

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO – TECHNICZNE

Rozprawa doktorska

mgr Monika Duchna

**Wytworzenie stopu niklu Inconel 713C z renem metodą
przyrostową w celu zwiększenia właściwości użytkowych**

Promotor

prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera

Promotor pomocniczy

dr inż. Iwona Cieślik

WARSZAWA 2023

*„Trzeba mieć wytrwałość i wiarę w siebie.
Trzeba wierzyć, że człowiek jest do czegoś zdolny
i osiągnąć to za wszelką cenę. “*

Maria Skłodowska - Curie

Podziękowania

*Serdecznie dziękuję **Panu Profesorowi Jarosławowi Mizerze** za przekazaną wiedzę, pomoc naukową podczas prowadzonych badań oraz pisanie niniejszej pracy.*

*Dziękuję Pani **Doktor Iwonie Cieślik** za opiekę naukową, poświęcony mi czas, cenne uwagi merytoryczne bez których powstanie tej pracy nie byłoby możliwe. Dziękuję również za wsparcie i nieustającą motywację do działania.*

Moim Rodzicom

STRESZCZENIE

Nadstopy na osnowie niklu ze względu na unikalne właściwości użytkowe znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jednym z przedstawicieli tej grupy materiałów jest stop Inconel 713C. Charakteryzuje się on bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi czy też odpornością na utlenianie. Wadą tego stopu jest natomiast przynależność do grupy trudnospawalnych. Z dostępnej literatury wynika, że dodatek renu do stopów może wpływać na poprawę ich właściwości użytkowych m.in. wytrzymałości czy też spawalności. Powszechnie stosowaną metodą dającą możliwość wprowadzania domieszki renu do proszków stopów metali jest synteza mechaniczna w fazie stałej. Nie zapewnia ona jednak odpowiedniej dyspersji domieszki w proszku stopu oraz rozpuszczalności renu w osnowie. Alternatywą dla tej metody może być domieszkowanie poprzez syntezę chemiczną.

Celem pracy doktorskiej była próba poprawy właściwości użytkowych stopu Inconel 713C poprzez domieszkowanie jonami renu w układzie koloidalnym. Na wstępie zatamizowano odlew stopu Inconel 713C otrzymując proszek tegoż stopu. Wytworzony proszek domieszkowano na drodze syntezy chemicznej opartej na procesie zol – żel. Zastosowanie takiej metody domieszkowania miało na celu uzyskanie jak najlepszej dyspersji wprowadzonej domieszki renu oraz zmniejszenie aglomeracji uzyskanego proszku Inconel 713C:Re⁷⁺. Następnie przeprowadzono optymalizację procesu druku stopów Inconel 713C oraz Inconel 713C:Re⁷⁺. Ostatnim etapem pracy była weryfikacja spodziewanego wpływu dodatku renu na poprawę właściwości użytkowych stopu Inconel 713C. W tym celu przeprowadzono badania żaroodporności w temperaturze 1000 °C, badania mikrotwardości oraz statyczną próbę rozciągania w temperaturze 750 °C. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowana metoda domieszkowania umożliwiła homogeniczne rozmieszczenie domieszki renu w całej objętości cząstek proszku stopu Inconel 713C. Przeprowadzone domieszkowanie chemiczne pozwoliło otrzymać dwa proszki stopu Inconel 713C z domieszką renu na poziomie 1 oraz 3 % at. Dzięki zoptymalizowanym parametrom wydruku uzyskano próbki stopów Inconel 713C oraz Inconel 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) o wysokiej gęstości. Natomiast opracowanie parametrów wydruku dla stopu Inconel 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) nie powiodło się. Tym samym badania mechaniczne oraz żaroodporności przeprowadzono dla stopów Inconel 713C oraz Inconel 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Wyniki tych badań potwierdziły pozytywny wpływ wprowadzonej domieszki renu na właściwości użytkowe stopu Inconel 713C. Nie udało się natomiast dokonać oceny wpływu ilości wprowadzonej domieszki renu na poprawę właściwości użytkowych tego stopu.

Słowa kluczowe: nadstopy niklu, efekt renu, proces zol – żel, druk 3D, właściwości mechaniczne, żaroodporność

ABSTRACT

Nickel-based superalloys are used in many industries due to their unique performance. One representative of this group of materials is the Inconel 713C alloy. This alloy is characterized by very good strength properties as well as by resistance to oxidation. The disadvantage of this alloy is belonging to the group of difficult-to-weld. The available literature suggests that the addition of rhenium to alloys may improve their performance, including their strength properties or weldability. While mechanical synthesis in the solid phase is a common method to introduce rhenium into metal alloy powders, it does not provide adequate dispersion of the dopant in the metal alloy powder, or rhenium solubility in the matrix. As an alternative, doping through chemical synthesis may be a better option.

The purpose of this dissertation is an attempt to improve the operational properties of the Inconel 713C alloy by doping rhenium ions in a colloidal system. In the beginning, Inconel 713C alloy powder was produced by gas atomization from a commercially available alloy cast. The use of such a doping method was aimed at obtaining the best possible dispersion of the introduced rhenium dopant, and reducing the agglomeration of the obtained Inconel 713C:Re⁷⁺ powder. Subsequently, the 3D-printing process of the Inconel 713C and the Inconel 713C:Re⁷⁺ alloys was optimized. The final stage of the work was to verify the expected effect of the rhenium dopant on the improvement of operational properties of the Inconel 713C alloy. For this purpose, resistance to oxidation tests at 1000 °C, microhardness tests, and a static tensile test at 750 °C were carried out.

The obtained results indicate that the applied doping method enabled a homogeneous distribution of the introduced rhenium dopant in the entire volume of the Inconel 713C powder particles. The chemical doping allowed to obtain two powders of the Inconel 713C alloy with a dopant of rhenium at the level of 1 and 3 % at. The optimized print parameters allowed high-density samples of the Inconel 713C and Inconel 713C:Re⁷⁺ alloys to be obtained. However, the development of print parameters for the Inconel 713C: Re⁷⁺ (3 % at.) alloy failed. Thus, mechanical and resistance to oxidation tests were carried out for the Inconel 713C and the Inconel 713C: Re⁷⁺ alloys (1 % at.). The conducted mechanical and resistance to oxidation tests confirmed the positive effect of the introduced rhenium dopant on the operational properties of the Inconel 713C alloy. However, it was not possible to assess the impact of the amount of the rhenium dopant introduced on the improvement of the operational properties of this alloy.

Keywords: nickel superalloys, rhenium effect, sol-gel process, 3D-printing, mechanical properties, resistance to oxidation

Spis treści

1.	Wstęp	11
2.	Polikrystaliczne stopy na osnowie niklu	14
2.1.	Mikrostruktura stopów niklu	15
2.2.	Odlewanie stopów na osnowie niklu	19
2.3.	Umacniany wydzieleniowo stop niklu Inconel 713C	23
3.	Ren jako pierwiastek poprawiający właściwości użytkowe stopów	27
3.1.	Związki renu	32
3.2.	Efekt renu	35
4.	Synteza mechaniczna	40
5.	Metoda zol – żel	47
6.	Technologia wytwarzania przyrostowego	60
6.1.	Klasyfikacja technologii przyrostowych	62
6.2.	Selektywne stapianie wiązką lasera (<i>Selective Laser Melting</i>)	65
6.2.1.	Typy defektów występujących w procesie SLM	75
6.2.2.	Zalety i wady procesu SLM	79
6.2.3.	Materiały przetwarzane w procesie SLM	79
6.2.4.	Mikrostruktura stopów niklu wytwarzanych w technologii SLM	80
7.	Cel i zakres pracy	83
8.	Metodyka badawcza	85
9.	Wyniki badań i dyskusja	94
9.1.	Wytwarzanie oraz charakterystyka proszku stopu IN 713C	94
9.2.	Domieszkowanie proszku stopu IN 713C jonami renu	98
9.2.1.	Synteza proszku stopu IN 713C:Re ⁷⁺ z domieszką renu 1 % at.	100
9.2.2.	Synteza proszku stopu IN 713C:Re ⁷⁺ z domieszką renu 3 % at.	106
9.3.	Charakterystyka proszków stopu IN 713C domieszkowanych jonami renu	114
9.4.	Optymalizacja procesu drukowania stopów IN 713C w technologii SLM	121
9.4.1.	Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C	122
9.4.2.	Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C:Re ⁷⁺ (1 % at.)	134
9.4.3.	Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C:Re ⁷⁺ (3 % at.)	138
9.5.	Mikrostruktura stopów IN 713C oraz IN 713C:Re ⁷⁺ wytworzonych w procesie SLM	141

9.6. Badania składu fazowego metodą XRD stopów IN 713C oraz IN 713C:Re ⁷⁺ wytworzonych w procesie SLM	151
9.7. Badania żaroodporności	155
9.7.1. Stop IN 713C w formie odlewu oraz wytworzony w procesie SLM	156
9.7.2. Stop IN 713C domieszkowany jonami renu (IN 713C:Re ⁷⁺) wytworzony w procesie SLM	177
9.8. Badania mikrotwardości	190
9.9. Badania wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze	191
10. Podsumowanie i wnioski	196
Propozycja dalszych badań	201
Literatura	202

Spis ważniejszych skrótów i oznaczeń

IN 713C – stop Inconel 713C

IN 713C:Re⁷⁺ – stop Inconel 713C domieszkowany renem

MA – synteza mechaniczna z ang. *Mechanical Alloying*

WCMs – mokre metody chemiczne z ang. *Wet Chemical Methods*

AM – wytwarzanie przyrostowe z ang. *Additive Manufacturing*

PBF – selektywne stapianie złoża proszkowego z ang. *Powder Bed Fusion*

SLM – selektywne stapianie wiązką lasera z ang. *Selective Laser Melting*

CAD – projektowanie wspomagane komputerowo z ang. *Computer Aided Design*

HIP – prasowanie izostatyczne na gorąco z ang. *Hot Isostatic Pressing*

YAG – granat itrowo - glinowy

VED – objętościowa gęstość energii lasera z ang. *Volumetric Energy Density*

LOF – niepełne przetopienie materiału proszkowego z ang. *Lack Of Fusion*

TGM – mechanizm gradientu termicznego z ang. *Thermal Gradient Mechanism*

EBSD – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych z ang. *Electron Back Scatter Diffraction*

DLS – dynamiczne rozpraszanie światła z ang. *Dynamic Light Scattering*

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa z ang. *Scanning Electron Microscopy*

LM – mikroskopia świetlna z ang. *Light Microscopy*

EDS – spektroskopia dyspersji energii z ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*

FTIR – spektroskopia fourierowska w podczerwieni z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

IR – podczerwień z ang. *Infra – Red*

XRD – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego z ang. *X-Ray Diffraction*

1. Wstęp

Stopy na osnowie niklu należą do materiałów od lat szeroko stosowanych w wielu gałęziach przemysłu m.in. w przemyśle lotniczym, chemicznym oraz energetycznym w tym w energetyce jądrowej. Materiały te wytrzymują duże obciążenia ze szczególnym naciskiem na właściwości mechaniczne podczas pracy w warunkach wysokotemperaturowych. Wspomniane cechy sprawiają, że są one chętnie stosowane w produkcji elementów konstrukcyjnych nagrzewających się podczas ich eksploatacji. Za przykłady elementów, wytwarzanych z tego typu materiałów mogą posłużyć łopatki silników lotniczych, komponenty pomp, zaworów czy też inne części narażone na działanie wysokich temperatur. Zastosowanie tego rodzaju stopów jest szczególnie istotne w reaktorach nowej generacji, gdzie pewne elementy pracują w temperaturze sięgającej nawet 1000 °C. Dodatkowo w przypadku reaktorów jądrowych użyte materiały muszą działać w sposób niezawodny przez ponad 30 lat przez wzgląd na czas ich użytkowania. Długi czas eksploatacji takich elementów konstrukcyjnych ma istotny wpływ na bezawaryjną długoletnią pracę, bezpieczeństwo oraz koszty w poszczególnych sektorach.

Wraz z globalnym rozwojem przemysłu wymagania stawiane opisanym elementom konstrukcyjnym stają się coraz to większe. Wszechobecna potrzeba ograniczania kosztów produkcji wymusza poszukiwanie nowych technologii wytwarzania materiałów, które charakteryzują się lepszymi właściwościami, spełniającymi różnorakie wymagania zależne od miejsca ich zastosowania. Właściwości stosowanych materiałów są kluczowe w odniesieniu do niezawodności pracy danych elementów podczas całego okresu ich eksploatacji.

W ostatnich latach obserwowane jest duże zainteresowanie nowymi technologiami, do jakich należy m.in. druk 3D. Technologia ta daje możliwość otrzymywania gotowych elementów poprzez automatyczne nanoszenie warstwa po warstwie materiału np. w postaci proszków. Metoda ta zyskuje szczególne uznanie w przypadku produkcji elementów o skomplikowanych kształtach, zwłaszcza tam gdzie są one wytwarzane na małą skalę. Ponadto stosowane w druku 3D materiały wsadowe w postaci proszków stopów metali można modyfikować poprzez wprowadzenie domieszek metodą mechaniczną w postaci fazy stałej. Metoda mechaniczna prowadzona jest w młynach kulowych. Wprowadzanie w ten sposób domieszki pozwala na poprawę właściwości eksploatacyjnych materiałów wyjściowych. Niestety wadą syntezy w fazie stałej jest m.in. brak równomiernej dyspersji domieszki w proszku stopu metalu. Alternatywą dla syntezy w fazie stałej może być domieszkowanie proszków poprzez zastosowanie metody w układzie koloidalnym, opartej na procesie polimeryzacji. Prowadzenie syntezy w koloidzie pozwala na homogeniczne rozmieszczenie

wprowadzonej domieszki ze względu na ułatwioną dyfuzję reagentów. Dodatkowo warunki procesu pozwalają zapobiegać aglomeracji cząstek proszku stopu metalu poprzez zamknięcie ich w utworzonej sieci polimerowej. W końcowym etapie procesu polimer jest zaś usuwany z układu.

Jednym z przedstawicieli nadstopów niklu jest umacniany wydzieleniowo stop Inconel 713C. Jest to materiał, który znalazł zastosowanie na elementy pracujące w zakresie temperatur od 700 °C do 950 °C m.in. na łopatki niskiego ciśnienia w silnikach lotniczych. Inconel 713C może być również wykorzystywany, jako materiał na elementy konstrukcyjne stosowane w reaktorach nowej generacji przykładowo wymienniki ciepła. Niemniej jednak duża zawartość umacniającej fazy γ' w jego strukturze, przekraczająca 50 % udziału objętościowego w znacznym stopniu pogarsza jego spawalność. Wada ta pozostaje najistotniejszym i wciąż nierozwiązanym problemem, z jakim wiąże się stosowanie tego stopu, jako materiału na elementy konstrukcyjne. Z tego powodu obecnie części wykonane ze stopu Inconel 713C wytwarzane są w procesie odlewania. Poprzez zastosowanie techniki odlewania nie ma konieczności wykorzystywania procesu spawania np. w celu przyłączania dodatkowych elementów do części. Jedną z najważniejszych cech użytkowych materiałów takich jak Inconel 713C jest ich wysoka żaroodporność. Właściwość ta umożliwia bezpieczną i długotrwałą eksploatację tychże stopów w warunkach wysokotemperaturowych. Wprowadzenie do stopu Inconel 713C domieszki może poprawić jego właściwości eksploatacyjne w tym żaroodporność czy spawalność. Tym samym wydłużając czas bezpiecznej i bezawaryjnej eksploatacji elementów konstrukcyjnych z niego wykonanych.

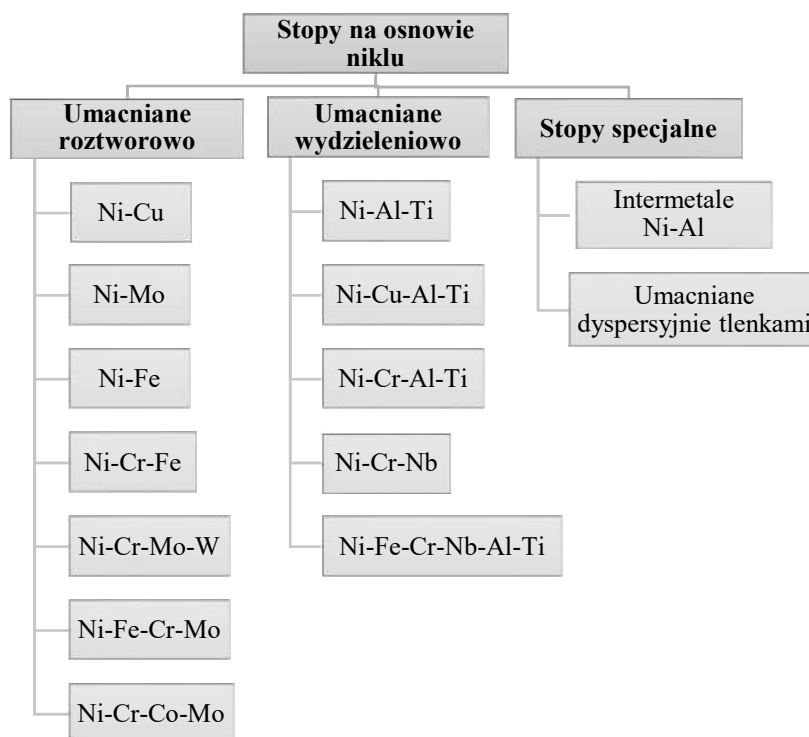
Należący do grupy metali trudnotopliwych ren uznawany jest za skuteczny modyfikator właściwości stopów. Udowodniono, że jego dodatek w stopach na bazie wolframu czy też molibdenu może wpływać na wzrost ich właściwości wytrzymałościowych, poprawę spawalności oraz plastyczności, co w literaturze określane jest, jako tzw. „efekt renu”. Dodatkowo pozytywny wpływ renu na poprawę właściwości mechanicznych został wykorzystany już w monokrystalicznych stopach niklu II i III generacji. W stopach tych ren stanowił domieszkę odpowiednio na poziomie 3 % mas. oraz 6 % mas. Obecnie w literaturze znane są przykłady modyfikacji polikrystalicznych nadstopów niklu z grupy Inconel. Proszki tych stopów są domieszkowane renem na drodze syntezy mechanicznej w fazie stałej, zaś elementy wytwarzane w technologii druku 3D. Domieszka renu w takich stopach kształtuje się na poziomie od 2 % mas. do 6 % mas. i w dużym stopniu odpowiada domieszce wprowadzonej do monokrystalicznych stopów na osnowie niklu. Przykładowo dla badań korozyjnych

pozytywny efekt renu był obserwowany przy jego ilości w stopie z grupy Inconel poniżej 6 % mas.

W pracy podjęto próbę poprawy właściwości eksploatacyjnych stopu niklu Inconel 713C poprzez wprowadzenie domieszki w postaci renu. Ren, tak jak wspomniano wyżej charakteryzuje się unikalnymi właściwościami, dzięki czemu w postaci stopów z innymi pierwiastkami stosowany jest m.in. do produkcji np. elementów koszulek w których zamykane jest paliwo jądrowe. Wybór renu, jako domieszki był zatem bardzo ciekawym rozwiązaniem biorąc pod uwagę rozwój materiałów dla energetyki jądrowej. Domieszkowanie przeprowadzono wykorzystując syntezę chemiczną prowadzoną w roztworze koloidalnym i wytwarzając sieć polimerową, w której zostały uwięzione jony renu. Zastosowanie takiej metody miało na celu polepszenie dyspersji, ujednoludnienie wprowadzonej domieszki w całej objętości w porównaniu do syntezy w fazie stałej. Jako prekursora renu użyto tlenku renu (VII). Podczas syntezy wprowadzono katalizatory i stabilizatory reakcji zapewniające homogeniczną dyspersję wprowadzonej domieszki oraz zapobiegające niekorzystnej aglomeracji cząstek proszku Inconel 713C:Re⁷⁺. W ostatnim etapie zbadano wpływ dodatku renu na poprawę właściwości użytkowych stopu Inconel 713C. W tym celu badaniom mechanicznym oraz żaroodporności poddano odlew stopu Inconel 713C, stop Inconel 713C w formie druku 3D oraz stop domieszkowany renem również wytworzony w technologii druku 3D.

2. Polikrystaliczne stopy na osnowie niklu

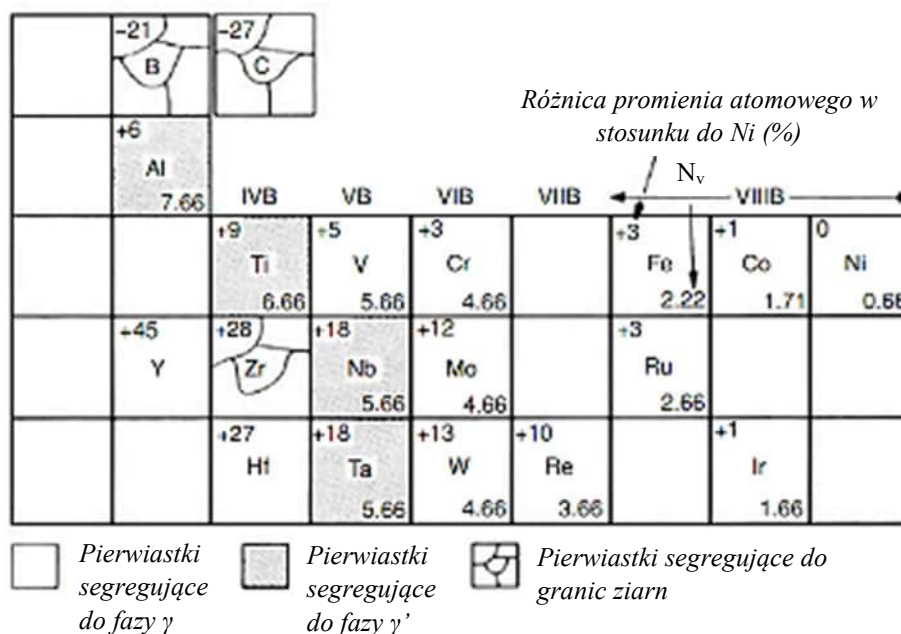
Stopy na osnowie niklu znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu takich jak lotnictwo, kosmonautyka, energetyka, przemysł chemiczny, petrochemiczny czy motoryzacyjny. Szerokie zastosowanie wynika z ich unikalnych właściwości mechanicznych. Wśród nich należy wymienić bardzo dobrą odporność na działanie środowiska korozyjnego, wysoką wytrzymałość i odporność na pełzanie w warunkach wysokotemperaturowych (nawet do 1100 °C) [1]. W literaturze można odnaleźć wiele rodzajów klasyfikacji stopów niklu m.in. ze względu na strukturę czy też technologię ich wytwarzania. Najczęściej jednak spotykaną jest klasyfikacja obejmująca rodzaj dodatków stopowych oraz charakter ich umocnienia (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat klasyfikacji stopów niklu na podstawie ich składu chemicznego i rodzaju umocnienia [2]

Stopy na osnowie niklu zawierają zwykle ponad 10 różnych pierwiastków stopowych. Ich skład chemiczny opiera się przede wszystkim na chromie (10 – 20 % mas.), aluminium z tytanem (do 8 % mas.), kobaltie (5 – 15 % mas.) oraz niewielkich ilościach boru, cyrkonu, magnezu i węgla [3]. Stopy te mogą również posiadać dodatki w postaci molibdenu, niobu oraz wolframu. Każdy ze składników pełni różną funkcję i segreguje do innych obszarów mikrostruktury tych stopów. Pierwszą grupę stanowią pierwiastki o podobnym do niklu promieniu atomowym tworzące i stabilizujące austenit (fazę γ). Należą do niej zaznaczone na

Rys. 2 metale grup przejściowych bloku *d*: V, VI oraz VII grupa układu okresowego oraz żelazo, kobalt i oczywiście nikiel [4 – 6].



Rysunek 2. Pierwiastki wchodzące w skład stopów niklu oraz ich rola w tworzeniu mikrostruktury; N_v – stężenie dziur elektronowych wpływające na tworzenie się faz kruchych [5]

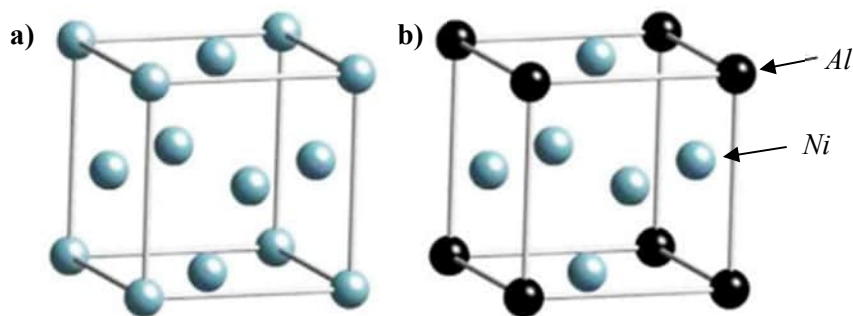
Druga grupa obejmuje pierwiastki tworzące z niklem fazę na bazie związku międzymetalicznego Ni_3X (faza γ'). Są to pierwiastki grupy III, IV oraz V należące do bloku *p* i *d* w układzie okresowym takie jak aluminium, tytan, niob oraz tantal. Trzecią grupę stanowią dodatki stopowe umacniające granice ziarn, do których zaliczane są pierwiastki z bloku *p*, *d* i *f* układu okresowego m.in. bor, węgiel, cyrkon, ale również hafn oraz mangan. Pierwiastki te charakteryzują się znacznie mniejszymi promieniami atomowymi w porównaniu do niklu [4 – 7]. W skład stopów niklu wchodzi również pierwiastki tworzące węgliki: chrom, molibden, wolfram, wanad, niob, tytan oraz tantal oraz te których zadaniem jest łączenie się z tlenem na powierzchni stopu w postaci zwartej warstwy: chrom, aluminium. Celem warstwy tlenków jest m.in. ochrona przed korozją.

2.1. Mikrostruktura stopów niklu

Wieloskładnikowe stopy niklu charakteryzują się strukturą wielofazową, która to z reguły złożona jest z metastabilnych faz. Mikrostruktura tych stopów obejmuje przede

wszystkim roztwór stały γ na osnowie niklu, fazę międzymetaliczną γ' oraz węgliki. Poniżej scharakteryzowano fazy obecne w stopach na osnowie niklu:

- **Faza γ** – stanowi austenit stopowy na bazie niklu. Jest to roztwór stały z rozpuszczoną dużą ilością kobaltu, żelaza, chromu, molibdenu oraz wolframu. Jest to faza niemagnetyczna, krystalizująca w strukturze regularnej ściennie centrowanej A1 (Rys. 3a). Faza ta stanowi 30 % objętości stopu [3, 4].

