v , R_z), poprawę morfologii powierzchni oraz wzrost parametrów wytrzymałościowych. Teza pracy została potwierdzona.

Wyniki uzyskane w ramach realizacji rozprawy doktorskiej wnoszą istotny wkład do rozwoju wiedzy o poprocesowej modyfikacji elementów wytwarzanych metodami addytywnymi. Kompleksowo opisano wpływ trawienia chemicznego wspomaganego falami ultradźwiękami na właściwości stopu Ti6Al4V ELI, wskazując mechanizmy zmian powierzchniowych i ich konsekwencje praktyczne. Wyniki mają charakter aplikacyjny i mogą stanowić podstawę do optymalizacji procesów wykańczania implantów medycznych.

Wszystkie wyniki badań parametrów fizycznych przedstawiono w funkcji czasu trawienia. Wyznaczanie zależności analizowanych parametrów było kluczowe dla zrozumienia mechanizmów zachodzących podczas trawienia elementów z stopu Ti6Al4V ELI.

Z perspektywy przemysłowej, przedstawienie wyników w funkcji czasu trawienia pozwala na precyzyjne dopasowanie parametrów procesu do specyficznych wymagań produkcyjnych, minimalizując czas obróbki oraz poprawiając jakość powierzchni elementów. Ponadto, analiza ta dostarcza istotnych informacji o efektywności procesu, umożliwiając identyfikację momentu, w którym dalsze trawienie przestaje przynosić korzyści lub prowadzi do niepożądanych zmian w strukturze materiału. Dzięki tym wynikom, możliwe jest lepsze skalowanie procesu w warunkach przemysłowych oraz jego optymalizacja pod kątem wydajności i jakości.

6.2. Wnioski do dalszych badań

Na podstawie przeprowadzonych badań stopu Ti6Al4V ELI poddanego trawieniu chemicznemu wspomaganego falami ultradźwiękowymi, można sformułować następujące wnioski do dalszych badań:

1. Rozważenie implementacji technologii trawienia chemicznego z wykorzystaniem fal ultradźwiękowych w procesie produkcyjnym, np. w produkcji implantów medycznych, wymaga dalszej weryfikacji parametrów procesu. Badania przemysłowe powinny obejmować skalowanie procesu, optymalizację kosztów, a także analizę wpływu technologii na wydajność produkcji.
2. W dalszych badaniach warto skoncentrować się na dokładniejszej optymalizacji parametrów procesu trawienia m.in. stężenie roztworu trawiącego w kontekście zastosowania fal ultradźwiękowych. Należy przeanalizować, jak zmiana wybranych parametrów procesu wpływa na jakość powierzchni oraz właściwości mechaniczne materiału, aby uzyskać maksymalną efektywność procesu przy minimalizacji negatywnych skutków, tj.: nadmierne usunięcie materiału lub niejednorodne trawienie.

3. Kolejnym krokiem powinno być badanie wpływu różnych roztworów trawiących, zarówno kwasowych, jak i zasadowych, na modyfikację powierzchni i właściwości mechaniczne stopu Ti6Al4V ELI.
4. Wprowadzenie zaawansowanych metod monitorowania i analizy procesu trawienia np. mikroskopią sił atomowych, może dostarczyć nowych informacji na temat interakcji roztworu trawiącego z powierzchnią stopu oraz mechanizmów prowadzących do zmiany chropowatości, składu chemicznego i morfologii powierzchni.
5. Istnieje potrzeba dalszych badań dotyczących wpływu trawienia na mikrostrukturę materiału, zwłaszcza w głębszych warstwach stopu. Obecne badania skupiły się głównie na powierzchni, ale równie istotne jest zrozumienie, jak proces trawienia wpływa na całą strukturę materiału.
6. W kontekście zastosowań biomedycznych, kolejnym krokiem w badaniach powinna być analiza interakcji trawionych powierzchni z tkankami biologicznymi. Badania te mogą obejmować ocenę toksyczności, biogodności oraz adhezji komórek do powierzchni materiału, aby ocenić, jak proces trawienia wpłynie na długoterminową integrację implantu z organizmem.

7. LITERATURA

Książki i artykuły naukowe

- [1] Alabort E., Barba D., Reed R. C., Design of metallic bone by additive manufacturing, Scripta Materialia, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.022>.
- [2] Antonysamy A. A., Parimi L. L., Mani M. K., Schade C. T., Lunt A. J. G., Powder characterisation and the impact on part performance in electron beam melted Ti6Al4V, Materials & Design, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112788>.
- [3] Bačaa A., Konečnää R., Nicolettob G., Kunz L., Influence of build direction on the fatigue behaviour of Ti6Al4V alloy produced by direct metal laser sintering, Materials Today: Proceedings 3, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.03.021>.
- [4] Barberi, J., Mandrile, L., Napione, L., Giovannozzi, A., Rossi, A., Vitale, A., Jamaguchi, S., Spriano, S., Albumin and fibronectin adsorption on treated titanium surfaces for osseointegration: an advanced investigation, SSRN Electronic Journal, 2022, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4084514>.
- [5] Bezuidenhout M., Ter Haar G., Becker T., Rudolph S., Damm O., Sacks N., The effect of HF-HNO₃ chemical polishing on the surface roughness and fatigue life of laser powder bed fusion produced Ti6Al4V, Materials Today Communications, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101396>.
- [6] Beth E. C., Palmer T. A., Beese A. M., Anisotropic tensile behavior of Ti-6Al-4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing, Acta materialia 87, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.054>.
- [7] Bijlmer P. F. A., Pickling titanium in hydrofluoric-nitric acid, Journal Metal Finishing 68, 1970, pp. 64-72.
- [8] Brudler S., Medvedev A. E., Piegert S., Illston T., Noronha J., Qian M., Brandt M., A novel metric for design of microstructure and mechanical properties in PBF-LB/M Ti6Al4V alloy, Journal of Materials Processing Tech., 2025, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2025.119031>.
- [9] Burgia K., Shahb N. R., Stollb T., Geiger J. D., A novel approach to pediatric chest wall reconstruction using a 3D-printed biodynamic prosthesis, A case report, Journal of Pediatric Surgery Case Reports, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.epsc.2024.102896>.
- [10] Cazzola M., Ferraris S., Banche G., Confiengo G., Geobaldo F., Novara C., Spriano S., Innovative coatings based on peppermint essential oil on titanium and steel substrates: chemical and mechanical protection ability, Materials, 2020, <https://doi.org/10.3390/ma13030516>.
- [11] Chávez J., Jimenez O., Olmos L., Farias I., Flores-Jimenez M., Suárez-Martínez R., Cabezas-Villa J. L., Lemus-Ruiz J., Tribocorrosion behavior of Ti64-xTa alloys fabricated through powder metallurgy, Materials Letters, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128590>.
- [12] Chu M. Q., Zhang S. Y., Su G. Q., Ding R. D., Wang L., Padde S., Research on post-processing microstructure and property of titanium components with selective laser melting (SLM), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/751/1/012079.
- [13] Chudinova E., Surmeneva M., Koptug A., Loza K., Prymak O., Epple M., Surmenev R., Surface modification of Ti6Al4V alloy scaffolds manufactured by electron beam melting, Journal of Physics, 2019, doi:10.1088/1742-6596/1145/1/012030.
- [14] Cohen D. J., Cheng A., Kahn A., Aviram M., Whitehead A. J., Hyzy S. L., Novel osteogenic Ti-6Al-4V device for restoration of dental function in patients with large bone deficiencies: design, Development And Implementation Scientific Report, 2016, <https://doi.org/10.1038/srep20493>.

