

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**  
**FAKULTA STROJNÍ**  
**ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**3D tisk beta titanových slitin**  
**3D Printing of Beta Titanium Alloys**

AUTOR: Denisa Svobodová

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomie ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.

**PRAHA 2020**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Svobodová** Jméno: **Denisa** Osobní číslo: **473448**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**  
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**3D tisk beta-titanových slitin**

Název bakalářské práce anglicky:

**3D printing of beta-titan alloys**

Pokyny pro vypracování:

Vypracovat rešerši v současnosti 3D tištěných titanových slitin určených pro medicínské účely. Zmapovat vlastnosti materiálu se zaměřením na beta titanové slitiny. V praktické části porovnat (pomocí elektronového mikroskopu) dodaný vstupní materiál pro 3D tisk. Zároveň provést vyhodnocení případné změny struktury dodaných 3D tištěných vzorků.

Postup:

Literární rešerše na téma 3D tisk titanových slitin, návrh experimentu, experiment, vyhodnocení, porovnání výsledků, závěry.

Seznam doporučené literatury:

YAN, Chunze, Liang HAO, Ahmed HUSSEIN a Philippe YOUNG. Ti-6Al-4V triply periodic minimal surface structures for bone implants fabricated via selective laser melting. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. vol. 51. 2015, 51, 61-73

ŘEHOUNEK, Luboš a Aleš JÍRA. NUMERICAL AND MECHANICAL ANALYSES OF A 3D-PRINTED TITANIUM TRABECULAR DENTAL IMPLANT. Acta Polytechnica. vol. 57. 2017, 57(3)

Direct Metal Deposition (DMD) Fabrication Process for Metal 3D Prints. Sculpteo. c2009-2020 [cit. 2020-01-28]

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

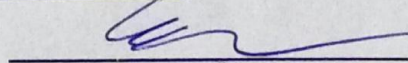
Datum zadání bakalářské práce: **30.04.2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2020**

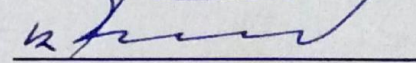
Platnost zadání bakalářské práce:



Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce



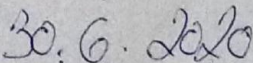
prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



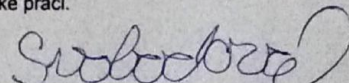
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.



Datum převzetí zadání



Podpis studentky

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne: .....

.....

Podpis

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé práce panu Ing. Zdeňkovi Toldemu, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Aleně Hájkové za korekturu práce a doporučení týkající se psaní odborného textu.

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá 3D tiskem beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn pro biomedicínu. Cílem práce je porovnat prášky slitiny titanu Ti6Al4V a beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn stejně jako zjistit, zda jejich chemické složení odpovídá předepsané slitině, a zanalyzovat strukturu a povrchové vlastnosti slitiny Ti25Nb4Ta8Sn po 3D tisku. V této souvislosti je rešerše věnována titanu a jeho slitinám a 3D tisku pro biomedicínu.

## **Klíčová slova**

Titan, beta titanová slitina, 3D tisk, biomedicína, prášky kovů, SLM, DMLS, EBM, DMD, struktury v 3D tisku

## **Abstract**

This thesis deals with 3D printing of beta titanium alloys Ti25Nb4Ta8Sn for biomedicine. The goals of the thesis are to compare powders of titanium alloy Ti6Al4V and beta titanium alloy Ti25Nb4Ta8Sn and their chemical composition, whether it responds to the prescribed alloy, and to analyze the structure and surface properties of Ti25Nb4Ta8Sn alloy after 3D printing. In this relation, research is devoted to titanium and its alloys and 3D printing for biomedicine.

## **Keywords**

Titanium, beta titanium alloy, 3D printing, biomedicine, metal powders, SLM, DMLS, EBM, DMD, structures in 3D printing

# Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů .....	8
Seznam zkratk.....	8
Seznam symbolů.....	9
Úvod .....	10
1. Titan a jeho slitiny .....	11
1.1 Titan – základní vlastnosti.....	11
1.2 Krystalová struktura .....	12
1.3 Vliv intersticiálních prvků na vlastnosti Ti slitin.....	13
1.4 Titanové slitiny .....	14
1.4.1 Komerčně čistý titan (CP Ti).....	16
1.4.2 Slitiny $\alpha$ a near- $\alpha$ .....	17
1.4.3 $\alpha+\beta$ slitiny .....	17
1.4.4 Metastabilní a stabilní $\beta$ slitiny.....	17
2. Technologie 3D tisku .....	19
2.1 Vývoj 3D tisku .....	19
2.2 Výrobci 3D biotiskáren .....	21
2.3 Metody používané pro 3D tisk kovu.....	24
2.3.1 Metoda SLM.....	25
2.3.2 Metoda DMLS.....	26
2.3.3 Metoda EBM.....	27
2.3.4 Metoda DMD.....	28
2.4 Struktury v 3D tisku.....	29
2.5 Výroba prášku.....	31
2.5.1 Fyzikálně-mechanická výroba.....	32
2.5.1.1 Rozstřikování vodou.....	32
2.5.1.2 Rozstřikování plynem.....	33
2.5.1.3 Plazmová atomizace.....	33

2.5.1.4	Rozstřikování pomocí odstředivé síly .....	34
2.6	Vlastnosti prášků.....	35
2.7	Výroba prášku Ti .....	36
2.8	3D tisk titanu pro biomedicínu .....	37
3.	Experimentální část .....	43
3.1	Příprava vzorků .....	43
3.2	Analýza prášku .....	43
3.2.1	Diskuze k chemickému složení prášků .....	47
3.3	Analýza 3D tištěného vzorku .....	47
3.3.1	Světelná mikroskopie .....	48
3.3.2	Elektronový mikroskop .....	49
3.3.3	Mikrotvrdost .....	50
3.3.4	Diskuze k 3D tištěnému vzorku.....	51
3.4	Závěr .....	53
	Citovaná literatura .....	54

# Seznam použitých zkratek a symbolů

## Seznam zkratek

BCC	Kubická prostorově středěná mřížka
HCP	Hexagonální těsně uspořádaná mřížka
MS	Martensit Start
CP Ti	Commercially Pure Titanium
STL	Standard Tessellation Language
DMD	Direct Metal Deposition
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
SLM	Selective Laser Melting
EBM	Electron Beam Melting
SLS	Selective Laser Sintering
HDH	Hydride/Dehydride Process
REP	Rotation Electrode Process
PREP	Plazma Rotation Electrode Process
TPMS	Triply Periodic Minimal Surfaces
MRI	Magnetic Resonance Imaging
CT	Computer Tomography
DICOM	Digital Imaging and Communications in Medicine
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



## Seznam symbolů

Symbol	Jednotka	Název
E	N.mm <sup>-2</sup>	modul pružnosti v tahu
$\alpha$	-	alotropická fáze do 882 °C
$\beta$	-	alotropická fáze nad 882 °C
$\alpha'$	-	martenizitická fáze
$\alpha''$	-	martenzitická fáze
$\omega$	-	nestabilní fáze

# Úvod

Primárním cílem této bakalářské práce je porovnání prášků běžně používané titanové slitiny Ti6Al4V a beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn a jejich chemického složení. U beta titanové slitiny si také klademe za cíl zanalyzovat její strukturu a povrchové vlastnosti po 3D tisku. Abychom podali ucelený obraz problematiky a upřesnili, proč se zaměřujeme na 3D tisk beta titanových slitin, je teoretická část věnována rešerši týkající se titanu, jeho slitin a 3D tisku. V první části rešerše se zaměříme na titan, jeho krystalovou strukturu a vliv intersticiálních prvků na slitiny titanu. Dále se budeme věnovat slitinám samotným – využití klasických slitin pro biomedicínu, zejména slitiny Ti6Al4V, už totiž není dostačující z důvodu jejich toxicity, negativního vlivu na organismus a vyššímu modulu pružnosti, a proto je nutné hledat jiné možnosti využití slitin titanu, a to zejména beta slitin, které vykazují mnohem lepší vlastnosti než již výše zmíněná slitina Ti6Al4V.

V druhé části rešerše se budeme zabírat vývojem 3D tisku a základními metodami 3D tisku kovu, které se využívají. Vzhledem k zaměření práce považujeme za vhodné seznámit čtenáře také s hlavními výrobci 3D biotiskáren. Podstatná část rešerše se zabývá výrobou prášku pro 3D tisk a jeho vlastnostmi. V konečné části rešerše se pak zabýváme problematikou 3D tisku titanu pro biomedicínu.

Rozvržení teoretické části práce vychází z oblastí zmíněných v prvním a druhém odstavci. V experimentální části bakalářské práce budeme porovnávat chemické složení prášku slitiny Ti6Al4V a prášku beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn, který bude po 3D tisku také analyzován se zaměřením na jeho strukturu a povrchové vlastnosti.

# 1. Titan a jeho slitiny

## 1.1 Titan – základní vlastnosti

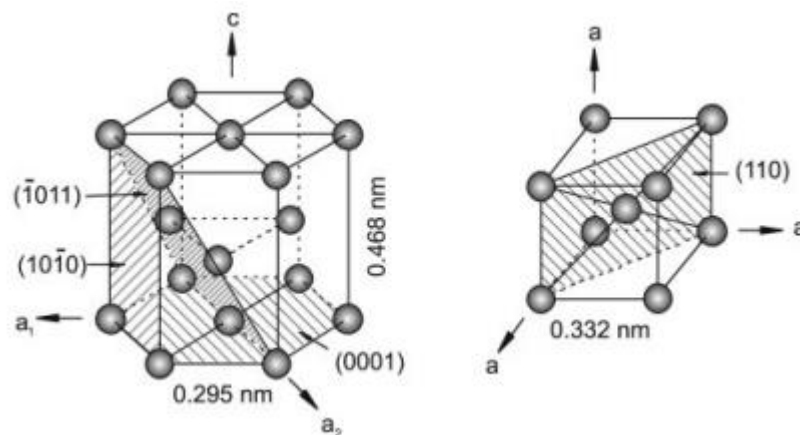
První zmínka o titanu pochází z roku 1791, kdy anglický vědec V. Gregor zkoumal minerál ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) a objevil dosud neznámý oxid. Nezávisle na něm získal v roce 1795 německý chemik M. H. Klaproth stejný oxid z rudy, která se nazývá rutil. Bylo evidentní, že se vědci setkali s dosud neznámým kovem. Kov byl nakonec pojmenován podle řecké mytologie, boha Titána. [1]

Do 20. století se nepodařilo dostatečně čistý titan izolovat z důvodu jeho tendence reagovat s kyslíkem a dusíkem. To se povedlo až americkému vědci M. A. Hunterovi v roce 1910, který zahříval chlorid titaničitý se sodíkem. Nejznámějším způsobem výroby titanu, který se používá dodnes, je tzv. Krollův proces, který vynalezl lucemburský metalurg W. J. Kroll. Jedná se o redukci tetrachloridu titaničitého ( $\text{TiCl}_4$ ) s hořčíkem v inertním plynu. I přes velmi energeticky náročnou výrobu dostaly titan a jeho slitiny šanci prosadit se jako konstrukční materiály. Díky své nízké hmotnosti, odolnosti proti korozi atd. se využívají v leteckém a kosmickém průmyslu a velké využití má titan v oblasti biomedicíny, kde se z něj vyrábí části kloubních náhrad či zubní implantáty. [1] [2]

Čistý titan je šedý až stříbřitý kov. Jedná se o 4. nejčastější kov v zemské kůře hned po železu, hliníku a hořčíku. Titan zařazujeme do skupiny tzv. lehkých kovů, a to z důvodu jeho nízké hustoty, která činí  $4\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Jeho pevnost 210 až 1 380 MPa je téměř srovnatelná s legovanými oceli. Oproti ocelím má ale nižší modul pružnosti v tahu ( $E=115\text{ GPa}$ ), a proto je hojně využíván pro kloubní náhrady. Díky vysoké odolnosti proti korozi jej lze také aplikovat v chemickém průmyslu, v prostředí, kde se vyskytuje mořská voda. Titan má specifickou pevnost při 250–500 °C – u těchto teplot jej využíváme v případech, kdy to není možné u hliníku či hořčíku. [2] [3] [4] [5]

## 1.2 Krystalová struktura

Čistý titan a jeho slitiny se řadí mezi alotropické materiály a najdeme ho ve dvou krystalických strukturách. Do teploty 882 °C titan krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané krystalové mřížce (HCP). Pro toto krystalové uspořádání je typická fáze  $\alpha$  a nad teplotou alotropické přeměny se mění uspořádání na kubickou prostorově středěnou krystalovou mřížku (BCC). Pro BCC se tato modifikace nazývá  $\beta$ . K alotropickým přeměnám dochází z důvodu termodynamické výhodnosti. Můžeme se také setkat s dalšími fázemi titanu, a to near- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  a metastabilní  $\beta$ . [6] [7]

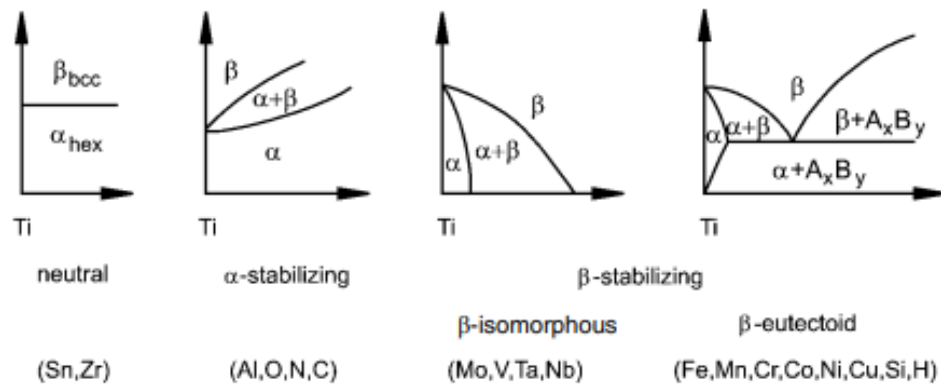


Obr. 1: Krystalová struktura HCP  $\alpha$  fáze a BCC  $\beta$  fáze. [6]

Jednotlivé fáze se od sebe odlišují jak jiným mřížkovým uspořádáním, tak i fyzikálními vlastnostmi. BCC mřížka s  $\beta$  fází má nižší modul pružnosti i tvrdost než  $\alpha$  fáze. Rozdíl je také v plastické deformaci, protože HCP mřížka se deformuje hůře než BCC. To způsobuje nižší počet skluzových systémů v krystalové mřížce. Vliv na to, o jakou fázi se bude jednat, má hlavně obsah legujících a intersticiálních prvků. [4] [6]

Legující prvky můžeme rozdělit do 4 základních skupin podle toho, jak ovlivňují teplotu  $\beta$  přechodu, tj. na prvky neutrální (Sn, Zn),  $\alpha$  stabilizátory (C, O, N, Al), izomorfní  $\beta$  stabilizátory (Nb, Ta, Mo, V) a eutektické  $\beta$  stabilizátory (Fe, Mn, Cr). Vliv neutrálních prvků na teplotu  $\beta$  přechodu je při malé koncentraci zcela mizivý. Prvky, které stabilizují fázi  $\alpha$ , zvyšují teplotu  $\beta$  přechodu, a tím rozšiřují oblast fáze  $\alpha$ , jak je patrné z Obr. 2. Naopak tomu

je u  $\beta$  stabilizátorů. Ty nám teplotu transformace snižují, a rozšiřuje se tak oblast fáze  $\beta$ . Z prvků, které stabilizují  $\alpha$  fázi, je nejdůležitější hliník. Ostatní zhoršují mechanické vlastnosti, tudíž se je snažíme držet na minimálním procentu obsahu. [2] [7]



