

# Badanie możliwości przygotowania past do drukowania przestrzennego (3D) z wybranych biomateriałów ceramicznych

MGR INŻ. ZDZISŁAW WIŚNIEWSKI, DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN, MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, DR INŻ. MONIKA BIERNAT, DR PAWEŁ PĘCZKOWSKI

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

mgr inż. Zdzisław Wiśniewski



Zastępca Kierownika Zakładu Technologii Ceramiki ICiMB. Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Obecnie zajmuje się produkcją materiałów z tlenku cyrkonu dla potrzeb protetyki stomatologicznej.

Bada możliwości opracowania past z biomateriałów ceramicznych dla potrzeb druku 3D.

e-mail: z.wisniewski@icimb.pl

## WPROWADZENIE

Jednym z istotnych aspektów i ważnym problemem do rozwiązania w nowoczesnej chirurgii implantacyjnej jest możliwość dobrego zespolenia wszczepu z kością. Odpowiedni kształt implantu, uwzględniający rozkład naprężeń na granicy kontaktu implant-tkanka kostna, zapewniający sztywne osadzenie wszczepu w kości przez cały okres jego przebywania w organizmie pozwala na stworzenie takich warunków wgajania wszczepów, jakie towarzyszą normalnemu procesowi gojenia złamanej kości [1]. Zastosowanie materiału porowatego umożliwia mechaniczne połączenie go z tkanką żywą poprzez wrośnięcie jej w pory materiału. Odpowiedni rozmiar porów i połączeń między porami decydują o przenikaniu i mineralizacji tkanki, dając dobre i trwałe połączenie implantu z kością [2]. Dlatego prace nad technologiami otrzymywania struktur porowatych biomateriałów ceramicznych są ważnym elementem opracowywania wszczepów spełniających różnorodne specjalistyczne funkcje w organizmie człowieka. Są także podstawą do tworzenia porowatych nośników komórek, pełniących istotne funkcje w technikach inżynierii tkankowej.

Ceramiczne materiały porowate można otrzymywać wieloma sposobami. Większość z nich nie pozwala jednak na uzyskiwanie struktur porowatych o powtarzalnej, jednorodnej wielkości porowatości oraz o określonej wielkości i kształcie porów. Właściwości materiału porowatego w dużym stopniu zależą od zastosowanej metody formowania struktury porowatej.

W ostatnich latach bardzo szybko rozwijają się nowoczesne metody formowania wszczepów porowatych m.in. do regeneracji tkanek. Jedną z takich metod jest drukowanie 3D, czyli metoda formowania addytywnego (przyrostowego) polegająca na tym, że strukturę przedmiotów tworzy się przez dodawanie materiału. Większość przedmiotów wytwarza się, odejmując materiał z większego bloku (np. cięcie, wiercenie, frezowanie) albo formując odmierzoną ilość materiału, całą na raz (np. odlewanie, wtryskiwanie). Te metody często są kosztowne, bo do odlewania i wtryskiwania trzeba przygotować formę, z której po wykonaniu przedmiotu nie ma żadnego pożytku, a frezowanie wytwarza bardzo dużo odpadów. Tradycyjne metody mają także istotne ograniczenia przy formowaniu struktur porowatych, szczególnie gdy konieczna jest precyzyjna kontrola architektury

## STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było przygotowanie past do drukowania przestrzennego z wybranych biomateriałów oraz wykonanie próby wyciskania past przez ustnik o średnicy wewnętrznej 0,45 mm.

W ramach pracy wytypowano proszki biomateriałów i przeprowadzono badanie ich uziarnienia i morfologii. Wykonano zestawy past o różnych zawartościach substancji uplastyczniających z czterech rodzajów biomateriałów stosowanych w chirurgii kości: z kalcytu, aragonitu, hydroksyapatytu i trójfosforanu wapnia –  $\beta$ -TCP. Z użyciem specjalistycznej przystawki do maszyny wytrzymałościowej testowano sposób wyciskania past z jednoczesnym pomiarem siły potrzebnej do formowania pasma.

Ocenę jakości uzyskanych pasm (jednorodności masy, morfologii powierzchni pasma, zdolności do wzajemnego zespolenia pasm pomiędzy sobą oraz podatności na odkształcenie) prowadzono metodą obserwacji obrazów w mikroskopie stereoskopowym i skaningowym. Następnie wytypowano receptury past, które po dopracowaniu szczegółów technologicznych będą mogły być zastosowane w docelowym urządzeniu drukującym.

Doświadczenia wynikłe z realizacji pracy będą wykorzystywane przy opracowaniu receptur past i formowaniu ceramicznych struktur przestrzennych w drukarkach 3D.

## SUMMARY

### Preliminary study on pastes of selected ceramic biomaterials for use in 3D printing

The aim of this work was to prepare pastes for 3D printing made of selected biomaterials and to attempt an extrusion of pastes through the nozzle with an inside diameter of 0,45 mm.

For the aim of the study powders of biomaterials were selected, their particle size was measured and powders' morphology was observed. Pastes with different contents of plasticizing substances made of four types of biomaterials used in bone surgery: the calcite, aragonite, hydroxyapatite and tricalcium phosphate –  $\beta$ -TCP were prepared. The method of pastes extrusion process with simultaneous measurement of the force needed to form the bands was determined using a special adapter for testing machine.

Evaluation of the quality of the bands (microstructure uniformity, surface morphology of bands, capacity to form a junction between bands and the deformability) was performed by observations in the stereomicroscope and scanning electron microscope. Then the most suitable pastes recipes were selected. Technological details of their preparation have to be optimized for their application in selected printing device.

