

Druk 3D i mikromodyfikacje stopu Co-Cr-W-Mo. Nowa generacja stomatologii cyfrowej

Joanna Augustyn-Nadzieja¹ , Wiktoria Gut²

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Kraków

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Koło Naukowe Promat, Koło Naukowe Powierzchnia, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Kraków

Streszczenie: Zastosowanie technologii druku 3D w sektorze protetycznym umożliwia dokładne odwzorowanie konkretnego przypadku braków uzębienia u pacjenta bez generowania odpadów materiałowych. Dzięki precyzji i dokładności coraz częściej stosowana jest technika selektywnego stapiania proszków metali DLMS (*direct metal laser sintering*). Badania naukowe wykonane w ramach prezentowanej pracy polegały na ocenie wpływu zmienności grubości warstwy drukowanych próbek (odpowiednio 20 μm i 30 μm) oraz późniejszej obróbki cieplnej na własności dentystycznego stopu Co-Cr z mikrododatkami wolframu i molibdenu. Wykorzystane do badań próbki metaliczne zostały wykonane w pracowni protetycznej przez technika protetyka w technologii DMLS z proszku metalicznego Co-Cr-W-Mo Adorbond CC firmy Ador ze zmiennym parametrem druku 3D, tj. wysokością druku warstwy odpowiednio 20 μm i 30 μm . Kolejno próbki zostały poddane obróbce cieplnej (wyżarzaniu w 1150°C przez 1 h). W pracy dokonano analizy porównawczej badanych próbek otrzymanych techniką addytywną (DLMS) z grubością warstwy druku 20 μm i 30 μm przed obróbką cieplną i po niej. Badania wykonano z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej (LM) oraz elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) wraz z mikroanalizą składu chemicznego z zastosowaniem spektroskopii energodispersyjnej (EDS), dodatkowo badania uzupełniono o pomiary twardości.

Słowa kluczowe: druk 3D, DMLS, protetyka stomatologiczna, stop Co-Cr-W-Mo, fazy węglkowe, SEM, EDS

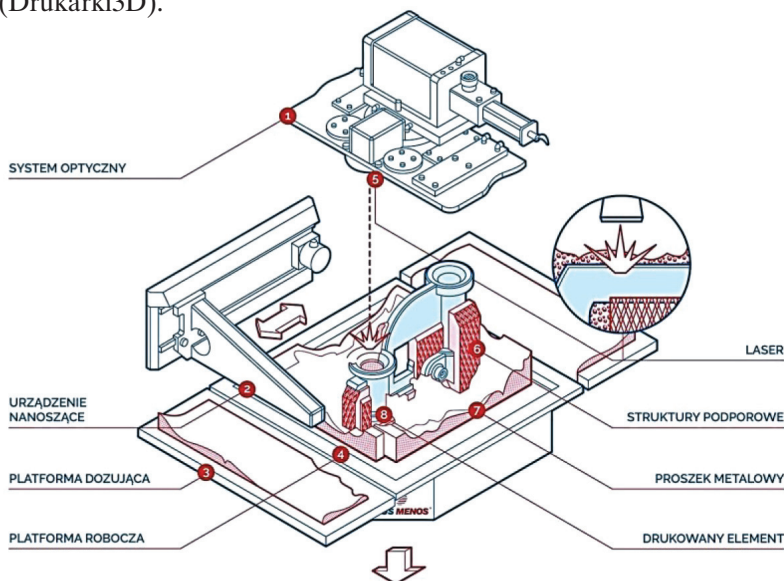
3D PRINTING AND CO-CR-W-MO ALLOY MICROMODIFICATIONS. THE NEW GENERATION OF DIGITAL DENTISTRY

Abstract: The advent of 3D printing technology in the prosthetics sector makes it possible to accurately reproduce a patient's specific case of missing teeth, without generating material waste. Due to its precision and accuracy, the technique of selective fusion of metal powders DLMS (*direct metal laser sintering*) is increasingly being used. The research that was carried out within the scope of the presented work consisted in the evaluation of the influence of 3D printing parameter variation and heat treatment on the properties of a dental Co-Cr alloy with tungsten and molybdenum micro-additives. The metallic specimens used in the study were fabricated in the prosthetic laboratory by a dental technician using DMLS technology from Ador's Co-Cr-W-Mo Adorbond CC metallic powder with a variable 3D printing parameter, i.e. layer printing thicknesses of 20 μm and 30 μm , respectively. The samples were then heat treated (annealed at 1150°C for 1 h). In this study, microstructural analysis using light microscopy (LM) and scanning electron microscopy (SEM) was compared and performed along with microanalysis of the chemical composition using energy-dispersive spectroscopy (EDS) for all the tested samples produced with print layer thicknesses of 20 and 30 μm before and after heat treatment.

Keywords: 3D printing, DMLS, dental prosthetics, Co-Cr-W-Mo alloy, carbide phases, SEM, EDS

1. Wprowadzenie

Od wieków cywilizacja boryka się z problemami dotyczącymi uzębienia, co utrudnia dodatkowo indywidualna anatomia szczękowa pacjenta. Współczesne pracownie protetyki stomatologicznej mają za zadanie nie tylko leczenie, ale także uzupełnianie ubytków braków zębowych protezami, które spełniają wymagania dotyczące komfortu psychicznego i fizycznego pacjenta (Augustyn-Pieniążek i in. 2015). Ważne są również walory estetyczne, trwałość czy biokompatybilność elementu w specyficznym środowisku jamy ustnej (Hedberg i in. 2014, Lu i in. 2014). Nowoczesna technika przyrostowa DMLS (*direct metal laser sintering*) jest zbliżona do metody SLS (*selective laser sintering*). Różnice w tego rodzaju technikach druku 3D spowodowane są tym, że sproszkowany materiał nie jest spiekany, tylko całkowicie przetapiany. Pozwala to na dalszą obróbkę bez zmiany własności drukowanego elementu (Budzik i in. 2022). Na rysunku 1 przedstawiono schemat budowy przykładowej drukarki 3D pracującej w technologii DMLS (Drukarki3D).



Rys. 1. Budowa drukarki 3D projektu graficznego A. Janiszewskiej

Proces druku DMLS składa się z trzech głównych etapów:

1. Wypełnienie komory roboczej gazem obojętnym oraz podgrzanie temperatury.
2. Rozprowadzenie przez zgarniacz na platformie roboczej cienkiej warstwy proszku, którą następnie skanujący laser selektywnie przetapia, tworząc przetopioną powierzchnię metaliczną.
3. Obniżenie platformy roboczej o wartość odpowiadającą wysokości warstwy druku i przykrycie jej kolejną warstwą proszku. W ten sposób powtarza się proces aż do uzyskania gotowego wyrobu.