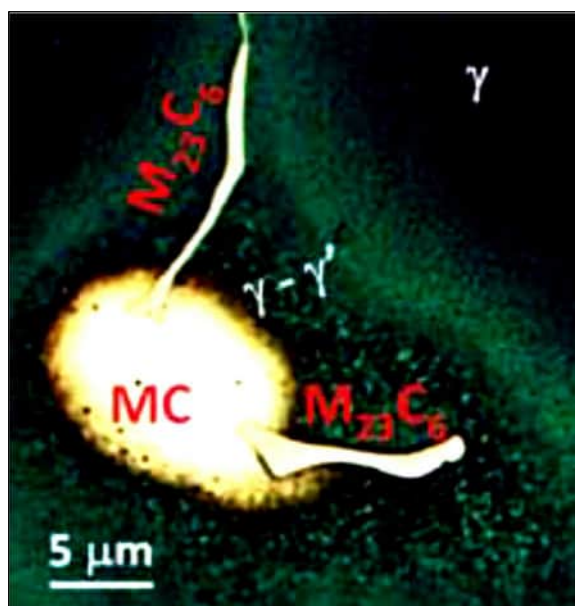


Rysunek 3. Sieć krystalograficzna Bravais'go: a) osnowy stopów niklu (faza γ); b) fazy umacniającej (γ') [8]

- **Faza γ'** – to faza międzymetaliczna krystalizująca w sieci A1 o wzorze A_3B , gdzie składnikiem A jest pierwiastek bardziej elektroujemny – nikiel, zaś składnikiem B pierwiastek bardziej elektrododatni – aluminium, tytan (Rys. 3b). Faza ta określana jest wzorem $Ni_3(Al, Ti)$. Wydzielenia fazy γ' są koherentne z osnową γ . Stopy na osnowie niklu są umacnianie głównie poprzez wydzielenia tej fazy. Jej wytrzymałość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury przy zachowaniu dobrej plastyczności nie prowadząc do wzrostu kruchości stopu [7]. Ilość wydzielonej fazy γ' zależy głównie od zawartości w stopie pierwiastków takich aluminium, tytan i niob. Skład chemiczny tej fazy decyduje, bowiem o morfologii, zachowaniu się w stopie oraz jej właściwościach. W stopach o małym udziale objętościowym fazy γ' cząstki są sferoidalne, natomiast przypadku stopów o zwiększonej zawartości aluminium oraz tytanu mają kształt sześcienny [7]. O stabilności tej fazy decyduje stosunek tytanu do aluminium w % at., przy czym pod uwagę brana jest również zawartość takich pierwiastków jak niob, tantal oraz hafn [9]. Zwykle w stopach niklu stosunek tytanu do aluminium wynosi 1:1 [10, 11]. W przypadku kiedy stosunek ten przekracza wartość 3:1 [10, 12, 13] lub kiedy $(Ti + Nb)/Al > 5$ [10, 14] tworzy się stabilna faza η , która w mikrostrukturze stopów niklu widoczna jest w postaci dużych płytek wewnątrz ziarn osnowy γ . Faza η jest fazą kruchą powodującą obniżenie plastyczności stopów niklu [6]. W stopach na osnowie

niklu zawartość aluminium i tytanu jest tak dopasowana, aby udział objętościowy fazy γ' przekraczał poziom 50 % [3, 7].

- **Faza γ''** – metastabila faza, która może tworzyć się w stopach typu: Ni – Cr – Nb lub Ni – Cr – Ta, w których zawartość niobu i tantalu przekracza odpowiednio 4 % mas. oraz 10 % mas. Faza ta posiada formułę Ni_3Nb lub Ni_3Ta i jest koherentna z osnową, najczęściej wydziela się w postaci drobnych płytek [9].
- **Fazy węglikowe** – umacniają ziarna austenitu oraz ich granice. W stopach niklu wstępują w postaci węglików typu: MC, M_7C_3 , M_{23}C_6 oraz M_6C . Węgliki są fazą niestabilną i mogą ulegać rozpadowi w trakcie obróbki cieplnej czy też podczas eksploatacji stopu [6]. Zastosowana obróbka cieplna oraz skład chemiczny wpływają bezpośrednio na typ i morfologię tworzących się węglików. Węgliki pierwotne – MC takie jak węgiel tytanu (TiC) i węgiel niobu (NbC), tworzą się już w roztworze lub w początkowej fazie procesu krzepnięcia stopu i ograniczają wzrost ziaren podczas procesu obróbki cieplnej, co jest związane z utrudnionym rozpuszczeniem ich w roztworze stałym [6]. Chrom, molibden oraz wolfram, w temperaturze powyżej 815 °C rozpuszczają się w węglkach TiC oraz (Ti, Nb)C powodując ich rozpad na węgliki typu M_{23}C_6 i M_6C [4, 10]. Węgliki pierwotne ulegają rozpuszczeniu w trakcie obróbki cieplnej w zakresie temperatur od 1200 °C do 1260 °C. Węgiel typu M_7C_3 tworzy się w stopach charakteryzujących się niską zawartością chromu, których skład pozbawiony jest molibdenu i wolframu, jak również innych pierwiastków węglikotwórczych [10]. W temperaturze powyżej 1100 °C ulega on przekształceniu w M_{23}C_6 . Ten typ węglika jest charakterystyczny dla stopów niklu o wysokiej zawartości Cr. Natomiast węgiel M_6C tworzy się w zakresie temperatur od 800 °C do 1000 °C w stopach, które w swoim składzie chemicznym zawierają duże ilości molibdenu oraz wolframu [10]. Węgliki wtórne wydzielają się zwykle na granicy ziarn. Jeśli tworzą one ciągłą warstwę wówczas prowadzi to do obniżenia udatności i zmniejszenia wytrzymałości stopu na pełzanie. Węgliki w postaci izolowanych globularnych cząstek na granicach ziarn zwiększają natomiast wytrzymałość stopu na pełzanie [7]. Rysunek 4 przedstawia zdjęcie ukazujące rozpad węglika typu MC na węgliki typu M_{23}C_6 oraz umacniającą fazę γ' .



Rysunek 4. Zdjęcie z elektronowego mikroskopu skaningowego mikrostruktury stopu Inconel 740 w stanie odlanym. Na zdjęciu widoczny jest charakterystyczny rozpad węglika MC na $M_{23}C_6 + \gamma'$ podczas stygnięcia odlewu [3, 15]

- **Borki** – faza tworząca się, gdy bor segreguje do granic ziarn silnie je umacniając. Są to twarde, wysokotopliwe fazy typu M_3B_2 , $M_{23}B_6$, M_2B oraz MB_{12} [4, 10, 16]. Wydzielenia borków na granicy ziarn mają na ogół kształt nieregularny, niekiedy wydłużony [4].
- **Fazy topologicznie gęsto obsadzone – TPC** (z ang. *Topologically Close Packed*) np. σ , η , μ oraz fazy Lavesa. Niepożądane fazy powstające w stopach, jako wynik źle dobranego składu chemicznego, mogące tworzyć się podczas obróbki cieplnej bądź w wyniku długotrwałej eksploatacji stopu w warunkach wysokotemperaturowych [4, 9]. Są to kruche fazy występujące w postaci płytek, igieł lub nieregularnych wydzielen. Ich obecność pogarsza właściwości stopu, obniża ich plastyczność oraz wytrzymałość [4]. Fazie σ przypisuje się wzór elementarny $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$ gdzie współczynniki x oraz y mogą zmieniać się od 1 do 7, ale zwykle są sobie równe. Jest to faza szczególnie niepożądana, ponieważ jej kruche i iglaste wydzielenia, rozwijające się na węglkach mogą wzrastać w austenicie. Tworząc w ten sposób zaczątki mikropełnięć i tym samym powodując obniżenie właściwości stopu [4]. Skład fazy μ jest podobny do σ jednakże przeważają w nim molibden i kobalt. Z kolei fazy Lavesa posiadają wzór chemiczny A_2B np. Co_2Mo oraz Co_2Ta [4, 9]. Wzrost wydzielen tego typu obserwowany jest w stopach zawierających krzem.

- **Tlenki** – są to wydzieleniowo umacniające cząstki (z ang. *Oxide Dispersion Strengthened* – ODS). Głównie tlenki itru, toru oraz lantanu, które są wprowadzane do stopów podczas ich wytwarzania [4].

Zawartość oraz morfologia obecnych w stopach na osnowie niklu faz zależy w głównej mierze od ich składu chemicznego oraz procesu technologicznego, którym zostały one poddane. Bardzo istotny wpływ ma zastosowana obróbka cieplna, która wpływa na ich umocnienie strukturalne prowadzące do poprawy ich właściwości mechanicznych oraz stabilności mikrostruktury w warunkach eksploatacji wysokotemperaturowej [7, 10]. Obróbka ta prowadzona jest poprzez proces przesycania oraz starzenia. Przesycanie polega na wygrzewaniu stopów niklu w zakresie temperatur od 1040 °C do 1230 °C, a następnie ich chłodzeniu w powietrzu. Podczas tego procesu następuje rozpuszczenie pewnej ilości węglików oraz faz międzymetalicznych znajdujących się w osnowie. Kolejnym etapem jest starzenie, prowadzone w zakresie temperatur od 700 °C do 1000 °C przez 8 do 10 godzin, po czym następuje chłodzenie stopu w powietrzu. W trakcie tego procesu tworzą się wydzielenia w postaci koherentnej z osnową umacniającej fazy γ' oraz węglików [7].

Duża część stopów niklu po odlaniu zawiera również niestechiometryczną eutektykę ($\gamma + \gamma'$) w ilości około 2 % obj. Jest ona usytuowana w obszarach międzydendrytycznych. Obecność tej fazy w stopie jest niepożądana ze względu na jej kruchość, która może przyczyniać się do powstawania pęknięć. Jej usunięcie ze stopu jest możliwe poprzez poddanie go długotrwałej obróbce cieplnej [4, 17, 18].

2.2. Odlewanie stopów na osnowie niklu

Pierwsze elementy wykonane ze stopów na osnowie niklu do zastosowań wysokotemperaturowych były wytwarzane poprzez ich odlewanie. Odlewanie jest jedną z metod polegającą na nadawaniu odpowiednich kształtów, wymiarów, jak i również właściwości, poprzez doprowadzenie metalu do stanu ciekłego, a następnie wypełnieniu nim właściwie przygotowanej formy. W zależności od rozmiarów form stosowane są różne rodzaje kadzi, dla dużych form są to kadzie zatyczkowe, w przypadku małych są to kadzie syfonowe czy też tzw. czajnikowe. Istotną kwestią jest posiadanie przez każdą odpowiedniej przegrody, której zadaniem jest zatrzymywanie żużla [3]. Występujący w procesie odlewania skurcz jest zależny od rodzaju użytej formy. W przypadku formy piaskowej wynosi on 2 %, zaś dla kokili ok. 3 %. Duży skurcz odlewniczy występujący podczas odlewania stopów niklu przekraczający

niekiedy 2,5 % [15], jak również tendencja tych odlewów do pęknięć na gorąco wymaga stosowania form o niewielkim stopniu sztywności. Zła lejność wykazywana przez te stopy wymusza zaś zalewanie ich od góry przez nadlewy [3].

Stopy na osnowie niklu analogicznie jak stal nierdzewna są głównie odlewane są przy zastosowaniu: metody zalewania do form piaskowych, skorupowych czy też ceramicznych, metody wytapianych lub zgazowywanych modeli jak również poprzez odlewanie odśrodkowe [3, 19, 20].

Metoda odlewania do form piaskowych

Forma odlewnicza jest układem elementów, który po złożeniu tworzy wnękę w kształcie surowego odlewu. Wnęka formy odtwarza zewnętrzne kształty odlewu tj. powierzchnię. Niekiedy również tzw. gniazda rdzeniowe, w których usytuowane są rdzenie odzwierciedlające wewnętrzne powierzchnie odlewu [21]. Wyróżnia się trzy podstawowe procesy przygotowywania form piaskowych: masy do formowania na wilgotno, masy wiązane chemicznie oraz formy skorupowe. W przypadku odlewania do form wilgotnych jest to formowanie w masach bentonitowych. W porównaniu do pozostałych procesów w tym przypadku uzyskuje się najbardziej chropowatą powierzchnię zewnętrzną odlewu. Odlewanie do form skorupowych polega zaś na wypełnieniu ciekłym stopem form odlewniczych, które zostały wykonane z mieszaniny piasku kwarcowego oraz żywicy termoutwardzalnej oraz utwardzacza [22]. Przy zastosowaniu tej metody uzyskuje się najlepsze wśród metod piaskowych odwzorowanie powierzchni odlewu [3].

Metoda wytapianych lub zgazowywanych modeli

Metoda wytapianych modeli nazywana również metodą traconego wosku lub odlewaniem precyzyjnym należy do najstarszych technologii odlewniczych. Polega ona na odlewaniu w formach przygotowanych na podstawie jednorazowych modeli wykonanych z wosku lub innych materiałów, których można pozbyć się w kolejnych etapach procesu np. poprzez ich wypalenie lub wytopienie [23]. Metoda ta jest wykorzystywana do produkcji krytycznych elementów silników lotniczych. Otrzymywane tą metodą odlewy charakteryzują się bardzo dobrą jakością powierzchni oraz dokładnością i precyzją wykonania elementu. Wytworzone części mogą być jednak obarczone wadami odlewniczymi o charakterze powierzchniowym. W przypadku krytycznych elementów silnika dopuszczalna wielkość takiej wady wynosi 0,05 mm [3]. Do wspomnianych wad zaliczane są przywarcia oraz

mikronieciągłości. Ich występowanie może wiązać się z reakcjami przebiegającymi pomiędzy ciekłym stopem a formą oraz tygłem. W trakcie topienia stopu magnez będący składnikiem tygla może rozpuszczać się w ciekłym stopie. Jego rozpuszczalność w stopie maleje jednak podczas procesu krzepnięcia stopu w formie powodując wydzielanie się związków magnezu. Ich obecność w odlewie prowadzi do tworzenia się wad podobnych do żużli i charakteryzujących się porównywalnym do nich składem chemicznym. Wynikiem reakcji ciekłego stopu z materiałem formy są liczne wtrącenia niemetaliczne występujące w odlanym elemencie.

W przypadku metody zgazowanego modelu, formę stanowi polistyrenowy model odlewu otoczony warstwą trudnotopliwego materiału ceramicznego. Model jest umieszczony w pojemniku wypełnionym suchym piaskiem kwarcowym. Wprowadzony do formy ciekły metal zgazowuje polistyrenowy model, odtwarzając go w postaci odlewu. Wydzielające się ze zgazowanego modelu gazy przechodzą zaś na zewnątrz formy. Metoda ta umożliwia produkcję odlewów o dużych rozmiarach, charakteryzujących się skomplikowanymi kształtami oraz doskonałą jakością powierzchni [3, 24]. Znalazła ona zastosowanie m.in. w produkcji łopatek wirników dla przemysłu energetycznego oraz lotniczego.

Metoda Shawa

Metoda Shawa została opatentowana w 1951 roku w Anglii i jest stosowana do produkcji odlewów precyzyjnych w formach ceramicznych [25]. Forma zaproponowana przez Shawa posiada szereg zalet do których należy zaliczyć: dużą gładkość powierzchni, wysoką stabilność wymiarową, odporność na uderzenia ciepła jak również brak wydzielania gazów w trakcie procesu zalewania, krzepnięcia czy też stygnięcia odlewu. Dzięki czemu zapewnia ona wysoką jakość powierzchni i dokładność wymiarową otrzymywanych odlewów. Dodatkowo obserwowana jest również ograniczona ilość wtrąceń niemetalicznych występujących w otrzymywanym w odlewie. Zmniejszenie ilości zanieczyszczeń jest związane z zastosowaniem zamiast piasku kwarcowego tlenków cyrkonu, aluminium jak również stopionej krzemionki z minimalną ilością organicznych spoiw w postaci alkoholu. Wysoki koszt materiałów formierskich powoduje, że metoda ta stosowana jest w przypadku elementów, które wytworzone w innej technologii wymagałyby dodatkowej czasochłonnej obróbki mechanicznej. Metodę Shawa stosuje się w przypadku produkcji odlewów m.in. dla przemysłu, energetycznego, lotniczego czy też chemicznego [3].

Odlewanie odśrodkowe

Ta metoda odlewania polega na wlewaniu ciekłego metalu do wirującej formy. Wykorzystuje się w ten sposób siłę odśrodkową działającą na ciekły metal do wypełnienia formy odlewniczej [26]. Wyróżnia się dwa typy odlewania odśrodkowego pionowe oraz poziome. Poziome stosowane jest do wytwarzania tulei, rur czy też innych kształtów rurowych i cylindrycznych. Pionowe odlewanie odśrodkowe wykorzystywane jest zaś do produkcji asymetrycznych bądź niecylindrycznych kształtów. Metodą tą można otrzymywać odlewy charakteryzujące się większą czystością i gęstością w porównaniu do metody grawitacyjnej. Jest to związane z występowaniem dużej siły odśrodkowej oraz kierunkowym krzepnięciem podczas procesu odlewania [3]. Elementy wytwarzane poprzez odlewanie odśrodkowe znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, energetycznym, petrochemicznym czy też lotniczym [27].

Topienie stopów na osnowie niklu zazwyczaj prowadzone jest w elektrycznych piecach łukowych lub indukcyjnych. W przypadku stopów zawierających składniki reaktywne takie jak aluminium, tytan czy cyrkon w ilości powyżej 0,2 % mas. proces ich topienia nie powinien być prowadzony środowisku utleniającym tj. w powietrzu [3]. Wśród nowszych metod odlewania stopów niklu można wymienić niskociśnieniowe odlewanie przeciwgrawitacyjne w atmosferze powietrza – CLA (z ang. *Counter-gravity Low – pressure Air – melted*), niskociśnieniowe odlewanie przeciwgrawitacyjne do form piaskowych w atmosferze powietrza – CLAS (z ang. *Counter – gravity Low – pressure Air – melted Sand Casting*) czy niskopróżniowy proces topienia i przeciwgrawitacyjnego odlewania – CLV (z ang. *Counter – gravity Low Process Vacuum*). Wymienione powyżej metody umożliwiają wytwarzanie cienkościennych odlewów o grubości ścianek poniżej 0,5 mm [3, 28, 29]. CLA daje możliwość odlewania cienkościennych elementów jak również kontrolowanie wielkości ziarna podczas procesu, zapewnia lepszą jakość odlewania dzięki zmniejszeniu wtrąceń niemetalicznych i żużla [30]. CLAS jest procesem podobnym do CLA, jednak w tym przypadku stosowane są formy piaskowe a nie formy skorupowe. W procesie CLV topienie prowadzone jest w próżni lub w atmosferze ochronnej. Jest to szczególnie istotne dla stopów zawierających w swoim składzie pierwiastki reaktywne takie jak aluminium, tytan, cyrkon oraz hafn. CLV umożliwia produkcję cienkościennych odlewów o stosunkowo dużych rozmiarach, które nie zawierają zanieczyszczeń w postaci tlenków. Proces ten jest stosowany m.in. do wytwarzania elementów turbin silników gazowych ze stopu Inconel 713C [3].

2.3. Umacniany wydzieleniowo stop niklu Inconel 713C

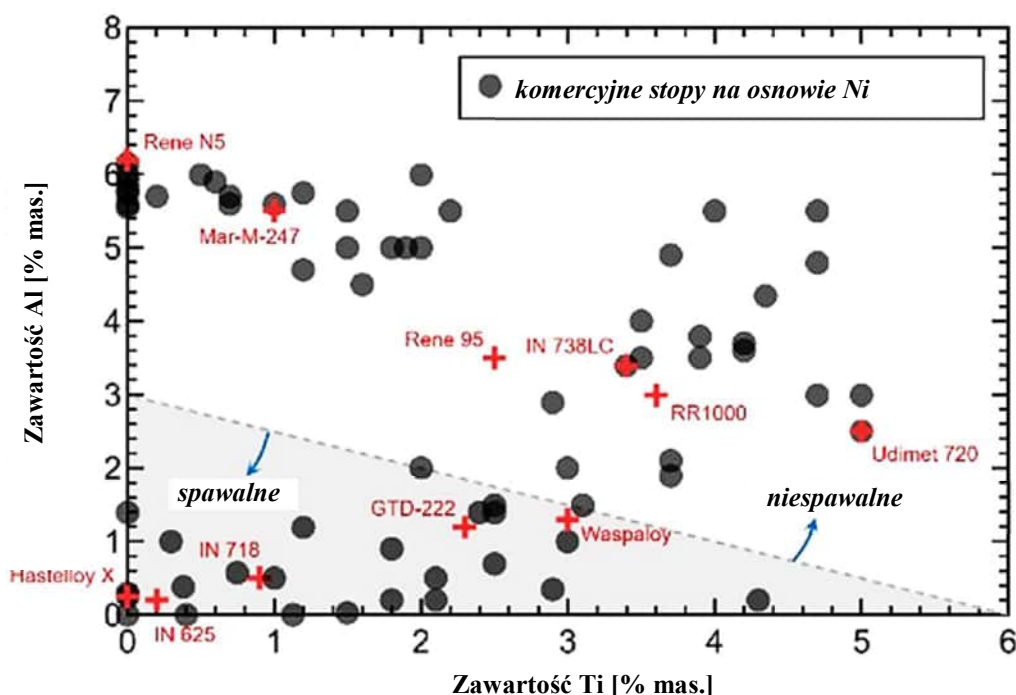
Jednym z przedstawicieli polikrystalicznych stopów niklu jest umacniany wydzieleniowo stop Inconel 713C (IN 713C). Jego skład (Tab. 1) został opracowany przez firmę International Nickel Company (INCO) już w latach pięćdziesiątych XX wieku [31, 32]. Stop odlewniczy IN 713C jest jednym z pierwszych stopów na osnowie niklu umacnianych przez międzymetaliczną fazę $Ni_3(Al, Ti)$. Zawartość tej fazy w jego mikrostrukturze przekracza 50 % obj., a wielkość jej wydzieliń waha się od 0,4 μm do 1 μm [33 – 36].

Tabela 1. Skład chemiczny stopu Inconel 713C (% mas.) [37]

Cr	Mo	Al	Ti	Nb + Ta	C	B
12,0 – 14,0	3,8 – 5,2	5,5 – 6,5	0,5 – 1,0	1,8 – 2,8	0,08 – 0,2	0,005 – 0,015
Zr	Si	Mn	Fe	Cu	Ni	
0,05 – 0,15	max. 0,5	max. 0,25	max. 2,5	max. 0,5	reszta	

Początkowo proces odlewania stopu IN 713C prowadzony był w powietrzu pod osłoną gazów obojętnych. Z czasem odkryto jednak, że maksymalne właściwości mechaniczne w warunkach wysokotemperaturowych można osiągnąć przez topienie próżniowe materiału wyjściowego oraz ponowne stapianie i odlewanie w próżni (topienie próżniowe, odlewanie próżniowe). Inconel 713C jest stopem posiadającym doskonałe właściwości wytrzymałościowe do temperatury ok. 980 °C. Charakteryzuje go dobra leżność, niezwykła odporność na utlenianie i zmęczenie cieplne oraz wyjątkowa stabilność strukturalna [31, 36 – 38]. Stop IN 713C wykazuje jedną z najwyższych wśród stopów niklu odporność na korozję wysokotemperaturową. Wyróżnia się wyższą wytrzymałością na pełzanie w temperaturach 700 °C oraz 900 °C w porównaniu do stopów takich jak Waspaloy, CSMX – 4 czy Inconel 738 [34]. Oprócz wymienionych powyżej zalet posiada również wady do których należy zaliczyć niską plastyczność ($A \approx 6\%$), która nasila tendencję do kruchego pęknięcia podczas spawania [33, 34]. Właściwości mechaniczne oraz spawalność stopów umacnianych wydzieleniowo silnie zależą od wielkości, kształtu i udziału objętościowego cząstek fazy międzymetalicznej $Ni_3(Al, Ti)$. Ze względu na dużą koncentrację fazy γ' w ich mikrostrukturze, która jest związana z zawartością tytanu oraz aluminium, stopy te w tym także IN 713C zaliczane są do grupy stopów trudnospawalnych lub nawet niespawalnych [33]. Według *Mikulowskiego* [4, 39] zawartość krytyczna wymienionych wyżej pierwiastków, po przekroczeniu której stop staje się trudnospawalny odpowiada masowo 3 % Al i 6 % Ti (Rys. 5). W innych badaniach naukowych

można odnaleźć informację, że sumaryczna zawartość tych pierwiastków w stopie nie powinna przekroczyć 4 % mas. [33, 40].

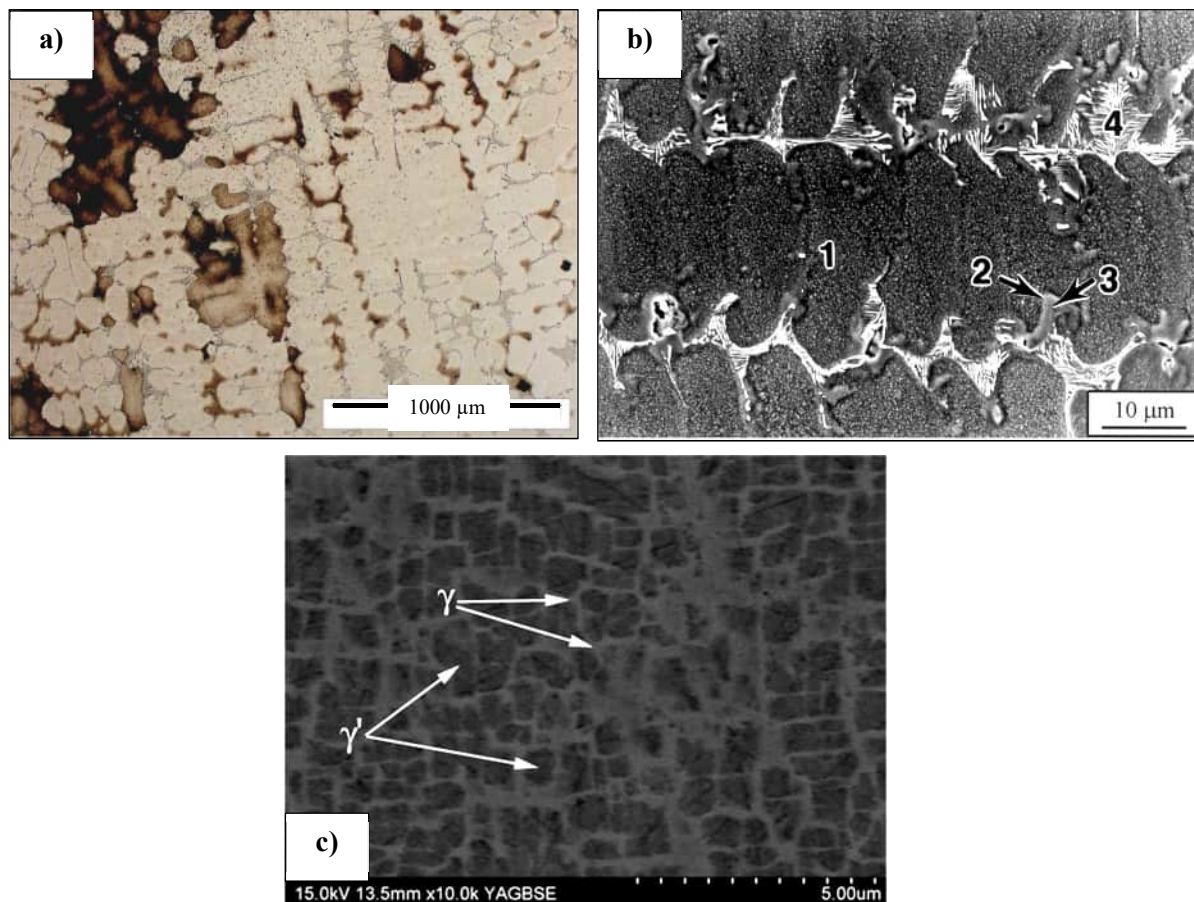


Rysunek 5. Schemat przedstawiający spawalność stopów na osnowie niklu w zależności od zawartości tytanu oraz aluminium (% mas.) [41]

Unikalne właściwości stopu IN 713C osiągnęte są w stanie odlanym, co eliminuje kosztowną obróbkę cieplną [42 – 44]. Istnieje jednak możliwość poddania go obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu w temperaturze od 1150 °C do 1180 °C od 2 do 4 godzin, a następnie umacnianiu wydzieleniowym w temperaturze 950 °C od 4 do 100 godzin [34, 35]. W wyniku czego udział objętościowy fazy γ' w jego mikrostrukturze może sięgać nawet 70 % [38, 42].