**Obr. 2:** Vliv legujících prvků na fázové složení Ti slitin. Příklad: Neutral – neutrální,  $\alpha$ -stabilizing –  $\alpha$ -stabilizující,  $\beta$ -stabilizing –  $\beta$ -stabilizující,  $\beta$ -isomorphous –  $\beta$ -izomorfní,  $\beta$ -eutectoid –  $\beta$ -eutektoidní. [2]

Eutektické  $\beta$  stabilizátory vytvářejí intermetalické sloučeniny, zatímco izomorfní jsou zcela rozpustné. [6]

### 1.3 Vliv intersticiálních prvků na vlastnosti Ti slitin

Přidáním intersticiálních prvků potlačujeme  $\omega$  a  $\alpha''$  fáze. Dalším důvodem, proč se intersticiální prvky využívají, je jejich snadná dostupnost, a tím pádem i ekonomická výhodnost. Je důležité najít ideální chemické složení titanové slitiny, aby její vlastnosti byly optimální. Tantal je drahý prvek, který může být nahrazen zirkonem – ten zvyšuje pevnost slitiny substitučním zpevněním a dále zjemňuje zrna, což vede k lepším mechanickým vlastnostem. Cín je ekonomicky výhodnější prvek než např. Nb, Zr, a proto je jím vhodné nahradit dražší prvky v titanové slitině; zároveň zvyšuje jejich pevnost. Přidáním cca 2 % cínu do slitiny snížíme modul pružnosti, protože dokáže potlačit tvorbu  $\omega$  fáze. Díky tomu se zjednoduší martenzitická přeměna a je možné vyvíjet slitiny s tvarovou pamětí; je také vhodný na legování implantátů. Cín snižuje bod tání, což zjednodušuje výrobu slitin ve formě prášku – při slinování se tvoří díky nízkému bodu tání kapalná fáze a dosáhne se lepší porozity prášku. Nízký obsah cínu způsobuje lepší

biokompatibilitu slitiny; u vyššího obsahu už se biokompatibilita zhoršuje. [4] [6] [8] [9]

Díky kyslíku, který má velmi silný efekt vytvrzení matrice  $\beta$ , můžeme dosáhnout zvýšení meze kluzu a pevnosti bez výrazného zvýšení modulu pružnosti. Po rozpouštěcím žháním zůstane vysoká tažnost. Pevnost je možno zvýšit stárnutím slitiny, ale tím se zvýší modul pružnosti a tažnost je oproti slitinám obsahujícím kyslík výrazně nižší. S rostoucím obsahem kyslíku se mění mikrostruktura slitiny. Čím vyšší je obsah kyslíku, tím více se potlačí  $\omega$  fáze ve prospěch  $\alpha$  fáze. Kyslík patří mezi silné  $\alpha$  stabilizátory, je až desetkrát účinnější než hliník. Rozpouštěcím žháním a přidáním menšího množství do  $\beta$  slitiny může způsobit větší stabilitu fáze  $\beta$  a snížení modulu pružnosti. Takto snížený modul pružnosti je výrazně vyšší než po intersticiálním zpevnění, což způsobuje vyloučení jemného  $\alpha$  precipitátu v matici. Stabilitu  $\beta$  matrice získáme tím, že v jejím okolí zvýšíme obsah  $\beta$  stabilizátorů. [4] [6] [8] [9]

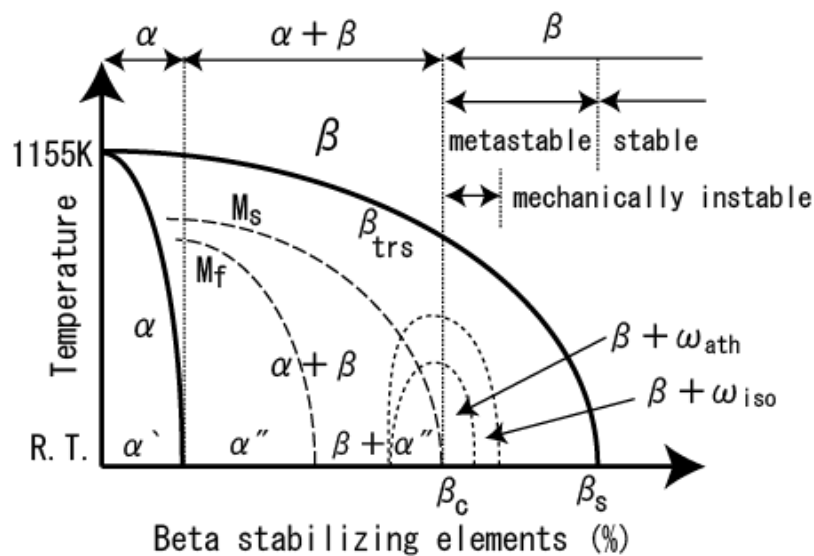
## 1.4 Titanové slitiny

Slitiny titanu můžeme rozdělit do 4 základních skupin, jak vidíme na Obr. 3. Fázový diagram znázorňuje, jak slitiny ovlivňuje obsah  $\beta$  stabilizátorů a jakou fázi ve slitinách dostaneme při různých teplotách. Slitiny, které obsahují  $\alpha$  stabilizátory, jako jsou kyslík, hliník nebo neutrální prvky jako cín, řadíme do skupiny  $\alpha$  slitin. Lze také definovat near- $\alpha$  slitiny, které obsahují stopové množství  $\beta$  stabilizátorů. Při nízkém obsahu  $\beta$  stabilizátorů se ve slitinách může vyskytovat metastabilní martenzitická  $\alpha'$  fáze, která se vytváří při vysokoteplotním rozpadu  $\beta$  fáze. Fáze má jehlicovitý tvar.

Početnou skupinu, která obsahuje  $\alpha$  i větší množství  $\beta$  stabilizátorů, nazýváme  $\alpha+\beta$  slitiny. Výše zmíněné prvky nesnižují jen teplotu  $\beta$  transformace, ale také teplotu martenzitické transformace (na obrázku vyznačeno přerušovanou čarou Ms-Martensit Start). Ve slitinách se vyskytuje metastabilní ortorombická  $\alpha''$  fáze a při zvyšující se rychlosti ochlazování se podíl této fáze ve slitině zvětšuje. Fáze rovněž ovlivňuje vlastnosti slitiny, a to

snížením korozivzdornosti, tvrdosti a modulu pružnosti slitiny. Fáze  $\alpha''$  má jehlicovitý tvar.

Se zvyšujícím se množstvím  $\beta$  stabilizátorů se  $M_s$  teplota snižuje pod pokojovou teplotu. Rychlým ochlazením zabráníme, aby se stabilizovala  $\alpha$  fáze – tuto skupinu nazýváme metastabilní  $\beta$  slitiny. Tyto slitiny, jak vidíme v digramu, tvoří nestabilní fázi  $\beta$  a fázi  $\omega$ . Pokud dojde k bezdifuznímu ochlazení  $\beta$  fáze, kterému nejde zabránit zvýšením ochlazovací rychlosti, hovoříme o atermální  $\omega$  fázi. Izotermická  $\omega$  fáze se precipituje především při ochlazení na teplotu vyšší než  $M_s$  a při výdrži na této teplotě. S tímto případem se můžeme setkat při stárnutí titanových slitin. Fáze  $\omega$  má přibližně dvojnásobný modul pružnosti než  $\beta$  fáze. I přes zvyšující se mez kluzu, tvrdost a pevnost slitiny způsobuje její větší křehkost a snižuje tažnost. Slitiny, které obsahují více než 30 %  $\beta$  stabilizátorů, označujeme jako stabilní  $\beta$  slitiny. Teplota  $\beta$  transformace je nižší než pokojová teplota a nad pokojovou teplotou neprobíhají žádné fázové přeměny. [2] [4] [6] [7]



**Obr. 3:** Fázový diagram titanových slitin. Překlad: Temperature – teplota, Beta stabilizing elements – beta stabilizující prvky, Metastable – metastabilní, Stable – stabilní, mechanically instable – mechanicky nestabilní. [10]

## 1.4.1 Komerčně čistý titan (CP Ti)

Komerčně čistý titan rozdělujeme podle americké normy ASTM do 5 hlavních kategorií. Prvky, které jsou přidány ve výrobě (Tab. 1), ovlivňují mechanické vlastnosti. Grade 1 má kvůli vyššímu obsahu železa a kyslíku větší rázovou houževnatost, a tedy nejnižší pevnost ze všech skupin. [8]

**Tab. 1:** Chemické složení CP Ti. [11]

ASTM Grade	Fe max. [%]	O max. [%]	N max. [%]	C max. [%]	H max. [%]	Pd [%]
Grade 1 Ti 99,5	0,2	0,18	0,03	0,08	0,015	
Grade 2 Ti 99,3	0,3	0,25	0,03	0,08	0,015	
Grade 3 Ti 99,2	0,3	0,35	0,05	0,08	0,015	
Grade 4 Ti 99,0	0,5	0,4	0,05	0,08	0,015	
Grade 7 Ti 99,4	0,3	0,25	0,03	0,08	0,015	0,12-0,25

Díky svým vyváženým mechanickým vlastnostem, jako je pevnost a houževnatost, se stal nejpoužívanějším průmyslovým materiálem Grade 2. Z Tab. 2, jež zobrazuje porovnání mechanických vlastností, je zřejmé, že Grade 4 má nejvyšší pevnost a nejnižší tažnost. Grade 3 a 4 v dnešní době patří mezi nejpoužívanější biomateriály především v oblasti stomatologie, kde se využívají pro zubní implantáty, a to i přesto, že Grade 3 má špatnou odolnost proti korozi. Pro jejich nízkou únavovou pevnost je není vhodné používat na výrobu kloubních náhrad. Grade 7 je méně obvyklý a je odvozený od skupiny Grade 2. Jeho mechanické vlastnosti jsou prakticky totožné jako u CP Ti Grade 2. Jediné, co se u něho liší, je zvýšená korozivzdornost, kterou získal přidáním palladia. [8] [11] [12]



## 1.4.2 Slitiny $\alpha$ a near- $\alpha$

Slitiny typu  $\alpha$  se vyznačují svou vysokou odolností vůči tečení. Oproti  $\beta$  slitinám jsou tedy vhodnější pro vysokoteplotní aplikace. Jsou dobře svařitelné, ale na rozdíl od  $\beta$  slitin nemohou být tepelně zpracovány, protože se jedná o stabilní fázi. Nejvýznamnějším zástupcem této skupiny je slitina Ti5Al2,5Sn. [9]

Jako kompromis mezi vlastnostmi  $\alpha$  a  $\alpha+\beta$  slitin vznikly právě near- $\alpha$  slitiny. Mají vysokou odolnost vůči tečení a díky přidání 1–2 %  $\beta$  stabilizátorů jsou i velice pevné. Limit provozních teplot se v dnešní době pohybuje kolem 500–550 °C. [6] [9]

## 1.4.3 $\alpha+\beta$ slitiny

Do těchto slitin přidáváme 4–6 %  $\beta$  stabilizátorů, jako je molybden, vanad, tantal či niob, které mají neomezenou rozpustnost ve fázi  $\beta$ . Celkově obsahují kolem 10–50 %  $\beta$  fáze při pokojové teplotě. Nejvýznamnější slitinou z této skupiny je slitina Ti6Al4V, která pokrývá přes 50 % produkce titanových slitin, a slitina, která má snížený obsah intersticiálních prvků Ti6Al4V ELI (z angl. Extra-Low Interstitial). Pro její dobré mechanické vlastnosti, vysokou lomovou houževnatost, vysokou mez únavy, nízký modul pružnosti, vysokou odolnost proti korozi a biokompatibilitu se hojně využívá v biomedicíně na výrobu kloubních endoprotéz a dentálních implantátů. Pro nízkou pevnost ve smyku nemůže být používána jako biomateriál pro kostní šrouby a hřebíky. Přehled mechanických vlastností používaných slitin v biomedicíně a kosti zobrazuje Tab. 2. [2] [8] [12] [9]

## 1.4.4 Metastabilní a stabilní $\beta$ slitiny

Metastabilní a stabilní  $\beta$  slitiny patří v poslední době mezi nejuniverzálnější a nejvýznamnější skupiny titanových slitin. Využití je různé – od automobilového a leteckého průmyslu po obrovské využití v biomedicíně. Po přidání 10–15 %  $\beta$  stabilizátorů se struktura slitiny při pokojové teplotě

nachází v metastabilním stavu. Tyto slitiny jsou charakterizovány vysokou kalitelností, tažností a houževnatostí. Mají vysokou pevnost, která může dosahovat až 1 400 MPa. Typický je pro ně velmi nízký modul pružnosti v tahu, který má hodnoty od 55–80 GPa, a dobrá odolnost proti korozi. Slitina Ti9Nb13Ta4,6Zr má modul pružnosti 80 GPa. Jedná se o velmi biokompatibilní materiál s nízkou toxicitou pro lidský organismus. [2] [4] [9] [13]

**Tab. 2:** Mechanické vlastnosti slitin a kortikální kosti. [14]

Slitina	Mez pevnosti v tahu Rm [MPa]	Mez kluzu Re [MPa]	Tažnost A <sub>50</sub> [%]	Modul pružnosti E [GPa]	Typ slitiny
Grade 1	240	170	24	102	α
Grade 2	345	275	20	102	α
Grade 3	450	380	18	102	α
Grade 4	550	483	15	104	α
Ti6Al4V-ELI	860	795	10	113	α+β
Ti6Al4V	930	860	10	113	α+β
Ti15Zr4Nb2Ta0,2Pd	717-919	693-806	18-28	94-99	α+β
Ti35,3Nb5,1Ta7,1Zr	597	547	19	55	β
Ti29Nb13Ta4,6Zr	911	864	13,2	80	β
Kost (kortikální)	70-151	30-71	-	15-31	

K vývoji metastabilních β slitin pro biomedicínu vedlo hned několik aspektů. Mezi nejvíce využívané slitiny titanu pro biomedicínské účely patří slitina Ti6Al4V. V odborných kruzích však panují obavy z toxicity vanadu a hliníku (byť má menší toxicitu než vanad) a z dlouhodobého neurotoxického účinku na lidský organismus, který je spojen s neurodegenerativními onemocněními, jako je Alzheimerova choroba. Jiný výzkum naznačil, že by slitina mohla způsobovat oxidační stres a osteolýzu. Dalším důvodem pro vývoj metastabilních β slitin byl nedostatečně nízký modul pružnosti v tahu. Mezi významné β titanové slitiny patří Ti35,3Nb5,1Ta7,1Zr nebo Ti29Nb13Ta4,6Zr. [13]

## 2. Technologie 3D tisku

### 2.1 Vývoj 3D tisku

Prvopočátky 3D tisku můžeme najít v inkoustové tiskárně, která byla vynalezena v roce 1976. První zmínky o 3D tisku sahají do Japonska roku 1981, kdy si H. Kodama chtěl nechat patentovat Rapid Prototyping (RP). Žádost o patent na patentový úřad však podal po uplynutí maximální možné lhůty, což znamená, že patentování technologie 3D tisku je datováno až rokem 1986 – tehdy byl vydán první patent, a to americkému vynálezci Ch. Hullovi, který si nechal patentovat technologii stereolitografie (SLA). První komerční Rapid Prototyping SLA-1 systém začal být prodáván v roce 1988. SLA nebyla jedinou v této době vyvíjenou metodou. V roce 1989 získal C. Deckard z Univerzity v Texasu patent na metodu Selective Laser Sintering (SLS). Ve stejném roce si S. Crump, spoluzakladatel firmy Stratasys Inc., podal patent na technologii Fused Deposition Modelling (FDM). V Německu v té době vznikla firma EOS GmbH, která se zabývala vývojem Laser Sinteringu. Jejím hlavním systémem bylo Direct Metal Laser Sintering (DMLS). [15] [16]