- [15] Cramer S. D., Covino B. S. Jr., Metals Handbook, Volume 13B: Corrosion, ASM Handbook, 2005, ISBN: 0-87170-707-1.
- [16] Devaraj L. D., Srinivasan V., Evaluation of micro hardness and wear characteristics of gyroid designed Ti-6Al-4V fabricated through DMLS technique", Indian Journal Of Science And Technology, 2023, <https://doi.org/10.17485/IJST/v16i47.2637>.
- [17] du Preez W. B., Booysen G. J., Qualification of customised medical implants produced by Ti6Al4V(ELI) additive manufacturing, MATEC Web of Conferences, 2020, <https://doi.org/10.1051/mateconf/202032103012>.
- [18] Earlam M. R., The Kroll process and production of titanium sponge, Extractive Metallurgy of Titanium, 2020, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817200-1.00006-5>.
- [19] Fang T., Zhang M., Yan J., Zhao J., Pan W., Wang X., Zhou Q., Comparative analysis of 3D-printed artificial vertebral body versus titanium mesh cage in repairing bone defects following single-level anterior cervical corpectomy and fusion, Medical Science Monitor , 2021, <https://doi.org/10.12659/msm.928022>.
- [20] García J. M., Esin V. A., Morgeneyer T. F., Strength, fatigue strength and toughness of dissimilar Ti17–Ti64 linear friction welded joints: Effect of soft surface contamination and depletion of α precipitates, Materials Science & Engineering, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139989>.
- [21] Ge J., Pillay S., Ning H., Post-process treatments for additive-manufactured metallic structures: A comprehensive review, Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08051-9>.
- [22] Grabarczyk J., Jastrzębski K., Wrotniak M., Post-processing of titanium 3D printouts with radio frequency plasma, Engineering of Biomaterials, 2021, doi:10.34821/eng.biomat.160.2021.8-14.
- [23] Gu D., Shi X., Poprawe R., Bourell D. L., Setchi R., Zhu J., Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing, Science, 2021, <https://doi.org/10.1126/science.abg1487>.
- [24] Guan L., Yang X., Li Y., Shi C., Yan D., Huang J., Zhang L., Differences in electrochemical corrosion behaviours between selective laser melted and wrought Ti6Al4V alloys in acid fluoride-containing artificial saliva, Journal of Applied Electrochemistry, 2021, <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01597-3>.
- [25] Guzanová A., Ižáriková G., Brezinová J., Živcák J., Draganovská D., Hudák R., Influence of build orientation, heat treatment, and laser power on the hardness of Ti6Al4V manufactured using the DMLS process, Metals, 2017, doi:10.3390/met7080318.
- [26] Hamza H. M., Deen K. M., Haider W., Microstructural examination and corrosion behavior of selective laser melted and conventionally manufactured Ti6Al4V for dental applications, Materials Science & Engineering, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110980>.
- [27] HeiB J., Kohns M., Open circuit voltage of an all-vanadium redox flow battery as a function of the state of charge obtained from UV-Vis spectroscopy, Energy Advances, 2024, <https://doi.org/10.1039/d4ya00360h>.
- [28] Hudák R., Schnitzer M., Orságová Králová Z., Gorejová R., Mitrik L., Rajtúková V., Živcák J., Tóth T., Kovacevic M., Riznic M., Orinaková R., Additive manufacturing of porous Ti6Al4V alloy: Geometry analysis and mechanical properties testing, Applied Science, 2021, <https://doi.org/10.3390/app11062611>.
- [29] Illies O., Lib G., Jürgens J. P., Ploshikhin V., Herzog D., Emmelmann C., Numerical modelling and experimental validation of thermal history of titanium alloys in laser beam melting, 10th CIRP Conference on Photonic Technologies, 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.08.046
- [30] Jamshidi P., Aristizabal M., Kong W., Villapun V., Cox S. C., Grover L. M., Attallah M. M., Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V: The impact of post-processing on the tensile,