Jak już wspomniano dobre właściwości mechaniczne w warunkach wysokotemperaturowych stopów na osnowie niklu w tym stopu IN 713C są związane z ich składem chemicznym, morfologią, ilością oraz rozmieszczeniem faz międzymetalicznych w strukturze stopu. Mikrostruktura odlewu stopu IN 713C ma charakter dendrytyczny, obserwowana jest w niej także segregacja dendrytyczna oraz międzydendrytyczne wtrącenia. Obszary dendrytyczne charakteryzują się drobną i jednorodną strukturą faz γ oraz γ' . W przestrzeniach międzydendrytycznych i wzdłuż granic ziaren widoczne są wtrącenia węglików pierwotnych MC (Rys. 6a). Przeprowadzone badania nad odlewami precyzyjnie elementami ze stopu IN 713C [36, 45 – 47] wykazały, że ich mikrostruktura zawiera dendrytyczne ziarna γ , eutektyczne węgliki pierwotne MC oraz koherentne wydzielienia fazy

γ' . Niekiedy obserwowano również eutektykę ($\gamma + \gamma'$) oraz węgliki typu M_6C . Zdjęcie SEM mikrostruktury stopu IN 713C w stanie odlanym przedstawiono na Rys. 6b oraz 6c [36].



Rysunek 6. Zdjęcia mikrostruktury stopu IN 713C w stanie odlanym: a) struktura dendrytyczna z widocznymi wydzieleniami węglików pierwotnych wzdłuż granic ziarn (mikroskopia świetlna) [48]; b) zdjęcie SEM typowej mikrostruktury stopu IN 713C: 1 – środek dendrytu; 2 – granica między dendrytem, a obszarem międzydendrytycznym; 3 – obszar międzydendrytyczny; 4 – eutektyka ($MC + \gamma$) [36]; c) typowa dla stopu IN 713C morfologia fazy γ' w osnowie fazy γ [31]

Pomimo ciągłego rozwoju stopów na osnowie niklu IN 713C pozostaje najczęściej stosowanym materiałem do produkcji elementów turbin silnikowych głównie w sekcji niskiego ciśnienia (z ang. *Low Pressure Turbine* – LPT) w przemyśle lotniczym [31, 42]. Podstawową metodą wytwarzania tych elementów jest odlewanie precyzyjne zapewniające wysoką dokładność wymiarową otrzymywanych części. Metoda ta jest jednak wieloetapowa i kosztowna, co wynika z konieczności tworzenia jednorazowych modeli produkowanych elementów i konstruowania z nich indywidualnych form. Dodatkowo w wyniku tego procesu mogą pojawiać się pewne wady odlewu jak mikroskurcz, porowatość czy też pęknięcia.

W związku z powyższym poszukiwane są alternatywne metody wytwarzania elementów o złożonej geometrii, charakteryzujące się wysoką dokładnością wymiarową, generujące niewielkie ilości odpadów materiałowych jak również w minimalnym stopniu wymagające przeprowadzenia obróbki końcowej. Dzięki czemu koszty produkcji takich części ulegną obniżeniu.

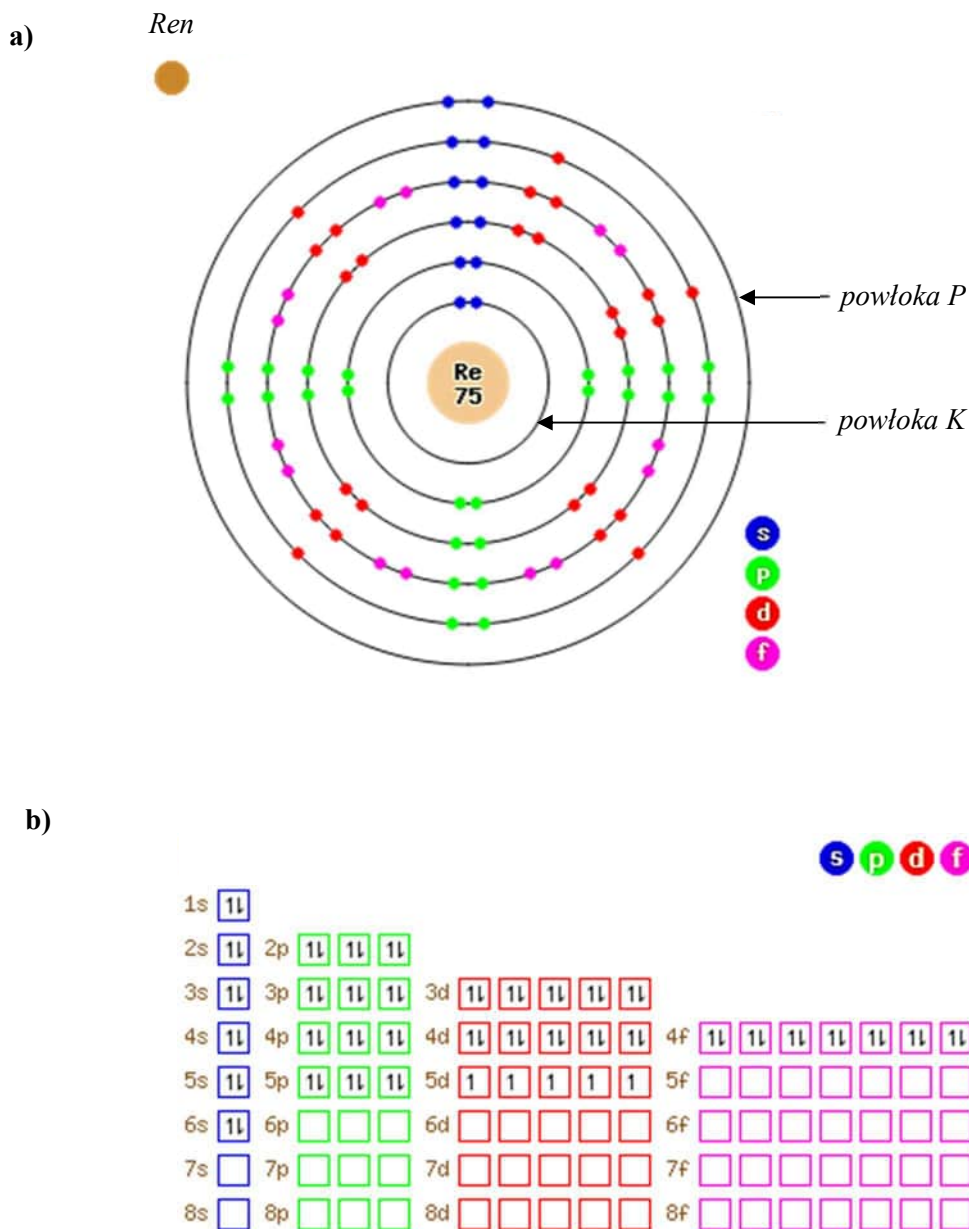
W przypadku stopu IN 713C najistotniejszym problemem podczas stosowania go do wytwarzania elementów konstrukcyjnych pozostaje jego bardzo trudna spawalność. Materiały w takich konstrukcjach muszą wykazywać się niezawodnością. Ich ewentualne naprawy metodami spawalniczymi muszą zaś charakteryzować się najwyższą jakością. Ważną zatem kwestią jest poszukiwanie sposobów na poprawę spawalności stopu IN 713C np. poprzez wprowadzenie domieszek.

3. Ren jako pierwiastek poprawiający właściwości użytkowe stopów

Ren (Re) jest srebrzystym metalem przejściowym należącym do bloku w VII grupie układu okresowego pierwiastków. Metale przejściowe charakteryzują się tym, że ich zewnętrzna powłoka elektronowa zawiera dwa elektrony, a kolejna powłoka wewnętrzna posiada coraz większą ich liczbę [49, 50]. Atom renu zawiera 75 elektronów, które rozłożone są na powłokach elektronowych w następujący sposób: $K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{13} P^2$, co zobrazowano na Rys. 7. Ze względu na niewielkie różnice energii między powłokami walencyjnymi w metalach przejściowych, mogą one występować na kilku stopniach utlenienia. Ren w związkach chemicznych występuje na stopniach utlenienia od -I do +VII. Najbardziej powszechnymi stopniami utlenienia renu są: +VII, +VI, +V, +IV oraz +III. Najwyższą stabilnością zaś charakteryzuje się stopień utlenienia +VII. Do ważniejszych związków renu należy zaliczyć tlenek renu (VII) – Re_2O_7 , dwutlenek renu – ReO_2 , tlenek renu (VI) – ReO_3 , kwas nadrenowy – $HReO_4$ oraz nadrenian amonu – NH_4ReO_4 [51].

Ren został odkryty stosunkowo późno, tj. w 1925 roku przez trzech niemieckich naukowców, Waltera Noddacka, Idę Tacke i Otto Berga. Wyizolowano go z rudy platyny. Swoją nazwę zawdzięcza jednej z niemieckich rzek. W naturze nie występuje minerał, którego podstawowym składnikiem byłby ren. Pierwiastek ten w przyrodzie obecny jest w stanie rozproszonym [52]. Na skalę przemysłową do jego otrzymywania wykorzystywane są rudy miedzi i molibdenu [52]. Polska jest jednym z krajów gdzie wytwarzany jest ren. W KGHM Polska Miedź S.A. jest on otrzymywany, jako uboczny produkt podczas procesu produkcji miedzi. Na rynku sprzedaży ren dostępny jest głównie w postaci metalicznego proszku, bądź związków chemicznych takich jak kwas nadrenowy ($HReO_4$) czy sól – nadrenian amonu (NH_4ReO_4) [53].

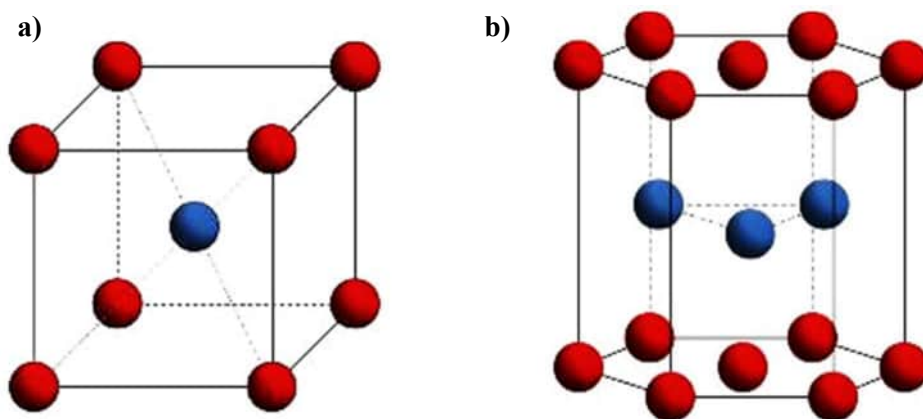
Ren jest jednym z najrzadziej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej, jego stężenie szacuje się na poziomie $4 \cdot 10^{-4}$ ppm [52]. Pomimo tak niewielkiej jego zawartości jego znaczenie w technice czy przemyśle ciągle rośnie, co jest związane z unikalnymi właściwościami wykazywanymi przez ten metal.



Rysunek 7. Schemat przedstawiający: a) rozkład elektronów na poszczególnych powłokach elektronowych w atomie renu; b) rozmieszczenie elektronów na podpowłokach w systemie klatkowym dla atomu renu [54]

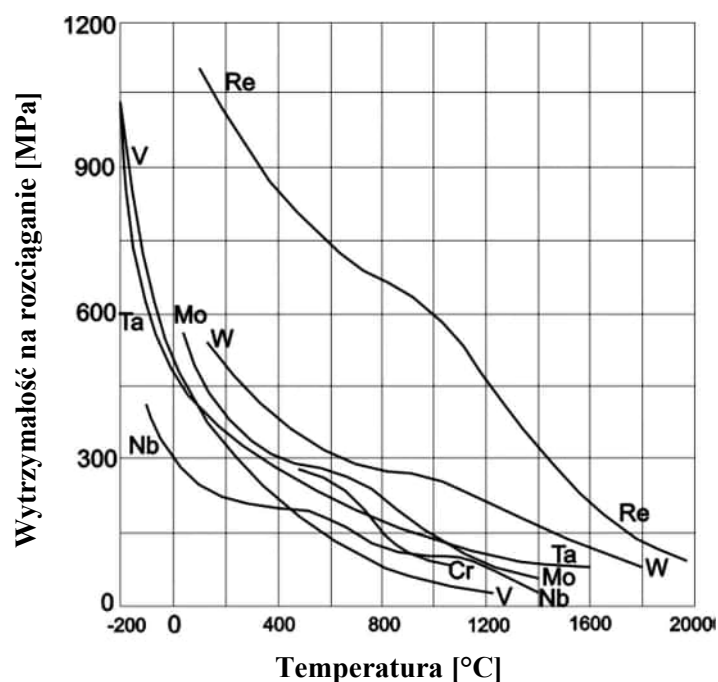
Ren obok wolframu, tantalu, osmu, molibdenu, niobu, irydu i hafnu należy do grupy pierwiastków trudnotopliwych [55, 56]. Charakteryzuje się drugą po wolframie najwyższą temperaturę topnienia $3186\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jest metalem ciężkim o gęstości $21,02\text{ g/cm}^3$. Jedynie platyna (Pt) z gęstością $21,45\text{ g/cm}^3$, iryd (Ir) z gęstością $22,56\text{ g/cm}^3$ oraz osm (Os) z gęstością $22,59\text{ g/cm}^3$ są od niego cięższe [51]. Ze względu na dużą masę molową wynoszącą $186,207\text{ g/mol}$, ren posiada niskie ciepło właściwe $C_w(293\text{ K}) = 0,137\text{ J/g}\cdot\text{K}$. W przeciwieństwie do pozostałych metali trudnotopliwych nie posiada regularnej struktury

krystalicznej o sieci gęsto upakowanej centrowanej przestrzennie typu BCC (z ang. *body-centered cubic*), ale strukturę heksagonalną o sieci gęsto upakowanej HCP (z ang. *hexagonal close packing*) – Rys. 8. Struktura heksagonalna renu jest stabilna aż do temperatury topnienia. W związku z powyższym w przypadku tego metalu wykluczona jest zmiana stanu ciągliwego na kruchy [51, 53, 57 – 62].



Rysunek 8. Typy sieci wraz z rozmieszczonymi węzłami w komórce w trzech wymiarach występujące w metalach trudnotopliwych: a) struktura regularna o sieci gęsto upakowanej centrowanej przestrzennie (BCC); b) heksagonalna o sieci gęsto upakowanej (HCP) [63]

Ren jest także jedynym pierwiastkiem pośród metali trudnotopliwych, który nie tworzy węglików. Jest to związane z dobrą rozpuszczalnością węgla w jego strukturze krystalicznej [52, 53]. Ren charakteryzuje się trzecią, co do wielkości wartością modułu Younga (po osmie oraz irydzie). Cechuje go również niski współczynnik tarcia i wysoka twardość. Dzięki czemu wykazuje doskonałą odporność na ścieranie. W odniesieniu do pozostałych pierwiastków trudnotopliwych ren posiada również wyższą wytrzymałość na rozciąganie oraz pękanie w szerokim zakresie temperatur (do około 2000 °C). Na Rys. 9 przedstawiono porównanie wytrzymałości na rozciąganie pierwiastków trudnotopliwych. Wytrzymałość na pękanie renu w temperaturze 2500 °C jest porównywalna z wytrzymałością kompozytów węglowych. Wymienione właściwości sprawiają, że elementy konstrukcyjne wykonane z udziałem renu posiadają doskonałą stabilność mechaniczną oraz sztywność. Umożliwia to projektowanie części o znacznie zmniejszonych przekrojach [53].



Rysunek 9. Wytrzymałość na rozciąganie metali trudno topiących w zależności od temperatury (stan wyżarzony) [55, 64]

Ren jest metalem żaroodpornym, pod warunkiem, że nie ma kontaktu z utleniaczami. Jest praktycznie nierozpuszczalny w kwasach solnym i fluorowodorowym. W kwasach utleniających rozpuszcza się, tworząc kwas nadrenowy (E_0 dla Re/ReO_2 : 0,251 V). W wysokiej temperaturze tworzy lotne tlenki. Przykładowo w wilgotnym powietrzu o temperaturze powyżej 600 °C tworzy się tlenek renu (VII) [53]. Po podgrzaniu z fluorem czy chlorem tworzy odpowiednio fluorki oraz chlorki. Ren reaguje w podwyższonej temperaturze z krzemem, borem i fosforem, tworząc krzemki, borki i fosforki [49, 50]. Nie reaguje natomiast z azotem ani wodorem, jednakże w postaci proszku wykazuje silną tendencję do absorpcji wodoru [65] [66, 67]. Zebrane właściwości renu przedstawiono w Tabeli nr 2.

Tabela 2. Fizykochemiczne właściwości renu [51, 65, 66, 68 – 71]

Liczba atomowa	75
Dł. wiązania Re-Re	274,1 pm
Promień atomowy	135 pm (eksperymentalny)
	188 pm (obliczony)
Promienie kowalencyjne molekularne	Wiązanie pojedyncze: 131 pm
	Wiązanie podwójne: 119 pm
	Wiązanie potrójne: 110 pm
Promień kowalencyjny	151 pm
	159 pm (eksperymentalny)
	van der Waalsa 248 pm
Promień jonowy, LK = 4 (tetraedr)	(stopień utlenienia +VII): 52 pm
Promień jonowy, LK = 6 (oktaedr)	(stopień utlenienia +VII): 67 pm
	(stopień utlenienia +VI): 69 pm
	(stopień utlenienia +V): 72 pm
	(stopień utlenienia +IV): 77 pm
Masa molowa	186,207 g/mol
Elektroujemność (wg. skali Paulinga)	1,9
Energia jonizacji	pierwsza: 760 kJ/mol
	druga: 1260 kJ/mol
	trzecia: 2510 kJ/mol
	czwarta: 3640 kJ/mol
Temperatura topnienia	3186 °C
Temperatura wrzenia	5630 °C
Gęstość	21,02 g/cm ³
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej	6,2·10 ⁻⁶ 1/K
Przewodnictwo cieplne	48 W/m·K
Ciepło właściwe	0,137 J/g·K
Twardość w skali Vickersa	170
Wytrzymałość na rozciąganie	1070 MPa (620 MPa w temp. 800 °C)
Granica plastyczności	290 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu	15 – 25 %
Moduł Younga	461 – 471 GPa

Dzięki swoim szczególnym właściwościom metal ten stosowany jest wszędzie tam gdzie wymagana jest odporność na agresywne środowiska alkaliczne oraz kwaśne, na wysoką temperaturę czy też ścieranie. Ren w postaci stopów z innymi pierwiastkami używany jest do produkcji np. elementów silników lotniczych takich jak łopatki turbin [52, 53], termopar, elementów koszulek, w których zamykane jest paliwo jądrowe [52] czy katalizatorów. Od

późnych lat 80. ren odgrywa kluczową rolę w nadstopach na osnowie niklu, które są stosowane w łopatkach turbin oraz w katalizatorach wykorzystywanych do produkcji benzyny bezołowiowej. Ponad 80 % renu konsumowanego na całym świecie jest wykorzystywane właśnie do produkcji nadstopów. Stopy te zawierają 3 % mas. lub 6 % mas. Re [72].

3.1. Związki renu

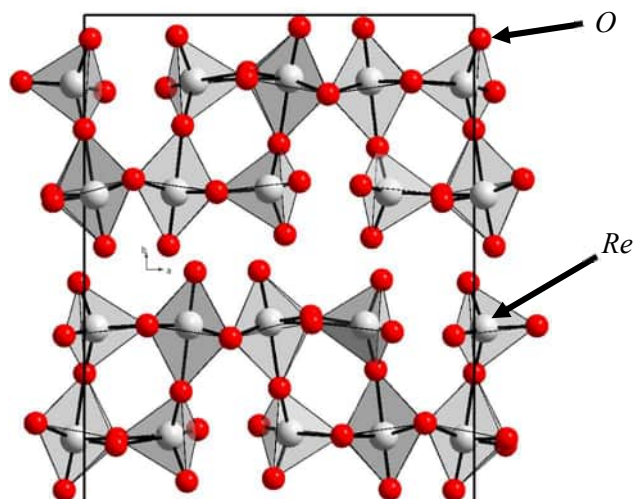
➤ Tlenek renu (VII) – Re_2O_7 [51]

Re_2O_7 jest żółtym higroskopijnym ciałem stałym o wysokiej stabilności, które topi się w temperaturze 301 °C. Temperatura wrzenia tego tlenku wynosi zaś 362 °C. Re_2O_7 jest bezwodnikiem kwasu nadrenowego, który powstaje, gdy metaliczny ren, jego tlenki lub siarczki są utleniane w temperaturze 500 °C – 700 °C w powietrzu.



Strukturę tlenku renu (VII) przedstawiono na Rys. 10 składa się ona z czworościanów $\{\text{ReO}_4\}$ i ośmiościanów $\{\text{ReO}_6\}$ posiadających wierzchołek w postaci $\text{O}_3\text{Re} - \text{O} - \text{ReO}_3$. Tlenek ten jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, w której ulega odwracalnemu uwodnieniu. Wodór redukuje Re_2O_7 w temperaturze 300 °C do niebiesko – czarnego tlenku renu (IV) – ReO_2 oraz do renu metalicznego w temperaturze 500 °C [73].





Rysunek 10. Struktura krystaliczna tlenku renu (VII) [74]

➤ **Tlenek renu (VI) – ReO_3** [51]

Tlenek renu (VI) ma barwę czerwoną, wykazuje stabilność w temperaturze pokojowej. ReO_3 jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, kwasach lub słabych zasadach. W mocnych alkaliach tworzy metastabilne zielone reniany (ReO_4^{2-}), które ulegają dysproporcjonowaniu do nadrenianu i oksyhydratu renu (IV) [75]. Tlenek ten powstaje podczas utleniania metalicznego renu w powietrzu. Inne reakcje w wyniku których można otrzymać ReO_3 przedstawiono poniżej:



W pierwszym przypadku jest to redukcja tlenku renu (VII) tlenkiem węgla w temperaturze $200\text{ }^\circ\text{C}$, w drugim zaś metalicznym renem w temperaturze $400\text{ }^\circ\text{C}$.

➤ **Dwutlenek renu – ReO_2**

Dwutlenek renu jest stabilnym tlenkiem, który powstaje w wyniku termicznego rozkładu nadrenianu amonu w atmosferze obojętnej lub w próżni w temperaturze $400\text{ }^\circ\text{C}$ zgodnie z poniższym równaniem:



Bezwodny ReO_2 jest czarnym proszkiem, który silnie pochłania substancje rozpuszczone i gazy. Chociaż jest bardzo stabilny w środowisku beztlenowym to po podgrzaniu powyżej $1000\text{ }^\circ\text{C}$ przekształca w mieszaninę metalicznego renu i tlenku renu (VII) [51]:



➤ **Kwas nadrenowy – HReO_4 [51]**

Kwas nadrenowy o wzorze sumarycznym HReO_4 jest mocnym kwasem ($\text{pK}_a = -1,3$). W prawie całym zakresie pH występuje w postaci anionu nadrenianowego (ReO_4^-) [76, 77]. Niektóre z badań pokazują, że w bardzo kwaśnym środowisku może on tworzyć również kationy H_2ReO_4^+ [78]. Kwas nadrenowy można otrzymać przy użyciu kilku reakcji np. poprzez:

- reakcję metalicznego renu z nadtlakiem wodoru:

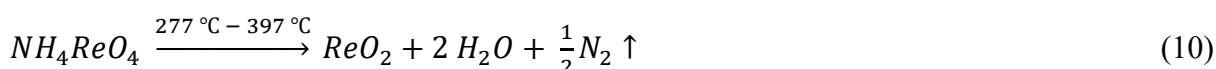


- rozpuszczenie tlenku renu (VII) w wodzie – Równanie (3)

Wodne roztwory kwasu nadrenowego są trwałe do stężenia 70 %. HReO_4 wykazuje słabe właściwości utleniające.

➤ **Nadrenian amonu – NH_4ReO_4 [51]**

Nadrenian amonu o wzorze sumarycznym NH_4ReO_4 jest białym ciałem stałym rozpuszczalnym w wodzie (59,55 g w $1\text{ dm}^3\text{ H}_2\text{O}$) [79]. NH_4ReO_4 otrzymuje się poprzez zobojętnienie kwasu nadrenowego amoniakiem. Nadrenian amonu ulega termicznemu rozkładowi w powietrzu tworząc ReO_2 oraz Re_2O_7 . Powolny rozkład tej soli rozpoczyna się w temperaturze 473 K (około $200\text{ }^\circ\text{C}$) prowadząc do powstawania tlenków renu. Wraz ze wzrostem temperatury od 550 K do 670 K ($277\text{ }^\circ\text{C}$ do $397\text{ }^\circ\text{C}$) następuje niemal całkowity rozkład tych tlenków do tlenku renu (IV) ReO_2 zgodnie z równaniem [80]:



Powstający dwutlenek renu w niskich temperaturach występuje w postaci uwodnionej o barwie czarnej, natomiast w wyższych temperaturach ulega przemianie do bezwodnego tlenku o barwie ciemnoczerwonej. Dodatkowo w zakresie temperatur od 473 K – 663 K ($200\text{ }^\circ\text{C}$ – $390\text{ }^\circ\text{C}$) gazowe produkty rozkładu NH_4ReO_4 zawierają tylko azot oraz wodę.