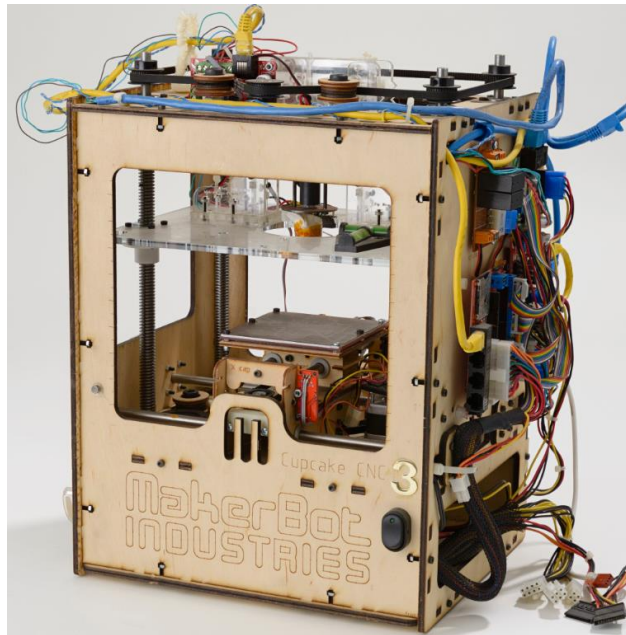
V rozmezí let 1990–2000 byly vyvíjeny další technologie. Jednou z nich je Rapid Tooling (RT), která spočívá ve vytvoření 3D modelu formy na odlévání v CAD systému. Firma Objet Geometries v Izraeli zase vyvinula tiskovou technologii PolyJet. Koncem 90. let vznikla firma Arcam, která se specializuje na 3D tisk kovu a jako jediná disponuje technologií Electron Beam Melting (EBM). Velký úspěch zaznamenala také oblast biomedicíny, kdy se v roce 1999 povedlo vytisknout lidský močový měchýř. [16]



**Obr. 4:** PolyJet tiskárna. [17]

Velký rozvoj technologií, zahrnující výrobu koncového výrobku i tzv. prototypu, si vyžádal zavedení terminologie, která se používá dodnes. Výroba prototypů se nazývá Rapid Prototyping a pro výrobu koncových výrobků používáme pojem Additive Manufacturing (AM), neboli aditivní technologie. Princip aditivní technologie spočívá v postupném kladení vrstev materiálu. [18]

Velký zlom pro 3D tisk nastal v roce 2005, kdy anglický inženýr a matematik A. Bowyer založil projekt tzv. RepRap (z angl. Replicating Rapid Prototyper). Projekt byl myšlený jako open source, což znamená, že se do tvorby projektu mohl zapojit téměř kdokoliv. Tiskárna měla umět vytisknout co nejvíce vlastních součástí. O 3 roky později byla vydána první tiskárna na konceptu RepRap, tiskárna Darwin. RepRap tiskárny patří dodnes k nejrozšířenějším tiskárnám na světě. Úspěch v tomto roce zaznamenala i firma Stratasys, které se podařilo vyvinout speciální tiskárnu na biokompatibilní materiály. V roce 2009 byla cenově dostupnou tiskárnou BfB RapMan, vůbec nejdostupnější 3D tiskárnou se pak stala tiskárna Cupcake CNC od Makerbot. [16] [18]



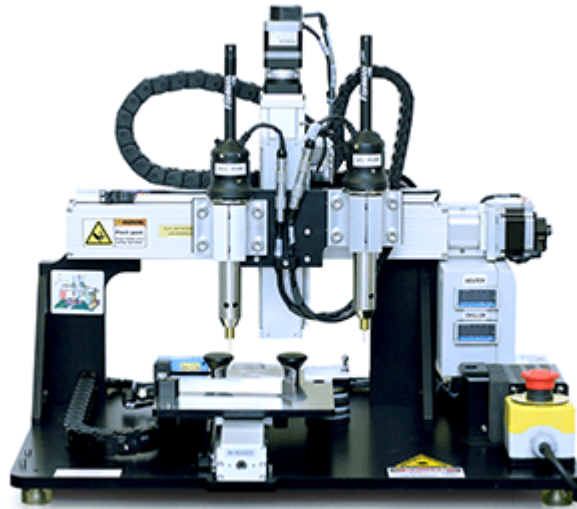
**Obr. 5:** Cupcake CNC od Makerbot. [19]

Dalším průlomem pro biomedicínu byl rok 2009, kdy se firmě Organovo podařilo vytisknout první cévu. Technologie 3D tisku se však vyvíjela i nadále. V roce 2012 se na trh dostala tiskárna B9Creator, která využívá metodu Digital Light Processing (DLP) – DLP vytváří při tisku velmi přesný a pevný model. Rozruch způsobila firma C. Wilsona, Defense Distributed, když zveřejnila STL model zbraně. Po 3 dnech byl model na žádost americké administrativy stáhnut, ale stihl se stáhnout víc jak 100 000krát. NASA také nezůstává pozadu a v roce 2014 vytiskla 3D technologií první předmět ve vesmíru. [16] [18]

## 2.2 Výrobci 3D biotiskáren

Na vývoj 3D biotiskáren se zaměřuje poměrně dost firem. Jednou z nich je firma Organovo, jež byla založena v roce 2007. Ve spolupráci s firmou Invetech vyvinula první komerční 3D biotiskárnu NoVoGen MMX, která je schopna vytvářet tkáň z jater, ledvin, střevní stěny apod. Kvůli zaručení opakovatelnosti firma Invetech vyvinula speciálně počítačově řízený laserový kalibrační systém. Tiskárna má dvě tiskové hlavy – jedna vytlačuje lidské buňky a další je na hydrogel. Firma Organovo prodává tiskárny

výrobciům léčiv, aby podpořila efektivnější testování nových produktů. [20]  
[21]



**Obr. 6:** NoVoGen MMX. [20]

Dalšího výrobce 3D biotiskáren lze najít v Německu. Zde sídlí firma EnvisionTEC, která během svého působení na trhu vyvinula přes 40 3D tiskáren a disponuje 6 různými druhy technologií 3D tisku – jednou z nich je i biotisk. 3D biotiskárna 3D Bioplotter existuje ve 3 modelech. Je schopna zpracovávat různé druhy materiálů, např. měkké hydrogely, které obsahují kov, polymery nebo keramiku. 3D Bioplotter se využívá především ve výzkumu a výrobě v oblasti regenerace kostí, chrupavek, tisku orgánů a buněk. Tiskárna může dosahovat přesnosti až 1  $\mu\text{m}$ . Její cena dosahuje podle modelu k 250 000 \$. Tiskárna využívá modulární komponenty, jako jsou sterilizované topné a chladicí kazety, hlavy apod. Je také schopna kombinovat různé materiály. [20] [22]



**Obr. 7:** 3D Bioplotter. [23]

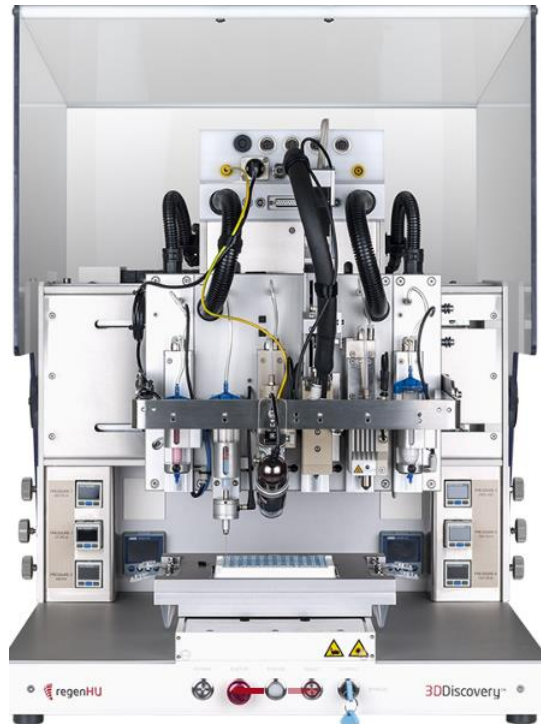
Největší výrobce 3D biotiskáren sídlí ve Švédsku – jedná se o firmu CELLINK, založenou v roce 2016. Od této doby se jí podařilo vyvinout několik strojů, které se využívají ve výzkumu a vývoji 3D tisku tkání. Vlastní 6 druhů biotiskáren, přičemž většina z nich využívá technologii vytlačování. Její nejznámější tiskárna je BIO X, která má 3 různé druhy tiskových hlav, díky čemuž je schopna kombinovat různé technologie 3D tisku a také různé materiály. Firma vyvinula první univerzální bioinkoust. [20] [22]



**Obr. 8:** BIO X6. [22]

Švýcarská firma RegenHu, která byla založena v roce 2007, vytvořila tiskárny 3DDiscover Evolution a BioFactory. Obě tyto tiskárny jsou ve svých tiskových

hlavách schopny manipulovat s více materiály. Jsou vhodné jak pro měkké a tvrdé tkáně, tak pro vývoj léků. 3DDiscovery má 6 tiskových hlav a může mít individuální řízení teploty nebo kamery na monitorování procesů. [20] [22] [24]

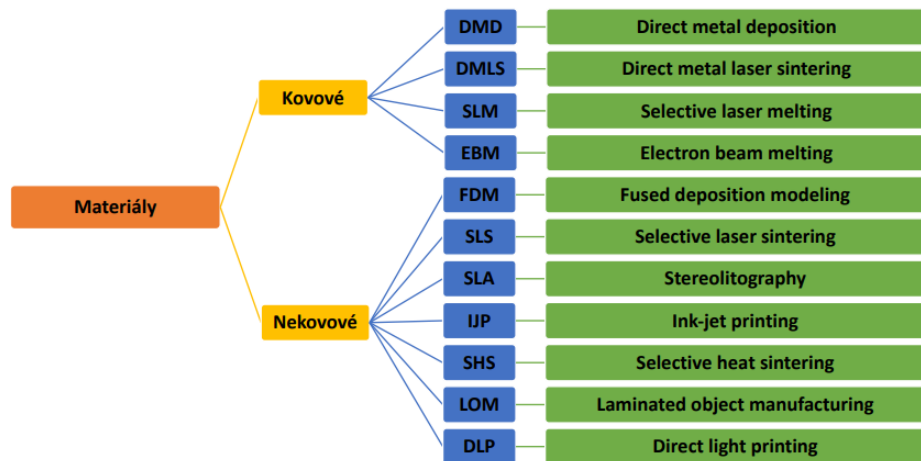


**Obr. 9:** 3DDiscover Evolution. [24]

## 2.3 Metody používané pro 3D tisk kovu

Obr. 10 zobrazuje rozdělení metod 3D tisku podle toho, zda je použit kovový, či nekovový materiál. Z velkého množství metod aplikovaných pro tisk se na kov využívají pouze 4 metody, a to metody DMD, DMLS, SLM a EBM.

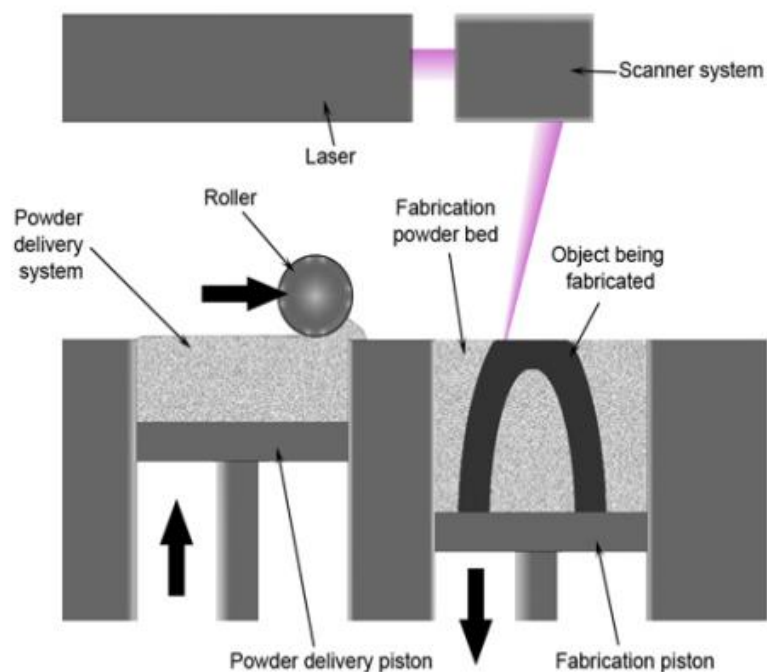




Obr. 10: Rozdělení metod 3D tisku. [25]

### 2.3.1 Metoda SLM

Metoda laserového tavení, pro kterou se používá označení SLM, využívá technologie tavení vrstvy kovového prášku a postupného kladení vrstev. Prášek se nejdříve nahřeje na teplotu blízkou teplotě tavení kovového prášku. Laser dále natavuje koncentrovanou energií místo s práškem. Vytvoří se pevná hmota výsledného výrobku. Po dokončení tohoto procesu se do lože přisype další vrstva prášku a laser ho znovu nataví. Výsledný výrobek je zcela obklopen práškem – u této metody tedy není třeba podpěr. Zbylý prášek je možno znovu využít pro další součásti. Metoda SLM je vhodná pro různé druhy kovů, jako je titan, hliník, měď apod. Pro tyto kovy je nutné použít ochrannou atmosféru – pro titan používáme atmosféru z argonu, pro ocel a hliník se využívá neutrální atmosféra z dusíku. Pro tisk součástek je vhodné využít jeden kov. Výhodou této metody oproti metodě SLS je tvorba silnějších a pevnějších výrobků a menší množství odpadů. Na druhou stranu je tato metoda velmi drahá a časově náročná. [18] [25]



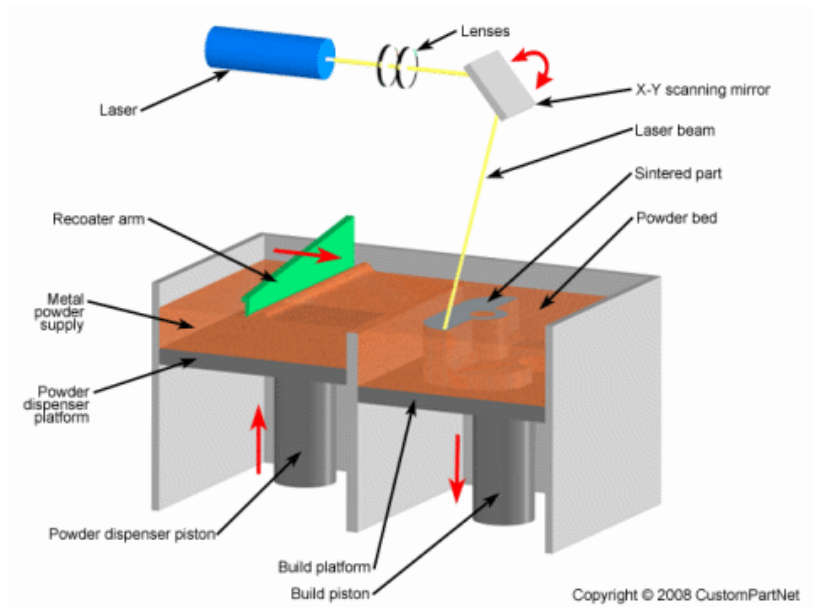
**Obr. 11:** Metoda SLM. Překlad: Powder delivery system – dodávání prášku, Fabrication powder bed – práškové lože, Object being fabricated – vyráběný objekt, Powder delivery piston – píst pro dodávání prášku, Fabrication piston – výrobní píst. [25]

