



**Politechnika Wroclawska**

---

**DZIEDZINA:** Nauki inżynieryjno-techniczne

**DYSCYPLINA:** Automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

### **Opracowanie instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych**

mgr inż. Jakub Aniulis

Promotor / Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Krzysztof Marek Abramski

Promotor pomocniczy:

dr inż. Grzegorz Dudzik

Słowa kluczowe: Druk 3D typu FFF, Charakterystyka filamentu, Pomiar własności materiału, Monitor własności filamentu, Wytwarzanie filamentu dla FDM

**WROCŁAW 2024**

*Składam najserdeczniejsze podziękowania promotorowi prof. dr. hab. inż. Krzysztofowi Abramskiemu, promotorowi pomocniczemu dr. inż. Grzegorzowi Dudzikowi, oraz opiekunowi pomocniczemu mgr. inż. Mirosławowi Mikołajczykowi, którym zawdzięczam powstanie niniejszej rozprawy. Ich wsparcie, cenne wskazówki, cierpliwość i opieka merytoryczna miały wielki wpływ na przeprowadzone badania. Dziękuję dr. inż. Krzysztofowi Urbańskiemu za nieocenione wsparcie udzielone przy rozpoczęciu projektu i jego kształtowaniu. Dziękuję również mgr. inż. Wojciechowi Magierskiemu, który w latach mojej młodości wspierał rozwój kielkujących zainteresowań technicznych i naukowych.*

*Chciałbym również podziękować pozostałym członkom Grupy Elektroniki Laserowej i Światłowodowej, z którymi miałem wielką przyjemność współpracować. W szczególności wieloletniemu przyjacielowi mgr. inż. Jakubowi Mnichowi, którego pomoc w tworzeniu zaawansowanych projektów elektronicznych i regularna merytoryczna dyskusja, pozwalała sięgać po marzenia.*

*Chciałbym również wyrazić serdeczne podziękowania zespołowi z Katedry Inżynierii i Technologii Polimerów, współpraca z którym zaowocowała wartościowymi badaniami. Szczególne podziękowania kieruję do prof. dr. hab. inż. Konrada Szustakiewicza oraz dr. inż. Bartłomieja Kryszaka za ich cierpliwość i nieocenione wsparcie w zgłębianiu zagadnień z zakresu inżynierii materiałowej polimerów.*

*Dziękuję także pracownikom firm Infomat Systemy Komputerowe oraz SensDx S.A. za wsparcie i nadzór podczas mojej pracy nad wspólnymi projektami.*

*Szczególne podziękowanie kieruję również w stronę pracowników Szkoły Doktorskiej Politechniki Wrocławskiej dzięki którym możliwe było kontynuowanie edukacji. W szczególności chciałbym podziękować mgr. Monice Wesołowskiej, której zaangażowanie było nieocenione przy formalnej części prac nad doktoratem.*

*Serdecznie dziękuję najbliższym: najdroższej Kasi, Mamie Izabeli, Tacie Andrzejowi, Siostrze Agnieszce oraz pozostałym członkom rodziny, za cierpliwość, przekazaną wiedzę i doświadczenie, nieustające wsparcie zarówno mentalne, jak i materialne, oraz wiarę w moje możliwości podczas pracy naukowej. Podziękowania także kieruję w stronę moich najbliższych przyjaciół, których dobre słowo, rady i motywacja wspomagały mnie w tworzeniu tej dysertacji. Szczególne podziękowania należą się również dla mojego pupila żółwia Grzesi, który zawsze niecierpliwie oczekiwał na uwagę pomiędzy prowadzoną pracą naukową.*

Badania opisane w niniejszej pracy zostały sfinansowane z następujących źródeł:

- Program ‘Doktorat Wdrożeniowy’ finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego DWD/4/63/2020)
- Środki własne firmy SensDx S.A.
- Środki własne firmy Infomat Systemy Komputerowe
- Środki własne Katedry Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki
- Środki własne Katedry Inżynierii i Technologii Polimerów

# Spis treści

<b>SPIS AKRONIMÓW .....</b>	<b>6</b>
<b>1. WPROWADZENIE .....</b>	<b>8</b>
<b>2. WYTWARZANIE W TECHNOLOGIACH ADDYTYWNYCH METODĄ OSADZANIA TOPIONEGO MATERIAŁU .....</b>	<b>12</b>
2.1. WPROWADZENIE .....	12
2.2. FILAMENT I EKSTRUZJA MATERIAŁU DLA DRUKU 3D .....	12
2.3. METODY BADAŃ FILAMENTÓW .....	15
2.4. ZASTOSOWANIA TECHNIK POMIAROWYCH FILAMENTÓW .....	15
2.5. PODSUMOWANIE .....	16
<b>3. MODUŁY UKŁADU POMIAROWEGO .....</b>	<b>16</b>
3.1. WPROWADZENIE .....	16
3.2. MODUŁ ENKODERA RUCHU WZDŁUŻNEGO .....	17
3.3. POMIAR ŚREDNICY .....	18
3.3.1. <i>Moduł kompresyjnego pomiaru łóżyskami .....</i>	<i>19</i>
3.3.2. <i>Moduł laserowego mikrometru skaningowego .....</i>	<i>21</i>
3.3.3. <i>Moduł optycznego sensora średnicy 3devo Filament Maker .....</i>	<i>21</i>
3.4. MODUŁ NAPĘDU FILAMENTU .....	22
3.5. MODUŁY TUBY POJEMNOŚCIOWEJ .....	23
3.6. MODUŁ OPTYCZNY .....	24
3.7. MODUŁ ULTRADŹWIĘKOWY .....	26
3.8. MODUŁ MIKROSKOPOWY .....	29
3.9. JEDNOSTKA STERUJĄCA .....	30
3.9.1. <i>Elektronika .....</i>	<i>30</i>
3.9.2. <i>Prototyp .....</i>	<i>31</i>
3.9.3. <i>Oprogramowanie sprzętowe .....</i>	<i>32</i>
3.9.4. <i>Aplikacja komputerowa .....</i>	<i>33</i>
3.9.5. <i>Testy prototypu .....</i>	<i>34</i>
3.10. OBRÓBKA DANYCH .....	38
3.11. PODSUMOWANIE .....	39
<b>4. TEORIA, SYMULACJA I KALIBRACJA .....</b>	<b>40</b>
4.1. WPROWADZENIE .....	40
4.2. KONCEPCJA ENKODERA .....	41
4.3. KONCEPCJA KOMPRESYJNEGO POMIARU ŁOŻYSKAMI .....	42
4.4. KONCEPCJA MIKROMETRU LASEROWEGO I WSPÓŁCZYNNIK POISSON'A .....	43
4.5. KONCEPCJA TUBY POJEMNOŚCIOWEJ .....	44
4.5.1. <i>Porównanie teoretycznego modelu symulacyjnego z układem pomiarowym .....</i>	<i>44</i>
4.5.2. <i>Wpływ różnic w średnicy .....</i>	<i>46</i>
4.5.3. <i>Wpływ krągłości .....</i>	<i>46</i>
4.5.4. <i>Niecentryczna pozycja w rurce pojemnościowej .....</i>	<i>46</i>
4.5.5. <i>Obecność defektów .....</i>	<i>47</i>
4.5.6. <i>Wpływ geometrii układu .....</i>	<i>47</i>
4.5.7. <i>Wpływ wilgotności powietrza .....</i>	<i>47</i>
4.5.8. <i>Krzywizna filamentu .....</i>	<i>48</i>
4.5.9. <i>Jednowymiarowa dekonwolucja .....</i>	<i>48</i>

4.5.10.	<i>Kalibracja tub pojemnościowych</i> .....	48
4.6.	NAPRĘŻENIA WZDŁUŻNE FILAMENTU .....	49
4.7.	KONCEPCJA MODUŁU OPTYCZNEGO .....	51
4.8.	KONCEPCJA MODUŁU ULTRADŹWIĘKOWEGO .....	54
4.9.	WZGLĘDNE POŁOŻENIE SENSORÓW .....	55
4.10.	REFERENCYJNE METODY POMIAROWE .....	56
4.10.1.	<i>Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)</i> .....	57
4.10.2.	<i>Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)</i> .....	57
4.10.3.	<i>Analiza termograwimetryczna (TGA)</i> .....	58
4.10.4.	<i>Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)</i> .....	58
4.10.5.	<i>Statyczna próba rozciągania filamentu (TS)</i> .....	58
4.11.	PROCES WYTWARZANIA FILAMENTU .....	58
4.12.	REDUKCJA ŚREDNICY FILAMENTU PRZY UŻYCIU ZIMNEJ EKSTRUZJI .....	59
4.13.	PODSUMOWANIE.....	59
<b>5.</b>	<b>WŁASNOŚCI FILAMENTÓW</b> .....	<b>60</b>
5.1.	WPROWADZENIE .....	60
5.2.	CHARAKTERYSTYKA WZDŁUŻNA FILAMENTU.....	61
5.3.	POMIAR KRĄGŁOŚCI FILAMENTU .....	62
5.4.	POMIAR WZGLĘDNEJ PRZENIKALNOŚCI ELEKTRYCZNEJ .....	63
5.5.	DETEKCJA DEFEKTÓW .....	64
5.6.	POMIAR ZAWILGOCENIA MATERIAŁU.....	66
5.7.	POMIAR TYPU MATERIAŁU .....	68
5.8.	OPTYCZNY POMIAR SPEKTROSKOPOWY .....	70
5.8.1.	<i>Pobudzenie światłem widzialnym</i> .....	70
5.8.2.	<i>Pobudzenie światłem UV</i> .....	71
5.9.	POMIAR REZONANSOWĄ SPEKTROSKOPIĄ ULTRADŹWIĘKOWĄ.....	72
5.10.	PODSUMOWANIE.....	74
<b>6.</b>	<b>INSTALACJA DO WYTWARZANIA MATERIAŁÓW AKTYWOWANYCH CHEMICZNIE</b> .....	<b>75</b>
6.1.	WPROWADZENIE .....	75
6.2.	MATERIAŁY .....	77
6.3.	WYTWARZANIE .....	78
6.3.1.	<i>Ekstrudowanie materiału do formy filamentu</i> .....	79
6.3.2.	<i>Redukcja średnicy filamentu przy użyciu zimnej ekstruzji</i> .....	80
6.4.	POMIARY .....	82
6.4.1.	<i>Nomenklatura próbek</i> .....	82
6.4.2.	<i>Charakteryzacja R-FQM filamentu zastosowana w instalacji</i> .....	83
6.4.3.	<i>Charakteryzacja filamentu podczas ekstruzji</i> .....	84
6.4.4.	<i>Charakteryzacja filamentu podczas zimnej ekstruzji</i> .....	85
6.4.5.	<i>Porównanie charakterystyk uzyskanych filamentów</i> .....	87
6.4.6.	<i>Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)</i> .....	88
6.4.7.	<i>Właściwości strukturalne i termiczne</i> .....	90
6.4.8.	<i>Własności mechaniczne</i> .....	92
6.4.9.	<i>Korekta współczynnika Poissona</i> .....	94
6.4.10.	<i>Owalność</i> .....	95
6.4.11.	<i>Względna przenikalność elektryczna</i> .....	96
6.4.12.	<i>Wpływ krystaliczności na charakterystykę filamentu R-FQM</i> .....	97
6.5.	ZASTOSOWANIE W TECHNIKACH ADDYTYWNYCH .....	100



6.6. PODSUMOWANIE .....	101
<b>7. ZAKOŃCZENIE .....</b>	<b>102</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>108</b>
<b>WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ .....</b>	<b>119</b>

# Spis akronimów

**3D** (*ang. Three dimensional*) - Trójwymiarowe

**9-DoF** (*ang. 9 Degrees of Freedom*) - 9 stopni swobody

**a.u.** (*ang. Auxiliary Unit*) – Jednostka pomocnicza

**ABS** (*ang. Acrylonitrile Butadiene Styrene*) - Poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren)

**ASA** (*ang. Acrylonitrile Styrene Acrylate*) - Poli(akrylonitryl-co-styren-co-akrylan)

**Bed** (*ang. Bed*) - Łóżko grzewcze drukarki 3D

**CAD** (*ang. Computer Aided Design*) - Projektowanie wspomagane komputerowo

**CDC** (*ang. Capacitance-to-Digital Converter*) – Konwerter pojemnościowo-cyfrowy

**DI** (*ang. Deionized Water*) – Woda dejonizowana

**DIC** (*ang. Digital Image Correlation*) – Cyfrowa korelacja obrazu

**DSC** (*ang. Differential Scanning Calorimetry*) - Skaningowa kalorymetria różnicowa

**EMI** (*ang. Electromagnetic Interference*) – Interferencja elektromagnetyczna

**ETD** (*ang. Everhart-Thornley Detector*) – Detektor Everhart’a-Thornley’a

**FDM** (*ang. Fused Deposition Modeling*) - Osadzanie topionego materiału

**FFF** (*ang. Fused Filament Fabrication*) - Produkcja z topionego filamentu

**Filament** (*ang. Filament*) – Filament, tworzywo używane w procesie druku 3D metodą FDM

**FTIR** (*ang. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) - Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

**G-code** (*ang. Geometric code*) – Kod geometryczny, język zapisu poleceń dla urządzeń CNC

**HAL** (*ang. Hardware Abstraction Layer*) - Warstwa abstrakcji sprzętowej

**HAp** (*ang. Hydroxyapatite*) - Hydroksyapatyt

**HIPS** (*ang. High Impact Polystyrene*) - Polistyren wysokoudarowy

**InFiDEL** (*ang. Inline Filament Diameter Estimator, Lowcost*) - Niedrogi estymator średnicy filamentu

**IR** (*ang. Infrared*) - Podczerwień

**LED** (*ang. Light Emitting Diode*) - Dioda elektroluminescencyjna

**LSM** (*ang. Laser Scan Micrometer*) – Skaningowy mikrometr laserowy

**MEMS** (*ang. Microelectromechanical System*) - Mikroukład elektromechaniczny

**Mesh** (*ang. Mesh*) - Siatka trójkątów

**MK2** (*ang. Mark Two*) – Oznaczenie drugie

**NIR** (*ang. Near-Infrared*) - Bliska podczerwień

**PA6** (*ang. Polycaprolactam*) – Polikaprolaktam (poliamid 6)

**PC** (*ang. Polycarbonate*) - Poliwęglan

**PCB** (*ang. Printed Circuit Board*) – Obwód drukowany

**PETG** (*ang. Polyethylene Terephthalate Glycol*) - Glikol politereftalanu etylenu

**PLA** (*ang. Polylactide*) – Polilaktyd

**PP** (*ang. Polypropylene*) – Polipropylen

**PTFE** (*ang. Polytetrafluoroethylene*) - Politetrafluoroetylen

**R-FQM** (*ang. Real-Time Filament Quality Monitor*) – Monitor jakości filamentu czasu rzeczywistego

**RH** (*ang. Relative Humidity*) - Wilgotność względna

**SEM** (*ang. Scanning Electron Microscope*) - Skaningowy mikroskop elektronowy

**SI** (*ang. System of Units*) - Układ jednostek miar

**Slicer** (*ang. Slicer*) – Slicer, oprogramowanie tnące do drukarek 3D

**SSE** (*ang. Solid State Extrusion*) – Wytłaczanie w stanie stałym

**TGA** (*ang. Thermogravimetric Analysis*) - Analiza termogravimetryczna

**TLD** (*ang. Through-The-Lens Detector*) - Detektor działający przez obiektyw

**TS** (*ang. Tensile Testing*) - Statyczna Próba Rozciągania

**USB** (*ang. Universal Serial Bus*) - Uniwersalna magistrala szeregową

**UV** (*ang. Ultraviolet*) – Promieniowanie ultrafioletowe

**UV-B** (*ang. Ultraviolet B*) - Promieniowanie ultrafioletowe typu B

**UV-C** (*ang. Ultraviolet C*) - Promieniowanie ultrafioletowe typu

# 1. Wprowadzenie

Dzisiejsze możliwości technik wytwarzania addytywnego stawiają je w centrum szybkiego prototypowania, będącego podstawą szybkiego i niezawodnego procesu badawczo-rozwojowego [1]. Rosnące zapotrzebowanie na tanią produkcję prototypów bezpośrednio na miejscu przeznaczenia napędza jej rozwój [2]. Techniki addytywne, będące alternatywą dla subtraktywnych technik obróbczych w obszarze wspomaganym komputerowo technik wytwarzania, stają się coraz bardziej powszechne [3]. Współczesny proces tworzenia nowych prototypów jest wieloetapowym procesem wymagającym iteracyjnego tworzenia rozwiązań dla danego problemu i testowania czy dana iteracja rozwiązania spełnia stawiane projektowi wymogi [4]. Dostępny druk 3D osadzania topionego materiału (FDM) pozwala na szybką realizację iteracji prototypów z wprowadzonymi zmianami tanio i na miejscu [5]. Dzięki takiemu rozwiązaniu znacząca część dotychczasowych problemów w rozwoju projektów związana z długimi czasami dostaw, kosztownymi prototypami i czasochłonnym wytwarzaniem przestała być wąskim gardłem przy pracach nad nowymi prototypami.

Badania nad różnorodnymi materiałami używanymi w addytywnych technikach wytwarzania stanowią obecnie światowy front badań w dziedzinie technologii addytywnych [6]. Zapotrzebowanie przemysłu i nauki na szybkie i wysokojakościowe prototypowanie elementów z materiałów o różnych specyficznych właściwościach w jednostkach badawczo-rozwojowych jest ogromne [7]. W takich placówkach obecność instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych pozwoliłaby na prace nad nowymi materiałami szybko i na miejscu [8]. W ten sposób uzyskany materiał będzie mógł być użyty do wytwarzania struktur techniką addytywną FDM. W zależności od pożądanego efektu końcowego poziom trudności w zastosowaniach przy technikach addytywnych będzie w dużej mierze zależał od właściwości materiałów aktywowanych chemicznie. Aby materiał mógł być użyty przy wykorzystaniu technik addytywnych należy odpowiednio dobrać jego składniki i zoptymalizować ich proporcje oraz parametry procesu produkcyjnego pod kątem zastosowań w konkretnej technologii wytwarzania [9]. Początkowy skład materiału powinien być zoptymalizowany pod względem skuteczności kluczowego składnika w konkretnym zastosowaniu, oraz nośnika który pozwoli na jego zastosowania w technikach addytywnych [10].

Typowa drukarka 3D osadzania topionego materiału składa się ekstrudera, stołu grzewczego (bed), mechanizmu poruszającego stół względem ekstrudera w co najmniej 3 osiach i jednostki sterującej [11]. Aby umożliwić depozycję materiału na stole, lub poprzednio nałożonej warstwie materiału, ekstruder posiada element grzejny pozwalający na upłynnienie filamentu [12], dyszę która jest podgrzewana oraz jednostkę napędową najczęściej w formie silnika krokowego z zębatką napędową, która pozwala na dozowanie materiału wraz z procesem druku [13]. Filament używany w drukarkach 3D występuje najczęściej w formie nici filamentu o stałej średnicy nawiniętej na szpulę. Mechanizm poruszający najczęściej składa się z prowadnic liniowych usztywniających daną oś ruchu i silnika krokowego zapewniającego ruch w danej osi poprzez obrót śruby trapezowej lub ruch paska zębatego [14]. Stół na którym powstaje wydruk zapewnia adhezję dolnej płaszczyzny pierwszej warstwy osadzonego

materiału i często dla poprawienia adhezji jest dodatkowo grzany. Jednostka sterująca posiada układy sterowania silników krokowych i grzałek, system kalibracji drukarki i wykonuje instrukcje w formie g-code. Proces wydruku polega na sekwencyjnej realizacji dostarczonych instrukcji g-code przez drukarkę i nanoszeniu topionego materiału w wyznaczonych miejscach warstwa po warstwie aż do uzyskania pożądanego elementu [15].

Jednym z czynników prowadzących do niespójności i wad produkowanych części jest nieskompensowana zmiana właściwości materiału stosowanego w procesie wytłaczania materiału w druku 3D [16]. Stwarza to zapotrzebowanie na niedrogi monitor jakości filamentu w czasie rzeczywistym, który może scharakteryzować właściwości materiału filamentu na całej jego długości [17]. Można to osiągnąć poprzez śledzenie zmian zmierzonej pojemności rurki pojemnościowej i średnicy przy użyciu różnych typów czujników dla wybranych osi symetrii filamentu i enkodowania wyników do określonego fragmentu filamentu używanego w druku 3D metodą FDM. Dzięki tak zebrany danym możliwe jest monitorowanie takich czynników jak poziom zawilgocenia materiału, krągłość, defekty wewnętrzne i zewnętrzne, proporcje składników, względna przenikalność elektryczna, współczynnik Poissona i rodzaj materiału. W niniejszej pracy przedstawiony jest pierwszy prototyp takiego urządzenia i szczegółowo opisana jest jego zasada działania [18]. Jako przykłady zastosowań przedstawiono rozpoznawanie typu materiału filamentu na podstawie charakterystyki różnych typów materiału od różnych komercyjnych producentów oraz materiałów wytworzonych z użyciem opisywanej instalacji, opisano proces absorpcji wilgoci w czasie dla wybranych filamentów oraz pokazano wykrywanie defektów o różnym stopniu nasilenia.

W obecnie dostępnych instalacjach wytwarzających filament do drukarek 3D bieżącej kontroli w procesie produkcyjnym podlega krągłość i średnica [19], natomiast celem pracy wdrożeniowej jest opracowanie i wykonanie części instalacji która umożliwi także pomiar parametrów materiałowych. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe jest rejestrowanie i kontrolowanie parametrów aktywowanego chemicznie materiału w formie filamentu w trakcie procesu jego wytwarzania i obróbki. Przy użyciu opracowanej i wykonanej instalacji przeprowadzony został przykładowy proces wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie, które następnie zostały wykorzystane w technice addytywnej druku 3D typu FDM/FFF [20]. Z powodu zmiany partnera biznesowego u którego prowadzone były prace badawcze w trakcie trwania doktoratu wdrożeniowego i związanymi z tym zmianami komercyjnych aspektów prac, nawiązano współpracę z Katedrą Inżynierii i Technologii Polimerów w celu umożliwienia przeprowadzenia badań spełniających najwyższe standardy jakości. Warto również nadmienić, że ze względu na wdrożeniowy charakter pracy szczegółowo opisano wiele aspektów technicznych i technologicznych obecnych w instalacji.

#### **Celami niniejszej pracy było:**

- *Przygotowanie instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych takich jak druk 3D typu FDM*
- *Zaprojektowanie, budowa i optymalizacja aparatury pomiarowej do charakteryzacji materiałów aktywowanych chemicznie w formie filamentu zarówno podczas procesu wytwarzania jak i po jego zakończeniu*

---

## 1. Wprowadzenie

- *Opracowanie i weryfikacja eksperymentalna przygotowanych autorskich układów elektronicznych odpowiadających za działanie poszczególnych modułów pomiarowych*
- *Zbadanie własności materiałów w formie filamentu i ich porównanie z metodami referencyjnymi*
- *Praktyczne wykorzystanie powstałej instalacji przy wytwarzaniu materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych w formie filamentu dla drukarek 3D typu FDM/FFF*
- *Realizacja i charakteryzacja autorskiej metody redukcji średnicy filamentów użytej w instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie*

### **Sformułowano następującą tezę:**

- *Na podstawie enkodowanych pomiarów filamentu: średnicy mierzonej metodą optyczną i kompresyjnymi łożyskami, wieloosiowej pojemności, analizy widma ultradźwiękowego oraz optycznej spektroskopii transmisyjnej i emisyjnej, możliwa jest wzdluzna charakteryzacja filamentu produkowanego do druku 3D osadzania topionego materiału i pomiar jego istotnych parametrów: względnej przenikalności elektrycznej, krągłości, defektów strukturalnych, poziomu zawilgocenia materiału, proporcji składników, współczynnika Poissona, a także możliwa jest klasyfikacja materiału.*

Przedstawiona praca składa się z 5 rozdziałów, wprowadzenia i zakończenia. Rozdział 1 jest wstępnym opisem zagadnień, a następne rozdziały od 2 do 4 zawierają opis teoretyczny opis instalacji i zastosowanych metodologii pomiarowych filamentów wraz z ich praktycznymi realizacjami autorskiego układu charakteryzującego filamenty R-FQM. Rozdziały 5 oraz 6 przedstawiają opis eksperymentów przeprowadzonych przez autora, produkcji i charakteryzacji wybranych materiałów przy pomocy opracowanej instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie.

**Rozdział 2** jest poświęcony teoretycznemu wprowadzeniu do aspektów druku 3D metodą FDM w tym cyklu życia filamentu będącego materiałem używanym do druku 3D. Są tam omówione aspekty monitorowania właściwości materiału w formie filamentu wzdłuż jego długości w czasie rzeczywistym z wysoką dokładnością pomiaru. Przedstawione zostały benefity omawianej metodologii w tym możliwości monitorowania parametrów procesu i parametrów jakościowych procesów wytłaczania materiałów do druku 3D. Konkluzją jest idea zautomatyzowanego nieniszczącego monitorowania właściwości materiału filamentu w oparciu o przenikalność elektryczną, enkodowanie wzdłużne i wieloosiowe pomiary średnicy w czasie rzeczywistym.

W **rozdziale 3** opisano realizację zautomatyzowanego, nieniszczącego układu pomiarowego do monitorowania właściwości materiałowych filamentów FDM w czasie rzeczywistym (R-FQM). Omówiona została implementacja w formie konfiguracji z czujnikami umieszczonymi szeregowo z odstępami o stałych znanych odległościach pozwalającej na monitorowanie położenia wzdłużnego filamentu w systemie. W rozdziale przedstawiono zasadę działania poszczególnych modułów pomiarowych wraz z ich topologią. Omówiono podstawy metodologii pomiarowych poszczególnych modułów wraz ze stosownymi

rynkami. Przedstawione zostały modele CAD poszczególnych modułów pomiarowych wraz z ich realizacjami. Podstawy fizyczne i techniczne decydujące o ich dokładności zostały przedstawione. Zjawiska potencjalnie generujące błędy pomiarowe zostały zebrane i przedstawione. Metodyka pomiarowa uwzględniająca dane zebrane z wielu sensorów została omówiona i wyjaśniona. Enkodowanie wyników w celu ich przypisania do pozycji wzdłużnej filamentu zostało opisane.

**Rozdział 4** poświęcono teorii, symulacji i kalibracji układów pomiarowych i wytwarzania. W rozdziale omówione zostały metodyki interpretacji danych zebranych przez sensory. Kalibracje poszczególnych modułów w zestawieniu z podstawami teoretycznymi i przeprowadzonymi symulacjami zostały zestawione i przedyskutowane. Poszczególne symulacje zawierające analizę wpływów rozmaitych czynników obecnych w systemie pomiarowym zostały przedstawione. Rozmieszczenie poszczególnych sensorów zostało przedstawione. Metodologia obróbki danych z sensorów została omówiona. Przykładowe charakterystyki wygenerowane przy użyciu zaprezentowanej aparatury pomiarowej zostały zmierzone i poddane szczegółowej analizie. Poszczególnymi etapami obróbki danych zostały przedstawione i porównane względem siebie. Analiza błędów pomiarowych występujących w układzie pomiarowym, wraz ze sposobami ich redukcji na podstawie pomiarów pomocniczych, została przedstawiona i przeanalizowana. Dokładności pomiarowej poszczególnych modułów i układów została oszacowana. Metody użyte przy wytwarzaniu materiałów do druku 3D metodą FDM zostały przedstawione.

**Rozdział 5** stanowi dopełnienie badań opisanych w poprzednich częściach. Omówiono w nim metodologię pomiaru własności filamentów w formie zautomatyzowanego nieniszczącego monitorowania właściwości materiałów w oparciu o przenikalność elektryczną, enkodowanie wzdłużne i wieloosiowe pomiary średnicy w czasie rzeczywistym. Przedstawiono również pomiary wykonane modułami ultradźwiękowymi i optycznymi. Omówiono przeprowadzone pomiary setek różnych próbek materiałów powszechnie używanych w technologii addytywnej osadzania topionego materiału znanej pod akronimem FDM. Na podstawie wykonanych pomiarów materiały zostały pogrupowane ze względu na bazę w formie poszczególnych polimerów i ich parametry materiałowe zostały poddane szczegółowej analizie. Każda próbka została kilkakrotnie zmierzona dla danego odcinka materiału i pod różnymi kątami. Analizując próbki z dokładnie tego samego materiału sprawdzono zdolność metod pomiarowych do oceny jakości wykonania filamentu.

**Rozdział 6** przedstawia całość instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie w trakcie działania. Przeanalizowane zostały wyzwania obecne przy niskonakładowej produkcji filamentów takie jak problemy z utrzymaniem wysokiej jakości filamentu na całej jego długości. Omówiono metody kontroli i korekcji kluczowych właściwości filamentu. W niniejszym rozdziale omówiono i przeanalizowano nowatorskie metody pozwalające na rozwiązanie występujących problemów obejmujące między innymi monitorowanie jakości filamentu w czasie rzeczywistym (R-FQM), testy rozciągania filamentu i redukcję średnicy filamentu za pomocą wytłaczania w stanie stałym (SSE). Właściwości fizykochemiczne wytworzonych materiałów w postaci filamentów zostały zmierzone metodami referencyjnymi opartymi na punktowych próbkach z wybranych fragmentów

filamentu i porównane z nowatorską techniką R-FQM. Analizie została poddana między innymi zawartość napełniacza HAp w uzyskanym kompozycie i wpływ krystaliczności na właściwości materiału. Szczegółowo przedstawiono cykl życia filamentów używanych do druku 3D metodą FDM, od początkowych etapów bazowych składników w formie dostarczonego surowca do ostatecznego wykorzystania filamentu w postaci wydrukowanych obiektów 3D.

## **2. Wytwarzanie w technologiach addytywnych metodą osadzania topionego materiału**

### **2.1. Wprowadzenie**

Krytycznym zadaniem procesu produkcji addytywnej jest niezawodność i powtarzalność podczas tworzenia bardzo szczegółowych obiektów o pożądanym właściwościach w oparciu o modele CAD [21]. Cechy te w dużej mierze zależą od jakości drukarki, techniki cięcia modelu, ustawień oprogramowania tnącego (slicer), właściwości materiału filamentu i jego stabilności na całej długości [22]. Jakość drukarek i techniki cięcia jest stale ulepszana, jednak obecnie nie ma łatwo dostępnego i taniego urządzenia, które pozwoliłoby na monitorowanie właściwości materiału filamentu wzdłuż całej jego długości w czasie rzeczywistym z wysoką dokładnością pomiaru [23]. Takie urządzenie, oprócz monitorowania parametrów procesu i parametrów jakościowych [24] procesów takich jak wytłaczanie materiałów do druku 3D, stworzyłoby przejrzystą pętlę sprzężenia zwrotnego między właściwościami filamentu, procesem cięcia modeli przez oprogramowanie tnące i ustawieniami drukowania, a jakością wydruków wyjściowych [25].

### **2.2. Filament i ekstruzja materiału dla druku 3D**

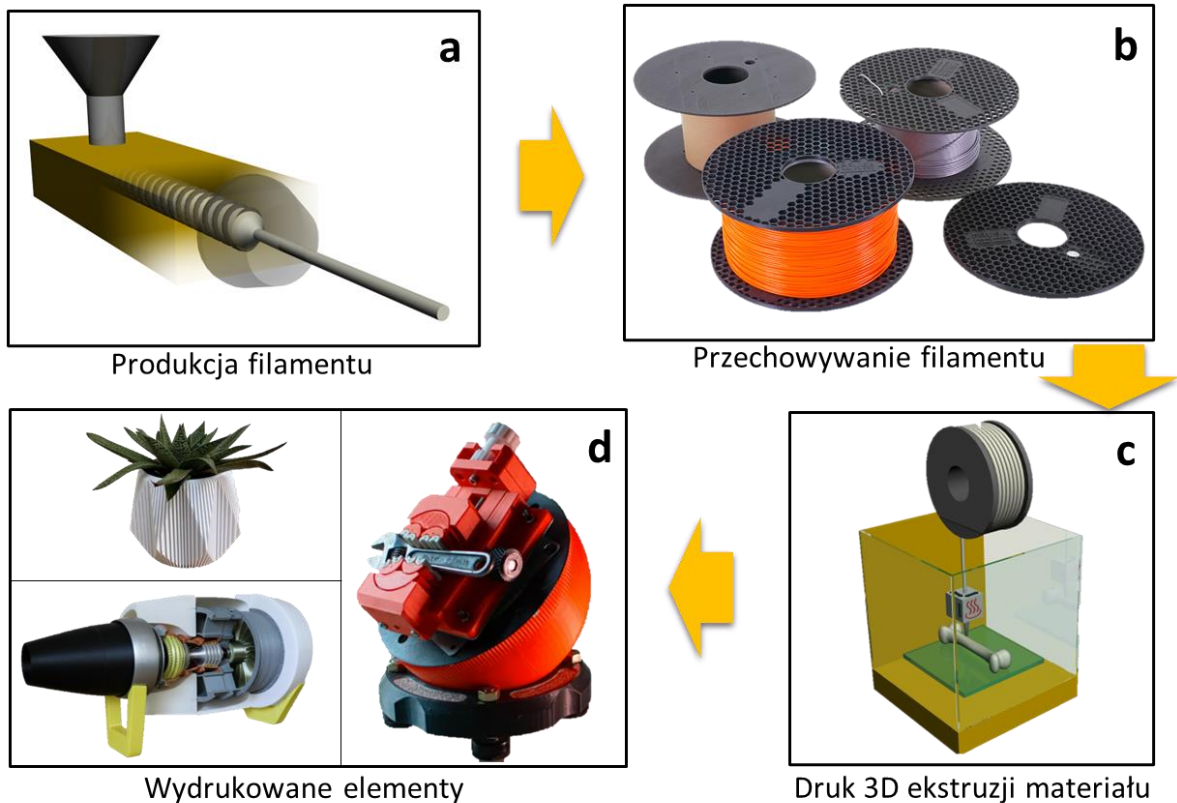
Materiał wykorzystywany w technologii FDM najczęściej przetwarzany jest w postaci filamentu [26]. Filament to okrągły cylinder o wybranej średnicy, który najczęściej przechowywany jest w postaci kilkuset metrów włókna nawiniętego na szpulę [27]. Najbardziej standardowe średnice filamentu to 1,75 mm i 2,85 mm (często nazywany jako 3,0 mm) [28]. Materiał włókien jest zwykle taki sam dla całej szpuli.

Cykl życia materiałów w formie filamentów jest następujący:

- Produkcja (Rysunek 2.1a) - polimer, najczęściej w postaci granulek, jest mieszany z dodatkowymi składnikami mającymi na celu poprawę właściwości topnienia, zmianę koloru lub zmianę innych właściwości materiału. Następnie jest podgrzewany i wytłaczany do formy filamentu o określonej średnicy, a po wytłoczeniu jest chłodzony i nawijany na szpulę. Efektem nawijania filamentu na szpulę jest łuk na całej długości filamentu o różnym promieniu łuku w zależności od jego położenia na szpuli w trakcie nawijania i przechowywania [29–31].



## 2. Wytwarzanie w technologiach addytywnych metodą osadzania topionego materiału



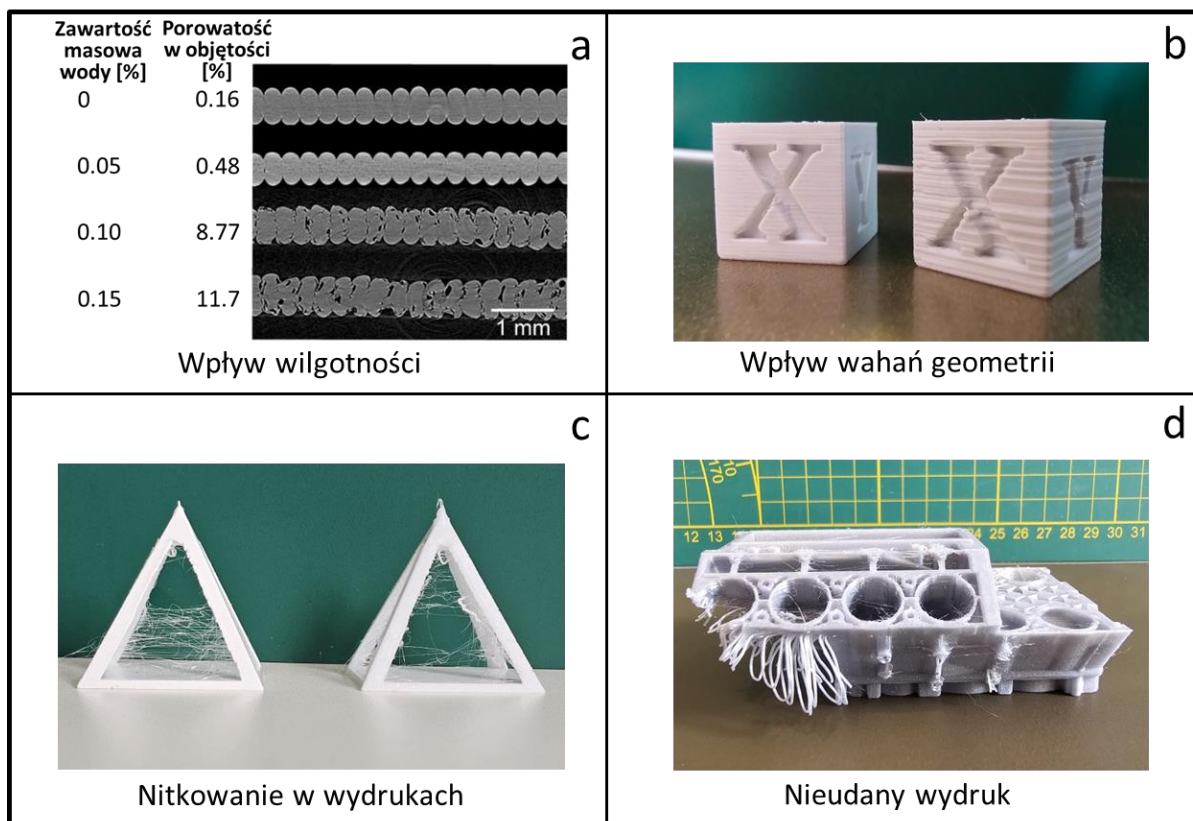
Rysunek 2.1. Cykl życia materiałów w formie filamentów. a) Produkcja filamentu – wytłaczanie ślimakowe materiału w formie granulatu [20]. b) Przechowywanie filamentu – przykładowe szpule używane w druku FDM z nawiniętym filamentem. c) Druk 3D metodą FDM – proces druku nakładający kolejne warstwy materiału źródłowego w formie filamentu na szpuli [20]. d) Przykłady wydrukowanych obiektów [32–34], obrazy z załączonych źródeł – złożone konstrukcje z jednego lub więcej elementów tworzące pożądane obiekty.

- Przechowywanie (Rysunek 2.1b) - Aby zapewnić niską degradację filamentu na szpuli w czasie należy ją przechowywać w suchym środowisku, z dala od światła UV i w temperaturze nie zbliżonej do temperatury mięknięcia. W przeciwnym razie filament (polimer) może wchłonąć wilgoć, ulec hydrolizie, zdegradować (skracając łańcuchy polimerowe), zakurzyć się, zabrudzić, ulec uszkodzeniu mechanicznemu, lub zmienić swoją geometrię w wyniku uplastycznienia pod wpływem ciepła [35,36]. Wszystkie te czynniki mogą skutkować niższą jakością druku lub niepowodzeniem drukowania. Prawidłowo zapakowany materiał często zawiera środek osuszający, jest wysyłany w worku próżniowym i znajduje się w pudełku, które izoluje go od zewnętrznego światła i uszkodzeń. Tak przygotowana szpula może być transportowana i przechowywana w temperaturach, które nie powodują mięknięcia materiału [37,38].
- Wytłaczanie materiału w druku 3D (Rysunek 2.1c) - podczas drukowania w technologii FDM filament na szpuli jest przeciągany przez koło lub 2 koła zębate i dociskany do gorącego końca ekstrudera, który topi go i umieszcza za pomocą dyszy na pożądanej pozycji. We wzorcowym przypadku filament jest czysty, idealnie okrągły, wolny od wad wewnętrznych i zewnętrznych, wolny od wilgoci i ma spójne właściwości

## 2. Wytwarzanie w technologiach addytywnych metodą osadzania topionego materiału

materiałowe na całej swojej długości, zgodnie z przeznaczeniem w procesie produkcyjnym. Jednak w rzeczywistości warunki te są rzadko spełniane i powodują problemy podczas drukowania i mogą skutkować niską jakością druku. Brak tych cech może powodować nieregularności w osadzaniu materiału (Rysunek 2.2b), słabą przyczepność warstw (Rysunek 2.2a), zatykanie ekstrudera, defekty na powierzchni wydruków (Rysunek 2.2b), defekty wewnętrzne (Rysunek 2.2a), zmniejszoną wytrzymałość mechaniczną (Rysunek 2.2a), nitkowanie (Rysunek 2.2c), nieudane wydruki (Rysunek 2.2d) i inne [16,24,39].

- Wydrukowany element (Rysunek 2.1d) – jest to finalna postać materiału w formie docelowego obiektu. Podczas procesu druku 3D metodą FDM obiekt lub zbiór obiektów został uformowany warstwa po warstwie wytwarzając addytywnie pożądaną geometrię. Własności materiałowe finalnego obiektu w dużej mierze zależą od parametrów ustawień wydruku i parametrów samego materiału. Wszelkie odstępstwa od idealnego jednorodnego filamentu o stałej średnicy uwidocznia się jako defekty obserwowalne w finalnej strukturze wydrukowanego obiektu (Rysunek 2.2a,b,c,d).



Rysunek 2.2. a) Tomograficzny skan przedstawiający przekroje poprzeczne próbek drukowanych przy użyciu filamentów o różnej zawartości wilgoci, rysunek zapożyczony z publikacji [35]. b) Wydruk przedstawiający kostkę kalibracyjną XYZ, wpływ wahań geometrii widoczny jako niejednorodne obwody ścian obiektu na różnych warstwach wydruku. c) Wydruk przedstawiający szkielet piramidy, nitkowanie spowodowane własnościami filamentu ukazane jako nitki pomiędzy krawędziami piramidy d) Przeskalowany model bloku silnika spalinowego [40] – nieudany wydruk z widocznym przesunięciem warstwy.

### 2.3. Metody badań filamentów

Metody czasu rzeczywistego do monitorowania właściwości materiału bazowego, oprócz monitorowania parametrów procesu i parametrów jakościowych [24] dla procesów takich jak drukowanie 3D z wytłaczaniem materiału lub wytwarzanie filamentu z wytłaczaniem materiału, są potrzebne do zapewnienia powtarzalności metod wytwarzania przyrostowego, utrzymania wysokiej jakości wydruków wyjściowych i zminimalizowania wpływu wariacji właściwości materiału na różnych odcinkach filamentu. Takie podejście może być podstawą dla pętli sprzężenia zwrotnego między wynikowym drukowaniem [41] a właściwościami materiału bazowego [42]. Aby to osiągnąć konieczna jest znajomość odległości między urządzeniem pomiarowym a urządzeniem produkcyjnym. Bazując na tej odległości i otrzymanych danych pomiarowych można zastosować odpowiedni algorytm do utworzenia pętli sprzężenia zwrotnego między urządzeniem mierzącym a drukującym [43,44]. Parametry ekstruzji takie jak natężenie przepływu dyszy, prędkość napełniania, temperatura skraplacza, ciśnienie wytłaczarki, temperatura otoczenia, natężenie przepływu ciepła materiału, lepkość materiału itp. również wpływają na jakość wspomnianych procesów i metod wytwarzania przyrostowego tak jak metodologia przygotowania plików wykonawczych g-code.

### 2.4. Zastosowania technik pomiarowych filamentów

Proponowane monitorowanie właściwości materiału może znaleźć zastosowanie w:

- Drukarkach 3D dla użytkowników końcowych i farm FDM jako rozszerzenie istniejących drukarek 3D, monitorowanie w czasie rzeczywistym parametrów filamentu oraz jakości i unikalnych zmian właściwości materiału, system wbudowany w drukarki, metoda dostosowywania parametrów drukowania w czasie rzeczywistym, metoda rozpoznawania typu filamentu, podstawa do tworzenia bazy danych filamentów w rozwiązaniach chmurowych, pętla sprzężenia zwrotnego dla drukarek 3D w celu poprawy jakości wydruków i dla producentów drukarek w celu ulepszenia urządzeń [16,45].
- Ekologicznej produkcji filamentu dla rozwiązań konsumenckich, gdzie operator może monitorować właściwości wytłaczanego polimeru z przetworzonych odpadów i tworzyw sztucznych, wykrywać rodzaj wytłaczanego materiału, dostosowywać skład materiału i parametry produkcji, poprawiając właściwości filamentu i ostatecznie wytwarzając filament lepszej jakości [46,47].
- Przemysłowych liniach produkcyjnych filamentów, w których możliwa jest optymalizacja parametrów produkcyjnych w czasie rzeczywistym, monitorowanie właściwości materiału, generowanie charakterystyk produktu końcowego, tworzenie bazy danych łączącej zależność jakości filamentu od parametrów produkcyjnych i monitorowanie wpływu środowiska przechowywania na filament [47].
- Inspekcji wydrukowanych obiektów opierającej się na jednoczesnym rejestrowaniu postępu procesowania kodu g-code maszyny i właściwości filamentu znajdującego się wtedy w dyszy ekstrudera podczas drukowania, oraz łączeniu kodu geometrycznego (g-code) ze znacznikami czasowymi z właściwościami filamentu w postaci modelu 3D. Pozwala to na zobrazowanie właściwości materiału w objętości modelu [48] oraz

---

### 3. Moduły układu pomiarowego

oznaczaniu punktów na wydrukowanych obiektach, w których podawany filament miał defekt i które wymagają dokładniejszej kontroli, ponieważ na wydrukowanym obiekcie mogą występować tam skazy [25,45,49].

- Bazach danych materiałów w chmurze, w której profile drukowania dla filamentów można zoptymalizować w zależności od ich mierzonych właściwości w czasie rzeczywistym, właściwości filamentu można powiązać z jakością druku, a właściwości materiału można rozpoznać jako określony typ filamentu i dodać do bazy danych w celu lepszego dopasowania [50].
- Architektonicznym druku 3D, gdzie pomiar może być wykorzystywany do monitorowania osadzania się betonu, dostosowywania parametrów drukowania i monitorowania jakości użytego materiału, zwłaszcza w przypadku korzystania z materiałów pozyskiwanych lokalnie [51].

#### 2.5. Podsumowanie

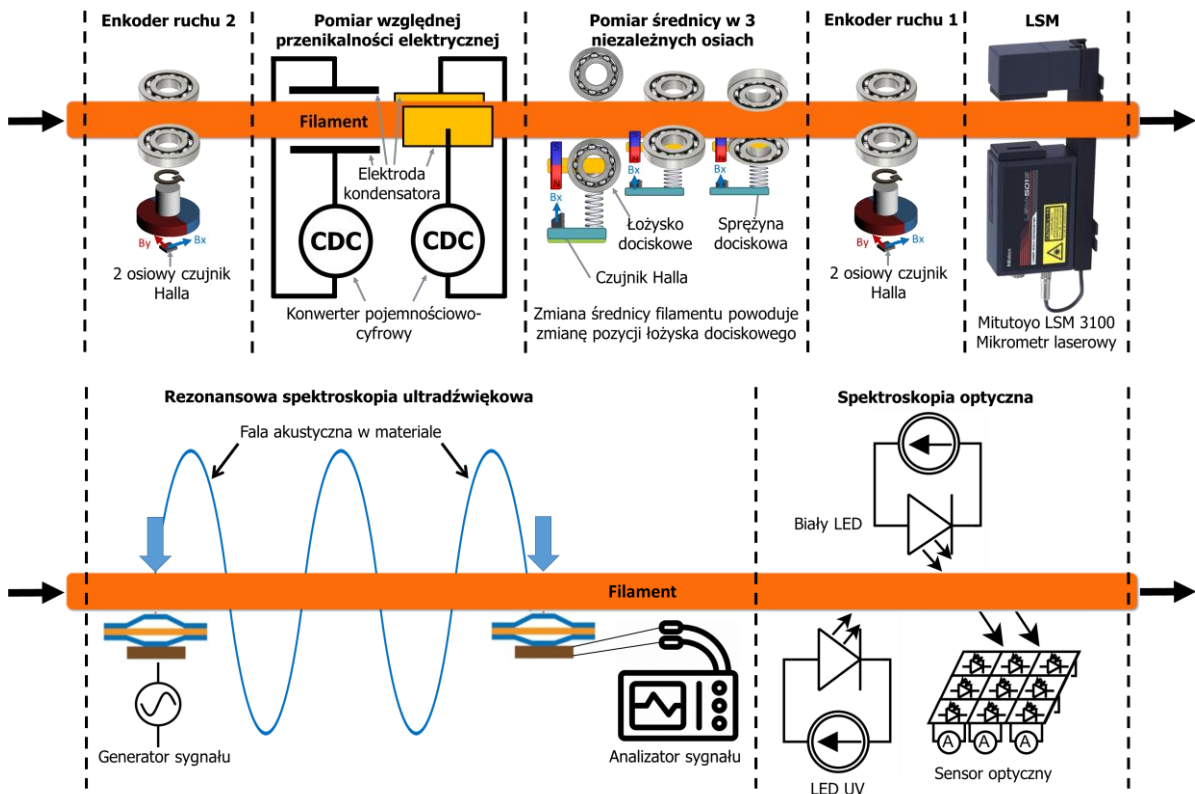
W tym rozdziale omówione zostały aspekty druku 3D typu FDM/FFF w tym cykl życia filamentu będącego materiałem używanym do druku, metody jego badania i ich zastosowania. Aby sprostać problemom obecnym w metodach wytwarzania addytywnego zaproponowana została metodologia do zautomatyzowanego nieniszczącego monitorowania właściwości materiału filamentu w oparciu o między innymi przenikalność elektryczną, enkodowanie wzdluzne i wielosiowe pomiary średnicy w czasie rzeczywistym. Metodologia ta zostanie omówiona w następnym rozdziale.

## 3. Moduły układu pomiarowego

### 3.1. Wprowadzenie

Zautomatyzowany, nieniszczący układ pomiarowy do monitorowania właściwości materiałowych filamentów do druku 3D metodą FDM czasu rzeczywistego (skrótowo R-FQM, ang. *Real-Time Filament Quality Monitor*) został przygotowany jako konfiguracja modułów pomiarowych z czujnikami umieszczonymi szeregowo względem siebie. Odległości pomiędzy sensorami są niezmiennie co pozwala na monitorowanie położenia wzdluznego filamentu w systemie (Rysunek 3.1, Rysunek 3.25). Rozwiązanie to przypomina połączenie żyroskopu, magnetometru i akcelerometru w systemie mikroelektromechanicznym z czujnikami o 9 stopniach swobody (MEMS 9-DoF), co tworzy system, w którym pomimo niewystarczająco niskiej dokładności pojedynczego czujnika, ogólna dokładność połączonego systemu jest zadowalająca [52]. Ten typ konfiguracji pozwala nam uzyskać spójny system korekcji bazujący na pomiarach z wielu sensorów skutkujący wyższą dokładnością wyników [17]. Każdy czujnik będący podstawą modułu pomiarowego ma dedykowaną elektronikę, która kontrolowana jest przez mikrokontroler będący jednostką sterującą na dedykowanej płycie PCB podłączonej do komputera przez USB. Komputer ze specjalnie zaprojektowanym oprogramowaniem wysyła polecenia do jednostki sterującej, odbiera dane pomiarowe i je przetwarza.

Przedstawiony układ pomiarowy do charakteryzacji wzłużnej filamentów jest po raz pierwszy opisanym w pracy naukowej autorskim, zautomatyzowanym urządzeniem przeznaczonym do tego celu. Wiele modułów omówionych w niniejszym rozdziale bazuje na autorsko zaprojektowanej elektronice oraz realizacji opartej na przygotowanych projektach CAD, z wykorzystaniem technik addytywnych. Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki są częściowo bazowane na badaniach będących częścią autorskiej publikacji naukowej [18].



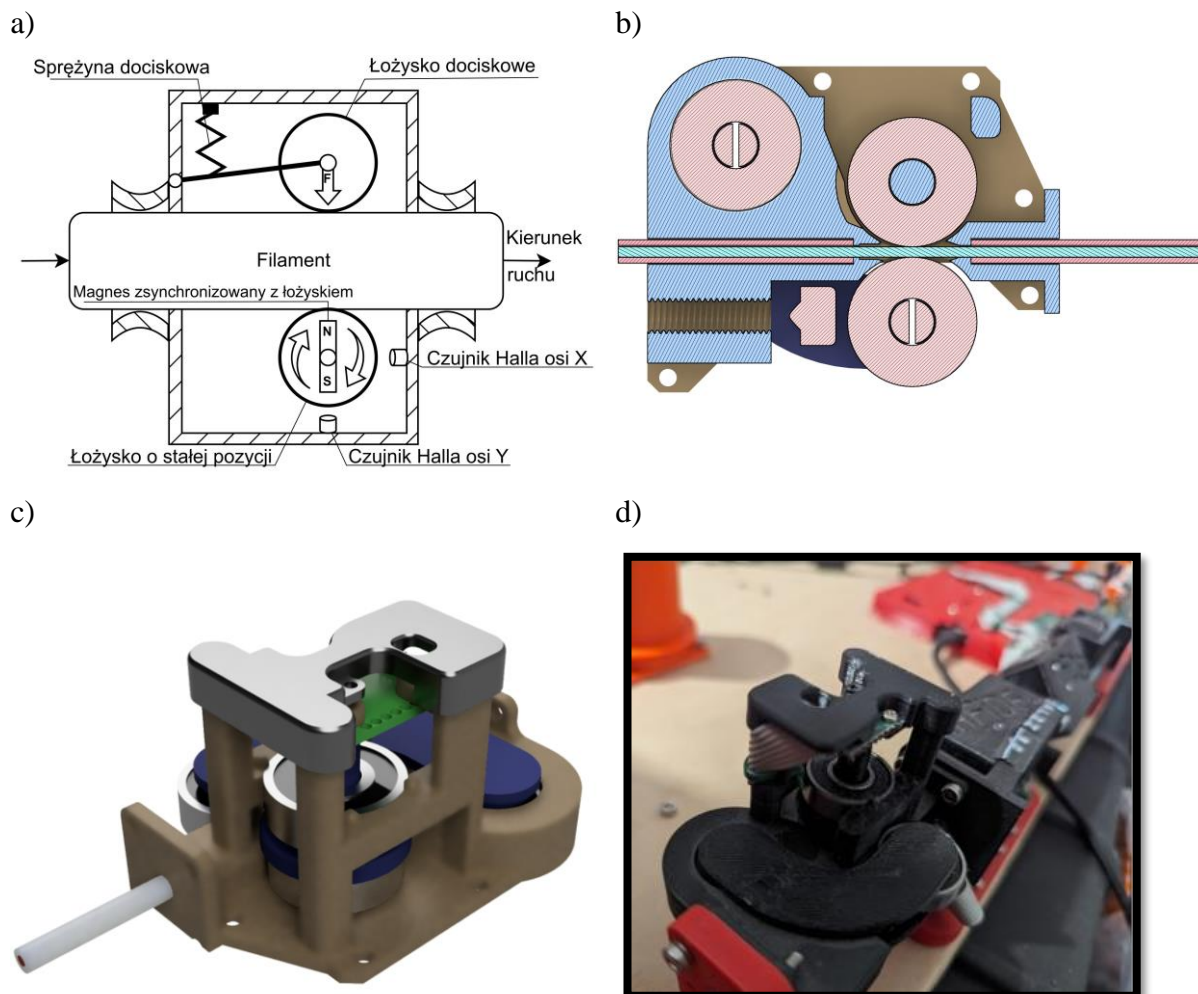
Rysunek 3.1. Schemat układu pomiarowego.

### 3.2. Moduł enkodera ruchu wzłużnego

Aby stwierdzić która wzłużna część filamentu mierzona jest przez inne moduły pomiarowe, na drodze filamentu umieszczono dwa enkodery ruchu liniowego (Rysunek 3.2a, b). Enkoder utrzymuje filament między dwoma łożyskami, gdzie punkt styku znajduje się na ich stalowej powierzchni. Górne łożysko jest dociskane sprężyną, aby zapewnić niewielki nacisk na filament i uniknąć poślizgu pomiędzy filamentem a łożyskami. Dolne łożysko ma magnes przymocowany na swojej osi obrotu. Orientacja magnesu jest rejestrowana w dwóch osiach przez czujniki Halla w celu obliczenia rzeczywistej zmiany położenia wzłużnego materiału. Każda wartość zarejestrowana przez inne czujniki jest przypisywana rzeczywistej pozycji filamentu obliczonej z pomiarów enkodera i geometrii układu. Pozwala to na charakteryzację właściwości filamentu na całej jego długości. Enkoder 1 jest używany do określania pozycji filamentu, a enkoder 2 jest używany do kalibracji i eksperymentów. Rysunek 3.2c przedstawia model CAD enkodera ruchu wzłużnego, natomiast rysunek d przedstawia wykonany moduł zamontowany w układzie pomiarowym. W rozdziale 4.2 szczegółowo opisano zasadę działania enkodera i jego kalibrację.