Najważniejszym parametrem ograniczającym pracę drukarki 3D jest wielkość przestrzeni roboczej (SKRIM). W urządzeniach dostępnych na rynku wynosi maksymalnie 400 mm × 400 mm × 400 mm. Bardzo ważnym parametrem wpływającym bezpośrednio na jakość elementu drukowanego jest wysokość warstwy druku. Grubość uzyskanej warstwy druku zależy przede wszystkim od użytego proszku oraz jego własności, tj. kształtu, wielkości cząstek, sypkości czy gęstości. Wielkość cząstek proszku użytego w technice przyrostowej DLMS mieści się w przedziale 20–80 μm . Należy pamiętać, że im cieńsza warstwa, tym czas powstania elementu (druku) się wydłuża. Parametr ustawienia wysokości druku warstwy wpływa także na jakość uzyskanej powierzchni, jej chropowatość oraz precyzję wykonania elementu protetycznego. Kolejnym parametrem jest dokładność druku, która w przypadku metody DLMS wynosi $\pm 0,1$ mm. Należy go obowiązkowo uwzględnić przy druku próbek o narzuconych wymiarach, np. uregulowanych przez normę.

2. Charakterystyka materiału użytego do badań i metodologia badań

Próbki do badań zostały uzyskane w wyniku druku 3D techniką DMLS. Zastosowano globularny proszek Co-Cr-W-Mo o nazwie Adorbond CC Pulver (Ador Dental Solutions), którego skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Własności użytego do eksperymentu proszku Co-Cr-W-Mo wymieniono w tabeli 2.

Tabela 1

Skład chemiczny [% mas.] proszku Co-Cr-W-Mo Adorbond CC Pulver

Co	Cr	W	Mo	Si	Nb
62,5	24,6	8,5	2,9	1,3	<1

Tabela 2

Własności proszku Co-Cr-W-Mo Adorbond CC Pulver

Gęstość ρ [g/cm^3]	8,3
Twardość HV10	285
Granica plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa]	490
Moduł sprężystości E [GPa]	210
Wydłużenie przy zerwaniu A [%]	10

Modele próbek do badań zostały wykonane przy użyciu oprogramowania SolidWorks firmy Dassault Systèmes. W ramach projektu konieczne było stworzenie specjalnych

struktur wzmacniających (supportów) między poszczególnymi próbkami, aby zminimalizować potencjalne wysokie naprężenia podczas post-processingu. Drukowanie próbek do badań zostały wydrukowane na drukarce 3D EOS M100 w atmosferze ochronnej azotu. Założonym podczas eksperymentu zmiennym parametrem druku 3D próbek była wysokość warstwy druku. Podczas drukowania wynosiła ona odpowiednio 20 μm i 30 μm . Pozostałe parametry druku zostały dostosowane do ustawień drukarki: moc lasera – 200 W, średnia ogniskowa – 40 μm . Po zakończonym procesie DLMS przeprowadzono oczyszczanie próbek, stosując piaskowanie z użyciem piaskarki firmy Renfert. Kolejno usunięto struktury podporowe (supporty) i wykonano etapy szlifowania oraz polerowania próbek. Kontynuując eksperyment własny po etapie druku 3D, przeprowadzono obróbkę cieplną próbek (wyżarzanie). Obróbkę termiczną wykonano w piecu komorowym w atmosferze ochronnej azotu. Próbki podgrzewano wraz z piecem przy wzroście temperatury wynoszącym 20°C/min. Wyżarzanie w temperaturze 1150°C trwało godzinę. Kolejno próbki zostały chłodzone wraz z piecem do temperatury 650°C, po czym kontynuowano ich ochładzanie na powietrzu, aż do osiągnięcia temperatury pokojowej.

Preparatyka metalograficzna próbek obejmowała następujące po sobie procesy: szlifowania (papiery ściernie SiC o gradacji: 280, 500, 800 i 1200), polerowania mechanicznego (sukna polerskie z dodatkiem zawiesin diamentowych o gradacji: 3 μm , 1 μm , 0,25 μm), trawienia elektrolitycznego, w odczynniku o składzie: 60 cm³ HCl + 15 cm³ HNO₃ + 15 cm³ CH₃COOH + 15 cm³ wody destylowanej. Czas trawienia wynosił 20–60 s, napięcie 5,4–5,7 V. Badania mikrostruktury próbek przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego LEICA DM 4000M oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL. Analizy EDS z mikroobszarów na próbkach prowadzono w programie Thermo-Calc 2020a, korzystając z bazy danych TC-SSOL5.

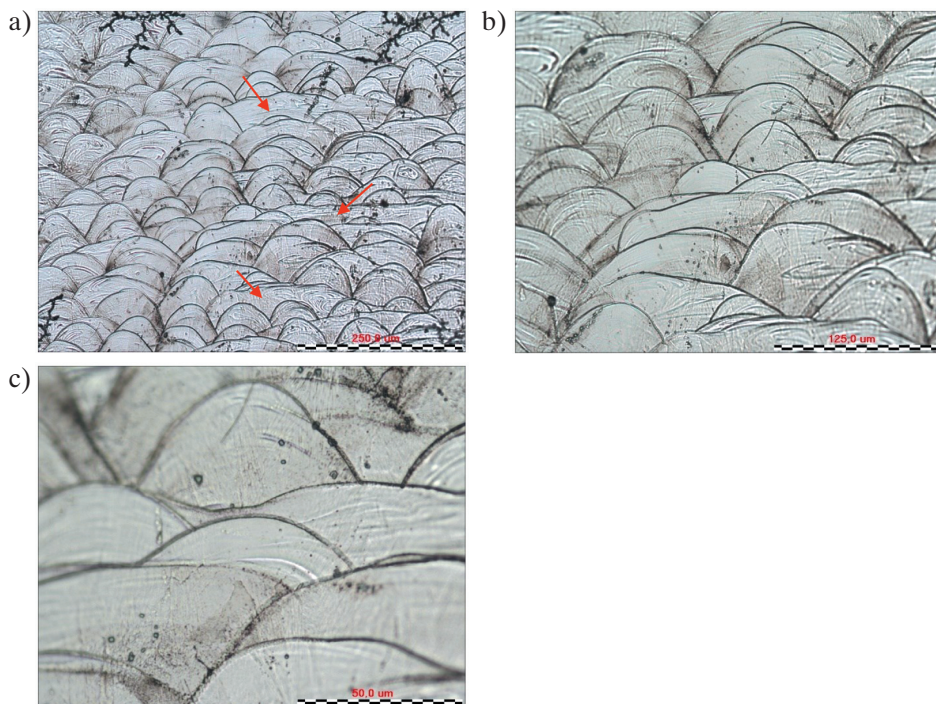
Próbki do badań poddano także pomiarom twardości z zastosowaniem metody Vickersa, korzystając z aparatu ZHU firmy Zwick/Roell. Dla każdej próbki wykonano po dziesięć pomiarów w losowo wybranych miejscach. Pojedynczy pomiar twardości trwał 10 s przy obciążeniu wgłębnika siłą 10 kG.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Wyniki obserwacji mikroskopowych