The experience resulting from this work will be used in designing ceramic pastes systems for application in 3D printers.

## SŁOWA KLUCZOWE

biomateriały ceramiczne, kalcyt, aragonit, hydroksyapatyt,  $\beta$ -TCP, drukowanie 3D

## KEYWORDS

ceramic biomaterials, calcite, aragonite, hydroxyapatite,  $\beta$ -TCP, 3D printing

makroporowatości. W tym zakresie zaletą metod formowania przyrostowego jest to, że przy pomocy sterowanej cyfrowo maszyny – drukarki 3D, można odtworzyć cyfrowy model, formując go warstwa po warstwie. Umożliwia to kształtowanie skomplikowanych struktur porowatych, które w maksymalnym stopniu spełniają wymagania projektantów. Dodatkową zaletą jest też to, że w druku 3D używa się tylko tyle surowca, ile jest potrzebne, co jest szczególnie cenne w formowaniu bardzo drogich materiałów, takich jak np. biomateriały. Ponadto metody drukowania 3D są jednymi z najlepszych sposobów wytwarzania zindywidualizowanych implantów do odbudowy i regeneracji tkanki kostnej, gdyż umożliwiają wykonywanie wszczepów kostnych dla pacjentów na podstawie obrazowania tomograficznego (CT) lub rezonansu magnetycznego (MR). Pozwala to niemal idealnie dopasować kształtkę, odpowiadającą zdrowej tkance, w miejsce usuniętej – uszkodzonej lub zmienionej chorobowo.

Obecnie stosowanych jest kilkanaście metod drukowania przestrzennego [3]. Większość z nich przeznaczona jest do formowania różnych materiałów polimerowych, natomiast stosunkowo niewiele z nich zostało przystosowanych do formowania porowatych struktur ceramicznych. Jedną z najczęściej stosowanych jest technika wyciskania pasma masy ceramicznej przez ustnik, różnie nazywana w literaturze przedmiotu: *robocasting* (RC) [4], *paste extrusion freeforming* (EFF) [5], *3D plotting* [6].

W literaturze opisywane są próby wykonywania zarówno wszczepów, jak i ceramicznych nośników do zastosowania w inżynierii tkankowej na podstawie hydroksyapatytu (HAp) [7–8], trójfosforanu wapnia ( $\beta$ -TCP) [8–10], tlenku glinu [11], tlenku cyrkonu [12], szkielek bioaktywnych [13–14], a także innych. Autorzy artykułu nie znaleźli prac dotyczących uplastyczniania i drukowania materiałów opartych na węglanie wapnia (kalcycie, aragonicie).

Celem pracy opisaną w niniejszym artykule była próba przygotowania past z wybranych biomateriałów ceramicznych, umożliwiających ich zastosowanie do drukowania 3D metodą wyciskania pasma masy przy pomocy ustnika o średnicy 0,45 mm.

Przeprowadzone badania są kontynuacją prac prowadzonych w ICiMB nad nośnikami komórek do zastosowania w inżynierii tkankowej [15], szczególnie nad resorbowanymi materiałami porowatymi opartymi na węglanie wapnia [16–17].

Opisane w niniejszej publikacji badania procesu wyciskania past z materiałów bioceramicznych stanowią wstępny etap prac nad pastami do drukowania 3D, opartymi na węglanie wapnia. Aktualnie zespół prowadzi próby drukowania geometrycznych struktur przestrzennych wybranych proszków i past przy użyciu drukarki 3D.

## MATERIAŁY I METODY

Do przygotowania past do wyciskania użyto następujących materiałów: 1. Proszki:

- Proszek kalcytowy  $\text{CaCO}_3$  (węgiel wapnia strączony, czysty, seria nr 0526/05/14 – POCh), domieszkowany 1% fluorku litu LiF (czysty, partia nr 42710, Riedel-deHaen), przygotowany w ICiMB w sposób opisany w [18], oznaczony symbolem „KALCYT”
- Proszek aragonitowy  $\text{CaCO}_3$  wytworzony w ICiMB metodą strącania w sposób zbliżony do opisanej w pracy [19–20], oznaczony symbolem „ARAGONIT”
- Proszek hydroksyapatytu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (seria 090723, Chema-Elektromet), oznaczony symbolem „HYDROKSYAPATYT”
- Proszek  $\beta$ -TCP  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (nr kat. 21218, Fluka), oznaczony symbolem „TCP”.

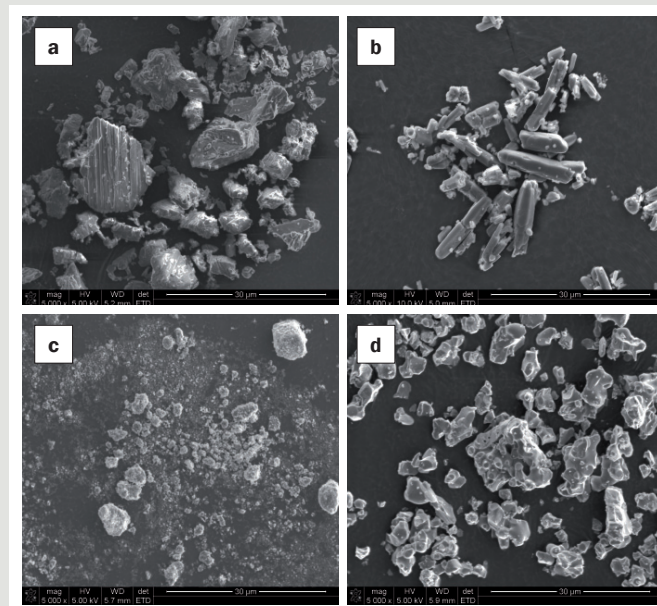
2. Plastyfikatory (substancje plastyfikująco-poślizgowe):

- Metyloceluloza – Culminal MC 6000P (Hercules, Aqualon),
- Metylo 2-hydroksyetyloceluloza – Tylose MH 300 (Sigma-Aldrich),
- Olej parafinowy (Centro-Chem).

