Ceramika drukowana w 3D – możliwości i ograniczenia w formowaniu przyrostowym wyrobów ceramicznych

mgr inż. Joanna Tańska, ORCID: 0000-0001-6772-7536, dr inż. Anna Więcław-Midor, ORCID: 0000-0003-3395-2596, dr inż. Paweł Falkowski, ORCID: 0000-0002-7614-943X,

dr hab. inż. Paulina Wiecińska, prof. uczelni, ORCID: 0000-0003-3553-1461.

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Słowa kluczowe	Keywords
formowanie przyrostowe, druk 3D, cyfrowe przetwarzanie światła, fotoutwardzalne dyspersje ceramiczne	additive manufacturing, 3D printing, digital light processing, photocurable ceramic dispersions

Streszczenie

Dynamiczny rozwój technik formowania przyrostowego, obserwowany na przestrzeni ostatnich lat, świadczy o istniejącej potrzebie na wytwarzanie złożonych i precyzyjnych elementów bez stosowania form odlewniczych. Konieczność dopasowania produktu do indywidualnych potrzeb wymusza powstawanie coraz to nowych technik druku 3D, a także dostosowywanie ich do wytwarzania wyrobów z różnego rodzaju materiałów, m.in. z ceramiki. W artykule przedstawiono zarys historyczny metod druku 3D i ich podział zgodnie z normą ISO/ASTM 52900, a także opisano poszczególne grupy metod oraz przykładowe techniki wchodzące w ich skład. Podczas wyboru techniki formowania dla danego produktu należy wziąć pod uwagę wiele czynników, takich jak rodzaj stosowanego materiału, wymiary produktu czy oczekiwana rozdzielczość.

Drukowanie materiałów ceramicznych wciąż stanowi duże wyzwanie dla badaczy, gdyż nie można bezpośrednio przełożyć procesów zachodzących dla polimerów na ceramikę, chociażby ze względu na wysokie temperatury topnienia materiałów ceramicznych. Dodatkowo, w przypadku metod druku 3D wykorzystujących procesy fotoutwardzania (np. w technice DLP (cyfrowego przetwarzania światła), konieczne jest przygotowanie zawiesiny proszku ceramicznego z dodatkiem monomerów i fotoinicjatora. W tej metodzie selektywnie utwardza się powierzchnię zawiesiny warstwa po warstwie przy pomocy światła UV. Niestety, cząstki proszku ceramicznego rozpraszają oraz pochłaniają promieniowanie UV, co znacząco obniża głębokość sieciowania, czyli maksymalną głębokość, na jaką wnika promieniowanie, dostarczając energii niezbędnej do zainicjowania reakcji polimeryzacji. W związku z tym proszek ceramiczny powinien charakteryzować się zbliżoną wartością współczynnika załamania światła do zastosowanej żywicy. Ponadto w przypadku materiałów ceramicznych, ważnym etapem procesu ich otrzymywania, poza formowaniem, jest również spiekanie. Odpowiedni dobór poszczególnych parametrów prowadzenia procesu spiekania, takich jak temperatura spiekania i czas przetrzymania czy szybkość ogrzewania i chłodzenia, jest kluczowy, aby wydrukowane wyroby nie uległy pękaniu i były dobrze zagęszczone. W niniejszym artykule przedstawiono najważniejsze problemy związane z otrzymywaniem ceramiki metodą druku DLP oraz przykładowe ich rozwiązania.

Summary

3D printing of ceramics - possibilities and limitations in additive manufacturing of ceramic parts

The dynamic development of additive manufacturing techniques, observed in recent years, is related to the need for the production of complex and precise elements without the use of casting moulds. Adjusting the product to individual needs forces the development of new 3D printing techniques, as well as adapting them to the production of elements from various types of materials, including ceramics.

The article presents a historical outline of 3D printing methods and their division according to the ISO/ASTM 52900 standard, as well as it describes individual groups of methods and exemplary techniques included in them. There are many factors to consider when choosing an appropriate moulding technique, such as the type of material used, product dimensions, and desired resolution.

Printing ceramic materials is still a big challenge for researchers because the processes used for polymers cannot be directly transferred into ceramics, for example because of the high melting points of ceramic materials. In addition, in case of 3D printing methods that use photocuring processes (e.g. in the DLP (digital light processing) technique, it is necessary to prepare a suspension of ceramic powder with the addition of monomers and a photoinitiator. In this method, the surface of the slurry is selectively cured layer by layer with UV light. Unfortunately, the ceramic powder particles scatter and absorb UV radiation which significantly reduces the cure depth, i.e. the maximum depth to which the radiation penetrates, providing enough energy to initiate the polymerization reaction. Therefore, the ceramic powder should have a refractive index similar to the used resin. In addition, in the case of ceramic materials, sintering is also an important step. Appropriate selection of individual parameters of the sintering process, such as sintering temperature and dwell time, or the rate of heating and cooling, is crucial to obtain well densified and undefected printed parts. This article presents the most important problems related to obtaining ceramics by DLP printing and exemplary solutions.

1. Wprowadzenie

Wśród metod formowania materiałów ceramicznych coraz większym zainteresowaniem cieszą się technologie druku 3D, zwane także formowaniem przyrostowym (ang. *Additive Manufacturing* – AM). W przeciwieństwie do klasycznych metod formowania, takich jak wtrysk, odlewanie z gęstwy czy odlewanie żelowe, druk 3D daje możliwość otrzymania precyzyjnych i złożonych elementów bez konieczności stosowania form odlewniczych¹. Proces drukowania poprzedza jedynie wykonanie trójwymiarowego modelu w oprogramowaniu typu CAD (ang. *Computer Aided Design*), co znacznie obniża koszty wytworzenia pojedynczego elementu. W związku z tym formowanie przyrostowe z powodzeniem można stosować zarówno przy produkcjach seryjnych, jak i do otrzymywania pojedynczych, unikalnych elementów o parametrach dostosowanych do indywidualnych potrzeb^{2,3}.