- fatigue and biological properties for medical implant applications, *Materials*, 2020, doi: 10.3390/ma13122813.
- [31] Jeong W., Shin S-E., Son H., Choi H., Effect of heat treatment on the microstructural and mechanical properties of Ti6Al4V-equine bone nanocomposites, *Materials Characterization*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111361>.
- [32] Jin M., Chung H., Kwon P., Akkouch A., Effects of different titanium surfaces created by 3D printing methods, particle sizes, and acid etching on protein adsorption and cell adhesion, proliferation, and differentiation, *Bioengineering*, 2022, <https://doi.org/10.3390/bioengineering9100514>.
- [33] Kacalak W., Lipiński D., Rypina Ł., Szafraniec F., Analysis of the grinding process of Ti-6Al-4V titanium alloy by grinding wheels with aggregates of abrasive grains, *Mechanik*, 2016, <https://doi.org/10.17814/mechanik.2016.8-9.292>.
- [34] Kaminski P., Szmyd J., Ambroży J., Jurek W., Jaworski J., Use of trabecular titanium implants for primary hip arthroplasty, *Ortopedia Traumatologia Rehabilitacja*, 2016, <https://doi.org/10.5604/15093492.1226276>.
- [35] Kao W. H., Su Y. L., Horng J. H., Huang H. C., The tribological performance of surface treated ti6al4v as sliding against Si3N4 ball and 316L stainless steel cylinder, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, DOI:10.1007/s11665-016-2384-x.
- [36] Karolewska K., Ligaj B., Wirwicki M., Szala G., Strength analysis of Ti6Al4V titanium alloy produced by the use of additive manufacturing method under static load conditions", *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.063>.
- [37] Kaźmierczak A., Analiza możliwości osadzenia powłoki z azotku tytanu na powierzchni roboczej uszczelniającego pierścienia tłokowego silnika spalinowego, *Welding Technology Review*, 2012, <https://doi.org/10.26628/ps.v84i9.350>.
- [38] Kim J-H., Kim M-Y., Knowles J. C., Choi S., Kanh H., Park S., Park S-M., Kim H-W., Park J-P., Lee J-H., Lee H-H., Mechanophysical and biological properties of a 3D-printed titanium alloy for dental applications, *Dental Materials*, 2020, doi.org/10.1016/j.dental.2020.04.027.
- [39] Kityk A., Švec P., Šoltys J., Pavlik V., Hnatko M., Deep inside of the mechanism of electrochemical surface etching of a + b Ti6Al4V alloy in room-temperature deep eutectic solvent Ethaline, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121316>.
- [40] Koller M., Steyer E., Jakse N., Payer M., Two-piece zirconia versus titanium implants after 80 months: Clinical outcomes from a prospective randomized pilot trial, *Clinical Oral Implants Research*, 2020, doi: 10.1111/clr.13576.
- [41] Konečná R., Nicoletto G., Fintová S., Frkáň M., As-built surface layer characterization and fatigue behavior of DMLS Ti6Al4V, *Procedia Structural Integrity*, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.11.065>.
- [42] Kouhi M., de Souza Araújo I. J., Asa'ad F., Zeenat L., Bojedla S. S. R., Pati F., Zolfaghariane A., Watts D. C., Bottino M. C., Bodaghi M., Recent advances in additive manufacturing of patient-specific devices for dental and maxillofacial rehabilitation, *Dental Materials*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2024.02.006>.
- [43] Kuczmazewski J., Zaleski K., Matuszak J., Pałka T., Garwacki R., The influence of tool diameter on wear during milling of titanium alloy Ti6Al4V, *Mechanik*, 2017, <https://doi.org/10.17814/mechanik.2017.3.40>.
- [44] Kurzydłowski K. J., Dąbrowski B., Świeszkowski W., Godliński D., Highly porous titanium scaffolds for orthopaedic applications, *Journal of Biomedical Materials Research, Part B, Applied Biomaterials*, 2010, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31682>.

- [45] Lajmert P., Stachurski W., Kruszyński B., Effects of grinding conditions on the course of plunge grinding process of titanium alloys on cylindrical grinding machine, *Mechanik*, 2015, <https://doi.org/10.17814/mechanik.2015.12.595>.
- [46] Lang N., Imber J., Lang K., Schmid B., Muñoz F., Bosshardt D., Saulačić N., Sequential osseointegration of a novel implant system based on 3D printing in comparison with conventional titanium implants, *Clinical Oral Implants Research*, 2023, <https://doi.org/10.1111/clr.14072>.
- [47] Lele M., Kapur S., Hargett S., Sureshbabu N. M., Gaharwar A. K., Global trends in clinical trials involving engineered biomaterials, *Science Advance*, 2024, doi:10.1126/sciadv.abq0997.
- [48] Lemaire S., Bouby C., Thiebaud F., Berry-Kromer V., Prosthetic framework improvement using lattice structure: A comparative finite element study of a mandibular implant-supported prosthesis, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106538>.
- [49] Leyens C., Peters M., Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, DOI:10.1002/3527602119.
- [50] Li Y., Liu H., Wang C., Yan R., Xiang L., Mu X., Zheng L., Liu C., Hu M., 3D printing titanium grid scaffold facilitates osteogenesis in mandibular segmental defects, *NPJ regenerative medicine*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41536-023-00308-0>.
- [51] Li Y., Liu X., Wang F., Zhou W., Ren X., Influence of ultrasonic shot peening on the surface acid etching behavior of pure titanium, *Materials Chemistry and Physics*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128720>.
- [52] Li-mei Y., Dong-qiang P., Lin-yan Z., Feng Li, Can-feng Z., Chun-xia Z., Chang-jie F., Acid pickling process of titanium alloys and its investigation of intergranular corrosion and Pitting corrosion, *International Conference on Manufacturing Science and Engineering*, 2015, DOI:10.2991/icmse-15.2015.300.
- [53] Lin K.-F., He S., Song Y., Wang C. M., Gao Y., Li J.-Q., Tang P., Wang Z., Bi L., Pei G.-X., Low-temperature additive manufacturing of biomimic three-dimensional hydroxyapatite/collagen scaffolds for bone regeneration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, doi:10.1021/acsami.6b00815.
- [54] Liovi D., Franulovi M., Gubelj N., Kamenar E., Kozak D., Vaglio E., Tensile and nanoindentation tests analysis of Ti6Al4V alloy manufactured by laser powder bed Fusion, *Third European Conference on the Structural Integrity of Additively Manufactured Materials (ESIAM23)*, 2024, doi:10.1016/j.prostr.2024.01.005.
- [55] Liu Z., Huang C., Gao C., Liu R., Chen J., Xiao Z., Characterization of Ti6Al4V powders produced by different methods for selective electron beam melting *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2019, <https://doi.org/10.2298/JMMB181025008L>.
- [56] Longhitano G. A., Larosaa M. A., Munhoza A. L. J., Zavaglia C. A. C., Ierardi M. C. F., Surface finishes for Ti-6Al-4V alloy produced by Direct Metal Laser sintering, *Materials Research*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.014415>.
- [57] Ma C., Barros N. R., Zheng T., Zhu J., Nanda H. S., Li X., Gomez A., Doyle M., Khademhosseini A., Li B., 3D printing and surface engineering of Ti6Al4V scaffolds for enhanced osseointegration in an in vitro study, *Biomimetics*, 2024, <https://doi.org/10.3390/biomimetics9070423>.
- [58] Nezhad A. H. N., Zahrani E. M., Mousavinasab S.F., Alfantazi A.M., A comprehensive review of additively manufactured biomedical titanium alloys for bone tissue engineering: Biocorrosion, biomechanical, and biological properties, *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.05.069>.
- [59] Nicoletto G., Konečná R., Kunz L., Frkán M., Influence of as-built surface on fatigue strength and notch sensitivity of Ti6Al4V alloy produced by DMLS, *MATEC Web of Conferences*, 2018, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201816502002>.