3. Woda destylowana.

Tab. 1. Wyniki badania uziarnienia oraz powierzchni właściwej proszków.

Symbol materiału	Parametry rozkładu wielkości ziaren [ $\mu\text{m}$ ]			Powierzchnia właściwa proszku $\text{m}^2/\text{g}$
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	
KALCYT	0,88	3,76	9,83	1,30
ARAGONIT	1,52	4,83	14,51	1,15
HYDROKSYAPATYT	1,89	15,29	48,69	17,75
TCP	1,26	5,93	16,43	1,05



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe proszków użytych do badań: a) KALCYT, b) ARAGONIT, c) HYDROKSYAPATYT, d) TCP (SEM, pow. 5 000 $\times$ ).

**Analizę uziarnienia** wykonano metodą dyfrakcji laserowej przy użyciu laserowego analizatora uziarnienia „Mastersizer 2000” firmy Malvern. Próbkę do badania przygotowano w postaci dyspersji w 0,1% roztworze pirofosforanu sodu. Jako wynik badania otrzymano parametry rozkładu wielkości ziaren: d(0,1), d(0,5) i d(0,9).

**Badanie powierzchni właściwej wykonano metodą BET** przy pomocy urządzenia Gemini VII firmy Micromeritics w temperaturze ciekłego azotu. Wygrzewanie przeprowadzono w temperaturze 120 $^{\circ}\text{C}$ .

**Do badania siły wyciskania pasma** zastosowano maszynę do badań wytrzymałościowych LR10K (Lloyd Instruments). Wyciskanie prowadzono z szybkością przemieszczenia głowicy pomiarowej – 0,7 mm/min. Rejestrowano zależność siły nacisku od przemieszczenia tłoka oraz wyliczono średnią siłę nacisku w zakresie przemieszczenia 5–15 mm.

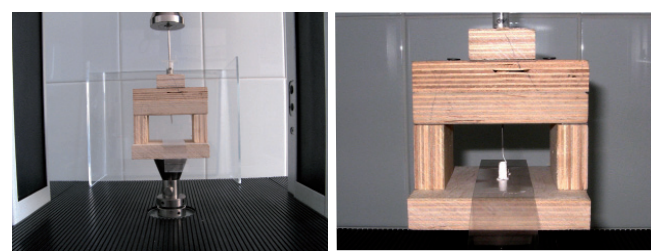
Ocena jakości otrzymanych pasm prowadzono metodami mikroskopowymi. Do wstępnych obserwacji użyto mikroskopu stereoskopowego Stemi 2000-C (Carl Zeiss), a dokumentację fotograficzną wykonywano przy pomocy cyfrowego aparatu fotograficznego Canon Power Shot A700.

**Badania mikrostruktury** powierzchni otrzymanych pasm oraz połączeń pomiędzy pasmami wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy FEI, model Nova NanoSEM 200 w warunkach wysokiej próżni. Obrazowanie elektronami wtórnymi SE (*secondary electrons*) wykonano z zastosowaniem detektora ETD. Przed badaniem próbki pokryto warstwą węgla w napyłarce Leica EM SCD500. Do celów dokumentacyjnych wykonano zdjęcia powierzchni badanych próbek przy powiększeniach 100 $\times$  i 200 $\times$ .

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wyjściowe składki mas plastycznych do wyciskania oparto na dotychczasowych pracach technologicznych ICiMB dotyczących formowania metodą pasmowo-próżniową ceramicznych nośników katalizatorów i innych cienkościennych wyrobów ceramicznych [21].

Składniki past odważano z dokładnością 0,01 g. W pierwszej kolejności przygotowano tylozę (w postaci 5% wag. roztworu), olej parafinowy oraz wodę destylowaną, które wymieszano na szkiełku zegarkowym. Następnie odważano i wymieszano składniki suche, tj. materiał proszkowy oraz metylocelulozę. Suche składniki dodawano do przygotowanej mieszaniny składników płynnych, ciągle mieszając. Wstępnie wymieszaną pastę przekładano na matową płytkę szklaną, dalej rozcierając i homogenizując łopatką metalową przez około 3 min, w wyniku czego uzyskano jednorodną pastę. Pastę nakładano do strzykawek (Becton Dickinson BD Discardit TM II o pojemności 2 ml) porcjami po całym obwodzie w celu jak najmniejszego jej zapowietrzenia. Następnie wkładano tłok metalowy (średnica 8,8 mm) i wypychano masę do momentu przejścia tłoka poza pierścienie ograniczające jego wysunięcie (poziom skali strzykawki 1,8 ml). Po założeniu igły o średnicy wewnętrznej 0,45 mm uciętej na długość 16 mm, montowano centrycznie cały zestaw w konstrukcji wsporczej na maszynie do badań wytrzymałościowych LR10K firmy Lloyd Instruments. Konstrukcję wsporczą stabilizującą strzykawkę wykonano ze sklejki o grubości 18 mm. Stosowano stałą szybkość przemieszczenia tłoka 0,7 mm/min, przez co uzyskano szybkość wyciskania około 180 mm/min. Wyciskane pasmo układano warstwami, przesuwając ręcznie folię o grubości 0,1 mm i szerokości 30 mm. Temperatura otoczenia 22°C wilgotność 50%.