### 3. Moduły układu pomiarowego



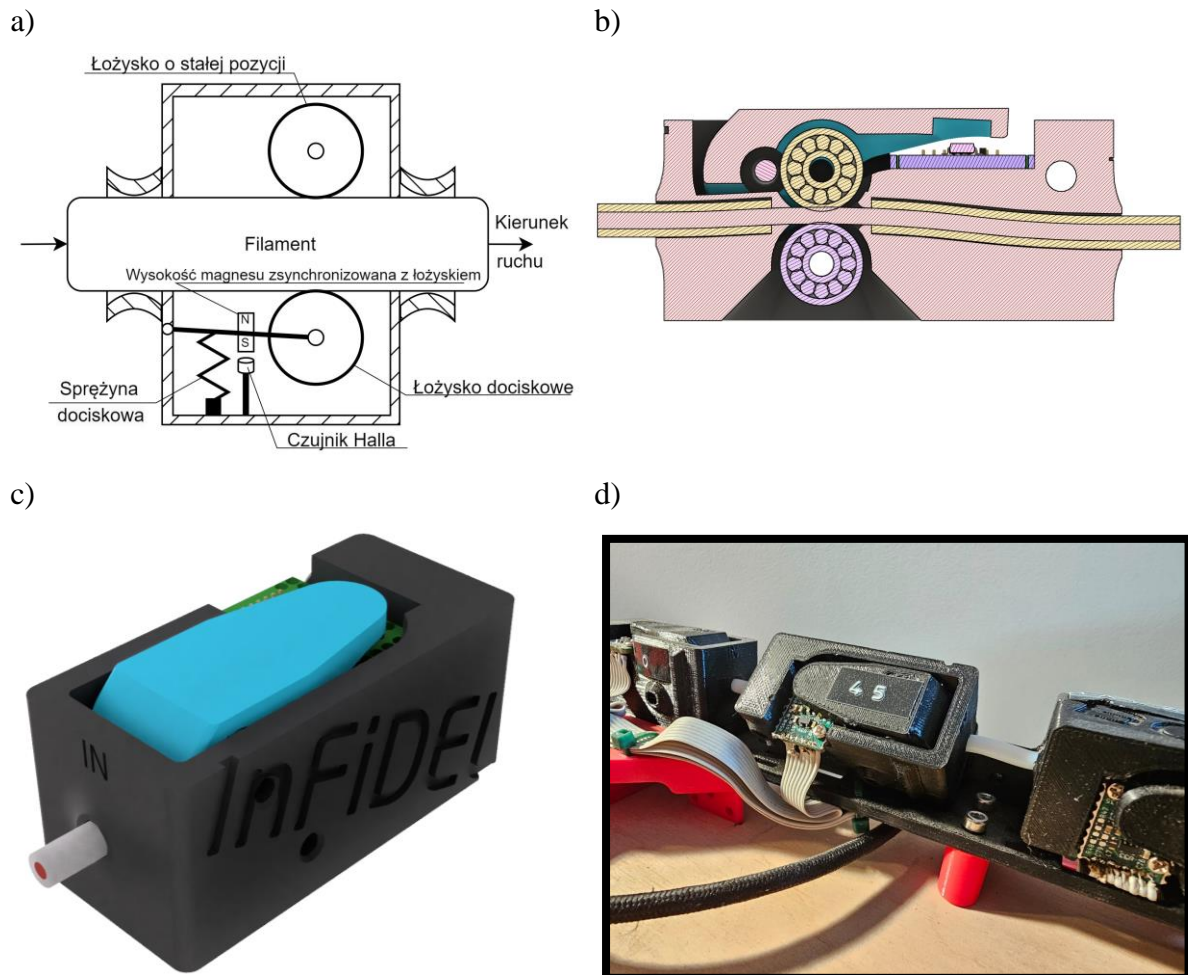
Rysunek 3.2. a) Enkoder ruchu liniowego śledzący wzdlużny ruch filamentu. Górne łożysko dociskane jest sprężyną, aby zapewnić, że dolne łożysko z przymocowanym magnesem poprawnie śledzi ruch filamentu bez poślizgu. Natężenie strumienia magnetycznego jest rejestrowane przez czujniki Halla i obliczana jest pozycja kątowa łożyska. b) Enkoder ruchu liniowego – przekrój poprzeczny modelu CAD. c) Enkoder ruchu liniowego – model CAD. d) Enkoder ruchu liniowego – moduł zamontowany w układzie pomiarowym.

### 3.3. Pomiar średnicy

Średnica i krągłość filamentu są najbardziej krytycznymi własnościami używanymi przy określenia jego geometrii. Własności te są najłatwiejszym sposobem wykrycia wszelkich nieregularności na powierzchni filamentu o cylindrycznym kształcie. Charakterystyka uzyskana za pomocą wieloosiowego pomiaru średnicy określa ogólną stabilność geometrii filamentu, co wpływa na wyniki wszystkich innych modułów pomiarowych. Jest wskazane aby zmiana geometrii filamentu była uwzględniona podczas innych pomiarów jako poprawka do obliczonych wartości określonych właściwości materiału.

### 3.3.1. Moduł kompresyjnego pomiaru łożyskami

Aby zmierzyć średnicę filamentu w wybranych osiach został użyty zoptymalizowany czujnik InFiDEL [53] z autorską elektroniką (Rysunek 3.3c). W czujniku tego typu filament umieszczony jest między dwoma łożyskami ze stalową powierzchnią styku (Rysunek 3.3a, b).

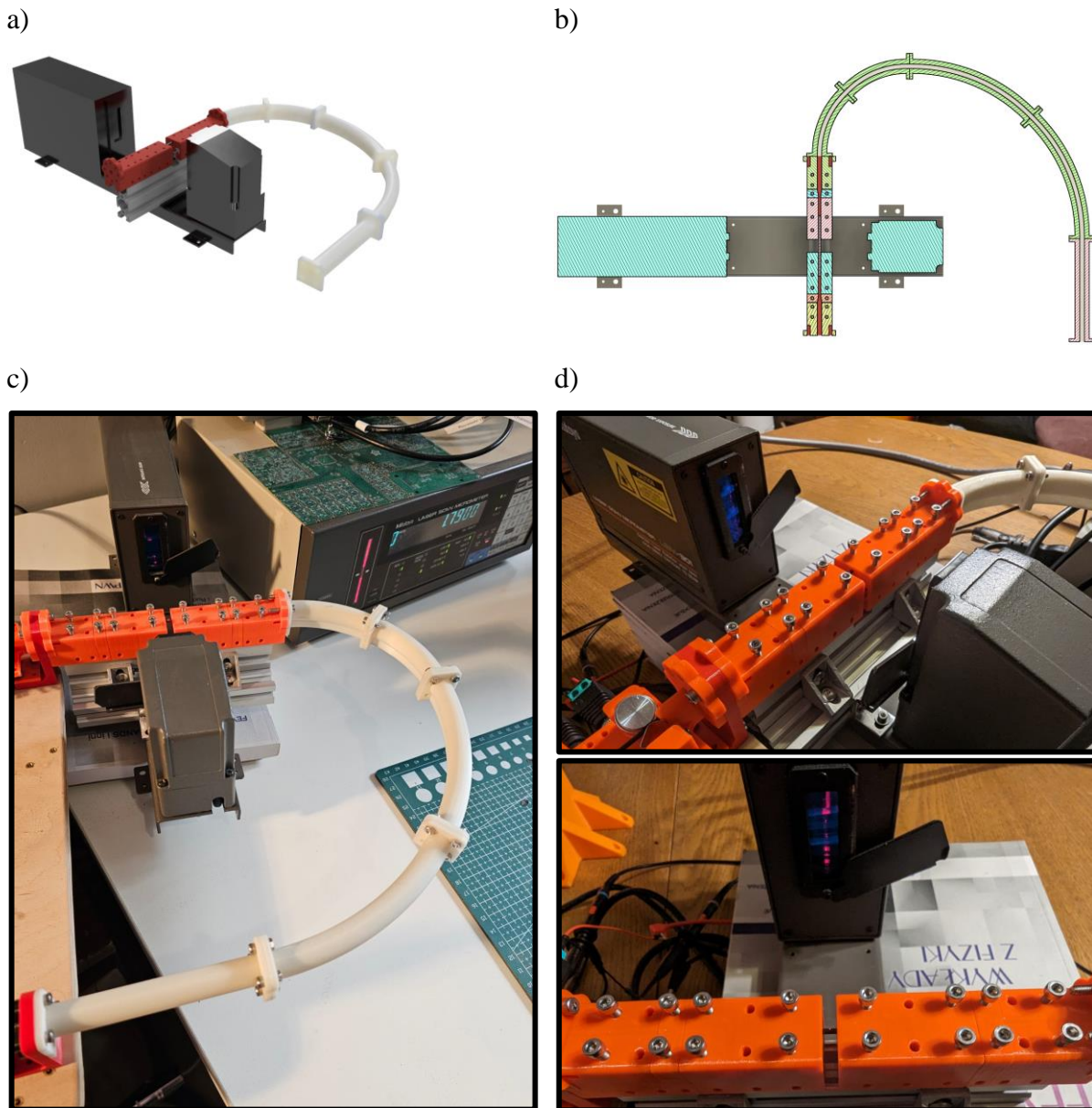


Rysunek 3.3. a) Czujnik średnicy z dwoma łożyskami. Dolne łożysko jest dociskane sprężyną, aby zapewnić niewielki nacisk na filament i wskazywać jego średnicę. Wysokość magnesu jest zsynchronizowana z wysokością łożyska. Natężenie strumienia magnetycznego jest rejestrowane przez czujnik Halla i obliczana jest średnica filamentu. b) Czujnik średnicy z dwoma łożyskami – przekrój poprzeczny modelu CAD. c) Czujnik średnicy z dwoma łożyskami – model CAD. d) Czujnik średnicy z dwoma łożyskami – moduły zamontowane w układzie pomiarowym.

Dolne łożysko jest dociskane sprężyną, aby zapewnić niewielki nacisk na filament w celu uniknięcia szczeliny między łożyskiem a powierzchnią materiału. Łożysko to ma przymocowany magnes o stałej orientacji względem filamentu. Górne łożysko ma nieruchomą pozycję. Czujnik Halla jest tak zorientowany względem magnesu, aby rejestrować jego strumień magnetyczny. Jako że magnes porusza się w pionie wraz z łożyskiem (Rysunek 3.3a, b), średnicę filamentu w danej osi można obliczyć na podstawie pomiarów natężenia strumienia magnetycznego czujnika Halla (szczegółowe wyjaśnienie w rozdziale 4.3). Ponieważ łożyska

### 3. Moduły układu pomiarowego

kompresują filament, rzeczywista średnica w danej osi będzie większa niż zarejestrowana, w zależności od współczynnika Poissona i siły dociskającej. Efekt ten jest rejestrowany za pomocą laserowego mikrometru skanującego (LSM) opisanego poniżej. Jako że LSM nie kompresuje materiału (4.3) efekt ten może być skorygowany na podstawie jego pomiarów. Rysunek 3.3d przedstawia montaż czujników średnicy z dwoma łożyskami w układzie pomiarowym pod różnymi kątami. W rozdziale 4.3 szczegółowo opisano zasadę działania i kalibrację kompresyjnego pomiaru łożyskami.



Rysunek 3.4. a) Moduł optycznego mikrometru laserowego – model CAD. b) Moduł optycznego mikrometru laserowego – przekrój poprzeczny modelu CAD. c) Moduł optycznego mikrometru laserowego – moduł zamontowany w układzie pomiarowym. d) Moduł optycznego mikrometru laserowego – zbliżenie na pomiar średnicy filamentu.



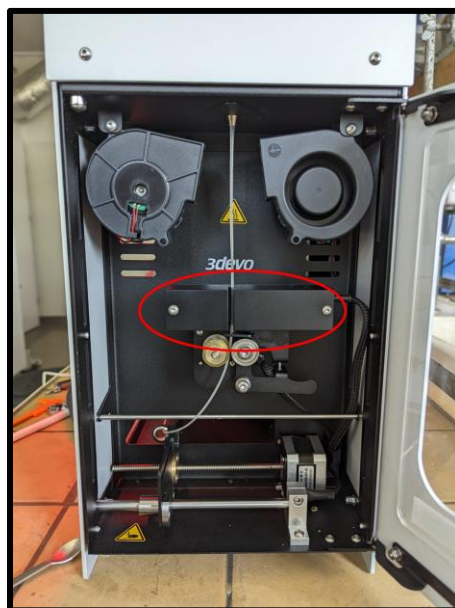
### 3.3.2. *Moduł laserowego mikrometru skaningowego*

Metoda optyczna stosowana do referencyjnego pomiaru średnicy została zaimplementowana przy pomocy laserowego mikrometru skanującego Mitutoyo LSM 3100 (Rysunek 3.4a, c). Mikrometr został skonfigurowany dla określonej osi do pomiaru szerokości cienia filamentu przecinającego płaszczyznę skolimowanej wiązki laserowej [54].

W trakcie pomiaru filament umieszczony jest w prowadnicy z wąskimi tolerancjami, co zapewnia jego stabilne, niezawodne i powtarzalne prostopadłe pozycjonowanie w wiązce laserowej w tym samym miejscu zgodnie z zaleceniami producenta [55] (Rysunek 3.4b, d). Dzięki takiemu rozwiązaniu mierzona średnica jest powtarzalna za każdym razem dla określonego fragmentu filamentu. Rozdzielczość mikrometru laserowego wynosi 0,1  $\mu\text{m}$  przy deklarowanej przez producenta dokładności odnoszącej się do warunków w jakich przeprowadzany jest pomiar równej  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . W rozdziale 4.4 szczegółowo opisano zasadę działania laserowego mikrometru skaningowego i jego zastosowanie podczas wprowadzania poprawki do pomiaru średnicy.

### 3.3.3. *Moduł optycznego sensora średnicy 3devo Filament Maker*

Przy produkcji filamentu ważny jest aspekt zapewnienia sprzężenia zwrotnego pomiędzy parametrami ekstruzji materiału i wypadkową średnicą wyjściową filamentu. Do finalnej ekstruzji filamentu użyte zostało urządzenie 3devo Filament Maker posiadające wbudowany czujnik optyczny, który jest podstawą do zapewnienia opisanej pętli sprzężenia zwrotnego w systemie. Czujnik optyczny mierzy średnicę filamentu z dokładnością do 43 mikronów i na podstawie dokonanego pomiaru reguluje prędkość obrotu ślimaka tłoczącego materiał. Aby zapewnić prawidłowe działanie czujnika, w pomieszczeniu w którym przeprowadzana była produkcja zostało zapewnione stałe, neutralne oświetlenie. Rysunek 3.5 przedstawia optyczny sensor maszyny 3devo Filament Maker. W rozdziale 6.4.3 przedstawione zostały wyniki pomiarów uzyskanych przy użyciu opisywanego sensora.

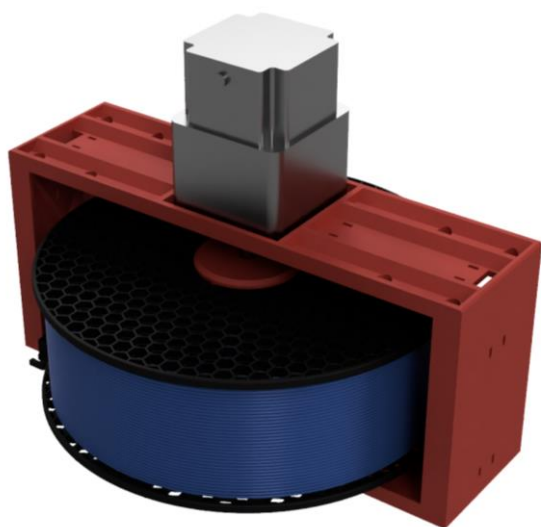


Rysunek 3.5. Optyczny sensor średnicy zainstalowany w maszynie 3devo Filament Maker podczas pomiaru produkowanego filamentu PLA.

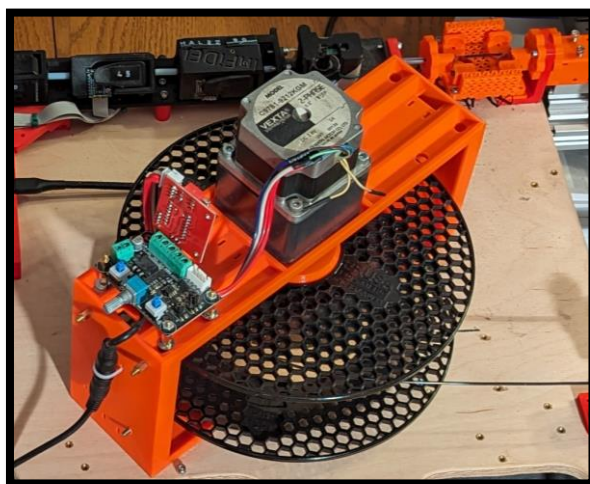
### 3.4. Moduł napędu filamentu

Aby zapewnić stabilną prędkości ruchu filamentu przez układ pomiarowy, jednostka napędowa bazuje na silniku krokowym obracającym szpulę z nawiniętym filamentem ze stałą prędkością obrotową (Rysunek 3.6a, b). Klasyczne ekstrudery drukarek 3D typu FDM nie są używane do tego celu, ponieważ napęd tego typu pozostawia ślady radełka na powierzchni filamentu zmieniając jego geometrię w znaczący sposób [56]. Jest to powodem dla którego napęd filamentu przekazuje moment siły poprzez interakcję ze szpulą, a nie z samym filamentem (Rysunek 3.6c, d).

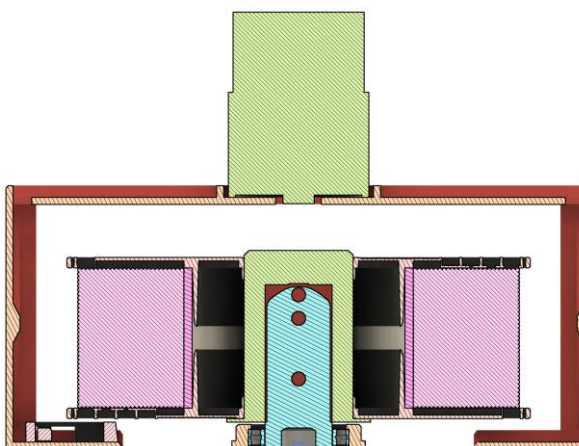
a)



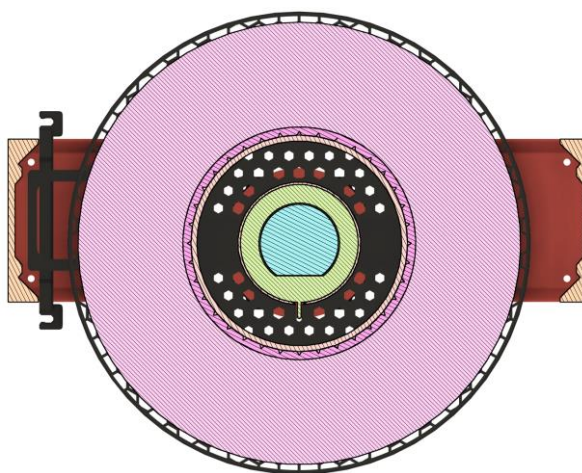
b)



c)



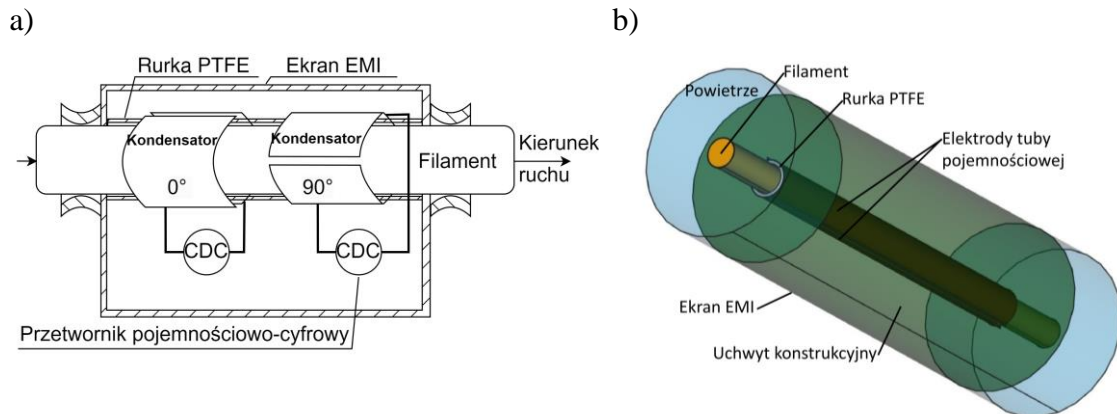
d)



Rysunek 3.6. a) Napęd filamentu – model CAD. b) Napęd filamentu – układ zamontowany w systemie. c) Napęd filamentu – przekrój poprzeczny ukazujący zasadę działania napędu. d) Napęd filamentu – przekrój poprzeczny przedstawiający uchwyt mocujący szpulę w napędzie.

### 3.5. Moduły tuby pojemnościowej

Rurka pojemnościowa (Rysunek 3.7a, b, [57]) została przygotowana do pomiaru względnej przenikalności elektrycznej materiału w formie filamentu o średnicy 1,75 mm w czasie rzeczywistym [58].



Rysunek 3.7. a) Rurka pojemnościowa do pomiaru względnej przenikalności elektrycznej filamentu 1,75 mm. Dwa niezależne kondensatory z półokrągłymi miedzianymi elektrodami wrażliwymi na krągłość filamentu służą do wykonywania pomiarów w prostopadłych osiach. b) Symulacja używana do określania względnej przenikalności elektrycznej, rzut izometryczny 3D modelowanej rurki pojemnościowej.

Rysunek 3.8a przedstawia model CAD modułu dwóch rurek pojemnościowych. Rysunek 3.8b przedstawia moduł tub pojemnościowych zamontowany w układzie pomiarowym. Dwa niezależne kondensatory z półokrągłymi miedzianymi elektrodami wrażliwymi na krągłość filamentu dokonują pomiarów w prostopadłych osiach [59]. Pojemność każdego z powstałych kondensatorów mierzona jest przez czuły przetwornik pojemnościowo-cyfrowy [60]. Aby odizolować kondensator od środowiska zewnętrznego, zapewnione zostało dodatkowe ekranowanie zakłóceń elektromagnetycznych (EMI) [61–65]. Znając geometrię układu i geometrię filamentu, można obliczyć względną przenikalność elektryczną fragmentu filamentu (Rysunek 3.8c, d). Czujnik pojemnościowy jest wrażliwy na następujące czynniki:

1. Właściwości fizyczne filamentu:
  - (a) Względna przenikalność elektryczna [66–70]
  - (b) Strata dielektryczna [71]
  - (c) Rodzaj materiału: PETG, PLA, ABS, HIPS, drewno, gumowy, specjalne, itp. [66–70]
  - (d) Wilgoć pochłaniana przez materiał [35–37,72,73].
2. Właściwości mechaniczne filamentu - korekty z innych czujników są konieczne, aby wykluczyć wpływ wymienionych:
  - (a) Geometria (różne średnice osi i odstępstwa krągłości) [59]
  - (b) Niejednorodności i defekty [49]
  - (c) Naprężenia (rozdział 4.6)
  - (d) Porowatość [74]
3. Inne - wskazane jest usunięcie lub zminimalizowanie wpływu tych czynników:



### 3. Moduły układu pomiarowego

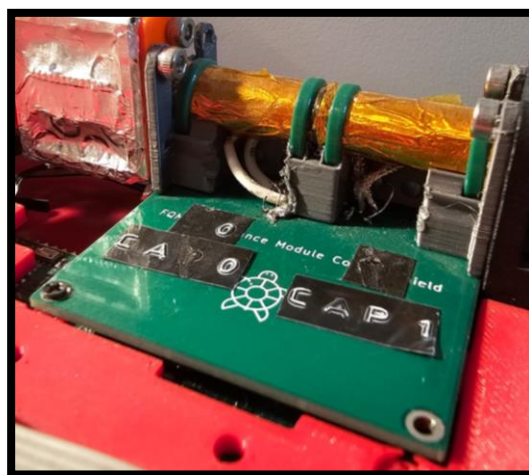
- (a) Temperatura filamentu [70]
- (b) Wilgotność powietrza [75]
- (c) Częstotliwość pomiaru [76]
- (d) Zewnętrzne zakłócenia [61,62]

W rozdziale 4.5 szczegółowo opisano zasadę działania sensora, przeprowadzone symulacje i jego kalibrację.

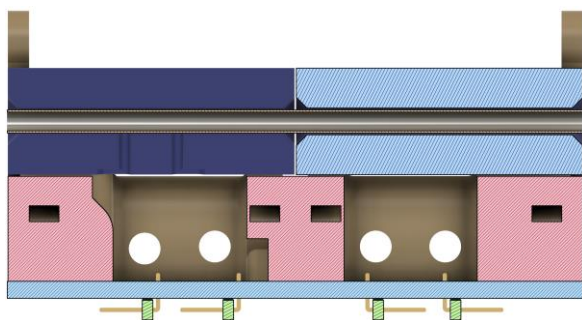
a)



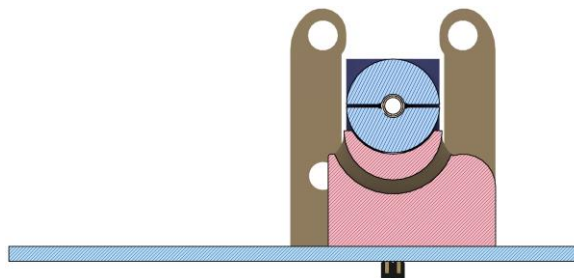
b)



c)



d)

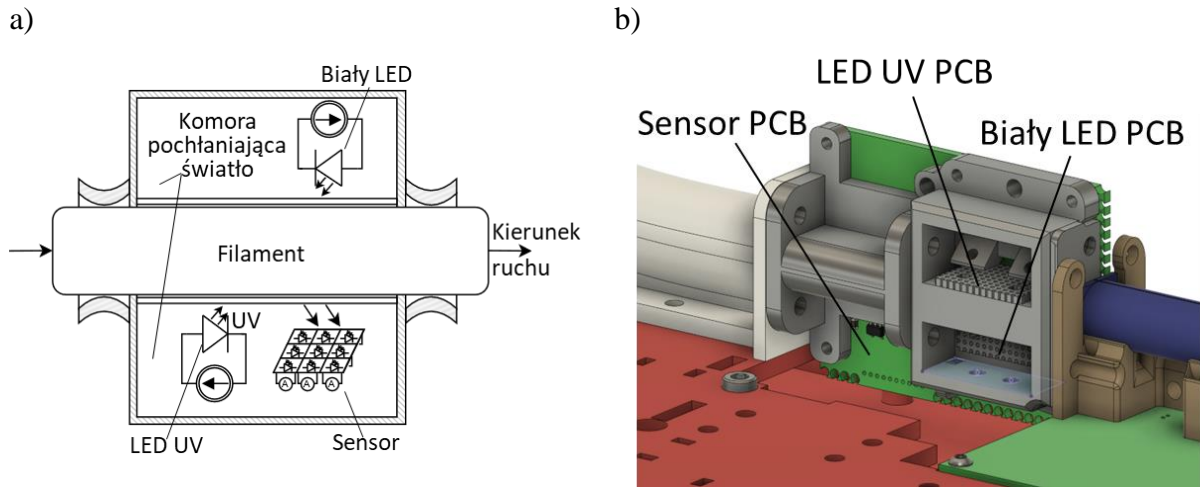


Rysunek 3.8. a) Model CAD dwóch tub pojemnościowych obróconych względem siebie o 90 stopni. b) Moduł tub pojemnościowych zamontowany w układzie pomiarowym. c) Przekrój poprzeczny modelu CAD tub pojemnościowych przedstawiający ich pozycję względem siebie. d) Przekrój poprzeczny modelu CAD tuby pojemnościowej pokazujący jej geometrię.

### 3.6. Moduł optyczny

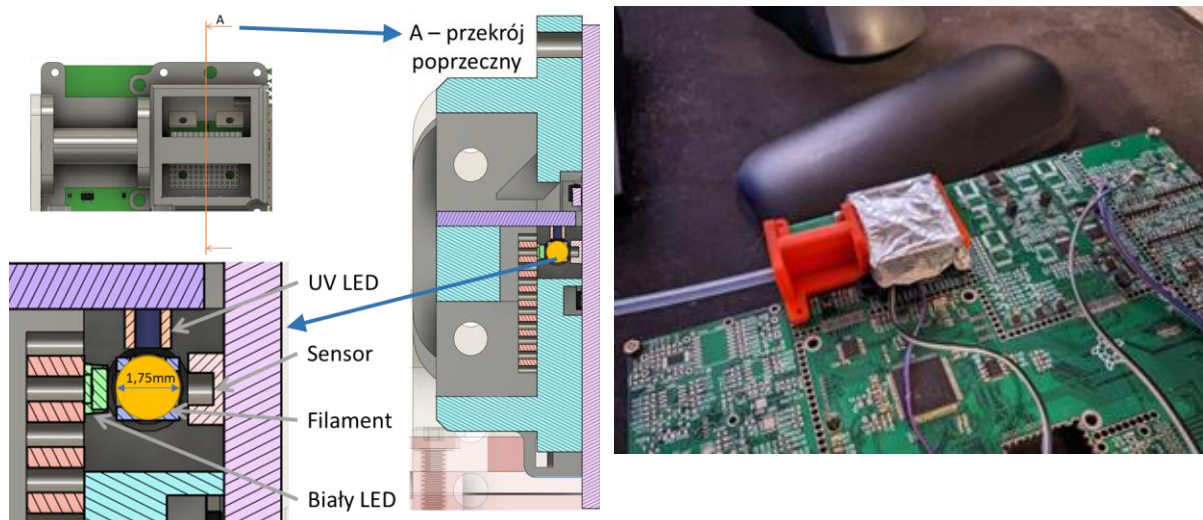
Właściwości optyczne filamentu w dużej mierze decydują o ostatecznych parametrach optycznych drukowanych elementów, podobnie jak o ich kolorystyce i estetyce będącymi często ściśle pożądanymi cechami tworzonych wydruków [77]. Wytwarzane filamenty najczęściej mają stały kolor i zgodnie ze specyfikacją utrzymują jednolite właściwości optyczne na całej swojej długości [78]. W rzeczywistości właściwości optyczne filamentu na całej długości szpuli mogą nie być idealnie powtarzalne, oraz mogą się różnić pomiędzy szpulami filamentów

produkowanymi w ramach różnych serii [79]. Stwarza to potrzebę monitorowania własności optycznych materiałów w formie filamentów stosowanych w druku FDM.



Rysunek 3.9. a) Schemat modułu optycznego do niskorozdzielczej spektroskopii transmisyjnej i emisyjnej. b) Trójwymiarowy model CAD modułu optycznego do niskorozdzielczej spektroskopii transmisyjnej i emisyjnej.

W celu określenia własności optycznych filamentu przygotowany został osobny moduł optyczny, który pozwala na przeprowadzenie niskorozdzielczej spektroskopii transmisyjnej i emisyjnej (Rysunek 3.9b). Składa się on ze źródła białego światła w formie LED, źródła pobudzenia LED UV, oraz sensora składającego się z matrycy fotodiod z selektywnymi filtrami światła dla wybranego fragmentu pasma optycznego (Rysunek 3.9a).



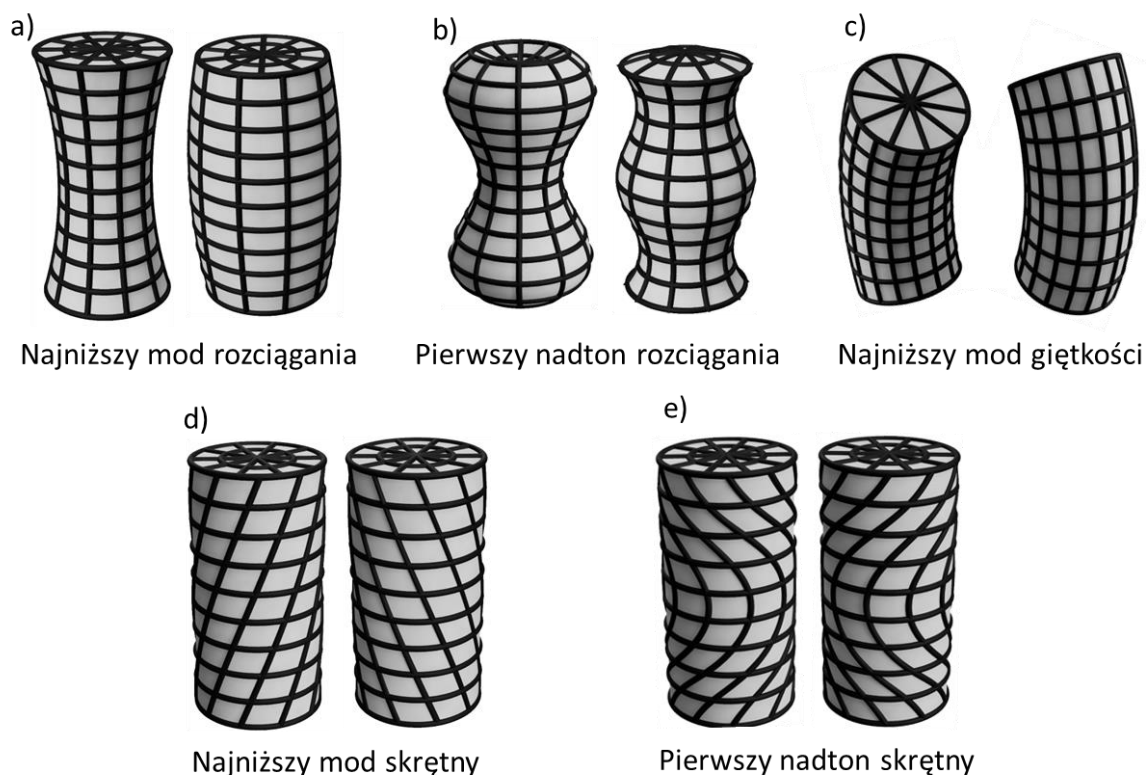
Rysunek 3.10. a) Przekrój poprzeczny modułu bazowany na modelu CAD (Rysunek 3.9a) przedstawiający rozmieszczenie elementów w module optycznym do pomiaru filamentów. b) Złożony moduł optyczny do pomiaru filamentów.

Dla spektroskopii transmisyjnej [80,81] biały LED ustawiony jest względem sensora tak, aby emisja światła zachodziła w centralnej osi detekcji sensora, gdzie pomiędzy sensorem i białym LED znajduje się wycentrowany filament (Rysunek 3.10a). Dla spektroskopii emisyjnej [82] LED UV ustawiony jest względem sensora tak, aby emisja światła UV w minimalnym stopniu pobudzała sensor, a w maksymalnym była skierowana w stronę filamentu.

Pobudzony światłem UV filament może emitować światło o dłuższej długości fali, które następnie jest rejestrowane przez sensor. Szczegółowy opis procesu znajduje się w rozdziale 4.7.

### 3.7. Moduł ultradźwiękowy

Właściwości strukturalne materiału mogą być analizowane na podstawie techniki znanej pod nazwą rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej [83]. Technika ta polega na pomiarze mechanicznych rezonansów, lub modów normalnych obiektu będącego ciałem stałym [84]. Na podstawie zmierzonych rezonansów w ultradźwiękowym spektrum odpowiedzi obiektu na pobudzenie możliwe jest obliczenie wszystkich składowych tensora modułu sprężystości [85]. Występujące częstotliwości rezonansów mechanicznych ciała stałego są jednoznacznie i unikalnie dla danego materiału określone przez jego kształt, moduł sprężystości, symetrię i gęstość [86]. Dla umożliwienia analizy i porównania spektrum ultradźwiękowego różnych materiałów należy zadbać o jak najbardziej powtarzalną geometrię próbek wraz z ich umiejscowieniem w układzie pomiarowym, oraz minimalny wpływ warunków zewnętrznych. Wszelkie odchylenia w kształcie, jednorodności i kierunku symetrii od tych założonych dla układu pomiarowego będą skutkowały inną odpowiedzią spektralną w zakresie ultradźwięków [87,88].

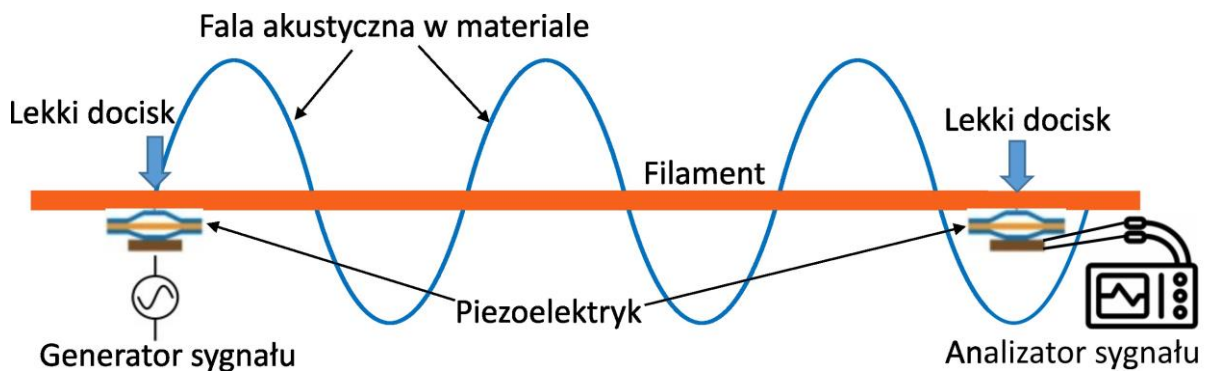


Rysunek 3.11. Przemieszczenia cząstek powierzchniowych kilku charakterystycznych modów ogólnego modelu miękkiej skały, rysunek bazowany na analogii do [88,89].

Rysunek 3.11 bazowany na analogii do [89,90] przedstawia ruch cząstek na powierzchni próbki dla kilku rodzajów modów rezonansowych, gdzie wielokrotność długości fali pobudzenia jest dostosowana do wielkości cylindra (przedstawione odkształcenie jest znacznie

przesadzone: w normalnych warunkach w laboratorium ruchu cząstek są rzędu promieni atomowych). Rysunek 3.11a,b przedstawia kształty odkształceń dla dwóch najniższych modów rozciągających. Ruch w obu przypadkach jest wyraźnie osiowo-symetryczny i ma zarówno składowe osiowe, jak i promieniowe. Rysunek 3.11d,e przedstawia dwa najniższe mody skrętne, które również są osiowosymetryczne, ale tutaj ruch cząstek jest całkowicie azymutalny, to znaczy ma formę odkształceń kątowych względem osi symetrii przedstawionego cylindra. Rysunek 3.11c pokazuje kształt pierwszego modu zginania, gdzie kształt zginania tego modu jest wyraźnie niesymetryczny.

Przy literaturowym podejściu do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej stosuje się próbki w kształcie cylindra [91] o danych wymiarach lub prostokątnych równoległoscianów [90] o symetrii rombowej lub wyższej i o osiach symetrii wyrównanych z osiami geometrycznymi. Kształty te są używane ponieważ najłatwiej jest je wykonać, zmierzyć ich wymiary i wyrównać osie symetrii z osiami geometrycznymi próbek [92]. Na potrzeby pomiarów filamentów analogicznie przyjęto że filament jest cylindrem o określonej średnicy (Rysunek 3.12). Ze względu na to, że filament jest znacznie dłuższy niż sam układ pomiarowy, można przyjąć że jego długość dla analiz jest nieskończona i w związku z tym nie ma powracających fal odbitych od zakończenia filamentu.

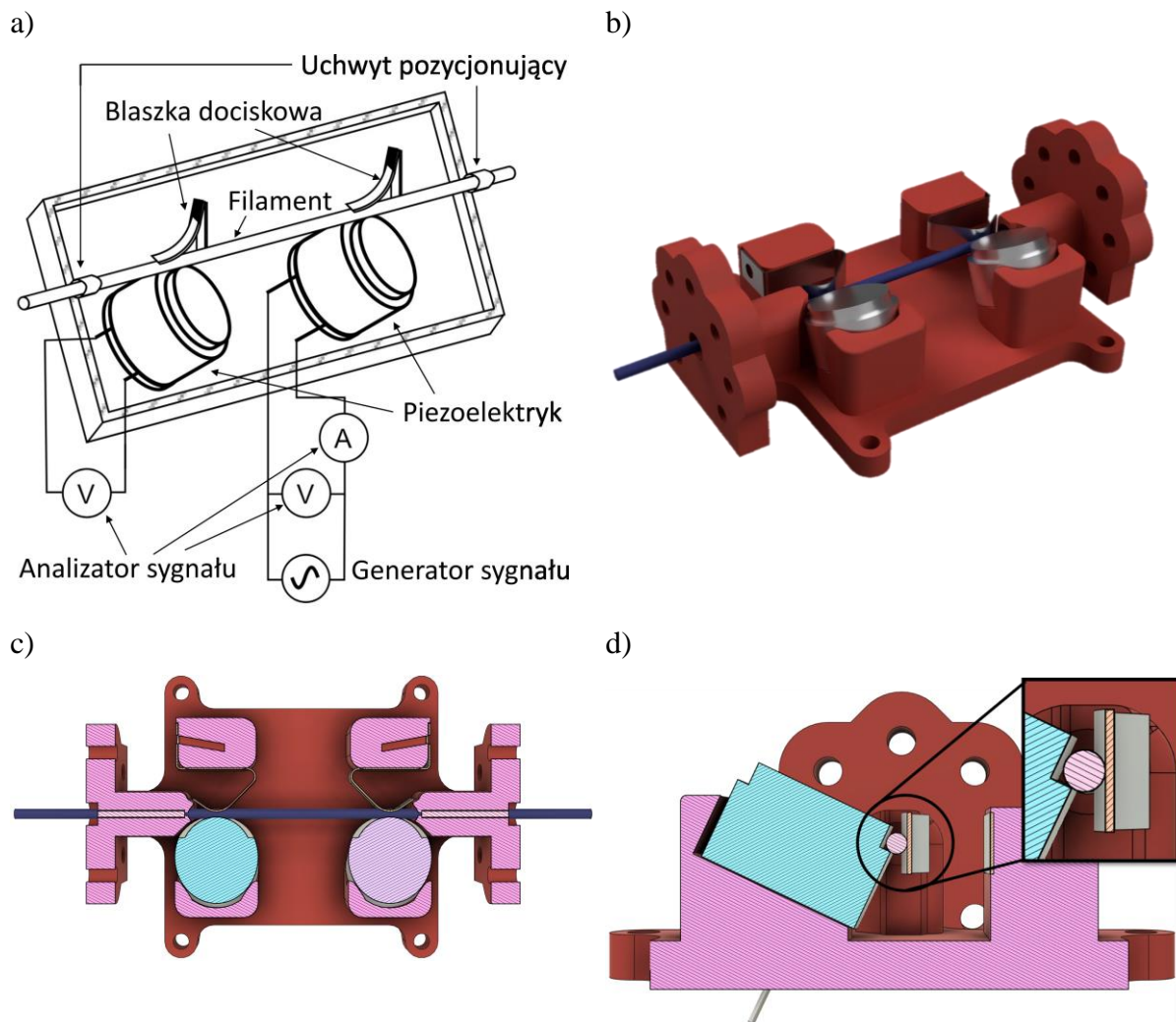


Rysunek 3.12. Ideowy schemat układu pomiarowego zastosowanego do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej.

Autorski układ pomiarowy do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej filamentu składa się z dwóch przetworników piezoelektrycznych oddalonych od siebie o 3 cm (Rysunek 3.12, Rysunek 3.13a,b). Filament dociskany jest za pomocą metalowej blaszki dociskowej do przetwornika piezoelektrycznego ze stałą siłą (Rysunek 3.13c), aby zapewnić fizyczny kontakt zarówno dla nadajnika sygnału (z prawej) jak i odbiornika sygnału (z lewej). Geometria styku układu pomiarowego z filamentem zarówno dla nadajnika jak i odbiornika jest zaprojektowana w ten sposób, aby zapewnić 2 punkty styku z piezoelektrykiem i pojedynczy punkt styku z blaszką dociskową w wspólnej płaszczyźnie prostopadłej do osi symetrii filamentu (Rysunek 3.13d). Uchwyt pozycjonujący wszystkie elementy nadajnika i odbiornika został zaprojektowany, aby utrzymywać stałą niezmienną pozycję nadajnika i odbiornika względem filamentu i dodatkowo posiada przewodnicę w formie rurki teflonowej zarówno na wlocie jak i wylocie filamentu z układu (Rysunek 3.13b).



### 3. Moduły układu pomiarowego



Rysunek 3.13. a) Schemat układu pomiarowego zastosowanego do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej. b) Model CAD układu pomiarowego zastosowanego do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej. c) Przekrój poprzeczny modelu CAD układu do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej ze ścieżką filamentu poprzez układ pomiarowy. d) Przekrój poprzeczny modelu CAD układu do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej z geometrią trójpunktowego uchwytu filamentu względem elementu piezoelektrycznego.

Aby możliwe było łatwe i szybkie skalowanie produkcji układu pomiarowego, zastosowane elementy są standardowymi elementami elektronicznymi dostępnymi komercyjnie. Piezoelektryk został dobrany tak, aby miał kształt cylindra z dodatkowym cylindrycznym schodkiem o mniejszej średnicy i jego powierzchnia była wykonana z metalu. Dociskający element miał pierwotną funkcję trzymania baterii AA i ze względu na wymagania swojego pierwotnego zastosowania wykonany jest ze stali sprężynującej o bardzo powtarzalnym kształcie i własnościach. Pomiar charakterystyki Bodego widma ultradźwiękowego w obecnej konfiguracji przy 500 punktach pomiarowych rozłożonych liniowo w zakresie od 20 kHz do 340 kHz zajmuje 4 minuty i efektywnie skutkuje w rozdzielczości widma równej  $\sim 640$  Hz. Tak długi czas pomiaru jest powodem dla którego charakterystyki uzyskane w trakcie ruchu filamentu przez układ mają przypisaną pozycję

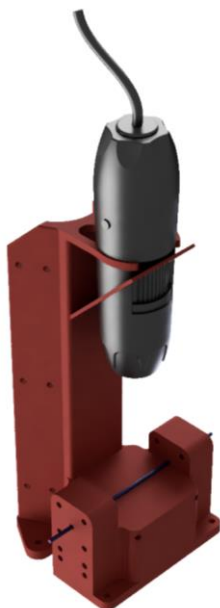


wzdłużną fragmentu filamentu, dla którego charakterystyka została wykonana uwzględniającą pozycję filamentu na początku pomiaru i na jego końcu. Zakres mierzonego spektrum ultradźwiękowego przy niskich częstotliwościach jest podyktowany unikaniem słyszalnych przez człowieka sygnałów i podatności na zewnętrzne zakłócenia, a przy wysokich obecnością interesujących pików rezonansowych, oraz kompromisem pomiędzy czasem pomiaru a rozdzielczością widma. Wyniki pomiarowe mają bardzo wysoką powtarzalność przy statycznym, nieruchomym pomiarze filamentu (takie wyniki zostały przedstawione w niniejszej pracy), ale możliwe jest również prowadzenie pomiaru w trakcie ruchu filamentu przy akceptacji wyższego poziomu szumu i zakłóceń w widmie ultradźwiękowym. Sygnałem pobudzającym element piezoelektryczny jest sygnał sinusoidalny o charakterze ciągłym o amplitudzie międzyszczytowej równej 6 V. Wybór sygnału o charakterze ciągłym w przeciwieństwie do impulsowego został podyktowany możliwością dokładnej analizy fazy sygnału, analogią do referencyjnej rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej obecnej w literaturze [84,86,89,93] i prostoty implementacji cennej dla aspektu wdrożeniowego. Częstotliwość rezonansowa zastosowanych piezoelektryków jest równa  $40 \pm 0,7$  kHz i jest obserwowana na widmach ultradźwiękowych. Średnio czas pomiaru dla pojedynczego punktu widma zajmuje  $\sim 2$  s, ale należy wspomnieć że niższe częstotliwości pomiarowe wymagają dłuższego pomiaru niż wyższe częstotliwości. W rozdziale 4.8 szczegółowo opisano proces dostosowywania układu do potrzeb pomiaru.

### 3.8. Moduł mikroskopowy

Do obrazowania mikroskopowego zastosowany został mikroskop cyfrowy MEDIA-TECH MT4096 o powiększeniu do 500-krotnego. Rysunek 3.14a przedstawia model CAD mikroskopu wraz z uchwytem pozycjonującym filament w środku widzianego obrazu. Rysunek 3.14b przedstawia moduł mikroskopu zamocowany w układzie pomiarowym wraz z mierzonym filamentem.

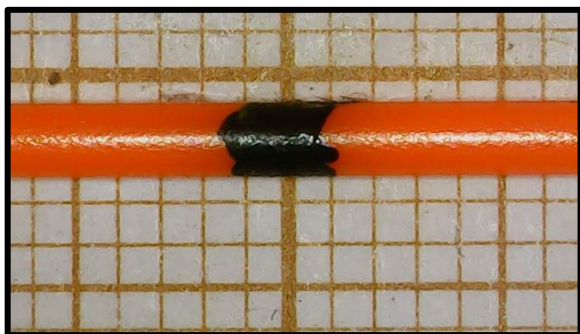
a)



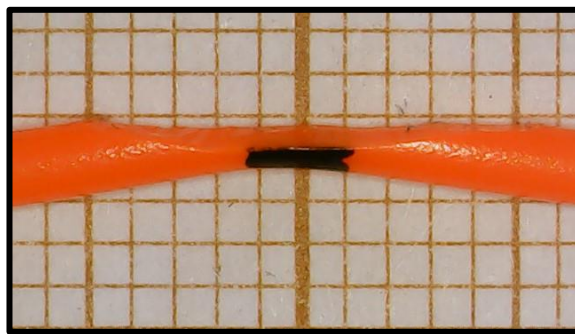
b)



c)



d)



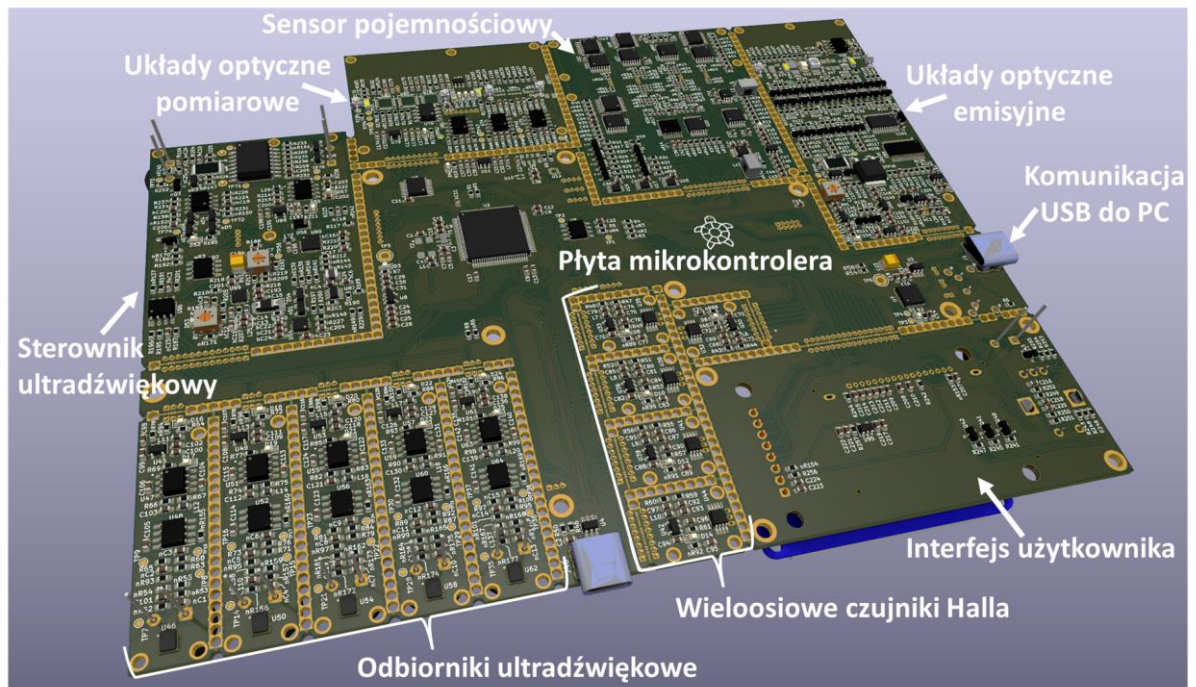
Rysunek 3.14. a) Moduł mikroskopu do obrazujący filamenty w zbliżeniu – model CAD. b) Moduł mikroskopu obrazujący filamenty w zbliżeniu – zamontowany moduł zamocowany w układzie pomiarowym. c) Przykładowy obraz z mikroskopu z oznaczonym filamentem PETG bez defektów. d) Przykładowy obraz z mikroskopu z oznaczonym filamentem PETG z defektem ubytku objętości

Rysunek 3.14c i d przedstawia kolejno oznaczony na czarno fragment filamentu PETG bez defektu i z defektem. Jako tło użyty został papier milimetrowy zapewniający odniesienie co do wymiarów widzianych detali. Obrazy uzyskane w trakcie ruchu filamentu przez układ mają przypisaną pozycję wzdłużną fragmentu filamentu, dla którego obraz został wykonany.

## 3.9. Jednostka sterująca

### 3.9.1. Elektronika

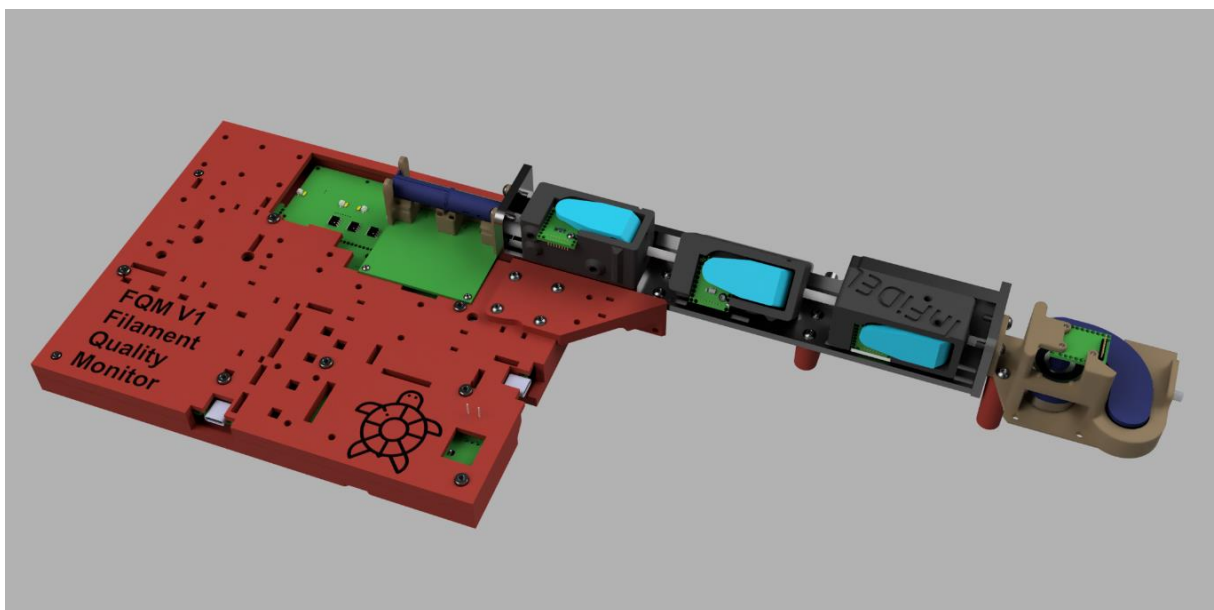
Jednostka sterująca bazowana jest na autorskich układach elektronicznych zaprojektowanych w oprogramowaniu KiCad EDA [94]. Rysunek 3.15 przedstawia wizualizację złożonej autorskiej płyty PCB z wszystkimi komponentami. Płyta ta została podzielona na sekcje będące odpowiedzialne za sterowanie poszczególnymi modułami pomiarowymi. Sekcje te oddzielone są widocznymi połączanymi otworami wyznaczającymi krawędź poszczególnych płyt PCB, otwory te pozwalają na separację poszczególnych płyt modułów poprzez przecięcie. Każda z sekcji ma dedykowane złącze pozwalające testować układy zarówno bezpośrednio na niepodzielonej płycie, jak i na układzie pomiarowym, gdzie poszczególne płyty elektroniki sterującej modułami są połączone ze sobą dedykowanym okablowaniem. Każda z płyt elektroniki dla poszczególnych modułów została zaprojektowana tak, aby umożliwić jej montaż wraz z komponentami pomiarowymi w dedykowanym module pomiarowym, w odpowiedniej pozycji, która pozwala na przeprowadzanie pomiarów. Źródłem zasilania płyty jest napięcie 5V które może być zapewnione poprzez złącze USB typu C lub poprzez dedykowane złącze śrubowe w zależności od potrzeb. Za komunikację pomiędzy modułami i pomiędzy sterującą aplikacją komputerową odpowiedzialny jest mikrokontroler STM32H743VIT6.



Rysunek 3.15. Wizualizacja PCB układów elektronicznych poszczególnych modułów wraz z jednostką sterującą. Podpisy poszczególnych sektorów układów elektronicznych wyjaśniają ich realizowane funkcje.

### 3.9.2. Prototyp

Bazując na projekcie PCB elektroniki stworzone zostały modele CAD poszczególnych modułów pomiarowych, które razem tworzyły układ pomiarowy (Rysunek 3.16).



Rysunek 3.16. Model CAD prototypu układu pomiarowego z podstawową funkcjonalnością.