Wyroby wytwarzane za pomocą druku 3D znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w aeronautyce, przemyśle motoryzacyjnym, w architekturze i budownictwie oraz w sektorze medycznym – w implantologii, a także w stomatologii i ortodoncji. Nową, dopiero rozwijającą się technologią, jest tzw. biodruk 3D, który umożliwia tworzenie heterogenicznych konstruktów tkankowych o złożonej budowie⁴.

2. Zarys historyczny

Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące formowania przyrostowego sięgają lat 80. XX wieku, kiedy to japoński naukowiec Hideo Kodama złożył patent opisujący proces selektywnego utwardzania ciekłej żywicy za pomocą światła UV. Technologia ta była stosunkowo tania, szybka i zautomatyzowana, jednak pomimo jej innowacyjności Kodamie nie udało się pozyskać środków finansowych na ochronę wynalazku, przez co patent wygasł. Trzy lata później Amerykanin Chuck Hull otrzymał pierwszy wydruk przy użyciu nowatorskiej metody druku stereolitograficznego - dziś jednej z najbardziej popularnych metod druku 3D. Hull opatentował pierwszą drukarkę stereolitograficzną (SLA-1), a także stworzył format pliku STL do przechowywania danych geometrycznych dla zaprojektowanych obiektów. W roku 1986 Chuck Hull został współzałożycielem pierwszej na świecie firmy zajmującej się drukiem 3D - 3D Systems. Równolegle prowadzone były badania nad innymi technikami druku 3D. W drugiej połowie lat 80. Carl Deckard opracował metodę selektywnego spiekania laserem SLS (ang. Selective Laser Sintering), natomiast William Masters opatentował dwie technologie: natryskiwania materiału MJ (ang. Material Jetting) oraz ukierunkowanego osadzania wiązką energii DED (ang. Directed Energy Deposition)⁵. W kolejnych latach powstawały nowe metody formowania przyrostowego, m.in. osadzanie topionego materiału FDM (ang. Fused Deposition Modeling) oraz natryskiwanie spajające BJ (ang. Binder Jetting)^{6,7}. Schematycznie najbardziej kluczowe etapy rozwoju technik druku 3D przedstawiono na rys. 1.

3. Metody formowania przyrostowego

Dynamiczny rozwój badań nad formowaniem przyrostowym zaowocował powstaniem wielu różnych metod druku 3D⁸. Metody te zostały skategoryzowane przez ASTM International w ramach normy ISO/ASTM 52900⁹. Zgodnie z dokumentem wyróżnia się siedem grup metod formowania przyrostowego (rys. 2.):

Directed Energy Deposition (DED) – **ukierunkowane osadzanie wiązką energii** to metody druku 3D, w których źródło energii, takie jak wiązka lasera lub wiązka elektronów, stapia materiał podczas jego osadzania. Dysza drukująca, aby wytworzyć obiekt, może się poruszać we wszystkich kierunkach, zgodnie z wcześniej zaprojektowaną ścieżką. Istotną wadą tych metod jest fakt, iż w materiale mogą tworzyć się naprężenia szczątkowe ze względu na duży gradient temperatury powstający w strefie działania źródła energii¹⁰⁻¹². Ponadto dane literaturowe dotyczące metody DED ograniczają się głównie do formowania wyrobów z mikroproszków (np. Al₂O₃ i ZrO₂) o sferycznym kształcie ziaren, który zapewni dobry "przepływ" proszku podczas jego podawania¹³.

Powder Bed Fusion (PBF) – **spajanie w złożu proszkowym** – w metodach tych proszek jest równomiernie rozmieszczany w złożu, a następnie selektywnie stapiany przy pomocy źródła energii. W zależności od zastosowanego źródła ciepła można wyróżnić kilka technik drukowania:

- → Selective Laser Sintering (SLS) selektywne spiekanie laserowe,
- → Electron Beam Melting (EBM) stapianie przy użyciu wiązki elektronów,
- → Selective Heat Sintering (SHS) selektywne spiekanie.



Rys. 1. Schemat przedstawiający wybrane etapy rozwoju technik druku 3D



Rys. 2. Grupy metod formowania przyrostowego według normy ISO/ASTM 52900

Metody te pozwalają na otrzymanie szerokiej gamy materiałów: ceramiki, tworzyw sztucznych, metali, a także materiałów kompozytowych¹⁴⁻¹⁷.

Binder Jetting (BJ) – **natryskiwanie spajające** – to metoda, w której kolejne warstwy proszku utwardza się poprzez selektywne nakraplanie ciekłym spoiwem. W pierwszym etapie proszek ceramiczny rozprowadza się równomiernie na podłożu. Następnie głowica drukująca rozpoczyna proces natryskiwania płynnego środka wiążącego na określone miejsca w złożu proszkowym w celu utworzenia pierwszej warstwy produktu. Po każdej warstwie platforma robocza jest obniżana, aby zrobić miejsce na kolejną warstwę i proces się powtarza aż do uzyskania produktu zgodnego z projektem 3D. Po skończonym wydruku produkt oczyszcza się z nadmiaru proszku, a następnie wyrób jest poddawany procesowi wypalenia spoiwa oraz spiekania¹⁸⁻²⁰.

Sheet Lamination (SL) – **laminowanie arkuszy** – metody druku 3D, które polegają na tym, że każda pojedyncza warstwa obiektu jest wycinana za pomocą lasera lub noża, po czym arkusze materiału są łączone ze sobą w celu utworzenia zaprojektowanego elementu. Metody te są stosunkowo proste i szybkie, jednak mają one pewne ograniczenia dotyczące geometrii otrzymywanych wyrobów. Metody SL są powszechnie stosowane m.in. do otrzymywania kompozytów warstwowych. Najpopularniejszą z technik należących do grupy SL jest LOM – *Laminated Object Manufacturing*^{21,22}.