- [60] Niemirski K., Belki z okrągłymi otworami, *Builder*, vo. 257, no. 12, 2018, pp. 52-54
- [61] Okazaki Y., Gotoh E., Metal release from titanium-based biomaterials, *Biomaterials*, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.005>.
- [62] Park J., Odkhuu M., Cho S., Li J., Park B., Kim S., 3D-printed titanium implant with pre-mounted dental implants for mandible reconstruction: a case report, *Maxillofacial Plastic and Reconstructive Surgery*, 2020, <https://doi.org/10.1186/s40902-020-00272-5>.
- [63] Pupilloa D., Di Franco F., Palmeri D., Pollara G., Buffa G., Fratini L., Santamaria M., Surface treatments on 3D printed Ti6Al4V biomedical plates to enhance corrosion resistance in simulated physiological solutions and underinflammatory conditions, *Corrosion Science*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.11245>.
- [64] Pyka G., Kerckhofs G., Papantoniou I., Speirs M., Schrooten J., Wevers M., Surface roughness and morphology customization of additive manufactured open porous Ti6Al4V structures, *Material*, 2013, doi:10.3390/ma6104737.
- [65] Raikar S., DiGregorio S., Agnani M., Hommer G. M., Hildreth O. J., Improving fatigue performance of additively manufactured Ti-6Al-4V using sulfur-based self-terminating etching processes, *Additive Manufacturing*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103331>.
- [66] Raikar S., Heilig M., Mamidanna A., Hildreth O. J., Self-terminating etching process for automated support removal and surface finishing of additively manufactured Ti-6Al-4V, *Additive Manufacturing*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101694>.
- [67] Rajan S., Wanjara P., Gholipour J., Kabir A., Fatigue behavior of linear friction welded Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1si dissimilar welds, *Materials*, 2021, <https://doi.org/10.3390/ma14113136>.
- [68] Roya G., Hajraa R. N., Kima W. H., Leea J., Kimb S., Kim J. H., Microstructural evolution and mechanical properties of ti-6al-4v alloy through selective laser melting: comprehensive study on the effect of hot isostatic pressing (HIP), *Journal Powder Mater.* Vol. 31, 2024, doi:10.4150/KPMI.2024.31.1.1.
- [69] Seesala V. S., Vaidya P. V., Rajasekaran R., Dogra N., Ganguly R., Dhara S., Ti6Al4V implants with dense-trabecular bilayer morphology for bone ingrowth: synergy of green net shaping and sacrificial templating, *ACS Appl. Bio Mater*, 2024, <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c01100>.
- [70] Singh A. K., Malik A., Mali H. S., Enhancement of bone mineral formation on Ti6Al4V surface by PM-EDCLT combined with acid etching, *Materials Today Communications*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109122>.
- [71] Sitek R., Szustecki M., Zrodowski L., Wysocki B., Jaroszewicz J., Wisniewski P., Mizera J., Analysis of microstructure and properties of a Ti-Al-N composite produced by Selective Laser Melting, *Materials*, 2020, doi:10.3390/ma13102218.
- [72] Stachurski W., Ostrowski D., Influence of cutting parameters during turning process of aerospace industry alloy Ti-6Al-4V ELI (grade 23) on cutting forces and surface roughness of the workpiece, *Mechanik*, 2016, <https://doi.org/10.17814/mechanik.2016.8-9.233>.
- [73] Steinert M., Acker J., Krause M., Oswald S., Wetzig K., Reactive species generated during wet chemical etching of silicon in HF/HNO₃ mixtures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, doi:10.1021/jp0608168.
- [74] Surmeneva M. A., Khrapova D., Prosolov K., Kozadayeva M., Koptyuga A., Volkova A., Paveleva A., Surmenev R. A., The influence of chemical etching on porous structure and mechanical properties of the Ti6Al4V functionally graded porous scaffolds fabricated by EBM, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125217>.
- [75] Sves P., Kityk A., Soltys J., Pavlik V., Hnatko M., Deep inside of the mechanism of electrochemical surface etching of a + b Ti6Al4V alloy in room-temperature deep eutectic solvent Ethaline, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121316>.