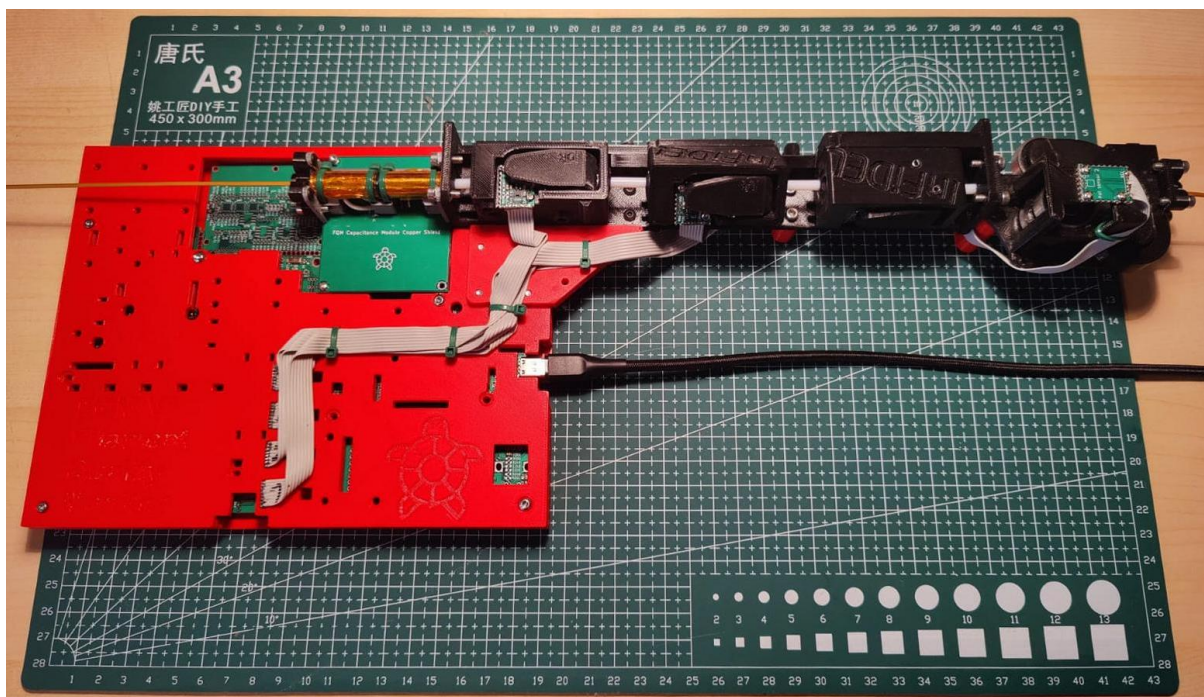
Układy pomiarowe zostały zaprojektowane w taki sposób, aby były kompatybilne z poszczególnymi płytami elektroniki każdego z modułów pomiarowych i aby możliwe było



---

### 3. Moduły układu pomiarowego

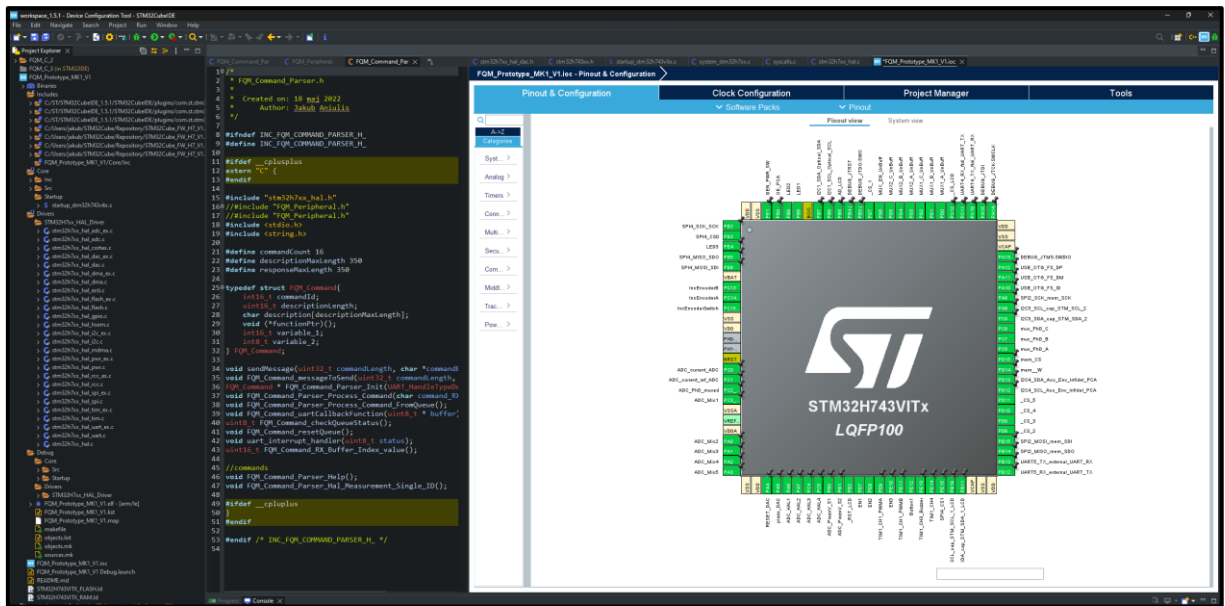
ustawienie tych modułów w ustalonych odległościach od siebie w linii prostej. Dodatkowo taka topologia przy właściwym filtrowaniu sygnałów wejściowych i wyjściowych zapewnia, że każdy z modułów posiadający osobny układ elektroniczny wykazuje dużą niezależność podczas pomiarów i redukuje to wzajemne zakłócanie pracy poszczególnych układów pomiarowych. Po zlutowaniu i złożeniu wszystkich modułów pomiarowych powstał pierwszy prototyp układu pomiarowego (Rysunek 3.17). Zawiera on podstawowe moduły pomiarowe pozwalające na wykonanie wzdluznej charakterystyki filamentu takie jak enkoder, układy pomiaru srednicy InFiDEL dla trzech osi, oraz tuby pojemnościowe mierzace filament w dwóch prostokatnych osiach. Dodatkowe moduły pomiarowe opisane w niniejszej pracy zostały dodane w nastepnej kolejności.



Rysunek 3.17. Wykonany prototyp układu pomiarowego z podstawową funkcjonalnością.

#### 3.9.3. Oprogramowanie sprzętowe

Aby umożliwić sterowanie poszczególnymi modułami pomiarowymi stworzone zostało oprogramowanie sprzętowe dla mikrokontrolera STM32H743VIT6 w języku C w środowisku STM32CubeIDE używając bibliotek HAL (Rysunek 3.18). Peryferia mikrokontrolera zostały podłączone do układów elektronicznych obecnych w jednostce sterującej w sposób pozwalający na sterowanie poszczególnymi modułami i akwizycję danych. Sam mikrokontroler ma możliwość komunikacji z aplikacją komputerową poprzez uniwersalną magistralę szeregową (USB). Stworzone oprogramowanie posiada protokół komunikacyjny pozwalający na wysyłanie komend pomiarowych inicjujących wykonywanie pomiarów i przesyłanie ich wyników do aplikacji komputerowej. Dla poszczególnych modułów pomiarowych stworzone zostały biblioteki obsługujące układy elektroniczne odpowiedzialne za wykonywanie pomiarów i proces ten jest w pełni zautomatyzowany.



Rysunek 3.18. Oprogramowanie sprzętowe stworzone dla mikrokontrolera STM32H743VIT6 odpowiedzialne za sterowanie elektroniką pomiarową. Zrzut ekranu wykonany dla projektu stworzonego w STM32CubeIDE.

### 3.9.4. Aplikacja komputerowa

Aby umożliwić zautomatyzować proces wykonywania pomiarów pozwalających na uzyskanie wzdłużnej charakterystyki filamentu stworzona została aplikacja komputerowa w języku Python używając środowiska PyCharm (Rysunek 3.19). Jest to aplikacja okienkowa bazowana na narzędziach Qt pozwalająca na wizualizację danych przy użyciu takich narzędzi jak pyplot, plotnine czy matplotlib. Aplikacja ta w celu dokonania pomiarów komunikuje się z mikrokontrolerem poprzez zaprojektowany protokół inicjując akwizycję danych. Dodatkowo łączy się ona z warstwą sprzętową dodatkowych modułów pomiarowych w tym do mikrometru laserowego LSM 3100, oscyloskopu Siglent SDS 1104X-E odpowiedzialnego za rezonansową spektroskopię ultradźwiękową, oraz mikroskopu optycznego. Biorąc pod uwagę przedstawioną architekturę aplikacja komputerowa jest odpowiedzialna za definiowanie relacji pomiędzy danymi uwzględniając aktualne położenie poszczególnych fragmentów filamentu w systemie. W związku z tym wszelkie dane kalibracyjne dla poszczególnych modułów pomiarowych przechowywane są w dedykowanych plikach z ustawieniami aplikacji. Sam pomiar polega na akwizycji danych z poszczególnych sensorów w czasie rzeczywistym i przypisywanie otrzymanych wyników do poszczególnych fragmentów filamentu. Tym sposobem generowana jest charakterystyka wzdłużna filamentu w trakcie jego ruchu poprzez układ pomiarowy, a zebrane wyniki zapisywane są w pliku na dysku twardym komputera. Aplikacja komputerowa posiada również rozbudowane narzędzia pozwalające na obróbkę danych w zależności od aktualnych potrzeb danej serii pomiarowej, oraz pozwala na generowanie zaawansowanych charakterystyk relacji poszczególnych danych.

### 3. Moduły układu pomiarowego



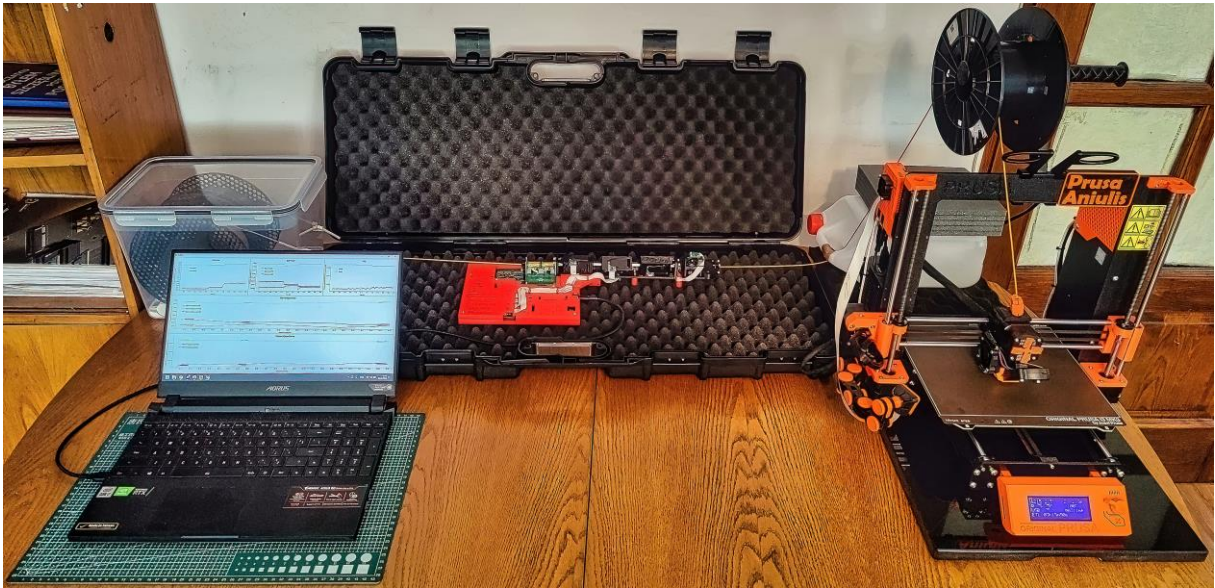
Rysunek 3.19. Aplikacja komputerowa odpowiedzialna za komunikację z warstwą sprzętową, wysyłanie komend, oraz zbieranie i przetwarzanie danych. Zrzut ekranu wykonany dla projektu stworzonego w PyCharm wraz z włączoną aplikacją.

#### 3.9.5. Testy prototypu

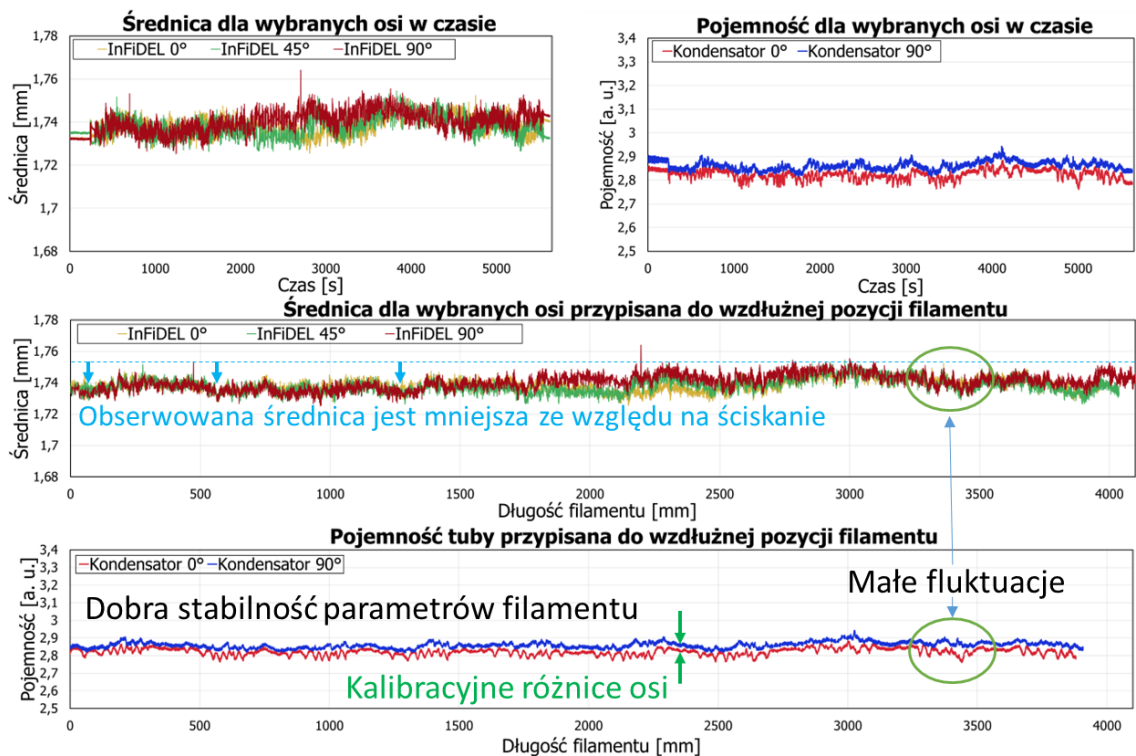
Po złożeniu i zaprogramowaniu prototypu przeprowadzone zostały testy działania układu pomiarowego w trakcie wydruku modelu 3DBenchy [95] przy użyciu drukarki Prusa MK3S (Rysunek 3.20). Układ pomiarowy został umieszczony pomiędzy szpulą filamentu a drukarką w taki sposób, aby mierzony filament mógł być przepuszczony przez ścieżkę pomiarową układu w sposób nie wprowadzający dodatkowych naprężeń dla pomiarów prostych do ścieżki filamentu w trakcie wydruku. Akwizycja danych dotyczących własności filamentu została rozpoczęta przed wprowadzeniem filamentu do układu, aby możliwe było otrzymanie informacji dla całej długości filamentu użytego do wydruku. Jako że był to pierwszy test prototypu, stała odległość filamentu od drukarki była zapewniona poprzez usztywnienie ścieżki poprzez jaką filament był doprowadzony do drukarki, aczkolwiek ze względu na zmianę naprężeń wzdłużnych filamentu a tym samym kątów jego załamania, oraz ruch karetki ekstrudera w drukarce, ścieżka filamentu od układu pomiarowego do drukarki nie miała absolutnie stałej długości. Zostało to poprawione w późniejszych testach poprzez dodanie rurki teflonowej pomiędzy układem pomiarowym a drukarką, która ustalała stałą długość pomiędzy tymi urządzeniami i pozwalała na znacznie bardziej precyzyjną akwizycję danych w trakcie wydruku. Wykonane zostały trzy serie pomiarowe w trakcie wydruku modelu 3DBenchy przy użyciu trzech filamentów PLA od różnych producentów. Aby ułatwić porównanie uzyskanych charakterystyk wzdłużnych filamentów pomiędzy sobą, charakterystyki przedstawione w niniejszym rozdziale mają znormalizowane osie Y do



wspólnego zakresu od minimalnej do maksymalnej wartości. W dalszej części rozdziału omówiono ich wyniki.



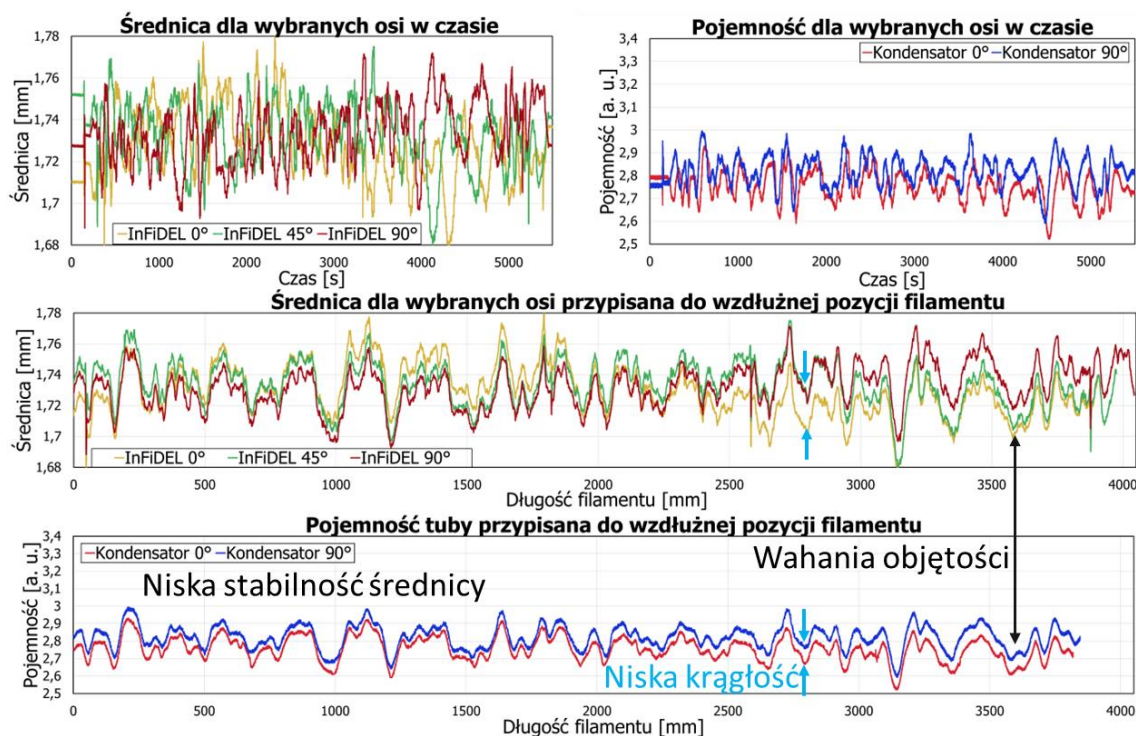
Rysunek 3.20. Układ testowy prototypu, działanie zaprezentowane podczas wydruku modelu 3DBenchy. Z tyłu po lewej szpula filamentu, z przodu po lewej komputer sterujący, na środku układ pomiarowy, po prawej drukarka w trakcie pracy. Filament ze szpuli używany do wydruku przechodzi przez układ pomiarowy i jego charakterystyka jest rejestrowana.



Rysunek 3.21. Charakterystyka filamentu PLA wysokiej jakości zarejestrowana w trakcie wydruku modelu 3DBenchy.

### 3. Moduły układu pomiarowego

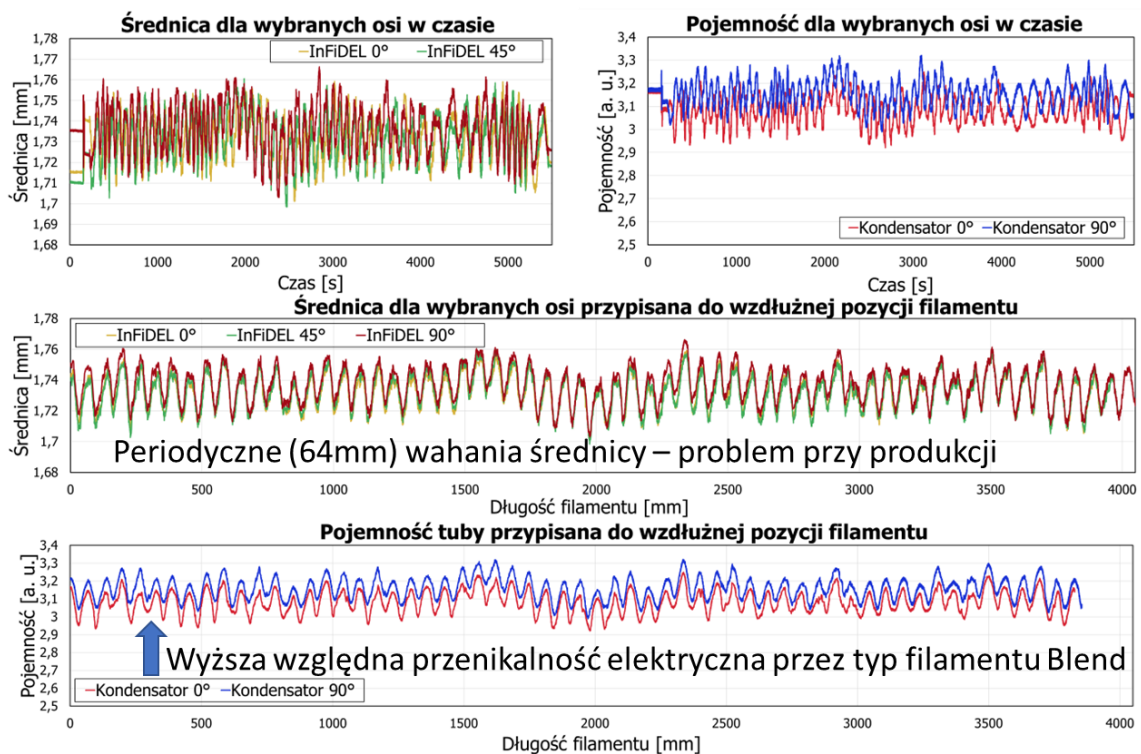
Pierwszym filamentem użytym do wydruku modelu 3DBenchy został wybrany filament PLA wysokiej jakości od renomowanego producenta (Rysunek 3.21). Na podstawie uzyskanej charakterystyki możemy zauważyć że filament ten posiada wysoką stabilność geometrii na jego długości, co jest widoczne jako niskie wahania wartości zmierzonej średnicy przez sensory InFiDEL, oraz niskie wahania pojemności zmierzone przez tuby pojemnościowe. W wypadku filamentu wysokiej jakości łatwo można zaobserwować ograniczenia nieskorygowanej i niedokładnie skalibrowanej aparatury pomiarowej obecnej w pierwszym prototypie. Przykładowo widoczne jest odkształcenie spowodowane kompresją przez sensory InFiDEL będące powodem niższej obserwowalnej średnicy od deklarowanej przez producenta średnio równej 1,75 mm (z deklarowaną precyzją wykonania na poziomie 0,02 mm). Opracowana metoda korygowania tego odkształcenia została wyjaśniona w rozdziałach 4.3, 4.4. Innym widocznym problemem są kalibracyjne różnice pomiędzy różnymi osiami pomiaru pojemności przy użyciu tub pojemnościowych. Opracowana metoda precyzyjnej kalibracji tub pojemnościowych została opisane w rozdziale 4.5.10. Widoczne drobne wahania średnicy na długości filamentu nie są w tym wypadku szumem czujników Halla, są to rzeczywiste wahania średnicy filamentu na jego długości. Dla pozostałych charakterystyk przedstawionych w tym rozdziale wahania te nie występują, temat precyzji użytych zmodyfikowanych czujników InFiDEL został omówiony w rozdziale 4.3. Prawdopodobnym wyjaśnieniem powodu zaobserwowanych wahań średnicy w tym przypadku jest szybka pętla sprzężenia zwrotnego zastosowana przy produkcji filamentu pomiędzy parametrami ekstruzji, a obserwowaną średnicą otrzymanego filamentu, dbająca o precyzyjną stałą średnicę ekstrudowanego filamentu.



Rysunek 3.22. Charakterystyka filamentu PLA niskiej jakości zarejestrowana w trakcie wydruku modelu 3DBenchy.



Rysunek 3.22 przedstawia charakterystykę filamentu PLA niskiej jakości od jednego z tańszych producentów dostępnych na rynku. Na podstawie charakterystyki możemy zauważyć duże wahania zarówno rejestrowanej średnicy jak i pojemności tub pojemnościowych. Wahania w dziedzinie średnicy i pojemności w tym wypadku są sprzężone dla danego fragmentu charakterystyki, czyli przykładowo dodatnia odchyłka zmiany średnicy jest odzwierciedlona w dodatniej odchyłce zmiany pojemności. Jest to spowodowane podatnością tub pojemnościowych na zmiany objętości materiału, który jest w środku tub. Zjawisko to i jego występowanie w praktyce jest dokładnie wyjaśnione w rozdziałach 4.5.2, 4.5.3, 4.5.5. W tym wypadku oznacza to wysokie wahania objętości materiału na długości filamentu co ma negatywny wpływ na jakość wydruków końcowych, oraz jest postrzegane jako niska jakość filamentu. Mimo tych wahań warto zauważyć, że wahania geometrii i pojemności odpowiadają względem siebie w wysokim stopniu, co sugeruje że jednorodność składu materiału jest wysoka i nie są obserwowane objętościowe ubytki wewnętrzne w filamencie. Dodatkowo możemy zaobserwować niską krągłość filamentu, która uwidacznia się w rozbieżności obserwowanych średnic (oraz pojemności) dla danego fragmentu filamentu. Średnica dla danego fragmentu filamentu w różnych osiach jest różna, ale można przyjąć że geometria filamentu dla danego fragmentu przyjmuje kształt elipsy. Analiza tego zjawiska przedstawiona została w rozdziale 4.5.3.



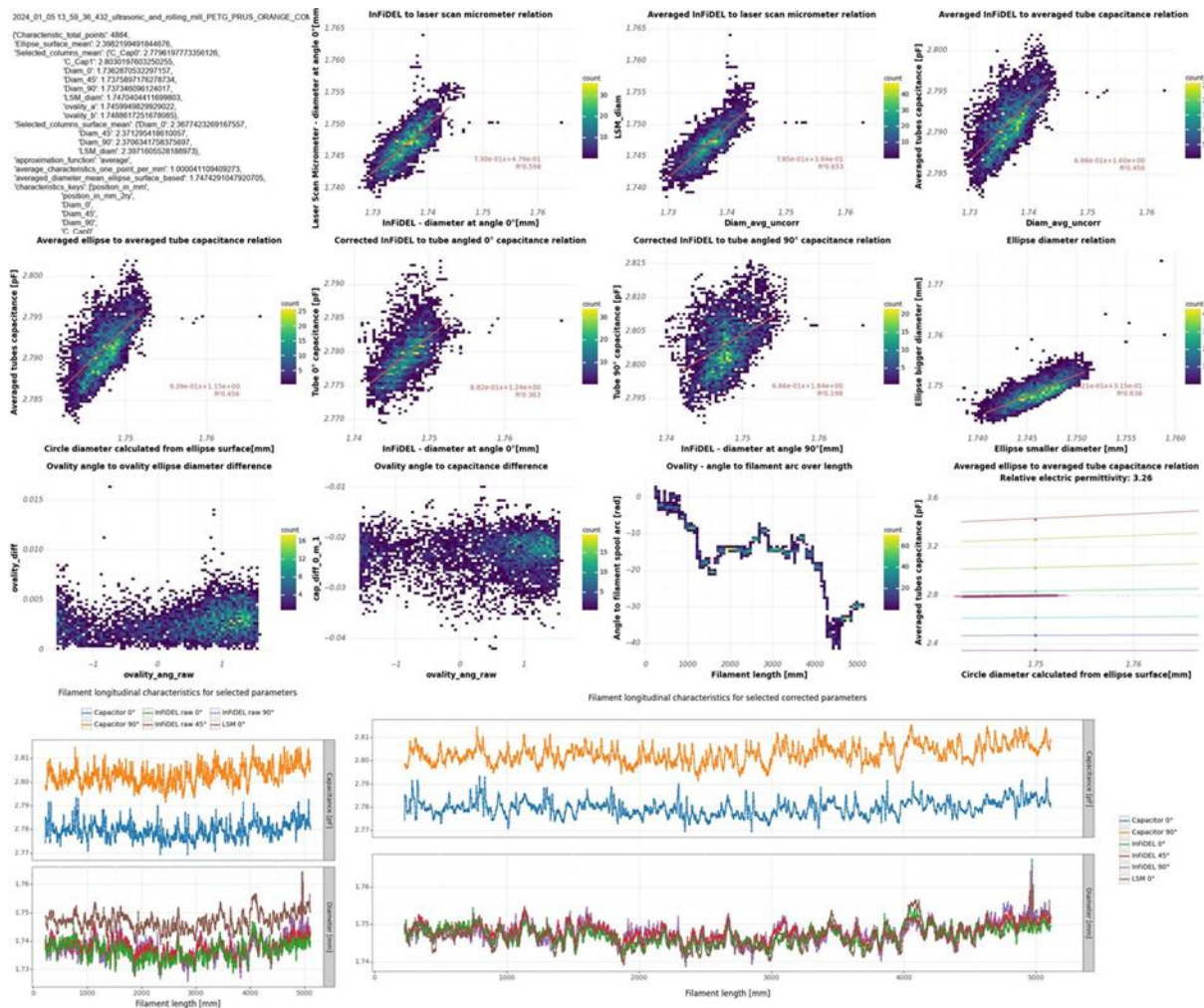
Rysunek 3.23. Charakterystyka filamentu PLA blend z okresowymi własnościami zarejestrowana w trakcie wydruku modelu 3DBenchi.

Rysunek 3.23 przedstawia filament typu PLA Blend, czyli filament posiadający dodatkowe składniki bazowe względem podstawowego polimeru bazowego (PLA) co wprowadza dodatkowe komplikacje dla jego produkcji. Na podstawie charakterystyki wzdłużnej można zauważyć, że filament ten posiada na swojej długości duże wahania zarówno

średnicy jak i pojemności. Dodatkowo wahania te mają charakter okresowy o stałej podstawie równej 64mm. Prawdopodobnym powodem obserwowanego zjawiska okresowości wahań objętości filamentu jest problem przy produkcji samego materiału. Filament w trakcie produkcji jest wytłaczany przez ekstruder, a następnie jego średnica jest między innymi definiowana przez naprężenie powstałe poprzez ciągnięcie filamentu za ekstruderem przez nawijarkę i szybkość chłodzenia. Przy niesprzyjających okolicznościach przedstawiony układ może wpaść w rezonans spowodowany przez drgania filamentu, lub rezonans występujący w sterowaniu układu produkcyjnego w którym obecnym jest pętla zwrotna regulująca własności filamentu. Mimo tego można zaobserwować wysoką krągłość filamentu, jako że średnice poszczególnych osi są ze sobą zgodne. Dodatkowo można zaobserwować że materiał jest jednorodny, ponieważ wahania średnicy odpowiadają wahanom pojemności. Ze względu na to że obserwowana charakterystyka rejestrowana jest w różnych fragmentach układu pomiarowego, przez sensory różnych typów w różnych osiach pomiaru i w różnym czasie, a obserwowane zjawisko jest zsynchronizowane dla wszystkich sensorów, silnie nieprawdopodobnym jest to że ma ono źródło w błędach pomiarowych poszczególnych modułów pomiarowych (zostało to potwierdzone przy kalibracji i obserwacjach w rozdziale 5.2).

#### 3.10. Obróbka danych

W celu analizy danych aplikacja komputerowa posiada funkcjonalność generowania zaawansowanych wykresów przedstawiających pożądane zależności w preferowanej formie. Dla celów roboczych zestawienia te są prezentowane jako zestaw wykresów z opisami przedstawiającymi najważniejsze zależności (Rysunek 3.24), na tej podstawie następnie generowane są szczegółowe wykresy przedstawiające dane zjawiska. Górny lewy róg przedstawia tekst z nazewnictwem próbek i uśrednionymi wartościami liczbowymi wybranych własności filamentu. Następujące wykresy gęstości występowania punktów przedstawiają zestawienia po dwóch wybranych własności filamentu z danych zebranych na całej jego długości. Generowana jest również linia trendu pozwalająca przedstawić obserwowane własności w formie liczbowej i zdefiniować czy są tam obecne wzajemne powiązania w występowaniu zmian wartości liczbowych. Przedstawione tam są między innymi takie zależności jak współczynnik Poissona w zestawianiu pomiarów średnicy metodą optyczną i kompresyjną (szczegóły w rozdziale 5.6), obliczanie względnej przenikalności elektrycznej na bazie relacji średnicy i pojemności zarejestrowanej dla filamentu (szczegóły w rozdziale 5.4), czy określanie krągłości filamentu i jej zmian na przestrzeni całej długości materiału (szczegóły w rozdziale 5.3). Wykres przedstawiony po prawej jako drugi od dołu ukazuje zestawienie relacji średnicy i pojemności danego filamentu względem wyników symulacji przeprowadzonych dla tub pojemnościowych i pozwala na precyzyjne określenie względnej przenikalności elektrycznej filamentu (szczegóły w rozdziale 5.4). Dwa dolne wykresy przedstawiają charakterystykę wzdłużną filamentu zarówno w dziedzinie średnicy jak i pojemności, gdzie wykres po lewej przedstawia charakterystykę bez wprowadzania poprawek, a wykres po prawej przedstawia charakterystykę po wprowadzeniu poprawek (szczegóły w rozdziale 4.4). Zestawienie tych wykresów obok siebie pozwala łatwo określić czy proces wprowadzania poprawek przebiegł pomyślnie.



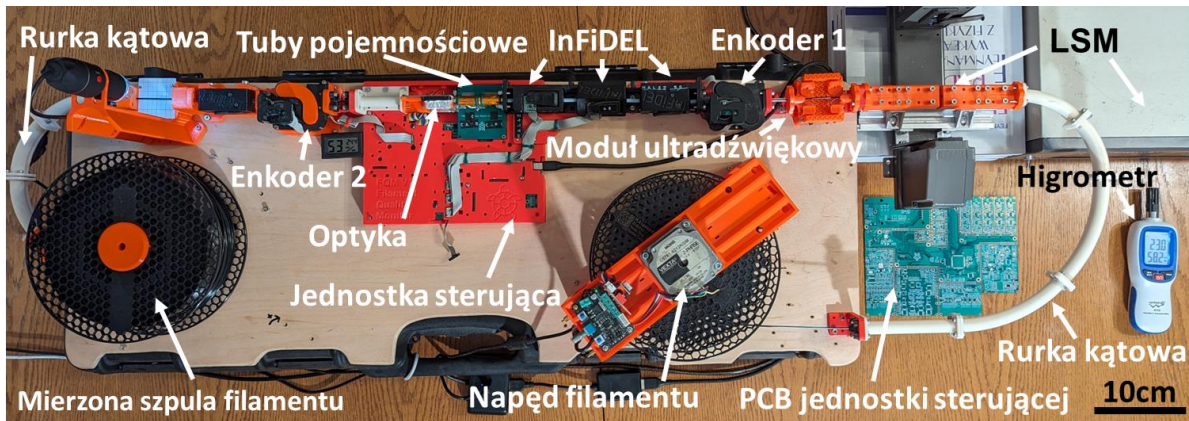
Rysunek 3.24. Zestaw wybranych zależności filamentu ASA wygenerowany na podstawie charakterystyki wzdłużnej filamentu.

### 3.11. Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono zasadę działania poszczególnych modułów pomiarowych wraz z ich topologią. Omówione zostały podstawy metodologii pomiarowych poszczególnych modułów wraz ze stosownymi rysunkami. Przedstawione zostały modele CAD poszczególnych modułów pomiarowych wraz z ich realizacjami w dużej mierze wykonanymi przy pomocy druku 3D typu FDM. Podstawy fizyczne i techniczne decydujące o ich dokładności zostały przedstawione wraz ze stosownymi odniesieniami do źródeł referencyjnych. Zjawiska potencjalnie generujące błędy pomiarowe zostały zebrane i przedstawione, aby móc być poddanymi dalszej analizie.

Metodyka pomiarowa uwzględniająca dane zebrane z wielu sensorów została omówiona i wyjaśniona. Rysunki przedstawiające schematy całościowego układu pomiarowego obrazują umiejscowienie poszczególnych modułów pomiarowych w systemie (Rysunek 3.25). Enkodowanie wyników w celu ich przypisania do pozycji wzdłużnej filamentu zostało opisane. Metodologia pomiarowa uwzględniająca przewijanie szpul materiałów poprzez układ pomiarowy za pomocą jednostki napędowej została przedstawiona.

W kolejnym rozdziale przedstawiono teorię i symulację szczegółowo wyjaśniającą zasadę działania poszczególnych modułów i będących podstawą do ich kalibracji i określenia ich dokładności. Poszczególne eksperymenty będące podstawą do kalibracji poszczególnych modułów zostaną omówione wraz z niezbędnymi detalami.



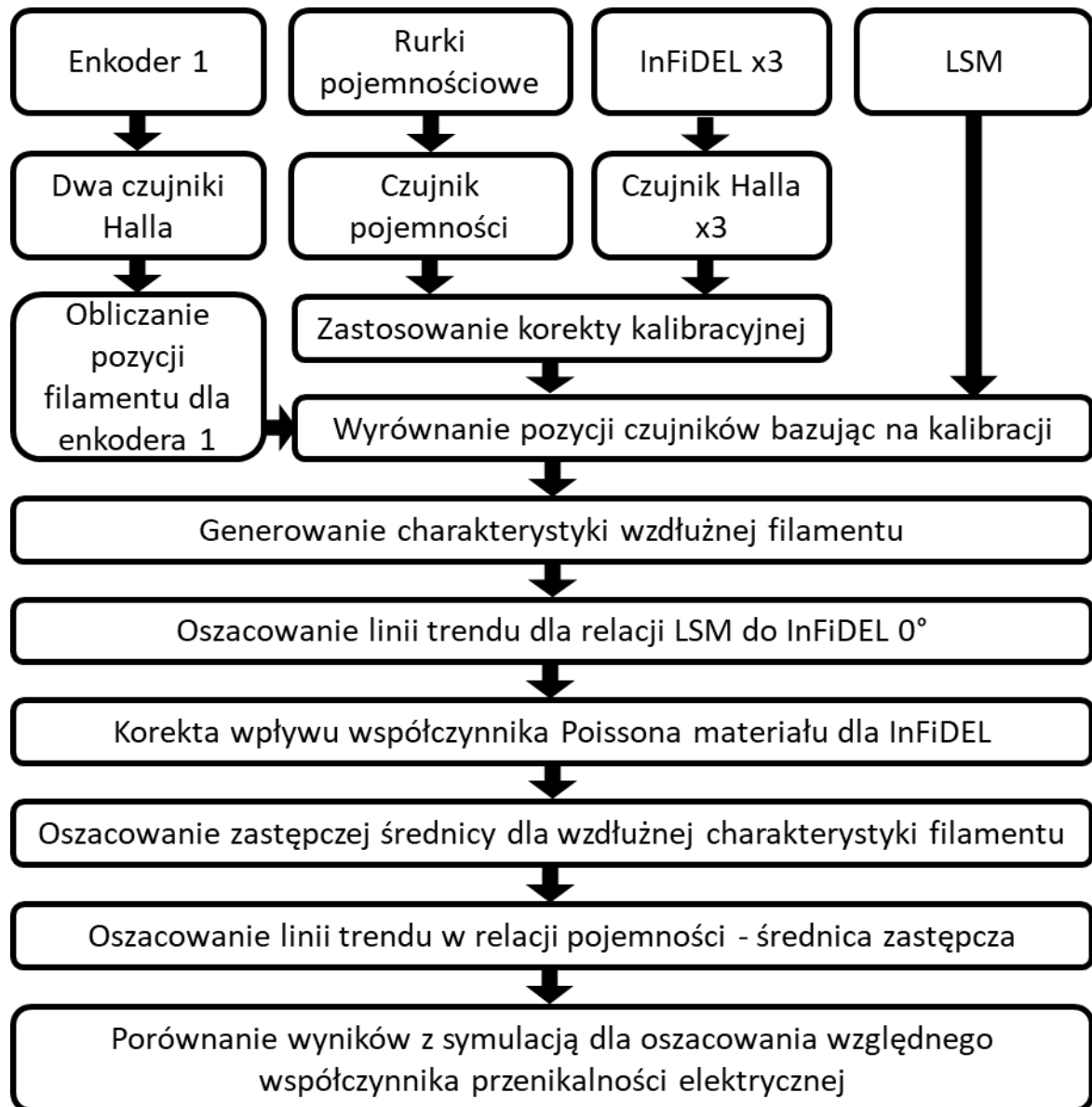
Rysunek 3.25. Finalny układ pomiarowy podczas przewijania charakteryzowanej szpuli filamentu.

## 4. Teoria, symulacja i kalibracja

### 4.1. Wprowadzenie

W celu zmierzenia wzdłużnej charakterystyki filamentu używając metodologii pomiarowej bazującej na oddzielnych czujnikach przesuniętych wzdłużnie względem siebie, konieczne jest sprzężenie wyników pomiarów z każdego z sensorów, gdzie każdy sensor w danym momencie mierzy inny fragment filamentu. Rozdzielczość wygenerowanych wzdłużnych charakterystyk filamentów omówionych w tej pracy jest równa 1 mm. Częstotliwość pomiarów sensorów jest bliska 47 Hz, a przy średniej prędkości przewijania filamentu od 30 mm/s do 60 mm/s (rozdział 4.6), średnia liczba punktów używanych do obliczeń przy pojedynczym punkcie charakterystyki wynosi 1,2 punktu. W celu przybliżenia pożądanych właściwości w danym punkcie, zarejestrowane dane pomiarowe przypisywane są do generowanej charakterystyki o zadanej rozdzielczości, a uzyskane surowe wyniki z czujników są uśredniane w zakresach wynikających z podziału. Następnie charakterystyka wyników czujnika jest przeliczana na jednostki SI i korygowana przy użyciu metod opisanych w kolejnych rozdziałach artykułu. Wyniki przygotowane w formie charakterystyki prezentowane są w postaci dedykowanych wykresów (Rysunek 4.3b). Szczegółowy schemat zasad działania układu pomiarowego przedstawiono na (Rysunek 4.1). Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki są częściowo bazowane na badaniach będących częścią autorskiej publikacji naukowej [18].



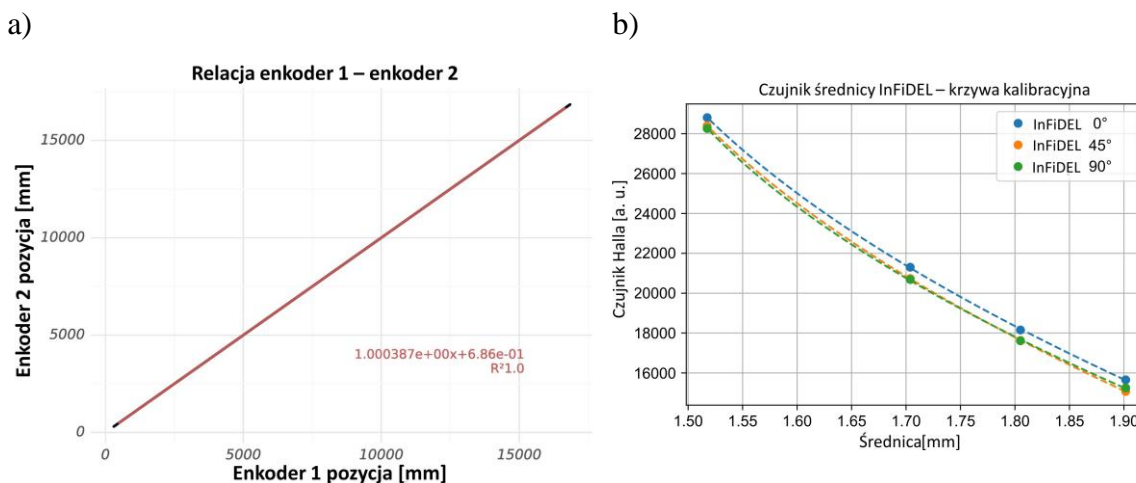


Rysunek 4.1. Schemat blokowy układu pomiarowego z przepływem danych dla kluczowych modułów pomiarowych.

## 4.2. Koncepcja enkodera

Istnieje kilka znanych metod enkodowania ruchu filamentów, takich jak śledzenie wbudowanych plamek i algorytmy DIC (cyfrowa korelacja obrazu) [43] lub algorytmy śledzenia cząstek [44]. Aby zminimalizować błędy spowodowane naprężeniem filamentu w konfiguracji (rozdział 4.6), wybrano enkoder magnetyczny (przedstawiony w rozdziale 3.2) z korektą pomiaru geometrii filamentu (rozdział 4.3). Obliczanie ruchu liniowego filamentu opiera się na enkoderze magnetycznym, który monitoruje obrót łożyska sprzężony z ruchem filamentu. Enkoder magnetyczny monitoruje zmianę kąta łożyska i na tej podstawie obliczany jest ruch liniowy filamentu przy znajomości średnicy stalowego łożyska. Ponieważ filament jest nawinięty na szpulę, ma on tendencję do zakrzywiania się w układzie pomiarowym, którego prosty fragment ma długość 1 metra (Tabela 4.1). Aby zminimalizować błędy w zmierzonej długości filamentu podczas kalibracji enkodera, wybrano metodę opartą na pomiarze

rzeczywistej długości próbki za pomocą pomiaru jego masy i gęstości, gdzie wspomniany efekt nie wpływa na wyniki pomiaru (zastosowany enkoder również nie jest podatny na ten efekt). W procesie kalibracji uwzględniono również korektę zmierzonych zmian długości filamentu spowodowanych siłą naprężenia wzdłużnego, która rozciąga filament przy udziale siły tarcia między filamentem a układem pomiarowym (rozdział 4.6). Aby zmierzyć dokładność tego czujnika i skalibrować go, kalibracyjna szpula z filamentem została kilkakrotnie przewinięta przez układ w celu pomiaru średniego pola przekroju filamentu za pomocą skalibrowanych czujników średnicy i długości filamentu za pomocą enkodera (Rysunek 4.2a). Filament używany do kalibracji enkodera był odpowiednio przechowywany i mierzony zaraz po otwarciu jego hermetycznego opakowania, aby upewnić się, że jest on suchy, wolny od wad nabytych i wolny od zanieczyszczeń nabytych podczas niewłaściwego przechowywania. Następnie zmierzono masę filamentu i znając jego gęstość (wartość z karty danych technicznych zmierzona zgodnie z ISO 1183 przez producenta [96]) i uśrednione pole przekroju poprzecznego, obliczono oczekiwaną długość filamentu. Inne czynniki wpływające na dokładność zastosowanej metody kalibracji to wilgotność i czystość filamentu (efekty te są zminimalizowane) oraz dokładność wagi (która w tym przypadku jest pomijalna). Na podstawie przeprowadzonej kalibracji szacuje się, że błąd enkodowania ruchu liniowego filamentu wynosi co najmniej  $\pm 2,5\%$  przy dokładności liniowego enkodera magnetycznego wynoszącej  $20 \mu\text{m}$  (obliczone na bazie jego dokładności kątowej).



Rysunek 4.2. a) Przykład relacji pomiędzy dwoma enkoderami magnetycznymi rejestrującymi jednocześnie przewijanie szpuli filamentu, pierwszy współczynnik wzoru opisującego linię trendu reprezentuje rząd wielkości niedopasowania enkoderów. b) Wykres kalibracyjnej funkcji kwadratowej czujników InFiDEL oparty na pomiarach precyzyjnych prętów stalowych HSS, linia trendu wygenerowana przy użyciu równania (Równanie 4.1).

### 4.3. Koncepcja kompresyjnego pomiaru łożyskami

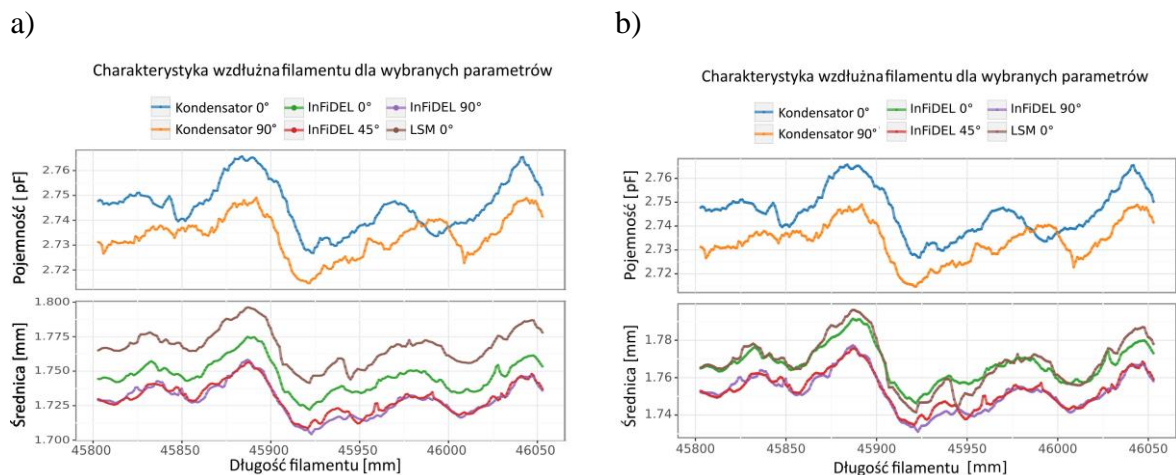
Kalibracja czujnika średnicy InFiDEL przedstawionego w rozdziale 3.3.1, który działa poprzez ściskanie filamentu między dwoma łożyskami i pomiar odległości między nimi, została przeprowadzona przy użyciu różnych precyzyjnych stalowych prętów HSS o znanej średnicy (Rysunek 4.2b). Średnica prętów została zmierzona za pomocą mikrometru laserowego Mitutoyo LSM-3100 i InFiDEL. Na podstawie pomiarów prętów stalowych przygotowano

krzywą kalibracyjną dla każdego czujnika. Na tej podstawie obliczana jest średnica fragmentu filamentu w danej osi [97]. Do kalibracji czujników Halla w czujniku średnicy InFiDEL wykorzystano aproksymację funkcji kwadratowej (Równanie 4.1).

$$c_1 B^2 + c_2 B + c_3 = D_{\text{surowe}} \quad \text{Równanie 4.1}$$

$$c_4 D_{\text{raw}} + c_5 = D_{\text{skalibrowane}} \quad \text{Równanie 4.2}$$

gdzie  $B$  – natężenie pola magnetycznego [a. u.]       $D_{\text{surowe}}$  – średnica bez korekty  
 $c_{1,2,3}$  – współczynniki kalibracyjne czujnika Halla       $D_{\text{skalibrowane}}$  – średnica z korektą  
 $c_{4,5}$  – współczynniki kalibracyjne dla współczynnika Poisson'a

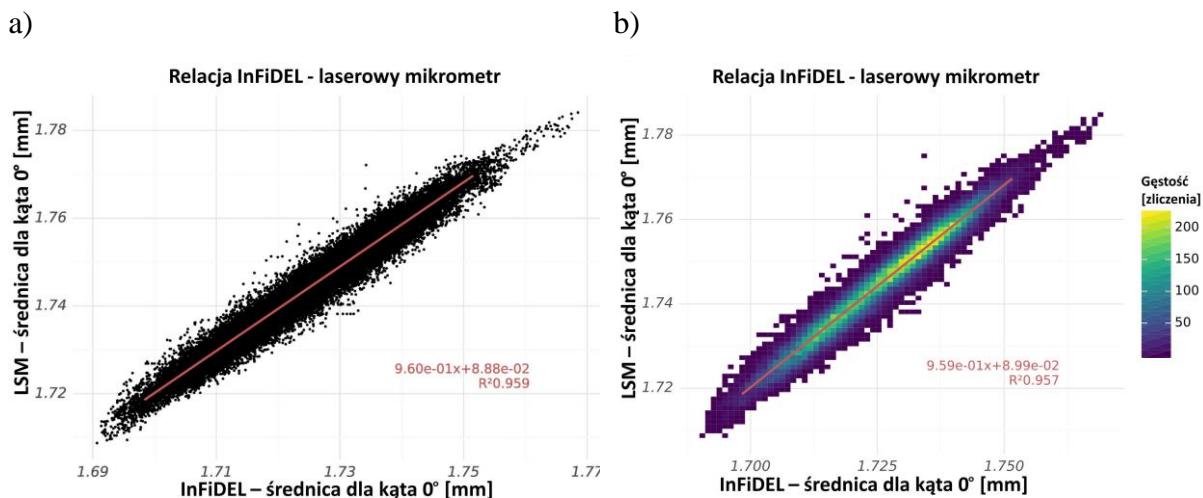


Rysunek 4.3. Przykład charakterystyki fragmentu filamentu PLA o długości 25 cm a) bez korekty średnicy InFiDEL na podstawie współczynnika liniowej linii trendu, b) z korektą średnicy InFiDEL na podstawie współczynnika liniowej linii trendu. Ponieważ filament nie jest idealnie okrągły, zmierzona pojemność rurki jest przesunięta między rurkami (Rysunek 4.7a), ale odpowiada zmianie średnicy.

#### 4.4. Koncepcja mikrometru laserowego i współczynnik Poisson'a

W oparciu o pomiar średnicy wykonany przez LSM przedstawiony w rozdziale 3.3.2 i InFiDEL na tym samym fragmencie filamentu i pod tym samym kątem względem krzywizny filamentu, korekta dla czujników InFiDEL jest obliczana na podstawie współczynników liniowej linii trendu uzyskanej z pomiarów (Rysunek 4.4a [98], Równanie 4.2). Pomiar średnicy LSM opiera się na pomiarze optycznym, nie kompresuje on filamentu i jest traktowany jako referencja (Rysunek 4.3b). Oszacowana dokładność pomiaru średnicy InFiDEL wynosi  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  (obliczona dla pręta stalowego), ale dla pomiaru bardziej elastycznych filamentów zależy ona od dokładności oszacowania współczynników linii trendu dla konkretnego materiału, których wartości jest dynamiczna i określona przez  $R^2$  linii trendu. Rysunek 4.4a przedstawia przykład takiego oszacowania. Aby lepiej wyrazić dopasowanie liniowej linii

trendu do danych pomiarowych, można użyć wykresu przedstawiającego gęstość punktów. Rysunek 4.4b przedstawia przykładowy wykres gęstości. W rozdziale 5.6 przedstawiony został wpływ współczynnika Poisson'a.



Rysunek 4.4. a) Przykładowa relacja między pomiarami LSM i InFiDEL dla PLA Blend, wykres z punktami pomiarowymi. b) Przykładowa relacja między pomiarami LSM i InFiDEL dla PLA Blend, wykres przedstawiający gęstość punktów pomiarowych.

## 4.5. Koncepcja tuby pojemnościowej

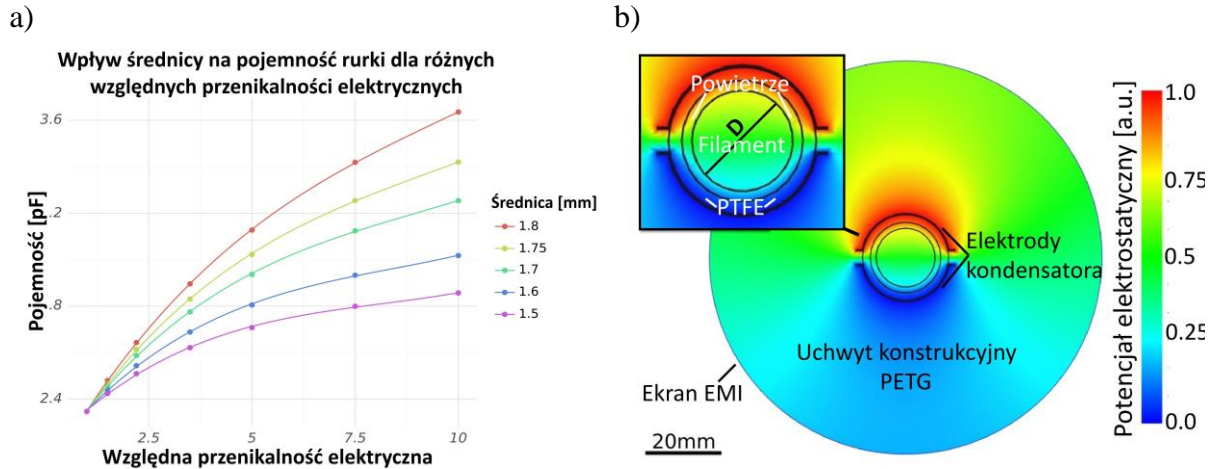
Ze względu na to że elektrody kondensatorów użytych w konstrukcji rurki pojemnościowej przedstawionej w rozdziale 3.5 nie są równoległe, nie można założyć, że rozkład ładunku na elektrodach jest jednorodny [99]. W rezultacie większość uproszczonych równań do obliczania pojemności układu i indywidualnego wpływu części układu na względną przenikalność elektryczną jest trudna do obliczenia bezpośrednio z równań elektromagnetyzmu Maxwella. Aby rozwiązać ten problem, zastosowano trójwymiarowe modelowanie numeryczne CAD (Rysunek 3.7b) do symulacji rozkładu potencjału elektrostatycznego układu pomiarowego przy użyciu oprogramowania takiego jak FreeCad 0.20.2 [100], Elmer 9.0 [101] i Gmsh 4.11.0 [102] tworząc odpowiedni model symulacyjny.

### 4.5.1. Porównanie teoretycznego modelu symulacyjnego z układem pomiarowym

Rozkład potencjału elektrostatycznego (Rysunek 4.5b) został przygotowany w oparciu o trójwymiarowy model rurki pojemnościowej. W tym celu wykorzystano program FreeCad 0.20.2 [100] z oprogramowaniem Elmer 9.0 [103] oraz Gmsh 4.11.0 [102]. Parametry symulacji zostały dobrane w taki sposób, aby generacja siatki (mesh) na podstawie losowych parametrów wejściowych miała powtarzalność wyników pojemności lepszą niż 10 fF. Rurka pojemnościowa składa się z rurki PTFE, w której umieszczony jest filament, dwóch oddzielonych od siebie, półokrągłych elektrod miedzianych nałożonych wokół rurki PTFE, uchwytu konstrukcyjnego wykonanego z PETG obecnego dookoła elektrod miedzianych, uziemionego ekranu EMI obejmującego uchwyt konstrukcyjny PETG oraz powietrza obecnego na końcach rurki i między filamentem a rurką PTFE. Całkowita długość utworzonej rurki

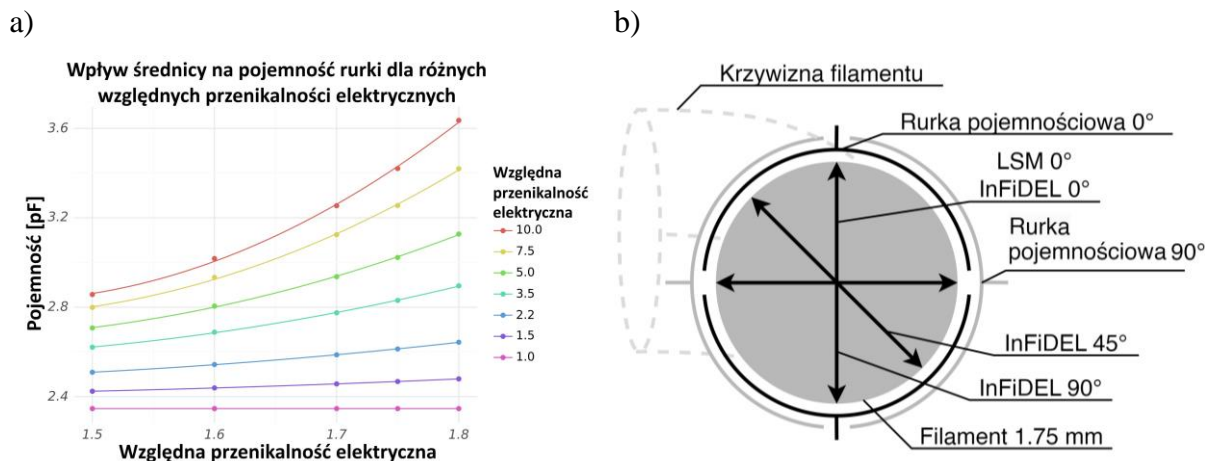


pojemnościowej wynosi 25 mm. Wysokość cylindra powietrznego obecnego po obu stronach rurki pojemnościowej jest równa 5 mm.