Material Extrusion (ME) – wytłaczanie materiału – rodzaj formowania przyrostowego, w którym materiał jest selektywnie dozowany przez dyszę drukującą. W przypadku materiałów ceramicznych proces drukowania poprzedzony jest przygotowaniem pasty ceramicznej o odpowiednich właściwościach reologicznych. Następnie dysza drukująca wytłacza materiał, poruszając się po zaprojektowanej wcześniej ścieżce w celu wytworzenia produktu. Do tej grupy technik zalicza się m.in.:

- → Direct Ink Writing (DIW) bezpośrednie drukowanie atramentem,
- → Fused Deposition Modelling (FDM) osadzanie topionego materiału,
- → Paste Deposition Modelling (PDM) osadzanie pasty.

Po skończonym procesie drukowania, konieczne jest wypalenie dodatków organicznych oraz spiekanie wyrobów²³⁻²⁸. Material Jetting (MJ) – **natryskiwanie materiału** – metody polegające na selektywnym osadzaniu kropel materiału w celu wytworzenia produktu. Krople materiału są dozowane w ściśle określone miejsca, a następnie utwardzane przy pomocy np. światła UV, co prowadzi do wytworzenia pierwszej warstwy produktu. Proces ten jest powtarzany aż do uzyskania gotowego wyrobu, zgodnie z projektem 3D. Zaletami tej grupy metod są m.in. duża rozdzielczość oraz możliwość wytworzenia gładkich powierzchni, jednak ze względu na duży udział fazy organicznej mogą wystąpić trudności na etapie prowadzenia procesu wypalania dodatków organicznych oraz spiekania²⁹⁻³².

Vat Photopolymerization (VP) – **fotopolimeryzacja w kadzi** – metody formowania przyrostowego, w których żywica znajdująca się w kadzi jest utwardzana dzięki reakcji polimeryzacji aktywowanej światłem. Najczęściej stosowanymi technikami drukowania należącymi do omawianej grupy metod są:

- → Stereolithography (SLA) stereolitografia,
- → Digital Light Processing (DLP) cyfrowe przetwarzanie światła.

W technice SLA materiał jest utwardzany przy użyciu wiązki lasera UV, podczas gdy w technice DLP wykorzystuje się światło UV z projektora. W DLP źródło światła UV pozostaje nieruchome i jednocześnie utwardza całą warstwę żywicy, natomiast w SLA wiązka lasera porusza się od punktu do punktu zgodnie z projektem 3D. Ważnymi parametrami, które należy zoptymalizować w celu wydrukowania obiektu tymi metodami, są: czas naświetlania, wysokość pojedynczej warstwy, a także intensywność światła³³⁻³⁸.

Zanim jednak rozpocznie się proces drukowania, należy przygotować fotoutwardzalne dyspersje, w których skład wchodzą: proszek ceramiczny, rozpuszczalnik, monomer lub mieszanina monomerów organicznych, związek upłynniający i fotoinicjator. Zawiesiny te mają fundamentalne znaczenie w procesie drukowania metodami VP i muszą spełniać szereg wymagań, aby z powodzeniem mogły być w nich stosowane. Cząstki ceramiczne muszą być jednorodne i równomiernie zdyspergowane w ośrodku fotopolimeryzującym i nie powinny sedymentować przez od-

powiednio długi okres, ze względu na to, iż proces drukowania trwa od kilku godzin do nawet kilku dni (w przypadku wyrobów o dużych gabarytach). Zastosowanie niestabilnych w czasie zawiesin może skutkować występowaniem niejednorodności materiału w wytworzonych elementach i w konsekwencji może doprowadzić do anizotropii gotowego wyrobu³⁹. W związku z tym, że właściwości reologiczne (takie jak lepkość oraz granica płyniecia) zawiesin ceramicznych odgrywają kluczową rolę w formowaniu materiałów metodami VP, bardzo ważna jest optymalizacja składu fotoutwardzalnej masy, np. poprzez dobór odpowiedniej ilości proszku ceramicznego. Większy udział objętościowy proszku sprzyja mniejszemu skurczowi i większej gęstości po spiekaniu, a tym samym wyższej wytrzymałości mechanicznej. Jednak większa ilość proszku zwiększa lepkość zawiesiny, a także obniża jej głębokość sieciowania, czyli głębokość, na jaką wnika promieniowanie, dostarczając energii niezbędnej do zainicjowania reakcji polimeryzacji. Jest to związane ze zjawiskiem rozpraszania światła przez cząstki ceramiczne. Rozpraszanie światła występuje, gdy dwa ośrodki mają różne współczynniki załamania światła RI (ang. Refractive Index), a różnice w ich wartościach pozwalają na ilościowe określenie rozproszenia wiązki światła. W zależności od wartości współczynnika załamania światła proszki ceramiczne w różny sposób rozpraszają promieniowanie UV. Intensywność tego ziawiska zależy nie tylko od rodzaju proszku i jego ilości. ale także od rozmiaru cząstek. Proszki ceramiczne o mniejszych rozmiarach mają większą powierzchnię właściwą, w związku z czym obserwuje się u nich większe rozpraszanie⁴⁰. Dodatkowo niedopasowanie współczynnika załamania światła zawiesiny oraz intensywności światła stosowanego do jej utwardzania może skutkować zmniejszeniem głębokości polimeryzacji, a tym samym powodować powstawanie struktury z pęknięciami, niższą mechaniczną odpornością i chropowatością powierzchni⁴¹. Końcowym etapem przy otrzymywaniu materiałów ceramicznych technikami VP jest wypalenie dodatków organicznych oraz spiekanie. Metodyka badań stosowana przy otrzymywaniu wyrobów technikami należącymi do grupy Vat Photopolymerization została przedstawiona w sposób schematyczny na rys. 3.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie poszczególnych etapów otrzymywania wyrobów przy użyciu technik z grupy Vat Photopolymerization