### 2.3.2 Metoda DMLS

Metoda DMLS je velmi podobná metodě SLM. Rozdíl mezi nimi je v teplotě, která se využívá pro ohřívání kovu. DMLS neohřívá kovový prášek na teplotu tavení kovu, ale na teplotu nižší, což nám umožňuje tisknout i slitiny kovů. Princip metody je jinak stejný, jak je patrné z Obr. 12. Kovový prášek ohřejeme pomocí laserového paprsku na teplotu spékání, laser speče prášek do pevné látky a poté přidáme další vrstvu prášku. Před spékáním je nutno stroj připravit očištěním a odmagnetováním, což zajistí lepší spoj mezi vrstvami a eliminujeme riziko odrazu paprsku laseru, a tím zničení čočky. [25] [26]

U tisku reaktivních kovů, jakým je např. titan, je nutno umístit nářadí, pomocné šrouby apod. do přípravné komory s inertním plynem. Výhodou metody je tisk složitých geometrických součástí, které mají dobré

mechanické vlastnosti a jsou lehké. Opět zde narážíme na cenovou relaci – tiskárna i kovové prášky jsou velmi drahé. Jedno z mnoha využití zobrazuje Obr. 13, kde se touto metodou vytiskl kus chybějící lidské lebky. [25] [26]



**Obr. 12:** Metoda DMLS. Příklad: Sintered part – slinutá část, Lenses – čočky, Metal powder supply – dodávka kovového prášku. [27]

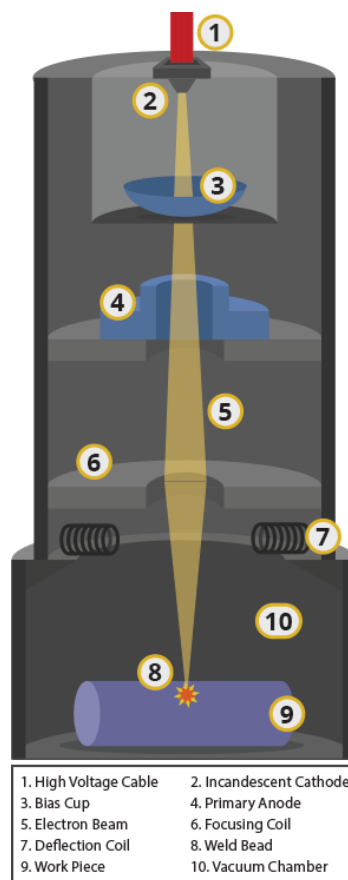


**Obr. 13:** Část lebky vytištěná metodou DMLS – slitina Ti6Al4V ELI. [28]

### 2.3.3 Metoda EBM

Princip metody, znázorněné na Obr. 14, spočívá v tavení kovového prášku pomocí paprsků elektronu ve vakuu, které slouží k zabránění oxidaci prášku při ohřívání. Elektronový paprsek je řízen elektromagnetickými cívkami, které

umožňují jeho rychlé a přesné řízení. Využívá se zde vysokých teplot, aby se zabránilo vnitřnímu pnutí. Teplota ohřívání závisí na druhu použitého kovového prášku. Metoda EBM se využívá čistě pro tisk kovu, nedá se použít na polymery. Největší výhodou této metody je její velká přesnost, která přesahuje přesnost lití. Výrobky mají skvělé mechanické vlastnosti a nepotřebují dále tepelně zpracovat. Metoda je také rychlejší než metody SLS a DMLS. Nevýhodou jsou opět vysoké náklady a nutné použití vakua. [25] [29]

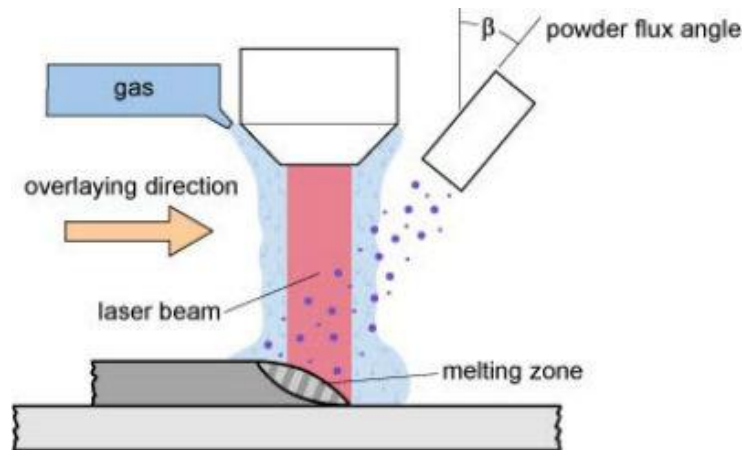


**Obr. 14:** Princip metody EBM. Překlad: High voltage cable – kabel vysokého napětí, Incandescent cathode – žhavicí katoda, Electron Beam – elektronový svazek, Focusing Coil – zaostřovací cívka, Deflection Coil – vychylovací cívka. [18]

### 2.3.4 Metoda DMD

Metoda DMD se od ostatních odlišuje tím, že nemá prášek po celé ploše, ale přivádí se pomocí speciální trysky (Obr. 15). Dále se prášek taví pomocí laseru; zbylý prášek se nedá znovu využít, protože během procesu tisku

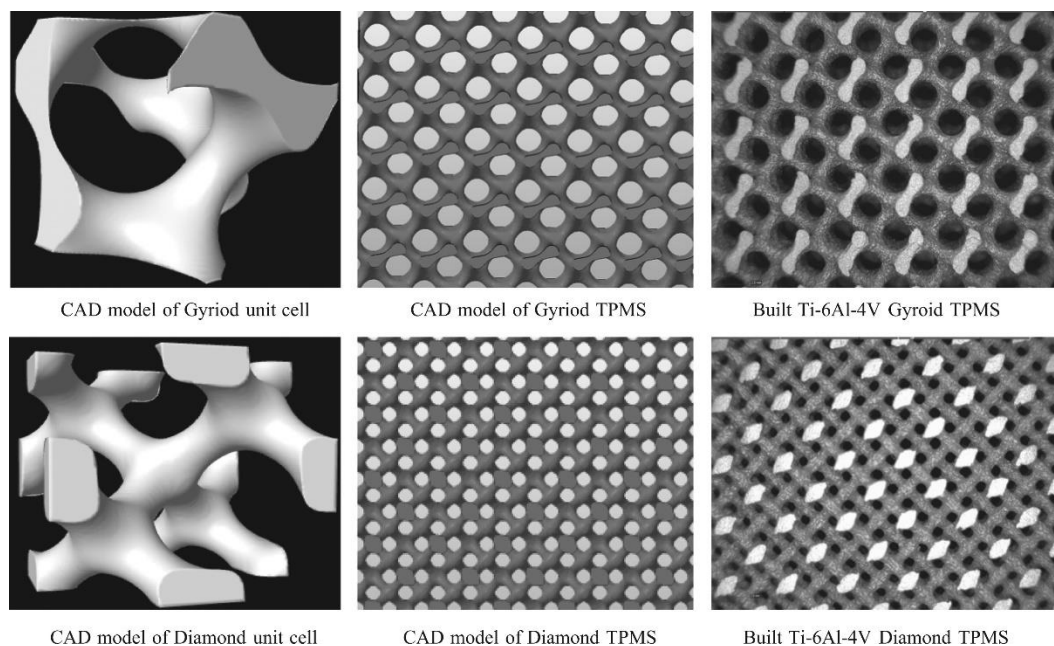
ztuhne. V metodě je také nutné použít podpory. Metoda slouží k opravě poškozených dílů a využívá se např. v letectví, kdy se takto opravují drahé díly. Jedná se o velmi přesnou metodu, která dokáže zpracovat i větší kusy výrobků. [30] [31]



**Obr. 15:** Metoda DMD. Překlad: Overlaying direction – směr překrývání, powder flux angle – úhel toku prášku, melting zone – tavicí zóna. [31]

## 2.4 Struktury v 3D tisku

V dnešní době je v aditivní technologii kladen důraz na snižování hmotnosti výsledného výrobku, efektivní využití materiálu bez zbytečných ztrát, a tedy i na snížení nákladů za použitý materiál. Proto byly vyvinuty struktury, které tyto 3 aspekty splňují. Elementární stavební jednotkou těchto struktur je opakující se buňka. Tím vznikne porézní struktura, díky které klesne hmotnost výsledného produktu. Sníží se také spotřeba materiálu a s ním spojené náklady. Mechanické vlastnosti ovlivňuje pórovitost – v konvenční aditivní výrobě není vznik pórů řízen a přesné řízení pórů a mechanických vlastností je zajištěno definováním struktury pomocí matematických rovnic. Příklady těchto struktur jsou: Diamond, Gyroid, HoneyComb, Ficher Koch S a trabekulární struktura. Všechny patří do skupiny tzv. Triply-Periodic Minimal Surfaces (TPMS). [32] [33]



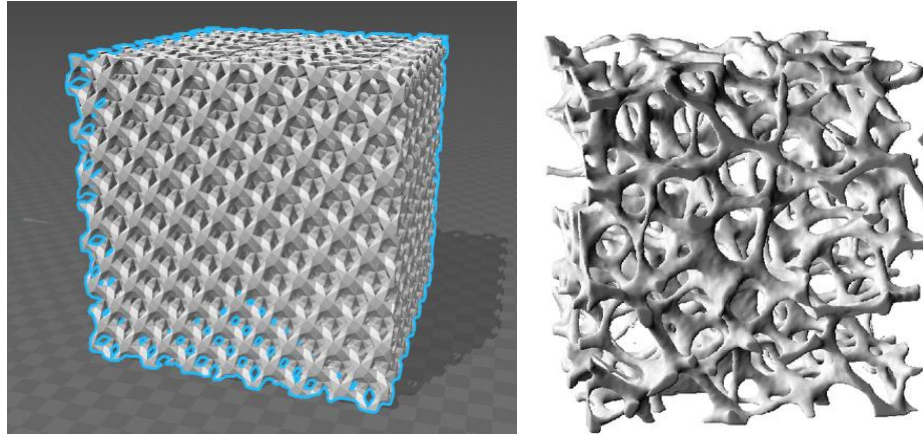
**Obr. 16:** Gyroidní a diamantová struktura Ti6Al4V. [34]

Gyroidní struktura se vyznačuje vysokou pevností a nízkou hmotností a byla vyvinuta v roce 1970 vědcem A. Schoenem. Její 2D geometrie zahrnuje listové struktury, jež jsou na sobě během 3D tisku vzájemně přeložené – původ této struktury je ve struktuře motýlích křídel. Velkou výhodou gyroidní struktury je, že zachovává mechanické vlastnosti plných dílů. Jedná se o samonosnou strukturu, což znamená, že při 3D tisku nepotřebuje žádné podpory. [34] [33]

U diamantové struktury se jedná o izotropní geometrii. Jako gyroidní struktura je samonosná. Může se tisknout i ve velkém měřítku bez jakýchkoliv deformací. Její vlastnosti jsou blízké poréznosti trabekulární kosti. [35]

Spongiózní struktura kosti se blíží struktura trabekulární. Na rozdíl od konvenčních implantátů, které umožňují růst buněk pouze na povrchu, dokáže podporovat osseointegraci, což v praxi znamená, že je buňkám umožněno růst do kosti. Z mikroskopického hlediska poskytuje hrubší povrch. Mechanické vlastnosti se mění v důsledku šířky jednotlivých

„paprsků“ a jejich hustoty v trabekulární matrici. Trabekulární struktura má za cíl snížit globální modul pružnosti, snížit stres a zvýšit osseintegraci. Snižuje také celkový objem materiálu v těle. [36]

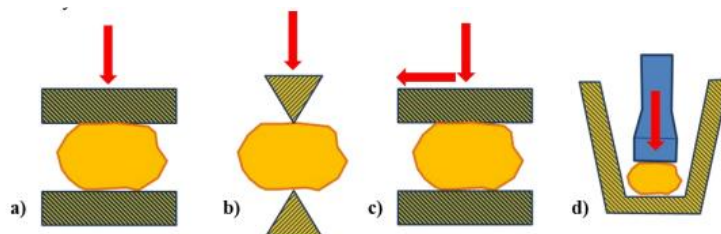


**Obr. 17:** 3D CAD model trabekulární struktury (vlevo) a trabekulární struktury kosti (vpravo).  
[36] [37]

## 2.5 Výroba prášku

Způsoby výroby kovového prášku ovlivňují jeho fyzikální a technologické vlastnosti. Rozlišujeme 4 způsoby výroby prášku, a to: mechanický, chemický, fyzikálně-chemický a fyzikálně-mechanický. [38]

K mechanickému způsobu výroby řadíme hlavně drcení a mletí – jedná se o nejjednodušší výrobu prášku. Mezi základní rozměňovací procesy patří: náraz, stříh, otěr a tlak (Obr. 18).



**Obr. 18:** Mechanická výroba prášku: a) náraz, b) stříh, c) otěr, d) tlak. [25]

Tento způsob je nejvhodnější pro křehké materiály, které je lehké rozdrtit. Pokud chceme vyrobit prášek z kujných materiálů, jako je titan, zirkon apod.,

je nejdříve zapotřebí provést hydrogenaci, aby byl materiál křehčí a dal se drtit, a poté dehydrogenaci. Tento proces se nazývá hydrogenace/dehydrogenace (HDH). [4] [38] [39] [40]

Chemická výroba spočívá v redukci kovu pomocí pevného nebo plynného redukčního činidla. U pevné fáze je zamezeno znečištění kovů struskou, je ale nutné prášek dále rafinovat mechanickými, chemickými a magnetickými postupy. Výchozí materiál musí mít dostatečnou disperznost. Nejčastěji se pro redukci využívá vodík. [38]

V případě fyzikálně-chemického způsobu vyrábíme prášek pomocí elektrolýzy. Elektrolýzou vodných roztoků se připravují prášky kovů, které nemají vysokou afinitu ke kyslíku, jako je měď a nikl. U vysoce reaktivních kovů, jakými jsou např. tantal či niob, využíváme elektrolýzu v roztavených solích. [38] [39]

## **2.5.1 Fyzikálně-mechanická výroba**

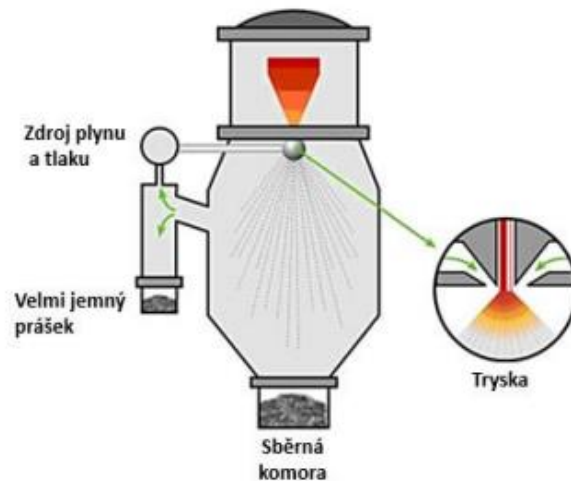
K fyzikálně-mechanickému způsobu výroby kovových prášků řadíme atomizaci a rozstříkávání taveniny. Jedná se o nejrozšířenější metodu, jež využívá tlakový plyn, proud tekutiny nebo odstředivé síly na tekutý kov (Obr. 19). Kapky následně tuhnou, protože se rychle ochladí v rozstříkovacím médiu. O vlastnostech částic rozhoduje: teplota taveniny, viskozita, povrchové napětí taveniny, podmínky ochlazování a atomizace. Čím větší je přehřátí a mechanická energie, tím je větší podíl jemného prášku. Velikost se naopak s teplotou snižuje. Rychlé ochlazení umožňuje dosažení jemné a homogenní struktury. [38]