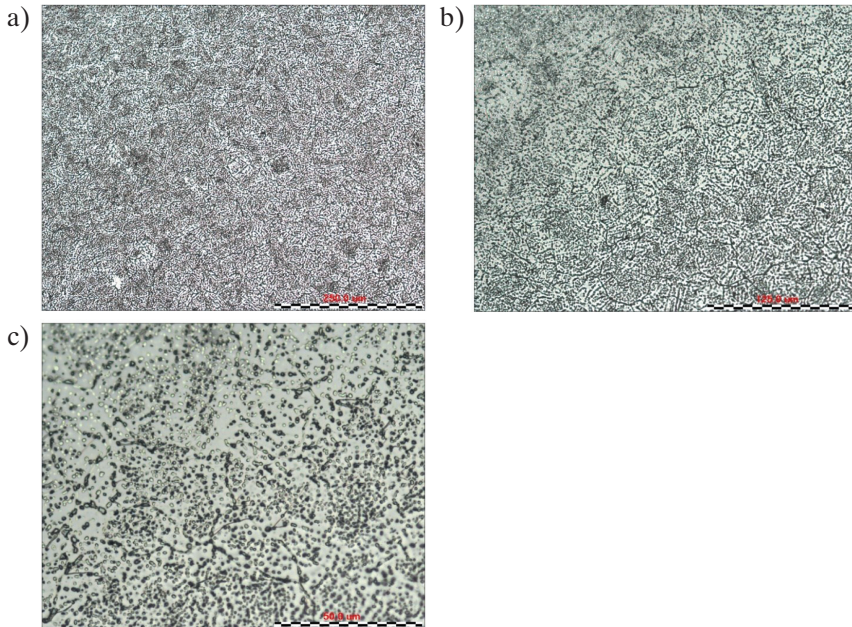
Badania mikroskopowe miały określić wpływ zmiany parametru druku (wysokości warstwy druku) oraz wpływu zastosowanej obróbki cieplnej na mikrostrukturę badanego protetycznego stopu Co-Cr-W-Mo. Otrzymane obrazy mikrostruktur przedstawiono na rysunkach 2–5.

Mikrostruktura próbki wykonanej metodą druku 3D (DMLS) z wysokością druku warstwy wynoszącej 20 μm wykazywała charakterystyczny wzór przypominający łuski ryby (rys. 2). Mikrostruktura powstała w wyniku oddziaływania strumienia wiązki lasera podczas działającego procesu przetapiania laserowego metalicznego proszku. Na otrzymanej mikrostrukturze zaobserwowano zjawisko mieszania się stopionego metalu w obszarze spoiny (rys. 2b).



Rys. 2. Mikrostruktura próbki ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku wynoszącej 20 μm – próbka niewyżarzana. Obrazy LM wykonano z powiększeniem: 100 razy (a), 200 razy (b) i 500 razy (c)

Obróbka cieplna próbki w temperaturze 1150°C przez godzinę spowodowała zanik wyraźnych jeziorok mieszania się przetopionego materiału stopu Co-Cr-W-Mo na rzecz mikrostruktury zaprezentowanej na rysunku 3. Proces wyżarzania w takich warunkach spowodował modyfikację mikrostruktury próbki, która przypominała łuski ryby, w strukturę ziarnistą (rys. 3). Przy powiększeniu 500 razy (rys. 3c) zaobserwowano drobne, sferoidalne (globularne) wydzielania rozmieszczone w całej objętości stopu. Według danych literaturowych (Barucca in. 2015, Mengucci i in. 2016) wydzielena te to prawdopodobnie fazy węglkowe.

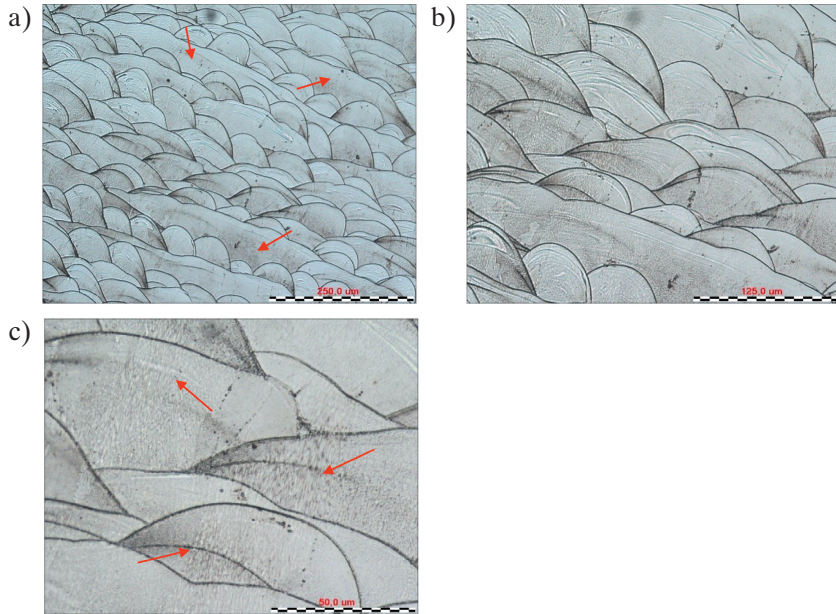


Rys. 3. Mikrostruktura próbki ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku wynoszącej 20 μm – próbka wyżarzana. Obrazy LM wykonano z powiększeniem: 100 razy (a), 200 razy (b) i 500 razy (c)