NAUKA

Nazwa metody (materiał wyjściowy)	Przykładowe techniki	Zalety (+)/Wady (-)
Directed Energy Deposition (DED) ukierunkowane osadzanie wiązką energii (proszek ceramiczny)	 LENS – Laser Engineering Net Shape EBAM – Electron Beam Additive Manufacturing 	 + proces jednoetapowy, brak konieczności wprowadzania dodatkowych etapów procesu takich jak wypalanie dodatków organicznych czy spiekanie + mniejsze zużycie energii oraz mniejsza ilość generowanych odpadów w porównaniu m.in. do SLM + możliwość wytwarzania obiektów o wewnętrznych, zamkniętych strukturach oraz zakrzywionych powierzchniach - ryzyko powstawania defektów spowodowane dużym gradientem temperatur między warstwami - wysokie wymagania dotyczące chłodzenia - ograniczone możliwości otrzymywanych geometrii
Powder Bed Fusion (PBF) spajanie w złożu proszkowym (złoże proszku ceramicznego, może zawierać spoiwo polimerowe)	 SLS – Selective Laser Sintering SLM – Selective Laser Melting EBM – Electron Beam Melting MJF – Multi Jet Fusion 	 + szeroki wybór materiałów + wysoka rozdzielczość + wysoka wytrzymałość mechaniczna wydruków + brak konieczności wprowadzania dodatkowych etapów procesu takich jak wypalanie dodatków organicznych czy spiekanie + możliwość drukowania elementów o skomplikowanych geometriach - niedokładne wykończenia powierzchni - ryzyko powstawania defektów spowodowane dużym gradientem temperatur między warstwami - ograniczenia w rozmiarach wytwarzanych elementów - długotrwały proces drukowania - konieczność usuwania nadmiaru proszku po zakończeniu drukowania
Binder Jetting (BJ) natryskiwanie spajające (złoże proszku ceramicznego)		 + prostota procesu + brak konieczności stosowania źródeł dużej mocy takich jak laser lub wiązka elektronów - niedokładne wykończenia powierzchni - niska gęstość wydruków przed poddaniem ich procesowi spiekania - konieczność usuwania nadmiaru proszku po zakończeniu drukowania - możliwość drukowania jedynie z proszków o mikrometrowym rozmiarze ziaren
Sheet Lamination (SL) laminowanie arkuszy (folie polimerowe wzmacniane cząstkami proszku ceramicznego)	 LOM - Laminated Object Manufacturing CAM-LEM Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials 	 + krótki czas trwania procesu + możliwość wytwarzania kompozytów warstwowych + szeroki wybór materiałów + możliwość wytwarzania obiektów o wewnętrznych, zamkniętych strukturach - niska rozdzielczość - ograniczone możliwości otrzymywanych geometrii - ryzyko rozwarstwiania się wyrobów z powodu zbyt niskiej adhezji pomiędzy poszczególnymi warstwami - trudności w otrzymywaniu gładkich powierzchni
Material Extrusion (ME) wytłaczanie materiału (zawiesina proszku ceramicznego, rozpuszczalnika i spoiwa lub filament polimerowy z dodatkiem proszku ceramicznego)	 DIW - Direct Ink Writing FDC - Fused Deposition of Ceramics FDM - Fused Deposition Modelling PDM - Paste Deposition Modelling 	 + niski koszt procesu + możliwość zastosowania wielu materiałów + krótki czas trwania procesu + mała ilość odpadów + możliwość wytwarzania obiektów o wewnętrznych, zamkniętych strukturach - niska rozdzielczość - konieczność wcześniejszego przygotowania materiału wyjściowego o odpowiednich właściwościach reologicznych - trudności związane z wypalaniem dodatków organicznych oraz spiekaniem
Material Jetting (MJ) natryskiwanie materiału (atrament polimerowy lub fotoutwardzalny z dodatkiem proszku ceramicznego)	 MJ – Material Jetting NPJ – NanoParticle Jetting DOD – Drop On Demand 	 + wysoka rozdzielczość + możliwość zastosowania wielu materiałów + możliwość wytwarzania gładkich powierzchni - niska gęstość wydruków - duża zawartość fazy organicznej skutkująca trudnościami podczas spiekania
Vat Photopolymerization (VP) fotopolimeryzacja w kadzi (fotoutwardzalna żywica z dodatkiem proszku ceramicznego)	 SLA – Stereolithography DLP – Digital Light Processing CDLP – Continuous Digital Light Processing 	 + wysoka rozdzielczość + możliwość wytwarzania gładkich powierzchni + możliwość wytwarzania elementów o dużych rozmiarach + możliwość drukowania elementów o skomplikowanych geometriach - ograniczony wybór materiałów (wysoki współczynnik załamania światła uniemożliwiający użycie wielu borków, węglików i azotków) - konieczność wcześniejszego przygotowania materiału wyjściowego o odpowiednich właściwościach reologicznych - szkodliwość stosowanych dodatków organicznych (monomery, rozpuszczalnik, fotoinicjator) i trudności związane z ich wypalaniem (rozkładem termicznym)

Tab. 1. Zestawienie siedmiu grup formowania addytywnego materiałów ceramicznych wraz z wyszczególnieniem przykładowych technik oraz zalet i wad

Wszystkie omówione grupy metod mają zarówno liczne zalety, jak i ograniczenia, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze techniki pozwalającej na otrzymanie produktu o pożądanym kształcie i właściwościach. Zalety i wady każdej z siedmiu grup metod druku 3D materiałów ceramicznych wraz w przykładowymi technikami zostały zestawione w tab. 1.

Materiały stosowane w badaniach

W badaniach wykorzystano dwa proszki ceramiczne:

- → tlenek glinu o symbolu TM-DAR firmy Taimei Chemicals (Japonia) o średniej wielkości cząstek 150 nm i gęstości 3,98 g/cm³,
- → tlenek cyrkonu o symbolu TZ-PX-245 firmy Tosoh Corporation (Japonia) o średniej wielkości cząstek 40 nm i gęstości 5,86 g/cm³.