Rysunek 4.5. a) Wyniki symulacji rurki pojemnościowej, wpływ średnicy na pojemność rurki. b) Rozkład potencjału elektrostatycznego dla rurki pojemnościowej modelowanej w 3D, przekrój w osi Y, filament w środku rurki ma średnicę 1,5 mm.

Czynnikiem, który w największym stopniu wpływa na pojemność rurki, jest względna przenikalność elektryczna filamentu. Ponieważ większość przestrzeni wewnątrz tuby jest wypełniona filamentem, który zawsze znajduje się w pobliżu centralnej osi rurki pojemnościowej, możliwe jest obliczenie tej względnej przenikalności elektrycznej na podstawie pojemności rurki. W tym celu przygotowano symulację z rurką pojemnościową z obecnym filamentem w środku rurki i otrzymano zależność między pojemnością rurki a względną przenikalnością elektryczną (Rysunek 4.5a). W rozdziale 5.4 przedstawiono wyniki pomiarów wybranych filamentów w kontekście względnej przenikalności elektrycznej.



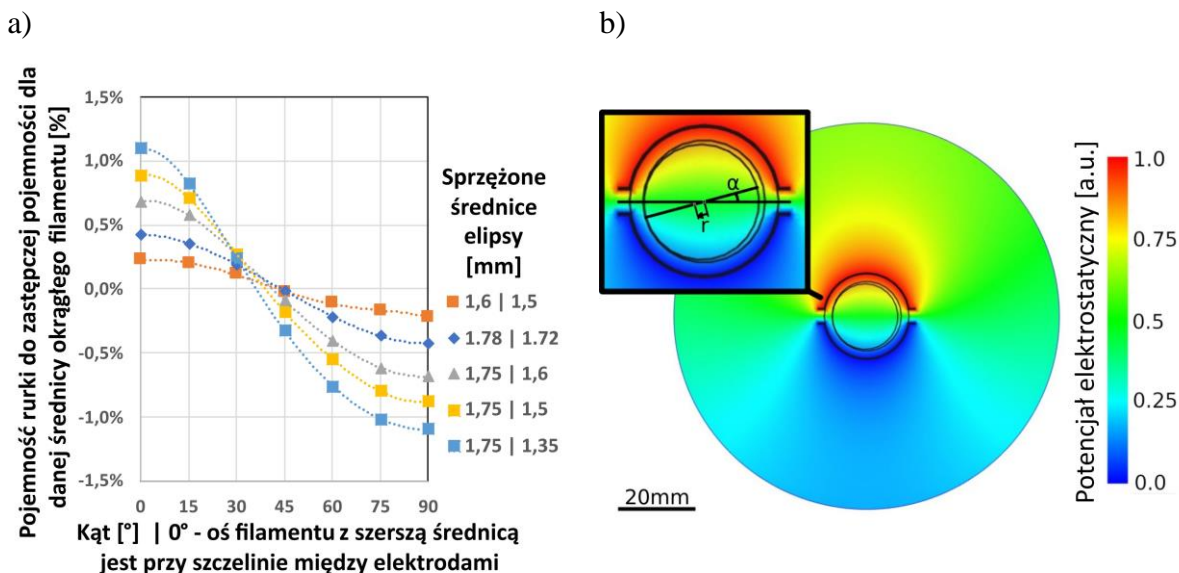
Rysunek 4.6. a) Wpływ względnej przenikalności elektrycznej - wyniki symulacji rurki pojemnościowej, wpływ średnicy na pojemność rurki. b) Schemat przedstawiający orientację czujników względem krzywizny filamentu nabytego na szpuli.

#### 4.5.2. Wpływ różnic w średnicy

Filament stosowany w addytywnym procesie druku 3D typu FDM ma tendencję do fluktuacji średnicy wzdłuż osi wzdłużnej. Ponieważ fluktuacje te mają znaczący wpływ na pojemność rurki, przy obliczaniu względnej przenikalności elektrycznej należało uwzględnić poprawkę na ten czynnik. Współczynniki równania korekcyjnego obliczono na podstawie wyników symulacji (Rysunek 4.5b) z filamentem wewnątrz rurki pojemnościowej dla różnych średnic (Rysunek 4.6a).

#### 4.5.3. Wpływ krągłości

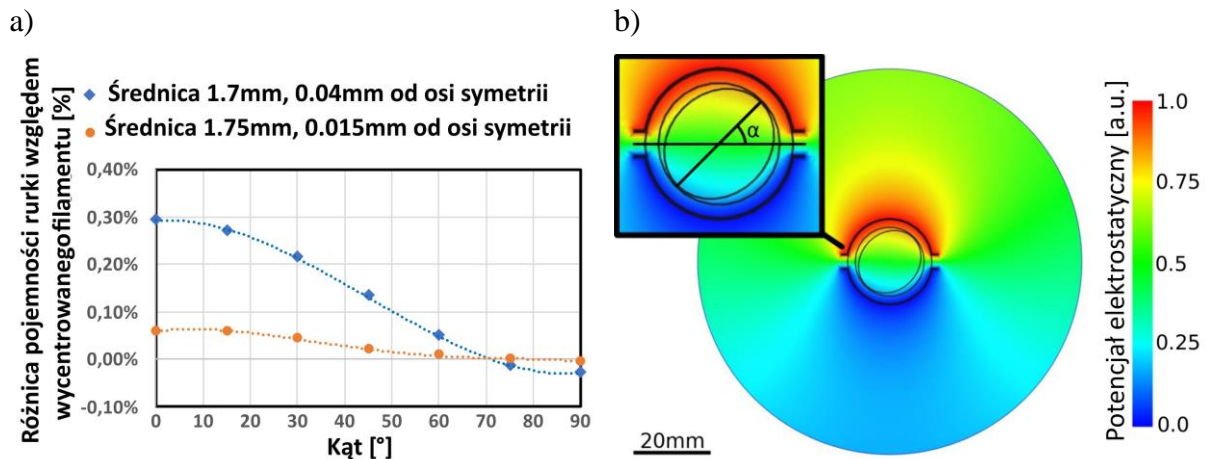
Proces produkcji filamentu może powodować zmiany krągłości wzdłuż osi wzdłużnej filamentu. Ponieważ konstrukcja kondensatora rurki pojemnościowej jest podatna na krągłość filamentu i kąt tego zaokrąglenia względem płaszczyzny symetrii kondensatora, w układzie pomiarowym znajdują się dwa kondensatory prostopadłe do siebie. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwy jest pomiar krągłości i jego kąta (Rysunek 4.7b). Rysunek 4.7a przedstawia wpływ tych czynników.



Rysunek 4.7. a) Wyniki symulacji rurki pojemnościowej, wpływ krągłości na pojemność rurki. b) Rozkład potencjału elektrostatycznego dla tuby pojemnościowej modelowanej w 3D, przekrój w osi Y, filament w kształcie elipsy o sprzężonych średnicach równych 1,75 i 1,65 mm umieszczony pod kątem 45 stopni do szczeliny między elektrodami.

#### 4.5.4. Niecentryczna pozycja w rurce pojemnościowej

Ponieważ filament nie jest idealnie dopasowany do rurki PTFE w rurce pojemnościowej, może się on znajdować poza środkiem osi symetrii rurki (Rysunek 4.8b). Położenie filamentu w rurce podczas pomiaru nie jest monitorowane i może być znaczącym czynnikiem będącym źródłem błędów pomiarowych w wynikach. Rysunek 4.8a przedstawia wyniki symulacji ukazujące ten efekt. Został on też uwzględniony przy szacowaniu dokładności układu.



Rysunek 4.8. a) Wpływ położenia filamentu względem osi symetrii na pojemność rurki - wyniki symulacji rurki pojemnościowej, filament o określonej średnicy jest umieszczony w określonej odległości od środka rurki, a kąt do szczeliny elektrody jest modyfikowany. b) Rozkład potencjału elektrostatycznego dla modelowanej rurki pojemnościowej 3D, przekrój w osi Y, filament o średnicy 1,75 mm umieszczony jest w odległości 0,04 mm od środka rurki pod kątem 15 stopni do szczeliny między elektrodami.

#### 4.5.5. Obecność defektów

Zarówno czujniki średnicy, jak i czujniki tub pojemnościowych wykrywają defekty obecne na powierzchni filamentu jako zmianę wielkości mierzonych właściwości. Jeśli defekt jest czysto wewnętrzny, można go zarejestrować tylko za pomocą czujnika pojemnościowego. Jeśli źródłem defektu jest obecność materiałów o różnej względnej przenikalności elektrycznej w objętości materiału, można to również zarejestrować za pomocą czujnika pojemnościowego. Obie metody wykryją defekt polegający na dużej zmianie średnicy lub zaburzeń krągłości filamentu.

#### 4.5.6. Wpływ geometrii układu

Ponieważ geometria rurki pojemnościowej może nieznacznie różnić się od idealnej, a czujnik pojemnościowy może mieć pojemność pasożytniczą, zmierzone wartości należy znormalizować (Równanie 4.6) do zakresu przewidywanego przez symulację. W związku z tym pomiar referencyjny rurki wypełnionej powietrzem i dwóch filamentów PTFE o średnicy 1,6 mm i 1,8 mm jest wykonywany przed serią pomiarów, a charakterystyka jest normalizowana do wyników symulacji (Rysunek 4.6a). Proces ten został szczegółowo opisany w rozdziale 4.5.10.

#### 4.5.7. Wpływ wilgotności powietrza

Filament umieszczony w rurce pojemnościowej jest otoczony powietrzem, którego skład jest określany przez środowisko w którym obecny jest układ pomiarowy. Geometria tej cienkiej warstwy powietrza jest definiowana przez położenie filamentu w rurce, jego geometrię i jest uwzględniana w symulacji. Wilgotność jest czynnikiem, który ma największy wpływ na względną przenikalność elektryczną powietrza. Obliczono, że różnica wilgotności powietrza między RH 0% a RH 100% powoduje zmianę względnej przenikalności elektrycznej powietrza o mniej niż 0,03% [75]. Ponieważ rozdzielczość układu pomiarowego zastosowanego w tym

badaniu nie jest w stanie wykryć skutków tego wpływu, względna przenikalność elektryczna powietrza w symulacji jest stała i nie podlega dalszej analizie. Pomimo tego zastosowany został higrometr do monitorowania stabilności wilgotności powietrza podczas pomiarów.

##### **4.5.8. Krzywizna filamentu**

Aby uzyskać powtarzalną orientację filamentu w układzie pomiarowym, wlot i wylot filamentu zastosowany w układzie pomiarowym jest realizowany przez kątową rurkę, która ustawia orientację filamentu zgodnie z jego krzywizną (patrz Rysunek 3.25). Jest to możliwe, ponieważ filament jest często nawijany na szpulę podczas przechowywania i ulega stałej deformacji zgodnie z orientacją na szpuli. Orientację czujnika względem krzywizny filamentu przedstawia Rysunek 4.6b.

##### **4.5.9. Jednowymiarowa dekonwolucja**

Teoretycznie możliwe jest zwiększenie rozdzielczości rurki pojemnościowej w celu osiągnięcia rzeczywistej wartości rozdzielczej niższej niż całkowita długość rurki pojemnościowej za pomocą dekonwolucji pojedynczej osi [104] pojemności na długości filamentu (jego charakterystyki). Rurkę pojemnościową można traktować jako sumę identycznych małych rurek pojemnościowych na całej długości rurki, a ponieważ pomiar czujników przeprowadzany jest z dużą częstotliwością, gdy występuje ruch liniowy filamentu pozwoli to na uzyskanie dużej liczby próbek pomiarowych na całej długości rurki pojemnościowej. Zmierzone wyniki w tym przypadku będą zsumowaną wartością pojemności małych rurek o małej pojemności. Jednak ze względu na szумы czujników, rzeczywisty nierównomierny wpływ proponowanych małych rurek pojemnościowych na całkowitą pojemność oraz czynniki takie jak wpływ zaokrąglenia, niecentryczności filamentu i wpływ geometrii rurki, podejście to skutkowało niską dokładnością wyników i nie zostało poddane dalszej analizie.

##### **4.5.10. Kalibracja tub pojemnościowych**

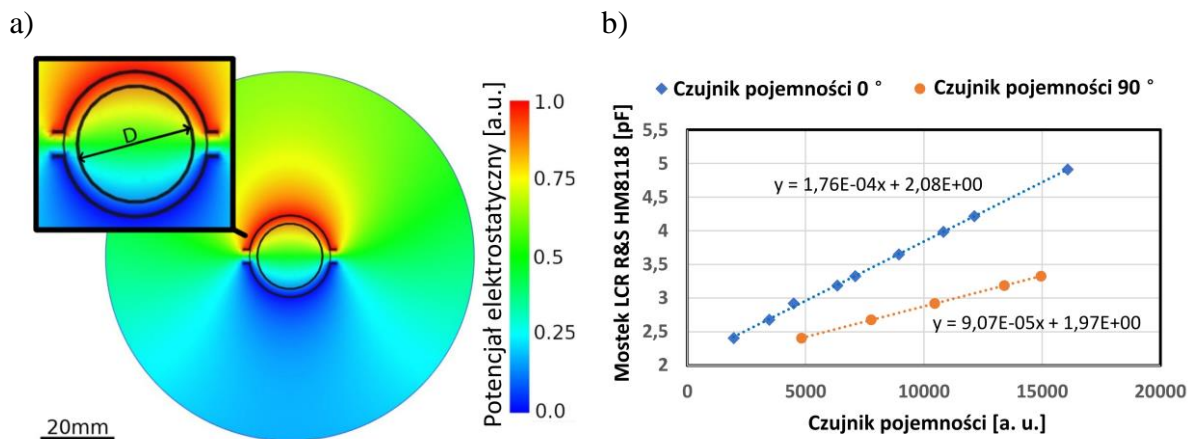
Aby skalibrować czujnik pojemności, kondensatory o wybranych pojemnościach zostały zmierzone za pomocą mostka LCR R&S HM8118 (Rysunek 4.9b) przy dokładności 1,2% i na tej podstawie przygotowano kalibracyjną linię trendu. Jednakże, aby zmierzyć względną przenikalność magnetyczną filamentu (Rysunek 4.9a) w oparciu o jego charakterystykę, rurka pojemnościowa musi być skalibrowana dla każdej serii pomiarów względem znanej próbki i znormalizowana pomiędzy różnymi pomiarami. Co więcej, dwie rurki pojemnościowe nie są identyczne, a ich pomiary muszą być znormalizowane, aby umożliwić porównanie wyników. Aby sprostać tym wyzwaniom wykonywane są pomiary referencyjne dla rurki wypełnionej powietrzem i filamentem z PTFE o średnicy 1,6 mm i 1,8 mm o znanej przenikalności względnej przed serią pomiarów w celach kalibracyjnych. Aby uzyskać najlepsze wyniki, wybrano skalę normalizacji odpowiadającą wynikom symulacji (Rysunek 4.6a) i wykorzystano ją do wygenerowania charakterystyki tak, aby pusta rurka i zmierzona referencyjna pojemność filamentu PTFE odpowiadały wartościom z symulacji. Nieznormalizowany fragment charakterystyki filamentu ze skalą osi y skalibrowaną tylko względem kondensatorów referencyjnych (Rysunek 4.9b) przedstawia Rysunek 5.5b. Rysunek

4.3b przedstawia ten sam znormalizowany fragment charakterystyki. Równanie 4.3 było podstawą do przeprowadzenia normalizacji.

$$aC_{raw} + b = C_{corrected} \quad \text{Równanie 4.3}$$

gdzie  $C_{surowe}$  – pomiar czujnika [a. u.]       $C_{skalibrowane}$  – znormalizowana pojemność  
 a, b – współczynniki kalibracyjne czujnika pojemności

Rozdzielczość czujnika pojemności wynosi  $2^{14}$  dla każdego z przedstawionych zakresów (Rysunek 4.9b), co w najgorszym przypadku daje rozdzielczość pojemności równą 0,2 aF. Po znormalizowaniu charakterystyki do wartości z symulacji, rozdzielczość tę można przełożyć na rozdzielczość względnej przenikalności elektrycznej, która waha się od 0,001 do 0,012 jednostki, w zależności od względnej przenikalności elektrycznej i średnicy filamentu. Jednak ze względu na wpływ zaokrąglenia (Rysunek 4.7a), niecentrycznej pozycji filamentu w rurce (Rysunek 4.8a), niedopasowania geometrii rurki (rozdział 4.5.6), precyzji czujnika średnicy (rozdział 4.3) i innych czynników[105], szacowana ogólna dokładność średniego pomiaru względnej przenikalności elektrycznej jest bliska 0.05 jednostki. Częstotliwość pobudzenia czujnika pojemnościowego wynosi 1,12 MHz.



Rysunek 4.9. a) Rozkład potencjału elektrostatycznego dla rurki pojemnościowej zamodelowanej w 3D, przekrój w osi Y. b) Kalibracja czujników pojemnościowych przy użyciu kondensatorów o wybranych wartościach pojemnościach i referencyjnego pomiaru miernikiem pojemności.

#### 4.6. Naprężenia wzdłużne filamentu

Aby zmierzyć charakterystykę filamentu, szpula źródłowa z filamentem jest umieszczana w układzie pomiarowym i przewijana jest z jednej szpuli na drugą. Szpula, na którą nawijany jest filament, obraca się ze stałą prędkością, przeciągając filament ze szpuli źródłowej przez układ pomiarowy. Obrót szpuli źródłowej napędzany jest silnikiem krokowym



o maksymalnym momencie obrotowym równym 0,9 Nm. Ponieważ efektywny promień szpuli z filamentem używanej do przeciągania wynosi od 10 cm do 19 cm w zależności od ilości nawiniętego filamentu, maksymalna siła przeciągania filamentu wynosi od 9,5 N do 18 N, gdzie wyższa siła przeciągania 18 N jest generowana przy promieniu 5 cm, a niższa siła przeciągania 9,5 N jest generowana przy promieniu 9,5 cm. Potrzeba takiej siły ciągnącej wynika z charakteru systemu pomiarowego, w którym czujniki znajdują się na prostej ścieżce o długości 100 cm, i jest spowodowana tarciem między czujnikami, pozycjonującymi rurkami PTFE i filamentem. Na obu końcach systemu pomiarowego znajdują się również rurki kątowe do pozycjonowania kąowego zakrzywionego filamentu, o łącznej długości 71 cm (Rysunek 3.25, Tabela 4.1). Generowana siła tarcia zależy od charakterystyki filamentu, rzeczywistej siły ciągnącej, prędkości ruchu i współczynnika tarcia między częściami montażowymi a filamentem. Częstotliwość obrotów szpuli wynosi 4,3 Hz, a w zależności od efektywnego promienia naprężenia szpuli, prędkość filamentu w systemie wynosi od 30 mm/s do 60 mm/s. Dla przeciętnego filamentu, o ile jego średnica nie przekracza 1,75 mm, siła ciągnąca jest bliska 5 N. Jednak zmiany siły mogą powodować niewspółosiowość łuku filamentu w systemie, rozciąganie materiału, względne przesunięcie wyników pomiarowych czujnika i dodatkową kompresję filamentu w InFiDEL i enkoderze [106]. Aby ocenić ten efekt, enkodery 1 i 2 zostały umieszczone w pobliżu wejścia i wyjścia filamentu z systemu, a zakodowana różnica długości została zarejestrowana dla obu kierunków. Różnica była przeważnie mniejsza niż 0,1% i została uznana za błąd pomiaru (Rysunek 4.2a). Do analizy naprężenia filamentu zastosowane zostały poniższe równania:

$$\sigma = \frac{FL_0}{A_0(L - L_0)} \quad \text{Równanie 4.4}$$

$$\frac{L}{L_0} = 1 + \frac{F}{\sigma A_0} \quad \text{Równanie 4.5}$$

$$\frac{D}{D_0} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{F}{\sigma A_0}}} \quad \text{Równanie 4.6}$$

Gdzie:  $\sigma$  – moduł Young’a,

$L_0$  – początkowa długość filamentu

$$A_0 = \pi \left(\frac{D_0}{2}\right)^2$$

$$V = A_0 L_0$$

$L$  – długość filamentu przy obecnej sile  $F$

$D$  – średnica filamentu przy obecnej sile  $F$

$$A = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

$F$  – siła naprężenia wzdłużnego,

$D_0$  – początkowa średnica filamentu

$A_0$  - początkowa powierzchnia przekroju poprzecznego filamentu

$V$  – objętość filamentu, zakładając że  $V$  jest stałe

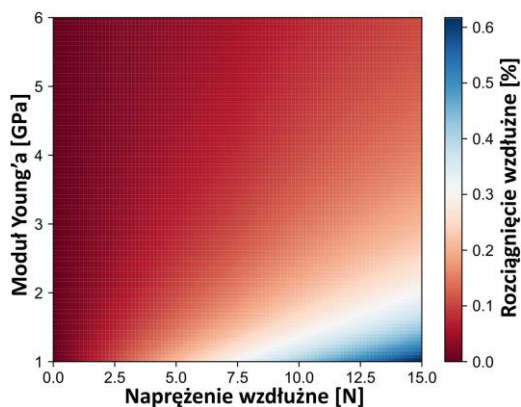
gdzie  $L_0 < L$

gdzie  $V = AL$

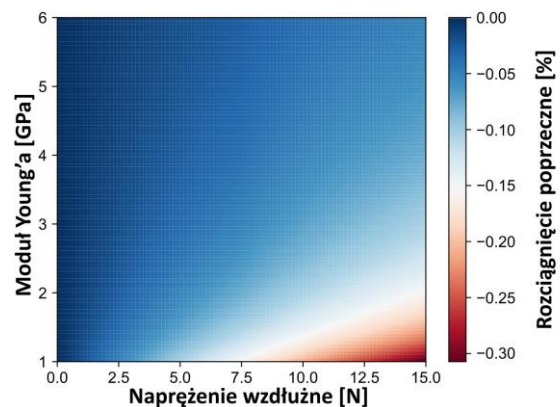
$A$  – powierzchnia przekroju poprzecznego filamentu przy obecnej sile  $F$

Wykorzystując wzór na moduł Younga (Równanie 4.4, [107]) zbadano wpływ naprężenia na geometrię fizyczną dla filamentu o średnicy początkowej równej 1,75 mm dla typowego zakresu modułu Younga używanych polimerów [108]. W przypadku elastycznych filamentów [70], rozciąganie filamentu, które wpływa na korektę przesunięcia odległości między czujnikami (Rysunek 4.10a, Równanie 4.5) i mierzoną zmianę średnicy (Rysunek 4.10b, Równanie 4.4), może być widoczne w zależności od siły ciągnącej, co czyni je trudnymi w pomiarze. Jeśli filament wymaga siły napędowej większej od 15 N, uzyskane charakterystyki są mniej dokładne, ponieważ wpływ na położenie łuku filamentu wzrasta z powodu dużej siły ciągnącej. Zaobserwowano wpływ kompresji średnicy filamentu w czujniku InFiDEL w porównaniu do LSM (rozdział 3.3.2) i współczynnik uzyskiwany z tej różnicy został wykorzystany jako poprawka dla InFiDEL (Rysunek 4.4a, rozdział 4.3). Ta kompresja jest spowodowana występującym w filamencie współczynnikiem Poissona dla danego materiału [109–114] i wzdłużną siłą ciągnącą (Rysunek 4.10b).

a)



b)



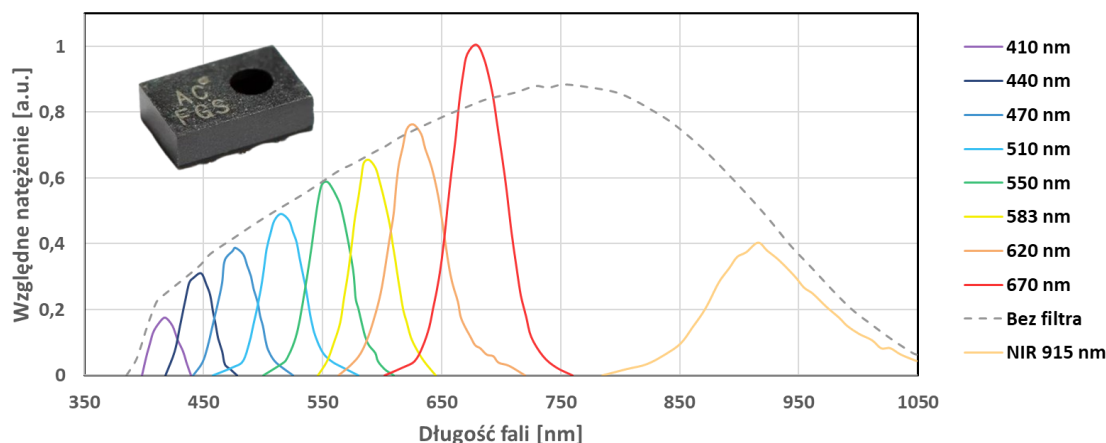
Rysunek 4.10. a) Wpływ wzdłużnego naprężenia filamentu 1,75 mm na odkształcenie wzdłużne dla typowej siły rozciągającej i zakresu modułu sprężystości dla materiału używanego w druku typu FDM, użyte zostało Równanie 4.5. b) Wpływ wzdłużnego naprężenia filamentu 1,75 mm na boczne odkształcenie filamentu dla typowego zakresu siły rozciągającej i modułu dla materiałów używanych w druku typu FDM, użyte zostało Równanie 4.6.

#### 4.7. Koncepcja modułu optycznego

Moduł optyczny składa się z białego LED, UV LED i sensora [115–118] w konfiguracji opisanej w rozdziale 3.6. Ze względu na komercyjny charakter projektowanego układu, dobór poszczególnych elementów został zoptymalizowany pod względem kosztów i prostoty konstrukcji. Sensor AS7341 będący elementem pomiarowym pozwala przeprowadzić niskorozdzielczą spektrometrię optyczną. Składa się on z matrycy fotodiod na wspólnym podłożu krzemowym z filtrami optycznymi zoptymalizowanymi dla selektywnej detekcji natężenia światła dla wybranych fragmentów spektrum optycznego (Rysunek 4.11). Spektrum detekcji dla poszczególnych fotodiod sensora bazowane jest na dokumentacji technicznej producenta [115,116]. Jako że fotodiody znajdują się na wspólnym podłożu krzemowym, odległość pomiędzy nimi jest bardzo niewielka i w układzie pomiarowym zastosowanym w

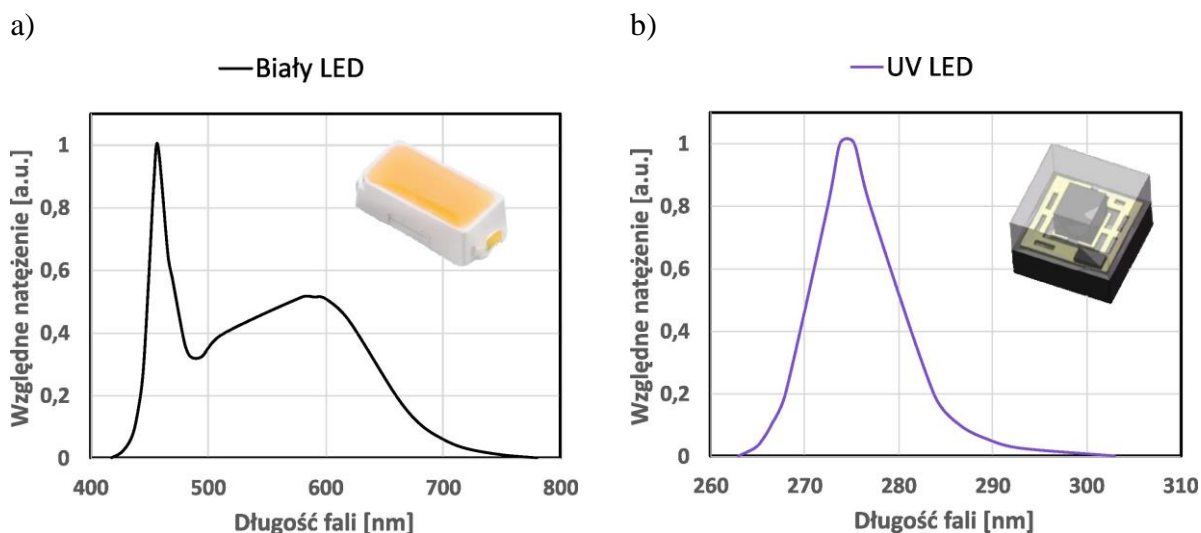
#### 4. Teoria, symulacja i kalibracja

module optycznym można założyć że pomiar poszczególnych pasm optycznych jest wykonywany w tym samym punkcie. Pozwala to na względne porównywanie zmierzonego natężenia światła pomiędzy różnymi fotodiodami. Dodatkowo, jako że wiązka światła padająca na sensor może mieć znaczące różnice w natężeniu pomiędzy pomiarami (absorpcja światła w materiale może się wahać pomiędzy 0-100% i dodatkowo natężenie światła pobudzenia może się różnić, ponieważ sterownik układu wybiera optymalne natężenie światła dla danego pomiaru) fotodioda bez filtra może być użyta do normalizacji wyników pomiarowych względem siebie, dla różnych materiałów i dla różnych serii pomiarowych.



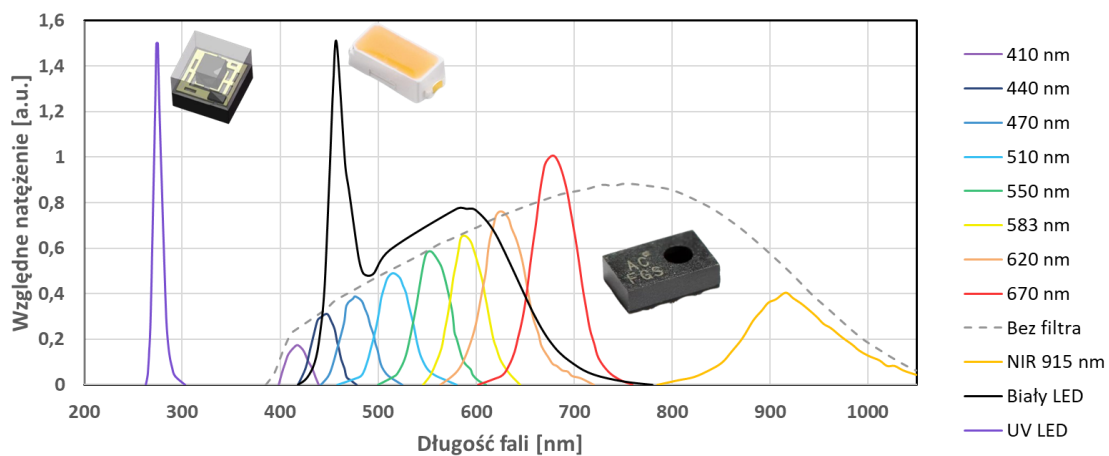
Rysunek 4.11. Spektrum absorpcyjne poszczególnych kanałów pomiarowych sensora optycznego AS7341, dane bazowane na dokumentacji producenta [115,116].

Do przeprowadzenia spektroskopii transmisyjnej przy użyciu opisywanego modułu optycznego zastosowano oświetlenie w formie białego LED 158301260A. Rysunek 4.12a bazowany na dokumentacji dostarczonej przez producenta [75] przedstawia jego widmo emisyjne.



Rysunek 4.12. Spektrum optyczne pobudzenia świetlnego, dane bazowane na dokumentacji producenta: a) biały LED 158301260A [118], b) UV LED XBT-1313-UV-A150-AG270-00 [117].

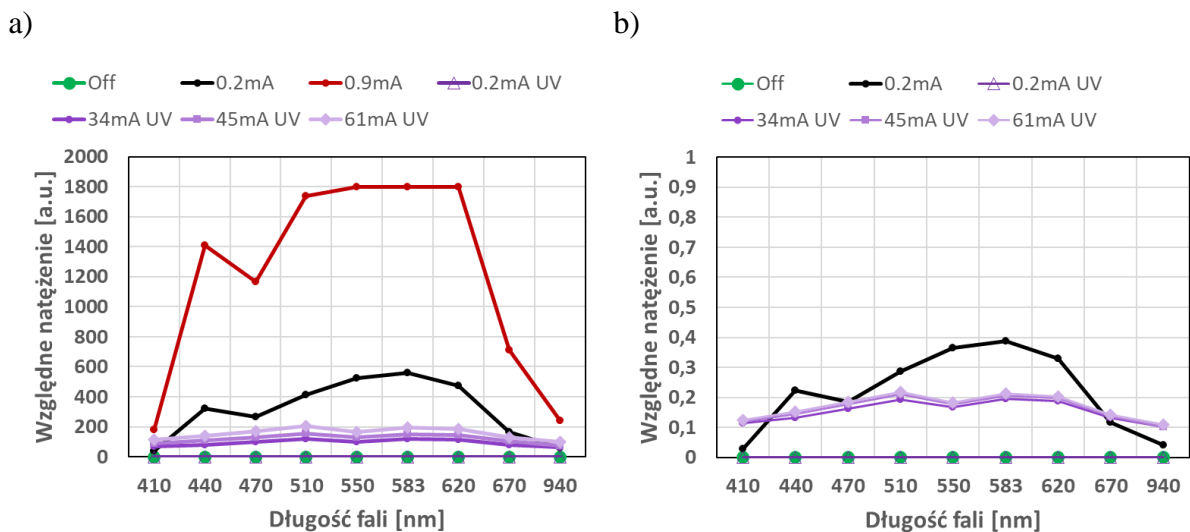
Dioda ta została wybrana ze względu na szerokie pasmo emisyjne pokrywające oczekiwane spektrum optyczne, oraz względnie małe różnice natężenia światła dla poszczególnych długości fali (dla konkurencyjnych diod różnice natężenia światła były znacznie większe, natomiast inne rozwiązania zapewniające jednorodne spektrum światła były znacznie droższe). Do przeprowadzenia spektroskopii emisyjnej wybrano pobudzenie w formie UV LED XBT-1313-UV-A150-AG270-00 która jako jedna z niewielu dostępnych na rynku diod pozwala na emisję światła w zakresie pomiędzy UV-B i UV-C (Rysunek 4.12b). Ze względu na to, że popularnie używane polimery do druku 3D metodą FDM posiadają spektrum optyczne będące wynikiem fluorescencji głównie w zakresie IR [119–124], rejestrowane przez sensor optyczny emisyjne odpowiedzi w materiale dotyczą głównie dodatków do polimeru takich jak pigmenty nadające kolor (opisane w rozdziale 5.8.2).



Rysunek 4.13. Porównanie widm optycznych białego LED, LED UV i sensora optycznego, dane bazowane na dokumentacji producentów: [115–118].

Rysunek 4.13 przedstawia zestawienie spektrum emisji diod LED i zakresów pomiarowych sensora optycznego. Można zauważyć że biały LED pokrywa w nierównomiernym stopniu wszystkie zakresy spektralne sensora (poza NIR), oraz że LED UV nie będzie źródłem pobudzenia żadnej z fotodiod. Przeprowadzono pomiary dla pustego układu pomiarowego (bez filamentu) w celach kalibracyjnych (Rysunek 4.14a). Można zauważyć, że bez względu na natężenie światła UV w module pomiarowym bez filamentu, nie jest rejestrowana odpowiedź w obserwowanym spektrum świetlnym. Widoczna jest również bardzo silna reakcja sensora na niskie natężenie światła białego (w układzie z filamentem natężenie prądu dla białego LED musi być wyższe, aby umożliwić pomiary). Aby możliwe było względne porównywanie wyników pomiarowych pomiędzy seriami i różnymi materiałami przeprowadzona jest normalizacja wyników pomiarowych względem referencyjnego pomiaru natężenia światła dla fotodiody bez filtra (Rysunek 4.14b) gdzie 1 to pobudzenie danej fotodiody równe pobudzeniu fotodiody bez filtra, 0 to brak pobudzenia, a wartości pomiędzy są proporcjonalne do pobudzenia rejestrowanego do fotodiody bez filtra. Natężenie prądu przepływającego przez dany LED zapewniający oświetlenie jest regulowane tak, aby pobudzenie fotodiody bez filtra było jak najbliżej górnego zakresu pomiarowego, ale nie przekraczało poziomu saturacji. Rysunek 4.14a przedstawia serię z natężeniem prądu równym 0,9 mA gdzie część sensorów jest w stanie saturacji – w pozostałych pomiarach takie zjawisko

jest unikane. W rozdziale 5.8 opisano pomiary przeprowadzone na filamentach przy użyciu opisywanego układu optycznego.



Rysunek 4.14. Serie z podpisem UV – pobudzenie UV LED, serie bez podpisu UV – pobudzenie białym LED, natężenie prądu przedstawia ilość prądu zasilającego LED. a) Zarejestrowane pobudzenie fotodiod sensora optycznego dla określonego poziomu oświetlenia LED. b) Znormalizowane zarejestrowane pobudzenie fotodiod sensora optycznego dla określonego poziomu oświetlenia LED.

#### 4.8. Koncepcja modułu ultradźwiękowego

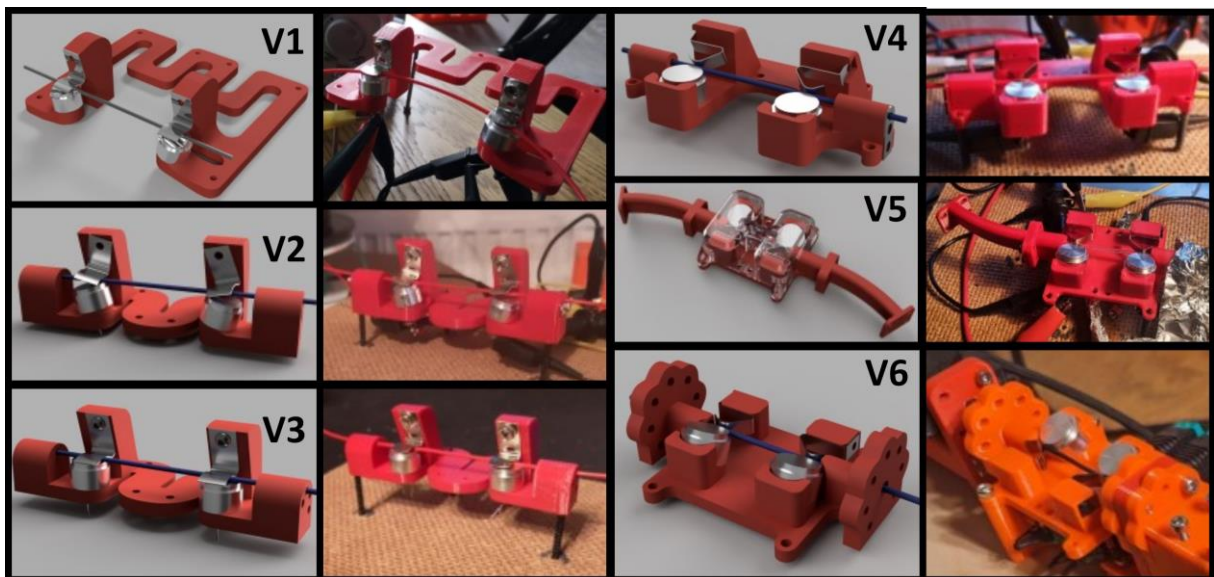
Układ do przeprowadzania rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej filamentów omówiony w rozdziale 3.7 musi dawać jednolite wyniki dla danej próbki pomiędzy seriami i być wrażliwy na różnice w materiałach z których wykonany jest filament [84,85]. Aby spełnić te warunki rozwijany był układ do pomiaru filamentów przy pobudzeniu mającym źródło w piezoelektrycznych elementach poprzez 6 odrębnych wersji topologii (Rysunek 4.15). W poszczególnych wersjach układu do przeprowadzania rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej były kolejno rozwiązywane poszczególne problemy wpływające negatywnie na powtarzalność i selektywność wyników pomiarowych.

W wersji V1 kątowne umiejscowienie elementu piezoelektrycznego i blaszki dociskowej powodowało znaczący wpływ pozycji filamentu na wyniki pomiarów. W wersji V2 dodane zostały prowadnice na wlocie i wylocie filamentu z układu które poprawiły powtarzalność pozycji filamentu i tym samym wyników. W wersji V3 pozycja blaszki dociskowej i elementu piezoelektrycznego została ustawiona w pozycję gdzie elementy te są równoległe względem siebie zapewniając jeszcze wyższą powtarzalność ułożenia materiału względem elementu piezoelektrycznego. W wersji V4 blaszki dociskowe zostały obrócone o 90 stopni stwarzając trójpunktową topologię chwytu filamentu na płaszczyźnie prostopadłej do osi symetrii filamentu (szczegółowo omówione w rozdziale 3.7). W wersji V5 dodane zostały kątowne ścieżki wejścia i wyjścia filamentu z układu sprawiające że pomiędzy seriami kąt krzywizny filamentu względem układu jest stały pomiędzy seriami. W wersji V6 uchwyt mocujący blaszki dociskowej został zoptymalizowany pod względem stabilności pozycji blaszki wobec ruchu



filamentu przez układ, zoptymalizowano również montaż układu w systemie pomiarowym. Dodatkowo poprzez iteracje układów sprawdzana była odpowiedź układu niezawierającego filamentu – czyli stopień w jakim sygnał przesyłany jest przez uchwyt montażowy i powietrze. Test ten był przeprowadzany przy zamontowanym w układzie wybranym filamentem, który przerwany był na środku układu pomiarowego uniemożliwiając transmisję fal ultradźwiękowych w objętości filamentu pomiędzy nadajnikiem i odbiornikiem.

W wyniku tych testów ustalono że wydruki 3D typu FDM dobrze tłumią fale ultradźwiękowe i poprzez iteracje układów systemy dodatkowej redukcji sygnałów przesyłanych przez konstrukcję okazały się zbędne, a transmisja sygnału poprzez obudowę lub powietrze z nadajnika do odbiornika jest pomijalnym zjawiskiem dla mierzonych sygnałów. Również obudowy oddzielające układ od zewnętrznych zakłóceń (widoczne na V5) okazały się zbędne, a wręcz szkodliwe. Układ w obecnym systemie pomiarowym jest niewrażliwy na przeciętne zewnętrzne zakłócenia akustyczne. Taka obudowa była również źródłem pojawiania się dodatkowych modów rezonansowych ponieważ tworzyła swego rodzaju pudło rezonansowe i z tego powodu została usunięta w ostatecznej wersji V6. W rozdziale 5.9 opisane zostały pomiary wykonane układem w wersji V6.



Rysunek 4.15. Kolejne iteracje układu pomiarowego do rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej.

#### 4.9. Względne położenie sensorów

Odległość między czujnikami została zgrubnie zmierzona za pomocą taśmy mierniczej, a następnie dokładnie skalibrowana przy użyciu kilku próbek filamentu o dużych wariacjach średnicy. Proces nakładania na siebie przebiegów wykresów (przykładowa charakterystyka z przebiegami czujników jest pokazana na Rysunek 4.3b) jako dopasowania wpływu unikalnych przebiegów zmiany średnicy między każdym czujnikiem został wykorzystany do przesunięcia tych przebiegów w osi x charakterystyki w taki sposób, aby przebiegi wykrywające te zmiany średnicy ze wszystkich czujników były ze sobą zgodne. Proces ten został powtórzony na kilku próbkach filamentu, aby zapewnić prawidłowe wartości współczynników przesunięcia

kalibracyjnego. W innych przypadkach bazowano na pomiarach enkodera i śledzonym oznaczeniu obecnym na fragmencie filamentu. Tabela 4.1 przedstawia współczynniki przesunięcia kalibracyjnego uzyskane dla każdego modułu (kolumna „Pozycja modułu”). Rysunek 3.1 i Rysunek 3.25 przedstawia moduły pomiarowe przy zachowaniu rzeczywistego umiejscowienia w układzie pomiarowym. Analogicznie kolejność ta została przedstawiona w tabeli gdzie numeracja („Nr”) elementów układu odpowiada ścieżce ruchu filamentu od lewej strony układu widocznego na rysunkach. Rysunek 4.6b przedstawia orientację sensorów względem krzywizny filamentu.

*Tabela 4.1. Pozycje modułów w układzie pomiarowym - w tym czujników i elementów konfiguracji pomiarowej.*

Nr	Moduł	Pozycja modułu [mm]
1	Wlot kątowej rurki – prowadnica filamentu	0
2	Wlot prostej części prowadnicy filamentu	210
3	Mikroskop	270
4	Enkoder 2	410
5	Moduł optyczny	580
6	Rurka pojemnościowa 0°	604,7
7	Rurka pojemnościowa 90°	632,5
8	InFiDEL 0°	693,5
9	InFiDEL 45°	764,4
10	InFiDEL 90°	833
11	Enkoder 1	890
12	Odbiornik ultradźwiękowy	986,5
13	Nadajnik ultradźwiękowy	1016,5
14	LSM 0°	1128,5
15	Wylot prostej części prowadnicy filamentu	1210
16	Wylot kątowej rurki – prowadnica filamentu	1710

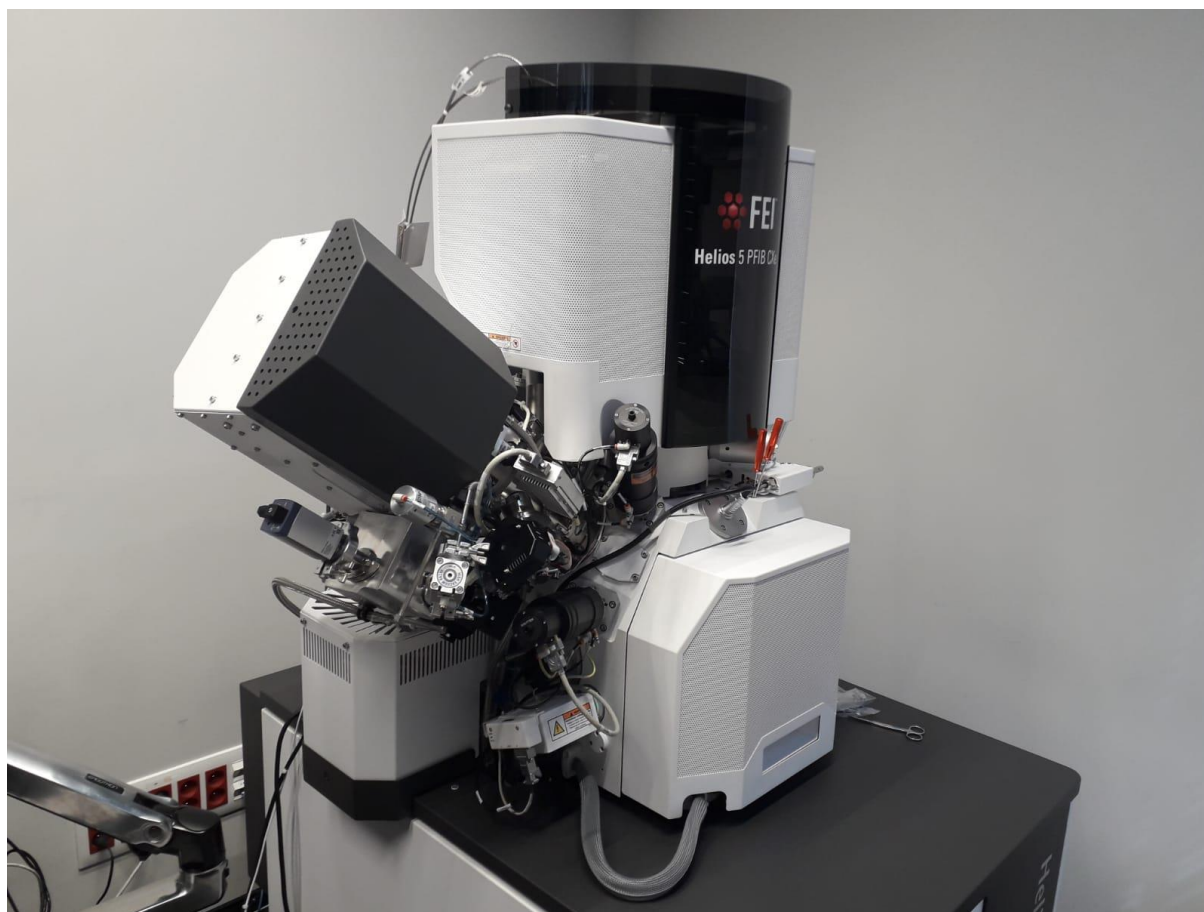
#### **4.10. Referencyjne metody pomiarowe**

Przedstawione w niniejszym podrozdziale opisy, oraz opisy w następujących podrozdziałach rozdziału 4 są częściowo bazowane na badaniach [20] przeprowadzonych w ramach współpracy z Katedrą Inżynierii i Technologii Polimerów w szczególności dr. hab. inż. Konradem Szustakiewiczem i dr. inż. Bartłomiejem Kryszakiem przy użyciu udostępnionej infrastruktury Katedry. Przedstawiona metodologia ma zastosowanie przy pomiarach związanych z wytwarzaniem filamentów przy użyciu instalacji do ich wytwarzania w procesie przedstawionym szczegółowo w rozdziale 6.

#### 4.10.1. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

Obrazowanie SEM zostało wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego SEM/XE-PFIB FEI HELIOS G4 PFIB CXE (Rysunek 4.16). Badano trzy rodzaje próbek: początkowy proszek HAp, przekrój poprzeczny filamentu i jego powierzchnię zewnętrzną. Proszki zostały osadzone na płątku węglowym, a następnie napyłone warstwą węgla o grubości 40 nm. Obrazowanie przeprowadzono przy użyciu detektora TLD przy napięciu przyspieszającym 2 kV i różnych prądach w zakresie od 50 pA do 0,1 nA.

W celu wizualizacji przekroju poprzecznego filamentów, próbki zostały przecięte poprzecznie, a następnie wykonano zgląd metalograficzny przy użyciu żywicy niskotemperaturowej. W celu analizy morfologii powierzchni filamentów, zostały one zamontowane na stoliku mikroskopu elektronowego. Następnie na tak przygotowane powierzchnie napyłono warstwą węgla o grubości 20 nm. Obrazowanie przeprowadzono przy użyciu detektora ETD przy wybranych napięciach przyspieszających w zakresie od 2 do 15 kV i prądach w zakresie od 0,1 do 0,4 nA.



Rysunek 4.16. Skaningowy mikroskop elektronowy SEM/XE-PFIB FEI HELIOS G4 PFIB CXE użyty do obrazowania.

#### 4.10.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma FTIR uzyskano w trybie ATR przy użyciu spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), obejmującego zakres  $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2500\text{-}14280\text{ nm}$ ). Każde widmo zostało złożone z 32 skanów i było rejestrowane z rozdzielczością  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.10.3. Analiza termogravimetryczna (TGA)**

Analizę termogravimetryczną przeprowadzono przy użyciu analizatora TGA/DSC1 Mettler Toledo. Próbkę umieszczono w ceramicznym tyglu, a pomiary przeprowadzono w atmosferze azotu (natężenie przepływu: 60 mL/min) przy szybkości ogrzewania 10 °C/min, w zakresie od 25 °C do 600 °C. Krzywe TGA zostały przeanalizowane przy użyciu oprogramowania OriginPro (wersja 2021).

#### **4.10.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)**

Pomiary DSC przeprowadzono przy użyciu systemu DSC firmy Mettler Toledo, sprzężonego z Huber TC 100 Intracooler. Pomiary przeprowadzono w trzech cyklach. Początkowo próbka była podgrzewana w zakresie temperatur 0-200 °C. Następnie, po 5 minutach kondycjonowania w warunkach izotermicznych, próbka została schłodzona do 0 °C, a następnie ponownie podgrzana do 200 °C. Wszystkie skany ogrzewania i chłodzenia były wykonywane z szybkością 10 °C/min przy przepływie azotu 60 ml/min. Dane eksperymentalne zostały przetworzone przy użyciu ogólnego oprogramowania komputerowego STARe. W celu prezentacji danych, profile DSC zostały wyeksportowane do OriginPro 64 (v. 9.0) jako pliki ASCII i przedstawione w formie wykresów.

#### **4.10.5. Statyczna próba rozciągania filamentu (TS)**

Jednoosiowa statyczna próba rozciągania została przeprowadzona przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 5966. Aby scharakteryzować wytrzymałość materiałów w formie filamentów, zaprojektowano i wyprodukowano aluminiowy uchwyt (patrz Rysunek 6.13e), umożliwiający zerwanie próbek w centralnej części odcinka pomiarowego. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20 °C przy użyciu głowicy pomiarowej 10 kN przy prędkości rozciągania 10 mm/min. Po przeprowadzeniu testów, parametry wytrzymałościowe dla każdego filamentu takie jak moduł Younga ( $E$ ), wytrzymałość na rozciąganie ( $\sigma_M$ ), granica plastyczności przy 0,2% przesunięciu ( $\sigma_Y$ ), odkształcenie przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ) i całkowita energia potrzebna do zniszczenia próbki ( $U_T$ ), zostały określone przy użyciu oprogramowania Bluehill 3 w oparciu o normę ISO 527. Każdy parametr reprezentuje średnią wartość uzyskaną z co najmniej 5 pomiarów.

### **4.11. Proces wytwarzania filamentu**

Jako że potrzeba niskonakładowej produkcji filamentów do druku 3D metodą FDM jest coraz większa, istnieje potrzeba opracowania skutecznych metod nisko nakładowej produkcji filamentów wysokiej jakości dopasowanych do druku 3D metodą FDM. Proces produkcji filamentu rozpoczyna się od wyboru materiału, który będzie stanowił podstawę materiału o pożądanych właściwościach. W przypadku filamentów do wytłaczania materiałów do druku 3D, głównym składnikiem jest najczęściej wybrany polimer [26]. Powszechnie do produkcji używa się polimerów w postaci granulek, których rozmiar należy dobrać w zależności od używanej wytłaczarki filamentu [125]. Ważne jest również, aby zadbać o to aby używane materiały stosowane do wytłaczania były wolne od wilgoci poprzez suszenie materiałów przed procesem [126]. W zależności od przypadku, w celu zapewnienia dobrego wymieszania składników dodatkowe mielenie granulatu lub mieszanie z dodatkowymi składnikami może

być przeprowadzone przed lub w trakcie wytłaczania materiału. Po ekstruzji można też przeprowadzić dodatkowe mielenie i wytłaczanie materiałów w celu uzyskania większej jednorodności materiału wyjściowego [127].

#### **4.12. Redukcja średnicy filamentu przy użyciu zimnej ekstruzji**

Po końcowym procesie gorącej ekstruzji filament może zostać poddany dodatkowemu procesowi redukcji średnicy w formie zimnej ekstruzji SSE. W przypadku polimerów wiąże się to z zastosowaniem autorskiego procesu [20] przeciągania filamentu przez oczko ciągadła drutowego w temperaturze pokojowej [128] w celu zmiany jego geometrii. W celu przygotowania i monitorowania kolejnych etapów obróbki tym procesem można przeprowadzić dodatkowy pomiar charakterystyki R-FQM filamentu pomiędzy etapami przeciągania. Gdy filament do druku 3D metodą FDM jest w swojej ostatecznej formie, jego charakterystyka może dać nam wiedzę na temat jego właściwości, pozwolić określić czy odpowiada one pożądanym i pomóc oszacować parametry cięcia (slicer) do użycia przy procesie druku 3D metodą FDM. Przedstawiony proces został szczegółowo opisany w rozdziale 6.3.2.

#### **4.13. Podsumowanie**

W rozdziale omówione zostały metody interpretacji danych zebranych przez moduły pomiarowe. Kalibracje poszczególnych modułów w zestawieniu z podstawami teoretycznymi i przeprowadzonymi symulacjami zostały przedstawione i przedyskutowane. Poszczególne symulacje zawierające analizę wpływów rozmaitych czynników obecnych w systemie pomiarowym zostały przedstawione wraz ze stosownymi wnioskami. Rozmieszczenie poszczególnych sensorów zostało przedstawione i metodologia kombinowania danych pomiędzy sensorami została omówiona.

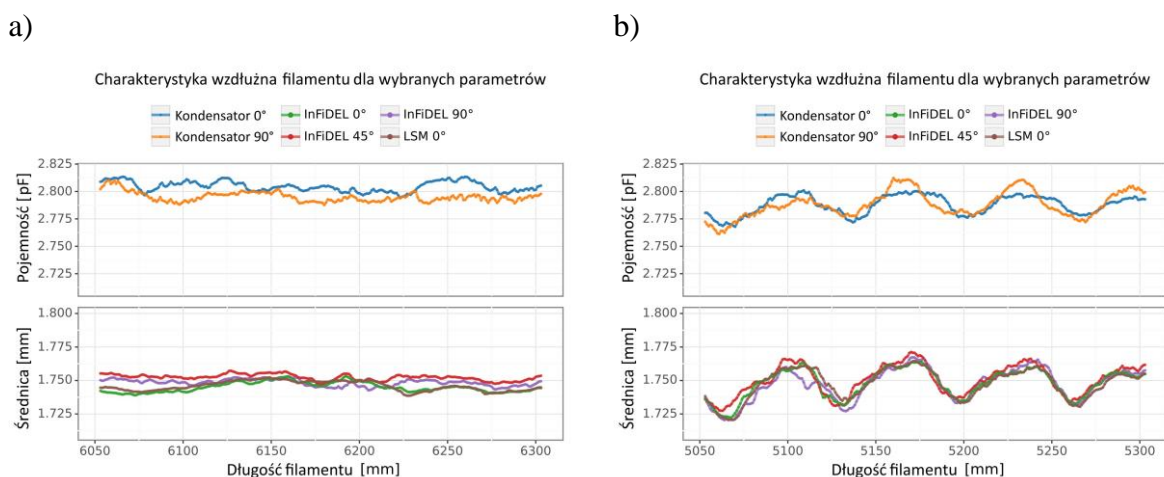
Omówiony został również sposób zbierania i obróbki danych. Przykładowe charakterystyki wygenerowane przy użyciu zaprezentowanej aparatury pomiarowej zostały zmierzone i poddane szczegółowej analizie. Poszczególne etapy obróbki danych zostały przedstawione i porównane względem siebie. Analiza błędów pomiarowych występujących w układzie pomiarowym, wraz ze sposobami ich redukcji na podstawie pomiarów pomocniczych, została przedstawiona i przeanalizowana. Było to bazą dla oszacowania dokładności pomiarowej poszczególnych modułów, oraz dla oszacowania dokładności wyznaczanych własności materiałowych filamentów. W następnym rozdziale przedstawione zostaną stosowne eksperymenty wykorzystujące opisany układ pomiarowy.



## 5. Własności filamentów

### 5.1. Wprowadzenie

W niniejszym rozdziale przedstawiona została metodologia pozwalająca na zautomatyzowane nieniszczące monitorowanie właściwości materiału w formie filamentów do druku 3D metodą FDM (R-FQM) w oparciu o przenikalność elektryczną, enkodowanie wzdluzne i wieloosiowe pomiary srednicy w czasie rzeczywistym. Przedstawiono również pomiary wykonane modułami ultradźwiękowymi i optycznymi, a zebrane wyniki zostały szczegółowo omówione.