Rys. 2. Stanowisko do wyciskania pasma masy bioceramicznej.

Ustalenie ostatecznych receptur past do mechanicznego wyciskania zostało poprzedzone próbami zarabiania i wyciskania ręcznego ze strzykawki past o różnych proporcjach środków plastyfikująco-poślizgowych (w dalszej części sprawozdania nazywanych plastyfikatorami). Do prób mechanicznego wytłaczania na stanowisku badawczym wytypowano pasty zawierające: 3 g materiału proszkowego, 0,83 g plastyfikatorów, zachowując pomiędzy nimi stałe proporcje oraz zmienną zawartość wody destylowanej (1,1–1,82 g). Dla każdego materiału proszkowego przygotowano trzy próbki past o różnej konsystencji umożliwiające ocenę zachowania się pasm w trakcie wytłaczania (jednorodność powierzchni, tendencję do deformacji, ugięcie pasm, łączenie się pasm pomiędzy sobą). Wyciskane pasma w sposób ciągły układano warstwami w kształcie siatki na taśmie foliowej. Otrzymane stosy suszono na wolnym powietrzu przez ok. 24 godziny. Przybliżone wymiary stosów: 25 mm × 40 mm × 10 warstw. Wstępne obserwacje pasm w stosach przeprowadzono w mikroskopie stereoskopowym, natomiast badanie powierzchni otrzymanych pasm oraz połączeń pomiędzy pasmami w stosach wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

### WYNIKI BADAŃ

Zestawienie wyników przedstawiono w grupach, osobno dla każdego z badanych materiałów. Zachowano następujący układ: tabela składu past dla trzech próbek z wyliczoną średnią wartością siły nacisku w zakresie przemieszczenia tłoka 5–15 mm, wykres zależności siły nacisku od przemieszczenia tłoka oraz zestaw obrazów z mikroskopu optycznego i mikroskopu skaningowego przy powiększeniach 100× i 200×.

Powierzchnie pasm wszystkich próbek „KALCYTU” są niejednorodne (rys. 7–9). Licznie występują nieciągłości, prawdopodobnie związane z zapowietrzeniem pasty w trakcie zarabiania i napelniania strzykawki. Pewne ilości porów wynikłych z zapowietrzenia zaobserwowano również na powierzchni przełomów. Próbka 3 (rys. 9), wymagająca nacisku tłoka około 60 N, nie zachowuje kształtu i wymiarów przekroju na długości pasma – zwężenia średnicy, spłaszczenia, przerwania pasma. Zaobserwowano znaczne ugięcia pasm pomiędzy podporami, a także duże wzajemne przenikanie pasm (rys. 9). Najlepszą równowagę pomiędzy jakością połączenia warstw i stabilnością kształtu pasm uzyskano dla próbki 2 (rys. 8).

Dla każdej z wytworzonych próbek „ARAGONITU”, pasma wykazują na powierzchni niewielkie wady spowodowane niedoskonałym ustnikiem, sposobem zarabiania oraz brakiem odpowietrzenia past (rys. 10–12). Na obrazach przełomów pasm nie zaobserwowano przestrzeni zapowietrzonych ani niejednorodnych. Podczas wytłaczania nie zauważono nieciągłości ani istotniejszych deformacji kształtu. Nakładane pasmami warstwy stosu próbki 1 (rys. 10) nie wykazują dostatecznego wzajemnego zespolenia, natomiast odpowiednie połączenia pasm uzyskano w próbce 2 (rys. 11). W próbce 3 warstwy uległy zbyt dużym deformacjom oraz wzajemnemu przenikaniu (rys. 12).

Dla próbki 1 „HYDROKSYAPATYTU” nie wykonano zdjęć pasm w mikroskopie skaningowym ze względu na bardzo słabe połączenia warstw, co spowodowało, że powstała konstrukcja nie utworzyła zespolonego stosu i była zbyt krucha do przygotowania preparatu do obserwacji. Powierzchnia pasm dla wszystkich próbek jest lekko chropowata i nie wykazuje innych wad (rys. 13–15). Przełomy pasm są jednorodne (rys. 14–15). Właściwe zespolenie i przenikanie warstw uzyskano dla próbki 3. Cechą charakterystyczną past „HYDROKSYAPATYTU” jest to, że pomimo wysokiego udziału wody w recepturach, do wyciskania pasm potrzebne były duże siły nacisku (np. około 140 N dla próbki 3, której formowanie było najłatwiejsze). Wpływ na takie zachowanie może mieć morfologia proszku hydroksyapatytu. Pomimo że średnia wielkość ziaren jest największa spośród wszystkich badanych materiałów, to ziarna utworzone są z nanokrystalitów (rys. 1c), co ma wpływ na rozwinięcie powierzchni (największe wśród badanych proszków – tabela 1), a to z kolei istotnie wpływa na ilość środków niezbędnych do uplastycznienia proszku.

Powierzchnie pasm dla każdej z prób „TCP” (rys. 16–18) wykazują nierówności z tendencją do przerywania ciągłości dla próbek 2 i 3. Przełomy pasm są jednorodne. Dobre zespolenie warstw uzyskano w próbce 2 z oznakami odpowiedniego przenikania warstw już w próbce 1, natomiast pasma próbki 3 są zbyt spłaszczone i wzajemnie sklejone.