Jako rozpuszczalnik zastosowano 2-etyloheksanol (2-EH) firmy Fluka Chemical Corp. (>98%). Związkiem upłynniającym stosowanym w badaniach był kopolimer poliestru i poliaminy o symbolu handlowym KD1 Hypermer™ firmy CRODA w postaci 50%_{wag}. roztworu w mieszaninie azeotropowej trójchloroetylenetanol. Podczas badań stosowano dwa monomery organiczne:

- → dimetakrylan glikolu trietylenowego (nazwa skrótowa: TEGDMA), Sigma Aldrich, gęstość: 1,092 g/cm³,
- → dimetakrylan poli(glikolu 1,3-propylenowego) (nazwa skrótowa: PPGDMA), Sigma Aldrich, gęstość: 1,010 g/cm³.

Jako fotoinicjator zastosowano związek o nazwie handlowej Omnirad 2100 firmy IGM Resins, który jest mieszaniną fenylo-(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfinianu etylu i tlenku fenylo-bis-(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny.

W tab. 2. przedstawiono skład ceramicznych mas lejnych oraz masy referencyjnej (bez dodatku proszku ceramicznego) wykorzystanych w badaniach.

Metodyka badawcza

Mieszaninę monomerów wraz z rozpuszczalnikiem i fotoinicjatorem poddano 15-minutowemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM100 z szybkością 300 obr./min. Następnie dodano związek upłynniający oraz proszek ceramiczny. Masę poddano półgodzinnemu mieszaniu w młynie z szybkością 300 obr./min, po czym zwiększono szybkość mieszania do 350 obr./min i mieszano jeszcze przez 15 minut. Następnie zawiesinę umieszczono w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250, który służył do jednoczesnego mieszania i odpowietrzania zawiesin. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr./min, a następnie odgazowywano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr./min w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Opisany cykl wykonano dwukrotnie.

Przygotowane fotoutwardzalne masy ceramiczne oraz masę referencyjną bez dodatku proszku ceramicznego odlewano do form silikonowych i naświetlano przez 30, 60 i 90 s halogenkową lampą B-7P firmy BRILUM ze świetlówką kompaktową SJ-118 z trzonkiem R7s o mocy 500 W, a następnie utwardzone warstwy umieszczano między dwoma szkiełkami i mierzono ich grubość za pomocą suwmiarki elektronicznej⁴².

W kolejnym etapie otrzymano wyroby w kształcie walca o średnicy 10 mm i 20 mm metodą druku DLP przy użyciu drukarki FlashForge Hunter, co poprzedzało przygotowanie projektu w programie graficznym Autodesk Fusion 360 oraz dobranie parametrów drukowania. Pomiary głębokości sieciowania pozwoliły na ustalenie pewnych zależności, ale nie uwzględniły licznych aspektów procesu drukowania, przede wszystkim różnic w charakterystyce spektralnej lamp UV stosowanych w badaniach (lampy w drukarkach 3D i lampa zewnętrzna B-7P firmy

Zawiesina	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Masa referencyjna
Al ₂ O ₃ [% _{obi}]	45	-	-
ZrO ₂ [% _{obj.}]	-	45	-
2-EH [% _{obj.}] TEGDMA [% _{obj.}] PPGMDA [% _{obj.}] mieszanina o stosunku molowym 1:1:1	55	55	100
Omnirad 2100 [% _{wag.}]*	3	3	3
KD1 (50% roztwór) [% _{wag.}]**	1,5	1,5	-

*w stosunku do masy monomerów organicznych

**w stosunku do masy proszku ceramicznego

Tab. 2. Skład fotoutwardzalnych układów stosowanych w badaniach

	Program 1.	Program 2.	
ETAP 1.	20°C - 400°C → 1°C/min 400°C - 700°C → 3°C/min 700°C - 1000°C → 5°C/min 1000°C → 30 min 1000°C - 50°C → 5°C/min	25°C - 180°C → 2°C/min 180°C - 550°C → 0,5°C/min 550°C → 1 h 550°C - 1000°C → 3°C/min 1000°C → 30 min 1000°C - 50°C → 5°C/min	
ETAP 2.	25°C – 1000°C → 5°C/min 1000°C – 1550°C → 3°C/min 1550°C → 2 h 1550°C – 50°C → 5°C/min		

Tab. 3. Szczegółowy opis programów spiekania

BRILUM), co spowodowało, że wyników pomiarów nie można było bezpośrednio przełożyć na parametry druku 3D. Po przeprowadzeniu szeregu prób przy różnych parametrach drukowania zaobserwowano, że aby uzyskać odpowiednią adhezję pomiędzy poszczególnymi warstwami, należy zastosować następujące parametry: grubość pojedynczej warstwy – 0,02 mm, czas bazowy wydruku – 20 s, czas dołączania – 30 s, ilość warstw – 250, intensywność światła – 50%. Kształtki poddano dwuetapowemu procesowi spiekania z wykorzystaniem dwóch różnych programów, dla których dokładne parametry przedstawiono w tab. 3. Programy różniły się pierwszym etapem procesu – w programie 2. zastosowano wolniejsze ogrzewanie, a także dodatkowe godzinne przetrzymanie w temperaturze 550°C, co miało na celu bardziej efektywne usunięcie fazy organicznej z próbek.

Próbki zwymiarowano przed i po procesie spiekania w celu wyznaczenia ich skurczliwości liniowej i objętościowej. Przeprowadzono również badania gęstości kształtek za pomocą piknometru helowego AccuPyc 1330 Pycnometer (Micrometrics Instrument Corporation). Zastosowany program obejmował 50 cykli płukania helem i 50 cykli pomiarowych.

Analizę mikrostruktury wybranych spieków wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Ultra Plus.