- [76] Syed A. K., Davis A. E., Kabra S., Fitzpatrick M. E., Zhang X., An in situ study on the role of heterogeneous microstructure on anisotropic tensile deformation behaviour in an additive manufactured Ti6Al4V alloy, *Materials Science & Engineering A*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147764>.
- [77] Sun B., Wang G., Zhang Y., Wang C., Yang G., Design of a novel trabecular acetabular cup and selective laser melting fabrication, *Materials*, 2022, <https://doi.org/10.3390/ma15176142>.
- [78] Szota M., Łukasiewicz A., Bukowska A., Influence of mechanical activation and heat treatment on surface development and oxide layer thickness of Ti6Al4V ELI alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2019, doi: 10.5604/01.3001.0013.8544.
- [79] Talahma I., Abudeyak Y., Khadra M. N., Abdul-Hafez H. A., Abuzneid Y. S., Skull reconstruction with titanium mesh following burr hole craniotomy for chronic subdural hematoma, *Journal of Medicine, Surgery, and Public Health*, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.glmedi.2025.100181>.
- [80] Tamayo J. A., Riascos M., Vargas C. A., Baena L. M., Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy via electron beam melting for the development of implants for the biomedical industry, *Heliyon*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06892>.
- [81] Tan X. Y., Nga Y., Menga T. L., Sun C., Huang Z., Yong Ngoa A., Liu H., Plasma electrolytic polishing-induced surface chemical and structural evolutions of additively manufactured Ti-6Al-4V coupons, *Surface & Coatings Technology*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131557>.
- [82] Wang H., Wan Y., Yu M., Ji Z., Zhao G., Dou J., Su W., Liu C., Complete removal of residual particles and realization of mechanical properties to improve osseointegration in additively manufactured Ti6Al4V scaffolds through flowing acid etching, *Acs Biomaterials Science & Engineering*, 2024, <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c01899>.
- [83] Wang J., Luo Q., Huang N., Fu T., Bartles D. L., Simpson T. W., Beese A. M., New insight into the multivariate relationships among process, structure and properties in laser powder bed fusion AlSi10Mg. *Additive Manufacturing* 77, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103804>.
- [84] Wang X., Luo X., Dang N., The effect of laser shock peening, shot peening and their combination on the microstructure and fatigue properties of Ti-6Al-4V titanium alloy, *International Journal of Fatigue*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106465>.
- [85] Wang Y., An Y., Hou G., Zhao X., Zhou H., Chen J., Effect of cooling rate during annealing on microstructure and ultrasonic cavitation behaviors of Ti6Al4V alloy, *Wear* V. 512-513, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204529>.
- [86] Watson M., Noronha J., Dash J., Leary M., Qian M., Kyriakou E., Brandt M., Additively manufactured functionally graded lattices: design, mechanical response, deformation behavior, applications, and insights, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 75 (12), 2023, doi: 10.1007/s11837-023-06190-x.
- [87] Williams K. M., Shah N. R., Weadock W. J., Williams K. M., Moreci R., Stoll T., Joshi A., Petroze R., Geiger J., Newman E.-A., Use of modern three-dimensional imaging models to guide surgical planning for local control of pediatric extracranial solid tumors, *Pediatr Blood Cancer*, 2024, <https://doi.org/10.1002/pbc.30933>.
- [88] Williams R. J., Piglione A., Rønneberg T., Jones C., Pham M.-S., Davies C. M., Hooper P. A., In situ thermography for laser powder bed fusion: effects of layer temperature on porosity, microstructure and mechanical properties. *Additive Manufacturing*, 30, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100880.
- [89] Wubneh A., Tsekoura E. K., Ayranci C., Uludağ H., Current state of fabrication technologies and materials for bone tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.09.031>.

- [90] Wychowański P., Starzyńska A., Adamska P., Słupecka-Ziemilska M., Sobocki B. K., Chmielewska A., Wysocki B., Alterio D., Marvaso G. Jereczek-Fossa B. A., Kowalski J., Methods of topical administration of drugs and biological active substances for dental implants — a narrative review, *Antibiotics*, 2021, <https://doi.org/10.3390/antibiotics10080919>.
- [91] Wysocki B., Idaszek B., Szlązak K., Strzelczyk K., Brynk T., Kurzydłowski K. J., Świąszkowski W., Post processing and biological evaluation of the titanium scaffolds for bone tissue engineering, *Materials*, 2016, doi:10.3390/ma9030197.
- [92] Wysocki B., Idaszek J., Buhagiar J., Szlązak K., Brynk T., Kurzydłowski K. J., Świąszkowski W., The influence of chemical polishing of titanium scaffolds on their mechanical strength and in-vitro cell response, *Materials Science & Engineering C*, 2018, doi:10.1016/j.msec.2018.04.019.
- [93] Wysocki B., Maj P., Sitek R., Buhagiar J., Kurzydłowski K. J. Świąszkowski W., Laser and electron beam additive manufacturing methods of fabricating titanium bone implants, *Applied science*, 2017, doi:10.3390/app7070657.
- [94] Xiang D., Tan X., Liao Z., He J., Zhang Z., Liu W., Wang C., Shu B., Comparison of wear properties of Ti6Al4V fabricated by wrought and electron beam melting processes in simulated body fluids, *Rapid Prototyping Journal*, 2020, <https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2018-0256>.
- [95] Xiang S., Yuan Y., Zhang C., Chen J., Effects of process parameters on the corrosion resistance and biocompatibility of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting, *ACS Omega*, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c0624>.
- [96] Xiao L., Song W., Hu M., Li P., Compressive properties and micro-structural characteristics of Ti–6Al–4V fabricated by electron beam melting and selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138204>.
- [97] Xu W., Lui E. W., Pateras A., Qian M., Brandt M., In situ tailoring microstructure in additively manufactured Ti-6Al-4V for superior mechanical performance, *Acta Materials* 125, 390–400, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.027>.
- [98] Xu Z., Murray J. W., Hyde C. J., Clare A. T., Effect of post processing on the creep performance of laser powder bed fused Inconel 718, *Additive Manufacturing*, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.027>.
- [99] Yadroitsava I., du Plessis A., Yadroitsev I., Effects of defects on mechanical properties in metal additive manufacturing: a review focusing on x-ray tomography insights, *Materials Design*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108385>.
- [100] Yang X., Zhanga Z., Zhang T., Song F., Yao X., Xiao B., Lin P., Qia H., Liu S., Tang H., Multi-build orientation effects on microstructural evolution and mechanical behavior of truly as-built selective laser melting Ti6Al4V alloys, *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.031>.
- [101] Yang Y., Hu Z., Xue L., Zhang X., Lu D., Liu Y., Wu M., Improved fatigue life of SLM-produced TC4 alloy treated by a pulsed magnetic field, *Materials Today Communications*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107160>.
- [102] Yu H., Su C., Wang Z., Yang J., Zeng X., Controlling the tensile and fatigue properties of selective laser melted Ti–6Al–4V alloy by post treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157552>.
- [103] Yuan H., Li J., Chandrakar A., Moroni L., Habibovic P., 3D porous Ti6Al4V-beta-tricalcium phosphate scaffolds directly fabricated by additive manufacturing, *Acta Biomaterials*, 2021, doi: 10.1016/j.actbio.2021.03.021.