Tab. 2. KALCYT – składki past oraz średnie wartości siły nacisku.

	Nr próbki		
	1	2	3
KALCYT [g]	3	3	3
Plastyfikatory [g]	0,83	0,83	0,83
Woda [g]	1,2	1,35	1,41
Średnia wartość siły nacisku w zakresie przemieszczenia 5–15 mm [N]	136	93	64

Tab. 3. ARAGONIT – składy past oraz średnie wartości siły nacisku.

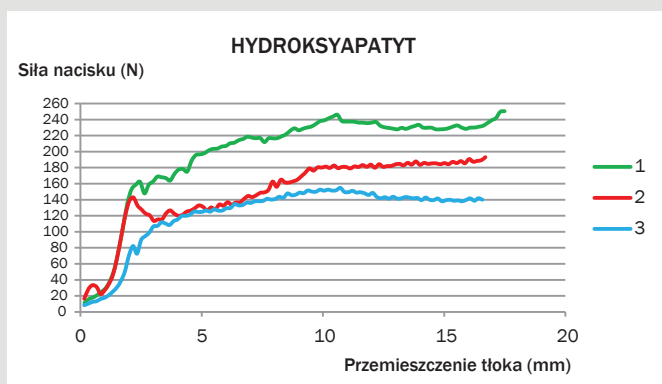
	Nr próbki		
	1	2	3
ARAGONIT [g]	3	3	3
Plastyfikatory [g]	0,83	0,83	0,83
Woda [g]	1,1	1,2	1,3
Średnia wartość siły nacisku w zakresie przemieszczenia 5–15 mm [N]	144	126	118

Tab. 4. HYDROKSYAPATYT – składy past oraz średnie wartości siły nacisku.

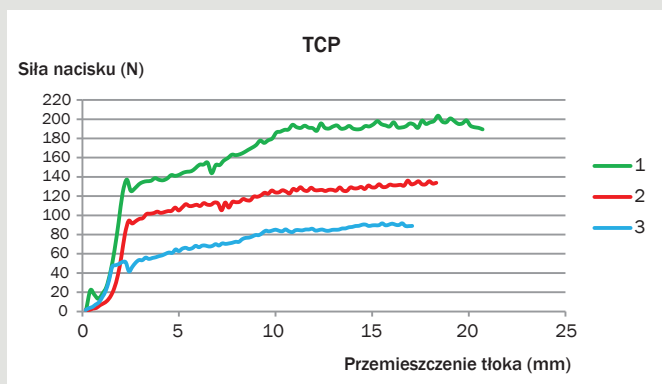
	Nr próbki		
	1	2	3
HYDROKSYAPATYT [g]	3	3	3
Plastyfikatory [g]	0,83	0,83	0,83
Woda [g]	1,7	1,757	1,82
Średnia wartość siły nacisku w zakresie przemieszczenia 5–15 mm [N]	225	166	140

Tab. 5. TCP – składy past oraz średnie wartości siły nacisku.

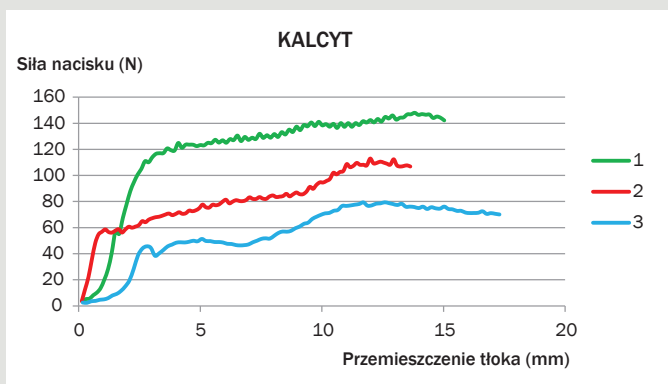
	Nr próbki		
	1	2	3
TCP [g]	3	3	3
Plastyfikatory [g]	0,83	0,83	0,83
Woda [g]	1,2	1,27	1,35
Średnia wartość siły nacisku w zakresie przemieszczenia 5–15 mm [N]	174	120	79



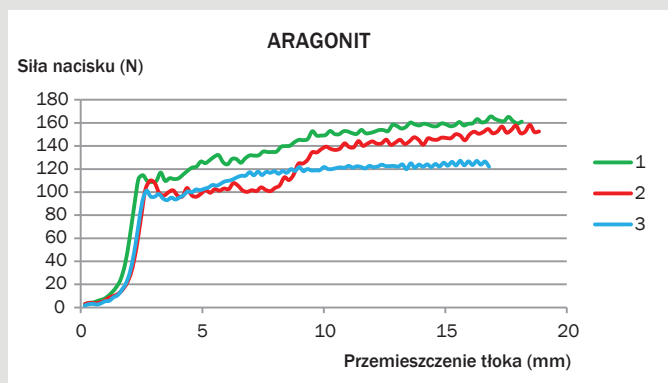
Rys. 5. HYDROKSYAPATYT – wykres zależności siły nacisku od przemieszczenia tłoka.