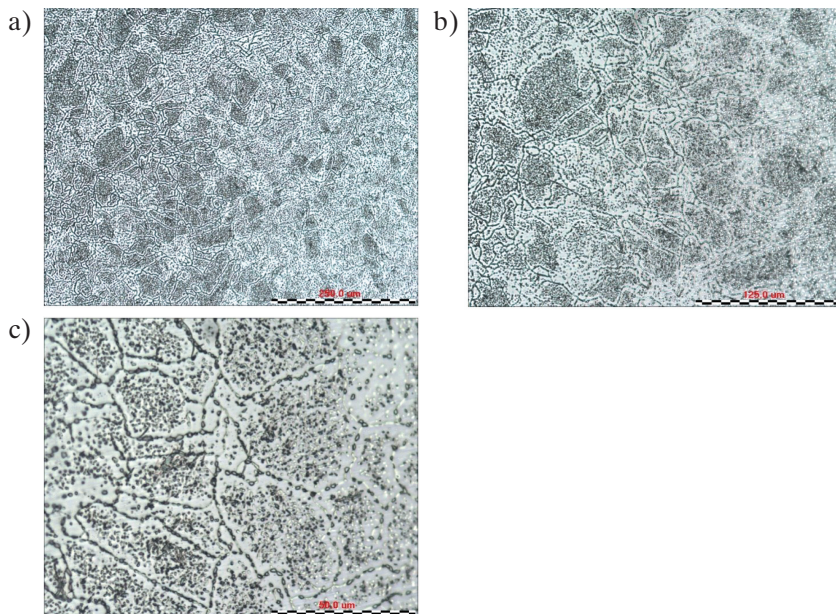
Zwiększenie wysokości druku warstwy do 30 μm (rys. 4) spowodowało powstanie przetopów mających nieco inny charakter niż w przypadku próbki po druku z wysokością warstwy 20 μm (rys. 3). Na otrzymanej mikrostrukturze (rys. 4) zaobserwowano ciągle obszary bez efektu łuski ryby (rys. 4a – wskazano strzałkami). Dodatkowo zaobserwowano zjawisko mieszania się stopionego metalu w obszarze spoiny (rys. 4b), a także wielokierunkową krystalizację rosnących ziaren (rys. 4c – wskazano strzałkami). Zauważono różnice w szerokości ścieżki przetopu wiązki lasera tworzącej tzw. ścieg przetopu (rys. 2a i 4a – wskazano strzałkami).

W wyniku obróbki cieplnej (1150°C/1 h) nastąpiła zmiana mikrostruktury próbki drukowanej z wysokością warstwy 30 μm (rys. 5). Ujawniono mikrostrukturę ziarnistą z charakterystycznymi sferoidalnymi wydzieleniami znajdującymi się zarówno na granicach, jak i wewnątrz ziaren (rys. 5c). Granice ziaren są wyraźnie zarysowane (rys. 5b), a widoczne na nich wydzielania tworzą łańcuszki i mają większe wymiary niż wydzielania znajdujące się wewnątrz ziaren (rys. 5c). Zgodnie z danymi literaturowymi obserwowane wydzielania to prawdopodobnie węgliki.

Ponadto należy podkreślić, że w próbce z druku 3D z wysokością warstwy 30 μm (rys. 5), w porównaniu z próbką z warstwą druku 20 μm (rys. 3), zaobserwowano nieco większy wymiar powstałego ziarna w stopie Co-Cr-W-Mo, a sferoidalne wydzielania na granicach cechuje większy wymiar i charakterystyczne łańcuszkowe rozmieszczenie po granicach ziaren.



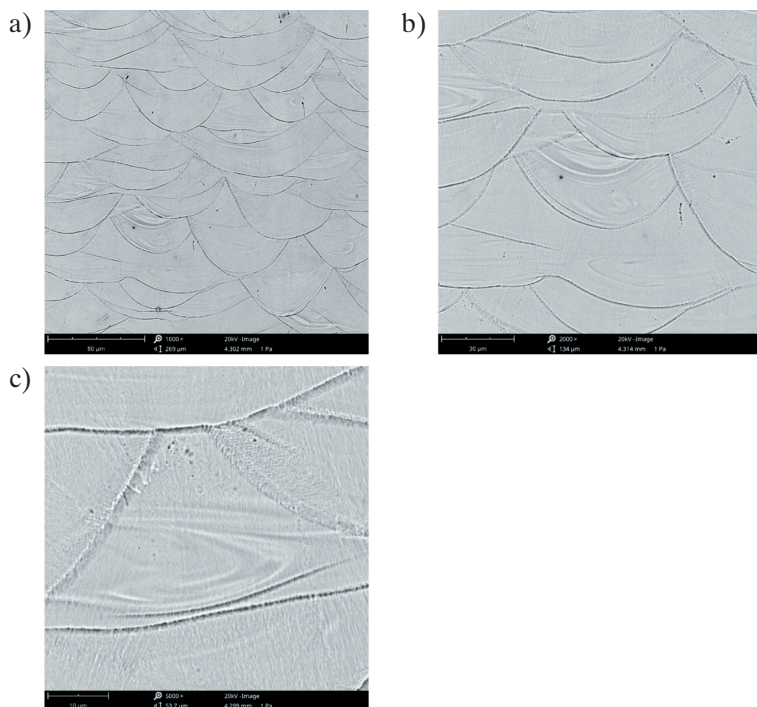
Rys. 4. Mikrostruktura próbki ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku wynoszącej 30 μm – próbka niewyżarzana. Obrazy LM wykonano z powiększeniem: 100 razy (a), 200 razy (b) i 500 razy (c)



Rys. 5. Mikrostruktura próbki ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku wynoszącej 30 μm – próbka wyżarzana. Obrazy LM wykonano z powiększeniem: 100 razy (a), 200 razy (b) i 500 razy (c)

3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa wraz z analizą EDS

Badania SEM wykonano w celu ujawnienia szczegółów mikrostruktury badanych próbek ze stopu Co-Cr-W-Mo zarówno po etapie druku metodą DMLS (rys. 6, 7 i 10), jak i po wykonanej obróbce cieplnej (rys. 8 i 11). Analizy EDS przeprowadzono, aby zweryfikować skład chemiczny w wybranych mikroobszarach badanych próbek (rys. 9 i 12).



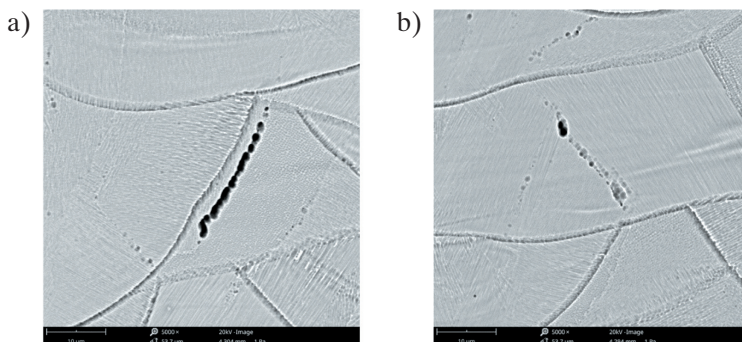
Rys. 6. Obrazy SEM próbki drukowanej ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku 20 µm – próbka niewyżarzana. Zdjęcia wykonano z powiększeniem: 1000 razy (a), 2000 razy (b) i 5000 razy (c)

W próbce po druku z wysokością warstwy 20 µm widoczna była charakterystyczna mikrostruktura łuski ryby (rys. 6). Krystalizacja stopu zachodziła w wielu kierunkach (rys. 6c), zaobserwowano tworzenie się dendrytów, które przechodzą we wzrost komórkowo-dendrytyczny (rys. 6c) oraz jeziora mieszania się materiału (rys. 6b). Próbka została również oceniona pod kątem obecności artefaktów, takich jak pory, pustki czy przetopienia. W próbce po druku 3D z grubością warstwy 20 µm nie dostrzeżono istotnych rażących wad druku wymienionych wyżej. Zaobserwowano jedynie nieliczne pustki w postaci łańcuszków (rys. 7).