- [104] Zafar M.S., El-Banna A., Bissa M.W., Khurshid Z., Zohaib S., Asiri F.Y.I., Surface modification techniques of dental implants, *Dental Implants*, 2020, 1, pp.49–68, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819586-4.00004-4>.
- [105] Zafari, A., Barati, M.R., Xia, K., Controlling martensitic decomposition during selective laser melting to achieve best ductility in high strength Ti-6Al-4V, *Materials Science Engineering A* 744, 445–455, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.047>.
- [106] Zhang C., Zou D., Mazur M., Mo J.P.T., Li G., Ding S., The state of the art in machining additively manufactured titanium alloy Ti-6Al-4V, *Materials*, 2023, doi: 10.3390/ma16072583.
- [107] Zhang L-C., Liu Y., Li S., Hao Y., Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review, *Advanced Engineering Materials*, 2018 <https://doi.org/10.1002/adem.201700842>.
- [108] Zhang T., Liu C-T., Design of titanium alloys by additive manufacturing: A critical review, *Advanced Powder Materials*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2021.11.001>
- [109] Zhang R., Shi Q., Zhao H., Pan G., Shao L., Wang J., Liu H., In vivo study of dual functionalized mussel-derived bioactive peptides promoting 3D-printed porous Ti6Al4V scaffolds for repair of rabbit femoral defects, *Journal of Biomaterials Applications*, 2022, <https://doi.org/10.1177/08853282221117209>.
- [110] Zhang X., Liu S., Liu Y., Shi W., Zhao F., Liu Y., Ti6Al4V scaffolds produced by selective laser melting: influence of chemical etching on powder removal and mechanical properties, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2025, <https://doi.org/10.1007/s11665-024-10080-x>.
- [111] Zhang X., Zhang D., Wang R., Designs and mechanical responses of 3D-printed Ti6Al4V porous structures based on triply periodic minimal surfaces with different iso-values, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106752>.
- [112] Zhang X. Z., Leary M., Tang H., Song T., Qian M., Selective electron beam manufactured Ti-6Al-4V lattice structures for orthopedic implant applications: Current status and outstanding challenges, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.05.002>.
- [113] Zhang Z., Li Z., Wanga B., Yang C., Wang C., Wang N., Effect of processing parameters on formability of Ti6Al4V at constant volumetric energy density by laser powder bed Fusion, *Optics & Laser Technology*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.110683>
- [114] Zhao S., Li S. J., Hou W. T., Hao W. T., Yang R., Misra R. D. K., The influence of cell morphology on the compressive fatigue behavior of Ti-6Al-4V meshes fabricated by electron beam melting, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.01.034>.
- [115] Ziaee M., Crane N. B., Binder Jetting: A review of process, materials and methods, *Additive Manufacturing*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>.
- [116] Zieliński A., Dziaduszevska M., Structural and material determinants influencing the behavior of porous ti and its alloys made by additive manufacturing techniques for biomedical applications, *Materials (Basel)*, 2021, doi:10.3390/ma14040712.
- [117] Zou Z., Simonelli M., Katrib B., Dimitrakis G., Hague R., Microstructure and tensile properties of additive manufactured Ti-6Al-4V with refined prior-β grain structure obtained by rapid heat treatment, *Materials Science and Engineering: A*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141271>.
- [118] van Zyl I., Moletsane M., Krakhmalev P., Yadroitsava I., Yadroitsev I., Validation of miniaturised tensile testing on dmls Ti6Al4V (ELI) specimens, *South African Journal of Industrial Engineering*, 2016, <http://doi.org/10.7166/27-3-1666>.

- [119] Żebrowski R., Walczak M., Effect of the shot peening on surface properties and tribological performance of Ti-6Al-4V alloy produced by means of dmils technology, Arch. Metall. Mater. 64, 2019, doi:10.24425/amm.2019.126263.
- [120] Żrodowski Ł., Kurek A., Choma T., Abramczyk I., Kłonica M., Wachowski M., Enhancing fatigue performance of additively manufactured Ti6Al4V – the role of surface characteristics and post-processing techniques, Advances in Science and Technology Research Journal, 2024, <https://doi.org/10.12913/22998624/192114>.
- [121] Żurawski, Ł., Storch, B., & Zawada-Tomkiewicz, A., Badania wpływu zużycia ostrzy w głowicy frezowej na chropowatość powierzchni obrobionej stopu tytanu, Scientific Letters of Rzeszow University of Technology – Mechanics, 2017, <https://doi.org/10.7862/rm.2017.36>.