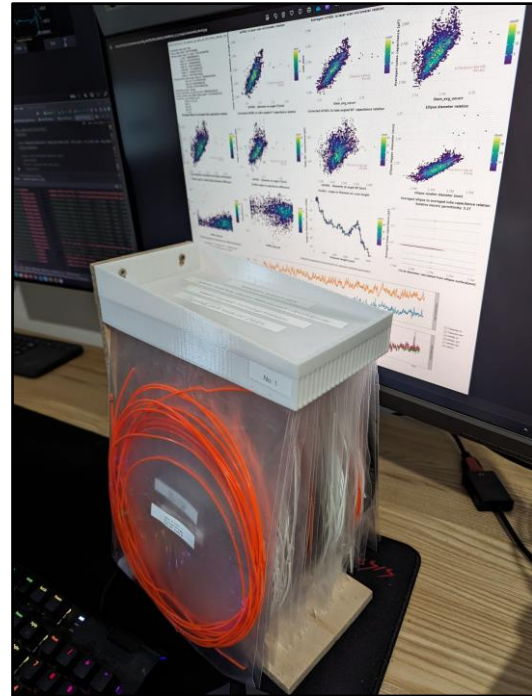
Rysunek 5.1. a) Charakterystyka filamentu PETG wysokiej jakości. b) Okresowo zmieniająca się geometria filamentu PLA blend.

Wykazano, że za pomocą przedstawionego układu można z sukcesem zmierzyć charakterystyki wzdluzne filamentów. Omówiono charakterystyki uzyskane z przygotowanych próbek, wyjaśniając obserwowane zjawiska. Jako przykład pokazano wykrywanie defektów filamentów i absorpcję wilgoci przez filament w czasie. Obecnie nie ma prostej, szeroko dostępnej alternatywnej metody nieniszczącego wykrywania wilgoci w filamencie. Pokazano i omówiono również wykrywanie typu materiału z jakiego wykonane są filamenty w oparciu o zmierzone charakterystyki i przeprowadzone symulacje. Prezentowany rodzaj pomiaru może znacznie poprawić niezawodność, prostotę i jakość wydruków 3D. Proponowane podejście może być stosowane w wielu obszarach technik addytywnych i może pomóc w rozwiązywaniu problemów, z którymi spotykamy się na co dzień w druku 3D. Do porównania typów materiału i ich własności zmierzonych przez poszczególne moduły pomiarowe wykorzystane zostały zbiory próbek filamentów różnych producentów, różnych typów, kolorów i serii produkcyjnych (Rysunek 5.2a,b). Zebrane dane pomiarowe zostały porównane pozwalając na przedstawienie użyteczności poszczególnych modułów pomiarowych. Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki są częściowo bazowane na badaniach będących częścią autorskiej publikacji naukowej [18].

a)



b)

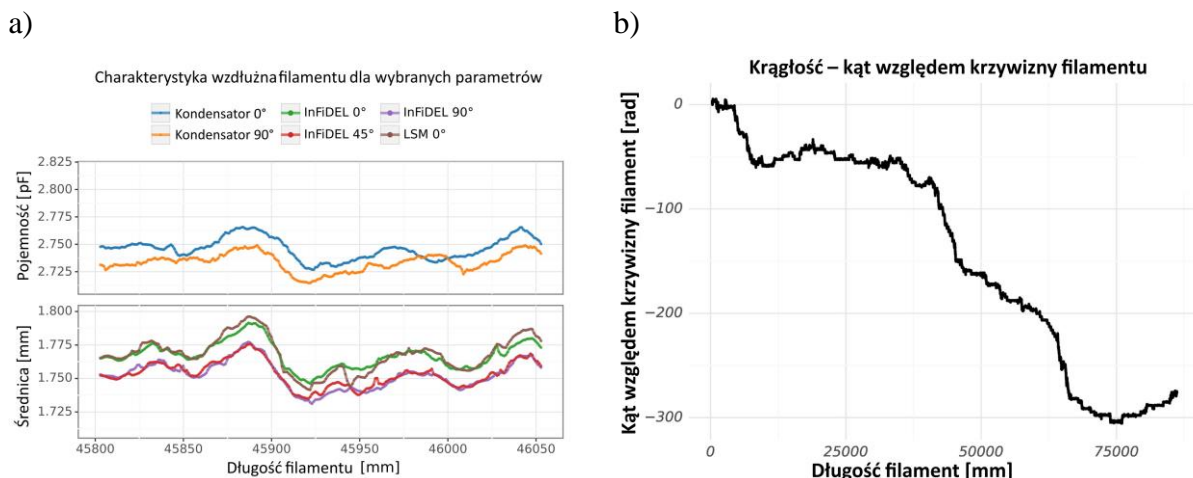


Rysunek 5.2. a) Zbiór ponad setki próbek filamentów od różnych producentów, różnych typów, kolorów i serii o długości nieprzekraczającej 200mm wykorzystanych przy wykonywaniu pomiarów prototypem układu pomiarowego. b) Zbiór 35 próbek filamentów od różnych producentów, różnych typów, kolorów i serii o długości co najmniej 5m wykorzystanych przy wykonywaniu pomiarów finalną wersją układu pomiarowego.

## 5.2. Charakterystyka wzdłużna filamentu

Aby zrozumieć różnice występujące pomiędzy charakterystykami wzdłużnymi filamentów zmierzonymi ostateczną wersją układu pomiarowego, wybrano i szczegółowo opisano trzy przykładowe charakterystyki (analogicznie do rozdziału 3.9.5). Aby podkreślić różnice między tymi przykładami, oś Y każdego wykresu została znormalizowana do wspólnego zakresu. Rysunek 5.1a przedstawia referencyjny filament wysokiej jakości. Różnice między średnicami dla poszczególnych osi filamentu są niewielkie, co skutkuje dobrą ich krągłością. Wszystkie średnice są blisko pożądanej wartości 1,75 mm i wykazują jedynie niewielkie odchylenia. Pojemność rurki pojemnościowej dla każdej osi jest podobna i zsynchronizowana ze zmianami średnic. Wskazuje to na brak defektów wewnętrznych i wysoką stabilność względnej przenikalności elektrycznej materiału. Rysunek 5.1b przedstawia filament którego geometria zmienia się okresowo. Znaczące wahania średnicy korelują ze zmianami pojemności i charakteryzują się okresowością. Obserwowany stabilny okres na całej długości filamentu wynosi średnio 64 mm. Niemniej jednak krągłość filamentu jest wysoka, ponieważ zmiany średnicy między osiami są zsynchronizowane, a względna przenikalność elektryczna materiału jest stabilna, ponieważ zmiany średnicy korelują ze zmianami pojemności. Rysunek 5.3a przedstawia filament o wysoce zmiennej charakterystyce. Średnica filamentu zmienia się znacząco wraz z długością i obserwuje się znaczące odchyłki od idealnej

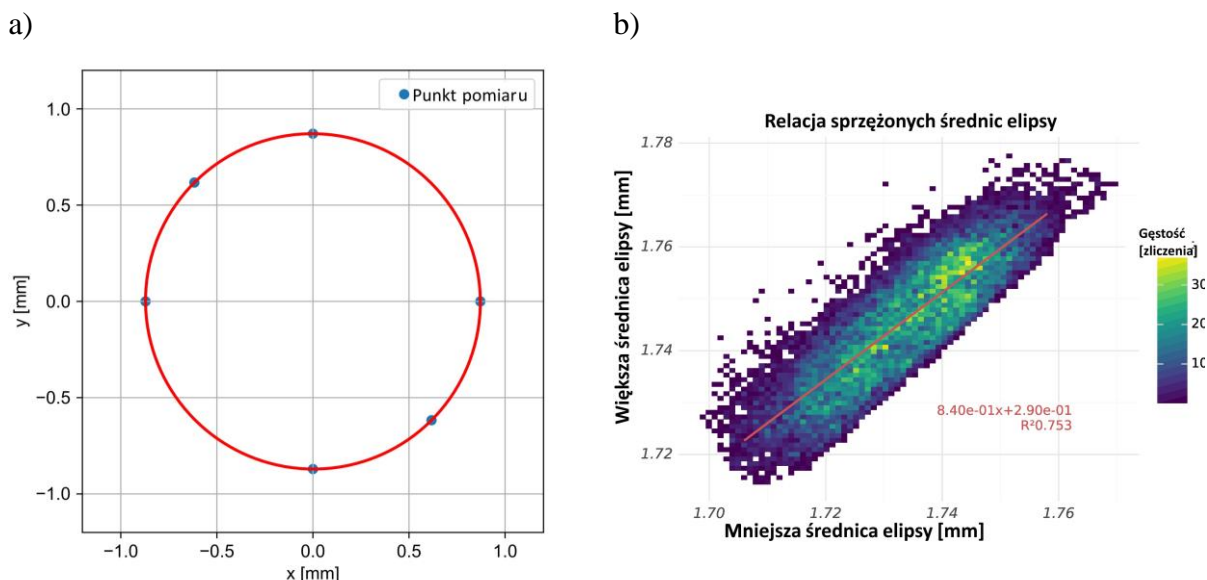
krągłości. Charakterystyka pojemności względem średnicy często zmienia się wzdłuż długości filamentu, co może wskazywać na niejednorodny skład materiału.



Rysunek 5.3. a) Wysoce zmienna charakterystyka filamentu PLA. b) Zmiany kąta elipsy względem łuku filamentu zachodzące dla charakterystyki wzdłużnej filamentu PLA blend.

### 5.3. Pomiar krągłości filamentu

Aby oszacować krągłość filamentu na podstawie trzech czujników InFiDEL, z których każdy jest ustawiony pod innym kątem do krzywizny filamentu (Rysunek 4.6b), krągłość filamentu jest aproksymowana elipsą na podstawie charakterystycznych punktów pomiarowych. Przybliżenie opiera się na dopasowaniu elipsy do 6 punktów wygenerowanych z trzech skorygowanych średnic zmierzonych za pomocą InFiDEL przy założeniu, że punkt środkowy każdej zmierzonej średnicy znajduje się w tym samym miejscu (Rysunek 5.4a).

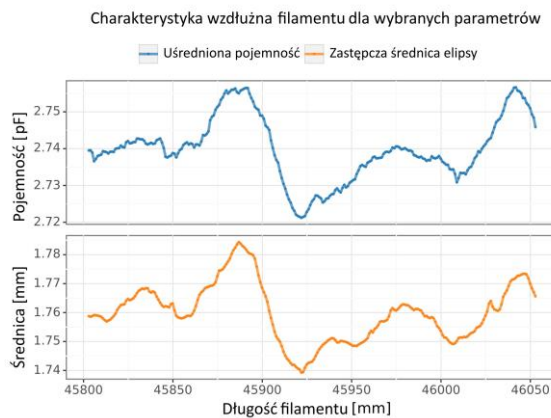


Rysunek 5.4. a) Aproksymacja krągłości filamentu elipsą na podstawie pomiaru InFiDEL uwzględniającego poprawki kalibracyjne dla określonego punktu na charakterystyce filamentu. b) Aproksymowana zależność sprzężonych średnic elipsy dla charakterystyki filamentu PLA blend.

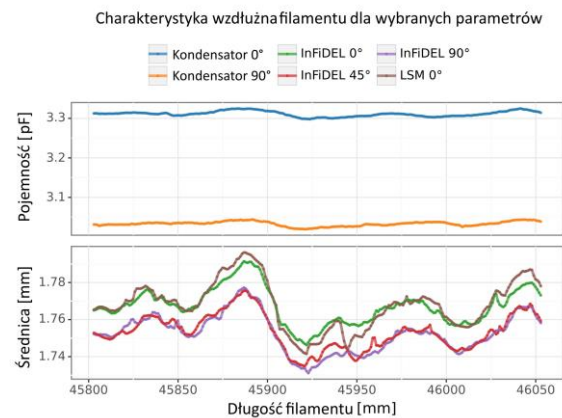
Uzyskana elipsa jest opisana trzema wartościami: mniejszą średnicą i większą średnicą ze sprzężonych średnic elipsy, oraz kątem większej ze średnic względem krzywizny filamentu. Zależność pomiędzy mniejszą i większą średnicą elipsy opisuje krągłość [129] filamentu, przy założeniu, że przekrój poprzeczny filamentu ma kształt elipsy. Przykład takiej zależności pokazano na (Rysunek 5.4b). Kąt elipsy do krzywizny filamentu nie jest stały i może być zmierzony dla wzdłużnej charakterystyki filamentu. Rysunek 5.3b przedstawia przykład takiej zależności.

#### 5.4. Pomiar względnej przenikalności elektrycznej

a)



b)



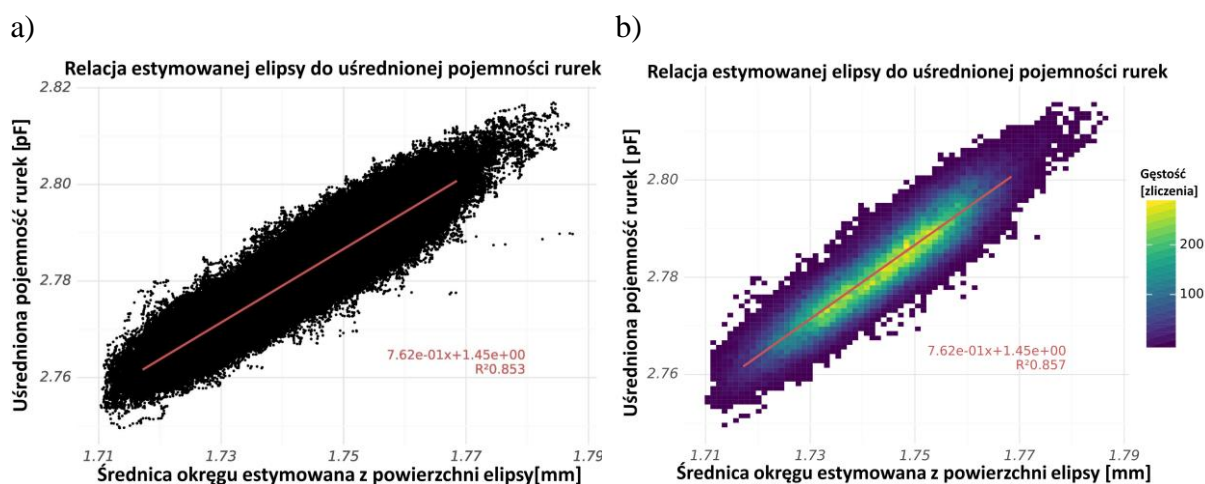
Rysunek 5.5. a) Przykład zastępczej charakterystyki wzdłużnej dla pojemności i średnic, Rysunek 4.3b był źródłem danych. b) Przykład charakterystyki fragmentu filamentu PLA o długości 25 cm bez korekcji i normalizacji rurki pojemnościowej na podstawie próbek referencyjnych i symulacji. Rysunek 4.3b przedstawia tą samą skorygowaną i znormalizowaną charakterystykę.

Wyniki symulacji przedstawione w rozdziale 4.5 wskazują, że dla stałej względnej przenikalności elektrycznej filamentu relacja między pojemnością rurki a średnicą filamentu jest analogiczna do wyników symulacji (Rysunek 4.5a). Symulacja ta bazuje na modelu filamentu o stałej średnicy na całej długości rurki pojemnościowej o idealnej krągłości. Aby uzyskać średnicę i pojemność filamentu będącymi pojedynczymi wartościami, które odpowiadają warunkom opisanym w symulacji i mogą być do symulacji porównane, należy obliczyć zastępczą średnicę i pojemność dla każdego punktu charakterystyki. Ponieważ do porównania z symulacją niezbędny jest filament o idealnej krągłości, obliczana jest powierzchnia elipsy dla każdego punktu charakterystyki (rozdział 5.3) i na tej podstawie otrzymywany jest promień okręgu o tej samej powierzchni. W ten sposób możemy obliczyć promień okręgu zastępczego o idealnej krągłości. Można proces ten porównać do efektu kompresji prawdziwego filamentu o przekroju eliptycznym tak, aby miał on doskonałą krągłość. Zaobserwowano, że jeśli szacowanie elipsy nie zawiera błędów, promień zastępczy jest taki identyczny jak średnia wartość z dwóch prostopadłych średnic zmierzonych przez czujniki. Następnym krokiem jest wykonanie podobnej operacji z pojemnością rurki. Aby tego



dokonać, pojemności obu rurek są uśredniane, co stanowi przybliżenie pojemności filamentu o kształcie okręgu o obliczonym promieniu zastępczym.

W efekcie tych operacji otrzymywana jest charakterystyka filamentu z średnicą zastępczą i pojemnością zastępczą. Rysunek 5.5a przedstawia przykład takiej charakterystyki. Na podstawie uzyskanych charakterystyk można stworzyć wykres, gdzie oś X przedstawia zastępczą średnicę okręgu, a oś Y przedstawia zastępczą pojemność rurki pojemnościowej dla każdego punktu charakterystyki. Rysunek 5.6a przedstawia przykład takiej zależności. Tę samą zależność można przedstawić bardziej klarownie jako wykres gęstości punktów (Rysunek 5.6b). Następnym krokiem jest oszacowanie linii trendu dla powstałego wykresu i obliczenie parametru dopasowania  $R^2$ . Uzyskaną linię trendu można porównać z wynikami symulacji dla rurki pojemnościowej (Rysunek 4.6a). Położenie linii trendu w stosunku do wyników symulacji pozwala nam oszacować względną przenikalność elektryczną dla danego filamentu. Aby uprościć ten proces, można w tym celu wykorzystać wartości średnicy i pojemności z środkowego punktu linii trendu dla danej charakterystyki. Nachylenie linii trendu może zostać wykorzystane do sprawdzenia dopasowania wyników do symulacji i oszacowania, jak dobre jest to dopasowanie. Parametr  $R^2$  informuje jak dokładny szacunek został wykonany dla względnej przenikalności elektrycznej na podstawie relacji średnica-pojemność uzyskanej z charakterystyki filamentu (Rysunek 5.6b).



Rysunek 5.6. Przykład relacji między pojemnością zastępczą rurki a średnicą zastępczą okręgu dla filamentu PLA blend - wykres przedstawiający: a) punkty pomiarowe z linią trendu, b) gęstość punktów pomiarowych z linią trendu

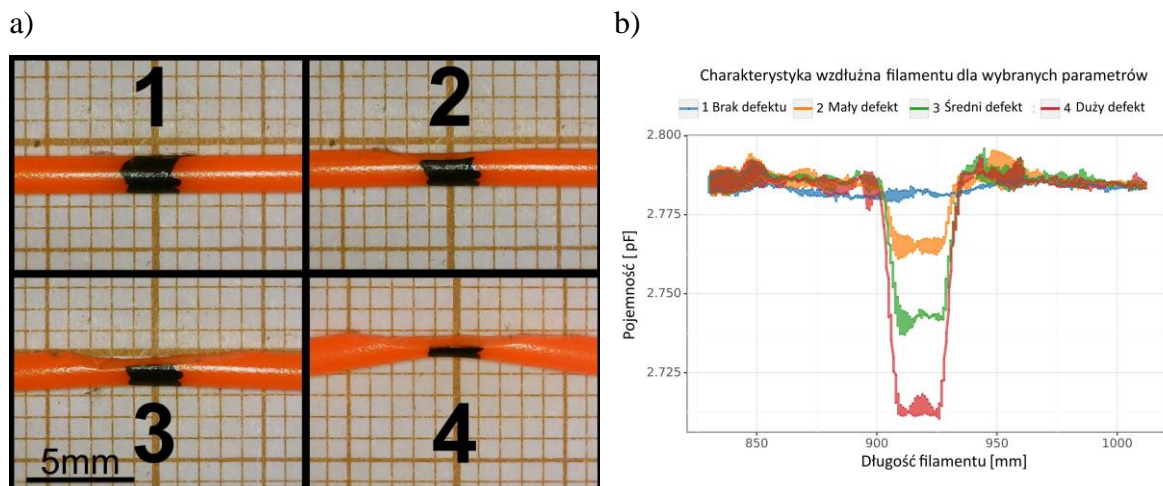
## 5.5. Detekcja defektów

Aby zilustrować wpływ defektów obecnych w filamencie, pojedyncza próbka komercyjnego filamentu PETG została przepuszczona przez układ pomiarowy 4 razy z zaaplikowanymi defektami o różnym stopniu zaawansowania. Badane defekty zostały wytworzone skalpelem dla tego samego pojedynczego fragmentu filamentu. Badany jest wpływ różnej ilości zewnętrznej utraty materiału na charakterystyki wzdłużne filamentu. Wytworzony defekt jest wykrywalny analogicznie do defektu w formie pęcherzyków powietrza wewnątrz filamentu, ponieważ rurki pojemnościowe wrażliwe są wobec utraty objętościowej materiału w całej ich wewnętrznej objętości. Dzięki temu reakcja następuje niezależnie od tego, czy defekt



znajduje się wewnątrz czy na powierzchni filamentu. Ponieważ zewnętrzny typ defektu jest łatwiejszy do zaaplikowania, wybrano ten typ defektu. Utworzone defekty są podobne do tych występujących w filamentach i można je znaleźć w komercyjnie produkowanych seriach. Takie defekty mogą wystąpić przy słabej kontroli jakości podczas procesu produkcyjnego wytwarzania filamentów, lub mogą zostać wprowadzone mechanicznie, lub w inny sposób, podczas transportu i przechowywania materiału. Pierwsze przewinięcie filamentu przez układ pomiarowy miało charakter referencyjny i w filamencie nie było defektów. Z każdym kolejnym pomiarem dla tego samego fragmentu filamentu aplikowany był coraz większy defekt w formie redukcji objętości (patrz Rysunek 5.7a).

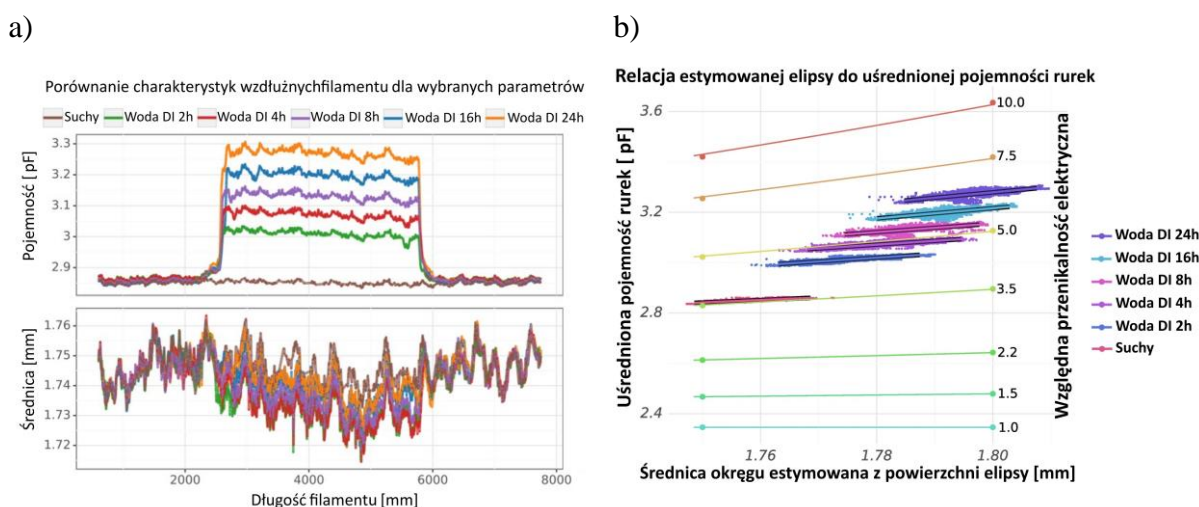
Bazując na porównaniu charakterystyk fragmentu filamentu (Rysunek 5.7b), można łatwo zauważyć, że im większe są ubytki w objętości filamentu, tym mniejsza jest rejestrowana pojemność rurki pojemnościowej. Ponieważ rurka pojemnościowa ma długość 25 mm, występowanie defektów wpływa na szerszy zakres charakterystyki wzdłużnej filamentu w dziedzinie pojemności niż dla charakterystyki średnic, dla której wpływ jest obserwowany tylko na krótkim odcinku. Ponadto, przy tak znacznej utracie objętości tworzącej duże ubytki w materiale czujnik InFiDEL nie będzie dokładny w szacowaniu średnicy, ponieważ trudno będzie określić jego powierzchnię styku wzdłuż defektu. Ponadto zakres pomiarowy InFiDEL kończy się na średnicy 1,5 mm, co uniemożliwia precyzyjny pomiar średnicy tak dużych defektów. Dodatkowo, filament wygina się wewnątrz rurki pojemnościowej z powodu zaaplikowanego defektu, co utrudnia wykrycie krągłości przez rurki pojemnościowe. Aby lepiej przedstawić różnicę między każdym z defektów, zmierzone pojemności rurek zostały znormalizowane (przesunięte o tę samą wartość na osi Y, Równanie 4.3), aby wyniki dopasowane były do uśrednionej charakterystyki filamentu bez defektu.



Rysunek 5.7. a) Próbka filamentu PETG użyta jako przykład wpływu defektu materiału na charakterystykę. 1: Nienaruszony filament, 2: Mała utrata objętości, 3: Średnia utrata objętości, 4: Duża utrata objętości. b) Charakterystyka na bazie pomiarów z rurek pojemnościowych dla filamentu PETG. Każda seria odpowiada defektowi wskazanemu na rysunku a.

## 5.6. Pomiar zawilgocenia materiału

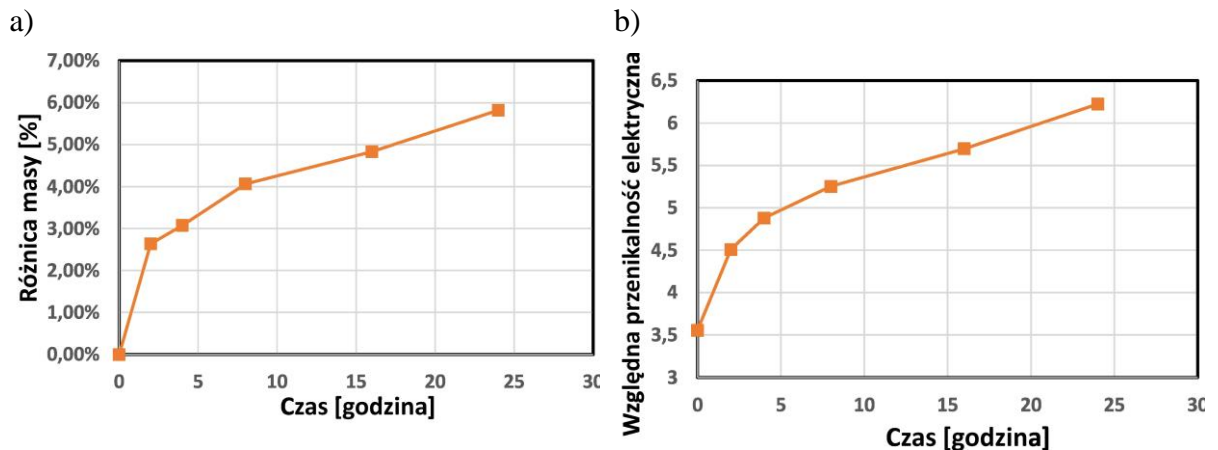
Aby sprawdzić jaki wpływ ma wilgoć na filament, do pomiarów przygotowano próbkę suchego filamentu Nylonu PA6. Próbka została podzielona na trzy sekcje utrzymywane w różnych środowiskach: suchy początek, mokry środek i suchy koniec. Suche sekcje podczas testu są przechowywane w suchym środowisku, a mokra sekcja jest umieszczana w wodzie dejonizowanej na określony czas. Na początku eksperymentu suchy filament został zważony, a następnie zmierzony w układzie pomiarowym. Kolejne przedstawione kroki są powtarzane w wybranych odstępach czasu. Sekcje filamentu są utrzymywane w wybranym środowisku (mokrym lub suchym) przez określony czas. Filament jest następnie powierzchniowo osuszany papierem bezpyłowym, ważony i mierzony przez układ pomiarowy. Po wykonaniu pomiaru sekcje filamentu są ponownie umieszczane w danym środowisku. Kroki te są powtarzane w odstępach czasu do łącznego upływu 24 godzin [35–37,72,73].



Rysunek 5.8. a) Wpływ absorpcji wilgoci w filamencie nylonowym PA6 na jego charakterystykę wzdluzną, średnica InFiDEL przedstawiona jest bez korekcji. b) Próbka filamentu z nylonu PA6, dane wyselekcjonowane dla mokrej sekcji - uśredniona zależność pojemności rurek od średnicy okręgu estymowanej z powierzchni elipsy znormalizowana do wyników symulacji.

Rysunek 5.8a,b przedstawia wyniki eksperymentu. Zaobserwowano, że dla mokrej sekcji filamentu zmierzony został wzrost pojemności rurki w czasie z powodu absorpcji wilgoci z wody DI [130]. Efekt ten wynika z wysokiej względnej przenikalności elektrycznej wody, której wartość jest równa 80 w temperaturze pokojowej, czyli prawie 23 razy więcej niż w przypadku suchego nylonu PA6 z którego wykonana jest próbka. Dla każdej serii masa próbki została zmierzona przy użyciu wagi laboratoryjnej Steinberg SBS-LW-600E z dokładnością do 10 mg. Ponieważ wszystkie sekcje filamentu, w tym sekcje suche, są ważone jednocześnie, należy obliczyć wagę tylko dla mokrej sekcji filamentu. Aby obliczyć masę suchych sekcji filamentu potrzebne są dane takie jak: łączna masa suchej próbki, całkowitej długości próbki i długości sekcji mokrej filamentu. Z proporcji obliczana jest masa suchej sekcji, a następnie jest ona odejmowana od zmierzonej masy próbki, aby uzyskać masę mokrej sekcji filamentu.

Rysunek 5.9a przedstawia zależność procentowej zmiany masy w czasie [131]. Ponieważ strefy przejściowe między środowiskiem suchym i wilgotnym mają niezerową długość i mogą się nieznacznie różnić dla każdej serii gdy filament utrzymywany jest w danym środowisku, prędkość absorpcji wilgoci w strefach przejściowych różni się w zależności od serii. Efekt ten powoduje powstanie błędu przy obliczaniu zmiany masy mokrej sekcji filamentu w czasie w porównaniu z eksperymentem przeprowadzonym tylko w wilgotnym środowisku. Niemniej jednak taka metodologia pomiarowa została użyta aby podkreślić poprawność działania układu pomiarowego i ukazać kontrast między suchym a mokrym filamentem.

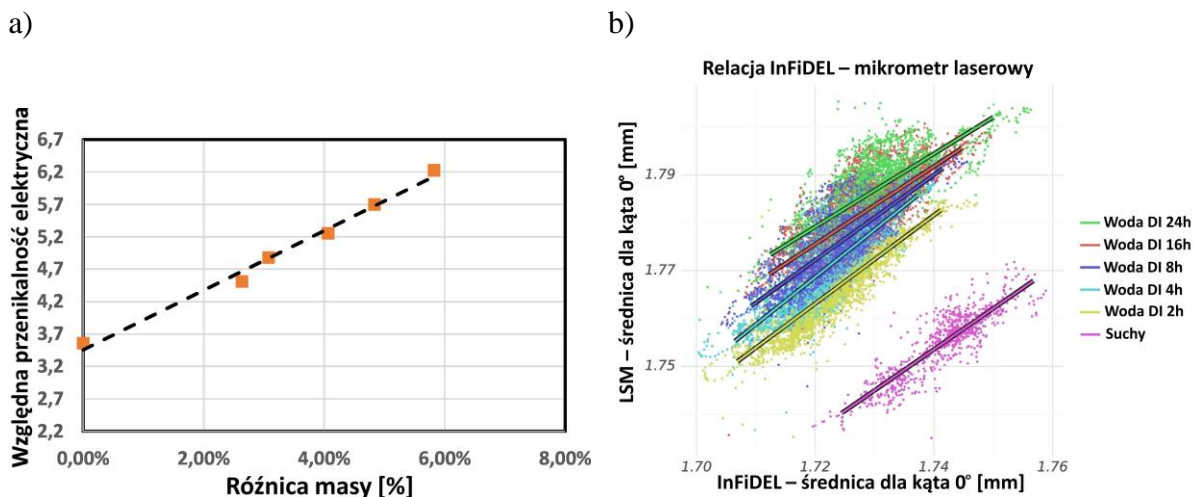


Rysunek 5.9. a) Próbka filamentu z nylonu PA6 - procentowe zależność zmiany masy w stosunku do masy suchego materiału w przedstawiona w czasie dla mokrej sekcji filamentu. b) Próbka filamentu z nylonu PA6 - względna zmiana przenikalności elektrycznej w czasie dla mokrej sekcji filamentu.

Na podstawie uzyskanych charakterystyk (Rysunek 5.8b) obliczono względną przenikalność elektryczną dla mokrej sekcji filamentu (niezbędne kroki opisano w rozdziale 5.4). Rysunek 5.9b przedstawia relację względnej przenikalności elektrycznej od czasu. Można zauważyć, że zależność ta zmienia się w sposób bardziej płynny w dziedzinie czasu w porównaniu do procentowej relacji mas w dziedzinie czasu. Jest to spowodowane tym, że pomiar względnej przenikalności elektrycznej ma sumarycznie lepszą dokładność (pomiar masy jest podatny na błąd spowodowany strefami przejściowymi pomiędzy suchą i moką sekcją filamentu). Rysunek 5.10a przedstawia relacje pomiędzy procentową różnicą mas a względną przenikalnością elektryczną. Linia trendu dla tej zależności wyraża liniową relację między wzrostem masy wody w filamencie a zmianą względnej przenikalności elektrycznej. Inne efekty absorpcji wody przez próbkę Nylonu PA6 to zmiany koloru, przezroczystości, średnicy i krągłości.

Rysunek 5.8a pokazuje, że zmiana średnicy zarejestrowanej przez czujnik InFiDEL bez korekcji nie jest liniowa wraz ze wzrostem wilgotności. Jednakże średnica zmierzona przez referencyjny pomiar LSM wzrasta wraz z absorpcją wilgoci. Ponieważ kolor i przezroczystość próbki nylonu PA6 zmienia się wraz z absorpcją wilgoci, aby zapewnić wiarygodność odczytów LSM, na koniec eksperymentu filament został pokryty czarną warstwą barwnika, a wyniki pomiarów LSM porównano dla próbki przezroczystej i czarnej (absorbującej). Nie zaobserwowano znaczącej różnicy w wynikach pomiarów (średnica była odrobinę większa ze

względu na dodatkową warstwę barwnika), potwierdzając dokładność LSM dla próbek o zmiennej przezroczystości i kolorze. Rysunek 5.10b przedstawia zależność średnic obserwowanych przez LSM i InFiDEL dla różnych stopni absorpcji wilgoci (metodę analizy opisano w rozdziale 4.4). Można zauważyć, że zależność ta zmienia się w czasie [132] z pewnymi prawidłowościami, ale ze względu na brak precyzyjnego referencyjnego sprzętu do pomiaru współczynnika Poissona mokrego filamentu, nie podjęto dalszych analiz tego efektu. Efekt ten można również skorygować w pomiarach InFiDEL, wykonując czynności opisane w rozdziale 4.4.



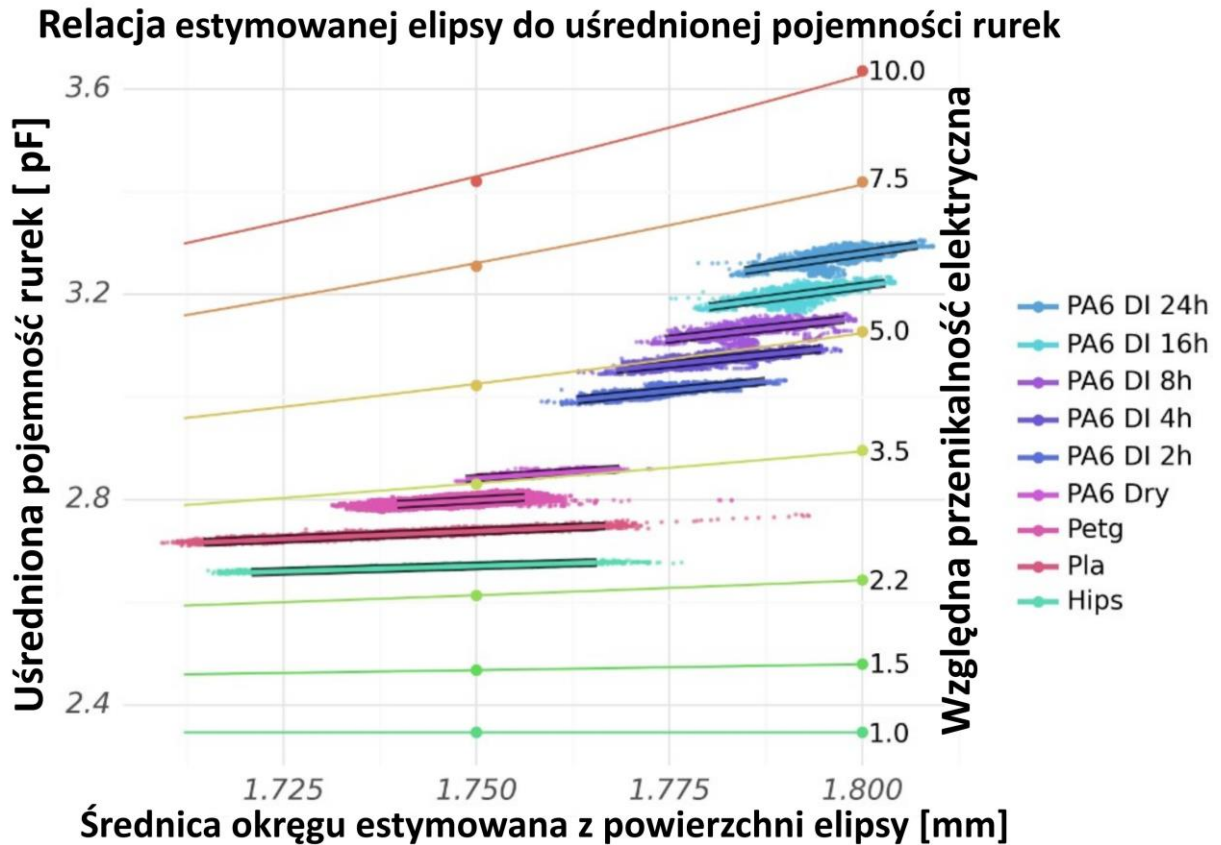
Rysunek 5.10. a) Próbka filamentu z nylonu PA6 - relacja względnej przenikalności elektrycznej od procentowych zmian masy dla mokrej sekcji filamentu. b) Próbka filamentu z nylonu PA6 - relacja średnicy LSM od InFiDEL 0° dla mokrej sekcji filamentu.

## 5.7. Pomiar typu materiału

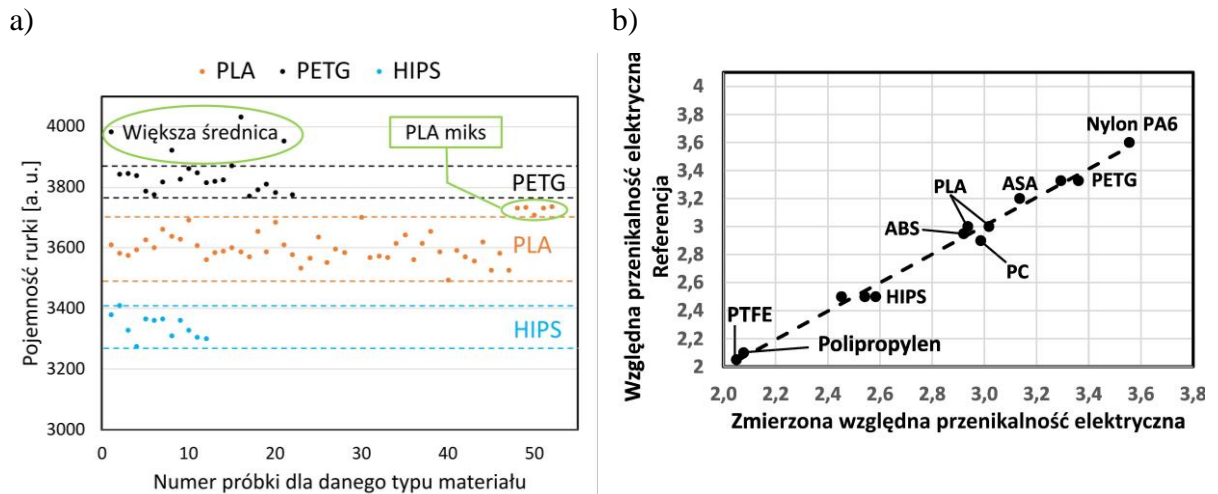
Każdy typ materiału z którego wykonany jest filament ma określoną względną przenikalność elektryczną. Aby zidentyfikować rodzaj materiału z jakiego wykonany jest filament z dużą pewnością, linia trendu relacji średnicy okręgu estymowanej z powierzchni elipsy do uśrednionej pojemności rurek jest zestawiana z wynikami symulacji. Rysunek 5.11 przedstawia otrzymane wyniki. Zmierzona pozycja środkowego punktu linii trendu jest wykorzystywana do określenia względnej przenikalności elektrycznej filamentu, a nachylenie linii trendu względem symulacji pozwala na ocenę poprawności pomiarów. Tabela 5.1 przedstawia szacunkowe względne przenikalności elektryczne dla zmierzonych filamentów.

Wykonano pomiary wielu komercyjnie dostępnych filamentów, aby sprawdzić, czy ten sam typ deklarowanego materiału od różnych producentów ma taką samą względną przenikalność elektryczną. Rysunek 5.12a przedstawia tę zależność. Można zauważyć, że zmierzone filamety grupują się według rodzaju materiału, a dzięki pomiarowi względnej przenikalności elektrycznej możemy łatwo sprawdzić typ materiału z jakiego wykonany jest komercyjnie dostępny filament. Wykres przedstawia trzy grupy materiałów w formie filamentów: PETG, PLA i HIPS.





Rysunek 5.11. Identyfikacja materiału z którego wykonany jest filament na podstawie porównania linii trendu uzyskanej z charakterystyki z wynikami symulacji (Rys. 6(a)).



Rysunek 5.12. a) Relacja względnej przenikalności elektrycznej wybranych typów deklarowanych materiałów komercyjnie dostępnych filamentów od różnych producentów i z różnych serii produkcyjnych. Pomiaru wykonano przy pomocy wcześniejszej wersji prototypu MK2 z mniejszą dokładnością i bez korekty średnicy filamentu. b) Względna przenikalność elektryczna zmierzona przy pomocy układu pomiarowego w porównaniu do źródeł referencyjnych [66–70]. Część załączonych wyników jest bazowana na pomiarach wykonanych przy użyciu poprzedniego prototypu MK2 o niższej dokładności i bez korekty średnicy (Tabela 5.1 nie zawiera opisów tych materiałów).



## 5. Własności filamentów

Tabela 5.1. Własności materiałów oszacowane na podstawie charakterystyki różnych typów filamentów lub różnych stopni ich zawilgocenia.

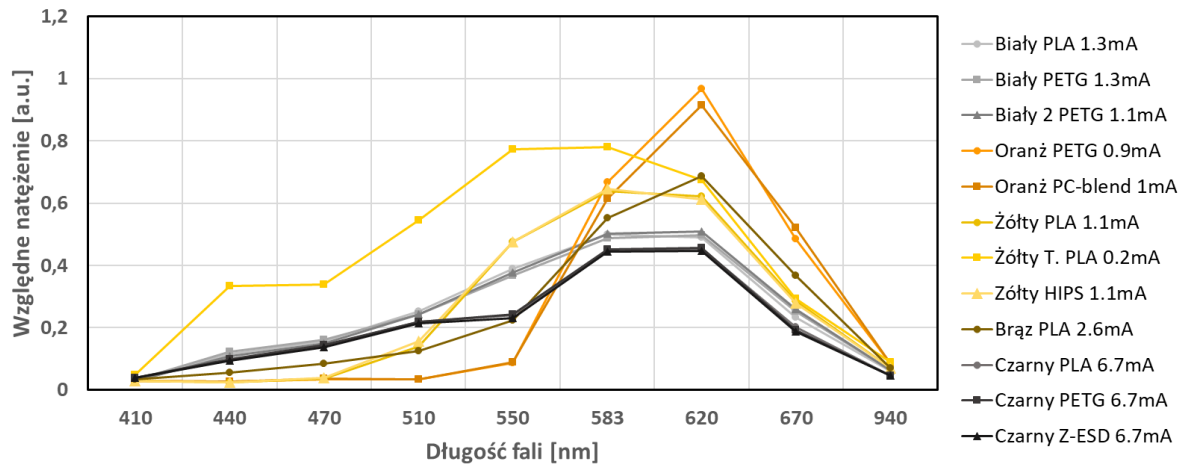
Material	Średnica okręgu estymowana z powierzchni elipsy dla środkowego punktu linii trendu [mm]	Uśredniona pojemność rurek dla środkowego punktu linii trendu [pF]	Względna przenikalność elektryczna	Pojemność do średnicy, nachylenie linii trendu	Współczynnik determinacji $R^2$
Nylon PA6, woda DI 24h	1,795	3,269	6,22	2,19	0,46
Nylon PA6, woda DI 16h	1,791	3,198	5,7	2,02	0,47
Nylon PA6, woda DI 8h	1,785	3,130	5,25	1,69	0,42
Nylon PA6, woda DI 4h	1,780	3,072	4,88	1,51	0,59
Nylon PA6, woda DI 2h	1,774	3,010	4,51	1,5	0,64
PA6 suchy	1,758	2,850	3,56	0,99	0,61
Petg	1,749	2,799	3,29	0,82	0,38
Pla	1,740	2,732	2,94	0,61	0,86
Hips	1,743	2,668	2,54	0,43	0,85

## 5.8. Optyczny pomiar spektroskopowy

### 5.8.1. Pobudzenie światłem widzialnym

Do przeprowadzenia niskorozdzielczej spektroskopii transmisyjnej w module optycznym wykorzystany został biały LED, szczegóły układu pomiarowego opisano w rozdziale 4.7. Ze względu na różny poziom transparentności materiałów z których wykonane zostały filamenty wpływający na poziom absorpcji wybranych długości fali światła wyniki znormalizowano względem referencyjnej fotodiody bez filtra (rozdział 4.7). Ze względu na biznesowe decyzje związane z projektem, przy aktualnym stadium rozwoju modułu optycznego nie został on jeszcze poddany docelowej kalibracji uwzględniającej referencyjne metody pomiarowe. W związku z tym przeprowadzone pomiary pozwalają tylko na względne porównywanie otrzymanych wyników. Na osi x przedstawione są długości fali odpowiadające odpowiednim fotodiodom detekcyjnym z sensora optycznego. Rysunek 5.13 przedstawia wyniki pomiarów różnych komercyjnie dostępnych filamentów dla spektroskopii transmisyjnej. Można zauważyć że materiały grupują się ze względu na kolor (przy tym samym poziomie transparentności) do podobnych przebiegów widocznych na spektrum optycznym.

Ciemniejsze filamenty (np. czarne) wymagają większych prądów pobudzenia białym LED niż jasne (np. białe) ze względu na znacznie większy poziom absorpcji. Wyniki są powtarzalne dla różnych fragmentów filamentu dla pojedynczej szpuli i pomiędzy różnymi seriami co potwierdza powtarzalność pomiarową przedstawionego modułu optycznego. Na podstawie wyników możliwa jest częściowa identyfikacja danego typu filamentu np. w ramach serii szpul filamentów danego typu dostępnych na rynku.



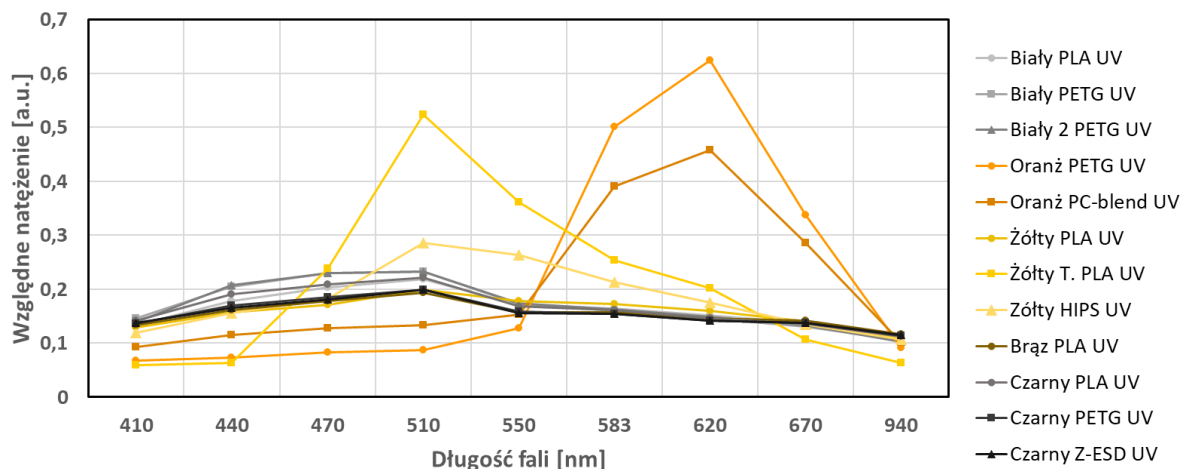
Rysunek 5.13. Niskorozdzielcza spektroskopia transmisyjna - Względne spektrum optyczne dla wybranych filamentów zmierzone przy pomocy modułu optycznego, pobudzenie białym LED.

### 5.8.2. Pobudzenie światłem UV

Do przeprowadzenia niskorozdzielczej spektroskopii emisyjnej w module optycznym wykorzystany został UV LED, szczegóły układu pomiarowego opisano w rozdziale 4.7. Ze względu na różny poziom transparentności materiałów z których wykonane zostały filamenty (wpływający na poziom absorpcji światła) wyniki znormalizowano względem referencyjnej fotodiody bez filtra (rozdział 4.7). Podobnie jak opisano to w rozdziale 5.8.1 możliwe jest tylko względne porównywanie znormalizowanych wyników pomiarów. Rysunek 5.14 przedstawia wyniki pomiarów różnych komercyjnie dostępnych filamentów dla spektroskopii emisyjnej. Można zauważyć że tylko część filamentów posiada odpowiedź emisyjną w zakresie światła widzialnego mierzonego przez sensor optyczny dla pobudzenia światłem UV z zakresu 265-285 nm (Rysunek 4.12b), spowodowane jest to tym, że odpowiedź emisyjna w obserwowanym zakresie optycznym na pobudzenie ma źródło w dodatkach do polimeru z którego wykonany jest filament, sam polimer natomiast może posiadać niewykrywane przez moduł optyczny emisyjne spektrum w zakresie IR [77,119,121–124,133,134]. Odpowiedź ta została zaobserwowana dla dwóch kolorów filamentów – czyli prawdopodobnie dwóch konkretnych pigmentów (producenci nie publikują pełnego składu materiału): oranżu i żółtego. Kształt uzyskanej krzywej emisyjnej w obu wypadkach jest podobny, lecz przeskalowany w osi Y (natężenia światła). Spowodowane jest to różnym typem materiału i dodatków w filamencie wpływających na jego transparentność. Wszystkie widoczne krzywe są wynikiem pobudzenia UV LED przy prądzie 61 mA z wyjątkiem serii: Żółty T. PLA UV – 33,6 mA i Oranż PETG – 44,5 mA. Te filamenty ze względu na wyższą transparentność

## 5. Własności filamentów

cechowały się mocniejszą odpowiedzią emisyjną. Na podstawie uzyskanych wyników możliwa jest częściowa identyfikacja dodatków nie będących polimerem w filamentach.

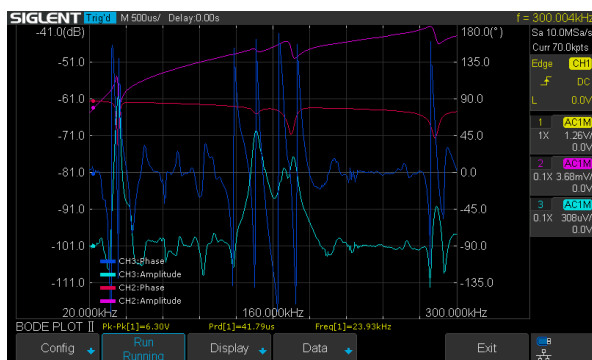


Rysunek 5.14. Niskorozdzielcza spektroskopia emisyjna - Względne spektrum optyczne dla wybranych filamentów zmierzone przy pomocy modułu optycznego, pobudzenie UV LED.

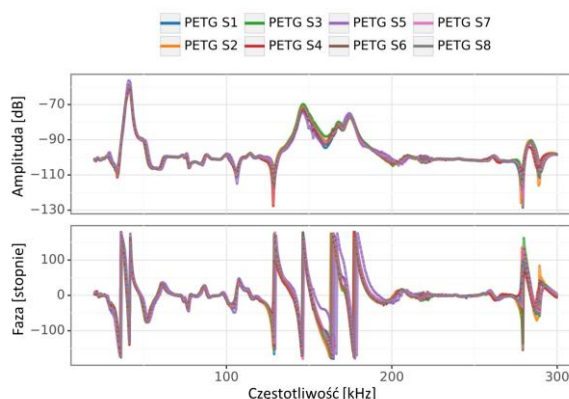
### 5.9. Pomiar rezonansową spektroskopią ultradźwiękową

Aby przeprowadzić rezonansową spektroskopię ultradźwiękową opisaną szczegółowo w rozdziale 4.8 użyto oscyloskopu Siglent SDS 1104X-E oraz generatora Siglent SDG 2042X. Układ został podłączony w systemie gdzie oscyloskop tworzy charakterystyki Bodego w zakresie częstotliwości od 20 kHz do 340 kHz przy liniowym rozkładzie 500 punktów pomiarowych w tym zakresie i międzyszczytowej amplitudzie pobudzenia równej 6 V. Taki zakres częstotliwości został wybrany ze względu na to że widoczne są na nim najbardziej interesujące zjawiska wrażliwe na własności materiału, oraz pasmo to nie jest słyszalne.

a)



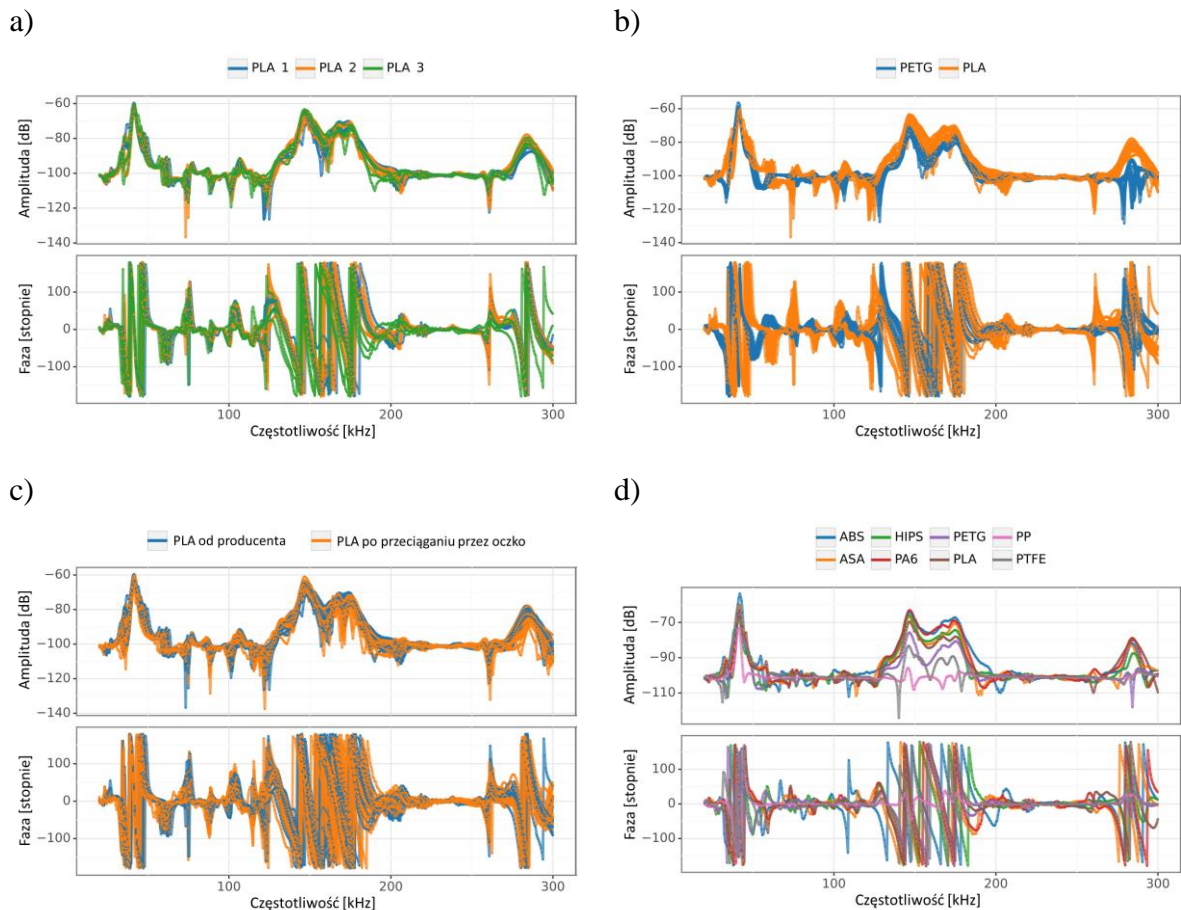
b)



Rysunek 5.15. a) Oscylogram rezonansowej spektroskpii ultradźwiękowej dla filamentu PETG. b) Zestawienie 8 serii pomiarowych rezonansowej spektroskpii ultradźwiękowej różnych fragmentów jednego filamentu PLA.

Na przedstawionym przykładowym oscylogramie (Rysunek 5.15a) widoczne są 4 przebiegi, dwa amplitudowe (Amplitude) i dwa fazowe (Phase). Kanał 2 (CH2) przedstawia

proporcjonalnie (a. u.) prąd pobudzenia piezoelektryka będącego nadajnikiem sygnału ultradźwiękowego. Ze względu na to że dla filamentów z dowolnego materiału przebiegi zarówno fazowe jak i amplitudowe charakterystyki tego kanału są niezmiennie nie będzie on analizowany – jest to charakterystyka poboru prądu nadajnika w funkcji częstotliwości. Kanał 3 (CH3) przedstawia amplitudę napięcia na elemencie piezoelektrycznym będącym odbiornikiem sygnału ultradźwiękowego. Zarówno amplituda jak i faza sygnału jest wrażliwa na własności materiału. W okolicy 40 kHz widoczny jest pik rezonansowy elementu piezoelektrycznego, aczkolwiek cały monitorowany zakres częstotliwości wykazuje wrażliwość na własności materiału. Przeprowadzono pomiary wielu filamentów od różnych producentów i mających za bazę różne typy polimerów. Rysunek 5.15b przedstawia 8 serii pomiarowych przeprowadzonych dla jednego filamentu PETG na różnych odcinkach filamentu. Jest to filament o jednolitej geometrii widocznej na jego charakterystyce wzdłużnej, aczkolwiek wszelkie odstępstwa od tej geometrii widoczne będą jako rozbieżności w spektrum ultradźwiękowym [135]. Im lepsza wzdłużna jednolitość geometrii filamentu tym lepsza jest powtarzalność w nakładaniu się charakterystyk dla różnych fragmentów filamentu.