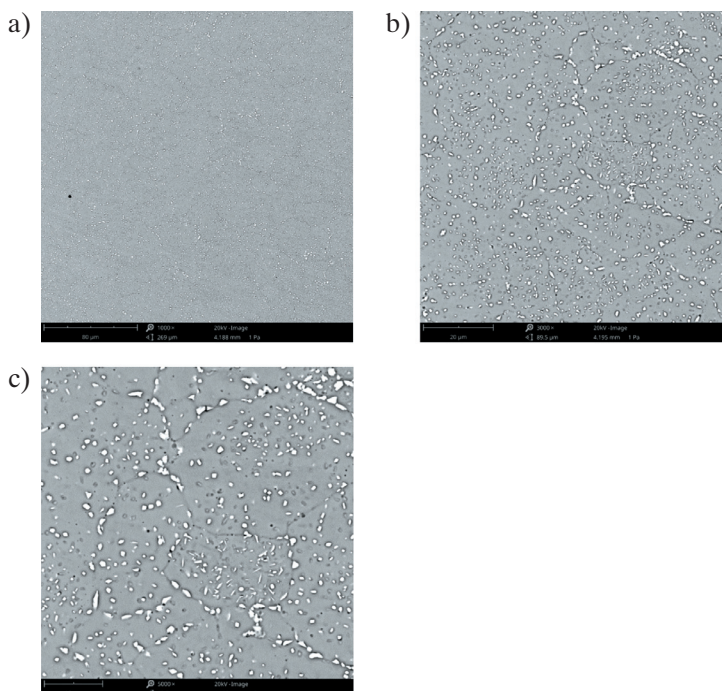
Stwierdzono, że pomimo niewielkiego udziału pustek w próbce ze stopu Co-Cr-W-Mo będącym na poziomie około 2–4% w stosunku do całości obserwowanej mikrostruktury świadczy o nieprawidłowościach procesu DMLS, może być także problematyczne podczas wykonywania np. prób wytrzymałościowych czy późniejszej eksploatacji elementu,

ponieważ obecne w stopie drukowanym pustki mogą stanowić potencjalne miejsca inicjacji mikropęknięć, wynikających z braku ciągłości materiału metalicznego.

Zaplanowany i wykonany eksperyment obróbki cieplnej spowodował modyfikację mikrostruktury drukowanej próbki z wysokością warstwy 20 μm ze stopu Co-Cr-W-Mo (rys. 8). Obserwowano wyraźnie zarysowaną strukturę ziarnistą, bogatą w liczne wydzielenia zlokalizowane zarówno wewnątrz ziaren, jak i na ich granicach (rys. 8b).

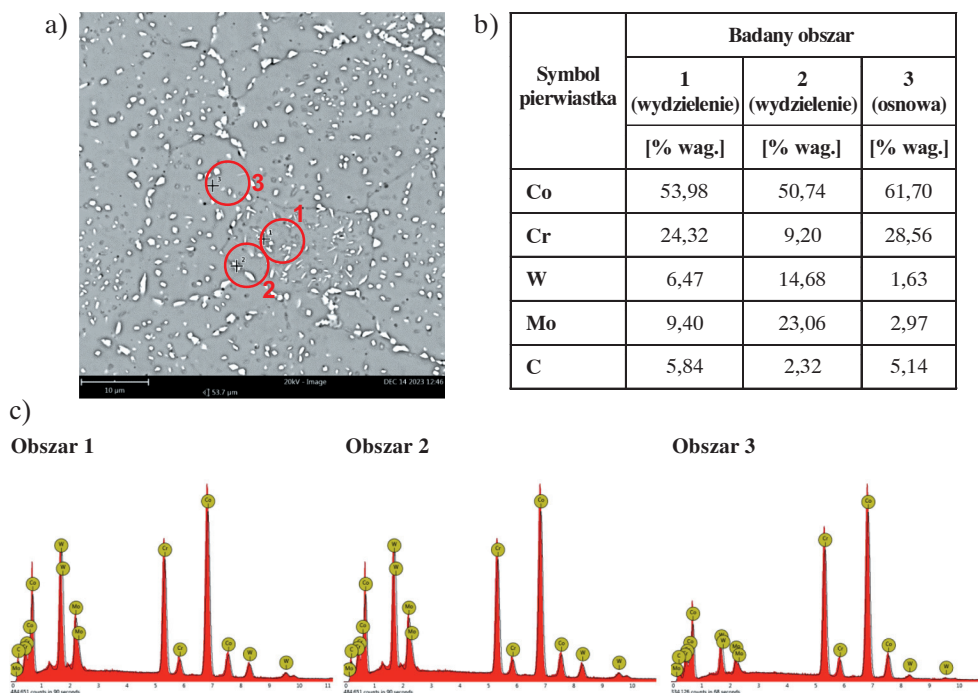


Rys. 7. Obrazy SEM próbki drukowanej ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku 20 μm – próbka niewyżarzana. Zdjęcia wykonane z powiększeniem: 5000 razy dla różnych miejsc na obszarze próbki (a i b)



Rys. 8. Obrazy SEM próbki drukowanej ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku 20 μm – próbka wyżarzana. Zdjęcia wykonane z powiększeniem: 1000 razy (a), 3000 razy (b) i 5000 razy (c)

Porównując wydzielenia wewnątrz ziaren z tymi znajdującymi się na ich granicach, stwierdzono, że mają one wydłużony kształt, większy wymiar oraz układają się w charakterystyczne łańcuszki (rys. 8c). Wydzielenia wewnątrz ziaren tworzyły konglomeraty różniące się między sobą kształtem, wielkością i dyspersją (rys. 8c). W celu identyfikacji składu chemicznego ujawnionych wydzieleni próbkę przeanalizowano z wykorzystaniem spektroskopii energodispersyjnej (EDS) (rys. 9).