Natomiast w wyższych temperaturach obecne są również śladowe ilości NH_3 , co wskazuje na równoległe przebiegającą reakcję uboczną [80]:

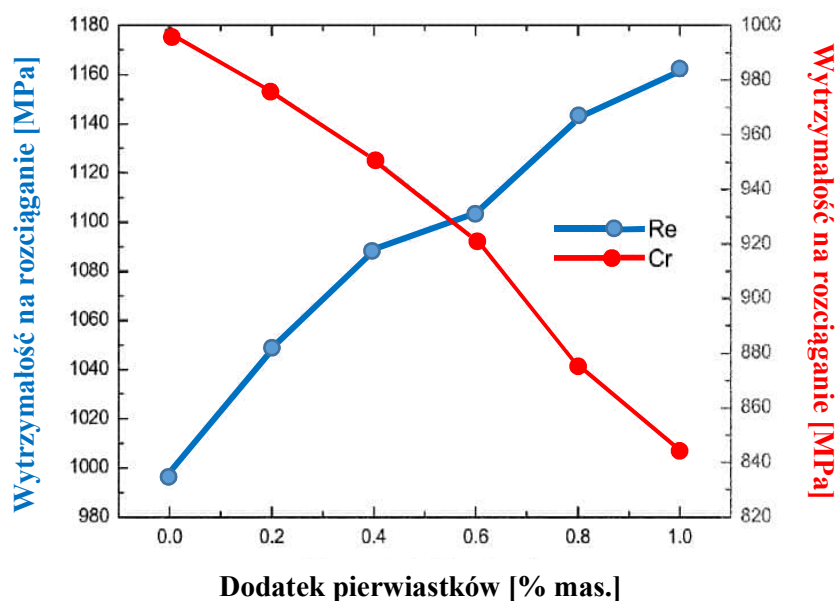


Wraz ze wzrostem temperatury rozkładu nadrenianu amonu zachodzącego w atmosferze powietrza powstaje tlenek ReO_2 , który utlenia się do tri – ($T \sim 623 \text{ K} \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$), penta –, hekso – i heptatlenku renu – Re_2O_7 ($T > 723 \text{ K} \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$) [80 – 82]. W atmosferze obojętnej termiczny rozkład tej soli prowadzi do powstania dwutlenku renu. Nadrenian amonu jest najczęściej dostępną na rynku sprzedaży formą renu.

3.2. Efekt renu

➤ Efekt renu w stopach metali trudnotopliwych

Ren krystalizuje w strukturze heksagonalnej zwartej A3, co zostało przedstawione na Rys. 8. Dowiedziono, że wykazuje on dobrą rozpuszczalność w metalach przejściowych o strukturach krystalicznych A1 (regularnej o sieci gęsto upakowanej płasko centrowanej) oraz A2 (regularnej o sieci gęsto upakowanej centrowanej przestrzennie). Dotyczy to przede wszystkim stopów wolframu z renem (W – Re) oraz molibdenu z renem (Mo – Re) w których występuje tzw. „efekt renu”. Efekt ten jest związany z poprawą właściwości wytrzymałościowych, plastyczności oraz spawalności tychże stopów, przy jednoczesnym obniżeniu temperatury progu kruchości oraz wykluczeniu kruchości po rekrystalizacji [55]. Największa poprawa właściwości jest obserwowana dla stopów W – Re oraz Mo – Re przy dodatku renu na poziomie od 10 do 26 % mas. [55, 83]. Efekt ten został również potwierdzony w przypadku stopów wolframowych z dodatkiem niklu oraz żelaza (W – Ni – Fe). Liu i inni zbadali [84] wpływ domieszki renu w zakresie od 0,2 % do 1 % mas. na poprawę właściwości mechanicznych stopu 93W – 4,9Ni – 2,1Fe. Stop ten wytwarza się poprzez zmieszanie odpowiednich proszków metalicznych, a następnie ich prasowanie i spiekanie w temperaturze 1490 °C. Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonego w ten sposób stopu zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości renu, co jest uwidocznione na Rys. 11.



Rysunek 11. Wykres przedstawiający wytrzymałość na rozciąganie stopów 93W – 4,9Ni – 2,1Fe z domieszkami Re i Cr. Wraz ze wzrostem dodatku renu od 0 – 1,0 % mas. obserwowany jest wzrost wytrzymałości na rozciąganie spiekanych próbek. W przypadku zawartości chromu jej podwyższenie w stopie od 0 % mas. do 1,0 % mas. powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie [84]

W przypadku tego rodzaju stopów ważnym jest uzyskanie materiału o dobrej wytrzymałości bez znacznego spadku jego ciągliwości. Z analizy danych zamieszczonych w Tabeli 3 wynika, że domieszka w postaci renu spełnia te wymagania. Wytrzymałość mechaniczna stopów na osnowie wolframu zależy od stopnia rozpuszczenia renu w ich osnowie. Nerozpuszczone cząstki renu kumulują się wokół ziaren wolframu i stają się miejscami inicjacji pęknięć, co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych takich stopów [85].

Tabela 3. Właściwości mechaniczne stopów wolframu z niklem i żelazem (W–Ni–Fe) domieszkowanych renem [84 – 86]

Stop	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie [%]
W – 8Ni – 2Fe – 6Re	1180	13
W – 4,9Ni – 2,1Fe	997	26,4
W – 4,9Ni – 2,1Fe – 0,2Re	1050	26
W – 4,9Ni – 2,1Fe – 0,4Re	1090	25
W – 7Ni – 3Fe – 1Re	890	14
W – 7Ni – 3Fe – 1Re	952	23

➤ **Efekt renu w monokrystalicznych stopach niklu**

Monokrystaliczne stopy na osnowie niklu są kluczowymi materiałami do produkcji elementów w postaci turbin, które stosowane są w zaawansowanych silnikach lotniczych. Wśród tych stopów począwszy od ich drugiej generacji można wyróżnić takie, które zawierają w swoim składzie ren. Spośród wszystkich pierwiastków występujących w tychże stopach to właśnie ren odgrywa szczególną rolę w poprawie wytrzymałości na pełzanie w wysokich temperaturach. Jak już wspomniano ren jest jednym z najrzadziej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej, co jest powodem jego wysokiej ceny. Jednak zwłaszcza jego działanie wzmacniające sprawia, że jest on szeroko stosowany w nadstopach przeznaczonych na elementy pracujące w trudnych warunkach takich jak np. turbiny gazowe czy wspomniane wcześniej łopatki. Tym samym ren staje się domieszką o krytycznym i strategicznym znaczeniu [87]. Nadstopy monokrystaliczne niklu pierwszej generacji nie zawierają dodatku w postaci renu, natomiast nadstopy drugiej i trzeciej generacji charakteryzują się stężeniem renu odpowiednio na poziomie 3 % mas. (CMSX – 4, Rene N5) i 6 % mas. (CMSX – 10, RENE M6) [88]. Nowo opracowane superstopy monokrystaliczne czwartej (TMS – 138) i piątej (TMS – 162) generacji również zawierają ren, ale z dodatkiem rutenu (Ru). Zawartość tego pierwiastka w stopach czwartej generacji wynosi od 2 % mas. do 4 % mas., natomiast w przypadku stopów piątej generacji jest równa bądź większa od 5 % mas. [89]. Jak dotąd najważniejszym udowodnionym efektem dodatku renu w monokrystalicznych stopach niklu jest poprawa ich wytrzymałości na pełzanie. Ta zmiana wpływa na podwyższenie temperatury ich pracy o odpowiednio 30 °C i 60 °C dla stopów drugiej i trzeciej generacji [5]. Przykładowo w typowych warunkach pracy w temperaturze 900 °C i pod ciśnieniem 400 MPa wykazana wytrzymałość na pełzanie dla stopów monokrystalicznych może wzrosnąć dziesięciokrotnie, od 100 h do 1000 h dzięki właśnie efektowi renu [5, 90].

➤ **Efekt renu w polikrystalicznych stopach na osnowie niklu z grupy Inconel**

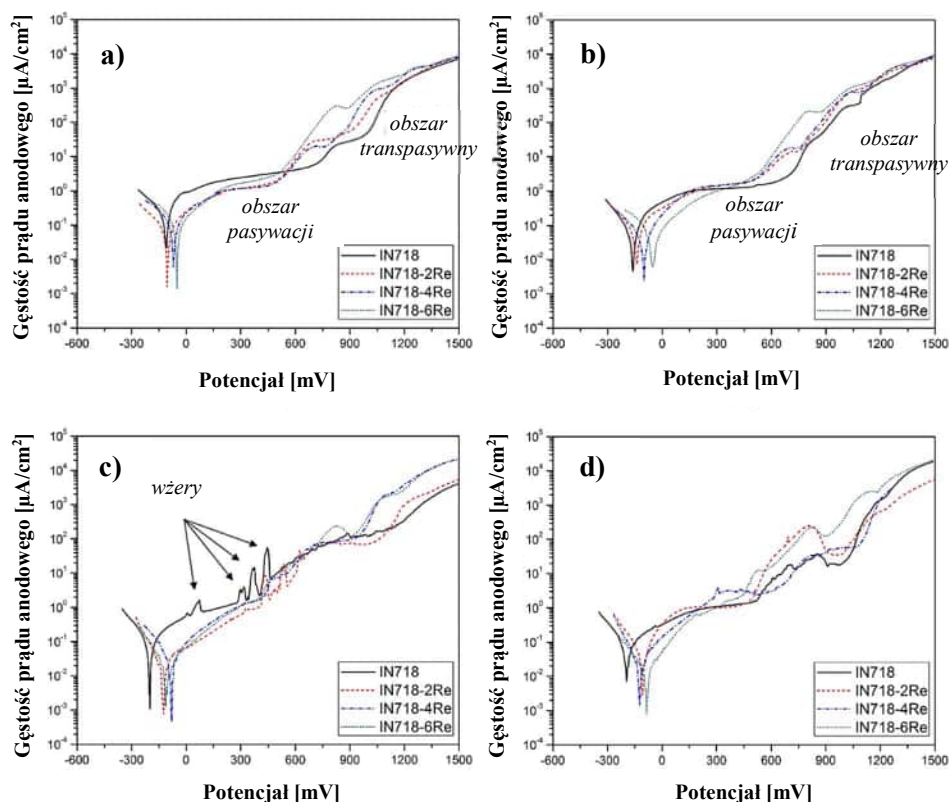
Ren jest najwolniej dyfundującym metalem w osnowie niklu, co wynika z dużych rozmiarów jego atomów. Tym samym cechuje go silna tendencja do segregacji w fazie γ [91 – 93]. Wykazano, że dzięki tej właściwości w przypadku polikrystalicznych stopów na osnowie niklu z dodatkiem renu obserwowana jest znaczna poprawa ich wytrzymałości na wysokie temperatury poprzez zmniejszenie szybkości odkształceń pełzaniowych [91, 94, 95]. W literaturze można odnaleźć publikacje dotyczące badania wpływu domieszki renu na poprawę właściwości mechanicznych czy też odporności na korozję polikrystalicznych stopów

niklu wytwarzanych w technologii SLM [91, 96, 97]. Kurzynowski i in. [97] zbadali wpływ dodatku renu na wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze 650 °C stopu Inconel 718 wytworzonego poprzez selektywne stapianie wiązką lasera. Potwierdzili oni pozytywny wpływ dodatku renu na poprawę właściwości wytrzymałościowych tego stopu w warunkach wysokotemperaturowych. Wzrost granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie był w tym przypadku obserwowany wraz ze wzrostem zawartości renu w wytworzonych próbkach stopu niklu Inconel 718. Wydłużenie przy zerwaniu wzrastało zaś w przypadku próbek zawierających 2 % mas. oraz 4 % mas. Re. Uzyskanie w trakcie tych badań wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek stopów niklu Inconel 718 oraz Inconel 718-Re wytworzonych w technologii SLM [97]

Stopy	Granica plastyczności [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	ϵ_R [%]
Inconel 718 (SLM)	914 ± 76	1055 ± 5	9 ± 1
Inconel 718 + 2 % mas. Re	907 ± 34	1080 ± 30	10 ± 1
Inconel 718 + 4 % mas. Re	945 ± 16	1125 ± 5	14 ± 2
Inconel 718 + 6 % mas. Re	1051 ± 139	1135 ± 55	7 ± 5

W przypadku odporności na korozję stopów niklu zawierających ren badania w tym kierunku zostały przeprowadzone m.in. przez Majchrowicza i in.[91]. Badania korozyjne dotyczyły również stopu Inconel 718 wytworzonego poprzez selektywne stapianie wiązką lasera jego metalicznego proszku. Dodatek renu w tych stopach wynosił odpowiednio 2 % mas., 4 % mas. oraz 6 % mas. Badania korozyjne były prowadzone w temperaturze pokojowej w dwóch roztworach soli 0,1 M Na₂SO₄ oraz 0,1 M NaCl przy zastosowaniu polaryzacji potencjodynamicznej (Rys. 12). Uzyskane wyniki pokazały, że dodatek w postaci renu polepsza odporność korozyjną stopu Inconel 718 w roztworach obu wspomnianych wyżej soli. Wraz ze wzrostem zawartości renu w stopie rejestrowany potencjał korozyjny przesunął się w kierunku bardziej dodatnich wartości (Tabela 5).



Rysunek 12. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej stopu Inconel 718 oraz stopu Inconel 718:Re (zwartość 2 % mas., 4 % mas., 6 % mas. Re) z uwzględnieniem orientacji próbek podczas ich wytwarzania w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera: a) 0° w 0,1 M roztworze Na₂SO₄; b) 90° w 0,1 M roztworze Na₂SO₄; c) 0° w 0,1 M roztworze NaCl; d) 90° w 0,1 M roztworze NaCl. W przypadku obu roztworów pH soli wynosiło 4 [91]

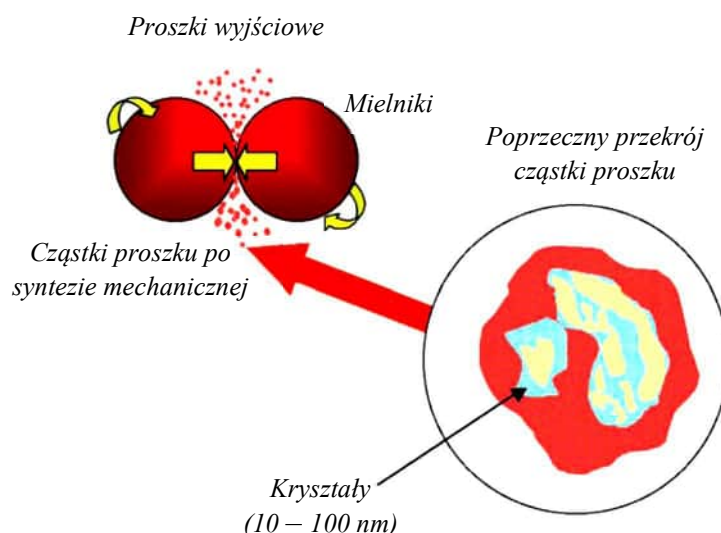
Tabela 5. Podsumowanie wyników testu potencjodynamicznego stopów Inconel 718 oraz Inconel 718-Re wytworzonych w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera (w dwóch kierunkach 0° i 90°) poddanych działaniu roztworów: 0,1 M Na₂SO₄ oraz 0,1 M NaCl (pH = 4) [91]

Środowisko	Stop	Kierunek wytwarzania próbek			
		0°		90°	
		i _{kor} (μA/cm ²)	E _{kor} (mV)	i _{kor} (μA/cm ²)	E _{kor} (mV)
0,1M roztwór Na ₂ SO ₄	Inconel 718	0,200	-110	0,091	-160
	Inconel 718-2Re	0,070	-105	0,093	-140
	Inconel 718-4Re	0,090	-70	0,053	-100
	Inconel 718-6Re	0,080	- 50	0,051	- 50
0,1M roztwór NaCl	Inconel 718	0,150	- 200	0,106	-195
	Inconel 718-2Re	0,018	-125	0,048	-110
	Inconel 718-4Re	0,029	- 80	0,027	-125
	Inconel 718-6Re	0,025	-103	0,017	- 85

4. Synteza mechaniczna

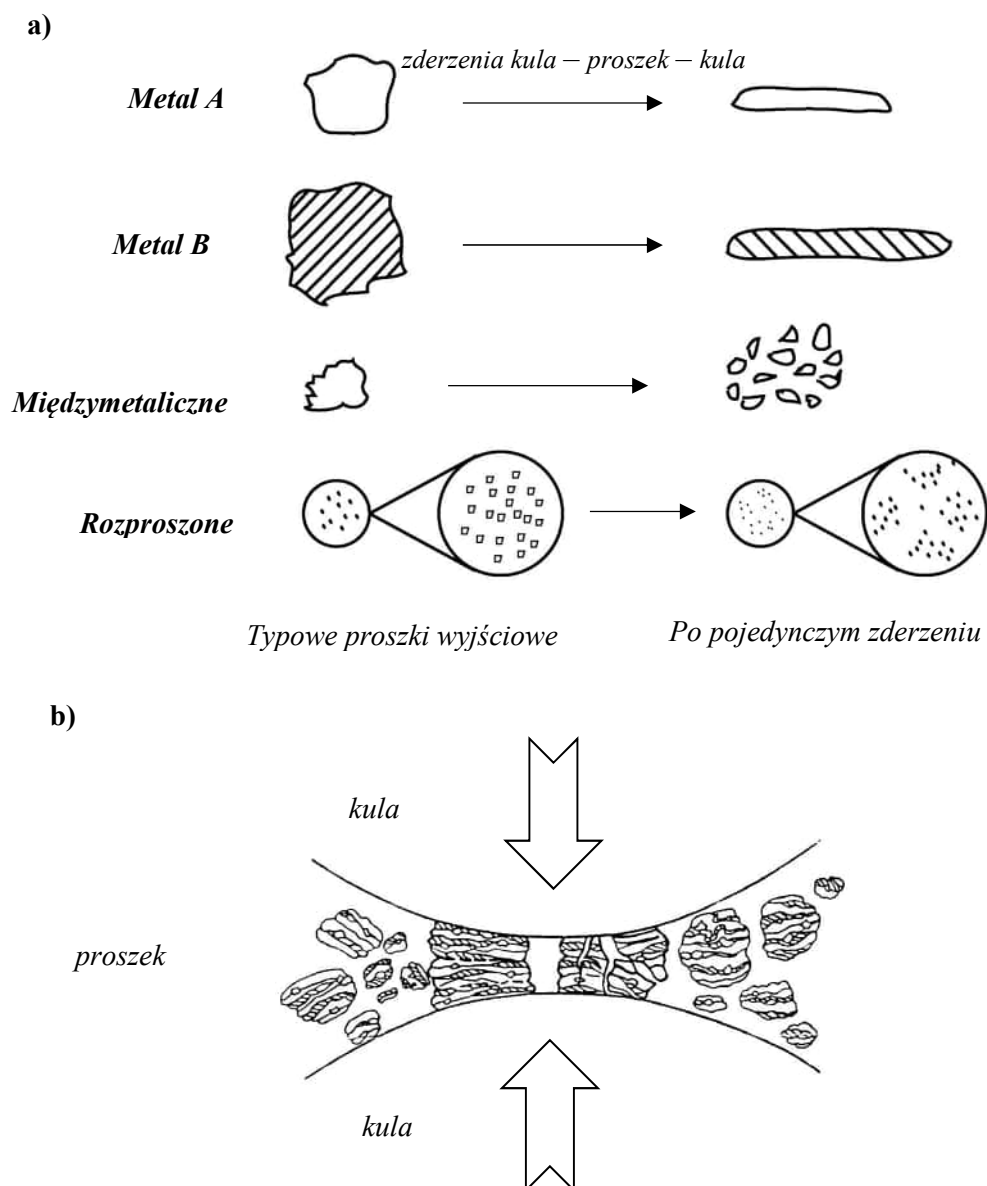
Poprawę właściwości i wydajności materiałów stosowanych w trudnych warunkach eksploatacyjnych można uzyskać m.in. dzięki modyfikacjom ich składu chemicznego i/lub fazowego. W tym celu stosowane są różne metody ich wytwarzania. Jedną z powszechnie stosowanych jest synteza mechaniczna (z ang. *Mechanical Alloying* – MA). Metoda ta nazywana również stopowaniem mechanicznym została wynaleziona pod koniec lat sześćdziesiątych XX w. przez Johna Benjamina z firmy INCO [98]. Mechaniczny proces tworzenia stopów został wówczas wykorzystany podczas opracowywania umacnianych dyspersyjnie nadstopów niklu do zastosowań w turbinach gazowych. Metoda ta umożliwia wytwarzanie materiałów poprzez syntezę proszków metali w trakcie ich mielenia w młynkach wysokoenergetycznych [99, 100]. Proces syntezy mechanicznej bazuje na zjawiskach mechanochemicznych, dostarczeniu energii mechanicznej oraz wydzielaniu energii cieplnej [101]. MA pozwala na mieszanie proszków pierwiastków oraz stopów w celu wytworzenia całkowicie nowych stopów. Umożliwia otrzymywanie materiałów, które, ze względu na np. wysoką temperaturę topnienia czy też dużą reaktywność chemiczną niektórych składników byłyby niemożliwe do uzyskania metodami konwencjonalnymi [99, 102 – 106]. Proces syntezy mechanicznej jest prowadzony w stanie stałym. W jego trakcie obserwowana jest dyfuzja składników, rozdrabnianie i łączenie się cząstek proszków jak również chemiczne oddziaływanie pomiędzy powierzchnią właściwą cząstek proszków [101]. Metoda ta umożliwia otrzymywanie różnego rodzaju struktur m.in. nanometrycznych, krystalicznych czy też amorficznych.

Podczas stopowania mechanicznego proszki wprowadzane są wraz ze środkami mielącymi (mielnikami) do wysokoenergetycznego młynka np. kulowego. Zwykle stosunek wagowy kul do proszku zachowywany jest na poziomie 10:1 lub też wyższym [98]. Podczas MA decydującą rolę odgrywa wywołana w sposób mechaniczny reakcja między cząstkami proszków. Czego skutkiem może być zmiana składu fazowego oraz mikrostruktury materiału proszkowego powstałego podczas procesu mielenia. W trakcie syntezy mechanicznej następuje kruszenie (pękanie) i zespalandie (łączenie) cząstek proszku (Rys. 13).



Rysunek 13. Zderzenia kula – proszek – kula podczas procesu syntezy mechanicznej [100]

Bardzo istotną kwestią jest oddziaływanie przemieszczających się mielników z cząstkami proszków, jak również oddziaływanie cząstek proszków między sobą. W wyniku tych interakcji cząstki proszków poddawane są silnym odkształceniom, co w rezultacie prowadzi do ich pękania. Rysunek 14 przedstawia odkształcenia występujące podczas zderzeń kula – proszek – kula w zależności od rodzaju zastosowanych proszków wyjściowych. Konsekwencją kruszenia cząstek proszków przez mielniki jest tworzenie się nowych, reaktywnych powierzchni. Spękane powierzchnie tych cząstek wzmagają konsolidację podczas kolejnych zderzeń, skutkiem, czego jest powstanie nowej cząstki charakteryzującej się większym rozmiarem. Dalszy proces syntezy mechanicznej zachodzi na nowoutworzonych, powierzchniach cząstek charakteryzujących się zmienionym składem chemicznym (fazowym) [100]. W miarę przebiegu procesu cząstki proszku zwiększają swój rozmiar i równocześnie umacniają się odkształceniowo. Po uzyskaniu przez nie pewnej granicznej wielkości oraz umocnienia pękają i cykl rozpoczyna się na nowo. Cząstki o większych rozmiarach są bardziej podatne na pęknięcie, co jest związane z większym prawdopodobieństwem pojawienia się w nich zaczątków mikropęknięć. Małe cząstki proszku są zaś bardziej odporne na duże odkształcenia i mogą łączyć się z innymi o podobnych do nich rozmiarach [107]. Rozmiary cząstek proszków zmniejszają się stopniowo wraz z czasem mielenia, i mogą osiągać poziom nanometrów. Reasumując proces syntezy mechanicznej obejmuje wielokrotne spawanie na zimno, pęknięcie i ponowne spawanie cząstek proszku. Rozmiar otrzymywanych cząstek można kontrolować, równoważąc tempo pęknięcia i spawania.



Rysunek 14. a) Charakterystyka odkształcenia składników proszków wyjściowych podczas syntezy mechanicznej. Ciągliwe proszki metali (metale A i B) ulegają spłaszczeniu, podczas gdy kruche cząstki międzymetaliczne i dyspersyjne ulegają fragmentacji na mniejsze cząstki; b) zderzenie kula – proszek – kula mieszaniny proszków podczas syntezy mechanicznej [98]

Synteza mechaniczna może być prowadzona przy użyciu różnego rodzaju młynków: planetarnego, grawitacyjnego, wibracyjnego, typu „shaker”, typu „attritor” lub kulowego. Niezależnie jednak od zastosowanego sprzętu sam proces stopowania przebiega w ten sam sposób. Zdolność proszków do spawania na zimno i pękania zależy od układu stopu i zastosowanych warunków mielenia. Użycie odpowiednich parametrów mielenia proszków pozwala na wytwarzanie materiałów o różnorodnych właściwościach mechanicznych czy też

chemicznych [101, 108]. Na właściwości otrzymywanych materiałów wpływają następujące czynniki [99, 101, 109, 110]:

- skład chemiczny zastosowanego materiału proszkowego;
- typ użytego młynka; w zależności od rodzaju użytego proszku, jego ilości i wymaganej ostatecznej konsystencji należy zastosować inny rodzaj młynka [99];
- rodzaj materiału z którego wytworzony jest pojemnik; w wyniku oddziaływania mielników na wewnętrzne ścianki pojemnika, część materiału z którego został on wykonany może zostać usunięta i włączona do mielonego proszku. Może to spowodować zanieczyszczenie proszku i zmienić jego skład chemiczny. Najczęściej stosowanymi materiałami na naczynia mielące są: stal hartowana, stal narzędziowa, hartowana stal chromowa, stal nierdzewna, spiek węgliku wolframu i kobaltu (WC – Co), stal z powłoką węgliku wolframu (WC) oraz stal łożyskowa [99, 111];
- szybkość mielenia; im szybciej obraca się młynek, tym większy jest wkład energii w mielenie proszku. Jednak w zależności od konstrukcji młynka istnieją pewne ograniczenia maksymalnej prędkości, jaką można zastosować. Maksymalna szybkość mielenia powinna być tak dobrana, aby podczas obrotu kule spadały z maksymalnej wysokości, aby wytworzyć maksymalną energię zderzenia pomiędzy nimi a mielonym proszkiem [99];
- czas mielenia; jest jednym z najważniejszych parametrów podczas procesu mielenia. Jest zależny od rodzaju zastosowanego młynka, intensywności mielenia, stosunku wagowego kul do proszku i temperatury mielenia. Jeśli proszek jest mielony przez dłuższy czas niż jest to wymagane może to skutkować wzrostem poziomu zanieczyszczeń i tworzeniem się niepożądanych faz [99];
- materiał z którego wykonane są mielniki; jego gęstość powinna być na tyle duża, aby kule wytworzyły wystarczającą siłę uderzenia w proszek. W związku z powyższym środki mielące wytwarzane są ze specjalnych materiałów, takich jak miedź [112], tytan [113], niob [114], tlenek cyrkonu (IV) – (ZrO₂) [115, 116], agat [117, 118], szafir [119], azotek krzemu (Si₃N₄) [120] czy też miedź beryl (Cu – Be) [121]. Gdy jest to tylko możliwe, pożądane jest, aby pojemnik oraz środki mielące były wykonane z tego samego materiału, co mielony proszek, aby uniknąć zanieczyszczenia krzyżowego [99];
- stosunek masy mielników do masy mielonego materiału proszkowego; stosunek wagowy kul do mielonego proszku wpływa na czas mielenia. Zmniejszenie tego stosunku wydłuża czas mielenia. Stosunek 10:1 jest najczęściej stosowanym podczas mielenia proszków w młynku o małej wydajności, takim jak młynek typu „shaker”

produkowany przez firmę *SPEX CertPrep*. W przypadku procesu mielenia w młynku o dużej wydajności, jak typu „attritor”, stosunek ten wynosi do 50:1 lub nawet 100:1 [99];

- wielkość wypełnienia pojemnika; stapienie się cząstek proszku następuje w wyniku wywieranych na nie sił podczas ich zderzeń, konieczne jest zapewnienie wystarczającej przestrzeni dla kul i cząstek proszku do swobodnego poruszania się w pojemniku. Ważny jest, zatem stopień wypełnienia pojemnika proszkiem i kulami. Jeśli ilość kul i proszku jest bardzo mała, wówczas tempo stapienia mechanicznego jest bardzo wolne. Natomiast, jeśli ilość proszku jest duża, to nie ma wystarczająco dużo miejsca na poruszanie się kul, a więc energia zderzeń jest mniejsza. W optymalnych warunkach około 50 % przestrzeni pojemnika powinno pozostać puste [99];
- atmosfera w której prowadzony jest proces mielenia; głównym wpływem atmosfery podczas procesu mielenia jest możliwe zanieczyszczenie proszku. Proszki mogą m.in. ulegać utlenianiu podczas syntezy mechanicznej. W związku z powyższym są one mielone w pojemnikach wypełnionych gazem obojętnym, takim jak argon lub hel. W przypadku azotu stwierdzono, że reaguje on z proszkami metali, dlatego nie można go stosować do zapobiegania zanieczyszczeniu podczas mielenia [100];
- temperatura mielenia; temperatura wewnątrz młynka ma wpływ na aktywność dyfuzyjną pierwiastków, a tym samym na przebieg reakcji w stanie stałym.