Rysunek 5.16. a) Zestawienie rezonansowego spektrum ultradźwiękowego 3 filamentów PLA po 5 serii pomiarowych każdy. b) Zestawienie rezonansowego spektrum ultradźwiękowego 3 filamentów PLA i 3 filamentów PETG po 5 serii pomiarowych każdy. c) Zestawienie rezonansowego spektrum ultradźwiękowego 3 filamentów PLA przed i po procesie przeciągania przez oczko po 5 serii każdy. d) Zestawienie rezonansowego spektrum ultradźwiękowego 8 różnych typów filamentów wysokiej jakości.

Rysunek 5.16a przedstawia rezonansową spektroskopię ultradźwiękową przeprowadzoną dla 5 różnych filamentów PLA po 5 serii pomiarowych każdy. Można zauważyć że pomimo różnych dodatków do polimeru bazowego PLA (filamenty o różnych kolorach od różnych producentów) i drobnych różnic w geometrii filamentów, występuje wysoka zbieżność charakterystyk między sobą – pozwala to wnioskować że możliwe jest rozróżnienie typu materiału na podstawie charakterystyk ultradźwiękowych. Rysunek 5.16b przedstawia porównanie widm 3 różnych filamentów PETG i PLA różnych producentów po 5 serii każdy. Widać tutaj silne grupowanie się widm ultradźwiękowych dla tych typów materiałów. Obecne jest wiele fragmentów widma pozwalających na rozróżnienie typu materiału ze względu na różnicę ich przebiegów. Rysunek 5.16c przedstawia 3 filamenty PLA po 10 serii pomiarowych każdy, gdzie połowa serii jest przeprowadzona na filamencie w stanie od producenta, a druga połowa po przeciągnięciu przez oczko o średnicy 1.75mm (proces opisany w rozdziale 6.3.2). Widać tutaj jaki wpływ ma wybiórcza modyfikacja geometrii lub własności filamentu na powtarzalność charakterystyk [136] (tylko część filamentu miała średnicę większą niż 1,75 mm i tylko ta część ma geometrię zmodyfikowaną przez przeciągnięcie przez oczko). Pokazuje to że tylko przy dobrej jednorodności filamentu na całej długości można uzyskać powtarzalne wyniki spektrum dla danego materiału (warunek stałość geometrii). Rysunek 5.16d przedstawia zestawienie spektrów uzyskanych dla rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej dla filamentów wysokiej jakości z różnych materiałów bazowych. Ze względu na wysoką powtarzalność charakterystyk filamentu dla danego materiału bazowego bez względu na dodatki (jak np. pigment nadający kolor) wnioskowane jest, że na podstawie przedstawionych charakterystyk możliwe jest rozróżnienie typu materiału filamentu (Rysunek 5.16b).

Ze względu na komercyjny charakter tworzonego układu, zdecydowano że na obecnym etapie należy się skupić na innych elementach układu pomiarowego do charakteryzacji filamentów i nie zostały przeprowadzone analizy charakterystyk pod względem estymowania wszystkich składowych tensora modułu sprężystości. Planowane są dalsze badania wraz z charakteryzacją składowych tensora modułu sprężystości metodami referencyjnymi w celu zdefiniowania pików rezonansowych obecnych na charakterystyce na podstawie których możliwe jest wnioskowanie składowych tensora modułu sprężystości.

### 5.10. Podsumowanie

Przy użyciu dedykowanego systemu do pomiaru filamentów w formie cylindrycznych materiałów o średnicy bliskiej 1,75 mm na bazie polimerów, przeprowadzone zostały pomiary setek różnych próbek materiałów. Mierzone typy filamentów są powszechnie używane w technologii addytywnej osadzania topionego materiału znanej pod akronimem FDM. Na podstawie wykonanych pomiarów materiały zostały pogrupowane ze względu na bazę w formie poszczególnych typowych polimerów i ich parametry materiałowe zostały poddane szczegółowej analizie. Udało się również zaobserwować występowanie wspólnych dodatków występujących w próbce (5.8.2). Każda próbka została kilkakrotnie zmierzona dla różnych odcinków materiału.

Ponieważ jest to pierwsza demonstracja nowatorskiego systemu pomiarowego takiego jak przedstawiony i nadal trwa proces rozwoju jego funkcjonalności i bazy danych zmierzonych



próbek, wyniki pokazane w rozdziale 5.7 częściowo pochodzą z poprzedniej wersji prototypu MK2, gdzie nie aplikowana była korekcja średnicy i kalibracja rurki pojemnościowej była mniej dokładna. W rezultacie przy niektórych wykresach (Rysunek 5.12a) istnieją znaczne różnice w pojemności między próbkami filamentu ze względu na brak korekty średnicy, a skala osi Y jest wyrażona w jednostkach pomocniczych [a. u.]. Niemniej jednak uzyskane wyniki (Rysunek 5.12a,b) dobrze pokazują relację między filamentami różnych producentów i dla różnych typów materiałów. Rysunek 5.12b przedstawia zależność między zmierzoną względną przenikalnością elektryczną a referencyjną wartością. Źródła referencyjne [66–70] są używane do przybliżenia względnej przenikalności elektrycznej materiału filamentu. Ponieważ filament używany w produkcji dla druku 3D zawiera dodatkowe składniki poprawiające topliwość, wygląd zewnętrzny i właściwości mechaniczne, jest to tylko przybliżenie. Niemniej jednak zależność między zmierzoną za pomocą układu, a przybliżoną z referencji względną przenikalnością elektryczną jest prawie liniowa i może być wykorzystana do oszacowania rodzaju materiału z jakiego wykonany jest filament. Nie przeanalizowano wpływu strat dielektrycznych [76] w omawianym układzie pomiarowym, ponieważ możliwy wpływ tego czynnika na wybraną częstotliwość pomiarową jest minimalny dla nieprzewodzących polimerów, a rząd mierzonych wartości pojemności (aF) znacząco utrudnia pomiary tego typu.

Wady inne niż przedstawione, takie jak wada wewnętrzna, np. pęcherzyk powietrza, mogą nie zostać wykryte przez czujniki średnicy, ale czujnik pojemnościowy będzie wykrywał ich wpływ. Wada niejednorodnego składu materiału lub ogólna zmiana składu materiału zostanie wykryta przez czujnik pojemnościowy podobnie jak dla przykładu z rozdziału 5.5. Analizując próbki z dokładnie tego samego materiału sprawdzono zdolność metod pomiarowych do oceny jakości wykonania filamentu. Niedoskonałości próbek filamentu zostały zaobserwowane jako wahania własności filamentów na ich charakterystyce wzdłużnej.

Zjawisko opisane w rozdziale 5.6, które powoduje różnicę między wynikami pomiarów LSM i InFiDEL, wynika z kompresji filamentu przez ściskanie łożyskami w czujniku InFiDEL - jest to czynnik, który może korelować z parametrami takimi jak moduł Younga i współczynnik Poissona, a różnica orientacji krzywizny mierzonego filamentu względem układu pomiarowego może powodować dodatkowe niedokładności. Konieczne są dalsze prace, aby móc wprowadzić dokładniejszą korektę dla omówionych zjawisk.

## **6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie**

### **6.1. Wprowadzenie**

W przypadku potrzeby uzyskania pożądanego materiału w postaci filamentu niedostępnego komercyjnie, częstym wyborem zostaje niskoseryjna produkcja filamentu [137,138]. Jednym z wyzwań w niskonakładowej produkcji filamentu jest utrzymanie wysokiej jakości filamentu na całej jego długości, co ma duży wpływ na jakość drukowanego obiektu wyjściowego [22]. Aby spełnić te wymagania, konieczne jest kontrolowanie i korygowanie kluczowych właściwości filamentu, w tym zmian średnicy i objętości, owalności, wad

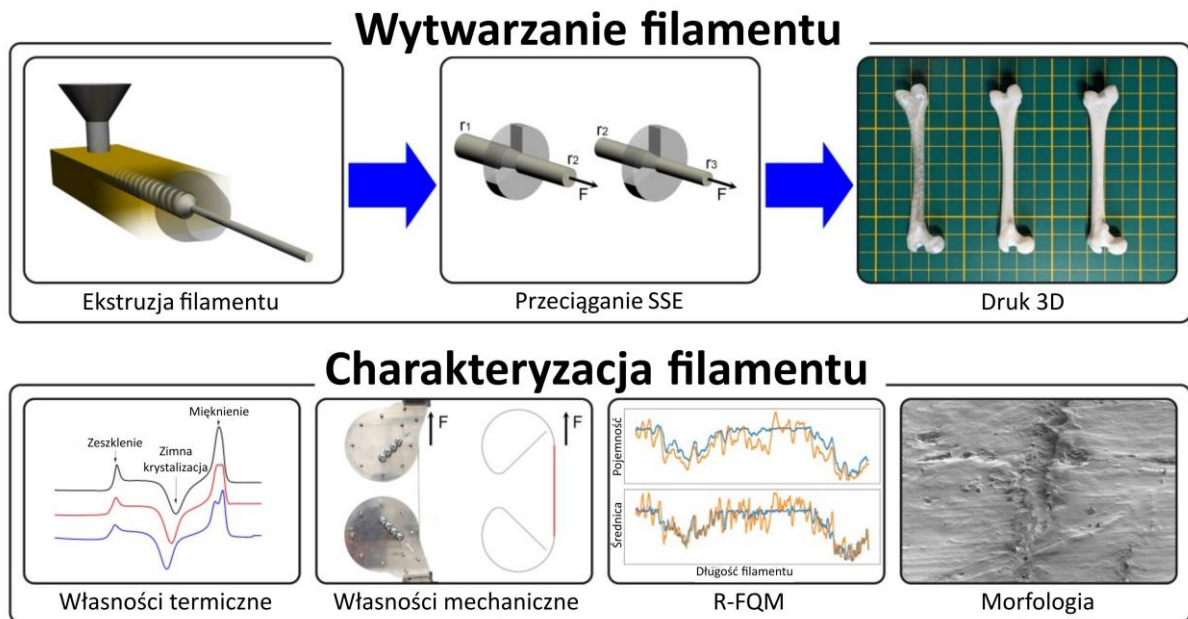
wewnętrznych i zewnętrznych, takich jak pęcherzyki powietrza, oraz jednorodności materiału lub stosunku mieszanki w trakcie wytłaczania, a nawet po wytłaczaniu [41]. Właściwości te powinny być monitorowane i kontrolowane na całej długości filamentu, aby zapewnić powtarzalność parametrów i wysoką jakość [23]. W celu zaspokojenia tych potrzeb, w niniejszym rozdziale omówiono i przeanalizowano nowatorskie metody pozwalające na rozwiązywanie występujących problemów obejmujące między innymi monitorowanie jakości filamentu w czasie rzeczywistym (R-FQM) [18], testy rozciągania filamentu i redukcję średnicy filamentu za pomocą wytłaczania w stanie stałym (zimnej ekstruzji SSE) ([139,140]). Rysunek 6.1 przedstawia uproszczony schemat tych działań.

Na dzień dzisiejszy dostępne są wyniki badań dotyczące produkcji i charakteryzacji filamentów na bazie popularnie używanego PLA z dodatkiem HAp [141–145]. W każdym z cytowanych artykułów proces produkcji filamentów opiera się na wytłaczaniu jedno lub dwuślimakowym połączonym z procesem nawijania. W większości przypadków analiza właściwości filamentów ogranicza się jedynie do pomiarów właściwości termicznych, morfologii i ewentualnie struktury chemicznej w wybranym punkcie na długości filamentu. Natomiast nie są dostępne żadne referencyjne źródła literaturowe, w których tego typu filamenty do zastosowań w technikach addytywnych zostałyby poddane dogłębnej, statystycznie istotnej analizie na całej swojej długości. Warto również zauważyć, że parametry mechaniczne filamentów są określane pośrednio, a mianowicie pomiary są zwykle wykonywane tylko dla wydrukowanych próbek. Dlatego też zasadnym byłoby opracowanie metody pomiaru wytrzymałości samych filamentów.

Przedstawiona w pracy metoda pomiaru R-FQM [18] zapewniła wgląd w wzdluzną charakterystykę filamentu podczas procesu produkcyjnego, a w połączeniu z koncepcją redukcji średnicy filamentu do wytłaczania materiału za pomocą zimnej ekstruzji SSE [139,140], umożliwiła zaspokojenie potrzeby kontroli geometrii filamentu po wytłaczaniu. Niniejszy rozdział demonstuje zastosowanie tych narzędzi w procesie produkcji filamentów kompozytowych na bazie PLA z napelniaczem HAp [146]. Ponadto zademonstrowano wykorzystanie wielostopniowego ciągadła drutowego w formie oczek o różnych średnicy [147] w procesie przeciągania zimnej ekstruzji SSE [148], któremu towarzyszy charakterystyka filamentów podczas procesu za pomocą R-FQM. Ta metodologia wzbogacona została referencyjnymi metodami analizy własności strukturalnych i termicznych, w tym skaningową mikroskopią elektronową (SEM), spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), analizą termogravimetryczną (TGA), różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) z analizą wpływu krystaliczności oraz nowatorskim podejściem do badania rozciągania filamentów (2.9).

Obiekty drukowane z filamentu kompozytowego PLA z dodatkiem HAp są biokompatybilne z organizmem ludzkim i mogą być stosowane w medycynie w zakresie inżynierii tkanki kostnej. Istotnym aspektem są chemiczne właściwości materiału na bazie PLA w organizmie, ponieważ umożliwiają one bezpieczną resorpcję bazy PLA w płynach ustrojowych po implantacji, co jest kluczowe dla inżynierii tkanki kostnej oraz dostarczania pożądanego dodatku HAp [149,150]. Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki są

częściowo bazowane na badaniach [20] przeprowadzonych w ramach współpracy z Katedrą Inżynierii i Technologii Polimerów w szczególności dr. hab. inż. Konradem Szustakiewiczem i dr. inż. Bartłojem Krysakiem przy użyciu udostępnionej infrastruktury Katedry.



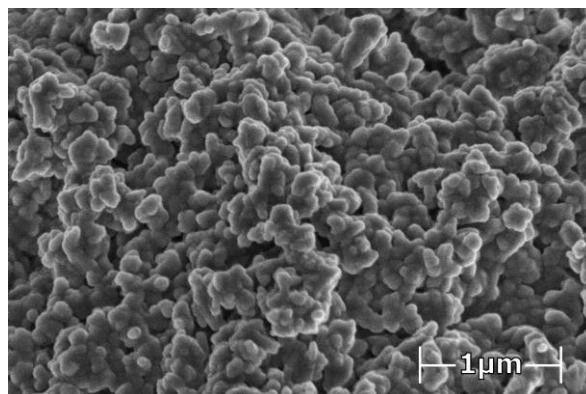
Rysunek 6.1. Poglądowy schemat przedstawiający procesy omówione przy wykorzystaniu i charakteryzacji filamentów wytwarzanych przy pomocy instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych typu FDM.

## 6.2. Materiały

Obecnie polilaktyd (PLA) jest jednym z najczęściej stosowanych polimerów w technikach wytwarzania przyrostowego ze względu na ekologię dla środowiska, dobre właściwości przetwórcze i wysoką wytrzymałość mechaniczną [151,152]. Prowadzone są liczne badania nad wykorzystaniem materiałów na bazie PLA w biomedycynie, szczególnie do produkcji urządzeń medycznych, takich jak szwy, śruby, piny czy systemy dostarczania leków [153]. Jednym z najintensywniej badanych zastosowań tego polimeru jest inżynieria tkankowa, zwłaszcza tkanki kostnej, gdzie w połączeniu z dodatkami, takimi jak hydroksyapatyt (HAp), wspiera proces regeneracji tkanek. W układach PLA-HAp polilaktyd pełni rolę bioresorbowalnej matrycy, zapewniając biomateriałowi odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. Hydroksyapatyt, o strukturze zbliżonej do głównego składnika mineralnego kości, stymuluje regenerację tkanek kostnych dzięki swoim właściwościom osteokonducyjnym [141]. Do produkcji biomateriałów PLA/HAp stosuje się wiele technik, w tym termicznie indukowaną separację faz [154], elektroprzędzenie [155], wytlaczanie [156,157], formowanie wtryskowe [157] i odlewanie rozpuszczalnikowe [158]. Wśród nich coraz większą popularnością cieszą się techniki druku 3D, zwłaszcza te oparte na wytłaczaniu materiałów [142,159]. Wynika to z możliwości wytwarzania materiałów o dobrej wytrzymałości, kontrolowanej porowatości, spersonalizowanym kształcie i niskich kosztach sprzętu. Polimerem bazowym do produkcji filamentów był polilaktyd - PLA Ingeo™

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

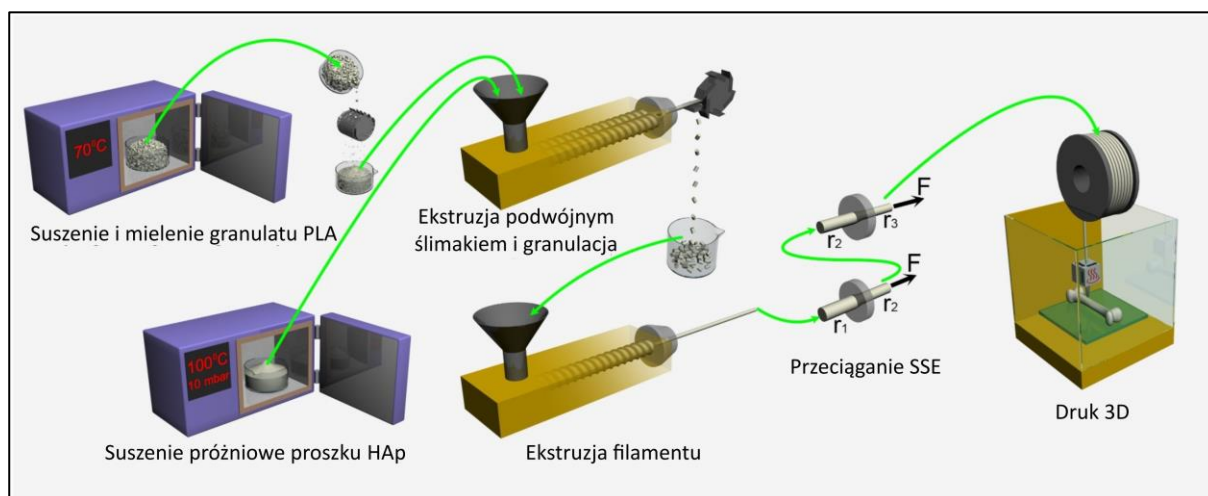
Biopolymer 4043D (w postaci granulatu, zawartość L-laktydu = 98%, Mn = 111 kDa) dostarczony przez NatureWorks LLC. Jako napełniacz zastosowano proszek hydroksyapatytu (HAp) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , wielkość cząstek  $60 \pm 10$  nm, czystość  $\geq 96\%$ ) dostarczony przez firmę Merck. Rysunek 6.2 przedstawia obraz SEM na którym widoczna jest morfologia ziaren HAp, które mają silną tendencję do aglomeracji.



Rysunek 6.2. Obrazy SEM przedstawiające nanocząstki proszku HAp wykonane za pomocą XE-PFIB FEI HELIOS G4 PFIB CXE z detektorem TLD.

### 6.3. Wytwarzanie

Pierwszym etapem będącym wstępną obróbką było dokładne wysuszenie komponentów. W tym celu wykorzystano suszarkę próżniową Thermo Scientific™ Vacuotherm (Rysunek 6.4b). Proszek HAp suszono w próżni w temperaturze 100 °C przez 24 godziny, podczas gdy granulaty PLA suszono w temperaturze 70 °C przez 24 godziny. Następnym krokiem było zmielenie granulatu (używając Cutting Mill SM 300, Rysunek 6.4a) w celu uzyskania mniejszych granulek polimeru, które można łatwiej wymieszać z cząsteczkami HAp, oraz których forma ułatwia pobieranie materiału przez ślimak ekstrudera. Następnie, oprócz czystego PLA, przygotowano dwie mieszanki PLA z HAp z zawartością wagową hydroksyapatytu równą 5 i 10%. Rysunek 6.3 przedstawia schemat procesu przetwarzania materiałów.



Rysunek 6.3. Schemat przetwarzania materiału wykonanego przy produkcji filamentów na bazie PLA z dodatkiem HAp.



a)



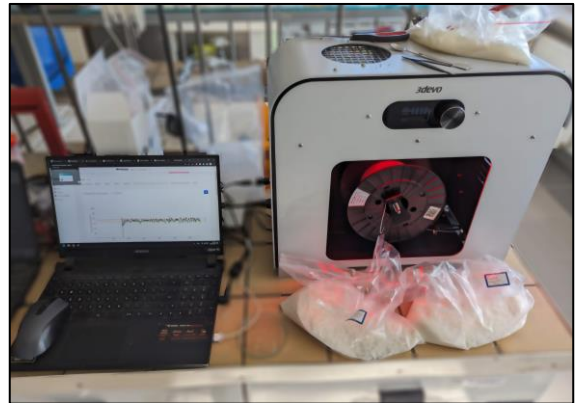
b)



c)



d)



Rysunek 6.4. a) Młyn granulatu Cutting Mill SM 300. b) Suszarka próżniowa Thermo Scientific™ Vacutherm. c) Współbieżna wylączarka dwuślimakowa Thermo Scientific Process 11 podczas ekstruzji. d) Wylączarka jednoślimakowa 3devo Filament Maker Composer podczas ekstruzji.

### 6.3.1. Ekstrudowanie materiału do formy filamentu

Po wstępnym wymieszaniu materiał wylóczono za pomocą współbieżnej wylączarki dwuślimakowej Thermo Scientific Process 11 (Rysunek 6.4c) w temperaturze 180 °C we wszystkich strefach grzewczych i przy prędkości obrotowej ślimaka wynoszącej 200 obr/min. Uzyskany ekstrudat chłodzono na torze powietrznym i nawijano na nawijarkę. W celu przygotowania wylóczonych materiałów do dalszego przetwarzania, poddano je regranulacji przy użyciu granulatora Brabender. Drugie wylóczenie przeprowadzono przy użyciu urządzenia 3devo Filament Maker Composer z typową temperaturą dla czterech etapów ogrzewania wymienionych od wlotu do wylotu wylączarki: 180 °C, 185 °C, 190 °C, 175 °C. Zdefiniowana średnica zewnętrzna 3devo Filament Maker (Rysunek 6.4d) została ustawiona na wartość 1,75 mm, ale ze względu zmienność średnicy charakteryzującą niskonakładowe wytwarzanie filamentu, wymagana była dodatkowa obróbka końcowa w formie zimnej ekstruzji SSE ([139,140,160,161]) (rozdział 4.12, 6.3.2).



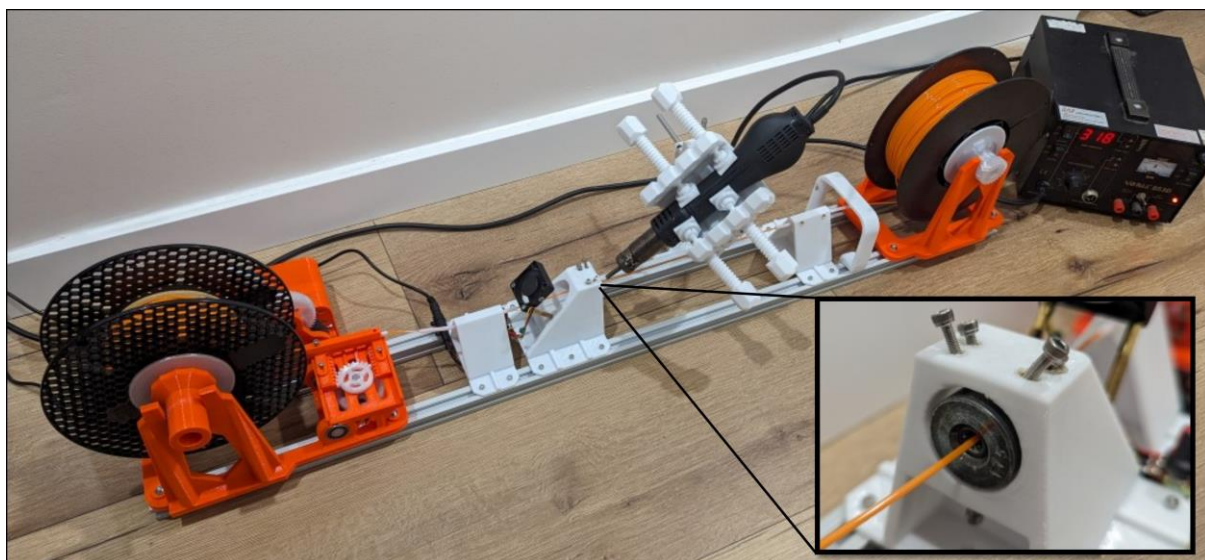
---

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

Filamenty produkowane do celów druku 3D metodą FDM muszą mieć stałą średnicę, która nie przekracza dopuszczalnej średnicy wlotu ekstrudera. W przypadku obranego celu badawczego w formie drukarek 3D wykorzystujących filamenty o średnicy 1,75 mm, ta maksymalna średnica jest najczęściej średnicą rurki prowadzącej filament wewnątrz ekstrudera i wynosi 2 mm [162]. Jednak niskonakładowe wytłaczanie filamentów polimerowych często ma problem ze spełnieniem tego warunku z powodu nieprecyzyjnej kontroli wynikowej średnicy, co może skutkować znaczną zmiennością średnicy na długości filamentu. W przypadku zastosowanego procesu produkcyjnego, ze względu na niskonakładową skalę wytłaczania materiału, fragmenty wytworzonego filamentu przekraczają maksymalną średnicę, która może być wykorzystana przez drukarkę 3D ([162], rozdział 6.4.3). Ponadto, znaczna zmiana średnicy na długości filamentu może skutkować gorszą jakością drukowanych obiektów [44]. Aby sprostać tym wyzwaniom, zaproponowano dodatkowy proces zimnej ekstruzji filamentów SSE.

### 6.3.2. Redukcja średnicy filamentu przy użyciu zimnej ekstruzji

Proces zimnej ekstruzji SSE jest procesem wyciskania materiału bazowego, najczęściej o przekroju okręgu, do wybranej średnicy ([139,140,160,161]). Aby zapewnić narzędzie o wymaganym okrągłym kształcie, które będzie wykonane z wystarczająco sztywnego materiału, dedykowane ciągadło drutowe [128] z wybranego materiału o pożądanym wykończeniu i wymaganej średnicy musi być zapewnione [148]. W przypadku materiału w postaci filamentu, siła przesuwająca filament przez oczko w formie ciągadła drutowego może być przyłożona przed wlotem ciągadła (pchanie [161]) lub za wylotem ciągadła (ciągnięcie [160]). W przypadku filamentów, ze względu na prostotę procesu, zastosowano tylko siłę ciągnącą (Rysunek 6.3). W przypadku takiego podejścia do filamentów polimerowych konieczne jest zastosowanie kilku etapów ciągnięcia przez coraz mniejsze średnice w każdym etapie [163], aby uniknąć zerwania filamentu podczas procesu [164].



Rysunek 6.5. Układ do redukcji średnicy filamentu przy użyciu zimnej ekstruzji SSE, przedstawiono powiększenie na oczko ciągadła drutowego wykonane z węgla wolframu.



filamentu o wartość 100 um względem początkowej. Jako że autorsko wytworzone filamenty mają znacznie większe wahania średnicy od komercyjnych na ich zestawieniach obniżeniu średnicy ulegają tylko fragmenty filamentu przekraczające średnicę oczka ciągadła.

## 6.4. Pomiary

### 6.4.1. Nomenklatura próbek

Tabela 6.1 przedstawia nazewnictwo próbek wytworzonych i charakteryzowanych dla tego rozdziału. Pierwsza część nazwy (PLA) odnosi się do polimeru bazowego, który jest taki sam dla wszystkich próbek. Druga część nazwy wskazuje procent (w/w) napełniacza HAp w kompozycie (brak w przypadku czystego PLA). Trzecia część odnosi się do zimnej ekstruzji SSE, a konkretnie do średnicy ostatniego otworu oczka ciągadła drutowego używanego do przeciągania filamentu w celu redukcji jego średnicy.

Tabela 6.1. Nomenklatura testowanych próbek.

Nazwa próbki	Zawartość HAp [w/w%]	Średnica filamentu [mm]*
PLA_surowy	0	po ekstruzji**
PLA_1.4	0	1,4
PLA_1.7	0	1,7
PLA_1.75	0	1,75
PLA_1.75_wygrzewany***	0	1,75
PLA_1.8	0	1,8
PLA_5HAp	5	dowolna
PLA_5HAp_surowy	5	po ekstruzji**
PLA_5HAp_1.4	5	1,4
PLA_5HAp_1.7	5	1,7
PLA_5HAp_1.75	5	1,75
PLA_5HAp_1.8	5	1,8
PLA_10HAp	10	dowolna
PLA_10HAp_surowy	10	po ekstruzji **
PLA_10HAp_1.4	10	1,4
PLA_10HAp_1.7	10	1,7
PLA_10HAp_1.75	10	1,75
PLA_10HAp_1.8	10	1,8

\* Średnica ostatniego użytego oczka ciągadła dla danej próbki filamentu

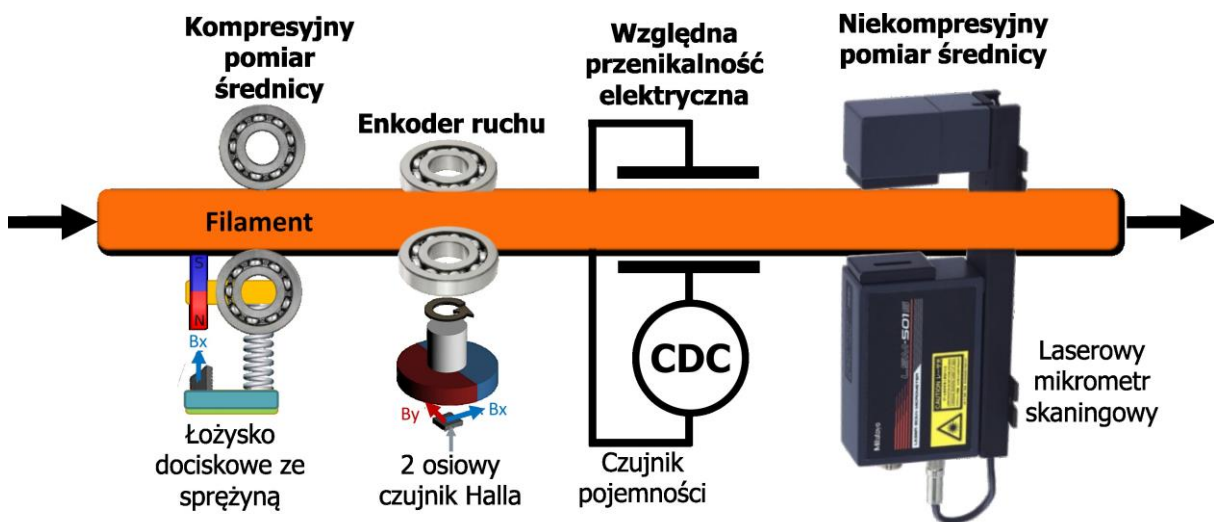
\*\* Wahania średnicy w stanie niezmiennym od ostatniego etapu gorącej ekstruzji

\*\*\* Próbka filamentu PLA\_1.75\_wygrzewany była eksponowana w temperaturze 100 °C przez 24 godziny

Materiały oznaczone jako „surowe” nie zostały poddane procesowi przeciągania, a ich średnica zdefiniowana jest wyłącznie początkowym przetwarzeniem. Materiał opisany jako „wygrzewany” został dodatkowo poddany procesowi wygrzewania w temperaturze 100 °C przez 24 godziny (szczegóły w rozdziale 6.4.12).

#### 6.4.2. Charakteryzacja R-FQM filamentu zastosowana w instalacji

Aby scharakteryzować filament na różnych etapach procesu produkcyjnego, zastosowano opisaną wcześniej metodologię do zautomatyzowanego nieniszczącego monitorowania własności filamentu do druku 3D metodą FDM w oparciu o przenikalność elektryczną, enkodowanie wzdluzne i wieloosiowe pomiary średnicy w czasie rzeczywistym. Rysunek 6.7 przedstawia uproszczony schemat układu pomiarowego (szczegółowy opis R-FQM w [18]). Ta metodologia pomiarowa pozwala pozyskać wzdluzną charakterystykę filamentu na podstawie takich pomiarów jak pojemność rurki pojemnościowej i średnica w wybranej osi, gdy filament przechodzi przez różne moduły pomiarowe zsynchronizowane z enkoderem ruchu. Takie podejście pozwala na obliczenie właściwości materiału z jakiego wykonany jest filament, takich jak względna przenikalność elektryczna [57], wpływ współczynnika Poissona, zaokrąglenie filamentu, absorpcja wilgoci, obecność defektów wewnętrznych i zewnętrznych oraz proporcje składników materiału.



Rysunek 6.7. Uproszczony schemat układu pomiarowego użytego do charakteryzacji filamentów [18].

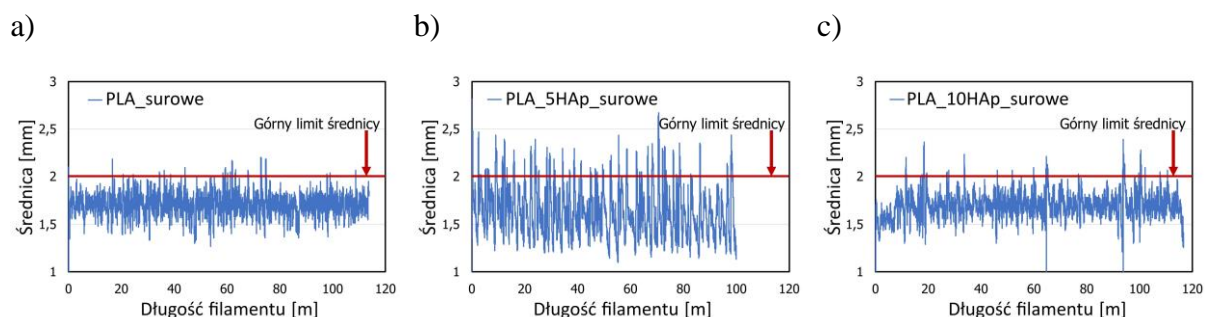
Aby przeprowadzić pomiar, filament jest przewijany ze stałą prędkością przez przygotowaną ścieżkę pomiarową w czasie akwizycji danych przez moduły pomiarowe. Odczyty sensorów modułów pomiarowych są mapowane względem aktualnej pozycji wzdluznej fragmentu filamentu w module za pomocą danych z enkodera. Uzyskane dane są następnie przetwarzane w celu uzyskania pożądanej charakterystyki filamentu z niezbędnymi korektami i własnościami materiału. Ponieważ średnica filamentu jest mierzona za pomocą kompresyjnych łożysk (InFiDEL [53]) z czujnikami Halla i jednocześnie za pomocą laserowego mikrometru skanującego bez kompresji (LSM, [54]), możliwe jest porównanie charakterystyk i oszacowanie wpływu współczynnika Poissona na kompresję. W oparciu o skorygowaną średnicę i charakterystykę pojemnościową po porównaniu z symulacjami tub



pojemnościowych, możliwe jest oszacowanie względnej przenikalności elektrycznej materiału z którego wykonany jest filament.

### 6.4.3. Charakteryzacja filamentu podczas ekstruzji

Proces produkcji ekstrudowanego filamentu do druku 3D został opisany wraz ze szczegółami dotyczącymi użytych materiałów w rozdziale 4.11 i 6.3. Podczas finalnej gorącej ekstruzji filamentu za pomocą urządzenia 3devo Filament Maker Composer, parametry wytłaczania, takie jak prędkość nawijania filamentu czy średnica filamentu, były monitorowane i zostały wykorzystane w pętli sprzężenia zwrotnego w celu lepszej kontroli procesu. Rysunek 6.8 przedstawia wynikową charakterystykę średnicy filamentów na całej jego długości uzyskaną z czujnika optycznego 3devo Filament Maker Composer opisanego w rozdziale 3.3.3. Wysokie wahania średnicy w produkcji filamentów na małą skalę są powszechnym problemem w produkcji filamentów, szczególnie w przypadku materiałów kompozytowych [167] i jest to doskonale widoczne na wykresie.



Rysunek 6.8. Charakterystyka filamentu PLA otrzymana w trakcie produkcji filamentów na bazie pomiarów wykonanych przez Filament Maker Precision 3devo przy użyciu wbudowanego czujnika optycznego dla: a) PLA\_raw, b) PLA\_5HAp, c) PLA\_10HAp.

W przypadku ekstruzji materiału w drukarkach 3D o znamionowej średnicy 1,75 mm, górna granica średnicy jest często narzucona przez średnicę rurki prowadzącej filament w ekstruderze, która występuje przed strefą wytłaczania i często wynosi 2 mm [162]. Wytworzone filamety, zwłaszcza kompozyty PLA z HAp, mają tendencję do znacznych różnic w średnicy i często przekraczają tę graniczną średnicę 2 mm (Rysunek 6.8a,b,c). Zaobserwowano również, że filamety z większą ilością HAp (PLA\_10HAp, Rysunek 6.8c) mają tendencję do mniejszej zmienności średnicy i są bardziej przystępne w produkcji niż filamety z mniejszą ilością HAp (PLA\_5HAp, Rysunek 6.8b). Aby móc wykorzystać materiał w drukarkach 3D do wytłaczania materiałów i zniwelować niezamierzoną zmienność objętości wytłaczanego materiału w trakcie wydruku, zdecydowano się zredukować średnicę filamentu do wartości 1,4 mm.

Wybór tej wartości średnicy był podyktowany dokonaniem kompromisu między redukcją wahań średnicy a możliwością druku filamentu za pomocą istniejących konstrukcji ekstruderów drukarek 3D. Wieloetapowy proces zimnej ekstruzji SSE przez przeciąganie filamentu został wybrany i zaadoptowany spośród kilku rozważanych rozwiązań (rozdział 4.12, 6.4.5) i jego szczegółowy opis znajduje się w rozdziale 6.4.4. W przyszłych zastosowaniach metodologii przedstawionej w tym rozdziale zaleca się, aby filament był ekstrudowany na



początku procesu do znacznie większej średnicy, tak aby najniższa wartość wzdłużnej charakterystyki średnicy filamentu była wyższa niż pożądana średnica 1,75 mm. Następnie, dzięki procesowi zimnej ekstruzji SSE, średnica filamentu na całej długości może zostać zredukowana do stabilnej wartości 1,75 mm z dużą dokładnością nawet w przypadku procesu produkcji filamentu na małą skalę.

#### **6.4.4. Charakteryzacja filamentu podczas zimnej ekstruzji**

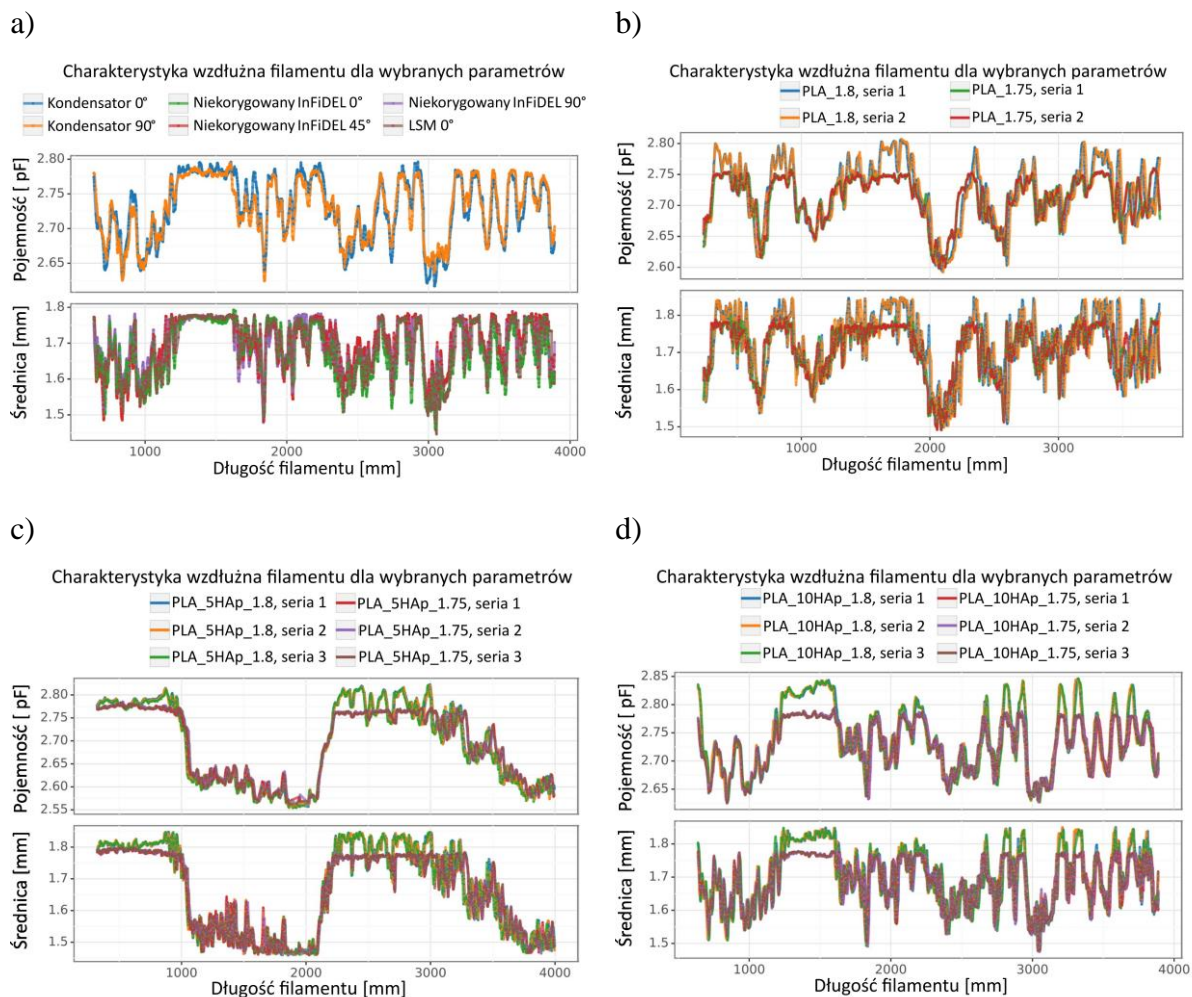
Ze względu na wahania średnicy na całej długości wyekstrudowanego filamentu, przekroczona została maksymalna dopuszczalna średnica dla wybranego typu ekstrudera w różnych fragmentach materiału ([162], rozdział 6.4.3). Ponadto, duża amplituda zmian średnicy skutkuje niską i nieprzewidywalną jakością wydruków wyjściowych. Aby rozwiązać te problemy, zastosowano zimną ekstruzję SSE w postaci wielostopniowego przeciągania filamentu przez ciągadła drutowe o coraz mniejszej średnicy (opisane w rozdziale 4.12). Filament wytłaczany w drugim etapie gorącej ekstruzji (rozdział 6.4.3) stanowił podstawę dla wspomnianego procesu zimnej ekstruzji SSE. Układ przygotowany do przeprowadzenia procesu obejmował kilka ciągadeł o różnych średnicach oczka w zakresie od 2,5 mm do 1,4 mm z krokiem co 0,1 mm. Filament był przeciągany przez jedno oczko na raz w danym kroku procesu, gdzie prowadnica filamentu była obecna na wlocie i wylocie ciągadła aby zapewnić, że filament przeciągany będzie bez problemów. Do napędu użyta została jednostka ciągnąca filament ze sprzęgłem nawijająca go na szpulę, zapewniająca, że napięcie filamentu nie jest zbyt wysokie na długości między ciągadłem a jednostką ciągnącą. Filament był przewijany pomiędzy szpulą początkową filamentu i szpulą końcową filamentu do momentu aż cała jego długość przeciągnięta została przez oczko ciągadła danej średnicy.

Używając przedstawionego układu każdy z analizowanych filamentów PLA został przeciągany przez oczka ciągadeł o malejącej średnicy w dwóch różnych wieloetapowych procesach. Większość filamentu została przygotowana do celów druku 3D metodą FDM przy użyciu serii ciągadeł o średnicach od 2,5 mm do 1,4 mm z krokiem co 0,1 mm. Część filamentu została przygotowana do celów szczegółowej analizy materiałowej z użyciem serii ciągadeł o średnicach od 2,5 mm do 1,8 mm z krokiem co 0,1 mm i z końcowym przeciągnięciem przez średnicę oczka ciągadła równej 1,75 mm, która jest równa jednej ze znormalizowanych średnic stosowanych do druku 3D metodą FDM. Początkowo w procesie używane ciągadło ma temperaturę pokojową, ale z czasem tarcie między filamentem PLA a ciągadłem powoduje nagrzewanie się zarówno ciągadła jak i filamentu. Dlatego też prędkość przeciągania filamentu była utrzymywana na niskim poziomie, aby zapewnić, że temperatura procesu nie spowoduje przerwania lub odkształcenia filamentu w niepożądany sposób.

Rysunek 6.9a przedstawia przykład charakterystyki R-FQM filamentu PLA\_10HAp\_1.75. Skorygowane odczyty sensorów poszczególnych modułów pomiarowych przypisane są do określonych fragmentów filamentu i przedstawione zostały w formie przykładowej charakterystyki. Podobne charakterystyki znormalizowane między osiami w celu połączenia w jedną charakterystykę (opisane w rozdziale 5.6) w celach porównawczych zostały przedstawione na pozostałych rysunkach. Przykładem jest tu Rysunek 6.9d gdzie

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

przedstawione jest zestawienie charakterystyk danego filamentu przed i po przeciągnięciu przez oczko.



Rysunek 6.9. a) Charakterystyka R-FQM filamentu PLA\_10HAp\_1.75 przedstawiająca oddzielnie dane ze wszystkich czujników. Charakterystyki porównane dla pojedynczego kroku redukcji średnicy o 50µm przeprowadzonego przy pomocy zimnej ekstruzji SSE: b) z PLA\_1.8 do PLA\_1.75, c) z PLA\_5HAp\_1.8 do PLA\_5HAp\_1.75, d) z PLA\_10HAp\_1.8 do PLA\_10HAp\_1.75.

Proces redukcji średnicy filamentu był monitorowany poprzez charakteryzację filamentu pomiędzy różnymi etapami procesu. Maksymalna średnica akceptowana przez urządzenie charakteryzujące nieznacznie przekracza 1,8 mm, a monitorowane etapy przeciągania filamentu zostały wybrane dla optymalnych parametrów pomiarowych. Rysunek 6.9a przedstawia przykładowy fragment filamentu z 10% dodatkiem HAp po przeciągnięciu filamentu przez otwór 1,75 mm. Zawiera on końcową charakterystykę obejmującą średnice i pojemności rurki pojemnościowej na długości filamentu z danymi z obecnych czujników. Można zauważyć, że przetworzone dane z czujników do pomiaru średnicy i pojemności są skorelowane pomiędzy seriami wyłączając fragmenty o średnicy przekraczającej średnicę oczka, przy czym niewielkie różnice między poszczególnymi czujnikami mogą być dalej analizowane w przypadku asymetrii filamentu (rozdział 4.5.3, 6.4.10). Rysunek 6.9b,c,d

pokazuje wpływ przeciągania filamentu przez oczko (szczegółowy opis metodologii porównawczej w rozdziale 3). Aby uzyskać jak najdokładniejsze wyniki, do porównania wybrano zestawienie charakterystyk pomiędzy etapami przeciągania przez oczko o średnicy 1,8 mm i średnicy końcowej 1,75 mm. Wykonano trzy serie pomiarów charakterystyk dla każdego z etapów (Rysunek 6.9b posiada tylko dwie), aby udowodnić powtarzalność pomiarów układu pomiarowego dla wyprodukowanych filamentów.

Płaskie górne fragmenty charakterystyk o zmniejszonej średnicy pokazują wpływ ciągadeł na geometrię materiału. Zmniejszenie średnicy filamentu na jego długości, gdzie średnica filamentu przekracza średnicę oczka ciągadła, jest wyraźnie widoczne na przedstawionych charakterystykach. Ponadto, po przejściu przez oczko ciągadła, niektóre nieregularności o ówczynie większej średnicy nadal pozostawiają ślady widoczne na charakterystyce. Ponadto, po przejściu przez ciągadło, długość fragmentu filamentu nieznacznie wzrasta ze względu na niezmienną objętość materiału w formie stałej. Efekty te są trudne do zaobserwowania w przypadku PLA\_1.75 po przeciągnięciu przez oczko ciągadła (Rysunek 6.9b, Rysunek 6.16), ponieważ przeciągnięcie przez oczka o różnych średnicach ciągadła zdaje się skutkować zmniejszonym tarciem między łożyskiem enkodera a filamentem, co powoduje lekkie ślizganie się filamentu w enkoderze (efekt jest powtarzalny). Rysunek 6.9b przedstawia charakterystykę gdzie efekt ten spowodował zmniejszenie enkodowanej długości o 5% po ciągnięciu przez oczko o średnicy 1,75 mm (oś x serii charakterystyk po przeciągnięciu przez oczko 1,75 mm została odpowiednio rozciągnięta dla klarowności porównania), a Rysunek 6.16 przedstawia charakterystykę gdzie po rekrytalizacji długość wzrosła o 12,5% (oś x charakterystyki zrekrystalizowanego filamentu została odpowiednio ściśnięta). Ten efekt poślizgu enkodera zaobserwowano tylko dla próbek PLA bez dodatku HAp po obróbce przez ciągadła i został on potwierdzony przez dodatkowe pomiary długości próbki referencyjnymi metodami. Próbki z 5% i 10% związkami HAp nie wykazywały żadnego efektu poślizgu ze względu na niskie tarcie na powierzchni w stosunku do zastosowanego enkodera. Dla przyszłych pomiarów łożysko stosowane w enkoderze do enkodowania ruchu filamentu powinno mieć zastosowaną dodatkową obróbkę powierzchni zewnętrznej, aby uniknąć obserwowanego poślizgu w przyszłości.

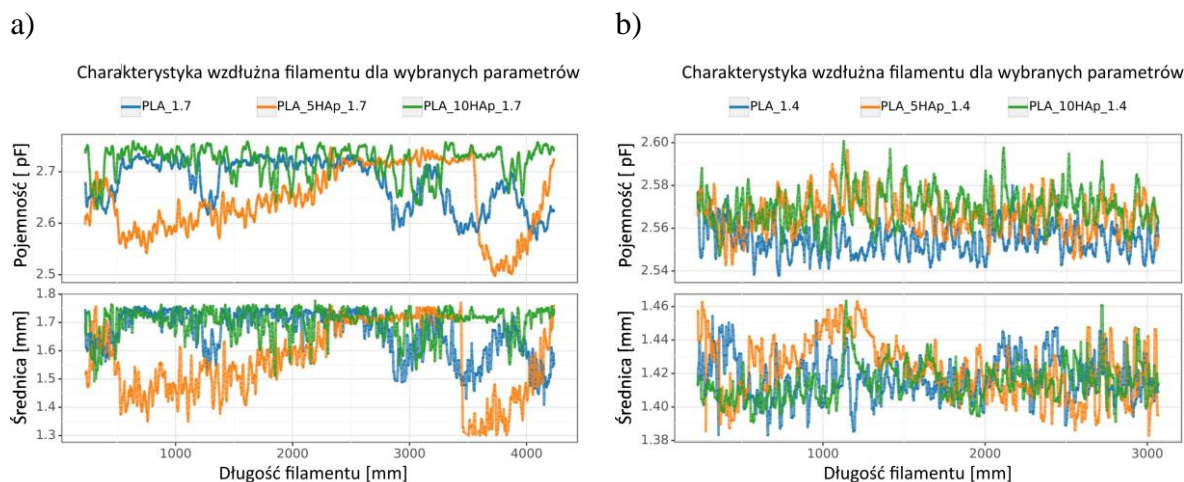
#### **6.4.5. Porównanie charakterystyk uzyskanych filamentów**

Rysunek 6.10a przedstawia charakterystyki R-FQM filamentu uzyskane podczas redukcji średnicy dla druku 3D metodą FDM w procesie zimnej ekstruzji SSE opisanej w rozdziale 4.12, 6.3.2 przy średnicy ostatniego użytego oczka ciągadła równej 1,7 mm. Rysunek 6.10b przedstawia charakterystykę tej samej próbki filamentu do druku 3D metodą FDM o średnicy zmniejszonej w procesie zimnej ekstruzji SSE w formie przeciągania przez ciągadło opisanej w rozdziale 4.126.3.2 przy średnicy ostatniego użytego oczka ciągadła równej 1,4 mm. Filamenty o średnicy 1,4 mm zostały użyte do druku 3d metodą FDM, ponieważ wykazują niewielkie wahania średnicy na długości filamentu. Ponadto fragmenty o znacznie mniejszej średnicy zostały usunięte przed procesem drukowania 3D (Rysunek 6.10b). Przedstawione charakterystyki porównawcze średnic próbek filamentów zostały przygotowane na podstawie pomiarów średnicy skaningowym mikrometrem laserowym (LSM) ze względu na jego szeroki

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

zakres pomiarowy średnic. Zmierzona pojemność została uśredniona między rurkami pojemnościowymi w celu ułatwienia porównania.

Rysunek 6.10a przedstawia wpływ dodatku HAp na stabilność średnicy wytłaczanego filamentu jako fragment charakterystyki wzdłużnej, gdzie widać znaczącą poprawę stabilności średnicy w zestawieniu z początkowymi wahaniami średnicy (Rysunek 6.8). Można zaobserwować, że filament PLA z 5% dodatkiem HAp wykazuje największe wahania średnicy dla charakterystyki wzdłużnej filamentu. Rysunek 6.10b przedstawia efekty wieloetapowego przeciągania filamentów przez oczko przy ostatniej średnicy oczka równej 1,4 mm. Po zastosowaniu post-processingu w formie zimnej ekstruzji SSE, wszystkie filamety o średnicy 1,4 mm wykazują akceptowalną niską zmienność średnicy przy jej maksymalnej wartości nieprzekraczającej akceptowalnego limitu dla ekstrudera i mogą być używane do drukowania 3D metodą FDM po zastosowaniu niezbędnego preskalera ekstruzji. Ponadto można zaobserwować, że końcowa maksymalna średnica filamentu po przeciągnięciu przez oczko ciągadła może przekraczać średnicę otworu oczka (Rysunek 6.10a jako przykład gdzie przekracza 1,7 mm, a Rysunek 6.10b gdzie przekracza 1,4 mm). Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany częściowo nietrwałym zakresem odkształcenia filamentu, który jest rozciągany podczas ciągnięcia przez ciągadło i kompresowany podczas przechodzenia przez oczko. Po ustąpieniu wpływu tych zjawisk, filament może się rozluźnić i częściowo odzyskać swoją geometrię co skutkuje w zauważalnie większej średnicy od oczka ciągadła.



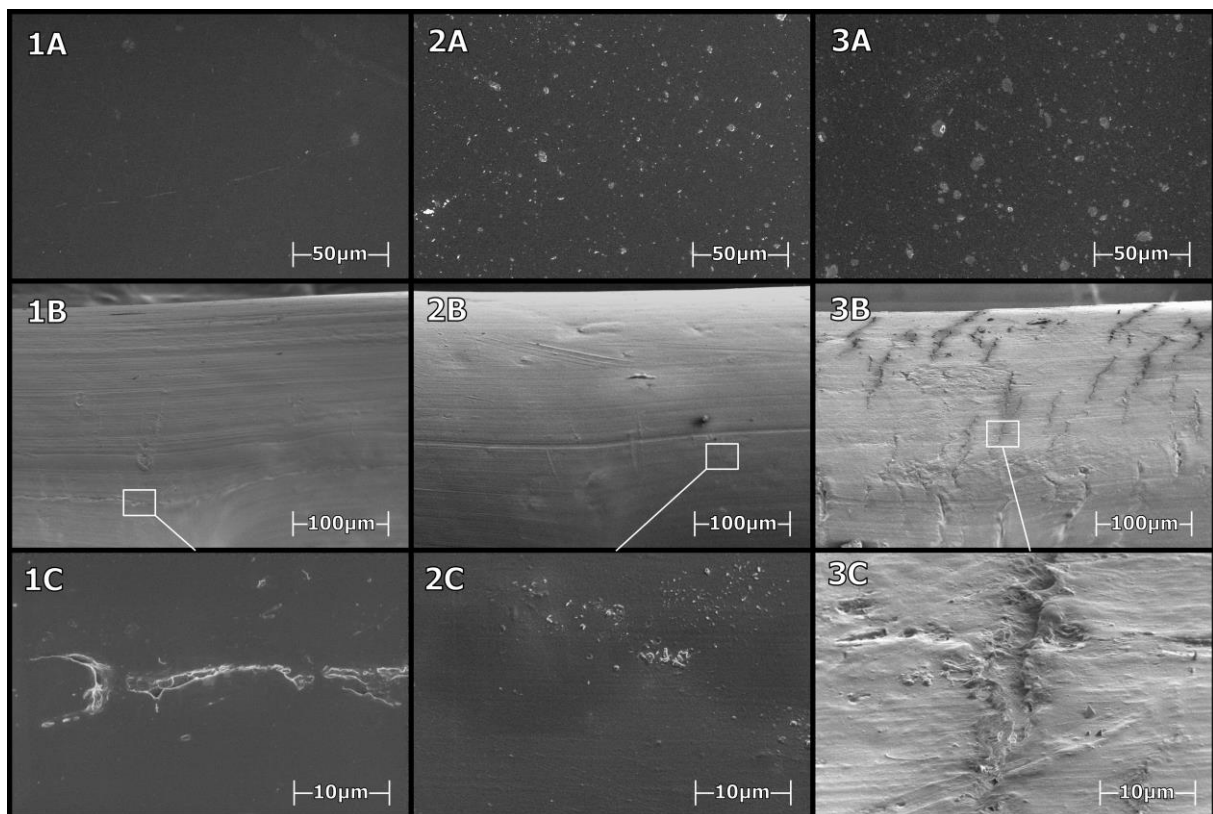
Rysunek 6.10. Porównanie charakterystyki R-FQM fragmentu filamentu PLA z różnymi ilościami dodatku HAp po przeciągnięciu próbek przez ciągadło drutowe o różnych średnicach, w tym o średnicy: a) 1,7 mm w ostatnim przeciągnięciu, b) 1,4 mm w ostatnim przeciągnięciu. Dla określonej ilości dodatku HAp, przedstawione próbki filamentu mają charakterystyki dla danego typu wytworzonego materiału po dodatkowej obróbce przeciągnięciu przez oczko opisanej w rozdziale 6.4.5.