### **2.5.1.1 Rozstříkování vodou**

Taveninu rozstříkujeme pomocí vody. Metoda se vyznačuje vysokou hustotou rozstříkovacího média, vysokou rychlostí ochlazování a tvorby par, které se vytvoří při styku taveniny a vody. Jedná se o velmi efektivní a produktivní metodu, jejímž výsledkem jsou nepravidelné částice, které



obsahují vysoké % kyslíku – z tohoto důvodu není tato metoda vhodná pro kovy, které může kyslík ovlivnit při výrobě, např. pro titan. [38]



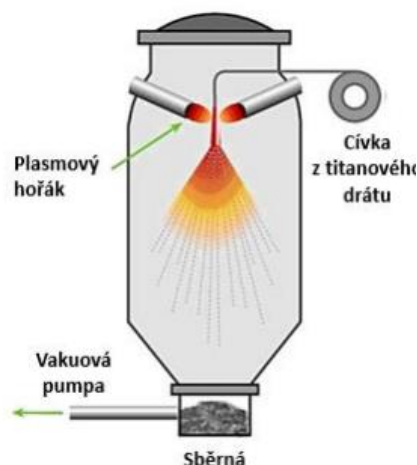
Obr. 19: Metoda atomizace. [38]

### 2.5.1.2 Rozstřikování plynem

Pro rozpad proudu taveniny se využívá vzduch, dusík, helium nebo argon. Použitý plyn proudí z trysek pod tlakem. Metoda se využívá pro výrobu prášku slitin niklu nebo dalších legovaných materiálů. Vlastnosti prášku mají vliv na výběr plynu, teplotu, tlak plynu atd. Výhodou je homogenita a dobré vlastnosti prášku. Střední velikost částic je mezi 20–300  $\mu\text{m}$ . Částice mají kulovitý tvar. [38]

### 2.5.1.3 Plazmová atomizace

Atomizací plazmatem vznikají vysoce kulovité částice. Materiálem pro tuto metodu může být prášek nebo materiál ve formě drátu. Materiál je přiveden do rozstřikovací komory, ve které je roztaven a rozprášen plazmovým hořákem. [40]

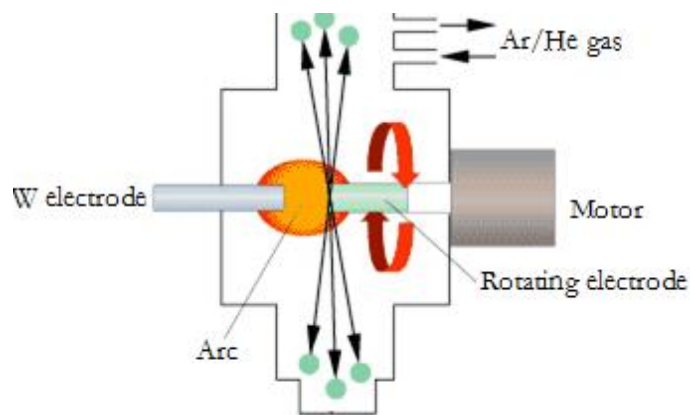


Obr. 20: Plazmová atomizace. [40]

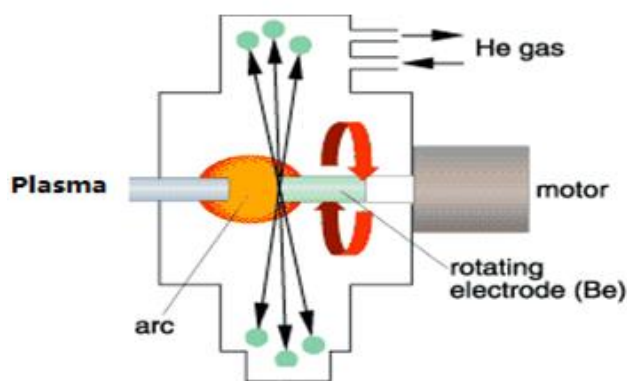
### 2.5.1.4 Rozstřikování pomocí odstředivé síly

Tuto metodu lze rozdělit na 1stupňovitý a 2stupňovitý proces. 1stupňovitý proces zahrnuje metodu rotující elektrody (REP) a metodu plazmové rotující elektrody (PREP). U metody REP jsou v mechanismu 2 elektrody. Anoda je ze slitiny, ze které chceme vyrobit prášek, a katoda z wolframu. Při napětí vznikne elektrický oblouk, který nataví elektrodu. Rotací elektrody ( $1\ 000\text{--}2\ 000\ \text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ ) se rozprašující kapky v objemu tanku ochlazují o jeho plášť. PREP metoda je prakticky totožná, jen mezi anodou a katodou vznikne pomocí helia plazmový oblouk. Tato metoda je variací plazmové atomizace a její výhodou je dosažení vysoké čistoty prášku. Využívá se pro výrobu titanu a jeho slitin. Střední velikost částic může dosahovat  $150\text{--}250\ \mu\text{m}$ . [38] [39]

2stupňovité tavení probíhá pomocí indukčního ohřevu a rozpadu taveniny díky rychle rotujícímu chlazenému kolu, disku apod. Vyrábí se tak slitiny hliníku a vysokotavitelné kovy. Částice mají kulovitý tvar a jejich průměr se snižuje s rotační rychlostí, hustotou taveniny a rychlostí přísunu taveniny. Střední velikost je zde kolem  $80\text{--}90\ \mu\text{m}$ . [38]



Obr. 21: Metoda REP. [41]

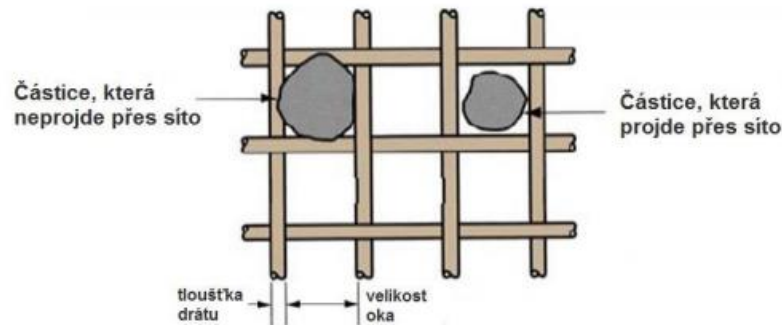


Obr. 22: Metoda PREP. [42]

## 2.6 Vlastnosti prášků

Základní vlastnosti prášků, které sledujeme, jsou: tvar, velikost prášku, rozložení, chemické složení a měrný povrch. Další důležité vlastnosti jsou mikrotvrdost, pórovitost, teplota tavení atd. Mezi technologické vlastnosti, které se u prášků sledují, patří např. tekutost, slinovatelnost, slisovatelnost a sypká hustota. U tvaru lze rozlišovat, zda je pravidelný, nebo nepravidelný. Rozlišujeme také tvary sférické, kapkovité, miskovité, jehlicovité apod. Tvar je závislý na druhu a způsobu výroby prášku. U každého prášku jsou různé veliké částice. Pro hrubé prášky s velikostí částic nad 50  $\mu\text{m}$  používáme tzv. síťový rozbor (Obr. 23), kde se prášek proseje, a pro jemnozrnné prášky se využije mikroskopické měření, sedimentace atd. S jemností prášku roste měrná plocha, díky tomu se zvyšuje účinnost přenosu energie a snižuje se

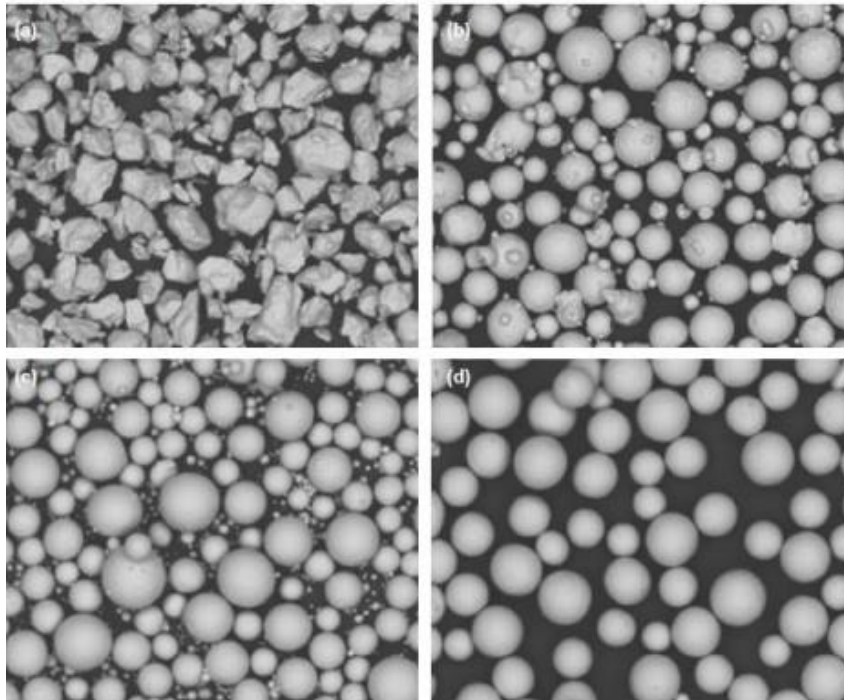
poréznost. Jemný prášek má ovšem i svá negativa, tj. že se zvyšuje tření mezi částicemi prášku a roste rychlost oxidace. Prášek se nedá okamžitě využít, a proto je nutné ho před použitím upravit. Jak už bylo řečeno, kvůli různým velikostem částic se musí prášek prosévat. Dále se žíhá v atmosféře tvořené vodíkem nebo štěpným plynem s  $\text{NH}_3$  pro odstranění oxidační vrstvy. Hliník, titan, molybden a chrom není možné takto zbavit oxidické vrstvy, proto je nutné zabránit vzniku oxidační vrstvy při výrobě. Dále se provádí homogenizace prášku pomocí mísení. Díky homogenizaci nastává lepší reprodukovatelnost. [25] [38]



**Obr. 23:** Sítová analýza prášku. [38]

## 2.7 Výroba prášku Ti

V dnešní době je nejběžnější výroba titanového prášku z titanové houby, strusku apod. K atomizaci se nejčastěji využívá metoda PREP. Před výrobou prášku je u titanu nutné použít hydrogenaci – ta se provádí pomocí pece, která může využívat vakuum, nebo vodíkové atmosféry. Hydrogenace probíhá pod  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a vznikne při ní hydrid titanu. Proces hydrogenace může probíhat i při Krollově procesu. Hydrid lze vyrábět po redukci  $\text{TiCl}_4$  hořčíkem a vodíkem. Následuje drcení a mletí hydrogenovaného titanu. Po rozdrcení je znovu dán do pece pod vakuem, nebo argonovou atmosférou k dehydrataci. Prášek musí být dále pasivován. [4] [43]



**Obr. 24:** Ukázka SEM snímků typických tvarů částic slitiny Ti6Al4V po výrobě různou technologií: a) hydrogenační a dehydrogenační proces, b) rozstřikování plynem, c) plazmová atomizace, d) PREP metoda. [40]

## 2.8 3D tisk titanu pro biomedicínu

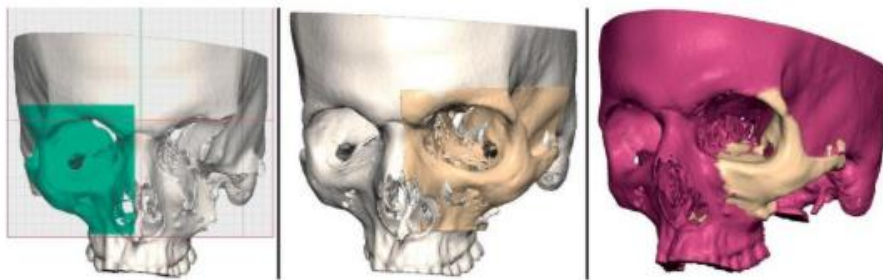
V biomedicíně jsou slitiny titanu využívány už dlouho. Nejčastěji se využívá slitina Ti6Al4V, v poslední době se však začínají využívat i  $\beta$  slitiny, které nejsou tak toxické, jako je slitina s hliníkem a vanadem, a vykazují lepší mechanické vlastnosti, obzvláště nižší modul pružnosti. Slitiny titanu se využívají pro kloubní a dentální náhrady. Dají se využít i pro plastickou chirurgii. V Belgii vědci využili 3D tisk pro 83letou pacientku, které trpěla chronickou infekcí kostí, a vytvořili jí náhradu spodní čelisti. U 3D tištěných náhrad jsou nejdůležitější aspekty velikosti, tvaru a množství pórů, které jsou důležité pro následnou osseintegraci. Je nezbytné využít metodu, jež je schopna produkovat přesné póry o přesné velikosti, tvaru a rozmístění. [13] [44] [45] [46]

K vytvoření 3D tištěné náhrady je nejdříve nutné naskenovat sekvenci obrazů postižené oblasti pomocí MRI nebo CT. Data z MRI či CT se importují do DICOM.

DICOM se využívá pro zobrazení, uchování a distribuci medicínských dat. Obsahuje veškeré popisné informace o vyšetření, zdravotnickém zařízení a pacientovi, příp. diagnóze. Po naskenování obrazů se vytvoří v CAD softwaru 3D model, který se následně převede do STL souboru. Po samotném tisku je nutné provést postprocessing – odstranění podpor, tepelného zpracování kvůli odstranění zbytkového napětí. U metody EBM není nutné provádět tepelné zpracování, ale jen čištění a povrchovou úpravu. [25] [28] [45] [46]



**Obr. 25:** CAD rekonstrukce tumoru v tváři. [45]



**Obr. 26:** Zrcadlová rekonstrukce a návrh tvaru implantátu. [45]



**Obr. 27:** 3D vytištěný implantát ze slitiny titanu. [45]

Na konferenci o biomateriálech v Herbertově v roce 2019 byly prezentovány výsledky srovnání tisku gyroidní a trabekulární struktury slitiny titanu Ti6Al4V. U trabekulární struktury bylo navrženo 6 struktur a u gyroidní 4 struktury. Základní parametry byly: velikost pórů, velikost buňky při 3D tisku a šířka stěn (Tab. 3). [47]

**Tab. 3:** Porovnání dvou typů porézních struktur. [47]

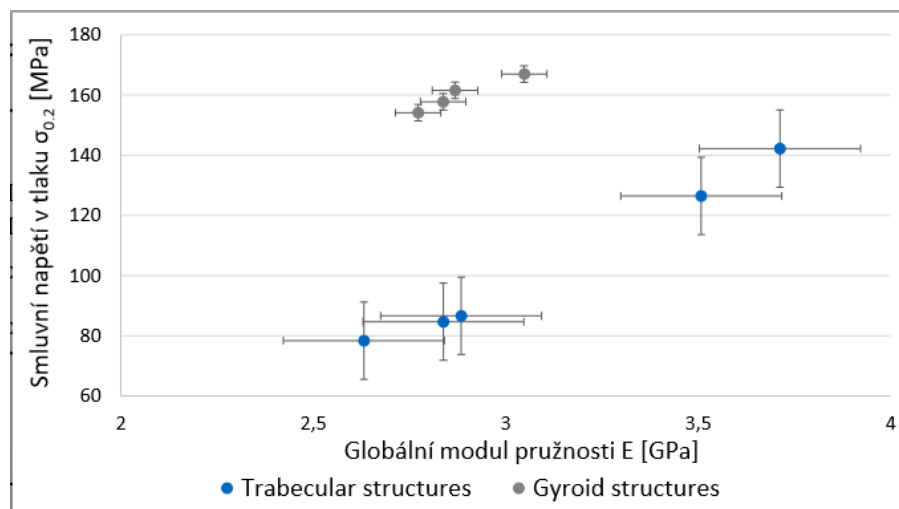
Typ porézní struktury	Tvar buňky	Velikost buňky [mm]	Velikost pórů [μm]	Šířka trámců/stěn [μm]
Trabekulární struktura	Diamond 30 %	0,75	350	200
		1,00	450	260
	Dode Thick	1,00	500	200
		1,25	630	250
	Rhombic Dodecahedron 30 %	1,25	640	230
Gyroidní struktura	Gyroid	1,40	400	vychází z velikosti buňky
		1,80	450	
		2,40	700	
		3,00	850	

Vzorky (Obr. 28) byly vyrobeny metodou STL a po tisku proběhlo tepelné zpracování kvůli eliminaci homogenity a odstranění vnitřního pnutí.