Generalnie wychodzi się z założenia, że surowce używane do mechanicznego stopowania powinny zawierać, co najmniej jeden dość plastyczny metal, który będzie działał, jako spoiwo utrzymujące razem inne składniki. Jednakże wiele badań dowodzi, że kruche metale mogą być również stapiane mechanicznie, co prowadzi np. do uzyskania związków międzymetalicznych czy też stopów amorficznych. Po zmieleniu proszki są prasowane i spiekane w celu wytworzenia stałych produktów końcowych charakteryzujących się właściwościami zastosowanego do syntezy materiału sypkiego [106].

Do głównych zalet tej metody wytwarzania materiałów należy zaliczyć możliwość stosunkowo łatwej modyfikacji składu chemicznego stopów i ich mikrostruktury. Wadą zaś, jest niedostateczna czystość uzyskiwanych stopów, co jest spowodowane zanieczyszczeniami pochodzącymi od mielników, pojemników czy też atmosfery w której prowadzony jest proces mielenia. Kolejną trudnością, która może występować podczas stosowania tej metody syntezy jest mielenie metali plastycznych. W tym przypadku obserwowane jest nadmierne osadzanie się materiału proszkowego na ścianach pojemnika oraz na mielnikach. Aby temu zapobiec

stosowane są wówczas w niewielkich ilościach alkohole takie jak: heksanol, etanol czy metanol, których zadaniem jest zmniejszenie adhezji pomiędzy materiałem proszkowym, a wspomnianymi częściami młynka [110].

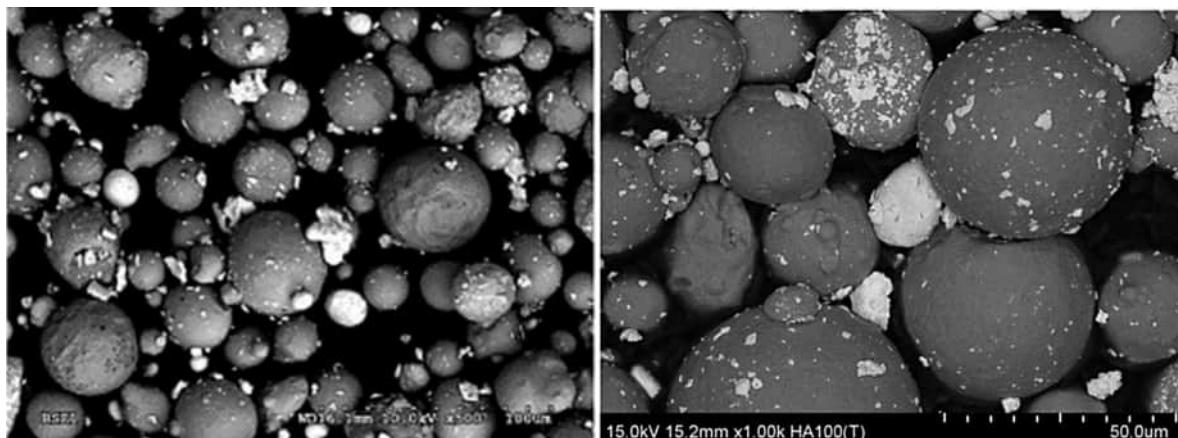
Wśród stopów, które zostały wytworzone na drodze syntezy mechanicznej na rynku dostępne są m.in. stopy na osnowie niklu umacniane tlenkiem itru (Y_2O_3). W Tabeli 6 przedstawiono przykłady takich stopów. Największą zaletą stopów umacnianych dyspersyjnie jest ich zwiększona odporność na pękanie naprężeniowe. Mechanicznie stapiane nadstopy na osnowie niklu są przeznaczone głównie dla zastosowań takich jak łopatki turbin i blachy stosowane w atmosferze utleniającej/korozyjnej [99].

Tabela 6. Skład chemiczny (% mas.) mechanicznie stopowanych nadstopów na osnowie niklu [99]

Stop	Skład pierwiastkowy [% mas.]							
	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	Y_2O_3	Ta
Inconel MA 754	Reszta	20,0	0,3	0,5	-	-	0,6	-
Inconel MA 757	Reszta	16,0	4,0	0,5	-	-	0,6	-
Inconel MA 758	Reszta	30,0	0,3	0,5	-	-	0,6	-
Inconel MA 760	Reszta	20,0	6,0	-	2,0	3,5	0,95	-
Inconel MA 6000	Reszta	15,0	4,5	0,5	2,0	2,0	1,1	2,0

Synteza mechaniczna znalazła również zastosowanie, jako metoda domieszkowania stopów. Za przykład może tu posłużyć wprowadzanie renu do proszków stopów na osnowie niklu. Otrzymany w wyniku procesu mielenia proszek jest następnie wykorzystywany do wytworzenia odpowiedniego stopu przy użyciu metody druku 3D. W opublikowanych w tym temacie pracach proszek stopu niklu, którym najczęściej jest Inconel 718 jest mielony z metalicznym proszkiem renu [91, 96, 97]. Do procesu mielenia w tym przypadku stosowano młynek kulowy wyposażony w pojemnik wykonany z odpornego na ścieranie tlenku cyrkonu (IV) – ZrO_2 o pojemności 500 cm^3 . Mielenie mieszaniny proszków prowadzono ze stałą prędkością 200 obr/min przez 2 godziny, pojemnik zaś został wypełniony 25 kulami o średnicy 25 mm. Prędkość obrotową dobrano w sposób doświadczalny tak, aby zachować kulisty kształt proszku i zmniejszyć wpływ rozdrobnienia cząstek renu na sypkość mieszaniny [96]. Na Rys. 15 przedstawiono zdjęcia SEM mieszaniny proszku Inconel 718 z renem (6 % mas. Re) uzyskanej w wyniku syntezy mechanicznej. Mielenie umożliwiło dyspersję cząstek renu w proszku stopu Inconel 718. Na zdjęciach widoczne są cząstki Re wbudowane w powierzchnię cząstek proszku stopu niklu. Są to cząstki o najmniejszym uziarnieniu posiadające nieregularny

kształt. Wadą tej metody są jednak straty wprowadzanej domieszki renu w trakcie procesu mielenia, które potwierdził Brynk i in. w przeprowadzonych badaniach [96].



Rysunek 15. Zdjęcia SEM proszku stopu Inconel 718 domieszkowanego renem (6 % mas.) wytworzonego podczas syntezy mechanicznej przy różnych powiększeniach; ciemne cząstki – Inconel 718, jasne cząstki – ren [96]

5. Metoda zol - żel

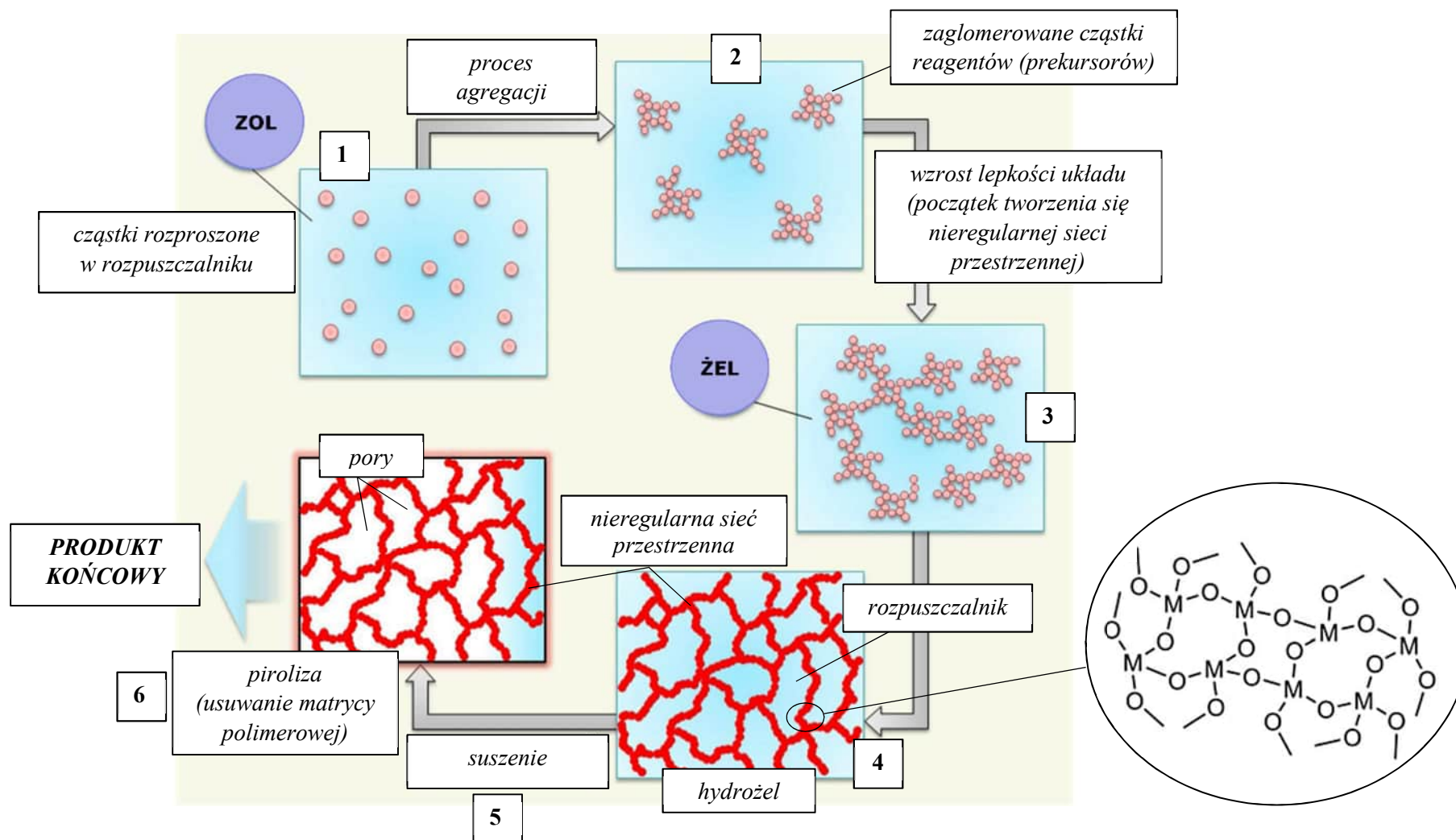
Stopowe materiały proszkowe wykorzystywane m.in. w druku 3D mogą być wytwarzane przy użyciu różnorodnych technik. W rozdziale czwartym opisano jedną z nich tj. technikę opartą na rozdrabnianiu mechanicznym. Jednakże otrzymany tą metodą materiał charakteryzuje się dużą wielkością ziarna proszku stopowego, jak również prowadzi ona do niepożądanego zjawiska aglomeracji, co znacznie utrudnia proces druku 3D. Alternatywą otrzymywania proszków stopowych mogą być tzw. mokre metody chemiczne (z ang. *Wet Chemical Methods* – WCMs). Pozwalają one na kontrolę wzrostu rozmiaru ziarn, a tym samym na uzyskanie mniejszego rozrzutu ich wielkości. Jest to szczególnie ważne w przypadku druku 3D, gdzie rozkład wielkości cząstek proszku wpływa na gęstość wytwarzanych elementów. Zastosowanie WCMs umożliwia również kontrolę morfologii otrzymywanych materiałów proszkowych.

Proces zol – żel (z ang. *sol – gel*) zaliczany jest właśnie do mokrych metod chemicznych. Proces ten bazuje na roztworze zwanym zolem lub koloidem. Aby zrozumieć, czym są te układy rozważania te należy rozpocząć od podstawowej klasyfikacji roztworów tj.:

- a) roztwory rzeczywiste (właściwe);
- b) roztwory koloidalne;
- c) zawiesiny (emulsje).

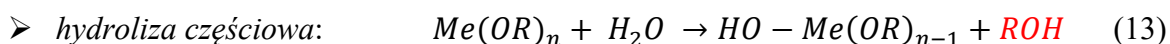
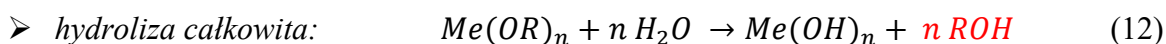
Jest to podział bazujący na wielkości cząstek rozproszonych w roztworze i ich interakcji ze światłem. Przykładem roztworów rzeczywistych są wodne roztwory zasad, kwasów czy też soli. W tego rodzaju roztworach średnica cząstek bądź jonów nie przekracza 1 nm, a więc cząstki ich są zbliżone do pojedynczych atomów. Zatem są one na tyle małe, że nie stanowią przeszkody dla wiązki świetlnej padającej na nie. W zawiesinach mamy do czynienia z cząstkami rozproszonymi o średnicach powyżej 100 nm [122]. Natomiast, jeśli średnica cząsteczek substancji rozproszonej jest znacznie większa od średnicy cząstek rozpuszczalnika, to wówczas mamy do czynienia z układem koloidalnym (z greckiego gr. *kólla* „klej”, *eidos* „postać”). Wiązka światła padająca na cząstki o takiej wielkości ulega rozpraszaniu. Na skutek uginania się promieni światła tworzy się charakterystyczny stożek tzw. efekt Tyndalla. Właśnie taki roztwór stanowi bazę podczas procesu zol – żel. W zolu cząstki posiadają, w co najmniej jednym kierunku rozmiar od 1 nm do 1 μm i są rozproszone w medium rozpraszającym (definicja IUPAC – z ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [123, 124]. Cząstki te poruszają się w sposób nieuporządkowany, a zderzając się ze sobą łączą się w większe układy, w celu uzyskania mniejszej energii powierzchniowej [122]. Takie łączenie

się cząstek w większe agregaty inicjuje proces koagulacji, czyli przejścia zolu w żel. Proces żelowania może być zapoczątkowany przez wiele czynników m.in. poprzez zastosowanie podwyższonej temperatury. W pierwszej fazie procesu zachodzą reakcje hydrolizy i kondensacji, a następnie polimeryzacji reagentów. W wyniku zachodzenia tych reakcji układ traci płynność, następuje wzrost stężenia oraz wzrost lepkości roztworu. Cząstki fazy rozpraszającej mają z czasem ograniczone ruchy w całej objętości. Koloid powoli przekształca się w nieregularną sieć przestrzenną będącą wynikiem m.in. stopniowej agregacji cząstek fazy rozproszonej układu. Strukturę żelu tworzą wiązania wodorowe, jonowe oraz kowalencyjne. W kolejnych etapach otrzymany żel poddawany jest suszeniu, w celu usunięcia uwiecznionego w jego strukturze rozpuszczalnika np. H_2O . W następnym etapie procesu układ poddawany jest pirolizie, która ma na celu usunięcie związków organicznych stanowiących matrycę polimerową i prowadzi do uzyskania produktu końcowego (Rys. 16).



Rysunek 16. Schemat przebiegu procesu zol – żel: 1 – roztwór koloidalny; 2 – łączenie się cząstek rozproszonych w roztworze koloidalnym w większe agregaty; 3 – postępujący proces koagulacji prowadzący do wzrostu lepkości układu i powstawania żelu; 4 – cząstki koloidalne łączą się ze sobą w wielu punktach tworząc trójwymiarową sieć przestrzenną; 5 – suszenie – usunięcie ze struktury żelu rozpuszczalnika; 6 – piroliza związków organicznych użytych podczas procesu zol – żel [125]

W procesie zol – żel reagentami reakcji mogą być związki zarówno organiczne jak i nieorganiczne. Prekursory do przygotowania roztworu koloidalnego zawierają metal lub metaloid otoczony przez ligandy. Przykładowo, prekursory otrzymywania tlenku glinu (Al_2O_3) obejmują sól nieorganiczną w postaci azotanu (V) glinu – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ oraz związek organiczny w postaci tributanolanu glinu – $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ [127]. Najczęściej w procesie zol – żel, jako materiały wyjściowe wykorzystywane są alkoholany metali o wzorze ogólnym $\text{Me}(\text{OR})_n$ (gdzie Me – metal, R – grupa alkilowa, n – wartościowość metalu). Wynika to ze stosunkowo prosto zachodzącej reakcji hydrolizy w przypadku tych związków chemicznych. W zależności od warunków reakcji m.in. objętości wody, jak również od obecności katalizatora reakcja hydrolizy może zachodzić całkowicie lub częściowo. W pierwszym przypadku wszystkie grupy alkoksylowe ($-\text{OR}$) ulegają reakcji substytucji nukleofilowej, w której nukleofilem jest anion hydroksylowy ($-\text{OH}$) (Równanie (12)). W drugim przypadku hydroliza zatrzymuje się na częściowej substytucji nukleofilowej, co związane jest z niewystarczającą ilością wody podczas przebiegającej reakcji (Równanie (13)) [126]. Reakcja hydrolizy zachodzi poprzez rozpad wiązania alkoksylowego ($\text{Me} - \text{OR}$) i utworzenia wiązania hydroksylowego ($\text{Me} - \text{OH}$) [127]. Ubocznym produktem reakcji hydrolizy całkowitej jak i częściowej jest alkohol. Przebieg hydrolizy alkoholów przedstawiają poniższe równania reakcji [126]:



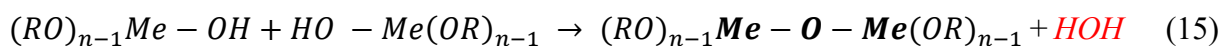
Równoległe do reakcji hydrolizy zachodzą reakcje kondensacji częściowo zhydrolizowanych cząsteczek zgodnie z równaniami [128]:

➤ *kondensacja pomiędzy grupami hydroksylowymi ($-\text{OH}$), a alkoksylowymi ($-\text{OR}$):*

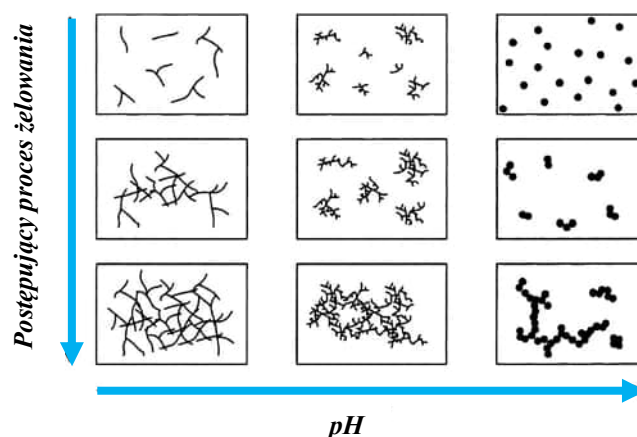


lub

➤ *kondensacja pomiędzy dwoma grupami hydroksylowymi ($-\text{OH}$):*

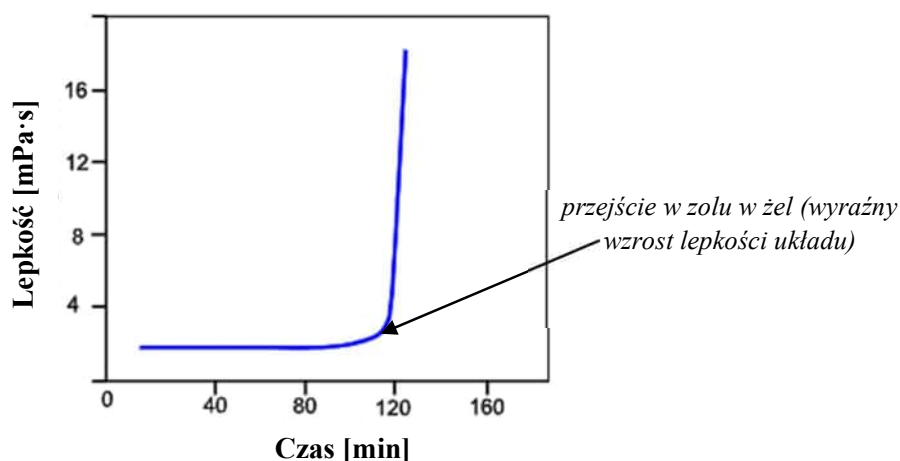


W wyniku zachodzących reakcji kondensacji tworzą się m.in. mostki tlenowe – Me – O – Me –, stanowiące strukturę formowanego żelu. Jej ubocznymi produktami są woda lub alkohol [126, 127]. Reakcje hydrolizy i polikondensacji prowadzą do tworzenia tzw. klastrów, które wiążąc się ze sobą powodują powstawanie coraz to większych agregatów. W ten sposób formowana jest trójwymiarowa sieć polimerowa (żel), co obserwowane jest poprzez gwałtowny wzrost lepkości układu [126 – 128]. Aktywność chemiczna alkoholanów metali w reakcjach hydrolizy oraz kondensacji jest zależna od wielkości ładunku na atomie metalu oraz długości łańcucha węglowego grupy alkilowej (R). Ich reaktywność wzrasta wraz z obniżaniem się elektroujemności i zwiększeniem się promienia jonowego obecnego w nich metalu, maleje zaś ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym [129]. Przebieg zachodzących reakcji hydrolizy oraz kondensacji może być kontrolowany poprzez zastosowane odpowiednich parametrów takich jak: pH roztworu, temperatura, rodzaj rozpuszczalnika oraz stężenie oraz rodzaj użytych katalizatorów [127, 128]. W szczególności wybór katalizatora ma bardzo duże znaczenie, bowiem w zależności od rodzaju użytego katalizatora reakcje hydrolizy i kondensacji mogą przebiegać z różną szybkością. Ich szybkość zaś wpływa bezpośrednio na strukturę tworzącego się żelu. Postępujący proces żelowania wpływa na powstawanie silnie rozgałęzionych struktur przestrzennych. Natomiast pH wpływa na morfologię tworzącej się sieci przestrzennej, co widoczne jest na Rys. 17 [130].



Rysunek 17. Wpływ pH na wzrost i strukturę żelu podczas procesu zol – żel [123,131]

Tak jak nadmieniono wyżej w miarę postępu reakcji kondensacji obserwowane jest zwiększanie się lepkości układu. Wyraźny wzrost lepkości wskazuje na przemianę zolu w żel (Rys. 18). Bezpośrednie wyznaczenie punktu żelowania poprzez pomiar lepkości nie jest jednak zbyt dokładne [132, 133].



Rysunek 18. Typowa krzywa przedstawiająca zmianę lepkości zolu w czasie i moment jego przejścia w żel, co na wykresie widoczne jest w postaci ostrego wzrostu lepkości [130, 132]

W kolejnym etapie suszenia, żel jest podgrzewany do temperatury około 100 °C, aby umożliwić usunięcie wody i alkoholu. Czas i temperatura obróbki cieplnej zależny jest od rodzaju produktu końcowego tj. temperatury jego rozkładu. Należy ją zatem dobierać ostrożnie, aby nie zniszczyć struktury produktu końcowego. Zasadniczo minimalną temperaturą obróbki cieplnej jest 300 °C [128].

Podsumowując typowy proces zol – żel oparty na alkoholach prowadzący do powstawania kserożelu opiera się na czterech etapach [123, 128]:

- syntezie zolu poprzez hydrolizę i częściową kondensację alkoholów;
- tworzeniu żelu w wyniku zachodzących reakcji polikondensacji;
- suszeniu żelu poprzez odparowaniem rozpuszczalnika;
- pirolizie żelu w wysokiej temperaturze.

Parametrami, które można kontrolować w procesie zol – żel są stężenie i rodzaj zastosowanego prekursora, rodzaj użytego rozpuszczalnika, pH roztworu, rodzaj i stężenie wykorzystanych katalizatorów oraz temperatura reakcji. Kontrola tych parametrów umożliwia uzyskiwanie materiałów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.

Metoda wytwarzania materiałów przy zastosowaniu procesu zol – żel oferuje wiele korzyści mianowicie [134, 135]:

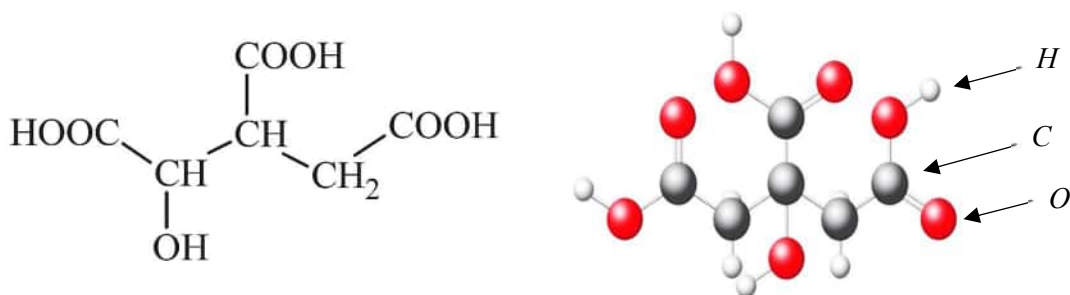
- możliwość wytwarzania materiałów o wysokim stopniu czystości, które nie byłyby możliwe do otrzymania na drodze syntezy w stanie stałym;
- prowadzenie reakcji w stosunkowo niskich temperaturach;
- możliwość precyzyjnej kontroli składu chemicznego otrzymywanego materiału;
- uzyskiwanie jednolitych i drobnych proszków;

- niskie koszty prowadzenia syntezy.