### 6.4.6. Skaninyowy mikroskop elektronowy (SEM)

W celu sprawdzenia dyspersji cząstek HAp w filamentach PLA po przeprowadzeniu wszystkich procesów produkcyjnych przygotowano próbki przekroju filamentu wszystkich 3 rodzajów materiału i wykonano obrazowanie SEM. Rysunek 6.11 przedstawia uzyskane wyniki jako serię obrazów z powiązaną literą A. Widzimy, że przy większej ilości dodatku HAp w

materiale PLA występuje widoczna agregacja w ilości zgodnej z oczekiwaną ilością nanocząstek HAp. W 3A widzimy silniejszą agregację HAp w postaci oddzielnych wysp niż w 2A. Obraz 1A PLA\_1.4 jest przedstawiony jako referencyjny.

Rysunek 6.11 przedstawia zewnętrzną powierzchnie filamentów jako serię obrazów z powiązaną literą B. Wieloetapowe przeciąganie filamentu przez oczka ciągadeł spowodowało powstanie śladów na powierzchni filamentu. Niezależnie od ilości związku HAp wzdłuż próbki filamentu powstały podłużne ślady widoczne jako ciemne linie. Ślady te mogą być spowodowane nieidealnie gładką zewnętrzną powierzchnią oczek ciągadeł obecnych w procesie i mogą odpowiadać nieregularnościom ich powierzchni [139]. Peterlin zaproponował, że morfologia przechodzi od struktury sferulitowej do struktury fibrylarniej podczas ciągnięcia polimerów półkryształicznych, przy czym łańcuchy amorficzne obejmują obszar międzyfibrylarny, jak to omówiono w [168,169]. W przypadku 3B (10% HAp), wysoki poziom dodatku związku HAp spowodował dodatkowe poprzeczne pęknięcia powierzchniowe wzdłuż długości filamentu. Pęknięcia te mogą być spowodowane wysokim naprężeniem powierzchniowym między oczkiem ciągadła a filamentem podczas ciągnięcia oraz zwiększoną kruchością materiału spowodowaną wysoką agregacją cząstek HAp w objętości filamentu [170–172].



Rysunek 6.11. Obrazy SEM wykonane za pomocą XE-PFIB FEI HELIOS G4 PFIB CXE z detektorem ETD filamentów o średnicy 1,4 mm, gdzie numeracja nawiązuje do: 1) przekroju poprzecznego, 2) powierzchni zewnętrznej, 3) wybranymi szczegółami. Litery nawiązują do ilości dodatku HAp: a) PLA\_1.4, b) PLA\_5HAp\_1.4, c) PLA\_10HAp\_1.4.

Rysunek 6.11 przedstawia wybrane szczegóły powierzchni filamentu jako serię obrazów z powiązaną literą C. Małe pęknięcia na powierzchni filamentu bez dodatku HAp jest pokazane

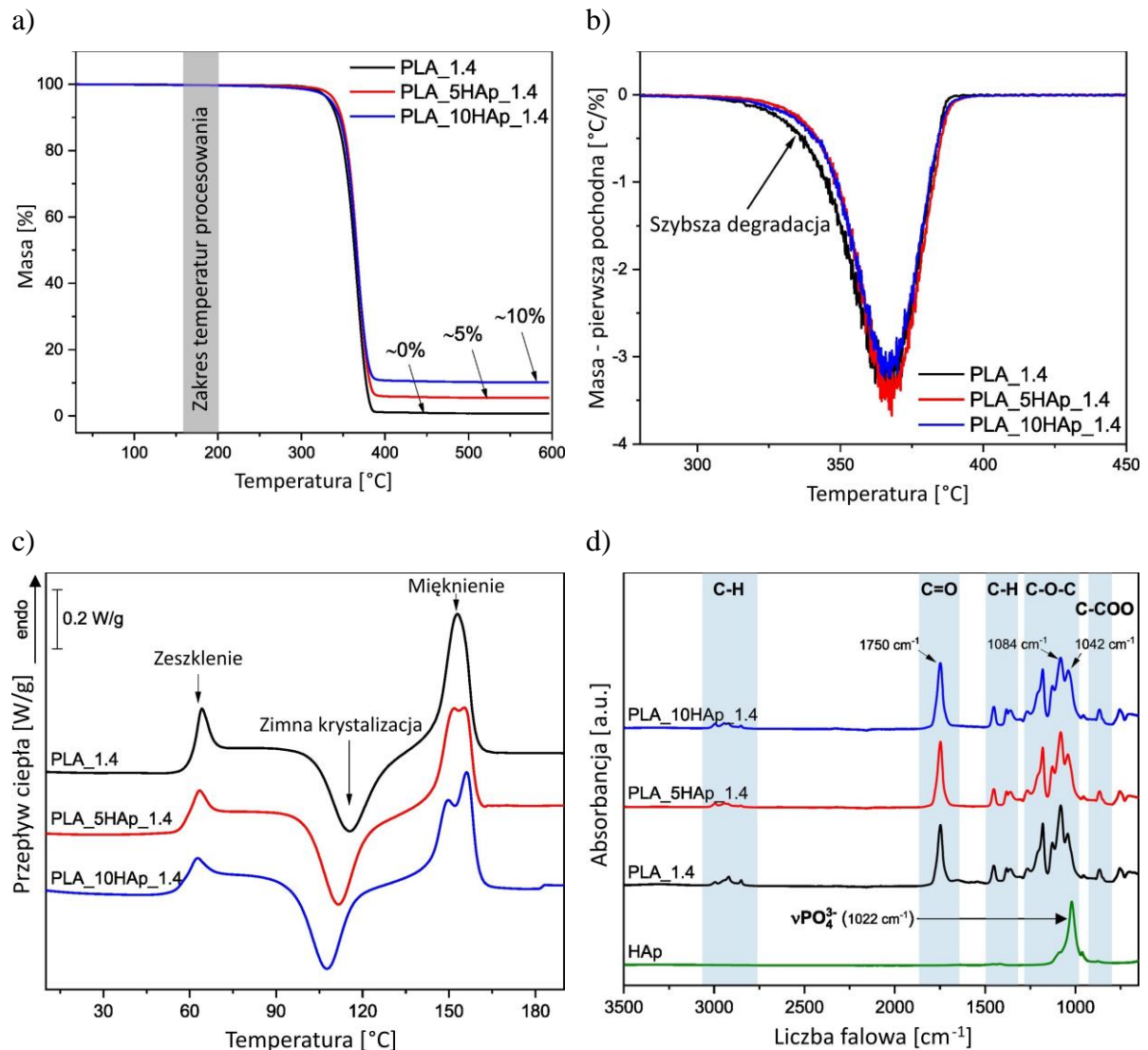


w dużym powiększeniu na 1C. Pęknięcie może być spowodowane procesem ciągnięcia lub ekstruzji, ale w tym wypadku występowanie takich pęknięć na powierzchni jest rzadkie. Na 2C wykazano agregację HAp na powierzchni filamentu z dodatkiem 5% HAp. Nanocząstki związku HAp nie są jednorodnie rozmieszczone w objętości filamentu w skali mikro z powodu ich aglomeracji [173]. Rysunek 6.11-3C przedstawia wybrane pęknięcie poprzeczne na powierzchni filamentu z 10% HAp. Krawędź pęknięcia jest położona powyżej średniej wysokości powierzchni filamentu i ma ostrą strukturę, jak wspomniano w [170,174]. Jego inicjacja krawędziowa jest związana z dynamicznym kontaktem między oczkiem ciągnadła a filamentem.

### 6.4.7. *Właściwości strukturalne i termiczne*

Przeprowadzono testy termogravimetryczne w celu oceny stabilności termicznej wytworzonych filamentów o średnicy 1,4 mm w celu oszacowania zawartości napełniacza. Rysunek 6.12a przedstawia krzywe termogravimetryczne dla referencyjnego czystego materiału PLA i kompozytów na bazie PLA zawierających wagowo 5% i 10% napełniacza HAp. Do temperatury około 300 °C wszystkie materiały wykazują stabilność termiczną w danych warunkach pomiarowych. W związku z tym zastosowany zakres temperatur przetwarzania (około 160°C - 200°C) wydaje się być bezpieczny pod względem degradacji polimeru. Po przeanalizowaniu parametrów stabilności termicznej (Tabela 6.2,  $T_{-5\%}$ ,  $T_{\text{pik}}$  pochodnej), staje się oczywiste, że dodanie hydroksyapatytu powoduje marginalne zwiększenie stabilności termicznej, przy czym najbardziej znaczącą poprawę zaobserwowano w kompozycie PLA\_5HAp. Rysunek 6.12b dodatkowo popiera tą obserwację, przedstawiając wykres pierwszej pochodnej masy w zależności od temperatury wskazujący, że pik początkowy dla czystego PLA występuje w niższych temperaturach, co sugeruje wcześniejszą degradację w porównaniu z kompozytami. Porównywalny wpływ napełniacza HAp na zwiększenie stabilności termicznej kompozytów na bazie polilaktydu został wcześniej udokumentowany w literaturze [157]. Po zbadaniu krzywej PLA, zgodnie z oczekiwaniami, w temperaturze 600 °C pozostało około 0,7% masy - co oznacza prawie całkowity rozkład polimeru organicznego. Dla filamentów PLA\_5HAp i PLA\_10HAp parametr ten wynosi odpowiednio 5,5% i 10,1%. Zakładając stabilność termiczną napełniacza ceramicznego w temperaturze 600 °C (zwłaszcza, że został on poddany suszeniu przed przetwarzaniem), uzyskane wartości sugerują, że rzeczywiste stopnie wypełnienia kompozytów są zbliżone do założonych wartości.

Rysunek 6.12c przedstawia krzywe pierwszego skanu ogrzewania DSC zarejestrowanego dla wytworzonych filamentów o średnicy 1,4 mm. Ukształtowanie wszystkich przebiegów jest podobne. Obserwując od najniższych temperatur, początkową zauważalną cechą jest przegięcie krzywej związane z przejściem polimeru ze stanu szklistego w wysokoelastyczny. Jak zaobserwowano, przejściu szklistemu prawie zawsze towarzyszy wyraźny pik relaksacji związany z procesami reorganizacji makrocząsteczek. Zaobserwowany pik relaksacji jest zgodny z obserwacją porównawczą charakterystyki R-FQM średnicy. Przy wygrzewaniu naprężenia powstałe w wyniku procesu zimnej ekstruzji SSE są odprężane i powoduje to powstanie dodatkowych wahań średnicy na długości filamentu – efekt ten został zaobserwowany i jest szczegółowo wyjaśniony w rozdziale 6.4.12.



Rysunek 6.12. Analiza właściwości termicznych i strukturalnych badanych filamentów o średnicy 1,4 mm obejmująca: a) krzywe termogravimetryczne TGA, b) krzywe DTG - pierwszą pochodną masy od temperatury, c) termogramy DSC z pierwszego cyklu grzewczego, oraz d) widma ATR-FTIR badanych materiałów.

Kolejnym charakterystycznym efektem widocznym na każdej krzywej jest pik egzotermiczny przypisywany zimnej krystalizacji polimeru. Na koniec rejestrowany jest efekt endotermiczny związany z mięknięciem polimeru. Analizując parametry termiczne wyznaczone za pomocą techniki DSC (Tabela 6.3), można zaobserwować efekt zarodkowania wynikający z dodania nanonapełniacza. Inkorporacja napełniacza indukuje zimną krystalizację w niższych temperaturach. Maksimum pik egzotermicznego  $T_{cc}$  przesuwa się w kierunku niższych temperatur od 115,5 °C (czysty PLA) do nawet 107,6 °C (PLA\_10HAp). Oprócz efektu zarodkowania, dodatek HAp wpływa na tworzenie się krystalitów o różnych rozmiarach, co prowadzi do rozszczepienia pik topnienia. Zjawisko to jest często obserwowane w materiałach na bazie PLA [157,173], na przykład w jednej z prac badaniu zostały poddane kompozyty PLA z dodatkiem zeolitów [173]. Analizując krzywe DSC, określono również wartości entalpii topnienia  $\Delta H_m$  i entalpii zimnej krystalizacji  $\Delta H_{cc}$ . Umożliwiło to obliczenie

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

(na podstawie artykułu [154]) stopnia krystaliczności  $X_c$ , który okazał się w przybliżeniu równy 0 dla każdego filamentu, potwierdzając amorficzną naturę materiałów. Uzyskanie filamentów o strukturze amorficznej pozwoliło na wykluczenie potencjalnego wpływu struktury krystalicznej na pomiary przenikalności elektrycznej i wyniki testów mechanicznych.

Pomiary ATR-FTIR przeprowadzono w celu weryfikacji struktury chemicznej wytworzonych włókien o średnicy 1,4 mm. Rysunek 6.12d ilustruje widma w podczerwieni uzyskane dla proszku hydroksyapatytu i filamentów. Widma PLA i jego kompozytów zostały znormalizowane do wyraźnego pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , z maksimum przy liczbie falowej  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Widmo zarejestrowane dla czystego PLA wykazuje charakterystyczne cechy tego polimeru [156,175]. W widmach próbek kompozytowych wzrost zawartości napełniacza prowadzi do zmniejszenia stosunku intensywności między pasmem z maksimum przy  $1084\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{COC}$ ) a pasmem przy  $1042\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-CH}_3$ ). Redukcję tę przypisuje się pojawieniu się nowego sygnału pochodzącego od drgań rozciągających grupy fosforanowej  $\nu\text{PO}_4^{3-}$  pochodzącej od cząsteczek HAp ( $1022\text{ cm}^{-1}$ ) [157].

Tabela 6.2. Parametry stabilności termicznej określone na podstawie krzywych termogravimetrycznych.

Próbka	$T_{-5\%}$ [°C]	$T_{\text{pik pochodnej}}$ [°C]	Pozostałość przy 600 °C [%]
PLA_1.4	333,0	365,8	0,7
PLA_5HAp_1.4	340,0	368,2	5,5
PLA_10HAp_1.4	334,9	366,9	10,1

Tabela 6.3. Wybrane parametry termiczne badanych materiałów uzyskane z krzywej DSC pierwszego wygrzewania.

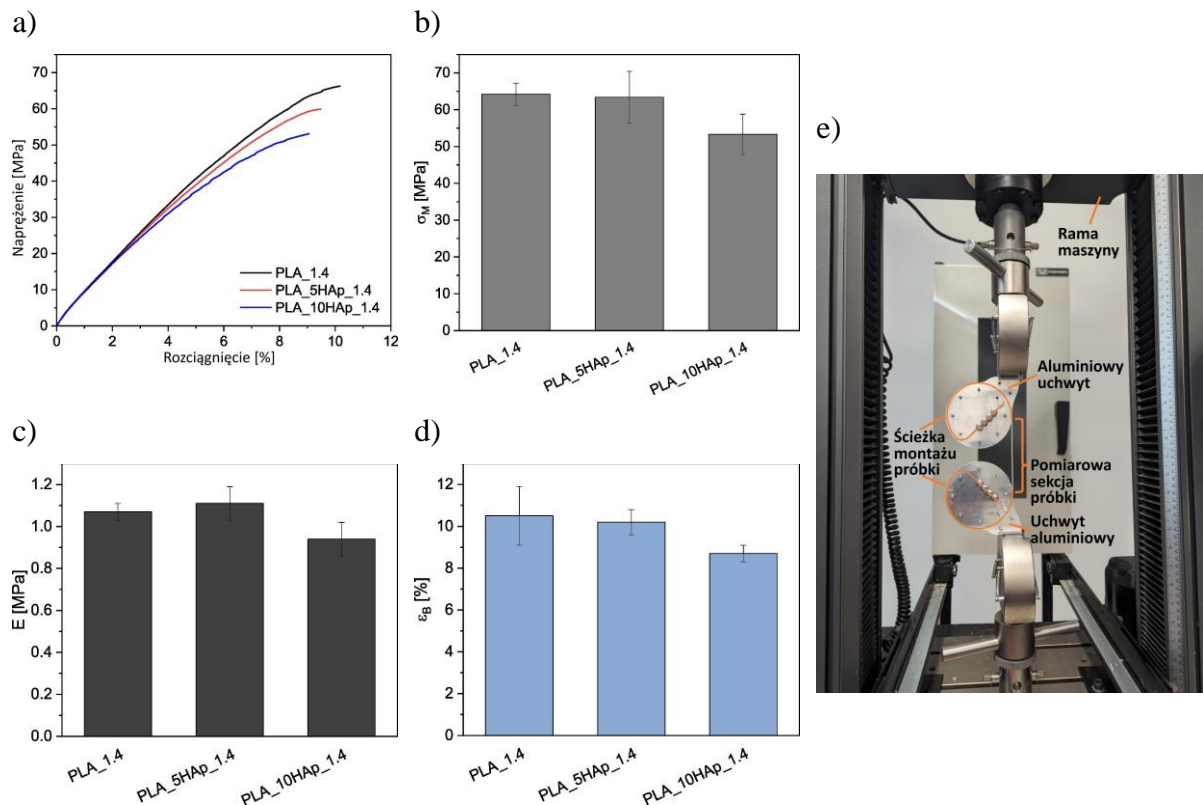
Próbka	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [W/g]	$\Delta H_m$ [W/g]	$X_c$ [%]
PLA_1.4	59,8	115,5	152,9	-	-27,3	27,7	~ 0
PLA_5HAp_1.4	58,0	111,6	151,8	155,3	-27,5	27,4	~ 0
PLA_10HAp_1.4	57,8	107,6	149,8	156,1	-27,1	27,4	~ 0
PLA_1.75	60,4	115,9	154,2	-	-26,1	25,9	~ 0
PLA_1.75_wygrzewany	62,0	-	156,4	-	-	40,4	~ 43

$T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{cc}$  – temperatura zimnej krystalizacji,  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  – temperatura mięknięcia,  $\Delta H_{cc}$  – entalpia zimnej krystalizacji,  $\Delta H_m$  – entalpia topnienia,  $X_c$  – stopień krystaliczności

### 6.4.8. Własności mechaniczne

Aby precyzyjnie określić właściwości mechaniczne filamentów o grubości 1,4 mm, zaprojektowano i wyprodukowano specjalistyczny uchwyt przeznaczony do jednoosiowego rozciągania filamentów (Rysunek 6.13e). Konwencjonalne podejście zastosowane do filamentu prowadziło do kumulacji naprężeń w materiale w szczękach maszyny wytrzymałościowej, co skutkowało pęknięciem próbki poza sekcją pomiarową. Proponowana metoda zmniejsza

naprężenia w próbce na końcach sekcji pomiarowej skutkuje pękaniem próbki w jej pożądanej środkowej części. O skuteczności tego podejścia świadczą wartości parametrów wytrzymałościowych ściśle dopasowane do wartości literaturowych dla podobnych materiałów [156,157]. Rysunek 6.13a przedstawia trend krzywych zarejestrowanych w statycznej próbie rozciągania (powiązane parametry przedstawia Rysunek 6.13b,c,d). Testowane filenty wykazują wysoką kruchość, zgodną z naturą PLA. Ogólnie rzecz biorąc, cząstki hydroksyapatytu wykazują dobrą adhezję względem matrycy PLA, ułatwioną przez tworzenie wiązań wodorowych między grupami C=O i P-OH [176,177]. Zjawisko to przyczynia się, między innymi, do wzrostu modułu Younga po dodaniu napełniacza HAp. Jednak ze względu na kruchą naturę obu składników, gdy w układzie nie ma innych dodatków, wytrzymałość na rozciąganie lub odkształcenie przy zerwaniu jest zmniejszona [157,178]. Sytuacja różni się nieznacznie w przypadku autorsko opracowanych filamentów. Podczas gdy materiał PLA\_5HAp\_1.4 jest zgodny z trendami - wykazując wyższy moduł Younga niż PLA\_1.4 i nieznacznie obniżone inne parametry, takie jak  $\sigma_M$ ,  $\sigma_Y$ ,  $\epsilon_B$ ,  $U_T$ , materiał PLA\_10HAp\_1.4 wykazuje wyraźne osłabienie, również w rozumieniu modułu Younga (Tabela 6.4). Zjawisko to można przypisać występowaniu pęknięć na powierzchni w wyniku procesu przeciągania przez oczko. W przypadku czystego PLA\_1.4 i PLA\_5HAp\_1.4 takie defekty nie wystąpiły (SEM, Rysunek 6.11).



Rysunek 6.13. Analiza wytrzymałości filamentów 1,4 mm w statycznej próbie rozciągania: a) reprezentatywne krzywe naprężenie-rozciąganie, b) wytrzymałość na rozciąganie ( $\sigma_M$ ), c) moduł Younga (E), d) odkształcenie przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ), e) system jednoosiowego rozciągania filamentu ze specjalnie zaprojektowanym uchwytem dostosowanym do pomiarów filamentów na bazie polimerów.

Tabela 6.4. Parametry wytrzymałościowe testowanych filamentów o średnicy 1,4 mm wyznaczone w statycznej próbie rozciągania.

Próbka	E [GPa]	$\sigma_M$ [MPa]	$\sigma_Y$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]	$U_T$ [MPa]
PLA_1.4	1,07 ± 0,04	64,2 ± 3,0	15,2 ± 2,1	10,5 ± 1,4	4,1 ± 0,7
PLA_5HAp_1.4	1,11 ± 0,08	63,4 ± 7,0	14,3 ± 1,6	10,2 ± 0,6	4,0 ± 0,4
PLA_10HAp_1.4	0,94 ± 0,08	53,3 ± 5,5	13,6 ± 2,9	8,7 ± 0,4	2,7 ± 0,2

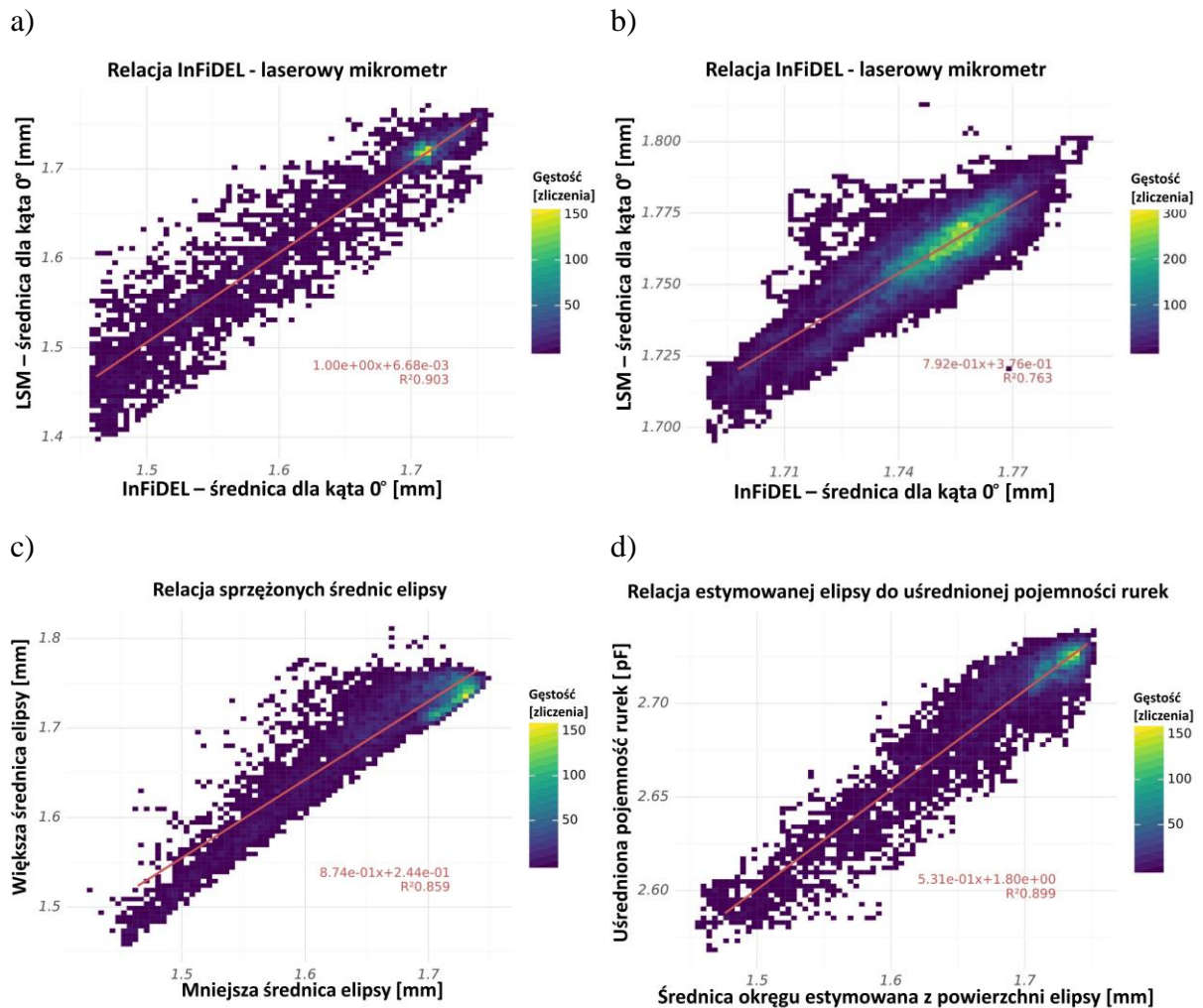
#### 6.4.9. Korekta współczynnika Poissona

Analizę wpływu współczynnika Poissona przeprowadzono w oparciu o charakterystykę R-FQM filamentu PLA dla różnych ilości dodatku HAp (Rysunek 6.9b,c,d). Rysunek 6.14a przedstawia przykładową zależność pomiędzy pomiarami LSM i InFiDEL dla PLA\_5HAp\_1.7 w formie wykresu gęstości. Ta konkretna próbka PLA została użyta po dodatkowej obróbce do opisanego później procesu druku 3D (gdzie jest określana jako PLA\_5HAp\_1.4), a jej charakterystyka została zmierzona po etapie przeciągania przy użyciu ciągnadła o średnicy oczka równej 1,7 mm.

Współczynniki opisujące linie trendu uzyskane z wykresu, podobne do tych dla PLA\_1.7 i PLA\_10HAp\_1.7, sugerują równoważną korelację między pomiarami średnicy LSM i InFiDEL. Warto jednak zauważyć, że ta równoważna korelacja może nie występować w dostępnych na rynku filamentach PLA (prawdopodobnie ze względu na obecność dodatkowych składników dodawanych dla barwy i poprawy właściwości drukowania [18]). Rysunek 6.14b przedstawia komercyjnie produkowany biały PLA z różnymi dodatkami stosowanymi w celu poprawy właściwości materiału w druku 3D i nadania barwy. Aby zapewnić precyzyjne wyniki pomiarów przez InFiDEL, w pomiarach średnicy dostępnych na rynku filamentów należy uwzględnić dodatkową poprawkę na wpływ współczynnika Poissona [18,109,110,112,114].

Korekta ta jest określana przez współczynniki liniowej linii trendu stworzonej na podstawie pomiarów. Rysunek 6.14b przedstawia przykładową relację komercyjnego filamentu gdzie korekta ta może być zastosowana przy użyciu równania  $y=0,792x+0,376$  (gdzie  $x$  jest średnicą zmierzoną przez InFiDEL bez korekcji współczynnika Poissona, a  $y$  jest średnicą po korekcie opartej na pomiarach LSM [18]). W przypadku PLA\_5HAp\_1.7 wytworzonego w prezentowanym procesie równanie to wynosi  $y=1x+0,007$ , co można przybliżyć do relacji  $y=x$  (podobnie dla PLA\_1.7 i PLA\_10HAp\_1.7). Oznacza to, że w przypadku filamentu wykonanego wyłącznie z granulatu PLA (rozdział 6.3, 6.4.4), niezależnie od dodatku związku HAp w zakresie od 0 do 10%, korekta współczynnika Poissona nie jest konieczna przy pomiarach, a moduł Younga materiału jest stosunkowo wysoki. Dlatego dla wszystkich charakterystyk średnicy wytworzonych filamentów w tym rozdziale korekta współczynnika Poissona nie została zastosowana.





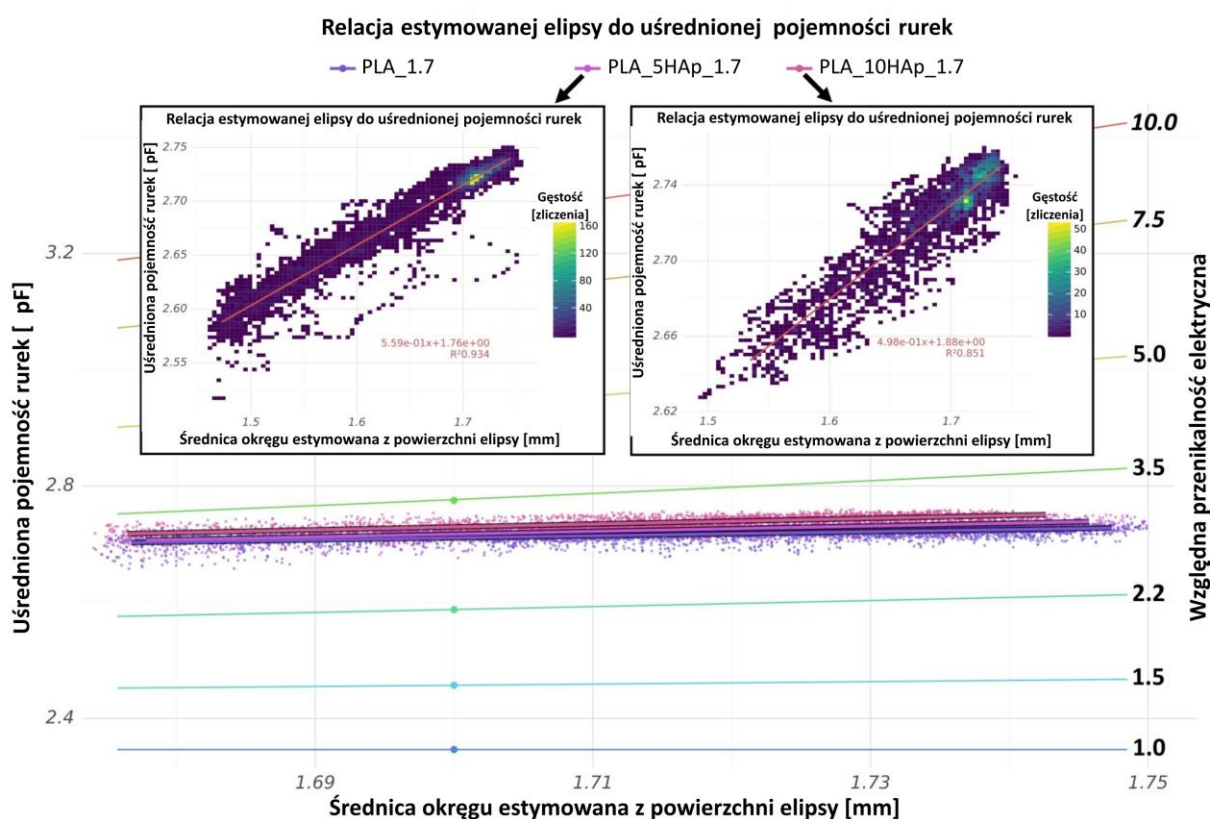
Rysunek 6.14. Wybrane charakterystyki R-FQM – wykres gęstości dla: a) relacji między średnicą zmierzona za pomocą niekompresyjnego pomiaru mikrometrem laserowym LSM, a średnicą zmierzona za pomocą kompresyjnych łożysk InFiDEL dla PLA\_5HAp\_1.7, b) relacji między średnicą zmierzona za pomocą niekompresyjnego pomiaru mikrometrem laserowym LSM, a średnicą zmierzona za pomocą kompresyjnych łożysk InFiDEL dla komercyjnego białego PLA o deklarowanej średnicy 1,75 mm, c) oszacowanej relacji między sprzężonymi średnicami elipsy na podstawie charakterystyki PLA\_1.7, d) relacji między uśrednioną pojemnością tub pojemnościowych a średnicą okręgu estymowaną z powierzchni elipsy dla PLA\_1.7.

#### 6.4.10. Owalność

Jednym z parametrów, który można oszacować na podstawie pomiaru średnicy w wielu osiach, jest owalność filamentu. Aby oszacować tę zależność, geometria przekroju poprzecznego filamentu jest przybliżona przez elipsę na podstawie pomiarów dla danego fragmentu filamentu [18]. Rysunek 6.14c przedstawia zależność między mniejszą i większą sprzężoną średnicą elipsy dla PLA\_1.7. Im mniejsza różnica między mniejszą i większą średnicą elipsy dla określonego fragmentu filamentu, tym lepsza jest jego owalność. W przypadku idealnie owalnego filamentu wykres byłby wyrażony jako pojedyncza linia, która symetrycznie dzieli wykres na dwie części.

### 6.4.11. Względna przenikalność elektryczna

Parametrem, który można oszacować na podstawie zestawionych wzdluznych charakterystyk R-FQM średnicy i pojemności rurki pojemnościowej filamentu, jest względna przenikalność elektryczna materiału. Aby wykonać to oszacowanie, przygotowujemy jest wykres z zastępczą średnicą okręgu filamentu obliczoną na podstawie powierzchni elipsy (rozdział 5.3, 6.4.10) umieszczoną na osi x, oraz uśrednioną pojemnością rurki umieszczoną na osi y (rozdział 6.4.2). Porównując wygenerowaną linię trendu z symulacją numeryczną dla rurki pojemnościowej (Rysunek 6.14d), szacuje się względną przenikalność elektryczną (szczegóły opisane w [18]). Rysunek 6.14d przedstawia przykład takiej relacji dla PLA\_1.7. Rysunek 6.15 przedstawia taką relację dla PLA\_1.7 wraz z relacjami z charakterystyk PLA\_5HAp\_1.7 i PLA\_10HAp\_1.7. Wszystkie przedstawione na tym rysunku charakterystyki filamentu uzyskano po jego przecięnięciu przez cięgiadło o średnicy 1,7 mm (rozdział 4.12).



Rysunek 6.15. Dwa górne wykresy przedstawiają charakterystyki R-FQM dla PLA\_5HAp\_1.7 (po lewej) i PLA\_10HAp\_1.7 (po prawej). Rysunek 6.14d przedstawia analogiczną charakterystykę dla PLA\_1.7. Poniżej przedstawiono relację uśrednionej pojemności rurek od średnicy zastępczej filamentu znormalizowaną do wyników symulacji [139] jako porównanie charakterystyk filamentów PLA z różnymi ilościami dodatku HAp po przecięnięciu przez oczko o średnicy 1,7 mm.

Można zauważyć że dodanie różnych ilości związku HAp do filamentu PLA ma zauważalny wpływ na zmierzoną względną przenikalność elektryczną (Rysunek 6.15, Tabela 6.5). Aby poprawić dokładność pomiaru, zakres średnic wykorzystanych do porównania został zoptymalizowany tak, aby pasował do zakresu wysokiej dokładności rurki pojemnościowej

(wpływ średnicy na dokładność rury pojemnościowej wyjaśniono szczegółowo w [18]). Tabela 6.5 przedstawia uzyskaną względną przenikalność elektryczną materiałów. Na podstawie przeprowadzonego porównania charakterystyk filamentu można zaobserwować, że względna wartość przenikalności elektrycznej jest proporcjonalna do ilości dodanego związku HAp. Na podstawie zmierzonych własności PLA\_1.7, jego względną przenikalność elektryczną szacuje się na 2,95. Wartość ta jest wysoce prawdopodobna, ponieważ względna przenikalność elektryczna PLA oszacowana w referencyjnych pracach waha się od 2,7 do 3,1 dla częstotliwości bliskich 1 MHz i w zależności od pochodzenia materiału [7,63-65]. Efekt rekryształizacji wyjaśniono w rozdziale 6.4.12.

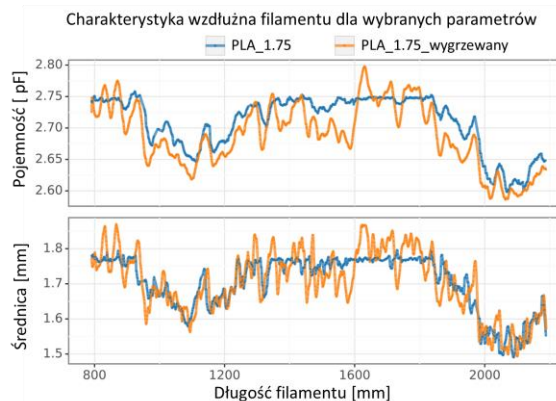
Tabela 6.5. Względna przenikalność elektryczna filamentów PLA oszacowana na podstawie linii trendu ich charakterystyk w zestawieniu do symulacji (Rysunek 6.15, 6.4.12).

Materiał	Względna przenikalność elektryczna	Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>
PLA_10HAp_1.7	3,11	0,851
PLA_5HAp_1.7	3,03	0,934
PLA_1.7*	2,95	0,907
PLA_1.75_wygrzewany	2,85	0,789

\* ta sama względna przenikalność elektryczna zmierzona dla PLA\_1.75

#### 6.4.12. Wpływ krystaliczności na charakterystykę filamentu R-FQM

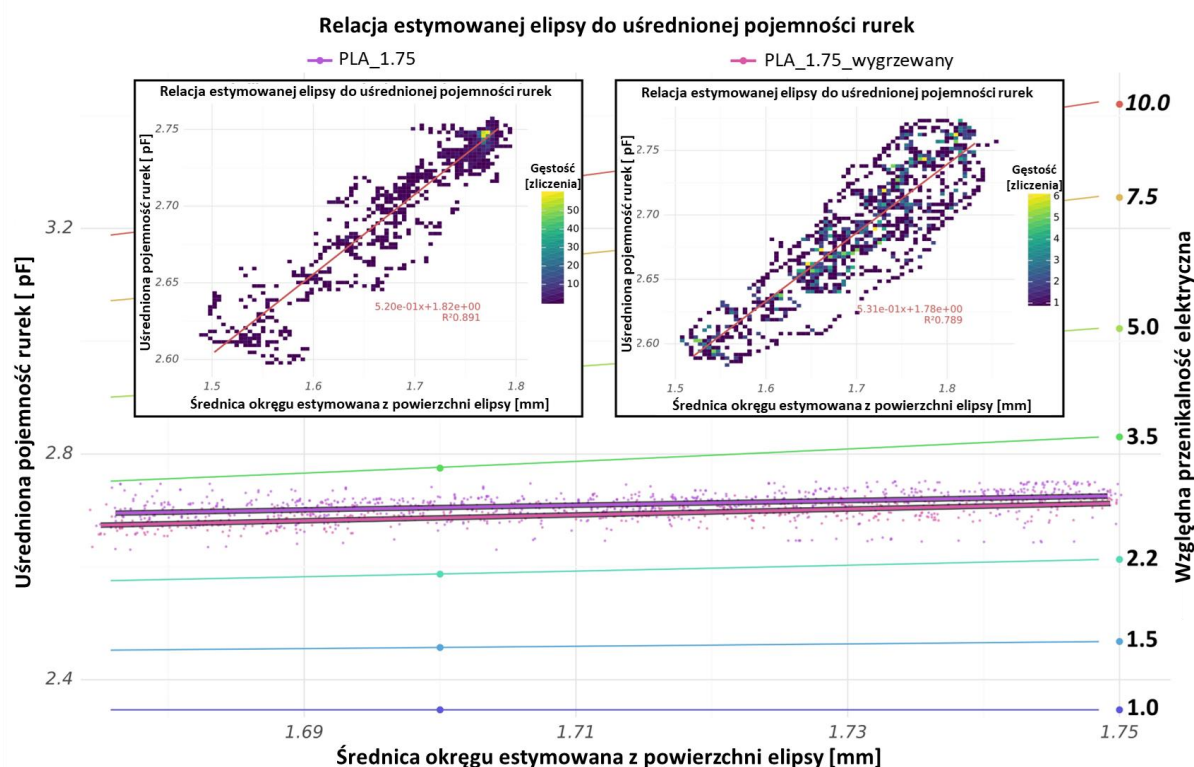
Próbka PLA\_1.75 została wybrana w celu określenia wpływu krystaliczności polimeru na pomiary uzyskane metodą R-FQM. Ponieważ materiał ten był amorficzny, był on wygrzewany w temperaturze 100 °C przez 24 godziny za pomocą suszarki w celu wywołania krystalizacji. Wybrany odcinek filamentu został umieszczony w rurce PTFE (średnica wewnętrzna 1,8 mm, średnica zewnętrzna 3 mm) w celu zachowania stabilności wymiarowej podczas wygrzewania. Uzyskane efekty mierzono metodami R-FQM, FTIR, DSC zgodnie z procedurami opisanymi odpowiednio w rozdziałach 3, 4.10.2, 4.10.4.



Rysunek 6.16. Porównanie charakterystyk R-FQM próbki PLA bez związku HAp po przeciągnięciu przez oczko o średnicy 1,75 mm. Porównanie przedstawia charakterystykę tego samego fragmentu filamentu przed i po wygrzewaniu próbki w celu rekryształizacji.

## 6. Instalacja do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie

Postanowiono zbadać wpływ stopnia krystaliczności PLA\_1.75 na wyniki pomiarów przenikalności elektrycznej. Rysunek 6.16 przedstawia wpływ wygrzewania na charakterystykę wzdłużną filamentu bez dodatku HAp po przeciągnięciu przez ciągadło o średnicy oczka równej 1,75 mm. Ponieważ długość charakterystyki wygrzewanej próbki wydłużyła się o dodatkowe 12,5% ze względu na niewystarczające tarcie między łożyskiem enkodera a żarnikiem po podgrzaniu (efekt wyjaśniony szczegółowo w rozdziale 4.12), oś X została odpowiednio przeskalowana w celu porównania z oryginalną nieobrobioną próbką (referencyjny pomiar długości próbki przed i po wygrzewaniu potwierdza omawiany błąd poślizgu enkodera). Średnia średnica próbki na całej jej długości zmieniła się tylko o 0,3%. Ponieważ wpływ wygrzewania na właściwości wzdłużne filamentu nie jest dokładnie taki sam na całej jego długości, istnieją pewne rozbieżności między obserwowalnymi właściwościami filamentu.

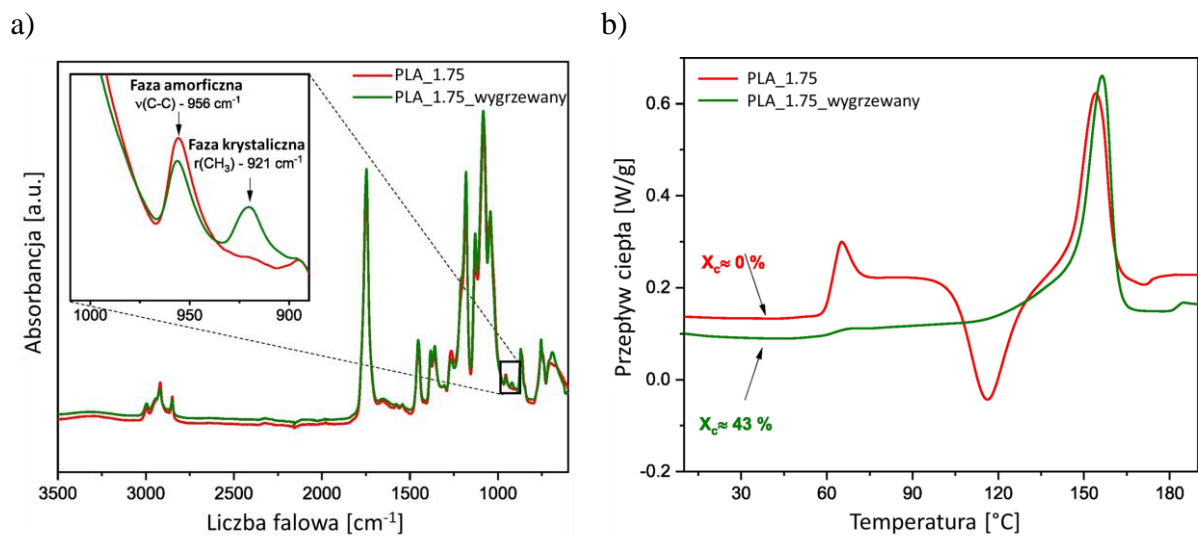


Rysunek 6.17. Dwa górne wykresy przedstawiają charakterystyki R-FQM dla PLA\_1.75 przed wygrzewaniem (po lewej) i PLA\_1.75\_wygrzewany po wygrzewaniu (po prawej). Poniżej przedstawiono zależność uśrednionej pojemności rurek od średnicy zastępczej znormalizowaną do wyników symulacji [139] jako porównanie charakterystyk wybranego fragmentu filamentu przed i po wygrzewaniu.

Wygrzewanie rekrytalizacyjne spowodowało dodatkową zmianę wzdłużnej charakterystyki średnicy. Może to być spowodowane odprężeniem materiału lub płynięciem wygrzewanego materiału. Wygrzewanie próbki przez 24 godziny w celu rekrytalizacji wpływa również na spadek względnej przenikalności elektrycznej, który prawdopodobnie jest spowodowany powstaniem frakcji krystalicznej. Rysunek 6.17 przedstawia zestawienie charakterystyk wygrzewanego filamentu (Rysunek 6.16) w odniesieniu do symulacji.



Aby poprawić dokładność pomiaru, zakres średnic użytych do porównania został zoptymalizowany tak, aby pasował do zakresu pomiarowego wysokiej dokładności rurki pojemnościowej (wpływ średnicy na dokładność rurki pojemnościowej wyjaśniono szczegółowo w [18]). Tabela 6.5 przedstawia szacunkową wartość względnej przenikalności elektrycznej dla analizowanego filamentu. Tabela 6.5 zawiera wyniki pomiarów użyte do analizy próbek filamentu PLA bez dodatku HAp (Rysunek 6.15 i Rysunek 6.17 przedstawiają ich charakterystyki) gdzie są one różnymi fragmentami filamentu po przeciągnięciu przez różne średnice oczek ciągadeł, ale niezależnie od tego wartość względnej przenikalności elektrycznej oszacowanej w obu wypadkach jest taka sama i została wyrażona w tabeli. Zgodność ta jest indykatorem wysokiej dokładności szacowania względnej przenikalności elektrycznej na podstawie charakterystyki wzdłużnej R-FQM.



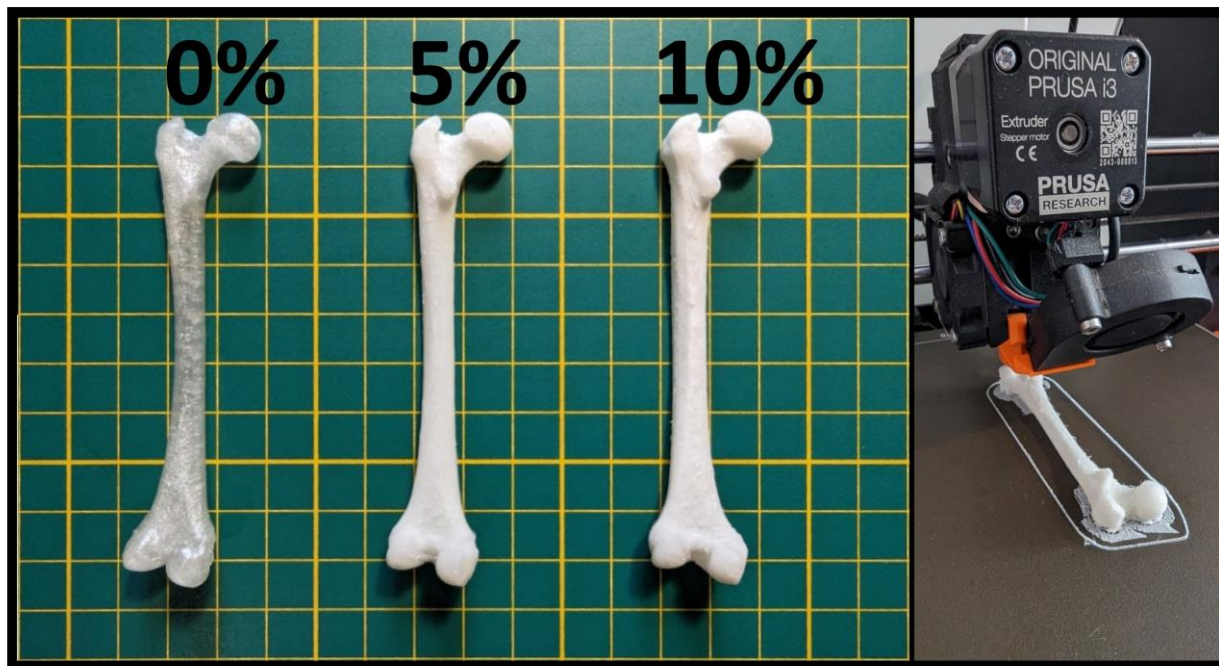
Rysunek 6.18. Porównanie własności filamentu PLA\_1.75 otrzymanego bezpośrednio po procesie zimnej ekstruzji SSE po przeciągnięciu przez oczko 1,75 mm i tego samego filamentu wygrzewanego w temperaturze 100 °C przez 24 godziny: a) widma ATR-FTIR, b) krzywe DSC zarejestrowane podczas pierwszego cyklu wygrzewania.

Wpływ krystaliczności PLA\_1.75 na pomiary względnej przenikalności elektrycznej został zestawiony z metodami referencyjnymi. Przeprowadzono analizy FTIR i DSC dla obu materiałów (przed i po wygrzewaniu). Rysunek 6.18a przedstawia widma w podczerwieni dla obu próbek. Krzywe są do siebie bardzo zbliżone, ale istnieją zauważalne różnice wskazujące na wzbogacenie materiału o frakcję krystaliczną po wygrzewaniu. Rysunek 6.18a posiada zbliżenie na obszar w zakresie długości fali 900 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Zhu Z. i in. w swoim artykule wykazali, że pasmo odpowiadające występowaniu drgań rozciągających  $\nu(\text{C-C})$  przy długości fali równej 956  $\text{cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla frakcji amorficznej, natomiast obecność pasma związanego z drganiami kołyszącymi  $r(\text{CH}_3)$  (921  $\text{cm}^{-1}$ ) wskazuje na obecność fazy krystalicznej w układzie [179]. Stąd można wnioskować, że ogrzewany materiał ma znaczny udział fazy krystalicznej w swojej strukturze. W celu dokładnego określenia stopnia krystaliczności przeprowadzono analizę DSC. Tabela 6.3 przedstawia parametry uzyskane z krzywej DSC (Rysunek 6.18b) dla wygrzewanego filamentu. Stopień krystaliczności obliczono na około 43%. Wpływ na charakterystykę filamentu opisano w punkcie 3.10.



### 6.5. Zastosowanie w technikach addytywnych

Hydroksyapatyt jest wysoko ceniony w zastosowaniach medycznych ze względu na jego użyteczność w inżynierii tkanki kostnej, która wykorzystuje techniki wytwarzania przyrostowego [180]. Aby zbadać właściwości drukowania wytworzonych filamentów PLA\_1.4, materiały zostały wykorzystane do wydrukowania skanu kości udowej [181] w skali 1:5 (Rysunek 6.19). W tym celu wykorzystano drukarkę 3D Prusa MK3S z PrusaSlicer 2.7.4.



Rysunek 6.19. Skan kości udowej [180] wydrukowany przy użyciu druku 3D metodą FDM. Od lewej, kolejno użyty filament: PLA\_1.4, PLA\_5HAp\_1.4, PLA\_10HAp\_1.4. Jednostką skali siatki będącej tłem jest 1 cm. Do drukowania wykorzystano drukarkę 3D Prusa MK3S (po prawej).

Na podstawie charakterystyki filamentu PLA\_1.4 (Rysunek 6.10b), obliczono średnią wartość średnicy każdego z filamentów. Stwierdzono, że średnia średnica filamentu PLA\_1.4 wynosiła 1,417 mm, podczas gdy filament PLA\_5HAp\_1.4 miał średnią średnicę równą 1,423 mm, a filament PLA\_10HAp\_1.4 miał średnią średnicę o wartości 1,414 mm. Mnożnik ekstruzji dla każdego wydruku został ustawiony zgodnie z wymaganą ilością filamentu, który miał być wytłaczany podczas drukowania na podstawie tych wartości. Wszystkie pozostałe ustawienia oprogramowania tnącego (slicer) były identyczne dla każdego z wydruków, w tym temperatura dyszy ekstrudera która ustawiona była na wartość 210 °C. Produkcja filamentów PLA i ich późniejsze wieloetapowe przeciąganie przez oczka ciągadeł umożliwiło uzyskanie wysokiej jakości wydruków pomimo mniejszej średnicy filamentu równej w przybliżeniu wartości 1,4 mm (standard dla tego typu drukarek 3D wynosi 1,75 mm) i faktu różnych składów materiałów. Kość udowa wyprodukowana przy użyciu PLA\_1.4 jest przezroczysta, podczas gdy kolor wydrukowanego obiektu przy użyciu PLA\_5HAp\_1.4 i PLA\_10HAp\_1.4 przybiera różne odcienie bieli.

## 6.6. Podsumowanie

Właściwości fizykochemiczne wytworzonych materiałów w postaci filamentów zostały zmierzone za pomocą nowatorskiej techniki R-FQM, dzięki której możliwe jest przeprowadzenie wzdłużnej charakteryzacji filamentu na całej jego długości. Uzyskane wyniki R-FQM zostały porównane z metodami referencyjnymi opartymi na punktowych pomiarach próbek z wybranych fragmentów filamentu. Uzyskane wyniki były zgodne w takich aspektach, jak ilość napełniacza związku HAp lub wpływ krystaliczności na właściwości materiału i dowodzą niezawodności i skuteczności techniki R-FQM w dziedzinie charakteryzacji właściwości filamentów. Uzyskane właściwości R-FQM mogą być również podstawą do oceny przydatności materiału do druku 3D metodą FDM pod względem zakresu wahań średnicy i potencjalnych problemów podczas procesu, oraz mogą zapewnić niezbędną korektę parametrów drukowania takich jak mnożnik ekstruzji. Zbadano właściwości strukturalne i termiczne materiału w formie filamentu, a uzyskane wyniki wykorzystano do walidacji nowych metod pomiaru właściwości, takich jak R-FQM lub statycznej próby rozciągania filamentu.

Ponadto szczegółowo przedstawiono cykl życia filamentów używanych w druku 3D ekstruzji materiału, od początkowych etapów materiału w formie bazowych składników dostarczonego surowca do ostatecznego wykorzystania filamentu w postaci wydrukowanych obiektów 3D. W przypadku kompozytów PLA przeanalizowano wpływ związku HAp w odniesieniu do czystych filamentów PLA oraz omówiono i porównano właściwości otrzymanych materiałów. Ponadto zbadano stabilność właściwości filamentu na ich długości na podstawie uzyskanych charakterystyk R-FQM. Na podstawie uzyskanych wyników można było zaplanować dalszy proces produkcyjny filamentu przy użyciu zimnej ekstruzji materiału SSE. Przedstawione metody pomiarowe zostały zastosowane podczas procesu zmniejszania średnicy filamentu z wieloetapowym przeciąganiem przez oczka ciągadeł, umożliwiając wgląd w proces w postaci porównywanych zmian właściwości i charakterystyk filamentów.

Proces opisany w tym rozdziale pozwala na wytwarzanie wysokiej jakości wydruków 3D przy użyciu druku 3D metodą FDM, pomimo niskoseryjnej produkcji filamentów i różnorodności produkowanych filamentów. W kontekście przyszłej niskoseryjnej produkcji filamentów korzystne byłoby wykonanie wstępnej gorącej ekstruzji materiału o średnicy większej niż pożądana średnica 1,75 mm na całej długości filamentu. Przy założeniu że zmienność średnicy uzyskanego filamentu będzie zawsze powyżej pożądanej wartości, średnica filamentu może zostać zmniejszona poprzez zimną ekstruzję SSE aż do osiągnięcia stabilnej pożądanej średnicy 1,75 mm. Takie podejście zapewnia niską zmienność średnicy filamentu przy uzyskaniu jej pożądanej wartości, która jest równa tej wykorzystywanej do druku 3D metodą FDM. Co więcej, podejście to ułatwia produkcję wysokiej jakości wydruków przy niskonakładowej produkcji filamentów z przygotowanych materiałów.

## 7. Zakończenie

Niniejsza dysertacja została poświęcona wzdluznej charakteryzacji materialow w formie filamentow omawiajac jej zastosowania dla instalacji do wytwarzania materialow aktywowanych chemicznie do zastosowan w technikach addytywnych pozwalajacej na monitorowanie, kontrole i poprawe wlascosci wytwarzanych filamentow. Przygotowano instalacje do wytwarzania materialow aktywowanych chemicznie do zastosowan w technikach addytywnych takich jak druk 3D metoda FDM. Zaprojektowano, zbudowano i zoptymalizowano aparature pomiarowa do charakteryzacji materialow aktywowanych chemicznie w formie filamentu do uzycia podczas procesu wytwarzania filamentu jak i po jego zakonczeniu. Opracowano, zlozono i uruchomiono autorskie ukklady elektroniczne odpowiadajace za dzialanie poszczegolnych moduLOW pomiarowych. Zbadano wlascosci materialow w formie filamentu i porownano wyniki z metodami referencyjnymi. Praktycznie wykorzystano powstała instalacje przy wytwarzaniu materialow aktywowanych chemicznie do zastosowan w technikach addytywnych w formie filamentu dla drukarek 3D typu FDM.

Rozdział 2 zawierał teoretyczne wprowadzenie do aspektów druku 3D metoda FDM w tym cyklu zycia filamentu bedacego materialem uzywanym do druku 3D. Sa tam omowione aspekty monitorowania wlasciwosci materialu w formie filamentu wzdluz jego dlugosci w czasie rzeczywistym przy wysokiej dokladnosci pomiaru.

W rozdziale 3 zaprezentowano realizacje zautomatyzowanego, nieniszczacego układu pomiarowego do monitorowania wlasciwosci materialowych filamentow FDM w czasie rzeczywistym. Omowiona zostala implementacja w formie konfiguracji z czujnikami umieszczonymi szeregowo z odstepami o okreslonych znanych odleglosciach pozwalajacej na monitorowanie polozenia wzdluznego filamentu w systemie. W rozdziale przedstawiono zasade dzialania poszczegolnych moduLOW pomiarowych wraz z ich topologia.