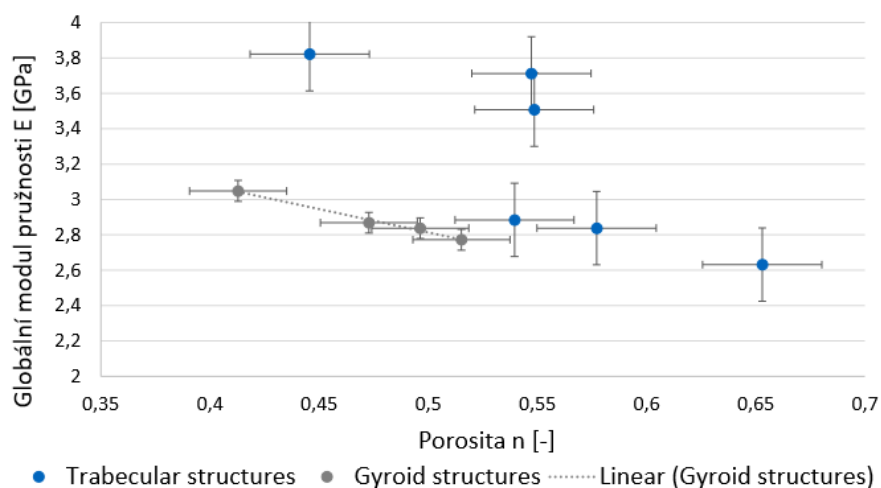
**Obr. 28:** Vytisknutý vzorek metodou STL. [47]

Mechanické zkoušení proběhlo makromechanicky ve formě tlakových zkoušek. Sledoval se globální modul pružnosti, první maximum pevnosti v tlaku a smluvní napětí v tlaku. U obou struktur byl zaznamenán modul pružnosti blízko modulu pružnosti lidské kosti, ale gyroidní struktury vykazovaly větší pevnost. U trabekulárních struktur bylo zjištěno hrozící nebezpečí uvolnění náhrady z důvodu uvolňování mikročástic do těla. [47]



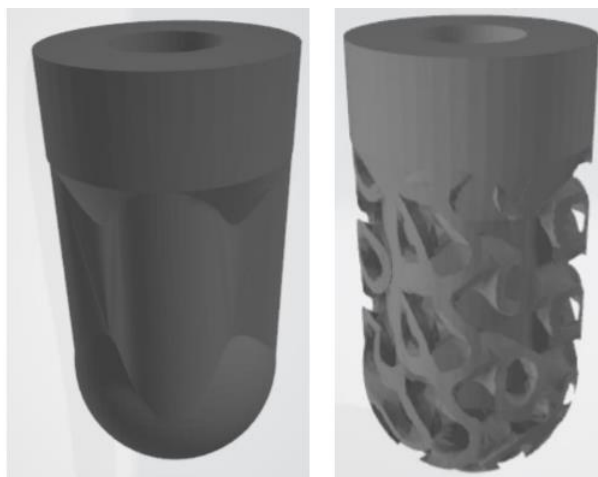
**Obr. 29:** Graf srovnání závislosti globálního modulu pružnosti na smluvním napětí v tlaku. [47]





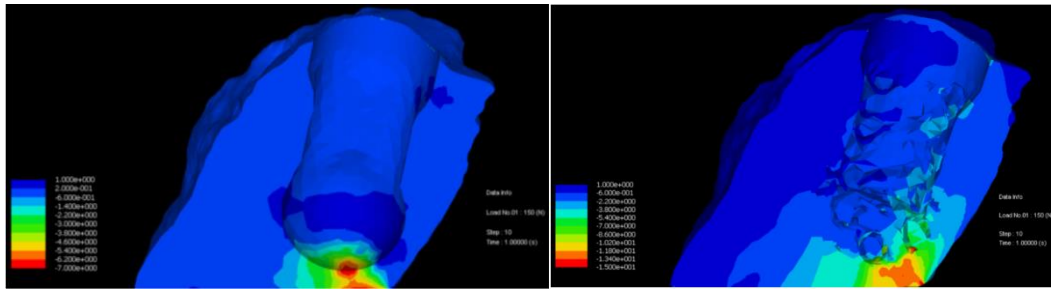
**Obr. 30:** Graf srovnání závislosti porózy na globálním modulu pružnosti. [47]

V 3D tisku bylo zjištěno, že homogenní implantáty jsou příliš tuhé, přenášejí málo napětí do kosti a mají nižší stabilitu, což může opět způsobit selhání implantátu. Proběhly MKP simulace, kde byly srovnávány dva dentální implantáty ze slitiny Ti6Al4V. Jeden z nich byl porézní a druhý homogenní (Obr. 31). Oba tyto implantáty byly zatíženy axiální silou o 150 N. [48]



**Obr. 31:** Homogenní (vlevo) a porézní implantát (vpravo). [48]

Porézní implantát přenesl více napětí do kosti, což je v rámci aplikace výhodnější z důvodu eliminace selhání implantátu. Porézní implantát byl více stabilní (Obr. 32). [48]



**Obr. 32:** Homogenní implantát (vlevo) přenesl maximálně 7 MPa a porézní implantát (vpravo) přenesl maximálně 13,4 MPa. [48]

## 3. Experimentální část

Naším cílem bylo porovnat prášky Ti6Al4V a beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn a zjistit, zda jejich chemické složení odpovídá předepsané slitině. Dále jsme analyzovali první pokusy o 3D tisk beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn, její strukturu a povrchové vlastnosti. Měřili jsme též její mikrotvrdot.

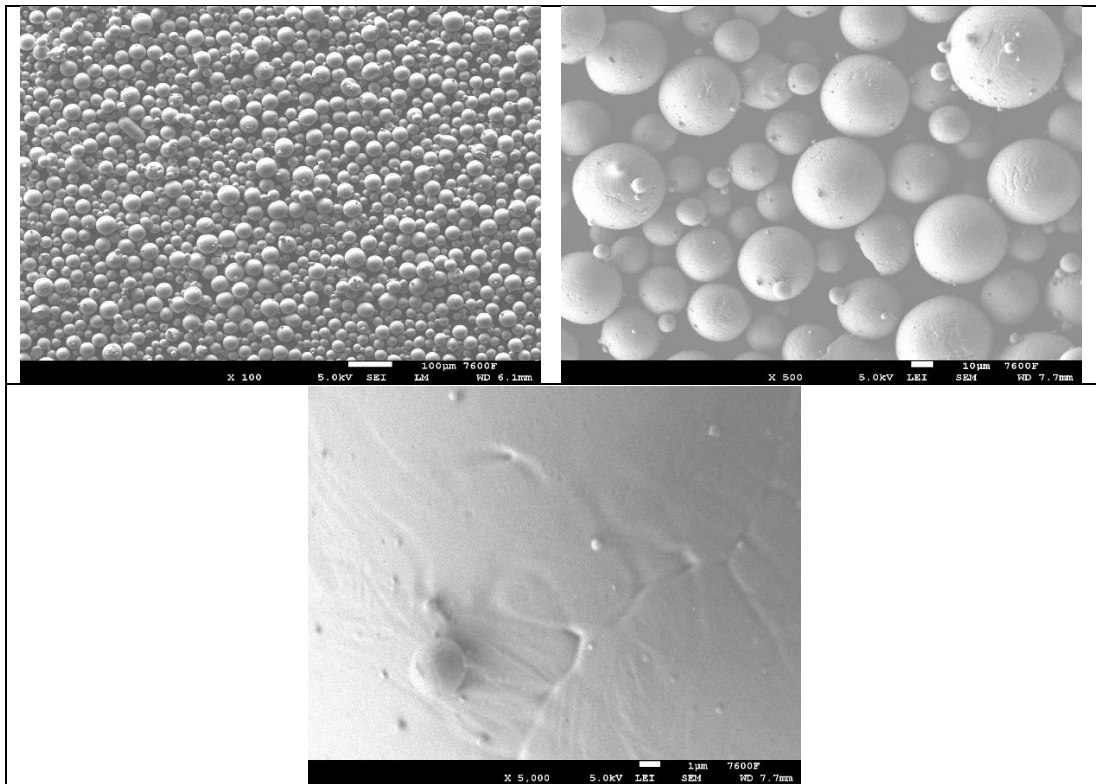
### 3.1 Příprava vzorků

Prášek pro tisk beta titanu Ti25Nb4Ta8Sn byl dodán UJP PRAHA a.s. Prášek byl upraven na VŠCHT v Praze žíháním z důvodu odstranění přebytečné vlhkosti, která zabraňovala 3D tisku. Vzorky beta slitiny byly vytištěny a dodány firmou ProSpon spol. s r.o. v rámci projektu TAČR TH04020224 (Příprava práškové slitiny TiNbTa pro výrobu kloubních náhrad s osteointegračním trabekulárním povrchem technologií 3D tisku). Vzhledem k rozdílnému tavení slitiny, kdy tavení beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn je mnohem vyšší, není nastavení tisku jednoduché, proto se v současné době hledají vhodné parametry tisku. V České republice je tisk beta titanu novinkou.

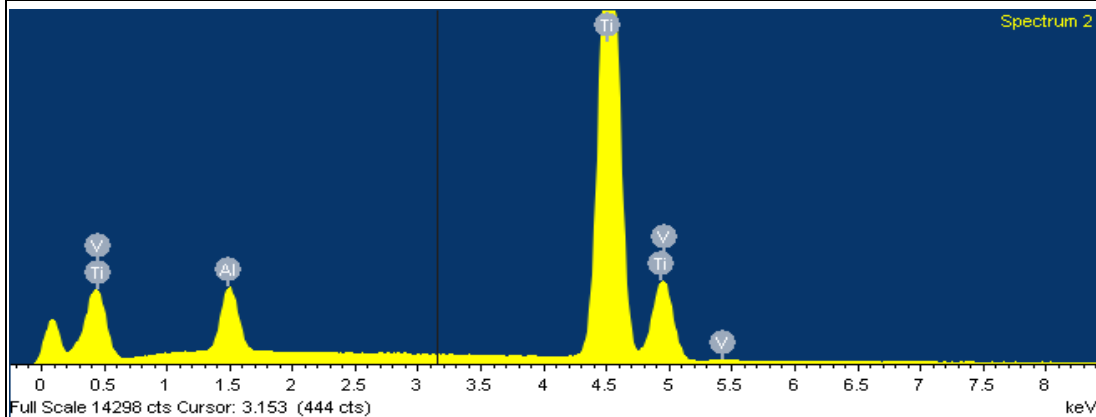
### 3.2 Analýza prášku

Prášky jsme analyzovali na elektronovém mikroskopu Jeol JSM 7600F a chemické složení bylo vyhodnoceno na témže mikroskopu analyzátozem EDS (OXFORD INCA ENERGY 250).

**Tab. 4:** Prášek Ti6Al4V.



**Obrázky prášku Ti6Al4V se zvětšením 100×, 500× a 5 000×**

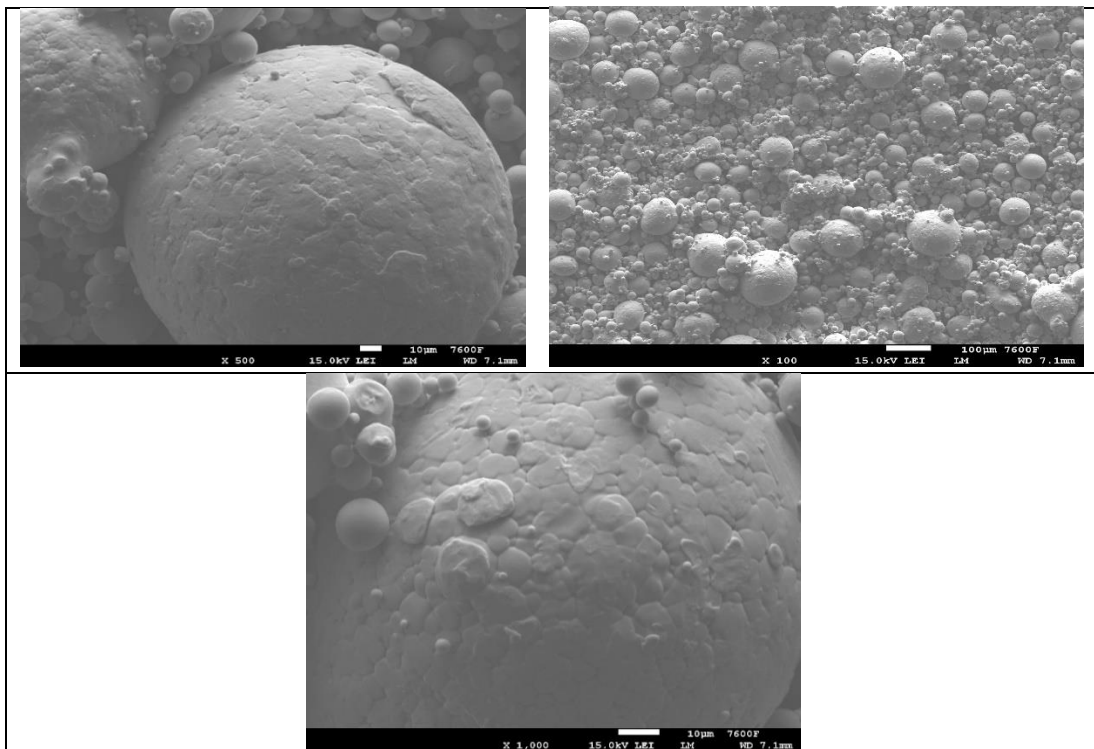


**Analýza chemického složení**

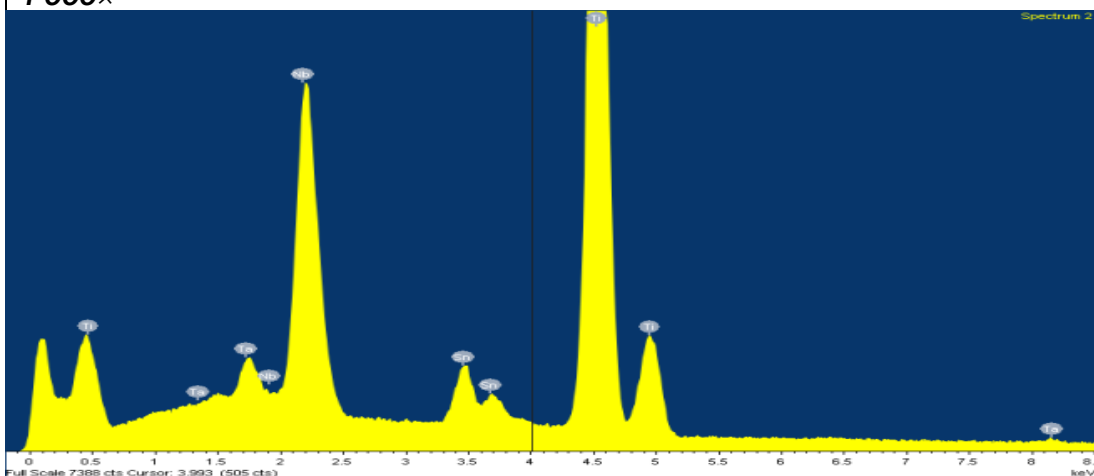
Element	Weight%	Atomic%
Al K	5.71	9.73
Ti K	90.37	86.74
V K	3.92	3.54
Totals	100.00	