Wyniki badań i dyskusja

Pomiary głębokości sieciowania zostały wykonane dla mas o składach zestawionych w tab. 2., a wyniki badań przedstawiono na rys. 4. Dodatek zarówno tlenku glinu, jak i tlenku cyrkonu, znacząco obniża wartości głębokości sieciowania



Rys. 4. Wykres przestawiający wyniki pomiarów głębokości sieciowania badanych mas lejnych



Rys. 5. Przykładowe kształtki z ${\rm Al}_{\rm 2}{\rm O}_{\rm 3}$ otrzymane metodą druku DLP i spiekania swobodnego



Rys. 6. Zdjęcia z SEM kształtek z Al_2O_3 spiekanych według programu 1. (a i b) oraz według programu 2. (c i d)

w porównaniu z masą referencyjną bez dodatku proszku ceramicznego. Przykładowo, dla czasu naświetlania równego 60 s głębokość sieciowania masy referencyjnej wynosi nieco ponad 12 000 µm. Z kolei jednakowy czas naświetlania mas z dodatkiem tlenku glinu i tlenku cyrkonu, pozwala otrzymać utwardzone warstwy o grubościach odpowiednio 820 µm oraz 630 µm. Są to wartości ok. 14-krotnie mniejsze w przypadku Al_2O_3 oraz ok. 19-krotnie mniejsze dla ZrO_2 w porównaniu do masy referencyjnej. Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek proszku ceramicznego w znaczącym stopniu ogranicza głębokość, na jaką może dotrzeć światło UV, które jest niezbędne do zainicjowania procesu fotopolimeryzacji. Mniejsze wartości głębokości sieciowania uzyskane dla próbek na bazie tlenku cyrkonu są zapewne związane z różnicami w wartościach współczynnika załamania światła dla ZrO_2 , Al_2O_3 i monomerów. Zgodnie z literaturą współczynnik ten wynosi dla: $ZrO_2 - 2,2$; $Al_2O_3 - 1,8$; TEGDMA – 1,5; PPGDMA – 1,5^{43,44}. Im większa różnica pomiędzy wartościami współczynnika załamania światła proszku ceramicznego oraz monomerów, tym efekt rozproszenia światła większy, a grubość utwardzonej masy mniejsza.

	Program 1.	Program 2.
gęstość pozorna [g/cm³]	3,69 ± 0,15	3,87 ± 0,01
gęstość względna [%]	92,5	97,2
skurczliwość liniowa [%]	19,52 ± 0,10	21,03 ± 0,71
skurczliwość objętościowa [%]	49,95 ± 2,60	54,80 ± 6,20

Tab. 4. Zestawienie wybranych właściwości kształtek z ${\rm Al_2O_3}$ po spiekaniu, w zależności od zastosowanego programu spiekania

Wydruki wykonano z masy na bazie tlenku glinu ze względu na jej wyższe wartości głębokości sieciowania, a następnie kształtki poddano procesowi spiekania. Zdjęcie przykładowych spieków przedstawiono na rys. 5. W tab. 4. zestawiono wyniki pomiarów gęstości pozornej i względnej oraz skurczliwości liniowej i objętościowej dla kształtek spiekanych z użyciem dwóch różnych programów spiekania. Pomiary wykonane przy użyciu piknometru helowego wykazały, że większe zagęszczenie udało się uzyskać dla kształtek spiekanych według programu 2. Zastosowanie wolniejszego ogrzewania jest więc zasadne, gdyż poprawia stopień zagęszczenia kształtek o ok. 5% względem kształtek spiekanych zgodnie z programem 1. Dla kształtek spiekanych programem 2. obserwuje się także wyższe wartości skurczliwości liniowej i objętościowej.

W celu analizy mikrostruktury otrzymanych kształtek wykonano zdjęcia za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 6.). Na zdjęciach dobrze widoczne są ziarna AI_2O_3 o średnicy zastępczej rzędu 1-3 µm. Ponadto nie zaobserwowano wolnych przestrzeni międzyziarnowych, a otrzymane próbki są dobrze zagęszczone. Miejscami występuje jednak słaba adhezja między warstwami. Jest to szczególnie widoczne w przypadku próbek spiekanych według programu 1., gdzie widoczne są szczeliny pomiędzy warstwami o grubości wynoszącej nawet ok. 20-30 µm. Dla kształtek spiekanych według programu 2. można zaobserwować granice pomiędzy poszczególnymi warstwami, jednak adhezja pomiędzy nimi jest większa.

Wnioski

Dodatek proszków ceramicznych znacząco obniża wartości głębokości sieciowania, jednak dobranie odpowiednich parametrów wydruku, takich jak: wysokość pojedynczej warstwy, czas naświetlania czy intensywność światła, pozwala na otrzymanie wydruków o zadowalającej jakości z fotoutwardzalnych zawiesin ceramicznych metodą druku DLP. Ważnym elementem jest również właściwe przeprowadzenie procesu spiekania wydruków. W tym celu należy dobrać odpowiednią temperaturę spiekania oraz szybkość ogrzewania, która nie może być zbyt duża, aby efektywnie usunąć fazę organiczną, unikając tworzenia się wielu rozwarstwień i spękań w próbkach. Alternatywną formą spiekania obiektów otrzymanych metodą druku DLP mogą być techniki spiekania z udziałem impulsów elektrycznych (np. PL-SPS – *Pressureless Spark Plasma Sintering*)⁴⁵⁻⁴⁷.