Normy

- [N1] ASTM F3001– 14, 2021, Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) with Powder Bed Fusion.
- [N2] PN-EN ISO 6892-1, 2020, Metale - Próba rozciągania --Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej.
- [N3] PN-EN ISO 6507-1, 2024, Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania.
- [N4] PN-EN ISO 21920-2, 2022, Specyfikacje geometrii wyrobów - Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa - Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.
- [N5] ISO/ASTM 52900:2021, Produkcja dodatków — Zasady ogólne — Podstawy i słownictwo.
- [N6] ASTM B600, 2017, Standard Guide for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces.
- [N7] PN-EN ISO 7438:2021-04, 2021, Metale -- Próba zginania.
- [N8] PN-EN 2002-001:2006, Lotnictwo i kosmonautyka - Metale - Metody badań - Część 1: Próba rozciągania w temperaturze otoczenia.
- [N9] PN-EN ISO 5832-3, 2021, Implanty dla chirurgii, Materiały metalowe, Część 3: Stop tytanu 6-aluminium 4-wanad do przeróbki plastycznej.
- [N10] AMS 4928, 2017, Ti6Al4V ELI – Pręt i drut.
- [N11] BN-85- 6191-92-2, 1985, Norma Branżowa, Odczynniki, kwas azotowy (V) 60%.
- [N12] BN-86 6191-17, 1987, Norma Branżowa, Odczynniki, kwas fluorowodorowy 40%.

Patenty i zgłoszenia wynalazków

- [P1] Hull S. W., Aparatus for production of three-dmensonal objects by stereo thography, US4575330, 1986.
- [P2] Bradbury J., Mayer C., Baker K., A chemical etching method for improving the surface smoothness of an additive manufactured (AM) titanium Surface, GB2575365, 2020.
- [P3] Crump S. S., Apparatus and method for creating three-dimensional objects, US 5121329 A, 1992.
- [P4] Deckard C. R., Method and apparatus for producing parts by selective sintering, US 4863538 A, 1989.
- [P5] Larson R., Method and device for producing three-dimensional bodies, US 5786562 A, 1998.
- [P6] Yolton C. F., Custom titanium alloy for 3-d printing and method of making same, WO 2017200797 A1, 2017.
- [P7] Wei G., 3D printing of mesh implants for bone delivery, US 10064726 B1, 2018.
- [P8] Robb T., Stewart T., Berckmans B., Towse R., Mayfield R. L., Surface treatment process for implants made of titanium alloy, EP 1477141 B2, 2004.

- [P9] Hildreth O., Wright D., Lefky C., Nassar A., Simpson T. W., Dissolving metal supports in 3D printed metals and ceramics using sensitization, WO 2018013178 A1, 2018.
- [P10] Żrodowski Ł., Method for additive manufacturing of three-dimensional objects, WO 2020225711 A1, 2020.
- [P11] 3D printing manufacturing method of dental implant with dental fluorosis, CN 112440366 B, 2022.
- [P12] Kremer L. N., Boehmer M. A., Titanium etching solution, US 4314876 A, 1982.
- [P13] Baswell I., Walsh K., Benz E., Chemical polishing process for titanium and titanium alloy surgical implants, US 4704126 A, 1987.
- [P14] Chen Y-L., Chemical milling of titanium, US 4900398 A, 1990.
- [P15] O'Neill W., Sutcliffe C. J., Jones E., Laser-produced porous surface, US 7537664 B2, 2004.

Karty materiałowe

- [K1] Karta charakterystyki substancji chemicznej – kwasfluorowodorowy_40, CAS: 7664-39-3, Chempur, 2021.
- [K2] Karta charakterystyki substancji chemicznej – kwas azotowy(V) 60, CAS: 7697-37-2, Chempur, 2022.
- [K3] Karta Charakterystyki, Alkohol Izopropylowy (Propan-2-ol), CAS: 67-63-0, Stanlab, 2022.
- [K4] Karta materiałowa, Karta wyrobu, Pręt ciągniony Ti6Al4V ELI, 12mm, 2021.
- [K5] Karta materiałowa, Material data sheet, EOS Titanium Ti64ELI, 2017.

Strony internetowe

- [W1]https://cdn.ymaws.com/titanium.org/resource/resmgr/2005_2009_papers/PangDavid_2008.pdf (data dostępu 14.03.2025).
- [W2]<https://all3dp.com/2/direct-metal-laser-sintering-dmls-simply-explained/> (data dostępu 13.08.2025).
- [W3]<https://www.primaadditive.com/en/industries/additive-manufacturing-medical-and-dental-industry> (data dostępu 13.08.2025).
- [W4]<https://store.eos.info/products/eos-m-100> (data dostępu 23.03.2022).

8. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Analiza wpływu procesu trawienia implantów wytworzonych metodą addytywną ze stopu Ti6Al4V ELI na ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne

mgr inż. Izabela Abramczyk

Słowa kluczowe: Ti6Al4V ELI, wytwarzanie addytywne, DMLS, trawienie chemiczne, fale ultradźwiękowe, chropowatość powierzchni, właściwości mechaniczne.

Rozprawa doktorska przedstawia wyniki kompleksowych badań nad wpływem procesu trawienia chemicznego na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne elementów ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI, wytworzonych metodą addytywną DMLS. Głównym problemem badawczym była ocena, w jaki sposób parametry procesu, takie jak skład roztworu trawiącego, czas trwania obróbki oraz zastosowanie fal ultradźwiękowych, wpływają na modyfikację powierzchni oraz wytrzymałość mechaniczną implantów. Celem nadrzędnym pracy było opracowanie i weryfikacja technologii obróbki poprocesowej, która pozwoliłaby na skrócenie czasochłonnego etapu przygotowania spersonalizowanych implantów stomatologicznych z około 15 godzin obróbki manualnej do procesu trwającego poniżej godziny.

Postawiono tezę badawczą, zgodnie z którą zastosowanie chemicznego trawienia wspomaganego ultradźwiękami pozwala na kontrolowaną modyfikację powierzchni elementów ze stopu Ti6Al4V ELI, poprawę ich właściwości fizykochemicznych oraz zachowanie lub polepszenie właściwości mechanicznych, pod warunkiem odpowiedniego doboru czasu procesu.

Program badawczy zrealizowano w trzech hierarchicznie uporządkowanych etapach. W etapie pierwszym porównano wpływ trzech roztworów trawiących o różnym stężeniu kwasów HF i HNO₃ na próbki wykonane metodą addytywną (MA) oraz tradycyjną metodą hutniczą (MH). Stwierdzono, że największą intensywnością działania charakteryzował się roztwór B (1,3% HF, 9% HNO₃), który powodował najszybszy ubytek masy i najbardziej dynamiczny rozwój topografii powierzchni, co było kluczowe dla efektywnego usuwania naddatków materiału.