**Chemické složení**

**Tab. 5:** Prášek Ti25Nb4Ta8Sn – neprosáté.



**Obrázky prášku Ti25Nb4Ta8Sn – neprosátý se zvětšením 100×, 500× a 1 000×**

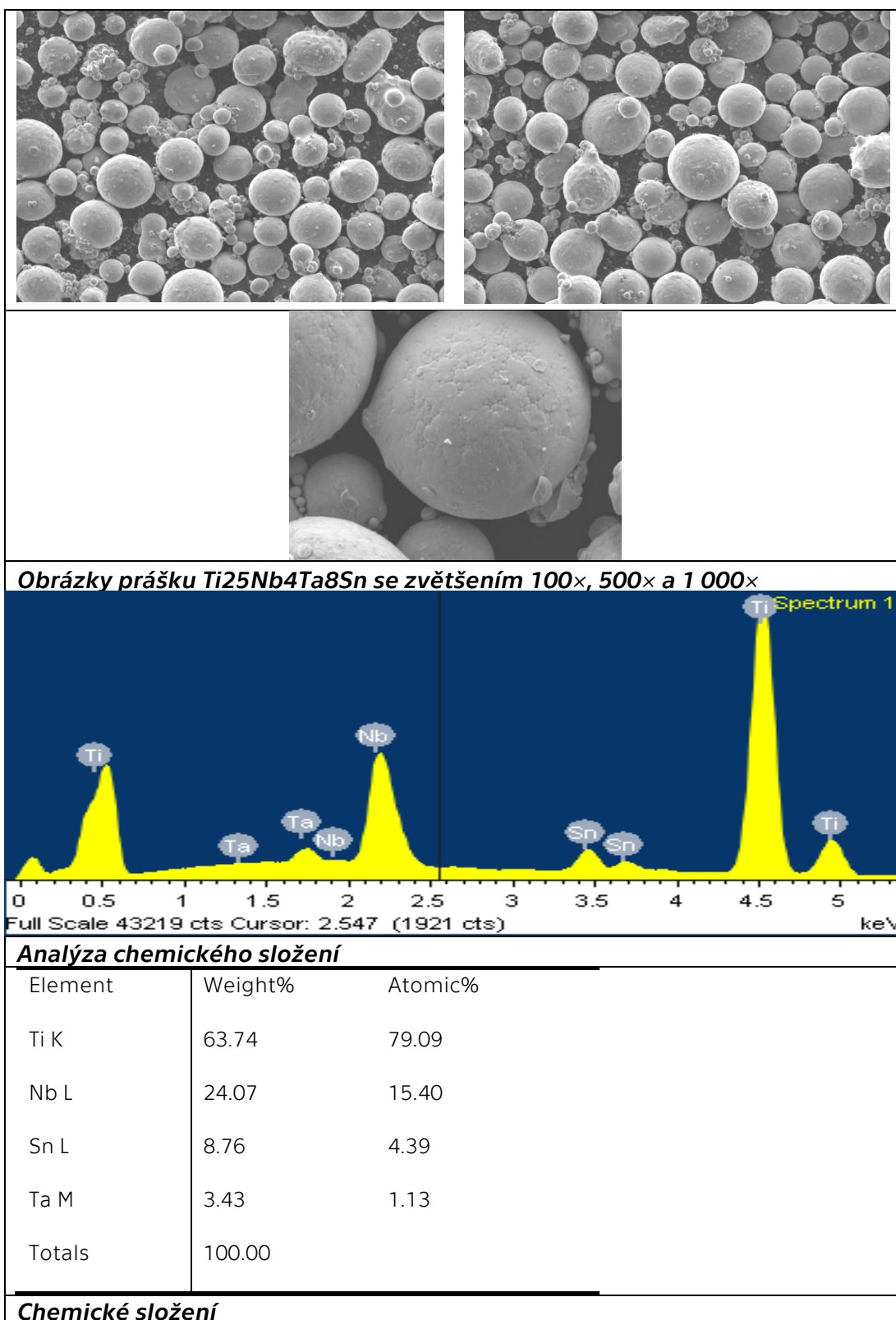


**Analyza chemického složení**

Element	Weight%	Atomic%
Ti K	60.89	77.00
Nb L	26.47	17.25
Sn L	8.63	4.40
Ta M	4.02	1.34
Totals	100.00	

**Chemické složení**

**Tab. 6:** Prášek Ti<sub>25</sub>Nb<sub>4</sub>Ta<sub>8</sub>Sn – tepelně zpracovaný a prosátý do 80 nm.



### 3.2.1 Diskuze k chemickému složení prášků

Chemické složení odpovídá předpokládaným hodnotám. Metoda EDS není z nejpřesnějších, a proto je měření orientační. Výhodnější by bylo použít WDS analýzu, případně XPS. Na povrchu kuliček Ti6Al4V je povrch hladký bez výrazné morfologie povrchu na rozdíl od prášku beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn, kde jsou na povrchu vidět nerovnosti. V současnosti nemůžeme odpovědět na otázku, zda má tato vlastnost vliv na průběh 3D tisku. U neprosátého prášku jde vidět zbytkový materiál.

### 3.3 Analýza 3D tištěného vzorku

První pokus 3D tisku vzorků dodaných firmou ProSpon spol. s r.o. Pro další analýzu byl vybrán vzorek J2 a vzorek 3 (Obr. 33).



**Obr. 33:** 3 tištěné vzorky s různým nastavením tiskárny.

Vzorek byl zalisován na metalografické lisovačce LECO PR při teplotě 170 °C po dobu 5 minut do bakelitu. Po zchlazení následovalo broušení a leštění povrchu vzorku.

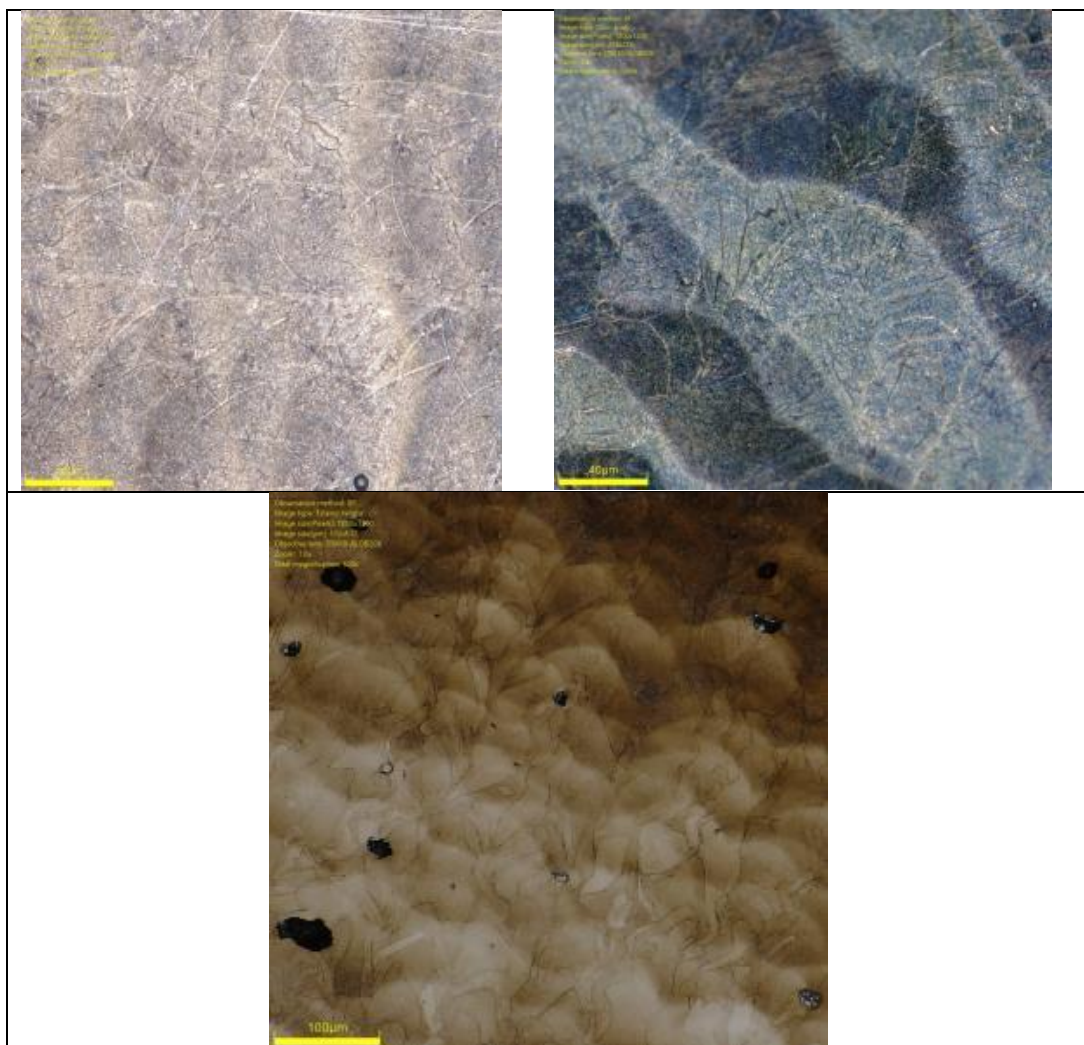
Broušení probíhalo na ruční brusce LECO GPX 300 při střídání zrnitostí brusných SiC papírů od 120 po 4 000 při rychlosti otáčení 200 ot/min. Vzorky byly chlazeny přívodem vody na povrch brusného kotouče.

Leštění vzorku probíhalo po dobu 15 minut na automatické brusce/leštičce LECO GPX 300. V rámci leštící suspenze byl použit roztok Colloidal silica 0,05 micron. Během procesu leštění byla kvalita povrchu vzorků průběžně kontrolována pod světelným mikroskopem. Po vyleštění byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a vyprány v ultrazvukové pračce v acetonu.

Následovalo leptání vzorků v Krollově leptadlu (3 ml HF, 8 ml HNO<sub>3</sub> a 100 ml H<sub>2</sub>O) po dobu 10–15 s. Vzorky se opláchly etylalkoholem a následně vodou a poté byly vysušeny.

### 3.3.1 Světelná mikroskopie

**Tab. 7:** Světelná mikroskopie naleptaného vzorku.

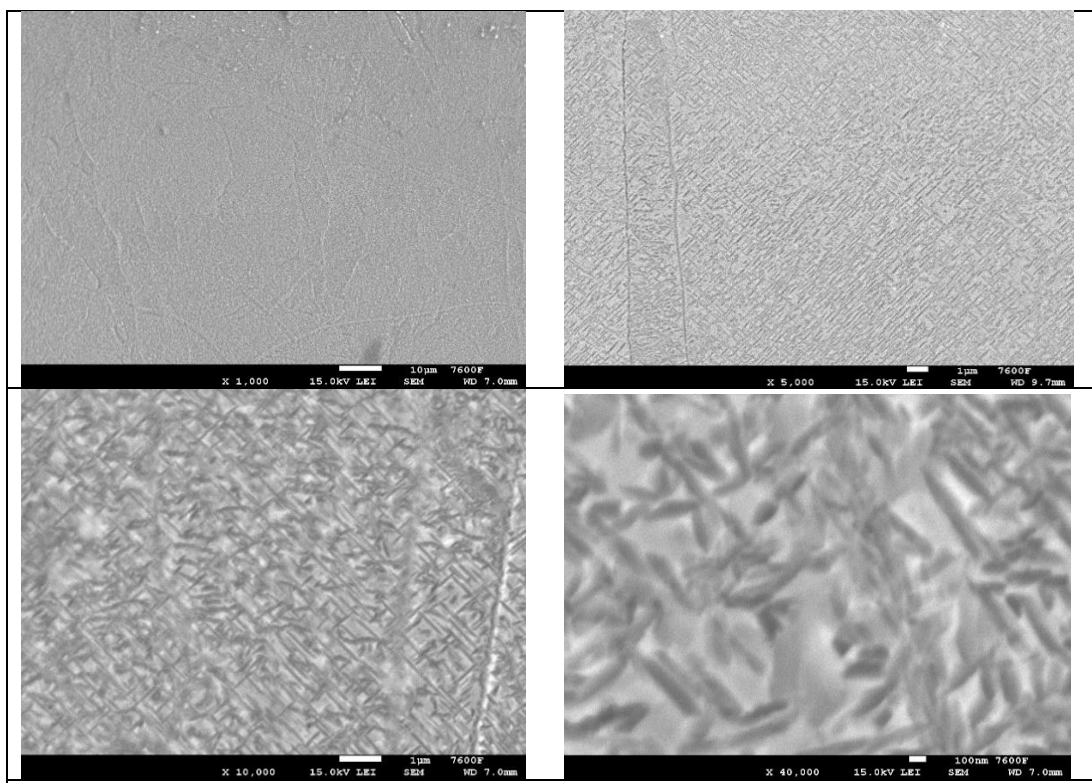


**Světelná mikroskopie naleptaného vzorku – bylo použito Krollovo leptadlo (10–15 s)**

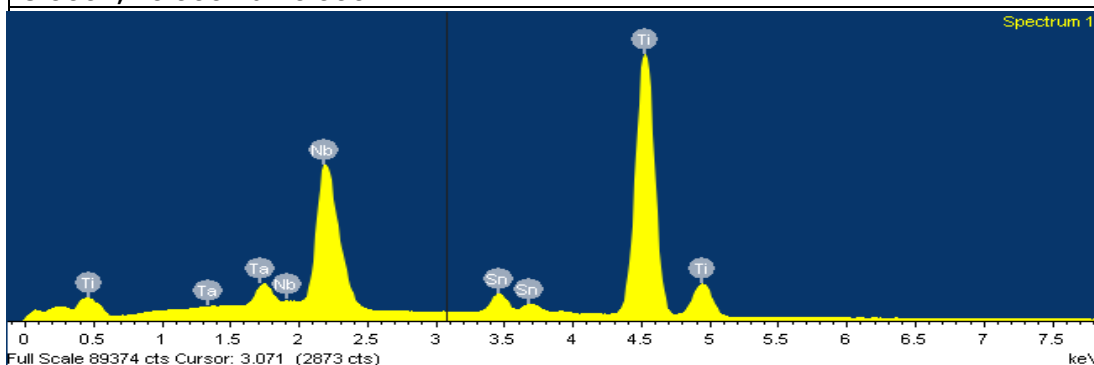


### 3.3.2 Elektronový mikroskop

Tab. 8: Elektronová mikroskopie vzorku J2.



*Elektronová mikroskopie vzorku J2 v naleptaném stavu. Zvětšení 1 000×, 5 000×, 10 000× a 20 000×*



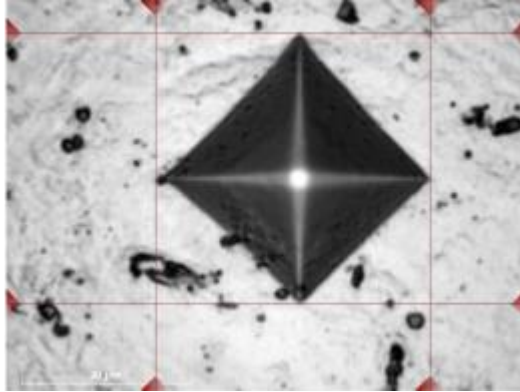
#### **Analýza chemického složení**

Element	Weight%	Atomic%
Ti K	58.15	74.90
Nb L	29.29	19.45
Sn L	7.61	3.96
Ta M	4.95	1.69
Totals	100.00	

#### **Chemické složení**

### 3.3.3 Mikrotvrdot

Pro hodnocení tvrdosti jsme zvolili jako nejlepší metodu mikrotvrdoměr LECO M-400-G1 se zátěžnou silou 100 g (HV 0,1). Byla zvolena matice 5 × 5 vtisků (Obr. 34). Tab. 4 ukazuje výsledky naměřených mikrotvrdostí.