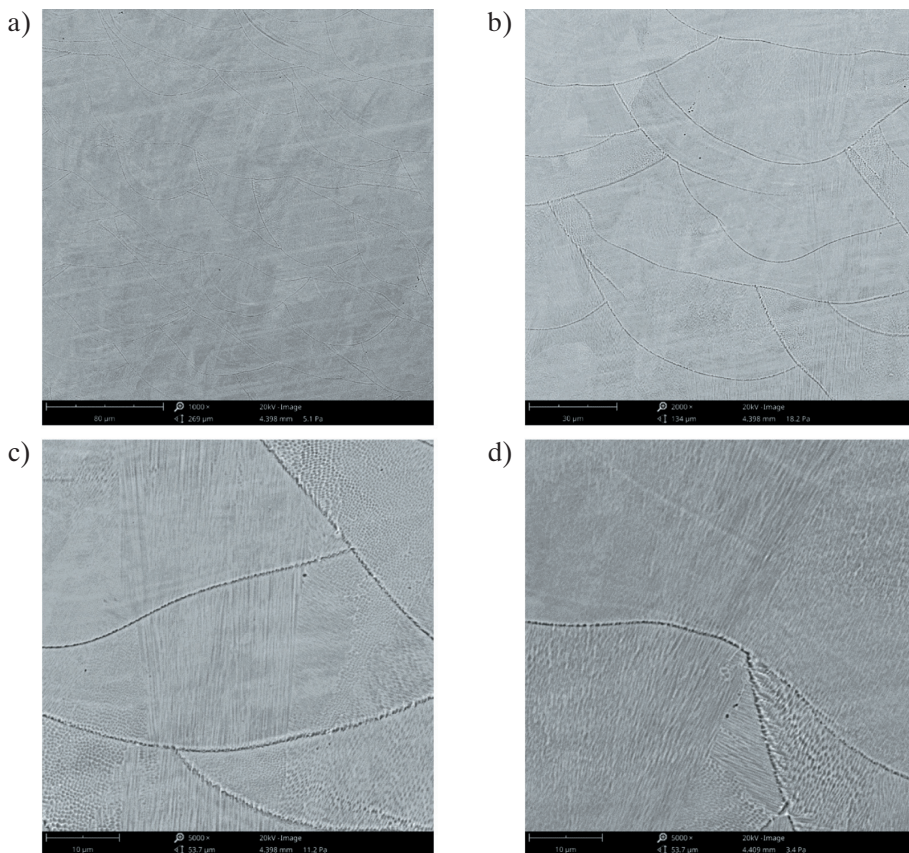
Rys. 9. Obraz SEM (a) oraz ilościowa zawartość pierwiastków (b) wraz z widmami rentgenowskimi (c) drukowanej próbki ze stopu Co-Cr-W-Mo z wysokością warstwy 20 μm poddanej wyżarzaniu w 1150°C przez godzinę

Zauważono, że wydzielenia wewnątrz ziaren (rys. 9 – obszar 1) charakteryzują się podwyższoną zawartością chromu (Cr) oraz domieszkami molibdenu (Mo) i wolframu (W). Porównując skład chemiczny wydzieleni na granicach ziaren (rys. 9 – obszar 2), stwierdzono ponad dwukrotnie podwyższoną zawartość W i Mo przy zaniżonej wartości Cr. Segregacja pierwiastków stopowych, węglotwórczych do badanych obszarów 1 i 2 świadczyła o występowaniu faz węglkowych.

Na podstawie analizy EDS z mikroobszarów i literatury (Zhou i in. 2018, Zou i in. 2022) stwierdzono, że wydzielenia wewnątrz ziaren mogą być typu MC, M_2C , M_7C_3 z przewagą węgla typu $M_{23}C_6$, zaś na granicach występują fazy węglkowe typu MC, M_2C i M_7C_3 . Należy zaznaczyć, że określona zawartość węgla w badanej próbce (rys. 9)

nie była badaniem jednoznacznym, a jedynie szacunkowym ze względu na problematyczność określenia tego pierwiastka w badaniu EDS (C jest pierwiastkiem z grupy lekkich).

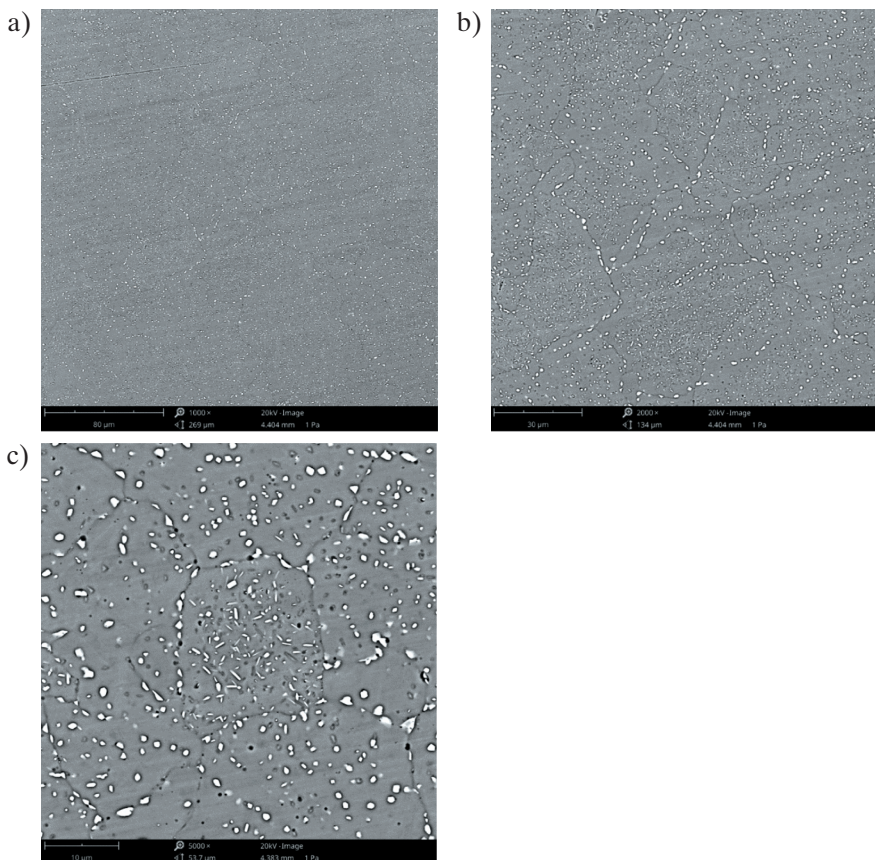
Mikrostruktura przypominająca kształt łuski ryby, jaka powstała w stopie (o wysokości warstwy druku 30 μm) w wyniku działania wiązki lasera podczas procesu DMLS wydaje się mieć większe łuski w porównaniu z próbką o grubości warstwy druku wynoszącej 20 μm (rys. 10). Widoczne są różne fronty krystalizacji dendrytów, a drobna mikrostruktura dendrytyczna przechodzi w strukturę komórkowo-dendrytyczną.