Podziękowania

Praca powstała w ramach projektu NCN PRELUDIUM nr UMO-2018/29/N/ST8/02096 oraz subwencji realizowanej w Katedrze Technologii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

¹ J. Deckers, J. Vleugels, J.P. Kruth, *Additive manufacturing of ceramics:* A review, J Ceram Sci Technol 2014, 5, p. 245–260. https://doi.org/10.4416/JCST2014-00032

- ² Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, R. Goodridge, Additive manufacturing of advanced ceramic materials, Prog Mater Sci 2021, 116, 100736. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736
- ³ T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Compos Part B Eng 2018, 143, p. 172–196. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012
- ⁴ Z. Xia, S. Jin, K. Ye, *Tissue and Organ 3D Bioprinting*, SLAS Technol 2018, 23, p. 301–314. https://doi.org/10.1177/2472630318760515
- ⁵ J.S. Pelz, N. Ku, M.A. Meyers, L.R. Vargas-Gonzalez, Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective. J Mater Res Technol 2021, 15, p. 670–695. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.155
- ⁶ S.C. Altiparmak, V.A. Yardley, Z. Shi, J. Lin, *Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives.* J Manuf Process 2022, 83, p. 607–636. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.032
- ⁷ M. Ziaee, N.B. Crane, Binder jetting: A review of process, materials, and methods, Addit Manuf 2019, 28, p. 781–801. https://doi.org/10.1016/j. addma.2019.05.031
- ⁸ F. Calignano, D. Manfredi, E.P. Ambrosio, S. Biamino, M. Lombardi, E. Atzeni, et al, *Overview on additive manufacturing technologies*, Proc IEEE 2017, 105, p. 593–612. https://doi.org/10.1109/JPROC.2016.2625098
- ASTM International. INTERNATIONAL STANDARD ISO/ASTM 52900 Additive manufacturing – General principles – Terminology, 2015.
- ¹⁰ Y. Huang, D. Wu, D. Zhao, F. Niu, G. Ma, Investigation of melt-growth alumina/aluminum titanate composite ceramics prepared by directed energy deposition. Int J Extrem Manuf 2021, 3, 035101. https://doi.org/10.1088/2631-7990/abf71a
- ¹¹ U. Chadha, S.K. Selvaraj, A.S. Lamsal, Y. Maddini, A.K. Ravinuthala, B. Choudhary, et al., *Directed Energy Deposition via Artificial Intelligence- Enabled Approaches*. Complexity 2022, 2022, p. 1–32. https://doi.org/10.1155/2022/2767371
- ¹² H. Liu, H. Su, Z. Shen, D. Zhao, Y. Liu, Y. Guo, et al., One-step additive manufacturing and microstructure evolution of melt-grown Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ eutectic ceramics by laser directed energy deposition, J Eur Ceram Soc 2021, 41, p. 3547–3558. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.047
- ¹³ F. Niu, S. Yan, G. Ma, D. Wu, Directed-Energy Deposition for Ceramic Additive Manufacturing, Addit Manuf Process 2020, p. 131–151. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v24.a0006559
- ¹⁴ C. Huo, X. Tian, Y. Nan, D. Li, Journal of the European Ceramic Society Hierarchically porous alumina ceramic catalyst carrier prepared by powder bed fusion, J Eur Ceram Soc 2020, 40, p. 4253–4264. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.059
- ¹⁵ F. Verga, M. Borlaf, L. Conti, K. Florio, M. Vetterli, T. Graule, et al., Laser-based powder bed fusion of alumina toughened zirconia, Addit Manuf 2020, 31, p. 100959. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100959
- ¹⁶ K. Florio, D. Puccio, G. Viganò, S. Pfeiffer, F. Verga, M. Grasso, et al., Process characterization and analysis of ceramic powder bed fusion, Int J Adv Manuf Technol 2021, 117, p. 2105–2116. https://doi.org/10.1007/s00170-021-07625-y
- ¹⁷ R. Singh, A. Gupta, O. Tripathi, S. Srivastava, B.Singh, A. Awasthi, *Materials Today: Proceedings Powder bed fusion process in additive manufacturing, An overview, Mater Today Proc 2020, 26, p. 3058–3070. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635*
- ¹⁸ X. Lv, F. Ye, L. Cheng, S. Fan, Y. Liu, Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment, Ceram Int 2019, 45, p. 12609–12624. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.012
- ¹⁹ M. Mariani, R. Beltrami, P. Brusa, C. Galassi, R. Ardito, N. Lecis, Journal of the European Ceramic Society 3D printing of fine alumina powders by binder jetting, J Eur Ceram Soc 2021, 41, p. 5307–5315. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.006
- ²⁰ W. Du, X. Ren, Z. Pei, C. Ma, Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density, J Manuf Sci Eng 2020, 142, p. 1–19. https://doi.org/10.1115/1.4046248
- ²¹ Y. Zhang, X. He, J. Han, S. Du, J. Zhang, Al2O3 Ceramics Preparation by LOM (Laminated Object Manufacturing), Int J Adv Manuf Technol 2001, p. 531–534
- ²² D.A. Klosterman, R.P. Chartoff, N.R. Osborne, G.A. Graves, A. Lightman, G. Han, et al., Curved Layer LOM of Ceramics and Composites n.d., p. 671–680