W etapie drugim, wykorzystując wybrany roztwór B, zbadano wpływ fal ultradźwiękowych (40 kHz) na próbki normatywne (MA). Wykazano, że zastosowanie ultradźwięków znacząco intensyfikuje i przyspiesza proces trawienia. Prowadziło to do szybszego ubytku masy, bardziej równomiernego wygładzania powierzchni (redukcji parametrów chropowatości R_a , R_p , R_v , R_z) oraz efektywniejszego usuwania nie w pełni stopionych, sferycznych cząstek proszku. Obserwacje mikroskopowe (SEM) potwierdziły, że ultradźwięki przyspieszają mechanizm odspajania cząstek proszku, odsłaniając czystą i jednorodną powierzchnię już po 9-12 minutach. Badania wytrzymałościowe wykazały, że trawienie wspomagane ultradźwiękami eliminuje początkowy spadek właściwości ($R_{p0,2}$, R_m) obserwowany w próbkach trawionych bez ich udziału, co jest korzystne w kontekście stabilności mechanicznej.

Etap trzeci koncentrował się na próbkach o złożonej geometrii implantu (AI), trawionych w roztworze B z udziałem fal ultradźwiękowych. Badania potwierdziły skuteczność procesu w usuwaniu nadatków proszku nawet z trudno dostępnych miejsc, takich jak krawędzie otworów. Istotnym rezultatem było stwierdzenie, że proces trawienia pozytywnie wpłynął na właściwości mechaniczne implantów. Wytrzymałość na zginanie, zarówno całej próbki (σ_g), jak i w krytycznym obszarze otworu (σ_{go}), systematycznie wzrastała wraz z czasem trawienia, osiągając wartości wyższe niż dla próbek nietrawionych. Analiza składu chemicznego powierzchni (EDS) wykazała jej modyfikację, polegającą na zubożeniu w tytan i wanad przy jednoczesnym wzbogaceniu w glin i azot.

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie tezy badawczej oraz sformułowanie wniosków o charakterze aplikacyjnym. Wykazano, że trawienie chemiczne wspomagane ultradźwiękami jest wysoce efektywną metodą obróbki poprocesowej implantów Ti6Al4V ELI, umożliwiającą skrócenie czasu produkcji przy jednoczesnej poprawie jakości powierzchni i właściwości mechanicznych. Optymalny czas trawienia, zapewniający równowagę między skutecznością a zachowaniem integralności materiału, określono na 12–21 minut.

9. STRESZCZENIE W JĘZYKU OBCYM

Impact analysis of the etching process of implants produced with the additive method of Ti6Al4V ELI alloy on their selected physico-chemical properties

Izabela Abramczyk, MSc, Eng.

Key words: Ti6Al4V ELI, additive manufacturing, DMLS, chemical etching, ultrasonic waves, surface roughness, mechanical properties.

This doctoral dissertation presents the results of a comprehensive study on the influence of the chemical etching process on the physico-chemical and mechanical properties of Ti6Al4V ELI titanium alloy components manufactured by the Direct Metal Laser Sintering (DMLS) additive method. The primary research problem was to assess how process parameters—such as the composition of the etching solution, treatment duration, and the application of ultrasonic waves—affect the surface modification and mechanical strength of implants. The overarching objective of this work was to develop and verify a post-processing technology capable of reducing the time-consuming preparation stage of customized dental implants from approximately 15 hours of manual labour to under one hour.

The following research hypothesis was formulated: "The application of ultrasonically assisted chemical etching to additively manufactured Ti6Al4V ELI alloy components allow for controlled surface modification, improving their physico-chemical properties, while maintaining or enhancing their mechanical properties, provided that the process duration is appropriately selected".

The research program was conducted in three hierarchically structured stages. In the first stage, the effects of three etching solutions with different concentrations of HF and HNO₃ acids were compared on additively manufactured (MA) and conventionally wrought (MH) specimens. The results indicated that solution B (1.3% HF, 9% HNO₃) exhibited the highest activity, leading to the most rapid mass loss and the most dynamic development of surface topography, which was crucial for the effective removal of material surpluses.

The second stage, utilizing the selected solution B, investigated the influence of ultrasonic waves (40 kHz) on standard additively manufactured specimens (MA). It was demonstrated that the application of ultrasound significantly intensifies and accelerates the etching process. This led to faster mass loss, more uniform surface smoothing (a reduction in roughness parameters Ra, Rp, Rv, Rz), and more effective removal of semi-sintered, spherical powder particles. Scanning electron microscopy (SEM) observations confirmed that ultrasound accelerates the detachment mechanism of powder particles, revealing a clean and homogeneous surface after just 9-12 minutes. Mechanical testing showed that ultrasonically assisted etching mitigates the initial drop in properties (R_{p0.2}, R_m) observed in conventionally etched samples, which is advantageous for mechanical stability.

The third stage focused on specimens with a complex implant geometry (AI), etched in solution B with ultrasonic assistance. The study confirmed the process's effectiveness in removing powder residues even from hard-to-reach areas, such as hole edges. A significant finding was that the etching process positively influenced the mechanical properties of the implants. The flexural strength, both for the entire specimen (σ_g) and in the critical hole region (σ_{go}), systematically increased with etching time, reaching values higher than those of unetched specimens. Analysis of the surface chemical composition (EDS) revealed its modification, involving depletion of titanium and vanadium alongside an enrichment in aluminum and nitrogen.

The conducted research validated the research hypothesis and provided conclusions with direct application potential. It was shown that ultrasonically assisted chemical etching is a highly effective post-processing method for DMLS-produced Ti6Al4V ELI implants, enabling a significant reduction in production time while concurrently improving surface quality and mechanical properties. The optimal etching time, balancing effective surface cleaning with material integrity, was determined to be within the range of 12–21 minutes.