Rys. 10. Obrazy SEM próbki drukowanej ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku 30 μm – próbka niewyżarzana. Zdjęcia wykonano z powiększeniem: 1000 razy (a), 2000 razy (b) i 5000 razy (c)

Przeprowadzony zabieg termiczny (wyżarzanie 1150°C/1 h) podobnie jak w przypadku próbki z warstwą druku 20 μm (rys. 8) spowodował zmianę mikrostruktury przypominającej łuskę ryby na ziarnistą z obecnością wydzieleni węglkowych zlokalizowanych zarówno wewnątrz ziarna, jak i po jej granicach (rys. 11). Zauważono, że wydzielenia

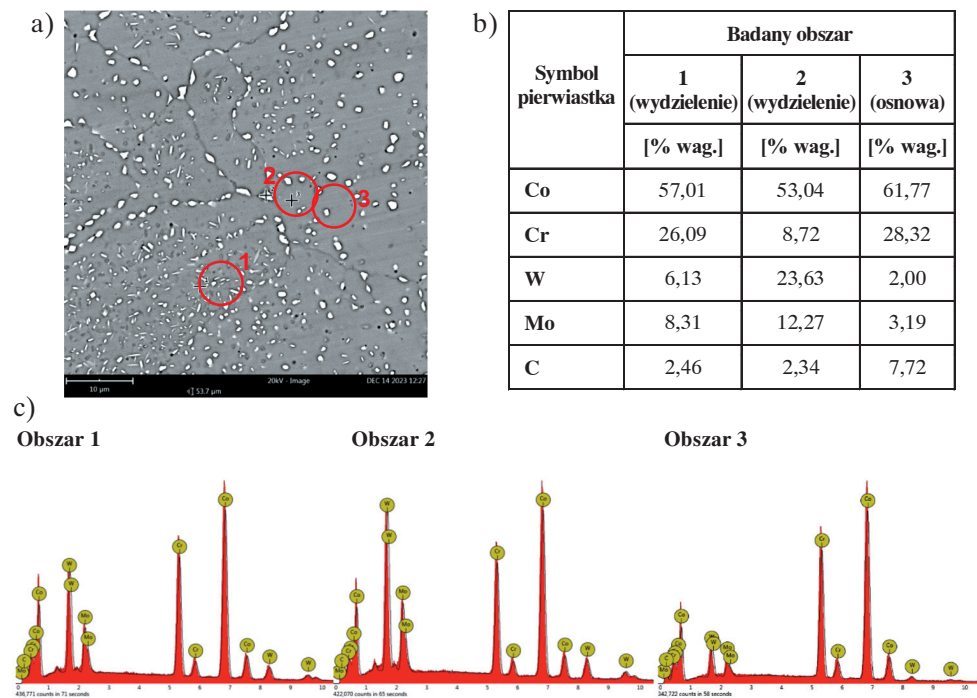
te mają różnorodną postać (morfologię) ze względu na lokalizację w badanych stopie (rys. 11c). Te znajdujące się we wnętrzu ziaren są drobniejsze, przyjmowały bardziej wydłużoną, kanciastą formę (postać) i były one zorientowane w różnych kierunkach (rys. 11c). Należy dodać, że wydzielania po granicach ziaren były większe i przyjmowały postać zbliżoną do kulistej (sferoidalnej) i uformowaną w kształt łańcuszków (rys. 11b i c).



Rys. 11. Obrazy SEM próbki drukowanej ze stopu Co-Cr-W-Mo o wysokości warstwy druku 30 μm – próbka wyżarzana. Zdjęcia wykonano z powiększeniem: 1000 razy (a), 2000 razy (b) i 5000 razy (c)

Na rysunku 12 przedstawiono analizę EDS z ujawnionych wydzielen w badanej próbce stopu Co-Cr-W-Mo. Analiza składu chemicznego potwierdziła obecność faz węglkowych. Podobnie jak w przypadku próbki z wysokością druku warstwy 20 μm (rys. 9) obserwowano segregację W i Mo do obszarów ujawnionych wydzielen (rys. 12b). Zauważono jednak różnicę – nastąpiło odwrócenie zawartości W i Mo, choć nadal stwierdzono, że pierwiastki te tworzą fazy węglkowe typu MC, M₂C, M₇C₃, z przewagą

węglika typu $M_{23}C_6$ w wydzieleniach wewnątrz ziaren. Na granicach ziaren nadal wskazano obecność faz węglkowych typu MC, M_2C i M_7C_3 .

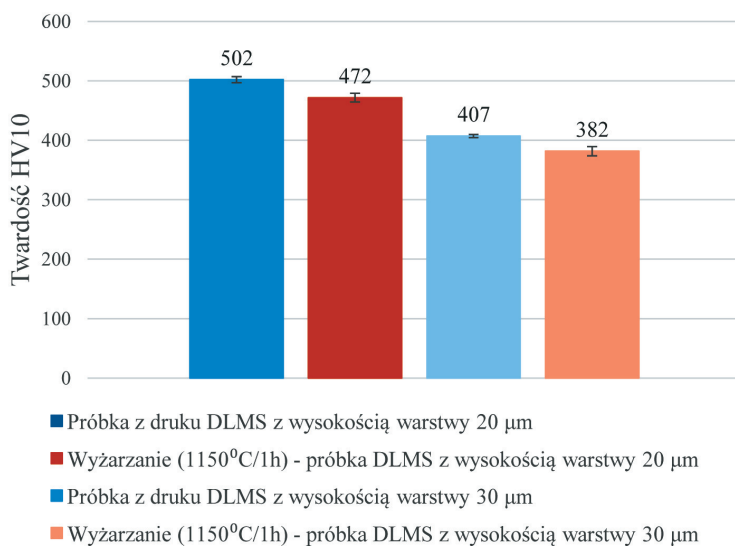


Rys. 12. Obraz SEM (a) oraz ilościowa zawartość pierwiastków (b) wraz z widmami rentgenowymi (c) próbki drukowanej o grubości warstwy 30 μm ze stopu Co-Cr-W-Mo poddanej wyżarzaniu w 1150°C przez godzinę

3.3. Wynik pomiarów twardości

Na podstawie analizy średnich twardości zmierzonych metodą Vickersa (HV10) zaobserwowano spadek twardości próbek po wykonanej obróbce cieplnej w stosunku do próbek Co-Cr-W-Mo drukowanych metodą DMLS z wysokością warstwy 20 μm i 30 μm (rys. 13). Próbka drukowana ze zmiennym parametrem (wysokość warstwy 20 μm) wykazywała wyższą średnią twardość niż próbka drukowana z wysokością warstwy 30 μm . Różnica pomiędzy grubością druku w materiale rodzimym prawdopodobnie spowodowana była grubością przetopu przechodzącej wiązki lasera i „gęstością” ściegu przetopu. Według danych literaturowych obróbka cieplna sprzyja wydzielaniu się faz węglkowych zarówno na granicach, jak i wewnątrz ziarna. Wydzielenia te różniły się wielkością, dyspersją i morfologią (kształtem). Okazało się, że proces DLMS pozwolił uzyskać próbki o mikrostrukturze bardziej stabilnej i jednorodnej pod względem jednorodności oraz podwyższonej twardości. Pomimo że w obu badanych próbkach (tj. po wysokości druku warstwy 20 μm i 30 μm poddanych obróbce cieplnej) istniały fazy węglkowych, które jak

podaje literatura, powinny umacniać stop, to w tym przypadku wydzielenia te nie były równomiernie ułożone w całej objętości stopu, co mogło mieć wpływ na pomiar i wynik końcowy badania. Znaczenie dla rezultatów miało nie tylko rozmieszczenie faz węglkowych (wewnątrz ziarna lub na jej granicach), ale także ich wielkość, typ i szeroko rozumiana morfologia. Dodatkowo należy zauważyć, że pomiar twardości był wynikiem penetracji węgelnika (HV) obejmującym zarówno osnowę stopu, jak i drobne wydzielenia węglkowe. Ostateczny wynik twardości będzie w dużym stopniu zależał od udziału objętościowego węglków i osnowy w obszarze objętym przez węgelnik podczas pomiaru.



