

Mgr inż. Agnieszka Chmielewska

(stopień, imię i nazwisko osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora)

Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

(afiliacja osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora)

ABSTRACT

The emergence of additive manufacturing (AM) technologies has initiated new possibilities for fabricating a wide variety of functional complex three-dimensional parts and alleviating laborious machining operations. Thus, AM has begun its revolution in various high value industry sectors such as aerospace, automotive and medicine. Laser powder bed fusion (LPBF) is one of the fusion-based AM methods allowing fabrication of a wide variety of functional complex shaped three dimensional parts. In this technique, powder layers are melted upon one another locally with laser beam until part completion. Compared to flow-based AM techniques, LPBF has an advantage of building complex geometries with both high resolution and high accuracy relative to the original computer-aided design (CAD) file.

Recently shape memory alloys (SMA) are extensively investigated as the attractive materials for many engineering and medical applications. Nickel-titanium (NiTi) is the most widely used SMA, that demonstrates stable shape memory effect and superelasticity behaviours, low stiffness, biocompatibility, damping characteristics, and corrosion resistance. Moreover, shape memory and superelasticity allow for large recoverable strains of up to 8%. Nevertheless, such unique properties result in the high reactivity and high ductility of the alloy, which generate difficulties in the processing and machining, thus, make fabrication of NiTi parts a hard task. These challenges altogether have limited the starting form of NiTi devices to simple geometries including rod, wire, bar, tube, sheet, and strip. Thus, AM techniques have gained significant attention for processing NiTi since they eliminate many of the challenges associated with the conventional methods. In recent years, AM techniques have been implemented for the direct production of complex NiTi such as lattice-based and hollow structures with the potential use in aerospace and medical applications. However, the high price of NiTi powders, caused by fabrication difficulties, affects the high cost of manufactured objects. A favourable solution of this issue seems to be the use of elemental powders of nickel and titanium, which are nearly three times cheaper than pre-alloyed NiTi powders. This would reduce the price of final objects as well as facilitate the modification of the alloys' chemical composition, i.e., Ni/Ti ratio, which affect phase transition temperature, responsible for its unique shape memory and superelasticity behaviour.

Within the presented PhD thesis, the following objectives are aimed: (1) development of LPBF manufacturing parameters of the NiTi alloy fabricated from elementally blended Ni and Ti powders; (2) determination of the amount of evaporated nickel depending on the initial powder's chemical composition (Ni/Ti ratio) and melting strategy; (3) design of the heat-treatment to improve microstructure homogeneity; (4) development of the chemical polishing post-processing; (5) evaluation of corrosion and biological performance.

The work presents the influence of manufacturing parameters (i.e., laser parameters and scanning strategy) and different melting strategies, including multiple remelting, on printability and microstructure of the LPBF *in situ* alloyed NiTi components. Ni evaporation from manufactured samples was found to range from 1.6 to 3.0 wt. %, depending on the initial powder blend composition (53-57 wt.% Ni) and number of melts of a single layer. Remelting was observed to significantly improve the blending of the Ni and Ti elemental powders during LPBF compared with single melt processes; however, it did not eliminate phase composition inhomogeneity entirely. Heat treatment allowed for the significant homogenization of the chemical and phase composition; nevertheless, thermodynamically stable oxygen-rich Ni₂Ti₄O_x phase that was not eliminated. The low cytotoxicity and high passivation suggest that elementally blended pure Ni and Ti powders merit further investigation for use in biomedical applications.

In summary, the work presents a comprehensive study on *in situ* alloying through LPBF from elemental Ni and Ti powders with different chemical composition. It was concluded that the LPBF when combined with properly selected heat treatment is a promising way of synthesizing a homogeneous NiTi alloy from elemental powders. Furthermore, the comparison of the results obtained for samples fabricated from the pre-mixed Ni and Ti powders with those obtained from pre-alloyed NiTi powder showed similar characteristics in terms of corrosion resistance and biological evaluation. The presented results highlight the capabilities of LPBF *in situ* alloying to fabricate NiTi alloy with a potential use for biomedical and industrial applications.

Key words:

NiTi; shape memory alloys (SMA); additive manufacturing (AM); laser powder bed fusion (LPBF); *in situ* alloying; elementally blended powders; pre-mixed powders.

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Technologie wytwarzania przyrostowego zapoczątkowały nowe możliwości wytwarzania szerokiej gamy funkcjonalnych i złożonych części eliminując konieczność stosowania pracochłonnych operacji obróbki mechanicznej. W ten sposób technologie wytwarzania przyrostowego rozpoczęły rewolucję we wiodących sektorach przemysłu: lotniczym, motoryzacyjnym i medycznym. Metoda laserowego topienia w złożu proszku jest techniką wytwarzania przyrostowego pozwalającą na wytwarzanie funkcjonalnych elementów z dużą swobodą geometrii. W tej metodzie wysokoenergetyczna wiązka lasera stapia proszek warstwa po warstwie do momentu wytworzenia całego elementu. W porównaniu z innymi technologiami przyrostowymi wytwarzania metali, metoda laserowego topienia w złożu proszku pozwala na wytwarzanie elementów o złożonej geometrii z wysoką dokładnością odwzorowania modelu komputerowego.