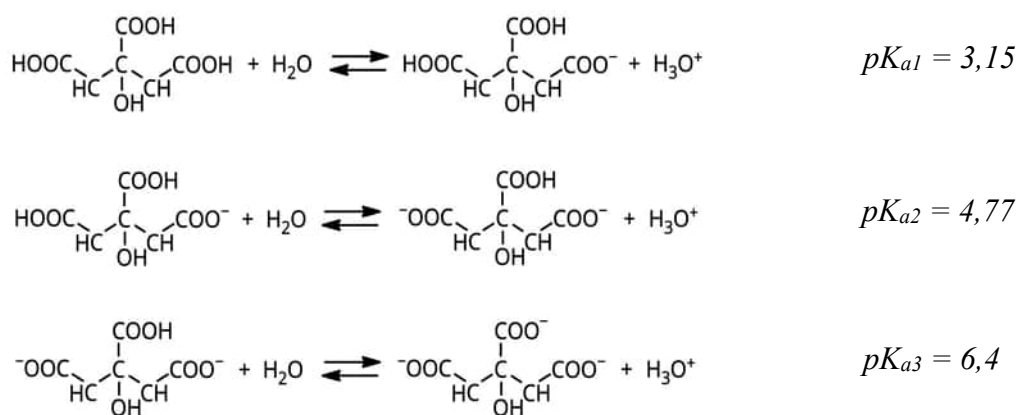
Opisany proces zol – żel oparty na alkoholach metali ma pewne ograniczenia, które są związane z niestabilnością tych związków chemicznych jak również ich słabą rozpuszczalnością [123]. Dodatkowo alkohole są substancjami charakteryzującymi się stosunkowo wysokim kosztem ich zakupu. W związku z powyższym opracowano inne alternatywne metody, które zamiast alkoholów wykorzystują bardziej korzystne pod względem ekonomicznym wodne roztwory soli nieorganicznych metali.

Metoda cytrynianowa

Metoda ta wykorzystuje kompleksujące własności kwasu cytrynowego. Podczas syntezy, jako prekursor wykorzystywane są sole nieorganiczne metali stanowiące źródło atomu centralnego oraz kwas cytrynowy będący źródłem ligandów. Kwas cytrynowy jest umiarkowanie mocnym trójprotonowym kwasem karboksylowym z trzema grupami karboksylowymi – COOH oraz jedną grupą hydroksylową – OH (Rys. 19), ulegającym trójstopniowej dysocjacji (Rys. 20).

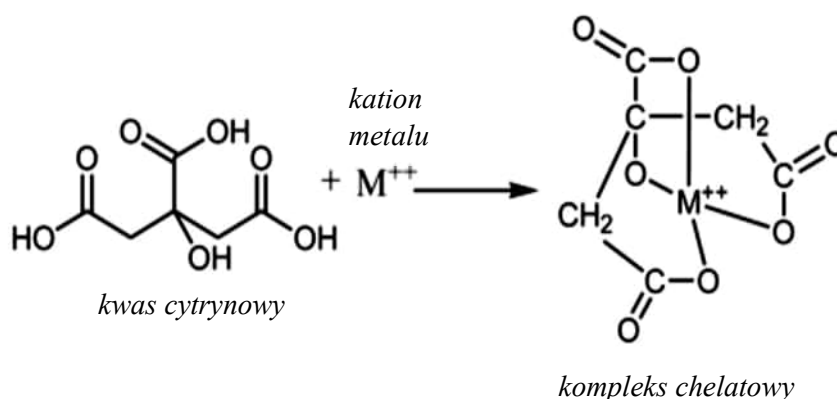


Rysunek 19. Wzór półstrukturalny kwasu cytrynowego [137]



Rysunek 20. Trój etapowa dysocjacja kwasu cytrynowego w wodzie wraz ze stałymi dysocjacji na poszczególnych jej etapach [137]

Podczas syntezy cytrynianowej wodne roztwory soli w postaci azotanów (V) są łączone z kwasem cytrynowym. Reagenty te są ogrzewane i tworzy się roztwór o znacznie podwyższonej lepkości. Otrzymany hydrożel jest poddawany suszeniu w celu utworzenia trójwymiarowej sieci z uwięzionymi w niej jonami metali. Jest to możliwe dzięki kompleksotwórczej naturze cytrynianu (trzy ligandy COO^-) [138]. Schematyczny proces kompleksowania jonów metali przez kwas cytrynowy przedstawiono na Rys. 21.



Rysunek 21. Kompleksowanie jonu metalu przez kwas cytrynowy [139]

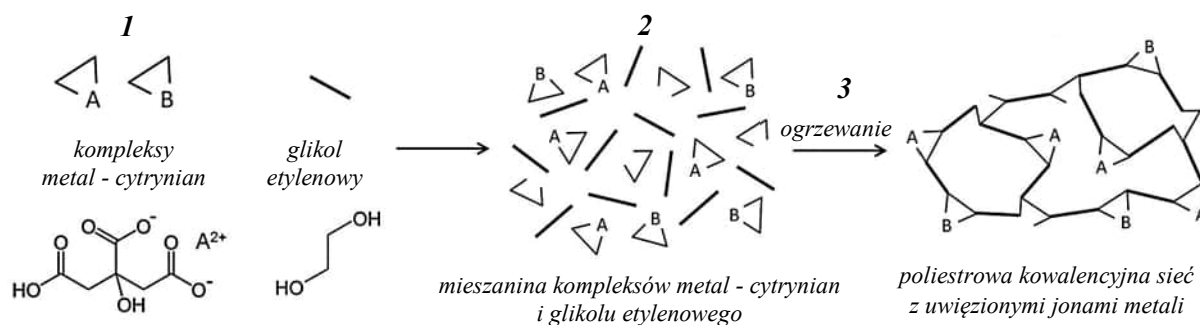
Stabilność oraz jednorodność otrzymywanych kompleksów cytrynian – metal zależy w znacznym stopniu od pH roztworu [140]. Ma to znaczenie zwłaszcza w przypadku prowadzenia syntezy w układzie zawierającym różne atomy pierwiastków. Wówczas wymagana jest optymalizacja pH w celu uzyskania stabilnych kompleksów, jak również uniknięcia występowania reakcji ubocznych np. wytrącania się wodorotlenków metali [141, 142]. W wyniku ogrzewania żelu cytrynian – metal, składnik organiczny ulega pirolizie w zakresie temperatur $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zastosowana piroliza umożliwia uzyskanie jednorodnych produktów końcowych w postaci tlenków metali. Zaletami stosowania kwasu cytrynowego są niskie koszty surowców, dostępność, ale przede wszystkim jego właściwości chelatujące.

Metoda Pechiniego

Kolejną modyfikacją klasycznego procesu zol – żel jest metoda nazwana od autora patentu pochodzącego z 1967 roku, Maggio Pechiniego [143]. W metodzie tej stosowane są wybrane α – hydroksykwasy, które łącząc się kationami metali tworzą kompleksy. Jako prekursorzy metali najczęściej stosowane są sole w postaci azotanów, węglanów czy też chlorków [144]. Kompleksy te po dodaniu alkoholi wielohydroksylowych ulegają reakcji

poliestryfikacji [145]. Najczęściej podczas syntezy metodą Pechiniego podobnie jak w przypadku metody cytrynianowej stosowanym reagentem reakcji będącym jednocześnie katalizatorem reakcji jest kwas cytrynowy. Jako alkohol stosuje się często glikol etylenowy ($C_2H_6O_2$) posiadający m.in. dwie grupy hydroksylowe. Kluczową reakcją w tej metodzie jest poliestryfikacja zachodząca pomiędzy kwasem cytrynowym i glikolem etylenowym.

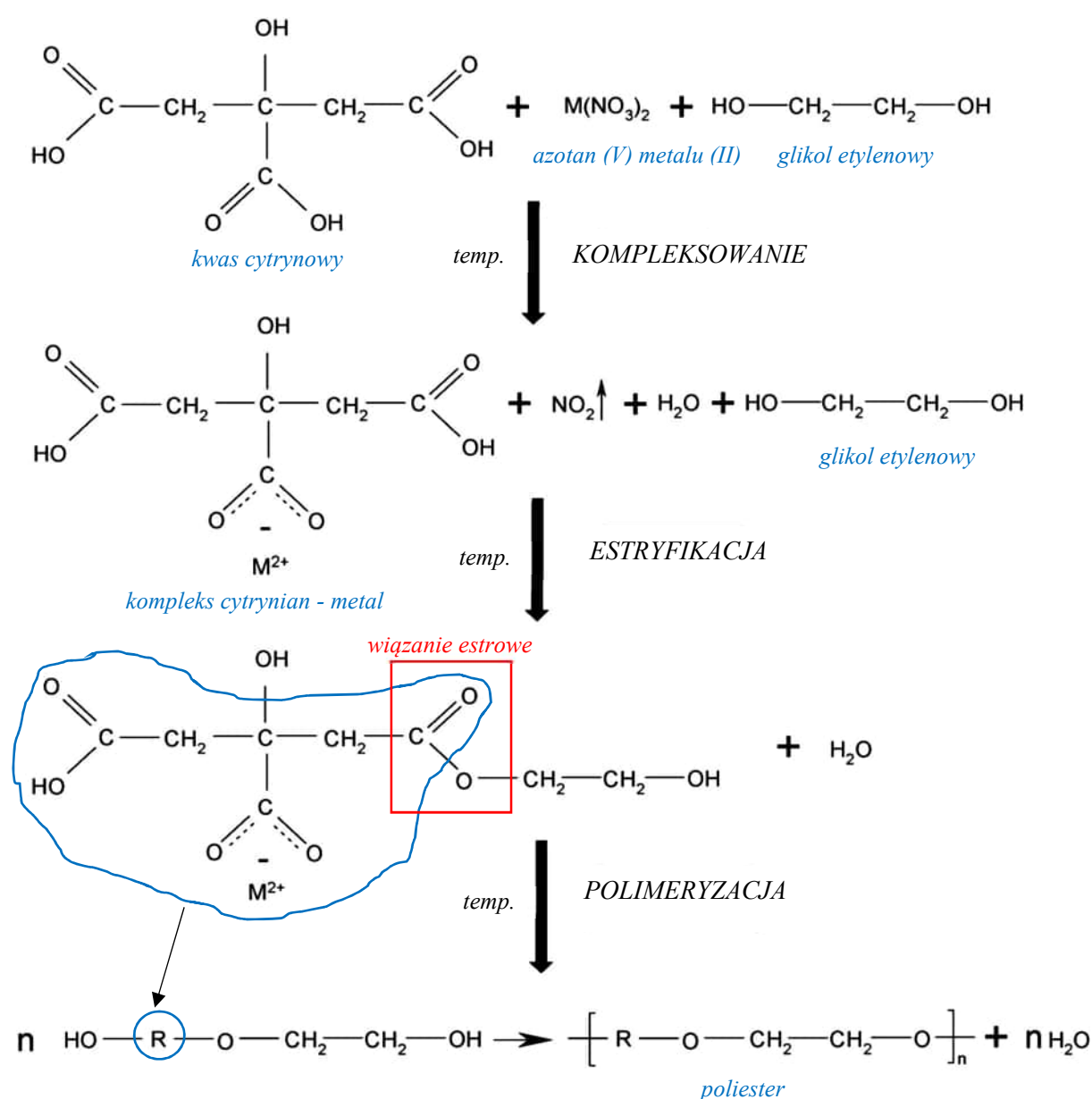
Pierwszym etapem syntezy metodą Pechiniego jest rozpuszczenie soli metalu w wodzie razem z kwasem cytrynowym oraz glikolem etylenowym. Jony metali są koordynowane przez kwas cytrynowy. W ten sposób tworzony jest jednorodny roztwór prekursorów zawierający chelatowe kompleksy metal – cytrynian. Utworzony związek metaloorganiczny w postaci wspomnianego kompleksu inicjuje następnie reakcję polimeryzacji. W kolejnym etapie roztwór jest podgrzewany, aby zainicjować reakcję poliestryfikacji pomiędzy cytrynianem a glikolem etylenowym i tym samym utworzyć sieć polimerową. Otrzymana w ten sposób matryca umożliwia jednorodne rozproszenie wprowadzonych jonów metali w sieci polimerowej, co schematycznie przedstawiono na Rys. 22.



Rysunek 22. Schematyczne ujęcie przebiegu syntezy metodą Pechiniego: 1 – rozpuszczenie odpowiednich prekursorów w roztworze kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego; 2 – utworzenie homogenicznego roztworu zawierającego chelatowe kompleksy metal – cytrynian; 3 – ogrzewanie roztworu w celu zainicjowania reakcji poliestryfikacji prowadzącej do powstania sieci polimerowej z rozmieszczonymi w niej jonami metali [123]

W kolejnym etapie, po utworzeniu przestrzennej sieci polimerowej materiał poddawany jest pirolizie w celu usunięcia wytworzonej matrycy polimerowej, a w konsekwencji uzyskania czystego produktu końcowego. Główną zaletą metody Pechiniego jest synteza *in situ* polimeru wokół jonów metali, co zapewnia ich dobrą dyspersję oraz stabilizację w matrycy, przy równoczesnej możliwości wprowadzenia dwóch lub więcej jonów różnych metali [123]. Istotną kwestią podczas syntezy metodą Pechiniego jest stosunek molowy użytego hydroksykwasu do

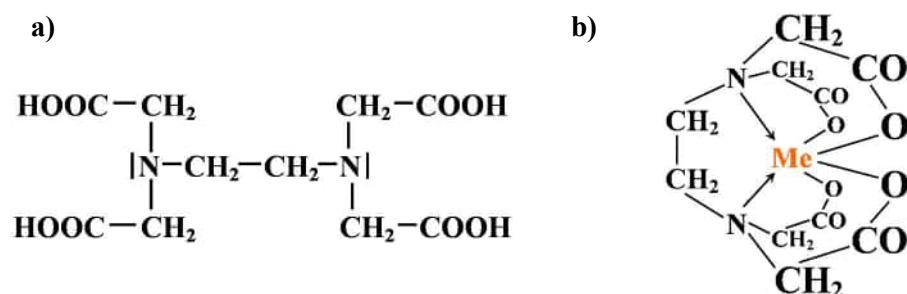
alkoholu wielohydroksylowego, który wpływa na jednorodność i ilość tworzącej się matrycy poliestrowej (polimerowej). Badania dowodzą, że najwyższą masę cząsteczkową polimeru oraz największą ilość porów w danej objętości zawiera żel uzyskany poprzez sporządzenie roztworu zolu z równomolowych ilości hydroksykwasu oraz alkoholu wielohydroksylowego [145, 146]. W takim przypadku mamy do czynienia z największą stabilizacją kationów metali poprzez związanie ich w matrycy polimerowej [145]. Stwierdzono również, że bardzo ważny jest stosunek hydroksykwasu do wprowadzanych kationów metali podczas syntezy [147]. Na Rys. 24 przedstawiono typowe reakcje chemiczne zachodzące podczas syntezy metodą Pechiniego na przykładzie kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego.



Rysunek 23. Reakcje chemiczne zachodzące podczas syntezy metodą Pechiniego (metal na +II stopniu utlenienia) na przykładzie kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego [148]

Stosowany w metodzie Pechiniego środek chelatujący w postaci kwasu cytrynowego ma za zadanie wiązać wszystkie kationy metali i utworzyć ich stabilne kompleksy w roztworze zolu zapewniając tym samym ich wysoką dyspersję w układzie [149]. Budowa wprowadzanego środka chelatującego tj. rodzaj i ilość grup funkcyjnych w jego strukturze pozwala m.in. kontrolować szybkość reakcji hydrolizy, przemianę fazową, wielkość cząstek i morfologię wytwarzanego materiału [150].

Poza kwasem cytrynowym, często stosowany jest również kwas diaminoetanotetraoctowy (EDTA). Dzięki swojej budowie chemicznej posiada on bardzo dobrą zdolność kompleksowania większości metali oraz charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością. Jest to związane z jego budową strukturalną tj. obecnością czterech grup karboksylowych (Rys. 24). Konsekwencją tego, jest sprawny etap sieciowania podczas procesu zol – żel [144].



Rysunek 24. a) Wzór półstrukturalny kwasu diaminoetanotetraoctowego (EDTA) z zaznaczonymi wolnymi parami elektronowymi na atomach azotu; b) struktura kompleksu chelatowego utworzonego przez kwas EDTA z metalem na +IV stopniu utlenienia, strzałkami zaznaczone wiązania koordynacyjne [151]

Wymienione powyżej kwasy podczas syntezy metodą Pechiniego mogą być używane oddzielnie, jako pojedynczy czynnik chelatujący [152 – 154] lub razem, jako czynniki chelatujące [155 – 157]. Przy czym przy zastosowaniu obu z nich mamy do czynienia z większą skutecznością wiązania jonów metali oraz tworzeniem się bardziej stabilnych kompleksów aniżeli ma to miejsce przy zastosowaniu pojedynczego czynnika chelatującego.

Wykorzystywany w metodzie Pechiniego alkohol wielohydroksylowy w postaci glikolu etylenowego pełni funkcję reagenta estryfikującego i polimeryzującego [149]. Wspomaga on tworzenie się stabilnej matrycy polimerowej zawierającej w swojej strukturze kompleksy metal – chelat. W wyniku zachodzących z jego udziałem reakcji poliestryfikacji tworzy się struktura utrudniająca ruchliwość i segregację wprowadzanych jonów metali (wzrost lepkości) [149]. Metoda Pechiniego stanowi uzupełnienie tradycyjnego procesu zol – żel i jest szeroko

stosowana ze względu na zalety, do których zaliczamy: niski koszt reagentów, możliwość kontrolowania kinetyki reakcji, a co za tym idzie wytworzenie produktu końcowego o pożądanych właściwościach [158]. Przy jej stosowaniu pojawiają się jednak pewnego rodzaju ograniczenia związane z występowaniem podczas zastosowanej obróbki cieplnej (pirolizy) dość wysokiego stopnia aglomeracji ziaren wytworzonego proszku [144]. Otrzymywane w trakcie procesów zol – żelowych układy można sklasyfikować ze względu na zastosowaną metodę. W Tabeli nr 7 przedstawiono zaproponowaną przez Masato Kakihana w 1996 roku klasyfikację żeli [159].

Tabela 7. Klasyfikacja żeli powstających podczas syntezy materiałów w procesach zol – żel [123]

Typ żelu	Wiązania występujące w strukturze żelu	Rodzaj zastosowanych reagentów	Schematyczna struktura żelu
Koloidalny [160]	Cząstki połączone wiązaniami wodorowymi lub poprzez oddziaływania van der Waalsa	Zole tlenków lub wodorotlenków metali	
Polimer metalowo-oksanowy [126]	Nieorganiczne polimery połączone wiązaniami kowalencyjnymi lub międzycząsteczkowymi	Alkoholany, nieorganiczne sole metali	
Kompleks metali [161]	Słabo połączone kompleksy metali	Kwas cytrynowy, nieorganiczne sole metali	
Kompleks polimerowy typu I Kompleks polimerizowany metodą <i>in situ</i> [143]	Polimery organiczne połączone wiązaniami kowalencyjnymi i koordynacyjnymi	Hydroksykwas, alkohole wielohydroksylowe, nieorganiczne sole metali	
Kompleks polimerowy typu II Polimery koordynacyjne i krzyżowe [162]	Organiczne polimery połączone wiązaniami koordynacyjnymi i międzycząsteczkowymi	Polimer koordynacyjny (np. alginian) i roztwór soli metalu.	

Jako podsumowanie rozważań dotyczących metod wytwarzania stopowych materiałów proszkowych poniżej w Tabeli 8 przedstawiono różnice pomiędzy przeprowadzaniem syntezy w fazie stałej oraz w fazie ciekłej (proces zol – żel i jego modyfikacja w postaci metody Pechiniego).

Tabela 8. Różnice między metodą wytwarzania materiałów w fazie stałej oraz ciekłej (klasyczny proces zol – żel oraz jego modyfikacja na przykładzie metody Pechiniego) [163]

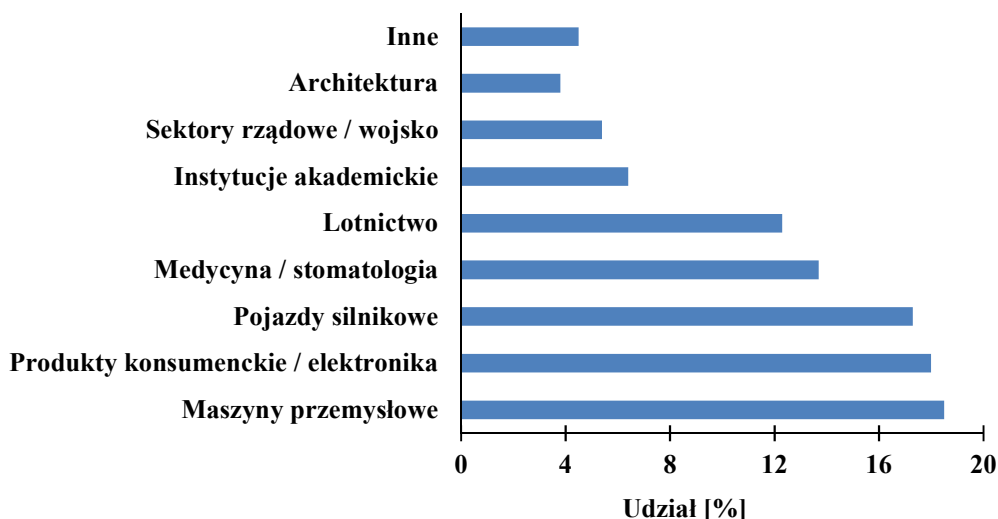
Metoda	Proces	Jednorodność	Cząstki
Synteza w stanie stałym	rozkład soli lub reakcja tlenkowa	niejednorodna mieszanina mechaniczna	aglomeracja, różna wielkość ziarna, mała powierzchnia
Klasyczna synteza zol – żel	hydroliza i kondensacja	homogeniczny roztwór zolu, ryzyko segregacji i wytrąceń	aglomeracja, duże jednolite rozmiary ziarn, mała powierzchnia właściwa
Metoda Pechiniego	poliestryfikacja chelatowanych kationów metali	homogeniczny prekursor polimerowy, hamowanie segregacji i wytrąceń	aglomeracja, możliwość uzyskania małych rozmiarów ziarn nawet do 10^{-9} m, duża powierzchnia właściwa

6. Technologia wytwarzania przyrostowego

Wytwarzanie przyrostowe (z ang. *Additive Manufacturing* – AM) obejmuje grupę technologii stosowanych do bezpośredniego wytwarzania trójwymiarowych elementów na podstawie ich modeli komputerowych [164 – 166]. AM to podejście określane mianem „*bottom – up*” („z dołu do góry”). Jest to technika polegająca na stopniowym nakładaniu materiału tj. warstwa po warstwie oraz łączeniu ich w całość. Wytwarzanie przyrostowe stanowi zupełne przeciwieństwo tradycyjnej produkcji subtraktywnej tj. ubytkowej, która jest często określana, jako podejście „*top – down*” („z góry na dół”) [167 – 169]. W metodzie „*top – down*” wykorzystuje się m.in. obróbkę skrawaniem jak np. toczenie, frezowanie, szlifowanie lub metody formowania np. prasowanie, odlewanie czy formowanie wtryskowe. Wiąże się to zatem ze skomplikowanymi i kosztownymi procesami bez których wytworzenie pożądanego elementu nie jest niemożliwe. Dodatkowo mamy do czynienia ze znacznymi stratami materiałowymi [166, 170].

Technologia wytwarzania przyrostowego (addytywnego) nie wymaga stosowania szeregu tradycyjnych narzędzi i procesów obróbki. W związku z powyższym jest technologią korzystną m.in. z ekonomicznego punktu widzenia. AM pozwala również na wytwarzanie docelowego elementu o złożonej geometrii w krótszym czasie w porównaniu do tradycyjnych metod.

Dzięki swoim unikalnym zaletom technologia wytwarzania przyrostowego może stanowić kluczowy czynnik umożliwiający, wytwarzanie oraz wprowadzanie innowacji stanowiąc tym samym uzupełnienie tradycyjnych metod produkcji [166]. Ze względu na swoje unikalne zalety AM znalazło szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak lotnictwo, medycyna, motoryzacja czy przemysł wojskowy [167]. Sektory wykorzystujące technologie wytwarzania addytywnego przedstawiono na Rys. 25.



Rysunek 25. Procentowy udział sektorów przemysłowych wykorzystujących technologie AM, dane z 2016 roku. Opracowanie własne na podstawie [166, 171]

Technologia wytwarzania przyrostowego metalowych elementów stanowi szczególnie atrakcyjną alternatywę dla konwencjonalnych metod produkcji. Jest to związane przede wszystkim z możliwością wytwarzania złożonych elementów o skomplikowanych kształtach. Ponadto duża wszechstronność podczas projektowania pozwala także na produkcję lekkich konstrukcji. Zastosowanie technologii AM redukuje zużycie materiałów, które jest nawet 25-krotnie mniejsze w porównaniu z obróbką skrawaniem. Jest to szczególnie istotne w przypadku kosztownych stopów np. na osnowie niklu czy też stopów trudnych w obróbce. Znaczne ograniczenie ilości surowca przynosi również korzyści z punktu widzenia ochrony środowiska poprzez zredukowanie ilości generowanych odpadów [166, 172 – 174]. Zastosowanie technologii przyrostowych w różnego rodzaju aplikacjach może przynieść zatem wiele profitów. Reasumując powyższe rozważania za najważniejsze zalety technologii przyrostowej uważa się [166]:

- maksymalne oszczędności materiałów;
- minimalną potrzebę przeprowadzania dodatkowych procesów np. obróbki skrawaniem;
- wytwarzanie komponentów bezpośrednio na podstawie ich trójwymiarowego modelu komputerowego, co eliminuje stosowanie form czy też innych narzędzi;
- możliwość wykonywania komponentów o dowolnej geometrii, np. z pustymi przestrzeniami wewnętrznymi, o cienkich ściankach, a także różnych form konstrukcji kratowych (lekkich);
- redukcję czasu wytwarzania; złożone elementy można produkować warstwa po warstwie w ciągu kilku godzin. Całkowity czas cyklu wraz z obróbką końcową wynosi

zwykle kilka dni lub tygodni i jest zwykle znacznie krótszy niż w przypadku konwencjonalnych procesów metalurgicznych, które często wymagają kilkumiesięcznych cykli produkcyjnych;

- generowanie mniejszej ilości odpadów w porównaniu tradycyjnych metod wytwarzania, co sprawia, że jest ona przyjazna dla środowiska;
- skrócony czas wprowadzania produktów na rynek;
- szybkie dostosowywanie się do stale zmieniających się wymagań rynku;
- szybkie wytwarzanie części zastępczych do uszkodzonych urządzeń, np. na podstawie skanów trójwymiarowych (inżynieria odwrotna z ang. *reverse engineering*) [175, 176].