NAUKA

- ²³ H. Hur, Y.J. Park, D. Kim, J.W. Ko, Materials & Design Material extrusion for ceramic additive manufacturing with polymer-free ceramic precursor binder, Mater Des 2022, 221, p. 110930. https://doi.org/10.1016/j. matdes.2022.110930
- ²⁴ F. Clemens, F. Sarraf, A. Borzì, A. Neels, A. Hadian, Material extrusion additive manufacturing of advanced ceramics: Towards the production of large components, J Eur Ceram Soc 2022. https://doi.org/10.1016/j. jeurceramsoc.2022.10.019
- ²⁵ A. Hadian, L. Koch, P. Koberg, F. Sarraf, A. Liersch, T. Sebastian, et al., Material extrusion based additive manufacturing of large zirconia structures using filaments with ethylene vinyl acetate based binder composition. Addit Manuf 2021, 47, p. 102227. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102227
- ²⁶ J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives, Materials (Basel) 2018, 11, p. 840. https://doi.org/10.3390/ma11050840
- ²⁷ A. Shahzad, I. Lazoglu, Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges, Compos Part B Eng 2021, 225, p. 109249. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109249
- ²⁸ G. Franchin, L. Wahl, P. Colombo, Direct ink writing of ceramic matrix composite structures. J Am Ceram Soc 2017, 100, p. 4397–4401. https://doi.org/10.1111/jace.15045
- ²⁹ E. Willems, M. Turon-Vinas, B. Camargo, B. Van Hooreweder, F. Zhang, Journal of the European Ceramic Society Additive manufacturing of zirconia ceramics by material jetting, J Eur Ceram Soc 2021, 41, p. 5292–5306. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.018
- ³⁰ H. Fayazfar, F. Liravi, U. Ali, E. Toyserkani, Additive manufacturing of high loading concentration zirconia using high-speed drop-on-demand material jetting. Int J Adv Manuf Technol 2020, 109, p. 2733–2746. https://doi.org/10.1007/s00170-020-05829-2
- ³¹ V. Lang, S. Weingarten, H. Wiemer, U. Scheithauer, F. Glausch, R. Johne, et al., Process Data-Based Knowledge Discovery in Additive Manufacturing of Ceramic Materials by Multi-Material Jetting (CerAM MMJ). J Manuf Mater Process 2020, 4, p. 74. https://doi.org/10.3390/jmmp4030074
- ³² S. Tyagi, A. Yadav, S. Deshmukh, Materials Today: Proceedings Review on mechanical characterization of 3D printed parts created using material jetting process, Mater Today Proc 2022, 51, p. 1012–1016. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.073
- ³³ I. Leite, D. Camargo, M. Mota, C. Alberto, M. Cristina, A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. Ceram Int 2021, 47, 11906–11921. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031
- ³⁴ F. Zhang, L. Zhu, Z. Li, S. Wang, J. Shi, W. Tang, et al. *The recent development of vat photopolymerization: A review*, Addit Manuf 2021, 48, p. 102423. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423
- ³⁵ X. Li, Y. Chen, Vat-Photopolymerization-Based Ceramic Manufacturing. J Mater Eng Perform 2021, 30, p. 4819–4836. https://doi.org/10.1007/s11665-021-05920-z
- ³⁶ G. Franchin, H. Elsayed, R. Botti, K. Huang, J. Schmidt, G. Giometti, et al. Additive Manufacturing of Ceramics from Liquid Feedstocks, Chinese J Mech Eng Addit Manuf Front 2022, 1, p. 100012. https://doi.org/10.1016/J.CJMEAM.2022.100012
- ³⁷ R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, et al. Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method, Ceram Int 2018, 44, p. 3412–3416. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.135
- ³⁸ K. Wang, M. Qiu, C. Jiao, J. Gu, D. Xie, C. Wang, et al. Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology, Ceram Int 2020, 46, p. 2438–2446. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.237

- ³⁹ M.L. Griffith, J.W. Halloran, Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography, J Am Ceram Soc 1996, 79, p. 2601–2608. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x
- ⁴⁰ Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, et al. *3D printing of ceramics: A review*, J Eur Ceram Soc 2019, 39, p. 661–687. https://doi.org/10.1016/j. jeurceramsoc.2018.11.013
- ⁴¹ S.A. Rasaki, D. Xiong, S. Xiong, F. Su, M. Idrees, Z. Chen, *Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review*, J Adv Ceram 2021, 10, p. 442–471. https://doi.org/10.1007/s40145-021-0468-z
- ⁴² A. Więcław-Midor, J. Tańska, P. Falkowski, P. Wiecińska, Polimeryzacja indukowana fotochemicznie w przyrostowych metodach formowania elementów ceramicznych, Szkło i Ceramika 2023, str. 31-37
- ⁴³ C. Qian, K. Hu, . Li, P. Li, Z. Lu, The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing, J Eur Ceram Soc 2021, 41, p. 7141–7154. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017
- ⁴⁴ D.A. Komissarenko, P.S. Sokolov, A.D. Evstigneeva, I.A. Shmeleva, A.E. Dosovitsky, *Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts*, Materials (Basel) 2018, p. 11. https://doi.org/10.3390/ma11122350
- ⁴⁵ R. Brucculeri, L. Airoldi, P. Baldini, B, Vigani, S. Rossi, S. Morganti, et al., Spark Plasma Sintering of Complex Metal and Ceramic Structures Produced by Material Extrusion, 3D Print Addit Manuf 2023. https://doi.org/10.1089/3dp.2022.0279
- ⁴⁶ A.K. Hofer, A. Kocjan, R. Bermejo, *High-strength lithography-based additive manufacturing of ceramic components with rapid sintering*, Addit Manuf 2022, 59, p. 103141. https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103141
- ⁴⁷ P. Cai, L. Guo, L. Liu, Q. Zhang, J. Li, Q. Lue, Rapid manufacturing of silica glass parts with complex structures through stereolithography and pressureless spark plasma sintering, Ceram Int 2022, 48, p. 55–63. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.345

mgr inż. Joanna Tańska

Doktorantka Szkoły Doktorskiej Politechniki Warszawskiej w dyscyplinie inżynieria chemiczna



Absolwentka studiów inżynierskich i magisterskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Członek Polskiego Towarzystwa Ceramicznego. Tematyka jej badań dotyczy otrzymywania materiałów ceramicznych i kompozytowych (ceramika – metal) metodami wykorzystującymi wielofazowe układy koloidalne, w szczególności metodami druku 3D, takimi jak druk DLP (ang. *Digital Light Processing*) oraz DIW (ang. *Direct Ink Writing*).

Zdjęcie: archiwum autora

Doświadczenie naukowe zdobyła podczas pracy nad projektami badawczymi m.in. w międzynarodowym projekcie Horyzont 2020 pt. "All Solid-sTate Reliable BATtery for 2025" (ASTRABAT) czy w projekcie NCBiR TANGO V pt. "Opracowanie technologii otrzymywania kompozytów gradientowych o geometrii rurowej do transportu substancji agresywnych".

joanna.tanska.dokt@pw.edu.pl

Anna Więcław-Midor: anna.wieclaw-midor@pw.edu.pl Paweł Falkowski: pawel.falkowski@pw.edu.pl Paulina Wiecińska: paulina.wiecińska@pw.edu.pl