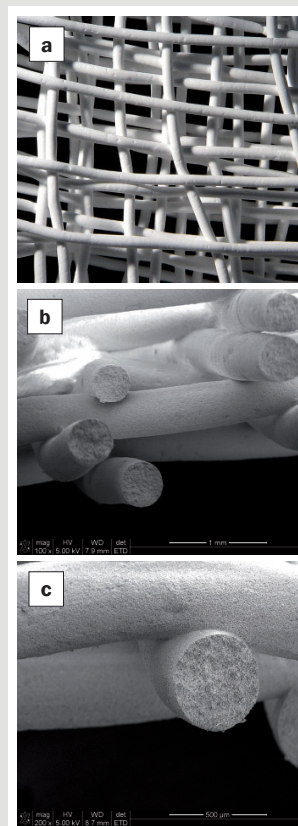
Rys. 6. TCP – wykres zależności siły nacisku od przemieszczenia tłoka.



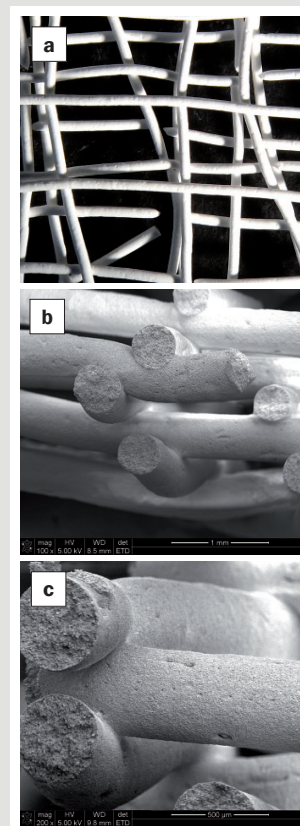
Rys. 3. KALCYT – wykres zależności siły nacisku od przemieszczenia tłoka.



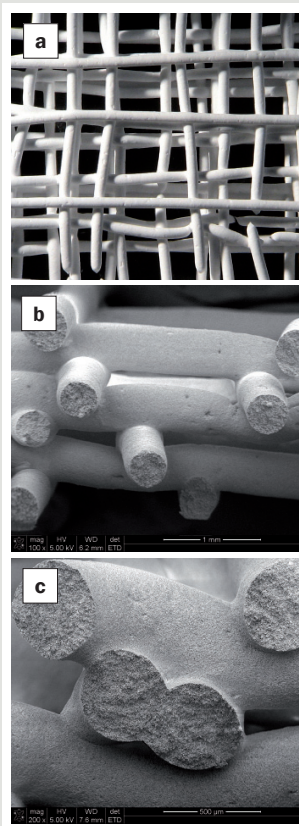
Rys. 4. ARAGONIT – wykres zależności siły nacisku od przemieszczenia tłoka.



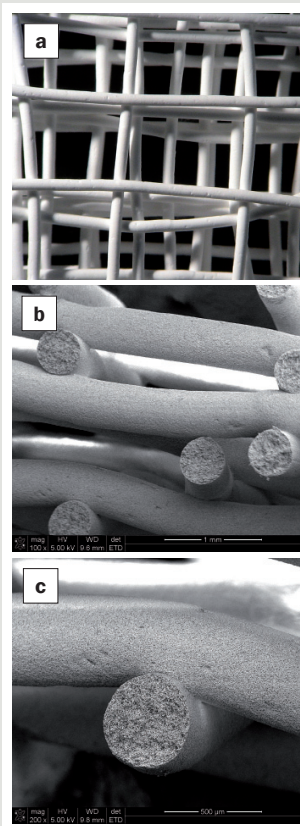
Rys. 7. KALCYT – obrazy stosów próbek 1: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



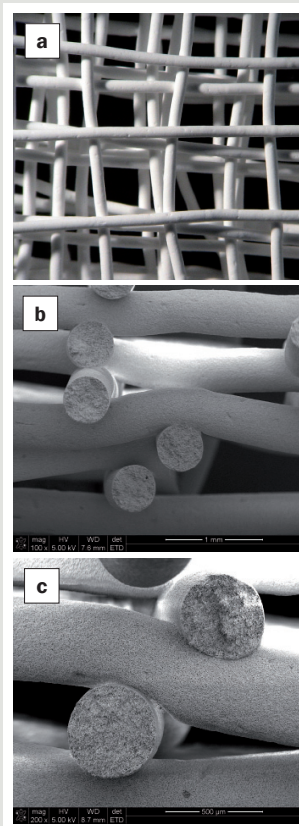
Rys. 8. KALCYT – obrazy stosów próbek 2: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



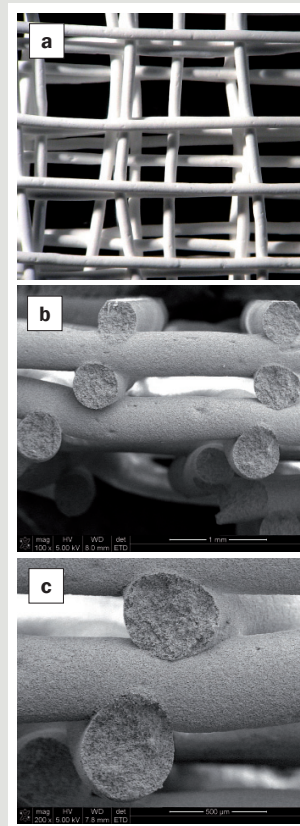
Rys. 9. KALCYT – obrazy stosów próbki 3: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



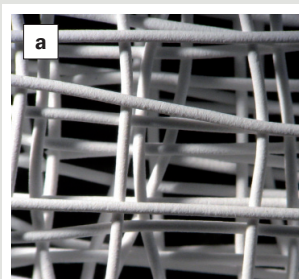
Rys. 10. ARAGONIT – obrazy stosów próbki 1: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