Rys. 13. Zestawienie średnich wartości twardości Vickersa (HV10) dla próbek drukowanych metodą DMLS ze stopu Co-Cr-W-Mo oraz próbek poddanych wyżarzaniu w temperaturze 1150°C/h

4. Wnioski

Próbki wykonane metodą druku 3D w technice DLMS, z uwzględnieniem zmiennego parametru, jakim była wysokość warstwy druku (20 µm i 30 µm), oraz przeprowadzony w ramach badań eksperyment, umożliwiły szczegółową analizę i wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) Próbki 3D wydrukowane metodą DLMS były zwarte, jednorodne bez widocznych wad i artefaktów. Przejścia (ścieżki) przetopienia warstwy proszków w wyniku działania wiązki lasera kształtem przypominały „łuskę ryby” o mikrostrukturze dendrytycznej przechodzącej w komórkowo-dendrytyczną z frontami krystalizacji w różnych kierunkach.

- 2) W przypadku próbki z wysokością warstwy 20 μm ujawniono mikrostrukturę podziarnową przypominającą łuski ryby, czego nie zaobserwowano w próbce z wysokością warstwy druku 30 μm .
- 3) Porównując mikrostrukturę próbki z wysokością druku warstwy wynoszącej 30 μm do próbki z wysokością warstwy 20 μm , zaobserwowano zmianę jakościową w morfologii materiału, który wykazał tendencję do powstania w wyniku przetopienia laserowego wydłużonych kształtem jezierek.
- 4) Obserwacje SEM wraz z analizą EDS potwierdził skład chemiczny badanego stopu Co-Cr-W-Mo. Wyżarzanie w temperaturze 1150°C przez godzinę spowodowało wydzielanie się faz węglkowych zarówno na granicy, jak i wewnątrz ziaren o zwiększonej zawartości wolframu, molibdenu i chromu. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że było to spowodowane segregacją węglkotwórczych pierwiastków wolframu (W), molibdenu (Mo), a także chromu (Cr) do obszarów granicznych i wnętrza ziarna. Powstałe fazy węglkowe były typu MC, M_2C , M_{23}C_6 oraz M_7C_3 , które stanowiły umocnienie stopu.
- 5) Porównując próbki z wysokością druku warstwy 20 μm i 30 μm poddanych wyżarzaniu, zaobserwowano, że wydzielenia wewnątrz ziaren w próbce wysokością druku warstwy odpowiednio 30 μm i charakteryzowały się zróżnicowanym kształtem, dyspersją i wielkością. Miały one kształt drobnych wydłużonych wydzieleni faz węglkowych przypominających igły, zaś na granicach morfologiczne fazy węglkowe miały kształt globularnych wydzieleni.
- 6) Stwierdzono, że próbki drukowane z wysokością warstwy 20 μm zarówno przed obróbką cieplną, jak i po niej charakteryzowały się wyższą twardością w porównaniu z próbkami z druku z warstwą 30 μm .

Literatura

- Ador Dental Solutions, Adorbond CC Plus powder, <https://www.ador-dental.de/en/product/adorbond-cc-plus-pulver-10-30-koernung/> [dostęp: 12.07.2024].
- Augustyn-Pieniążek J., Łukaszczyk A., Loch J., 2015, *Badania materiałowe i korozyjne konwencjonalnych stopów Co-Cr-Mo-W przeznaczonych na odlewy konstrukcji szkieletowych w protetyce dentystycznej*, Inżynieria Biomateriałów, R. 18, nr 130, s. 2–9.
- Barucca G., Santecchia E., Majni G., Girardin E., Bassoli E., Denti L., Gatto A., Iuliano L., Moskalewicz T., Mengucci P., 2015, *Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering*, Materials Science and Engineering: C, March, vol. 48, s. 263–269, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.009>.
- Budzik G., Woźniak J., Przeszlowski Ł., *Druk 3D jako element przemysłu przyszłości. Analiza rynku i tendencje rozwoju*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2022.

- Drukarki3D, *Technologia DMLS. Selekttywne przetapianie laserowe proszków metalowych*, <https://drukarki3d.pl/technologie/technologia-dmls/> [dostęp: 12.07.2024].
- Hedberg Y.S., Qian B., Shen Z., Virtanen S., Wallinder I.O., 2014, *In vitro biocompatibility of CoCrMo dental alloys fabricated by selective laser melting*, *Dental Materials*, vol. 30, iss. 5, s. 525–534, <http://doi.org/10.1016/j.dental.2014.02.008>.
- Lu Y., Wu S., Gan Y., Li J., Zhao C., Zhuo D., Lin J., 2015, *Investigation on the microstructure, mechanical property and corrosion behavior of the selective laser melted CoCrW alloy for dental application*, *Materials Science and Engineering: C*, April, vol. 49, s. 517–525, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.023>.
- Mengucci P., Barucca G., Gatto A., Bassoli E., Denti L., Fiori F., Girardin E., Bastianoni P., Rutkowski B., Czyrska-Filemonowicz A., 2016, *Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo-W biomedical alloy produced by laser sintering*, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, July, vol. 60, 2016, s. 106–117, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.045>.
- SKRIM, *Popularne metody wykańczania części po druku 3D*, <https://skrim.pl/popularne-metody-wykanczania-czesci-po-druku-3d/> [dostęp: 12.07.2024].
- Zhou Y., Li N., Yan J., Zeng Q., 2018, *Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods*, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, October, vol. 120, iss. 4, s. 617–623, <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.11.015>.
- Zou S., Zhao Z., Xu W., Ni X., Zhang L., Wu W., Kong D., He X., Wang L., Dong C., 2022, *Effects of scanning speeds on the 43 wear behavior of CoCrW alloy fabricated by selective laser melting*, *Optics & Laser Technology*, vol. 147, nr art 107652, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107652>.