Jednymi z chętnie wykorzystywanych materiałów w aplikacjach medycznych i inżynierskich są stopy z pamięcią kształtu. Najbardziej znanym przedstawicielem tej grupy jest stop tytanu z niklem (NiTi), który posiada dwie niezwykle cechy funkcjonalne jakimi są pamięć kształtu i supersprężystość. Dzięki nim materiał ten posiada możliwość odkształceń sprężystych do 8%. Ponadto charakteryzuje się niską sztywnością, biokompatybilnością i odpornością korozyjną. Niemniej jednak unikalne właściwości stopu NiTi, jego wysoka reaktywność i ciągliwość powodują trudności w jego wytwarzaniu i obróbce mechanicznej. Z tego względu jest dostępny na rynku jedynie w prostych formach, takich jak druty, pręty, rury, taśmy, blachy itp. Duże możliwości wytwarzania elementów o skomplikowanych geometriach ze stopu NiTi gwarantują technologie przyrostowe, które eliminują konieczność trudnej konwencjonalnej obróbki mechanicznej. W ostatnich latach technologie przyrostowe są wykorzystywane do wytwarzania elementów o skomplikowanej geometrii, takich jak struktury kratownicowe lub porowate, które z powodzeniem stosowane są w aplikacjach lotniczych i medycznych. Ze względu na trudności związane z wytwarzaniem stopu NiTi w postaci proszku jego cena jest bardzo wysoka, co wpływa także na wysoki koszt wykonanych z niego elementów. Korzystnym rozwiązaniem tego problemu mogłoby być mieszanie proszków elementarnych, niklu i tytanu, których cena jest ponad trzykrotnie niższa niż cena proszku stopu NiTi. Pozwoliłoby to na obniżenie ceny gotowego elementu oraz znacznie ułatwiło

modyfikacje składu chemicznego tego materiału, głównie stosunku ilości niklu i tytanu, który determinuje właściwości termosprężyste odpowiadające za pamięć kształtu i supersprężystość.

Celem prowadzonych w niniejszej pracy badań było (1) opracowanie parametrów wytwarzania stopu NiTi z mieszaniny proszków elementarnych Ni i Ti technologią laserowego topienia w złożu proszku; (2) określenie ilości odparowanego niklu w zależności od składu chemicznego (stosunku ilości niklu do tytanu) materiału wsadowego oraz strategii przetapiania; (3) zaprojektowanie obróbki cieplnej zwiększającej ujednorodnienie mikrostruktury; (4) zaprojektowanie chemicznej obróbki poprocesowej; (5) ocena właściwości korozyjnych i biologicznych.

W pracy przedstawiono wpływ parametrów wytwarzania (tj. parametry pracy lasera oraz strategię skanowania) oraz różnych strategii przetapiania, w tym wielokrotnego przetapiania, na możliwość konsolidacji i mikrostrukturę stopu NiTi wytwarzanego *in situ* technologią laserowego topienia w złożu proszku. Wykazano, że odparowanie niklu z wytworzonych próbek wynosi pomiędzy 1.6 a 3.0 % wag. i zależy od wkładu wyjściowego materiału wsadowego (53-57 % wag. Ni) oraz liczby przetopień pojedynczej warstwy. Zaobserwowano, że ponowne przetapianie znacznie poprawia stopień wymieszania składników stopowych, niklu i tytanu, w porównaniu do procesów, gdzie zastosowano pojedyncze topienie, jednak niejednorodność fazowa nie została całkowicie wyeliminowana. Przeprowadzona obróbka cieplna pozwoliła na poprawę jednorodności składu chemicznego i fazowego, niemniej jednak, nie udało się wyeliminować obecności bogatej w tlen termodynamicznie stabilnej fazy $Ni_2Ti_4O_x$. Niska cytotoksyczność i wysoki stopień pasywacji badanych materiałów wskazują, że stop NiTi wytwarzany *in situ* zasługuje na uwagę i dalsze badania w kierunku aplikacji biomedycznych.

Podsumowując, w pracy przedstawiono kompleksowe badania nad wytwarzaniem *in situ* stopu NiTi, z mieszaniny proszków elementarnych niklu i tytanu o różnym składzie chemicznym, za pomocą technologii laserowego topienia w złożu proszku. Wykazano, że laserowe topienie w złożu proszku w połączeniu z odpowiednio dobraną obróbką cieplną jest obiecującym sposobem syntezy stopu NiTi z proszków elementarnych. Ponadto porównanie wyników uzyskanych dla próbek wytworzonych z mieszaniny proszków Ni i Ti z wynikami uzyskanymi z proszku stopu NiTi wykazało podobne właściwości obydwu materiałów pod względem odporności korozyjnej i odpowiedzi biologicznej. Uzyskane wyniki wskazują na

możliwość zastosowania w aplikacjach biomedycznych stopu NiTi wytworzonego z mieszaniny proszków elementarnych technologią laserowego topienia w złożu proszku.

Słowa kluczowe:

NiTi; stopy z pamięcią kształtu; technologie przyrostowe; laserowe topienie w złożu proszku; stopowanie in situ; proszki elementarne;