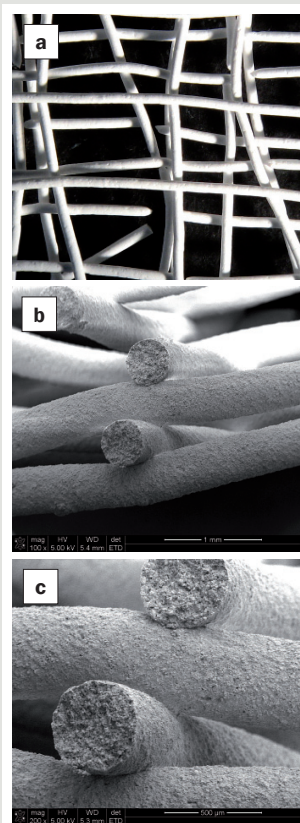
Rys. 11. ARAGONIT – obrazy stosów próbki 2: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



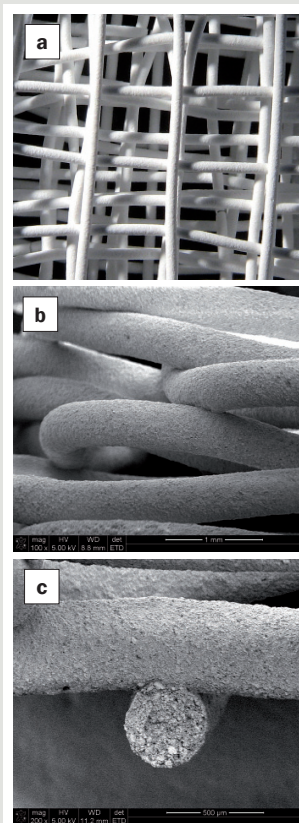
Rys. 12. ARAGONIT – obrazy stosów próbki 3: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



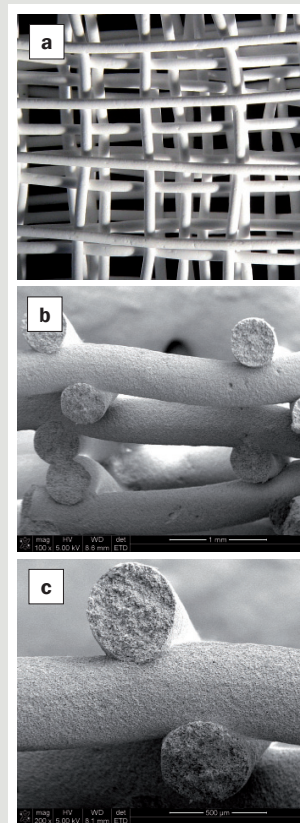
Rys. 13. HYDROKSYAPATYT – obrazy stosów próbki 1: a) STEMI 2000-C



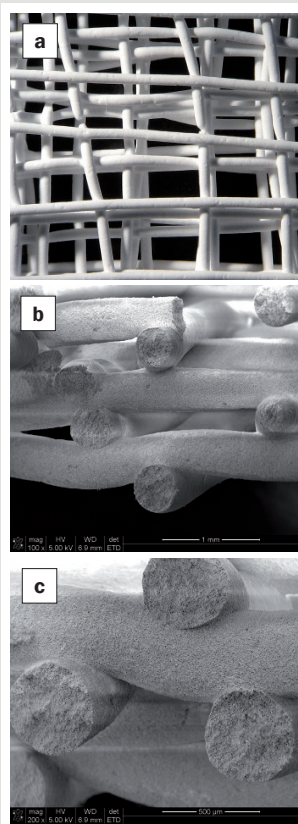
Rys. 14. HYDROKSYAPATYT – obrazy stosów próbki 2: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



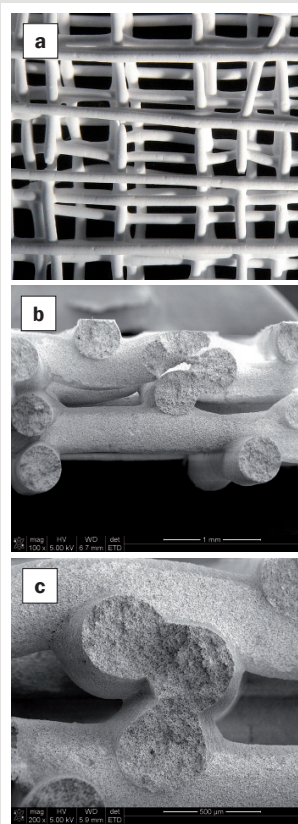
Rys. 15. HYDROKSYAPATYT – obrazy stosów próbki 3: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



Rys. 16. TCP – obrazy stosów próbki 1: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c) SEM 200×



Rys. 17. TCP – obrazy stosów próbek  
2: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c)  
SEM 200×



Rys. 18. TCP – obrazy stosów próbek  
3: a) STEMI 2000-C b) SEM 100× c)  
SEM 200×

## PODSUMOWANIE

Praca miała charakter wstępnych badań technologicznych, których celem było wytyczenie kierunków prac badawczych nad pastami ceramicznymi do formowania przestrzennego w wybranych drukarkach 3D.

Opierając się na przeprowadzonych próbach wyciskania pasm i badaniach otrzymanych stosów stwierdziliśmy, że z każdego z badanych materiałów (proszków kalcytu, aragonitu, hydroksyapatytu i trójfosforanu wapnia –  $\beta$ -TCP) można otrzymać pastę do wyciskania pasm przez ustnik o średnicy 0,45 mm i ułożyć z niego stos 10-warstwowy, stosując siłę nacisku w zakresie 65–225 N.