Należy zaznaczyć, że technologie przyrostowe obecnie nie są w stanie zastąpić tradycyjnych metod wytwarzania. Pomimo wielu zalet nadal posiadają również pewnego rodzaju wady przy ich pełnym wykorzystaniu. Poniżej przedstawiono typowe ograniczenia podczas zastosowania technologii AM [166]:

- w sytuacji produkcji na dużą skalę formowanie oraz odlewanie są metodami bardziej ekonomicznie opłacalnymi;
- względy projektowe; w przypadku wytwarzania niektórych elementów konieczne jest zastosowanie specjalnej konstrukcji tj. odpowiednich struktur podporowych, które po zakończeniu procesu należy usunąć;
- problemy z przetwarzalnością różnych materiałów; pomimo dostępności na rynku wielu stopów, metale niespawalne nie mogą być przetwarzane metodą wytwarzania przyrostowego, a stopy trudne do spawania wymagają odpowiedniej optymalizacji procesu;
- obróbka końcowa; niekiedy konieczna jest również obróbka skrawaniem w celu uzyskania lepszego wykończenia powierzchni lub dokładności wymiarowej.

6.1. Klasyfikacja technologii przyrostowych

W ramach technologii przyrostowych można wyodrębnić procesy, w których wykorzystywane są różnego rodzaju materiały wsadowe oraz adekwatne do nich sposoby ich nanoszenia i spajania. Międzynarodowy Komitet F42 Amerykańskiego Towarzystwa Badań Materiałów (z ang. *American Society of Testing Materials* – ASTM) podzielił je na 7 podstawowych procesów [177, 178]:

1. **Binder Jetting (BJ)** – proces wytwarzania przyrostowego, w którym ciekły środek wiążący jest selektywnie osadzany w celu łączenia materiałów proszkowych.

2. **Directed Energy Deposition (DED)** – addytywny proces wytwarzania, w którym skoncentrowana energia cieplna w postaci lasera, wiązki elektronów lub łuku plazmowego jest wykorzystywana do stapiania materiałów podczas ich osadzania.

3. **Material Extrusion (ME)** – proces wytwarzania przyrostowego, w którym materiał jest selektywnie dozowany przez dyszę lub otwór.

4. **Material Jetting (MJ)** – proces wytwarzania przyrostowego, w którym kropelki materiału budulcowego są selektywnie osadzane.

5. **Powder Bed Fusion (PBF)** – proces wytwarzania przyrostowego, w którym energia cieplna selektywnie stapia obszary złoża proszkowego.

6. **Sheet Lamination (SL)** – addytywny proces wytwarzania, w celu wytworzenia elementu łączone są ze sobą arkusze materiału.

7. **Vat Photopolymerization (VP)** – proces wytwarzania addytywnego, w którym ciekły fotopolimer w kadzi jest selektywnie utwardzany przez polimeryzację aktywowaną światłem.

Klasyfikację procesów w technologii AM w zależności od rodzaju zastosowanych materiałów oraz ich przeznaczenia przedstawiono w Tabeli nr 9. W przypadku metali najbardziej odpowiednimi procesami wytwarzania addytywnego są technologie PBF oraz DED. Z kolei materiały polimerowe są przetwarzane najczęściej w procesach MJ, ME oraz VP. Natomiast materiały ceramiczne głównie poprzez technologię fotopolimeryzacji [166, 173].

Tabela 9. Klasyfikacja procesów technologii wytwarzania przyrostowego w zależności od rodzaju stosowanych materiałów wraz z aplikacjami na rynku przemysłowym [173]

Proces	Materiały	Rynek
Vat Photopolymerization	Fotopolimery	Prototypowanie
Material Jetting	Polimery, woski	Prototypowanie, wzorce odlewnicze
Binder Jetting	Polimery, metale, piaski odlewnicze	Prototypowanie, formy odlewnicze, produkcja części
Material Extrusion	Polimery	Prototypowanie
Powder Bed Fusion	Polimery, metale	Prototypowanie, produkcja części
Sheet Lamination	Papier, metale	Prototypowanie, produkcja części
Directed Energy Deposition	Metale	Naprawa, produkcja części

Ze względu na stan lub postać wykorzystywanych materiałów wsadowych można dokonać klasyfikacji technologii AM na procesy wymienione w Tabeli nr 10.

Tabela 10. Klasyfikacja technologii przyrostowych ze względu na postać stosowanych materiałów. 7 kategorii technologii AM zgodnie z normą ASTM F2792 (opracowano na podstawie [166, 179])

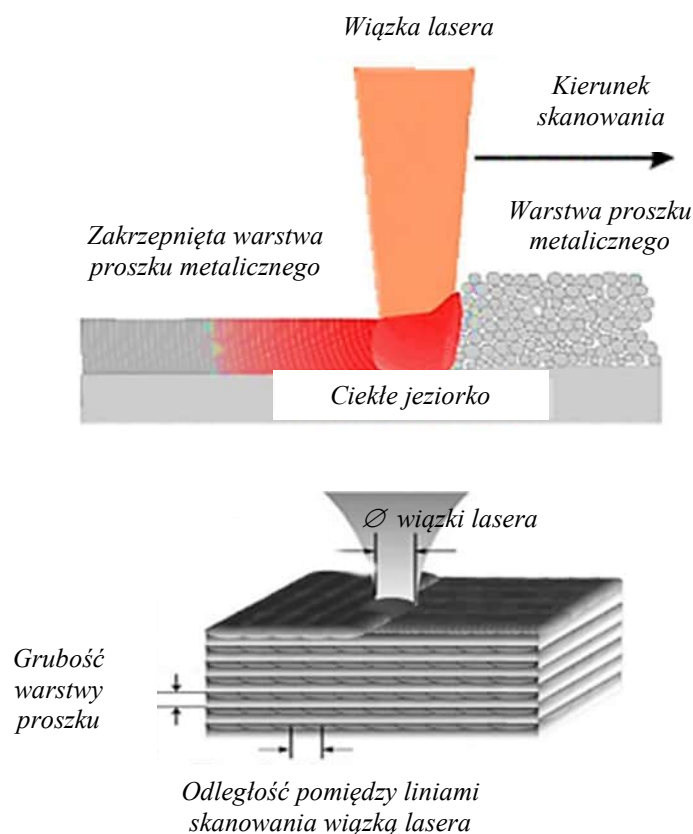
WYTWARZANIE PRZYROSTOWE (AM)		
STAN ZASTOSOWANEGO MATERIAŁU BAZOWEGO		
CIECZ	LITY	PROSZEK
① Material Jetting ➤ MJM (<i>Multi-Jet-Modeling</i>) – utwardzanie materiału światłoczułego światłem UV	③ Material Extrusion ➤ FDM (<i>Fused Deposition Modeling</i>) – osadzanie stopionego materiału	⑤ Binder Jetting ➤ 3DP (<i>3D Printing</i>) – druk 3D
② Vat Photopolymerization ➤ SLA (<i>Stereolithographie</i>) - stereolitografia ➤ DLP (<i>Digital Light Processing</i>) – utwardzanie materiału fotopolimerowego za pomocą promieniowania świetlnego	④ Sheet Lamination ➤ LOM (<i>Laminated Object Manufacturing</i>) – wytwarzania obiektów z selektywnie wycinanych i klejonych arkuszy	⑥ Powder Bed Fusion ➤ SLS (<i>Selective Laser Sintering</i>) – selektywne spiekanie laserowe ➤ SHS (<i>Selective Heat Sintering</i>) – selektywne spiekanie na gorąco ➤ SLM (<i>Selective Laser Melting</i>) – selektywne stapianie laserowe ➤ DMLS (<i>Direct Metal Laser Sintering</i>) – bezpośrednie spiekanie metalu laserem ➤ SMS (<i>Selective Mask Sintering</i>) ➤ EBM (<i>Electron Beam Melting</i>) – stapianie wiązką elektronów
	⑦ Direct Energy Deposition ➤ DPM (<i>Direct Plasma Manufacturing</i>) – bezpośrednie wytwarzanie plazmowe ➤ WAAM (<i>Wire Arc Additive Manufacturing</i>) – spawanie łukowe ➤ PTA (<i>Plasma Transferred Arc</i>) – napawanie plazmowe	
		⑦ Direct Energy Deposition ➤ LMD (<i>Laser Metal Deposition</i>) – laserowe osadzanie metalu ➤ DLD (<i>Direct Laser Deposition</i>) – bezpośrednie laserowe osadzanie ➤ LENS (<i>Laser Engineered Net Shaaping</i>) – laserowe formowanie proszku ➤ CLAD (<i>Direct Additive Laser Construction</i>)

6.2. Selektywne stapianie wiązką lasera (*Selective Laser Melting*)

W przypadku wytwarzania elementów z metali oraz ich stopów zwykle stosowany jest proces wytwarzania przyrostowego PBF z punktowym źródłem ciepła, które selektywnie stapia obszar złoża proszkowego. Jako źródła ciepła stosuje się wiązkę lasera lub wiązkę elektronów, których źródłem jest m.in. elektronowe działo wolframowe [180]. Technologia PBF z wiązką elektronów umożliwia szybsze tworzenie elementów, jednakże jakość uzyskanej powierzchni i wybór materiałów są ograniczone [166].

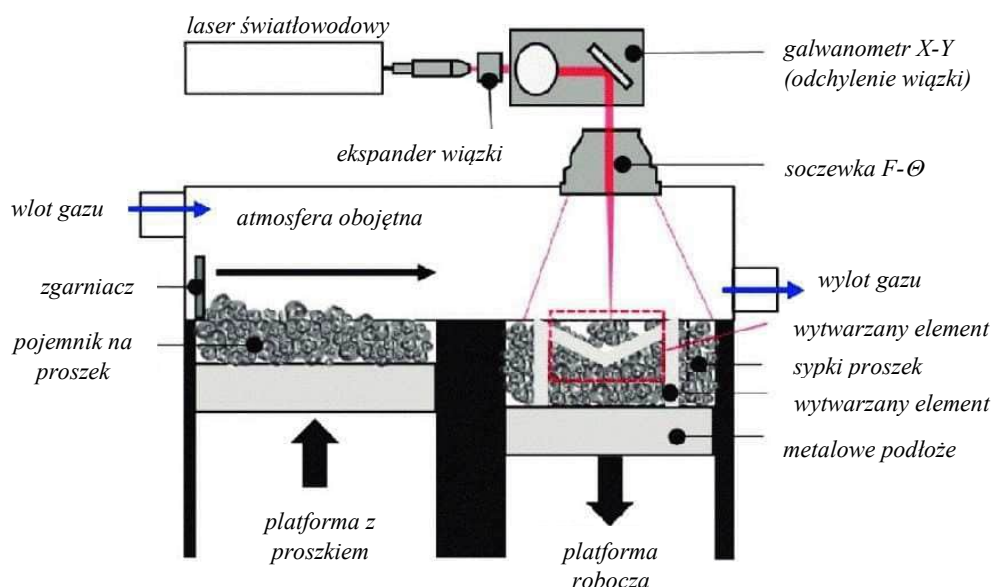
Jedną z technologii przyrostowych opartych na stapianiu złoża proszkowego jest selektywne stapianie wiązką lasera (z ang. *Selective Laser Melting* – SLM). Pierwszy patent dla tej technologii został opracowany w 1997 roku, zaś w 1998 roku został opublikowany przez Niemiecki Urząd Patentów i Znaków Towarowych [181, 182]. Patent ten został stworzony przez konsorcjum, do którego należały: Instytut Fraunhofera ILT, firmy *EOS*, *Fockele & Schwarze* oraz Instytut Fraunhofer IPT [183]. Proces SLM składa się z kilku podstawowych etapów poczynając od przygotowania projektu 3D wytwarzanego elementu przy użyciu programu CAD (z ang. *Computer Aided Design*), poprzez zastosowanie odpowiednich parametrów wydruku, a kończąc na odcięciu wytworzonego elementu od powierzchni platformy roboczej. Podczas przetwarzania materiałów w tej technologii następuje ogrzewanie i stapianie materiału proszkowego, a następnie szybkie krzepnięcie do pożądanego kształtu. Schemat procesu stapiania warstwy proszku metalicznego wiązką lasera przedstawiono na Rys. 26 [184, 185].

Promieniowanie emitowane przez laser zostaje częściowo zaabsorbowane przez cząstki proszku metalicznego, tworząc tzw. ciekłe jezioro stopu, które szybko krzepnie [172]. Moc stosowanego lasera waha się zwykle od 100 do 1000 W. Technologia SLM umożliwia wytwarzanie skomplikowanych elementów z dużą dokładnością ($\pm 0,1$ mm na 25 mm) i wysoką jakością wykończenia powierzchni (5 – 15 μm) [166, 186, 187].



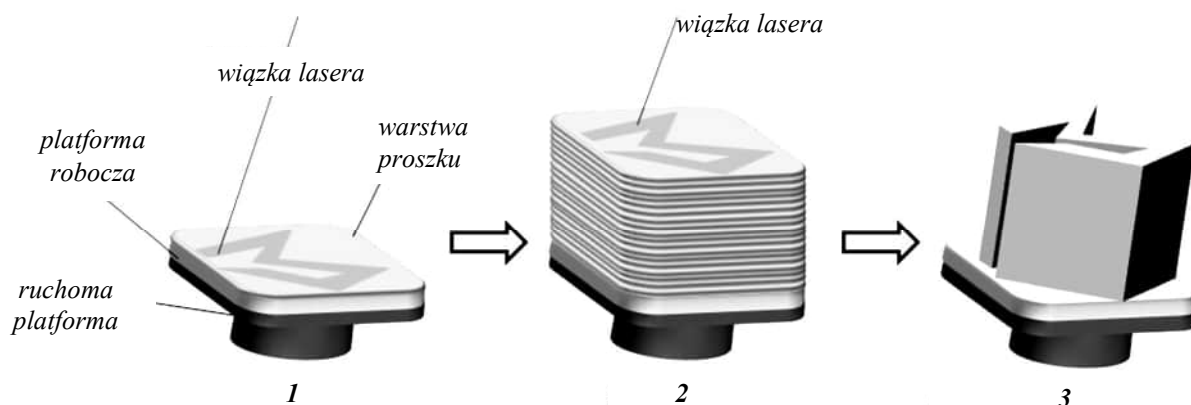
Rysunek 26. Schemat procesu stapiania warstwy proszku metalicznego w procesie SLM [185]

Proces przetwarzania materiałów proszkowych przy zastosowaniu technologii SLM prowadzony jest przy użyciu drukarek 3D (Rys. 27). Pierwszy etap druku rozpoczyna się od nałożenia przez zgarniacz warstwy proszku o zadanej grubości na powierzchnię platformy roboczej wykonanej ze stali nierdzewnej. Platforma robocza wraz z podajnikiem proszku znajdują się w komorze roboczej wypełnionej odpowiednim gazem obojętnym. Zadaniem gazów obojętnych stosowanych w technologii SLM jest utrzymanie atmosfery beztlenowej podczas wytwarzania metalowych elementów i zapobieganie ich utlenianiu. Dobór gazu obojętnego zależy od reaktywności stosowanego materiału proszkowego. Najczęściej wykorzystywanymi w technologii SLM gazami są azot oraz argon [188]. W przypadku materiałów takich jak tytan czy aluminium atmosferę ochronną zapewnia argon, zaś dla mniej reaktywnych materiałów jak stal narzędziowa czy stopy kobaltu stosuje się azot [189]. Ponadto w nowszych wersjach drukarek 3D istnieje już możliwość podgrzewania platformy roboczej. Wstępne podgrzanie tej części drukarki jest istotnym czynnikiem wpływającym na proces druku, ponieważ zmniejsza niekorzystne naprężenia występujące podczas stapiania oraz szybkiego chłodzenia materiału. Owe naprężenia mogą występować pomiędzy stolikiem, a tworzącą się warstwą stapianego metalicznego proszku.



Rysunek 27. Zasada działania drukarki 3D wykorzystującej materiał proszkowy w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera (SLM) [190]

Po nałożeniu pierwszej warstwy proszku jest ona skanowana (stapiana) wiązką lasera pracującego w zakresie podczerwieni, o odpowiedniej mocy dostosowanej do wymagań danego materiału. Ścieżkę skanowania stanowią pojedyncze punkty, w których laser zatrzymuje się, aby przetopić proszek, po czym przesuwają się dalej [191]. Etap stapiania przebiega zgodnie z indywidualnymi parametrami druku wprowadzonymi do programu, w który wyposażona jest drukarka 3D takimi jak: moc lasera, szybkość skanowania czy odległość między liniami skanowania. Po zakończeniu skanowania pierwszej warstwy proszku następuje automatyczne opuszczenie platformy roboczej o grubość wytworzonej warstwy. Następnie osadzana jest kolejna warstwa, która jest stapiana przez wiązkę lasera. Sukcesywnie stapiane są kolejne warstwy materiału proszkowego. W zależności od wymiarów wytwarzanego elementu stosuje się od kilkuset do kilku tysięcy cykli skanowania wiązką lasera kolejnych warstw materiału proszkowego. W ten sposób powstaje element końcowy o żądanym kształcie [166, 181] (Rys. 28). Po zakończeniu druku nadmiar materiału proszkowego jest usuwany i może być on ponownie użyty w kolejnym procesie. Należy go jednak wcześniej przesiać mechanicznie przy użyciu przesiewacza wibracyjnego, aby pozbyć się nadtopionych cząstek proszku. W ostatnim etapie wytworzony element jest oddzielany od platformy roboczej, ręcznie lub przy użyciu obróbki elektroerozyjnej (z ang. *Electrical Discharge Machining* – EDM). Za wyjątkiem przygotowania odpowiedniego modelu CAD oraz odcięcia gotowego elementu proces druku 3D przebiega w sposób automatyczny [181].

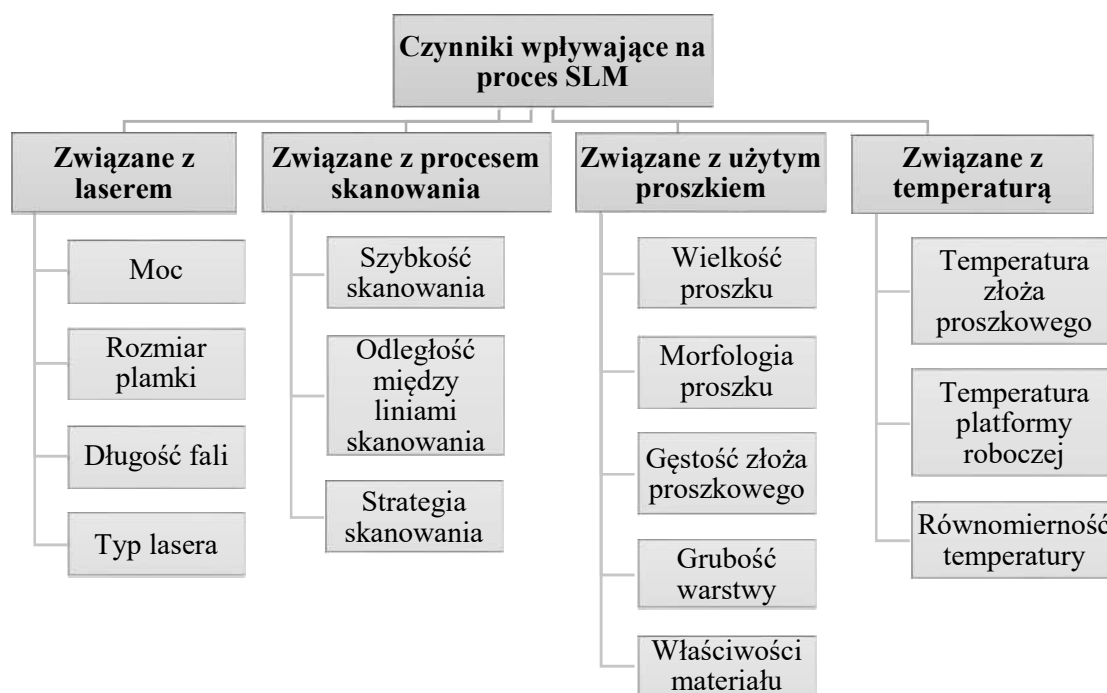


Rysunek 28. Schemat wytwarzania elementu w procesie SLM: 1) pierwsza warstwa; 2) n - ta warstwa; 3) usunięcie zbędnego proszku, gotowy element [181]

Materiały przetwarzane w technologii SLM bezpośrednio po wydruku charakteryzują wysoką wytrzymałością na rozciąganie, natomiast niewielkim wydłużeniem ($< 1\%$). Poddawane są one obróbce cieplnej lub prasowaniu izostatycznemu na gorąco (z ang. *Hot Isostatic Pressing* – HIP), co ma na celu [183]:

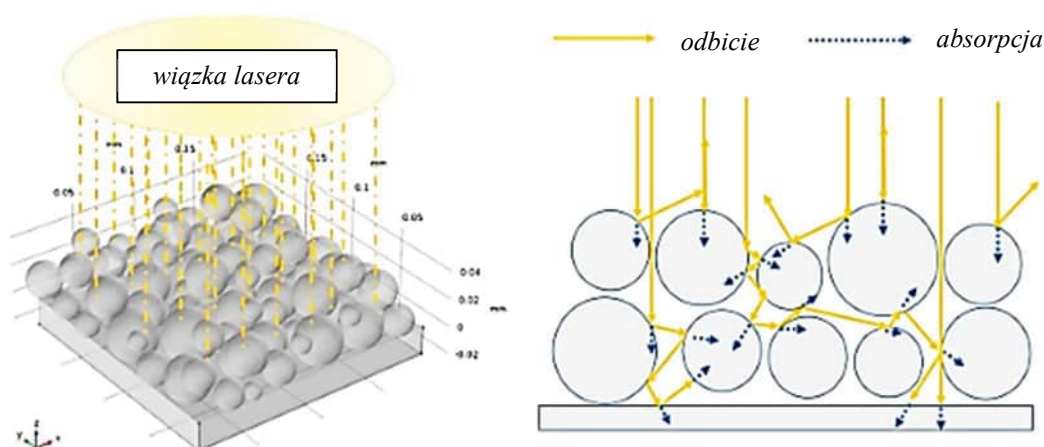
- eliminację naprężeń reszkowych, które powstają w trakcie procesu SLM;
- ujednolicenie mikrostruktury;
- wzmocnienie materiału (utwardzanie wydzieleniowe);
- zmniejszenie ilości wewnętrznych defektów.

Zastosowanie technologii SLM wiąże się z optymalizacją parametrów procesu wydruku. Dla każdego materiału muszą zostać one wyznaczone w sposób doświadczalny. Wynika to z różnego zachowania się materiałów podczas ich obróbki laserem [184]. Wspomniane parametry są powiązane z zastosowanym laserem i skanowaniem, użytym proszkiem jak również z temperaturą w komorze roboczej w której odbywa się wydruk (Rys. 29) [167, 192].



Rysunek 29. Czynniki wpływające na proces SLM [167]

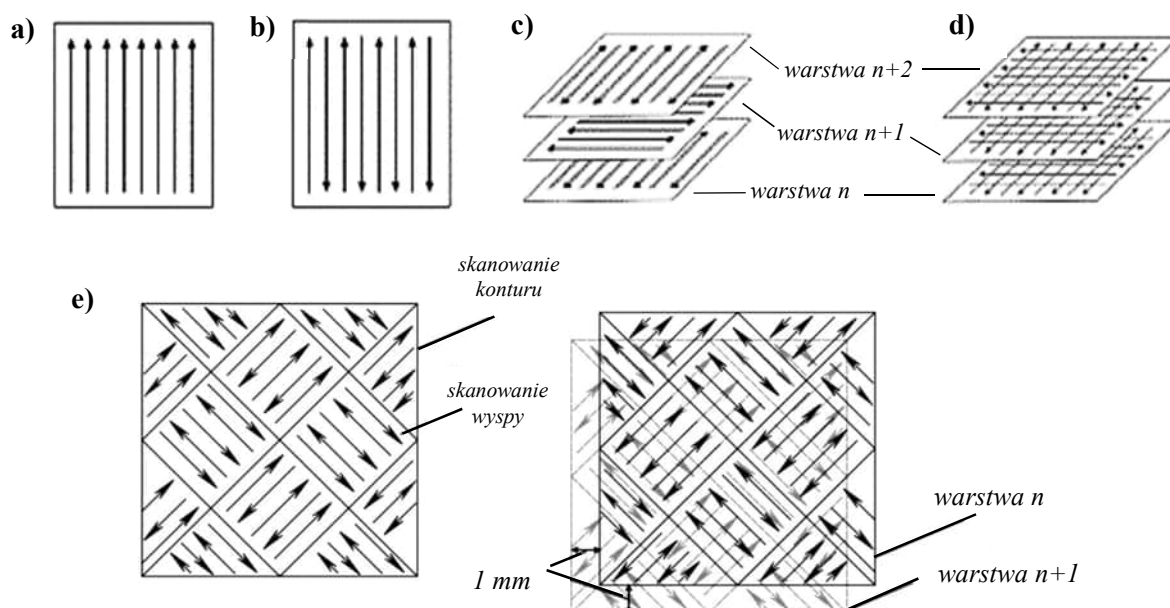
Istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu SLM jest pochłanianie przez materiał proszkowy promieniowania emitowanego przez laser (Rys. 30). Światło emitowane przez laser jest monochromatyczne i spójne, co oznacza, że wszystkie fale świetlne mają tę samą długość fali i mają ten sam stosunek faz względem siebie [193]. Obecnie w drukarkach 3D stosowane są lasery typu: $^{3+}\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yb:YAG – granat itrowo–glinowy domieszkowany iterbem) emitujący spójną wiązkę światła o długości $\lambda \approx 1030 \text{ nm}$ oraz $^{3+}\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG granat itrowo–glinowy domieszkowany neodymem;) o długości fali $\lambda \approx 1064 \text{ nm}$. Zastosowanie takich laserów typu YAG wynika z większej absorpcji długości fal z zakresu podczerwieni przez proszki metali, w porównaniu do laserów typu CO_2 ($\lambda \approx 10\,600 \text{ nm}$), początkowo stosowanych w układach SLM [181]. Zdolność absorpcyjna proszków metalicznych zależy od ich gradacji. W przypadku cząstek proszku mniejszych od plamki wiązki lasera obserwowana jest ich większa zdolność pochłaniania promieniowania emitowanego przez wiązkę lasera. Jest to związane z wielokrotnym odbiciem wiązki promieniowania od kolejnych cząstek proszku metalicznego. Dzięki czemu straty spowodowane odbiciem tego promieniowania od cząstek są ograniczone [183]. Kolejnymi istotnymi dla przebiegu procesu SLM parametrami są szybkość skanowania czy też odstęp pomiędzy liniami skanowania. Parametry te wraz z zastosowaną mocą lasera i grubością warstwy wpływają na energię jaka jest dostarczana do warstwy proszku. Ich optymalizacja w zależności od zastosowanego materiału jest niezbędna do wytworzenia w procesie SLM elementów o maksymalnej gęstości [181].