**Obr. 34:** Ukázka vtisku.

**Tab. 9:** Naměřené mikrotvrdosti slitiny Ti25Nb4Ta8Sn.

Index měření	Výsledek
1 (1/1)	634.25 HV0.1
2 (1/1)	709.53 HV0.1
3 (1/1)	602.73 HV0.1
4 (1/1)	546.2 HV0.1
5 (1/1)	651.01 HV0.1
6 (1/1)	611.79 HV0.1
7 (1/1)	627.8 HV0.1
8 (1/1)	641.05 HV0.1
9 (1/1)	611.74 HV0.1
10 (1/1)	617.31 HV0.1
11 (1/1)	654.32 HV0.1
12 (1/1)	733.47 HV0.1
13 (1/1)	576.16 HV0.1
14 (1/1)	618.26 HV0.1
15 (1/1)	634.45 HV0.1
16 (1/1)	837.2 HV0.1
17 (1/1)	698.04 HV0.1
18 (1/1)	717.39 HV0.1
19 (1/1)	690.37 HV0.1
20 (1/1)	698.01 HV0.1
21 (1/1)	640.86 HV0.1
22 (1/1)	671.99 HV0.1
23 (1/1)	671.93 HV0.1
24 (1/1)	661.42 HV0.1
25 (1/1)	665.03 HV0.1

### 3.3.4 Diskuze k 3D tištěnému vzorku

Na světelné mikroskopii vidíme zřetelně tzv. bazény taveniny, které vznikají jednotlivým nanášením vrstev při 3D tisku. Obrázky z elektronové mikroskopie ukazují odlišné fáze od čistě beta titanové slitiny. Pravděpodobně se jedná o  $\alpha$  fázi, nebo o martenzitickou strukturu. Podle jehlic jde nejspíše o martenzitickou strukturu, která je velmi tvrdá. Problém se vznikem nevhodných fází je součástí řešení projektu, a to vhodnou tepelnou úpravou. Zajímavá je změna chemického složení prášku oproti slitině, kde je vidět zřetelný úbytek cínu. Úbytek cínu je nejspíše způsoben vysokou teplotou tavení při 3D tisku beta titanové slitiny.

Měření mikrotvrdomosti 3D tištěné beta titanové slitiny  $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{4}\text{Ta}_{8}\text{Sn}$  ukázalo velmi tvrdou strukturu této slitiny, která je nejspíše způsobena  $\alpha$  fází titanu. Průměrná hodnota měření mikrotvrdomosti je 656,89 HV<sub>0,1</sub>, což je oproti jiným beta titanovým slitinám vysoká hodnota. Hodnoty mikrotvrdomosti u beta titanové slitiny  $\text{Ti}_{39}\text{Nb}$  s litou strukturou dosahují přibližně 200 HV<sub>0,1</sub> a u tepelně zpracované slitiny  $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{5}\text{Ta}_{7}\text{Zr}_{0,40}$  je hodnota mikrotvrdomosti přibližně 400 HV<sub>0,1</sub>.

### 3.4 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo porovnat prášek slitiny Ti6Al4V, která se běžně využívá pro kloubní náhrady, a prášek beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn, včetně jejich chemického složení. Dále jsme zkoumali strukturu prášku beta titanové slitiny na světelné mikroskopii a elektronovém mikroskopu a měřili jsme mikrotvrdot beta titanové slitiny. Na základě těchto měření jsou zřejmé tyto závěry:

- Chemické složení obou prášků odpovídá předepsaným hodnotám. Jediný rozdíl je v povrchu kuliček – prášek Ti6Al4V je hladký, ale prášek Ti25Nb4Ta8Sn vykazuje nerovnosti.
- Na elektronovém mikroskopu je jasně vidět odlišná fáze. Jedná se nejspíše o martenzitickou strukturu či  $\alpha$  fázi. Vzhledem k tvrdosti výsledného vzorku se spíše přikláníme k martenzitické struktuře.
- Došlo k úbytku cínu v prášku oproti slitině, což je nejspíše způsobeno vysokou teplotou tavení při 3D tisku.
- Beta titanová slitina Ti25Nb4Ta8Sn je oproti jiným beta titanovým slitinám tvrdá. Vysoká tvrdost slitiny je způsobena odlišnou fází ve struktuře.

Pro další pokusy o 3D tisk beta titanové slitiny Ti25Nb4Ta8Sn by se měly upravit parametry 3D tisku, aby nedocházelo k vytváření jiné struktury a úbytku cínu. Dále bychom navrhovali výsledný vzorek žíhat, aby se potlačila odlišná fáze ve struktuře a snížila se tvrdost výsledné slitiny.

## Citovaná literatura

- [1] Titan. *Prvky* [online]. c2009–2017 [cit. 2019-10-28]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html#vyroba>
- [2] LI, James. *Microstructure and Properties of Materials*. River Edge, NJ: World Scientific, 2000. ISBN 98-102-4180-1.
- [3] Vlastnosti titanu. *Total Materia* [online]. 2019 [cit. 2019-10-29]. Dostupné z: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=TitaniumProperties&LN=CZ>
- [4] DONACHIE, Matthew. *Titanium: A Technical Guide* [online]. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2000 [cit. 2019-10-29]. ISBN 08-717-0686-5.
- [5] KLEMENT, Josef. *Slitiny titanu*. VUT FSI Brno, 2014. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/matlet.html>
- [6] LEYENS, Christoph a Manfred PETERS. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. [Chichester: John Wiley] (distributor), 2003. ISBN 35-273-0534-3.
- [7] LÜTJERING, Gerd a James WILLIAMS. *Titanium*. 2. New York: Springer, 2007. ISBN 978-354-0713-975.
- [8] OSHIDA, Yoshiki. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. 1. London: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045142-8.
- [9] JOSHI, Vydehi. *Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features*. 1. Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 08-493-5010-7.
- [10] LAHEURTE, P., A. EBERHARDT a M.J. PHILIPPE. Influence of the Microstructure on the Pseudoelasticity of a Metastable Beta Titanium Alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2005, 396(1–2), 223–230 [cit. 2020-03-07]. DOI: 10.1016/j.msea.2005.01.022. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509305000614>
- [11] JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [12] NIINOMI, Mitsuo a Rudolf STEFEC. Metallic Biomaterials. *Journal of Artificial Organs* [online]. 2008, 11(3), 105–110 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1007/s10047-008-0422-7. ISSN 1434-7229. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10047-008-0422-7>

- [13] KOLLI, R. a Arun DEVARAJ. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals* [online]. 2018, 8(7) [cit. 2020-01-25]. DOI: 10.3390/met8070506. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/7/506>
- [14] OSMAN, Reham a Michael SWAIN. A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia. *Materials* [online]. 2015, 8(3), 932–958 [cit. 2020-03-07]. DOI: 10.3390/ma8030932. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/8/3/932>
- [15] STRÍTESKÝ, Ondřej a Josef PRŮŠA. *Základy 3D tisku s Josefem Průšou* [online]. 1. Praha: Prusa Research s.r.o., 2019 [cit. 2020-01-27]. Dostupné z: <http://www.prusa3d.cz/wp-content/uploads/zaklady-3d-tisku.pdf>
- [16] The Complete History of 3D Printing: From 1980 to the Present Day. *3DSourced* [online]. 2020 [cit. 2020-01-27]. Dostupné z: <https://3dsourced.com/3d-printers/history-of-3d-printing/>
- [17] PolyJet 3D Printing Service. In: *Forerunner 3D* [online]. [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <https://forerunner3d.com/polyjet-3d-printing-services/>
- [18] The Free Beginner's Guide. *3D Printing Industry* [online]. 2017 [cit. 2020-01-27]. Dostupné z: <https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#02-history>
- [19] Cupacake CNC 3D Printer by MakerBot. In: *Museum of applied Arts and Sciences* [online]. [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <https://collection.maas.museum/object/539939>
- [20] 3D Bioprinters: The Main Manufacturers on the Market. *3D natives* [online]. 2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.3dnatives.com/en/3d-bioprinters-main-manufacturers-081020194/>
- [21] Technology Platform. *Organovo* [online]. 2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://organovo.com/technology-platform/>
- [22] Commercial 3D Bioprinters. *All3DP* [online]. [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://all3dp.com/2/commercial-3d-bioprinters/>
- [23] 3D Bioplotter. *EnvisionTEC* [online]. 2017 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://envisiontec.com/3d-printers/3d-bioplotter/>
- [24] 3DDiscover Evolution. *RegenHu* [online]. 2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.regenhu.com/3d-bioprinters#3ddiscovery-evolution>
- [25] BERÁNEK, Libor. *Základy aditivních technologií*. Praha, 2019. Dostupné z: <https://moodle->

vyuka.cvut.cz/pluginfile.php/221458/mod\_resource/content/0/Z%C3%A1klady%20aditivn%C3%ADch%20technologi%C3%AD.pdf

- [26] Direct Metal Laser Sintering: Everything To Know About DMLS 3D Printing. *3DSourced* [online]. 2020 [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://3dsourced.com/3d-printing-technologies/direct-metal-laser-sintering-dmls/>
- [27] Direct Metal Laser Sintering. In: *Costumpartnet* [online]. 2020 [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://www.custompartnet.com/wu/direct-metal-laser-sintering>
- [28] JARDINI, André Luiz, Maria Aparecida LAROSA, Rubens Maciel FILHO, Cecília Amélia de Carvalho ZAVAGLIA, Luis Fernando BERNARDES, Carlos Salles LAMBERT, Davi Reis CALDERONI a Paulo KHARMANDAYAN. Cranial Reconstruction: 3D Biomodel and Custom-built Implant Created Using Additive Manufacturing. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* [online]. 2014, 42(8), 1877–1884 [cit. 2020-07-13]. DOI: 10.1016/j.jcms.2014.07.006. ISSN 10105182. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010518214002303>
- [29] Electron Beam Melting: Everything You Need To Know About EBM 3D Printing. *3DSourced* [online]. 2020 [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://3dsourced.com/3d-printing-technologies/electron-beam-melting-ebm/>
- [30] Direct Metal Deposition (DMD) Fabrication Process for Metal 3D Prints. *Sculpteo* [online]. c2009–2020 [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://www.sculpteo.com/en/glossary/dmd-definition/>
- [31] Direct Metal Deposition (DMD). *OpenLearn* [online]. c1999-2020 [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/direct-metal-deposition-dmd>
- [32] KAPFER, Sebastian C., Stephen T. HYDE, Klaus MECKE, Christoph H. ARNS a Gerd E. SCHRÖDER-TURK. Minimal Surface Scaffold Designs for Tissue Engineering. *Biomaterials* [online]. 2011, 32(29), 6875–6882 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.06.012. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961211006776>
- [33] DOLAN, James A., Bodo D. WILTS, Silvia VIGNOLINI, Jeremy J. BAUMBERG, Ullrich STEINER a Timothy D. WILKINSON. Optical Properties of Gyroid Structured Materials: From Photonic Crystals to Metamaterials. *Advanced Optical Materials* [online]. 2015, 3(1), 12–32 [cit. 2020-04-01].



- DOI: 10.1002/adom.201400333. ISSN 21951071. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201400333>
- [34] YAN, Chunze, Liang HAO, Ahmed HUSSEIN a Philippe YOUNG. Ti–6Al–4V Triply Periodic Minimal Surface Structures for Bone Implants Fabricated via Selective Laser Melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2015, 51, 61–73 [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.06.024. ISSN 17516161. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616115002295>
- [35] LIU, Fei, David ZHANG, Peng ZHANG, Miao ZHAO a Salman JAFAR. Mechanical Properties of Optimized Diamond Lattice Structure for Bone Scaffolds Fabricated via Selective Laser Melting. *Materials* [online]. 2018, 11(3) [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.3390/ma11030374. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/3/374>
- [36] ŘEHOUNEK, Luboš a Aleš JÍRA. NUMERICAL AND MECHANICAL ANALYSES OF A 3D-PRINTED TITANIUM TRABECULAR DENTAL IMPLANT. *Acta Polytechnica* [online]. 2017, 57(3), 218–228 [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.14311/AP.2017.57.0218. ISSN 1805-2363. Dostupné z: <https://ojs.cvut.cz/ojs/index.php/ap/article/view/4134>
- [37] STAUBER, M. a R. MÜLLER. Age-related Changes in Trabecular Bone Microstructures: Global and Local Morphometry. *Osteoporosis International* [online]. 2006, 17(4), 616–626 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1007/s00198-005-0025-6. ISSN 0937-941X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00198-005-0025-6>
- [38] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy* [online]. 1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2020-02-01]. ISBN 978-80-248-3378-1. Dostupné z: [http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin\\_\\_Animace/Opory/03\\_\\_Materialov%C3%A9\\_inženýrství/06\\_\\_Praskova\\_\\_metalurgie/Skotnicova\\_\\_Praskova\\_\\_metalurgie.pdf](http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin__Animace/Opory/03__Materialov%C3%A9_inženýrství/06__Praskova__metalurgie/Skotnicova__Praskova__metalurgie.pdf)
- [39] Prášková meturgie. *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. [cit. 2020-02-01]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/praskova\\_\\_metalurgie.pdf](https://www.opi.zcu.cz/praskova__metalurgie.pdf)
- [40] DAWES, Jason, Robert BOWERMAN a Ross TREPLETON. Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. 2015, 59(3), 243–256 [cit. 2020-03-19]. DOI: 10.1595/205651315X688686. ISSN 20565135.

- [41] Rotating Electrode Process. In: *Material Technology Innovations Co.* [online]. [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <http://www.mt-innov.com/index.php?ac=article&at=list&tid=16>
- [42] Superalloy Powders Plasma Rotating Electrode Process Equipment Fast Solidification. In: *Easy fashion industry* [online]. c2018–2019 [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <http://www.easyfashionindustry.com/sale-11123040-superalloy-powders-plasma-rotating-electrode-process-equipment-fast-solidification.html>
- [43] FANG, Zhigang Zak, James D. PARAMORE, Pei SUN et al. Powder Metallurgy of Titanium – Past, Present, and Future. *International Materials Reviews* [online]. 2017, 63(7), 407–459 [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003. ISSN 0950-6608. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2017.1366003>
- [44] WALLY, Zena J., Abdul M. HAQUE, Antonio FETEIRA, Frederik CLAEYSSSENS, Russell GOODALL a Gwendolen C. REILLY. Selective Laser Melting Processed Ti6Al4V Lattices with Graded Porosities for Dental Applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2019, 90, 20–29 [cit. 2020-04-04]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.08.047. ISSN 17516161. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616118306192>
- [45] THOMAS, Daniel J., Zita M. JESSOP a Iain S. WHITAKER. *3D Bioprinting for Reconstructive Surgery*. 1. Elsevier Ltd., 2018. ISBN 978-0-08-101103-4.
- [46] KALASKAR, Deepak M. *3D Printing in Medicine*. 1. Elsevier Ltd., 2017. ISBN 978-0-08-100717-4.
- [47] HÁJKOVÁ, Petra a Aleš JÍRA. *Trabekulární vs. gyroidní struktury navržené pro povrchovou vrstvu implantátů: srovnání mechanických vlastností a kvality výroby*. Herbertov, 2019.
- [48] ŘEHOUNEK, Luboš a Aleš ŘÍHA. *MKP simulace porézních dentálních implantátů založené na densitometrii z CT snímků*. Praha, 2019.