Rozdział 4 poświęcono teorii, symulacji i kalibracji układow pomiarowych i wytwarzania. W rozdziale omowione zostaly metodyki interpretacji danych zebranych przez sensory, kalibracje poszczegolnych moduLOW, symulacje zawierajace analize wybranych czynnikow, metodologie obróbki danych z sensorow, przykladowe charakterystyki wygenerowane przy uzyciu zaprezentowanej aparatury pomiarowej, analize bledow pomiarowych, oraz metody uzyte przy wytwarzaniu materialow do druku 3D ekstruzji materialow.

W rozdziale 5 omowiono metodologie pomiaru wlasciwosci filamentow w formie zautomatyzowanego nieniszczacego monitorowania wlasciwosci materialow w oparciu o przenikalnosć elektryczną, enkodowanie wzdluzne i wieloosiowe pomiary srednicy w czasie rzeczywistym. Przedstawiono rowniez pomiary wykonane moduLami ultradzwiekowymi i optycznymi. Omowiono przeprowadzone pomiary setek roznych probek materialow powszechnie uzywanych w technologii addytywnej osadzania topionego materialu znanej pod akronimem FDM i omowiono wyniki przeprowadzonych eksperymentow.

Rozdział 6 przedstawia całokształt instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie w trakcie działania. Przeanalizowane zostały wyzwania obecne przy niskonakładowej produkcji filamentów takie jak problemy z utrzymaniem wysokiej jakości filamentu na całej jego długości. Omówiono metody kontroli i korekcji kluczowych właściwości filamentu. Zastosowano monitorowanie jakości filamentu w czasie rzeczywistym (R-FQM), testy rozciągania filamentu, redukcję średnicy filamentu za pomocą wytłaczania w stanie stałym (SSE) i pomiary właściwości fizykochemicznych w kontekście instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie.

**Wszystkie postawione w pracy cele zostały zrealizowane.** Opracowano instalację do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych. Zastosowano wzdluzną charakteryzację materiałów w formie filamentów przy pomocy opracowanej techniki R-FQM. Przy użyciu instalacji i jej systemów pomiarowych monitorowano i kontrolowano wytwarzanie aktywowanych chemicznie filamentów co poskutkowało poprawą ich własności. W rozdziale 3, 4 i 5 przedstawiono szczegółowo wszystkie zagadnienia związane z opracowaną autorską techniką pomiarową R-FQM. Podczas eksperymentów zweryfikowano praktycznie możliwości pomiarowe urządzenia dedykowanego do instalacji. Finalnie zrealizowano proces produkcyjny trzech różnych filamentów przy użyciu przedstawionej instalacji.

**Postawiona teza została udowodniona.** Na podstawie enkodowanych pomiarów filamentu: średnicy mierzonej metodą optyczną i kompresyjnymi łożyskami, wieloosiowej pojemności, analizy widma ultradźwiękowego oraz optycznej spektroskopii transmisyjnej i emisyjnej, możliwa jest wzdluzna charakteryzacja filamentu produkowanego do druku 3D metody osadzania topionego materiału i pomiar jego istotnych parametrów: względnej przenikalności elektrycznej, krągłości, defektów strukturalnych, poziomu zawilgocenia materiału, proporcji składników, współczynnika Poissona, a także możliwa jest klasyfikacja materiału. W rozdziale 6 przeprowadzono eksperyment wytwarzania filamentu przy pomocy instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych, w którym wykorzystano opracowany układ pomiaru wzdluznej charakterystyki filamentu R-FQM. Uzyskane wyniki pozwoliły na potwierdzenie użyteczności układu pomiarowego w instalacji i przedstawiona instalacja z powodzeniem może być wykorzystana w produkcji filamentu aktywowanego chemicznie. Była to pierwsza, znana autorowi, demonstracja instalacji z wykorzystaniem metodologii pomiarowej takiej jak R-FQM.

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć tej pracy spełniających jej cele autor zalicza:

- **Zaprojektowanie, budowa i optymalizacja instalacji** do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych. Dostarczyło to narzędzia pozwalające na nieosiągalną wcześniej automatyczną charakteryzację wzdluzną własności filamentów.
- **Opracowanie i weryfikacja eksperymentalna** przygotowanych autorskich układów elektronicznych odpowiadających za działanie poszczególnych modułów

pomiarowych. Pozwoliło to przygotować poszczególne układy elektroniczne do przeprowadzenia pomiarów.

- **Przygotowanie aparatury pomiarowej do charakteryzacji materiałów aktywowanych chemicznie w formie filamentu.** Skalibrowana aparatura o znanych dokładnościach pozwoliła na pomiary filamentów zarówno podczas procesu wytwarzania w instalacji jak i po jego zakończeniu.
- **Zbadanie własności materiałów w formie filamentu i ich porównanie z metodami referencyjnymi.** Dało to wgląd w własności komercyjnie dostępnych filamentów i pozwoliło zdefiniować najważniejsze parametry opisujące filamente.
- **Praktyczne wykorzystanie powstałej instalacji** przy wytwarzaniu materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych w formie filamentu dla drukarek 3D typu FDM. Wykorzystanie techniki R-FQM pozwoliło na poprawienie parametrów filamentu w trakcie produkcji.
- **Realizacja i charakteryzacja autorskiej metody redukcji średnicy filamentów.** Wykorzystaną technikę R-FQM w instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie jako metodę kontroli parametrów filamentu.

Przeprowadzone badania pokazują, iż wzłużna charakteryzacja materiałów w formie filamentów może być wykorzystywana w instalacji do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych. R-FQM pozwala na monitorowanie, kontrolę i poprawę własności wytwarzanych filamentów. W przyszłości opisana metodologia może zostać użyta w instalacjach do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie pracującymi poza murami laboratoriów. Autor planuje poszerzyć przedstawione w rozprawie badania o dodatkowe eksperymenty związane z nowymi metodami charakteryzacji filamentu i kontroli jego parametrów dążąc do jeszcze wyższej jakości wytwarzania. Ponadto aktualnie prowadzi badania nad optycznymi i ultradźwiękowymi modułami pomiarowymi.



## Streszczenie

### Streszczenie w języku polskim

Wraz z coraz szybszym tempem rozwoju badań naukowych i postępu technologicznego rośnie zapotrzebowanie na szybkie prototypowanie w placówkach docelowych przy użyciu określonych specyficznych materiałów. Technologie addytywne, takie jak druk 3D metodą osadzania topionego materiału z dedykowaną instalacją do wytwarzania filamentów, stały się ekonomicznie opłacalnym rozwiązaniem tej potrzeby. Produkcja niestandardowych materiałów dla tego procesu często stwarza potrzebę wykorzystania instalacji w formie niskonakładowej linii produkcyjnej filamentów. Istotnym wyzwaniem w takich procesach produkcyjnych jest utrzymanie wysokiej jakości filamentu na całej jego długości. Powodem jest to, że nieskompensowana zmiana właściwości materiału stosowanego w procesie wytlaczania materiału w druku 3D jest jednym z czynników prowadzących do niespójności i wad produkowanych części. Stwarza to zapotrzebowanie na niedrogi monitor jakości filamentu w czasie rzeczywistym, który może scharakteryzować właściwości materiału filamentu na całej jego długości.

Praca doktorska przedstawia instalację do wytwarzania materiałów aktywowanych chemicznie do zastosowań w technikach addytywnych, gdzie zastosowano automatyczną charakteryzację wzdłużną własności filamentów. Aby zapewnić wysoką jakość filamentu, konieczne jest monitorowanie i zarządzanie szeregiem istotnych właściwości, w tym spójnością geometrii, zmiennością objętości, owalnością, jednorodnością materiału, stosunkiem mieszanki oraz brakiem wad wewnętrznych i zewnętrznych, takich jak pęcherzyki powietrza. W tym celu do instalacji produkcyjnej wdrożono autorski monitor jakości filamentu czasu rzeczywistego (R-FQM), który pozwala na szczegółowy wgląd w charakterystykę filamentu podczas procesu produkcyjnego. Monitor R-FQM implementuje śledzenie zmian zmierzonej pojemności rurki pojemnościowej i średnicy oraz innych właściwości przy użyciu czujników różnych typów dla wielu wybranych osi oraz enkodowania wyników do określonego fragmentu filamentu używanego w druku 3D metodą osadzania topionego materiału. Dzięki tak zebrany danym monitorowano między innymi takie czynniki, jak wilgotność materiału, krągłość, defekty materiałowe, proporcje składników, względną przenikalność elektryczną, współczynnik Poissona czy typ materiału. Przedstawiony został pierwszy autorski prototyp urządzenia pomiarowego i szczegółowo opisano jego zasadę działania. Jako przykłady zastosowań przedstawiono rozpoznawanie typu materiału na podstawie charakterystyki filamentu kilku typów materiału różnych producentów, opisano proces absorpcji wilgoci w czasie dla wybranych filamentów oraz pokazano wykrywanie defektów o różnym stopniu nasilenia.

R-FQM, w połączeniu z autorskim procesem wieloetapowego przeciągania filamentu przez ciągadło oczkowe, pozwala na monitorowanie i kontrolę własności filamentów w trakcie produkcji. Innowacyjne techniki zostały zilustrowane podczas produkcji filamentów kompozytowych na bazie polilaktydu z dodatkiem nanohydroksyapatytu. Zredukowano średnicę wyekstrudowanego materiału poprzez wieloetapowe przeciąganie tak powstałego filamentu przez szereg oczek ciągadeł drutowych o malejących średnicach. W trakcie procesu

produkcyjnego filamenty zostały scharakteryzowane na różnych etapach wytwarzania, między innymi za pomocą analiz właściwości strukturalnych i termicznych, a także zaproponowanej statycznej próby rozciągania.

**Streszczenie w języku Angielskim**

With the accelerating pace of scientific research and technological advancement, there is a growing need for rapid prototyping in dedicated facilities using specific materials. Additive technologies, such as material extrusion 3D printing with a dedicated filament manufacturing facility, have become an economically viable solution to this need. The production of non-standard materials for this process often creates the need for installation in the form of a low-volume filament production line. A major challenge in such production processes is maintaining the quality of the filament throughout. This is because uncompensated variation in the properties of the material used in the 3D printing extrusion process is one of the factors leading to inconsistencies and defects in the parts produced. This creates a need for a low-cost, real-time filament quality monitor that can characterise the material properties of the filament along its entire length.

The thesis presents an installation for the production of chemically activated materials for additive technology applications, where automated longitudinal characterisation of filament properties has been applied. In order to ensure high quality filaments, it is necessary to monitor and manage a number of important properties including geometry consistency, volume variation, ovality, material homogeneity, blend ratio and the absence of internal and external defects such as air bubbles. To this end, a proprietary Real Time Filament Quality Monitor (R-FQM) has been implemented in the production installation to provide detailed insight into the characteristics of the filament during the production process. The R-FQM monitor implements the tracking of changes in the measured capacitance tube volume and diameter and other properties using different types of sensors for multiple selected axes and encoding the results to the specific piece of filament used in the 3D printing of the extruded material. The data collected made it possible to monitor factors such as material moisture content, roundness, material defects, component ratios, relative electrical permeability, Poisson's ratio or material type, among others. The first proprietary prototype of the instrument is presented and its operating principle is described in detail. Application examples include the identification of filament material type based on the characteristics of multiple material types from different manufacturers, the process of moisture absorption over time for selected filaments, and the detection of defects of varying severity.

R-FQM, combined with a proprietary multi-step process of drawing the filament through a wire drawing die, allows the properties of the filaments to be monitored and controlled during production. The innovative techniques were demonstrated in the production of polylactide-based composite filaments with the addition of nanohydroxyapatite. The diameter of the extruded material was reduced by pulling the resulting filament through a series of wire drawing dies of decreasing diameter in several stages. During the manufacturing process, the filaments were characterised at various stages of manufacture, including structural and thermal property analysis, as well as the proposed tensile test.

## Bibliografia

- [1] N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Front. Mech. Eng.* 8 (2013) 215–243. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>.
- [2] Indian Heart J., Application of 3D printing in medicine - PMC, (2016). doi: 10.1016/j.ihj.2016.01.009 (accessed June 19, 2024).
- [3] K. Sathish, S.S. Kumar, R.T. Magal, V. Selvaraj, V. Narasimharaj, R. Karthikeyan, G. Sabarinathan, M. Tiwari, A.E. Kassa, A Comparative Study on Subtractive Manufacturing and Additive Manufacturing, *Advances in Materials Science and Engineering* 2022 (2022) 6892641. <https://doi.org/10.1155/2022/6892641>.
- [4] D.H. Jonassen, Instructional Design as Design Problem Solving: An Iterative Process, *Educational Technology* 48 (2008) 21–26.
- [5] A. Jandyal, I. Chaturvedi, I. Wazir, A. Raina, M.I. Ul Haq, 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0, *Sustainable Operations and Computers* 3 (2022) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.susoc.2021.09.004>.
- [6] C. Duty, C. Ajinjeru, V. Kishore, B. Compton, N. Hmeidat, X. Chen, P. Liu, A.A. Hassen, J. Lindahl, V. Kunc, What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers, *Journal of Manufacturing Processes* 35 (2018) 526–537. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.008>.
- [7] J.K. Fink, *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew, 2017.
- [8] Additive Technology: Update on Current Materials and Applications in Dentistry - Barazanchi - 2017 - *Journal of Prosthodontics* - Wiley Online Library, (2016). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jopr.12510> (accessed June 19, 2024).
- [9] Z. Jiang, B. Diggle, M.L. Tan, J. Viktorova, C.W. Bennett, L.A. Connal, Extrusion 3D Printing of Polymeric Materials with Advanced Properties, *Advanced Science* 7 (2020) 2001379. <https://doi.org/10.1002/advs.202001379>.
- [10] G. Hsiang Loh, E. Pei, J. Gonzalez-Gutierrez, M. Monzón, An Overview of Material Extrusion Troubleshooting, *Applied Sciences* 10 (2020) 4776. <https://doi.org/10.3390/app10144776>.
- [11] J.V. Ecker, M. Kracalik, S. Hild, A. Haider, 3D - Material Extrusion - Printing with Biopolymers: A Review, *Cme* 5 (2017) 83–96. <https://doi.org/10.13189/cme.2017.050402>.
- [12] T. Hachimi, N. Naboulsi, F. Majid, R. Rhanim, I. Mrani, H. Rhanim, Design and Manufacturing of a 3D printer filaments extruder, *Procedia Structural Integrity* 33 (2021) 907–916. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.10.101>.
- [13] V. Zukas, J.A. Zukas, *An Introduction to 3D Printing*, First Edition Design Pub., 2015.
- [14] J.K. Fink, *3D Industrial Printing with Polymers*, John Wiley & Sons, 2018.
- [15] P. John, V.R. Komma, S.P. Bhore, Development of MATLAB code for tool path data extraction from the G code of the fused filament fabrication (FFF) parts, *Eng. Res. Express* 5 (2023) 025018. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/accc6f>.
- [16] C. Cardona, A.H. Curdes, A.J. Isaacs, Effects of Filament Diameter Tolerances in Fused Filament Fabrication, *IU Journal of Undergraduate Research* 2 (2016) 44–47.
- [17] M. Moretti, F. Bianchi, N. Senin, Towards the development of a smart fused filament fabrication system using multi-sensor data fusion for in-process monitoring, *Rapid Prototyping Journal* 26 (2020) 1249–1261.
- [18] J. Aniolis, G. Dudzik, K.M. Abramski, Automated non-destructive 3D printing filament material properties monitoring based on electric permittivity, longitudinal encoding and

- diameter multi-axes real-time measurements, *Additive Manufacturing* 84 (2024) 104103. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104103>.
- [19] F.C.C. Jr, *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, 2003.
- [20] J. Aniulis, B. Kryszak, M. Grzymajło, G. Dudzik, K. Abramski, K. Szustakiewicz, Characterisation and manufacturing methods of material extrusion 3D printing composites filaments based on polylactide and nanohydroxyapatite, 2024. <https://doi.org/10.31224/3783>.
- [21] J. Hu, Study on STL-Based Slicing Process for 3D Printing, (2017). <https://hdl.handle.net/2152/89888> (accessed August 19, 2024).
- [22] S. Wickramasinghe, T. Do, P. Tran, FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments, *Polymers* 12 (2020) 1529.
- [23] T. Huang, S. Wang, K. He, Quality control for fused deposition modeling based additive manufacturing: Current research and future trends, in: 2015 First International Conference on Reliability Systems Engineering (ICRSE), IEEE, 2015: pp. 1–6.
- [24] D. Popescu, A. Zapciu, C. Amza, F. Baciu, R. Marinescu, FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review, *Polymer Testing* 69 (2018) 157–166.
- [25] M. Moretti, A. Rossi, Closed-Loop Filament Feed Control in Fused Filament Fabrication, *3D Printing and Additive Manufacturing* 10 (2023) 500–513.
- [26] A. Dey, I.N. Roan Eagle, N. Yodo, A review on filament materials for fused filament fabrication, *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 5 (2021) 69.
- [27] J. Hadrava, Real-Time Visual Inspection of Spool Winding Quality, (2022). <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/171659> (accessed August 19, 2024).
- [28] K.K. Hausman, R. Horne, *3D Printing For Dummies*, John Wiley & Sons, 2014.
- [29] V. Mirón, S. Ferrándiz, D. Juárez, A. Mengual, Manufacturing and characterization of 3D printer filament using tailoring materials, *Procedia Manufacturing* 13 (2017) 888–894.
- [30] E. Prasad, M.T. Islam, D.J. Goodwin, A.J. Megarry, G.W. Halbert, A.J. Florence, J. Robertson, Development of a hot-melt extrusion (HME) process to produce drug loaded Affinisol™ 15LV filaments for fused filament fabrication (FFF) 3D printing, *Additive Manufacturing* 29 (2019) 100776.
- [31] W. Seemann, Deformation of an elastic helix in contact with a rigid cylinder, *Archive of Applied Mechanics* 67 (1996) 117–139.
- [32] Chris Borge, Open Ball V1 (Ball vise system), 2024. <https://www.printables.com/model/823122-open-ball-v1-ball-vise-system>.
- [33] shakeNbake08, Geometric Ribbed Pot - Vase Mode, 2022. <https://www.printables.com/model/289983-geometric-ribbed-pot-vase-mode>.
- [34] CharlyA, Airbus A320 Engine, 2022. <https://www.printables.com/model/296201-airbus-a320-engine/comments>.
- [35] L. Fang, Y. Yan, O. Agarwal, S. Yao, J.E. Seppala, S.H. Kang, Effects of environmental temperature and humidity on the geometry and strength of polycarbonate specimens prepared by fused filament fabrication, *Materials* 13 (2020) 4414.
- [36] M. Fang, N. Zhang, M. Huang, B. Lu, K. Lamnawar, C. Liu, C. Shen, Effects of hydrothermal aging of carbon fiber reinforced polycarbonate composites on mechanical performance and sand erosion resistance, *Polymers* 12 (2020) 2453.
- [37] A. Aniskevich, O. Bulderberga, L. Stankevics, Moisture Sorption and Degradation of Polymer Filaments Used in 3D Printing, *Polymers* 15 (2023) 2600.



- [38] A. Hamrol, B. Góralski, R. Wichniarek, W. Kuczko, The Natural Moisture of ABS Filament and Its Influence on the Quality of FFF Products., *Additive Manufacturing* 16(3) (2023) 938.
- [39] M.K. Kim, I.H. Lee, H.-C. Kim, Effect of fabrication parameters on surface roughness of FDM parts, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 19 (2018) 137–142.
- [40] zkovkristian Plastic\_Innovations, Corvette ZR1 engine block business card holder, business card holder engine ZR1 block V8 (Bugs fixed), 2017. <https://www.thingiverse.com/thing:2670512>.
- [41] C. Liu, A.C.C. Law, D. Roberson, Z.J. Kong, Image analysis-based closed loop quality control for additive manufacturing with fused filament fabrication, *Journal of Manufacturing Systems* 51 (2019) 75–86.
- [42] P. Charalampous, I. Kostavelis, D. Tzovaras, Non-destructive quality control methods in additive manufacturing: a survey, *Rapid Prototyping Journal* 26 (2020) 777–790.
- [43] G.P. Greeff, M. Schilling, Closed loop control of slippage during filament transport in molten material extrusion, *Additive Manufacturing* 14 (2017) 31–38.
- [44] M. Moretti, A. Rossi, N. Senin, In-process simulation of the extrusion to support optimisation and real-time monitoring in fused filament fabrication, *Additive Manufacturing* 38 (2021) 101817.
- [45] F.B. Haro, J.M. de Agustín del Burgo, R. D’Amato, M.I. Marcos, E.S. Heras, J.M.G. Alonso, Monitoring of the additive manufacturing process for the use of biomaterials in medical field, in: *Proceedings of the Sixth International Conference on Technological Ecosystems for Enhancing Multiculturality*, 2018: pp. 428–432.
- [46] A. Petsiuk, J.M. Pearce, Open source filament diameter sensor for recycling, winding, and additive manufacturing machines, *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 143 (2021) 105001.
- [47] A. Rahimizadeh, J. Kalman, K. Fayazbakhsh, L. Lessard, Recycling of fiberglass wind turbine blades into reinforced filaments for use in Additive Manufacturing, *Composites Part B: Engineering* 175 (2019) 107101.
- [48] Prusa Research a.s., PrusaSlicer G-code viewer, (2022). [https://help.prusa3d.com/article/prusaslicer-g-code-viewer\\_193152](https://help.prusa3d.com/article/prusaslicer-g-code-viewer_193152).
- [49] A. Diouf-Lewis, R.D. Farahani, F. Iervolino, J. Pierre, Y. Abderrafai, M. Lévesque, N. Piccirelli, D. Therriault, Design and characterization of carbon fiber-reinforced PEEK/PEI blends for Fused Filament Fabrication additive manufacturing, *Materials Today Communications* 31 (2022) 103445.
- [50] Z. Ye, C. Liu, W. Tian, C. Kan, In-situ point cloud fusion for layer-wise monitoring of additive manufacturing., *Journal of Manufacturing Systems* 61 (2021) 210–222.
- [51] J. Zhang, J. Wang, S. Dong, X. Yu, B. Han, A review of the current progress and application of 3D printed concrete. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *Additive Manufacturing* 125 (2019) 105533.
- [52] P. Gui, L. Tang, S. Mukhopadhyay, MEMS based IMU for tilting measurement: Comparison of complementary and kalman filter based data fusion., in: *IEEE 10th Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA)*, 2015: pp. 2004–2009.
- [53] Thomas Sanladerer and Daniel Smullen, Inline Filament Diameter Estimator, Lowcost (InFiDEL), (2021). <https://github.com/drspangle/infidel-sensor>.
- [54] G. Dubbeldam, Laser shadow method for measuring the diameter of a transparent filament, *Optics in Engineering Measurement* 599 (1986) 370–373.

- [55] M.A. Corporation, High-Accuracy Non-Contact Measuring Sensors LASER SCAN MICROMETER, (2022). [https://www.mitutoyo.com/webfoo/wp-content/uploads/2101\\_Laser-Scan-Mic.pdf](https://www.mitutoyo.com/webfoo/wp-content/uploads/2101_Laser-Scan-Mic.pdf).
- [56] I. Buj-Corral, E.E. Zayas-Figueras, Comparative study about dimensional accuracy and form errors of FFF printed spur gears using PLA and Nylon, *Polymer Testing* 117 (2023) 107862.
- [57] J. Aniulis, Układ do pomiaru względnej przenikalności dielektrycznej materiału stosowanego w urządzeniu wytwarzania przyrostowego, (2022).
- [58] W.Q. Yang, Hardware design of electrical capacitance tomography systems, *Measurement Science and Technology* 7 (1996) 225.
- [59] W. Smolik, J. Kryszyn, T. Olszewski, R. Szabatin, Methods of small capacitance measurement in electrical capacitance tomography, *Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska* 7 (2017).
- [60] Á. Pintér, I. Dénes, Interface circuit for measuring small capacitance changes in sensor networks, *IET Science, Measurement & Technology* 9 (2015) 570–578.
- [61] A. Rich, Shielding and guarding, *Analog Dialogue* 17 (1983) 8–13.
- [62] M. Shielding, Microelectrode Shielding, Voltage and Patch Clamping with Microelectrodes (1985) 25.
- [63] F. Reverter, X. Li, G.C. Meijer, Stability and accuracy of active shielding for grounded capacitive sensors, *Measurement Science and Technology* 17 (2006) 2884.
- [64] B.W. McGaughy, J.C. Chen, D. Sylvester, C. Hu, A simple method for on-chip, sub-femto farad interconnect capacitance measurement, *IEEE Electron Device Letters* 18 (1997) 21–23.
- [65] J. Fleig, J. Jamnik, J. Maier, J. Ludvig, Inductive loops in impedance spectroscopy caused by electrical shielding, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3636.
- [66] T. Picha, S. Papezova, S. Picha, Evaluation of Relative Permittivity and Loss Factor of 3D Printing Materials for Use in RF Electronic Applications, *Processes* 10 (2022) 1881. <https://doi.org/10.3390/pr10091881>.
- [67] Professional Plastics, Electrical Properties of Plastic Materials, (n.d.). <https://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ElectricalPropertiesofPlastics.pdf> (accessed May 22, 2024).
- [68] SpecialChem SA, Dielectric Constant, (n.d.). <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/dielectric-constant> (accessed May 22, 2024).
- [69] AZO materials, Acrylate Styrene Acrylonitrile - ASA, (2001). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=335>.
- [70] D. Kalaš, K. Šíma, P. Kadlec, R. Polanský, R. Soukup, J. Řeboun, A. Hamáček, FFF 3D printing in electronic applications: Dielectric and thermal properties of selected polymers, *Polymers* 13 (2021) 3702.
- [71] S. Musikant, Glass, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition), Third Edition, Academic Press, New York, 2003: pp. 781–806. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00292-1>.
- [72] SpecialChem SA, Water Absorption 24 hours, (n.d.). <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/water-absorption-24-hours> (accessed May 22, 2024).
- [73] BCN3D, Investigation of the Detrimental Effects of Humidity on Hygroscopic Polymers and Filament Drying Methods, (2020). <https://www.scribd.com/document/599177171/BCN3D-White-Paper-Smart-Cabinet>.

- [74] X. Wang, L. Zhao, J.Y.H. Fuh, H.P. Lee, Effect of porosity on mechanical properties of 3D printed polymers: Experiments and micromechanical modeling based on X-ray computed tomography analysis, *Polymers* 11 (2019) 1154.
- [75] M.S. Zarnik, D. Belavic, An Experimental and Numerical Study of the Humidity Effect on the Stability of a Capacitive Ceramic Pressure Sensor., *Radioengineering* 21 (2012).
- [76] A. Mellinger, Dielectric resonance spectroscopy: a versatile tool in the quest for better piezoelectric polymers, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 10 (2003) 842–861.
- [77] C. Amendola, M. Lacerenza, I. Pirovano, D. Contini, L. Spinelli, R. Cubeddu, A. Torricelli, R. Re, Optical characterization of 3D printed PLA and ABS filaments for diffuse optics applications, *PLOS ONE* 16 (2021) e0253181. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0253181>.
- [78] F. Mikołajczyk, S. Kuberski, The Optical and Thermal Properties of PLA Filament in a Context of Material Colour and 3D Printing Temperature, *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering* 7 (2020) 27–35.
- [79] R.B. Kristiawan, F. Imaduddin, D. Ariawan, Ubaidillah, Z. Arifin, A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters, *Open Engineering* 11 (2021) 639–649. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>.
- [80] Olof Palme Marg, Hauz Khas, Absorption Spectroscopy, DHV Consultants BV & DELFT HYDRAULICS (2000).
- [81] W. Klöpffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [82] B.F. Scribner, *Emission Spectroscopy*, ACS Publications (2002). <https://doi.org/10.1021/ac60161a015>.
- [83] A. Migliori, J.L. Sarrao, W.M. Visscher, T.M. Bell, M. Lei, Z. Fisk, R.G. Leisure, Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids, *Physica B: Condensed Matter* 183 (1993) 1–24. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90048-B](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90048-B).
- [84] A. Migliori, J.D. Maynard, Implementation of a modern resonant ultrasound spectroscopy system for the measurement of the elastic moduli of small solid specimens, *Review of Scientific Instruments* 76 (2005) 121301. <https://doi.org/10.1063/1.2140494>.
- [85] F.F. Balakirev, S.M. Ennaceur, R.J. Migliori, B. Maiorov, A. Migliori, Resonant ultrasound spectroscopy: The essential toolbox, *Review of Scientific Instruments* 90 (2019) 121401. <https://doi.org/10.1063/1.5123165>.
- [86] R.G. Leisure, F.A. Willis, Resonant ultrasound spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 6001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/28/002>.
- [87] J. Fortineau, E. Le Clézio, F. Vander Meulen, G. Feuillard, Moisture content characterization in composite materials based on ultrasonic transmission measurements, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 114911. <https://doi.org/10.1063/1.2736344>.
- [88] L. Hasse, J. Sikula, J. Smulko, L. Spiralski, A. Szewczyk, System do badań nieniszczących warystorów metodą rezonansowej spektroskopii ultradźwiękowej, *Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej* Nr 25 (2008) 61–66.
- [89] B.J. Zadler, J.H.L. Le Rousseau, J.A. Scales, M.L. Smith, Resonant Ultrasound Spectroscopy: theory and application, *Geophysical Journal International* 156 (2004) 154–169. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2004.02093.x>.

- [90] H.H. Demarest Jr., Cube-Resonance Method to Determine the Elastic Constants of Solids, *The Journal of the Acoustical Society of America* 49 (1971) 768–775. <https://doi.org/10.1121/1.1912415>.
- [91] J. Zemanek Jr., An Experimental and Theoretical Investigation of Elastic Wave Propagation in a Cylinder, *The Journal of the Acoustical Society of America* 51 (1972) 265–283. <https://doi.org/10.1121/1.1912838>.
- [92] W.M. Visscher, A. Migliori, T.M. Bell, R.A. Reinert, On the normal modes of free vibration of inhomogeneous and anisotropic elastic objects, *The Journal of the Acoustical Society of America* 90 (1991) 2154–2162. <https://doi.org/10.1121/1.401643>.
- [93] H. Ogi, N. Nakamura, K. Sato, M. Hirao, S. Uda, Elastic, Anelastic, and Piezoelectric Coefficients of Languasite: Resonance Ultrasound Spectroscopy with Laser-Doppler Interferometry, *Ieee Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 50 (2003) 553.
- [94] KiCad | 8.0 | English | Documentation | KiCad, (2024). <https://docs.kicad.org/8.0/en/kicad/kicad.html> (accessed August 20, 2024).
- [95] Creative Tools, #3DBenchy - The jolly 3D printing torture-test by CreativeTools.se, 2015. <https://www.thingiverse.com/thing:763622/files>.
- [96] P.P. by J. Prusa, Technical datasheet Prusament PETG by Prusa Polymers, version 1.1, (2022). <https://www.prusa3d.com/en/product/prusament-petg-prusa-orange-1kg/>.
- [97] J.M. Camacho, V. Sosa, Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry, *Revista Mexicana de Física E* 59 (2013) 8–17.
- [98] G. Meshcheryakova, K. Perepelkin, Comparative analysis of methods of measuring fibre and filament diameters, *Fibre Chemistry* 33 (2001) 509–516.
- [99] J.M. Bueno Barrachina, C.S. Cañas Peñuelas, S. Catalán Izquierdo, Capacitance Evaluation on Non-parallel Thick-Plate Capacitors by Means of Finite Element Analysis, *Journal of Energy and Power Engineering* 5(4) (2011) 373–378.
- [100] Y. van H. Juergen Riegel Werner Mayer, FreeCAD [Software], (2001). <http://www.freecadweb.org>.
- [101] M. Malinen, P. Råback, Multiscale Modelling Methods for Applications in Material Science, Forschungszentrum Juelich, 2013.
- [102] C. Geuzaine, J.F. Remacle, Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities., *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 79(11) (2009) 1309–1331.
- [103] E.G. Tutorials, ElmerGUI Tutorials, (2023). [www.csc.fi/elmer](http://www.csc.fi/elmer).
- [104] S.M. Riad, The deconvolution problem: An overview, *Proceedings of the IEEE* 74 (1986) 82–85.
- [105] P.S. Anjana, M.T. Sebastian, M.N. Suma, P. Mohanan, Low dielectric loss PTFE/CeO<sub>2</sub> ceramic composites for microwave substrate applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5 (2008) 325–333.
- [106] N. Orr, T. Sridhar, Stress relaxation in uniaxial extension, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 67 (1996) 77–103.
- [107] Britannica, The Editors of Encyclopaedia., Young's modulus, (2023). <https://www.britannica.com/science/Youngs-modulus>.
- [108] SpecialChem SA, Modulus of Elasticity, (2023). <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/young-modulus>.
- [109] C.M. Pereira, A.L. Ramalho, J.A. Ambrósio, A critical overview of internal and external cylinder contact force models, *Nonlinear Dynamics* 63 (2011) 681–697.

- [110] L.K. Hillbrick, J. Kaiser, M.G. Huson, G.R. Naylor, E.S. Wise, A.D. Miller, S. Lucas, Determination of the transverse modulus of cylindrical samples by compression between two parallel flat plates, *SN Applied Sciences* 1 (2019) 724.
- [111] H. Yu, R. Kongsmo, N. Patil, J. He, D.W. Breiby, Z. Zhang, On determining the Poisson's ratio of viscoelastic polymer microparticles using a flat punch test, *International Journal of Mechanical Sciences* 128 (2017) 150–158.
- [112] H. Singh, Planar equilibria of an elastic rod wrapped around a circular capstan, *Journal of Elasticity* 151 (2022) 321–346.
- [113] C. Pereira, A. Ramalho, J. Ambrosio, An enhanced cylindrical contact force model, *Multibody System Dynamics* 35 (2015) 277–298.
- [114] D. Hadley, I.M. Ward, J. Ward, The transverse compression of anisotropic fibre monofilaments, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 285 (1965) 275–286.
- [115] ams OSRAM Group, Product Document - 11-Channel Spectral Sensor, AS7341\_RC000144\_3-00, (2018). [https://look.ams-osram.com/m/9a654f86e64e4e7c/original/AS7341\\_FS000245\\_1-00.pdf](https://look.ams-osram.com/m/9a654f86e64e4e7c/original/AS7341_FS000245_1-00.pdf) (accessed June 26, 2024).
- [116] ams OSRAM Group, Images AS734x, (2018). <https://look.ams-osram.com/transform/3a87d8d2-892c-48bf-8b82-04f7b0d4c2b3/AS734x> (accessed June 26, 2024).
- [117] Luminus Devices, Inc., Product datasheet. XBT-1313-UV Surface Mount UVC LED, (2021). [https://download.luminus.com/datasheets/Luminus\\_XBT-1313-UVC\\_Datasheet.pdf](https://download.luminus.com/datasheets/Luminus_XBT-1313-UVC_Datasheet.pdf).
- [118] Würth Elektronik eiSos Group, Specification of WL-SWTP SMT White Top view PLCC, 158301260A, (2019). <https://www.w-online.com/components/products/datasheet/158301260A.pdf>.
- [119] K. Shamel, Mansor Bin Ahmad, Majid Darroudi, Russly Abdul Rahman, Maryam Jokar, Wan Md. Zin Wan Yunis, Nor Azowa Ibrahim, Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity, *IJN* (2010) 573. <https://doi.org/10.2147/IJN.S12007>.
- [120] H. Rodríguez-Tobías, G. Morales, O. Rodríguez-Fernández, P. Acuña, Mechanical and UV-shielding properties of *in situ* synthesized poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/zinc oxide nanocomposites, *J of Applied Polymer Sci* 127 (2013) 4708–4718. <https://doi.org/10.1002/app.38092>.
- [121] H. Rodríguez-Tobías, G. Morales, O. Rodríguez-Fernández, P. Acuña, Effect of Zinc Oxide Nanoparticles Concentration on the Mechanical Properties and UV Protection of In Situ Synthesized ABS Based Nanocomposites, *Macromolecular Symposia* 325–326 (2013) 147–155. <https://doi.org/10.1002/masy.201200027>.
- [122] G.D. Costanzo, L. Ribba, S. Goyanes, S. Ledesma, Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 135103. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/13/135103>.
- [123] X. Zuo, Fluorescent Brighteners in Polymerizations under Visible-light LED: Toward Versatile and High Performance Photoinitiating Systems, (2019).
- [124] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, D. Pawlikowska, I. Irska, I. Taraghi, R. Pilawka, J. Gu, X. Li, Y. Tu, E. Piesowicz, Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers, *RSC Adv.* 7 (2017) 41745–41754. <https://doi.org/10.1039/C7RA07172H>.
- [125] N. Volpato, D. Kretschek, J.A. Foggatto, C.M. Gomez da Silva Cruz, Experimental analysis of an extrusion system for additive manufacturing based on polymer pellets, *Int*



- J Adv Manuf Technol 81 (2015) 1519–1531. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7300-2>.
- [126] I. Velghe, B. Buffel, V. Vandeginste, W. Thielemans, F. Desplentere, Effect of melt processing conditions on the degradation of PLA during single-screw extrusion, in: 2024: p. 140003. <https://doi.org/10.1063/5.0205344>.
- [127] Q. Duan, L. Meng, H. Liu, L. Yu, K. Lu, S. Khalid, L. Chen, One-Step Extrusion to Minimize Thermal Decomposition for Processing PLA-Based Composites, *Journal of Polymers and the Environment* 27 (2019) 158–164. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1323-3>.
- [128] S.W. Lo, Y.H. Lu, Wire drawing dies with prescribed variations of strain rate, *Journal of Materials Processing Technology* 123 (2002) 212–218. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00033-X).
- [129] M. Shpak, S. Burger, V. Byman, K. Saastamoinen, M. Haapalainen, A. Lassila, Online measurement of optical fibre geometry during manufacturing, in: *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications*, SPIE, 2018: pp. 180–185.
- [130] H. Bair, G. Johnson, R. Merriweather, Water sorption of polycarbonate and its effect on the polymer's dielectric behavior, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 4976–4984.
- [131] C.-L. Tsai, C.-C. Lin, Diffusion in a solid cylinder Part I: Advancing Model, *Journal of Marine Science and Technology* 23 (2015) 1.
- [132] A.D. Banjo, V. Agrawal, M.L. Auad, A.-D.N. Celestine, Moisture-induced changes in the mechanical behavior of 3D printed polymers, *Composites Part C: Open Access* 7 (2022) 100243.
- [133] F. Ge, Y. Ding, L. Yang, Y. Huang, L. Jiang, Y. Dan, Effect of the content and distribution of ultraviolet absorbing groups on the UV protection and degradation of polylactide films, *RSC Adv.* 5 (2015) 70473–70481. <https://doi.org/10.1039/C5RA13285A>.
- [134] A. Marra, S. Cimmino, C. Silvestre, Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on PLA degradation in various media, *Adv Mater Sci* 2 (2017). <https://doi.org/10.15761/AMS.1000122>.
- [135] W.N. Reynolds, L.P. Scudder, H. Pressman, The use of ultrasonic wave attenuation to monitor polymer and composite quality, *Polymer Testing* 6 (1986) 325–336. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(86\)90038-3](https://doi.org/10.1016/0142-9418(86)90038-3).
- [136] E. J. M. Macione, Qin, XY, Knapp, R, Kotha, S.P., Changes in Elastic Modulus During Cyclic Loading Measured Using Ultrasound – Implications for Fragility Fracture Detection, *Orthopaedic Research Society Poster No. 635* (2010).
- [137] N. Vidakis, M. Petousis, N. Michailidis, S. Grammatikos, C.N. David, N. Mountakis, A. Argyros, O. Boura, Development and Optimization of Medical-Grade MultiFunctional Polyamide 12-Cuprous Oxide Nanocomposites with Superior Mechanical and Antibacterial Properties for Cost-Effective 3D Printing, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12030534>.
- [138] A.P. Taylor, C.V. Cuervo, D.P. Arnold, L.F. Velasquez-Garcia, Fully 3D-printed, monolithic, mini magnetic actuators for low-cost, compact systems, *Journal of Microelectromechanical Systems* 28 (2019) 481–493. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2019.2910215>.
- [139] J. Walker, M. Melaj, R. Giménez, E. Pérez, C. Bernal, Solid-State Drawing of Commercial Poly(Lactic Acid) (PLA) Based Filaments, *Frontiers in Materials* 6 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00280>.
- [140] R.S. Porter, New Developments in Solid-State Extrusion, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 19 (1981) 377–386. <https://doi.org/10.1080/00222348108015309>.

- [141] M.P. Bernardo, B.C.R. da Silva, A.E.I. Hamouda, M.A.S. de Toledo, C. Schalla, S. Rütten, R. Goetzke, L.H.C. Mattoso, M. Zenke, A. Sechi, PLA/Hydroxyapatite scaffolds exhibit in vitro immunological inertness and promote robust osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells without osteogenic stimuli, *Scientific Reports* 12 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05207-w>.
- [142] V.N. Sukumaar, S. Arjunan, L.N. Pandiaraj, A. Narayanan, Experimental investigation of 3D printed polylactic acid and polylactic acid – hydroxyapatite composite through material extrusion technique for biomedical application, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2024). <https://doi.org/10.1177/08927057241255883>.
- [143] C.A. Orozco-Díaz, R. Moorehead, G.C. Reilly, F. Gilchrist, C. Miller, Characterization of a composite polylactic acid-hydroxyapatite 3D-printing filament for bone-regeneration, *Biomedical Physics and Engineering Express* 7 (2020). <https://doi.org/10.1088/2057-1976/ab73f8>.
- [144] M.P. Bernardo, B.C.R. da Silva, L.H.C. Mattoso, Development of three-dimensional printing filaments based on poly(lactic acid)/hydroxyapatite composites with potential for tissue engineering, *Journal of Composite Materials* 55 (2021) 2289–2300. <https://doi.org/10.1177/0021998320988568>.
- [145] İ. Kaya, M.C. Şahin, İ.D. Cingöz, N. Aydın, M. Atar, C. Kizmazoğlu, S. Kavuncu, H.E. Aydın, Three dimensional printing and biomaterials in the repairment of bone defects; hydroxyapatite pla filaments, *Turkish Journal of Medical Sciences* 49 (2019) 922–927. <https://doi.org/10.3906/sag-1901-184>.
- [146] A. Das, D. Pamu, A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites, *Materials Science and Engineering C* 101 (2019) 539–563. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.077>.
- [147] S.I. Platov, V.A. Nekt, N.N. Ogarkov, Determination of frictional forces during wire rod drawing process by reverse method, in: *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications Ltd, 2017: pp. 1152–1156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.265.1152>.
- [148] D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, S.-H. Hyon, Preparation of Oriented-Form Poly(L-lactic acid) by Solid-State Extrusion, *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 40 (2002) 95–104. <https://doi.org/10.1002/polb.0000>.
- [149] D. da Silva, M. Kaduri, M. Poley, O. Adir, N. Krinsky, J. Shainsky-Roitman, A. Schroeder, Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems, *Chemical Engineering Journal* 340 (2018) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.010>.
- [150] C.L. Custodio, P.J.M. Broñola, S.R. Cayabyab, V.U. Lagura, J.R. Celorico, B.A. Basilia, Powder Loading Effects on the Physicochemical and Mechanical Properties of 3D Printed Poly Lactic Acid/Hydroxyapatite Biocomposites, *Int J Bioprint* 7 (2021) 326. <https://doi.org/10.18063/ijb.v7i1.326>.
- [151] J.M. Chacón, M.A. Caminero, E. García-Plaza, P.J. Núñez, Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection, *Materials & Design* 124 (2017) 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>.
- [152] B. Kryszak, M. Gazińska, P. Gruber, M. Wiczorek, A. Krokos, P. Dzienny, P. Szymczyk-Ziółkowska, M. Olejarczyk, A.J. Antończak, Mechanical properties and degradation of laser sintered structures of PLA microspheres obtained by dual beam laser sintering method, *Int J Adv Manuf Technol* 120 (2022) 7855–7872. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09253-6>.
- [153] V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada, Applications of PLA in modern medicine, *Engineered Regeneration* 1 (2020) 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002>.

- [154] K. Szustakiewicz, M. Gazińska, B. Kryszak, M. Grzymajło, J. Pięłowski, R.J. Wiglusz, M. Okamoto, The influence of hydroxyapatite content on properties of poly(L-lactide)/hydroxyapatite porous scaffolds obtained using thermal induced phase separation technique, *European Polymer Journal* 113 (2019) 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.073>.
- [155] S.M. Stella, T.M. Sridhar, R. Ramprasath, J. Gimbun, U. Vijayalakshmi, Physico-Chemical and Biological Characterization of Novel HPC (Hydroxypropylcellulose):HAP (Hydroxyapatite):PLA (Poly Lactic Acid) Electrospun Nanofibers as Implantable Material for Bone Regenerative Application, *Polymers* 15 (2023) 155. <https://doi.org/10.3390/polym15010155>.
- [156] Agnieszka Smieszek, Krzysztof Marycz, Konrad Szustakiewicz, Bartłomiej Kryszak, Sara Targonska, Katarzyna Zawisza, Adam Watras, Rafal J Wiglusz, New approach to modification of poly (l-lactic acid) with nano-hydroxyapatite improving functionality of human adipose-derived stromal cells (hASCs) through increased viability and enhanced mitochondrial activity - ScienceDirect, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* (2019) 213–226.
- [157] B. Kryszak, M. Biernat, P. Tymowicz-Grzyb, A. Junka, M. Brożyna, M. Worek, P. Dzienny, A. Antończak, K. Szustakiewicz, The effect of extrusion and injection molding on physical, chemical, and biological properties of PLLA/HAp whiskers composites, *Polymer* 287 (2023) 126428. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126428>.
- [158] A. Prasad, S. Mohan Bhasney, M.R. Sankar, V. Katiyar, Fish Scale Derived Hydroxyapatite reinforced Poly (Lactic acid) Polymeric Bio-films: Possibilities for Sealing/locking the Internal Fixation Devices, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 1340–1349. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.155>.
- [159] F. da L. Belo, E.V. Vasconcelos, M.A. Pinheiro, D. da C.B. Nascimento, M.F. Passos, A.C.R. da Silva, M.A.L. dos Reis, S.N. Monteiro, R.T.S.S. Brígida, A.P.D. Rodrigues, V.S. Candido, Additive manufacturing of poly (lactic acid)/hydroxyapatite/carbon nanotubes biocomposites for fibroblast cell proliferation, *Scientific Reports* 13 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47413-0>.
- [160] T. Shimada, A.E. Zachariades, M.P.C. Watts, R.S. Porter, Push-Pull Extrusion: A New Approach for the Solid-State Deformation Illustrated with High Density Polyethylene, *Applied Polymer Science* 26 (1981) 1309–1326.
- [161] M. Droscher, Solid-State Extrusion of Semicrystalline Copolymers, *Advances in Polymer Science* 47 (1982).
- [162] P.R. a s E3D, Prusa Nozzle Data Sheet, <https://E3d-Online.Com/Pages/Prusa-Nextruder-Nozzle-Datasheet> (2024).
- [163] W. Li, W. Liu, F. Qian, P. Mao, J. Wang, Microstructural evolution of AA7050 alloy wires during tandem hot rolling (THR) and cold-drawing process, *Materials Science and Engineering: A* 849 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143512>.
- [164] G. Vega, A. Haddi, A. Imad, Investigation of process parameters effect on the copper-wire drawing, *Materials and Design* 30 (2009) 3308–3312. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.12.006>.
- [165] W. Wasserbäch, W. Skrotzki, P. Chekhonin, Strengthening of ods silver wires, *Materialia* 12 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100818>.
- [166] A. Rudolf, J. Geršak, M.S. Smole, The effect of heat treatment conditions using the drawing process on the properties of PET filament sewing thread, *Textile Research Journal* 82 (2012) 161–171. <https://doi.org/10.1177/0040517511413318>.
- [167] H.H. Ovrebo, S.A. Koldre, O.S. Nesheim, S.W. Eikevåg, M. Steinert, C.W. Elverum, CREATING AN OPEN-SOURCE, LOW-COST COMPOSITE FEEDER DESIGN TO

- IMPROVE FILAMENT QUALITY OF HIGH-PERFORMANCE MATERIALS TO BE USED IN FUSED FILAMENT FABRICATION (FFF), in: Proceedings of the Design Society, Cambridge University Press, 2023: pp. 1097–1106. <https://doi.org/10.1017/pds.2023.110>.
- [168] J.A. Cicero, J.R. Dorgan, J. Garrett, J. Runt, J.S. Lin, Effects of molecular architecture on two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 2839–2846. <https://doi.org/10.1002/app.11268>.
- [169] A.M. G. & Peterlin, Plastic deformation of polyethylene: IV. Rolling of polyethylene., *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere* 242 (1970) 1151–1160.
- [170] S.M. Tang, P. Cheang, M.S. AbuBakar, K.A. Khor, K. Liao, Tension-tension fatigue behavior of hydroxyapatite reinforced polyetheretherketone composites, *International Journal of Fatigue* 26 (2004) 49–57. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(03\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(03)00080-X).
- [171] L. Qi, L. Ju, J. Zhou, S. Li, T. Zhang, W. Tian, Tensile and fatigue behavior of carbon fiber reinforced magnesium composite fabricated by liquid-solid extrusion following vacuum pressure infiltration, *Journal of Alloys and Compounds* 721 (2017) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.312>.
- [172] O.S. N. Kurauchi, T., Sato, S., & Kamigaito, Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation., *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3891–3898.
- [173] S. Wang, B. Liu, Y. Qin, H. Guo, Effects of Processing Conditions and Plasticizing-Reinforcing Modification on the Crystallization and Physical Properties of PLA Films, *Membranes* 11 (2021) 640. <https://doi.org/10.3390/membranes11080640>.
- [174] F. Perrin, M.N. Bureau, J. Denault, J.I. Dickson, Mode I interlaminar crack propagation in continuous glass fiber/polypropylene composites: temperature and molding condition dependence, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 597–607.
- [175] A.J. Antończak, M. Wieczorek, P. Dzienny, B. Kryszak, A. Krokos, P. Gruber, M. Olejarczyk, M. Gazińska, First, do not degrade – Dual Beam Laser Sintering of polymers, *Additive Manufacturing* 53 (2022) 102715. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102715>.
- [176] Tao Guo, Shaobing Zhou, Xiaotong Zheng, Jing Jiang, Modeling and Investigation of Interfacial Interaction between PLA and One Type of Deficient Hydroxyapatite | *The Journal of Physical Chemistry A*, *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9017234> (accessed July 30, 2024).
- [177] S. Zhou, X. Zheng, X. Yu, J. Wang, J. Weng, X. Li, B. Feng, M. Yin, Hydrogen Bonding Interaction of Poly(d,l-Lactide)/hydroxyapatite Nanocomposites, *Chem. Mater.* 19 (2007) 247–253. <https://doi.org/10.1021/cm0619398>.
- [178] JM Ferri, J Jordá, N Montanes, O Fenollar, R Balart, Manufacturing and characterization of poly(lactic acid) composites with hydroxyapatite - JM Ferri, J Jordá, N Montanes, O Fenollar, R Balart, 2018, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 31 (2017). <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705717729014> (accessed July 30, 2024).
- [179] Zhenqi Zhu, Yujing Bian, Xun Zhang, Ruonan Zeng, Bin Yang, Study of Crystallinity and Conformation of Poly(lactic acid) by Terahertz Spectroscopy | *Analytical Chemistry*, 94 (2022). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.2c02652> (accessed July 30, 2024).
- [180] A. Kumar, S. Kargozar, F. Baino, S.S. Han, Additive Manufacturing Methods for Producing Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Composite Scaffolds: A Review, *Frontiers in Materials* 6 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00313>.
- [181] Jakub Vávra, Thigh Bone Scan - Femur, 2023. <https://www.printables.com/model/681332-thigh-bone-scan-femur>.

## Wykaz najważniejszych osiągnięć

---

### *Aktywności bezpośrednio związane z tematyką rozprawy doktorskiej*

---

#### **Publikacje w recenzowanych czasopismach z listy filadelfijskiej**

1. Jakub Aniulis, Grzegorz Dudzik, and Krzysztof M. Abramski. “Automated non-destructive 3D printing filament material properties monitoring based on electric permittivity, longitudinal encoding and diameter multi-axes real-time measurements” *Additive Manufacturing* 84 (2024): 104103. DOI: 10.1016/j.addma.2024.104103
2. Jakub Aniulis, Bartosz Kryszak, Michał Grzymajło, Grzegorz Dudzik, Krzysztof Marek Abramski, Konrad Szustakiewicz, “Characterisation and manufacturing methods of material extrusion 3D printing composites filaments based on polylactide and nanohydroxyapatite”, w trakcie recenzji w *Additive Manufacturing*, preprint dostępny na engrxiv (2024): DOI: doi.org/10.31224/3783

#### **Zgłoszenia patentowe**

1. Jakub Aniulis, „Układ do pomiaru względnej przenikalności dielektrycznej materiału stosowanego w urządzeniu wytwarzania przyrostowego”, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2024, P.442152.

#### **Referaty konferencyjne**

1. Jakub Aniulis, Grzegorz Dudzik, Krzysztof Abramski, “Filament quality monitor for fused filament fabrication”, 7<sup>th</sup> European Congress on 3D Printing & Additive Manufacturing, November 07-08, 2022, Virtual Conference, Paris France,
2. Jakub Aniulis, Grzegorz Dudzik, Krzysztof Abramski, “Non-Destructive Automated Monitoring of 3D Printing Filament Properties Based on Longitudinal Encoding, Multi-Axis Diameter and Electric Permittivity Real-Time Measurements”, 9<sup>th</sup> ICAM2024 ASTM International Conference on Advanced Manufacturing Research, Oct. 28 – Nov. 1, 2024, Atlanta, GA, USA, Assigned Symposium: In-Situ Monitoring and In-Process Control
3. Jakub Aniulis, “Filament Quality Monitor for Fused Filament Fabrication”, Interdisciplinary Doctoral Symposium : Rajd Doktoranta 2023, Przesieka, Polska, 12-14 May 2023
4. Jakub Aniulis, Grzegorz Dudzik, Krzysztof Abramski, „Monitor jakości filamentu dla drukowania włóknem ciągłym”, V Krajowa Konferencja Naukowa Szybkie Prototypowanie Druk 3D & 4D w zastosowaniach inżynierskich, Poster, Centrum Kongresowym Targów Kielce, Polska, 19-20 września 2022

#### **Nagrody**

1. Nagroda PRIMUS przyznawana przez Dział Nauki Politechniki Wrocławskiej w ramach premiowanie publikacji najwyżej punktowanych na całej uczelni, 2024



***Seminaria sprawozdawcze***

1. Seminarium sprawozdawcze AEE, zebranie Katedry Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki, 2022
2. Seminarium sprawozdawcze AEE, 2022
3. Reporting seminar of automation, electronic and electrical engineering, 2023
4. Reporting seminar of automation, electronic and electrical engineering, 2024
5. Seminarium sprawozdawcze, zebranie Katedry Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki, 2024

***Komercyjna współpraca***

1. Jakub Aniulis, “Electronic Engineering Team Leader”, pełen etat, SendDx S. A.
2. Jakub Aniulis, “Electronic Engineering Specialist”, pełen etat, Infomat Systemy Komputerowe

***Akademicka współpraca***

1. Jakub Aniulis, Grzegorz Dudzik, Krzysztof Abramski, Katedra Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wrocławska
2. Jakub Aniulis, Barłomiej Kryszak, Michał Grzymajło, Konrad Szustakiewicz, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

***Książka abstraktów***

Jakub Aniulis, “Filament Quality Monitor for Fused Filament Fabrication”, Rajd Doktoranta 2023, Księga abstraktów, Przesieka, 12-14 may 2023, doi:10.37190/rado2023 ; oai:dbc.wroc.pl:121985.

*Pozostałe osiągnięcia*

---

***Projekty badawcze***

1. „Prace badawczo rozwojowe nad innowacyjnym, ultraczułym, szybkim i tanim miniaturowym testem do wykrywania wirusa grypy – FLUSENSOR” – Regionalny Program Operacyjny Województwa Mazowieckiego na lata 2014-2020, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, RPO Mazowieckie, Wartość projektu: 5 636 242.29 zł
2. „Prace badawczo-rozwojowe nad innowacyjnym, szybkim i tanim testem do wykrywania Streptococcus pyogenes i pneumoniae wraz z identyfikacją oporności na antybiotyki” – Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, NCBR, Wartość projektu: 9 460 200.00 zł
3. „EquineDx - szybki test do wykrywania patogenów u koni” – Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, NCBR, Wartość projektu: 7 235 000.00 zł
4. “Prace badawczo-rozwojowe nad opracowaniem prototypu MULTISENSORA – innowacyjnego mikroczuJNIka do różnicowania bakteryjnej lub wirusowej etiologii infekcji górnych dróg oddechowych” – Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, NCBR, Wartość projektu: 6 957 353.55 zł

***Zgłoszenia patentowe***

1. Krzysztof Urbański, Jakub Mnich, Dawid Nidzworski, Maciej Sasowski, Elżbieta Czaczyk, Marcin Hałupka, Paweł Polański, Jakub Aniulis, Grzegorz Henig, Izabela Załuska, Joanna Kreczko, Piotr Barski, „Zestaw do wykrywania wirusa grypy zawierający bufor, linker oraz sekwencję aminokwasową oraz sposób detekcji”, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2021, P.431069

***Referaty konferencyjne***

1. Paweł Polanski, Jakub Aniulis, Łukasz Józefowicz, Szymon Rzążewski, Jakub Mnich, Mateusz Maciejuk, Paulina Janicka, Katarzyna Pała, „Temperature control and stabilization system for microfluidic cartridge in eis biosensor application”, 14th SelectBIO Lab-on-a-Chip and Microfluidics Europe 2021, Rotterdam, The Netherlands
2. Jakub Mnich, Jerzy Szuniewicz, Weronika Nitka, Paweł Polański, Jakub Aniulis, Jakub Morze, Tomasz, Różański, Kamil Grzybek, „SETE Student Extraterrestrial Technology Evaluation”, 3rd Conference on Aerospace Robotics CARO, Warsaw, Poland

***Wdrożenia:***

1. Stanowisko testujące, kalibrujące i inicjalizujące dla MOBI DX C
2. Element linii produkcyjnej sensorów SensDx - Automat nanoszący biomateriał
3. Spektroskop impedancyjny do detekcji wirusa grypy - Czytnik FluSensor
4. Automat do impedancyjnej kontroli jakości biosensorów

***Warsztaty:***

1. „Technologie Fotoniczne” organizowane na Politechnice Wrocławskiej w ramach Projektu Narodowe Laboratorium Fotoniki i Technologii Kwantowych, 25-26.09.2023