Podstawowym problemem technologicznym, na jaki napotkano w trakcie badań było utrzymanie niezapowietrzonych past. Przeprowadzone próby ręcznego zarobienia nie pozwoliły na otrzymanie wolnych od zapowietrzeń past.

Aby otrzymać pasty do drukowania 3D przy pomocy konkretnej maszyny drukującej niezbędna jest dalsza optymalizacja składów past, szczególnie w kierunku obniżenia siły nacisku potrzebnej do wyciskania oraz kontroli sztywności pasma, co jest niezbędne przy drukowaniu struktur wielowarstwowych.

## LITERATURA

- [1] Chang B. S., Lee C. K., Hong K. S., Youn H. J., Ryu H. S., Chung S. S. (2000), *Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations*, „Biomaterials”, 21, 1291–1298
- [2] Yang S., Leong K. F., Du Z., Chua C. K. (2001), *The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part I. Traditional factors*, „Tissue Engineering”, 7, 679–689
- [3] Giannitelli S. M., Accoto D., Trombetta M., Rainer A. (2014), *Current trends in the design of scaffolds for computer-aided tissue engineering*, „Acta Biomaterialia”, 10, 580–594
- [4] Morissette S. L., Lewis J. A., Cesarano III J., Dimos D. B., Baer T. (2000), *Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions*, „Journal of the American Ceramic Society”, 83, 2409–2416
- [5] Lu X., Leeb Y., Yang S., Hao Y., Evans J. R. G., Parini C. G. (2009), *Fine lattice structures fabricated by extrusion freeforming: Process variables*, „Journal of Materials Processing Technology”, 209, 4654–4661
- [6] Ostrowska C., Świążkowski W., Kurzydowski K. J. (2012), *Investigation of influence of internal architecture on mechanical properties of 3D printed scaffolds for bone tissue engineering*, „Engineering of Biomaterials”, 8–9, 116–117
- [7] Susmita Bose S., Sahar Vahabzadeh S., Amit Bandyopadhyay A. (2013), *Bone tissue engineering using 3D printing*, „Materials Today”, 16, 496–504
- [8] Franco J., Hunger P., Launey M. E., Tomsia A. P., Saiz E. (2010), *Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel*, „Acta Biomaterialia”, 6, 218–228
- [9] Yang S., Yang H., Chi X., Evans J. R. G., Thompson I., Cook R. J., Robinson P. (2008), *Rapid prototyping of ceramic lattices for hard tissue scaffolds*, „Materials and Design”, 29, 1802–1809
- [10] Zhou Z., Buchanan F., Mitchel C., Dunne N. (2014), *Printability of calcium phosphate: calcium sulphate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique*, „Materials Science & Engineering C”, DOI: 10.1016/j.msec.2014.01.027
- [11] Al-Ahmad A., Wiedmann-Al-Ahmad M., Carvalho C., Lang M., Follo M., Braun G., Wittmer A., Mulhaupt R. E., Hellwig E. (2008), *Bacterial and Candida albicans adhesion on rapid prototyping-produced 3D-scaffolds manufactured as bone replacement materials*, „Journal of Biomedical Materials Research Part A”, DOI: 10.1002/jbm.a.31832
- [12] Schlordt T., Schwanke S., Keppner F., Fey T., Travitzky N., Greil P. (2013), *Robocasting of alumina hollow filament lattice structures*, „Journal of the European Ceramic Society”, 33, 3243–3248
- [13] van Noort R. (2012), *The future of dental devices is digital*, „Dental Materials”, 28, 3–12
- [14] Liu X., Rahaman M. N., Hilmas G. E., Bal B. S. (2013), *Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair*, „Acta Biomaterialia”, 9, 7025–7034
- [15] Eqtesadi S., Motealleh A., Miranda P., Pajares A., Lemos B., Ferreira J. M. F. (2014), *Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering*, „Journal of the European Ceramic Society”, 34, 107–118
- [16] Jaegermann Z., Karaś J., Michałowski S. (2003), *Struktury porowate materiałów ceramicznych na nośniki żywych komórek do stosowania w inżynierii tkankowej*, „Inżynieria Biomateriałów”, 30–33, 12–14
- [17] Michałowski S., Jaegermann Z., Karaś J. (2004), *Properties of calcite materials for cell culture scaffolds*, „Engineering of Biomaterials”, 38–42, 94–96
- [18] Chróścicka A., Jaegermann Z., Wychowański P., Ratajska A., Sadlo J., Hoser G., Michałowski S., Lewandowska-Szumiel M. (2015), *Synthetic calcite as a scaffold for osteoinductive bone substitutes*, „Annals of Biomedical Engineering”, DOI: 10.1007/s10439-015-1520-3
- [19] Patent PL 203494: *Sposób wytwarzania porowatego tworzywa ceramicznego, zwłaszcza na implanty*, 2010
- [20] Zhou G. T., Zheng Y. F. (1998), *Synthesis of aragonite-type calcium carbonate by over growth technique at atmospheric pressure*, „J. Mat. Sci. Let.”, 17, 905–908
- [21] Łosiewicz A., Jakubiuk T. (2009), *Dobór środków uplastyczniających do ekstruzyjnego formowania wyrobów ceramiki technicznej*, „Prace ICIMB”, 3, 27–36

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.