Rysunek 30. Schemat przedstawiający proces padania wiązki lasera na materiał proszkowy [194]

Innymi czynnikami, które również oddziałują na przebieg procesu SLM są te związane z zastosowanym skanowaniem wiązką lasera. Podczas wytwarzania elementów istnieje możliwość wykorzystania różnych strategii skanowania. Strategia określa narzuconą kolejność i kierunek ścieżki, po której porusza się wiązka lasera w obrębie jednej warstwy [195]. Zastosowany sposób skanowania materiału proszkowego wpływa bezpośrednio na przenoszenie ciepła, topienie i krzepnięcie proszków metalicznych. Wybór strategii skanowania rzutuje zatem na poziom porowatości, chropowatość powierzchni jak również na mikrostrukturę wytwarzanych elementów [166, 196]. Zwykle w procesach SLM stosowane są następujące strategie skanowania: jednokierunkowa, dwukierunkowa, naprzemienna, naprzemienna dwukrotna oraz wyspowa (Rys. 31). W przypadku strategii jedno- (Rys. 31a) i dwukierunkowej (Rys. 31b) mamy do czynienia z długim wektorem skanowania, przy czym różnica między nimi polega na zmienności kierunku skanowania. Kierunki poruszania się wiązki lasera są zawsze takie same dla strategii skanowania jednokierunkowego, podczas gdy sąsiadujące wektory skanowania równoległego są skierowane w przeciwnych kierunkach w strategii dwukierunkowej [195]. Strategia skanowania dwukierunkowego nazywana jest również skanowaniem zygzakowatym. Wybór strategii skanowania jednokierunkowego i dwukierunkowego może skutkować pojawieniem się defektów na początku i na końcu ścieżki skanowania wiązką lasera [167, 197, 198]. Strategia skanowania jednokierunkowego jest najrzadziej wykorzystywana podczas procesu SLM, co wiąże się z możliwością wystąpienia niezupełnego scalania kolejnych ścieżek wiązki lasera w kierunku wytwarzania i tym samym powstawaniu defektów związanych z niepełnym przetopieniem proszku [183]. Powszechnie stosowaną strategią skanowania jest skanowanie naprzemienne (Rys. 31c). Podczas

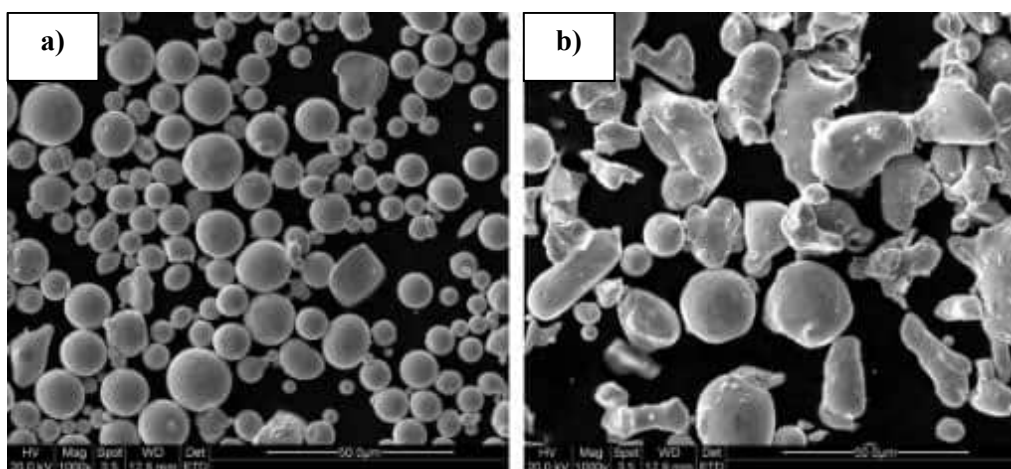
wytwarzania elementów w procesie SLM można również zastosować strategię naprzemienną dwukrotną przetapiania materiału proszkowego jej wybór oznacza, że po pierwszym skanowaniu warstwy proszku kierunek skanowania wiązką lasera jest zmieniany o 90° i następuje ponowne skanowanie tej warstwy (Rys. 31d). Odpowiada to dwukrotnemu skanowaniu pojedynczej warstwy proszku [199]. Zastosowanie tego rodzaju strategii niemal całkowicie redukuje powstawanie porowatości w otrzymywanych elementach, co jest osiągalne poprzez lepsze przetopienie materiału proszkowego [183]. Kolejną strategią skanowania, które można zastosować podczas przetwarzania materiałów w procesie SLM jest tzw. skanowanie wyspowe (z ang. *island scanning strategy*) zwane również skanowaniem szachownicy [195]. W tym przypadku obszar warstwy podzielony jest na niewielkie komórki o kształcie kwadratu tzw. wyspy (Rys. 31e), co skutkuje zmniejszeniem się długości wektora skanowania. Dzięki zastosowaniu takiej strategii istnieje możliwość regulacji długości i kierunku skanowania oraz kąta obrotu wektorów skanowania niezależnie dla każdej z wysp [195]. Po selektywnym stopieniu każdej z wysp przeprowadzane jest skanowanie konturu warstwy w celu poprawy wykończenia powierzchni [200]. Długi wektor skanowania wiązką lasera może powodować pojawienie się nadmiernych naprężeń w materiale, które mają negatywny wpływ na jakość wytwarzanych elementów. W związku z powyższym strategia skanowania wyspowego może stanowić alternatywę podczas wytwarzania elementów o dużych rozmiarach.



Rysunek 31. Schemat różnych strategii skanowania wiązką lasera w procesie SLM: a) jednokierunkowa; b) dwukierunkowa; c) naprzemienna; d) naprzemienna dwukrotna; e) wyspowa [195, 200]

Kolejnymi czynnikami, które wpływają na przebieg procesu SLM są te związane z rodzajem zastosowanego materiału proszkowego. Grubość pojedynczej warstwy materiału w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera może być różna i jest zależna od gradacji użytego proszku. Zwykle zawiera się ona w przedziale od 20 do 150 μm [181, 184]. Cieńsze warstwy są możliwe do uzyskania, przy zastosowaniu odpowiednio mniejszej gradacji materiału proszkowego oraz jeśli możliwości techniczne używanej drukarki na to pozwalają. Jest to zależne od minimalnej grubości warstwy, jaką drukarka jest w stanie osadzić. Należy jednak pamiętać, że proszki o mniejszej gradacji wykazują tendencję do niepożądanego zjawiska aglomeracji w związku z oddziaływaniem sił van der Waalsa. Zjawisko to skutkuje słabą sypkością proszku, a tym samym niejednorodnym jego osadzeniem [181]. Zastosowana grubość warstwy proszku przekłada się, na jakość powierzchni tworzonego elementu jak również na jego właściwości mechaniczne [201]. Nanoszenie cieńszych warstw prowadzi do wytwarzania elementów o mniejszym stopniu chropowatości powierzchni oraz charakteryzujących się lepszymi właściwościami mechanicznymi [187]. Dostępne na rynku proszki metali i ich stopów posiadają różną gradację, zwykle ze średnicą pojedynczego ziarna na poziomie od kilku do 100 μm [184, 202]. Dane literaturowe wskazują na to, że rozkład wielkości cząstek poniżej 60 μm zapewnia wysoką gęstość upakowania cząstek proszku i zmniejsza liczbę pustych przestrzeni w wytwarzanych elementach [203].

Ważny wpływ na przebieg procesu SLM ma również morfologia proszku, która wpływa na jego syplność oraz gładkość osadzonej warstwy [167]. O morfologii proszków metali decyduje metoda ich wytwarzania, wśród których można wymienić m.in. atomizację wodną, atomizację gazową, atomizację plazmową czy metodę elektrolityczną [204 – 206]. W przypadku atomizacji gazowej stopiony metal jest rozpylany za pomocą strumienia gazu obojętnego pod wysokim ciśnieniem na małe kropelki metalu, tworząc w ten sposób po szybkim zestaleniu cząstki proszku metalicznego [173]. Atomizacja gazowa jest najczęściej stosowanym procesem produkcji proszków dla technologii addytywnych, ponieważ dzięki sferycznym kształtom otrzymywanych cząstek (Rys. 32a) zapewnia dobrą ich syplność, gęstość oraz rozkład wielkości. Dodatkowo metoda ta pozwala wytwarzać szeroką gamę proszków stopów metali [172]. Nieregularny kształt cząstek proszków uzyskuje się natomiast np. podczas procesu atomizacji wodą (Rys. 32b). Takie proszki mogą zostać również użyte w technologii przyrostowej, ale wówczas należy skorygować ich kształt poprzez zastosowanie dodatkowego procesu sferoidyzacji [183]. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię cząstek proszków metalicznych należy ograniczać ich bezpośredni kontakt z powietrzem. Tak, aby uniknąć pochłaniania przez nie wilgoci, czy też utlenienia ich powierzchni [183].



Rysunek 32. Zdjęcia wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego przedstawiające morfologię proszków stali nierdzewnej 316L wytworzonych przez: a) atomizację gazową; b) atomizację wodą [207]

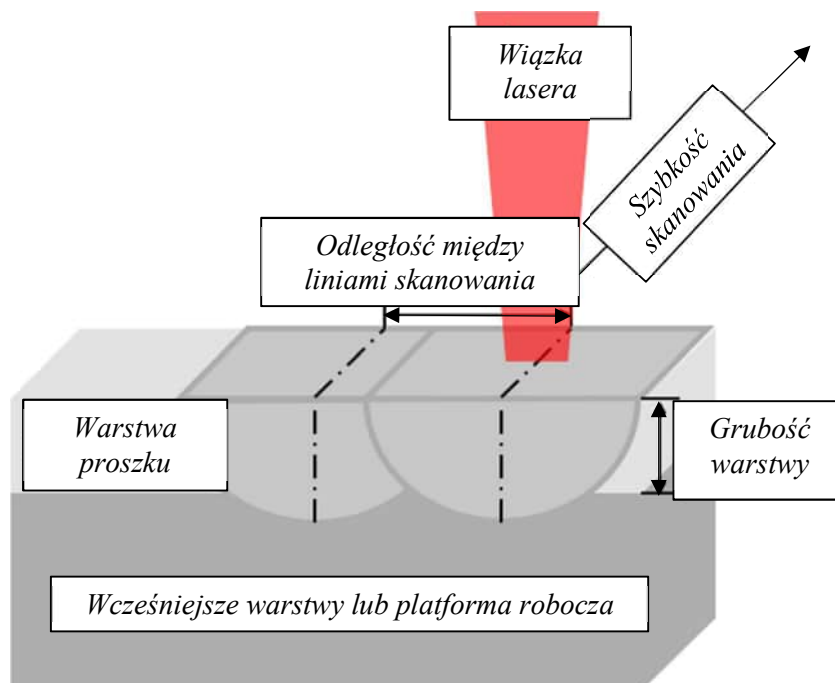
Temperatura także odgrywa znaczącą rolę podczas wytwarzania elementów w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera. Jest ona szczególnie ważna w przypadku przetwarzania materiałów kruchych czy też takich, które nie są w stanie wytrzymać dużych naprężeń termicznych występujących podczas procesu wytwarzania. W przypadku elementów z takich materiałów stosuje się wstępne podgrzewanie platformy roboczej w zakresie temperatur od

200 °C do 500 °C. Podgrzewanie jest etapem stosowanym celu zmniejszenia szybkości chłodzenia, aby zapobiec możliwemu pękaniu podczas procesu krzepnięcia [188, 208].

Głównymi czynnikami związanymi z powstawaniem defektów w procesie SLM są: energia lasera, rodzaj materiału proszkowego oraz zastosowana strategia skanowania. Jak wspomniano powyżej jedną z ważniejszych kwestii jest dobór odpowiednich parametrów wytwarzania takich jak: moc lasera (P), szybkość skanowania wiązką lasera (V), odległość między liniami skanowania (H) czy też grubość warstwy materiału proszkowego (d) (Rys. 33). Parametry te pozwalają wyznaczyć objętościową gęstość energii lasera (VED) często używaną do scharakteryzowania energii lasera, która działa na powierzchnię warstwy proszku w procesie SLM [167, 209, 210]:

$$VED = \frac{P}{V * H * d} \quad (16)$$

gdzie: VED – objętościowa gęstość energii lasera [J/mm³]; P – moc lasera [W]; V – prędkość skanowania [mm/s]; H – odległość między liniami skanowania [mm]; d – grubość warstwy proszku [mm].

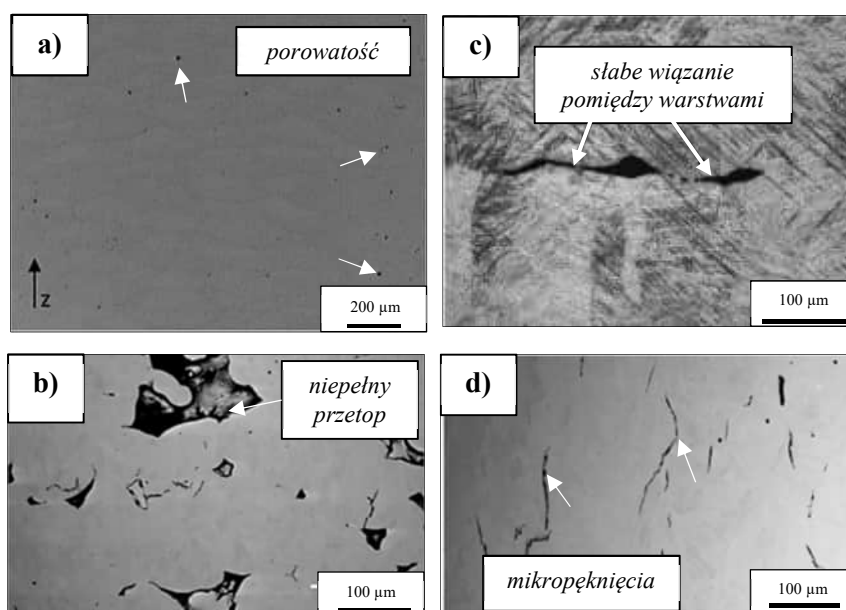


Rysunek 33. Parametry wykorzystywane do optymalizacji procesu SLM: moc wiązki lasera (P), szybkość skanowania (V), grubość warstwy (d), odległość między liniami skanowania (H) [181]

Zastosowana objętościowa gęstość energii lasera przekłada się na stan stopienia proszków metali, co ma istotny wpływ na rodzaj i wielkość defektów powstających w tym procesie. Optymalizacja wyżej wymienionych parametrów umożliwia wytworzenie próbek o wysokim stopniu gęstości.

6.2.1. Typy defektów występujących w procesie SLM

W podrozdziale 6.2 niniejszej pracy podano jakie parametry są zaangażowane w procesie SLM, m.in.: moc lasera, prędkość skanowania, odstęp między liniami skanowania, grubość warstwy proszku jak również te związane z zastosowanymi materiałami proszkowymi czy też środowiskiem drukowania. Nieodpowiedni ich dobór dla danego materiału może prowadzić do występowania niepożądanych defektów w wytwarzanych elementach. Typowe defekty, które mogą się wówczas pojawiać to: porowatość, niekompletne przetopienie (powodujące słabe wiązanie między warstwami materiału) oraz pęknięcia [167] (Rys. 34).



Rysunek 34. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego (a, c) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (b, d) przedstawiające defekty występujące w próbkach wytworzonych w procesie SLM: a) porowatość [211]; b) niepełny przetop [212]; c) defekt w postaci słabego wiązania pomiędzy osadzonymi warstwami [213]; d) mikropęknięcia [212]

Porowatość

Porowatość jest jednym z defektów, które powstają podczas przetwarzania materiałów w technologii SLM. Jest ona definiowana, jako objętość porów obecnych w objętości wytworzonego elementu i zwykle podawana w procentach. Najczęściej jednak w celu przedstawienia stopnia porowatości wydrukowanego elementu określana jest jego gęstość. Powstające pory są niepożądanymi składowymi mikrostruktury, ponieważ mogą inicjować pęknięcia, a co za tym idzie wpływać negatywnie na właściwości mechaniczne wytwarzanych elementów [167]. Istotnym parametrem procesu jest zatem wytwarzanie elementów o maksymalnej gęstości, a tym samym o minimalnym stopniu porowatości. Jako powody występowania tego rodzaju defektów podaje się kilka przyczyn takich jak obecność gazów w materiale proszkowym, niecałkowite stopienie warstw czy odparowanie składników stopu [214]. Przykładowo, jeśli gęstość upakowania proszków metali jest niska (np. 50 %), gaz obecny pomiędzy cząstkami proszku może rozpuścić się w tworzącym się stopionym jeziorzku spawalniczym. W wyniku szybkiego krzepnięcia stopionego materiału proszkowego, spowodowanego dużą szybkością chłodzenia rozpuszczony w jeziorzku spawalniczym gaz nie ma wystarczająco dużo czasu, aby dyfundować z jego powierzchni przed jego zestaleniem. Pozostaje w nim uwięziony tworząc pory o kształcie sferycznym [167]. Częsteczki gazów obojętnych mogą być wprowadzane w procesie wytwarzania proszków metali zwłaszcza w przypadku atomizacji gazowej. Inną przyczyną porowatości może wynikać z obecności pęcherzyków gazu powstających, gdy do stopionego jeziorzka spawalniczego przyłożona jest zbyt wysoka energia lasera. Wówczas pory mogą tworzyć się w wyniku odparowywania obecnych w stopie składników o niskiej temperaturze topnienia [209]. Duża szybkość krzepnięcia stopionego jeziorzka uniemożliwia pęcherzykom gazu dyfuzję do powierzchni i w ten sposób zostają one uwięzione w jeziorzku spawalniczym. Inną przyczyną występowania porowatości może być niecałkowite ponowne stopienie niektórych lokalnych powierzchni pochodzących z poprzednich warstw stopionego materiału proszkowego [215]. Występujące w elementach wytwarzanych w procesie SLM pory przybierają niewielkie rozmiary, zwykle mniejsze niż 100 μm i mają w przybliżeniu kształt sferyczny (Rys. 34a). Całkowite wyeliminowanie porów jest trudne ze względu na ich przypadkowe rozmieszczenie w wytwarzanych elementach [167]. Akceptowalna porowatość wytwarzanego w procesie SLM elementu powinna być mniejsza niż 1 % tzn. jego gęstość powinna być większa niż 99 % [183].

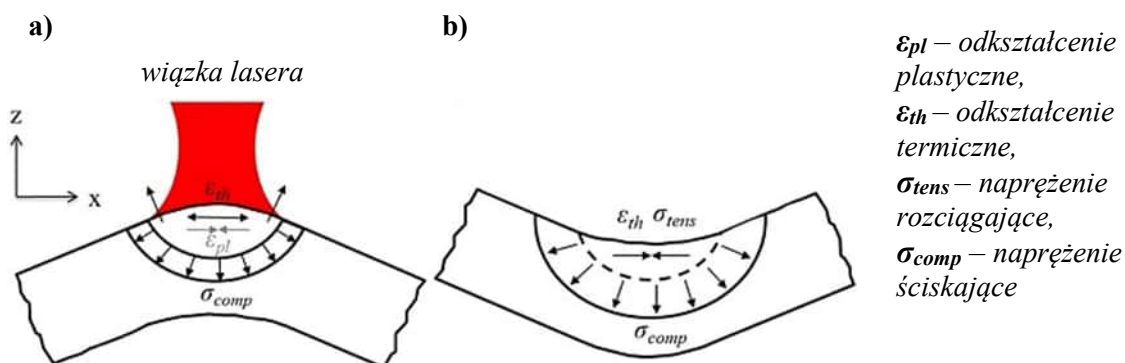
Niepełne przetopienie

Występowanie tego rodzaju defektów (z ang. *lack of fusion* – LOF) jest spowodowane niewystarczającą energią lasera dostarczoną do materiału proszkowego. Przy wytwarzaniu danego elementu, laser selektywnie topi metaliczny proszek linia po linii i warstwa po warstwie. Jeśli zastosowana energia lasera jest zbyt niska to wówczas szerokość roztopionego jeziora jest niewielka, czego wynikiem jest niewystarczające zachodzenie na siebie linii skanowania [167, 209, 216]. W następstwie czego pomiędzy liniami skanowania pozostają niestopione cząstki proszku. (Rys. 34b). W wytworzonych elementach powstają luki zawierające liczne niestopione cząstki metalicznego proszku [213]. Ponadto, jeśli zastosowana energia lasera jest zbyt niska, aby osiągnąć wystarczającą głębokość przenikania stopionego jeziora, mogą powstać defekty LOF z powodu słabego wiązania między warstwami (Rys. 34c) [167, 209, 213, 216]. Konsekwencją tego jest występowanie tego rodzaju defektów zwykle pomiędzy ścieżkami skanowania i osadzonymi warstwami. W miejscu występowania tych wad powierzchnia wytwarzanego elementu staje się chropowata [167].

Pęknięcia

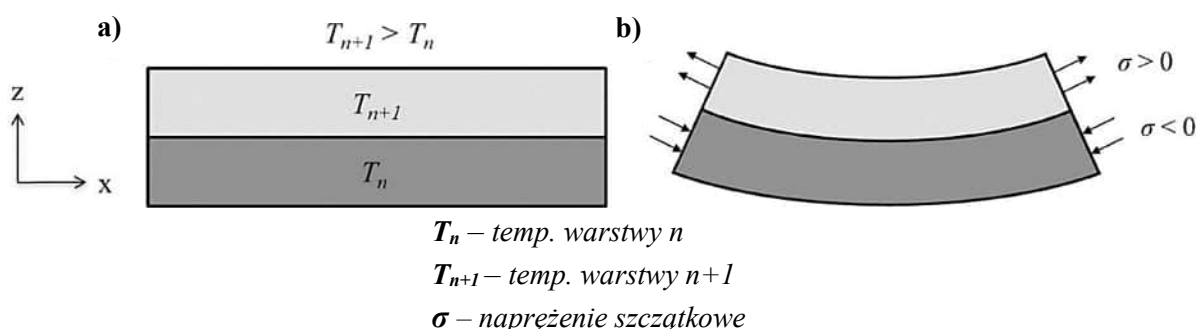
W procesie SLM proszki metali poddawane są działaniu wiązki lasera o wysokiej energii, co prowadzi do ich szybkiego topienia i krzepnięcia. Wysokie gradienty temperatury i duże szybkości chłodzenia (10^8 K/s) [217] są obserwowane ze względu na krótki czas oddziaływania wiązki lasera z cząstkami proszku oraz silnie zlokalizowanym w małym obszarze dopływem ciepła [218 – 220]. Czynniki te wywołują duże naprężenie szczątkowe w wytwarzanym elemencie. Wysoki gradient temperatury w połączeniu z dużym naprężeniem szczątkowym może powodować inicjację pęknięć i ich propagację w wytwarzanym elemencie (Rys. 34d) [168, 220]. Według Mercelisa i Krutha [221, 222] termiczne naprężenia szczątkowe występujące w elementach wytworzonych w procesie SLM wynikają z dwóch mechanizmów: mechanizmu gradientu termicznego (z ang. *Thermal Gradient Mechanism* – TGM) oraz mechanizmu chłodzenia stopionych warstw wierzchnich. W przypadku mechanizmu TGM nagrzewanie górnej warstwy proszku przez wiązkę lasera w połączeniu ze stosunkowo wolnym przewodzeniem ciepła przez materiał tworzy wysoki gradient temperatury. Jednocześnie zmniejsza się wytrzymałość materiału na skutek wzrostu temperatury. Gdy górna warstwa rozszerza się termicznie, jest ona ograniczana przez znacznie chłodniejszą dolną warstwę, wywołując sprężyste i plastyczne naprężenie ściskające. Gdy granica plastyczności materiału (która jest obniżona z powodu wysokiej temperatury) zostanie osiągnięta, wierzchnia warstwa zostaje plastycznie ściśnięta [223]. Podczas stygnięcia materiału plastycznie ściśnięte górne

warstwy kurczą się w większym stopniu niż te dolne. Powstaje wówczas tzw. kąt zgięcia względem wiązki lasera. W konsekwencji wprowadzane są w ten sposób naprężenia rozciągające w kierunku wytwarzania materiału, co prowadzi do jego wygięcia w przeciwnym kierunku (Rys. 35) [221, 224].



Rysunek 35. Mechanizm gradientu temperatury (TGM): a) ogrzewanie materiału; b) chłodzenie materiału [224]

Mechanizm chłodzenia stopionych warstw wierzchnich wywołuje naprężenia w sposób podobny do TGM. Warstwy te mają tendencję do kurczenia się na skutek skurczu termicznego. Początkowo stopiona warstwa wierzchnia charakteryzuje się wyższą temperaturą aniżeli warstwa znajdująca się pod nią (Rys. 36a). W wyniku chłodzenia i zestalania się materiału posiadająca wyższą temperaturę górna warstwa kurczy się w większym stopniu niż warstwa dolna. Jednak ze względu na stałe połączenie obu warstw skurcz ten jest hamowany [224]. Wprowadzając w ten sposób naprężenia rozciągające w warstwie wierzchniej i naprężenia ściskające w warstwie leżącej poniżej (Rys. 36b) [221, 222].



Rysunek 36. Mechanizm chłodzenia stopionych warstw wierzchnich: a) ogrzewanie, b) chłodzenie [224]

Materiały charakteryzujące się niską przewodnością cieplną i wysokim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej jak np.: stopy na osnowie niklu są bardziej narażone

na powstawanie pęknięć w trakcie procesu SLM [225 – 227]. Jednym ze sposobów na zmniejszenie ilości pęknięć w wytwarzanych elementach jest zastosowanie w drukarkach 3D wstępnego podgrzewania platformy roboczej na której osadzone są warstwy proszku czy też wstępnego ogrzewania całej komory, w której odbywa się wydruk [167, 225, 228].

6.2.2. Zalety i wady procesu SLM

Jak każda technologia tak i SLM posiada zarówno szereg zalet jak i wad. Poniżej przedstawiono zestawienie wad i zalet technologii SLM.

Tabela 11. Zalety i wady technologii SLM [166]

Zalety technologii SLM	Wady technologii SLM
Elastyczność w projektowaniu, możliwość wytwarzania elementów o złożonej geometrii.	Wysoka chropowatość powierzchni wytwarzanych elementów.
Krótki czas wytwarzania elementów.	Właściwości anizotropowe.
Szeroka gama stosowanych materiałów.	Wysokie naprężenia szczątkowe związane z gradientami temperaturowymi występującymi podczas procesu.
Wysoki stopień recyklingu materiału proszkowego.	Wysoki koszt drukarek SLM.

6.2.3. Materiały przetwarzane w procesie SLM

W technologii selektywnego stapiania wiązką lasera można wykorzystać szeroką grupę materiałów metalicznych. W Tabeli 12 przedstawiono materiały przetwarzane w technologii SLM wraz z przykładami ich zastosowań.

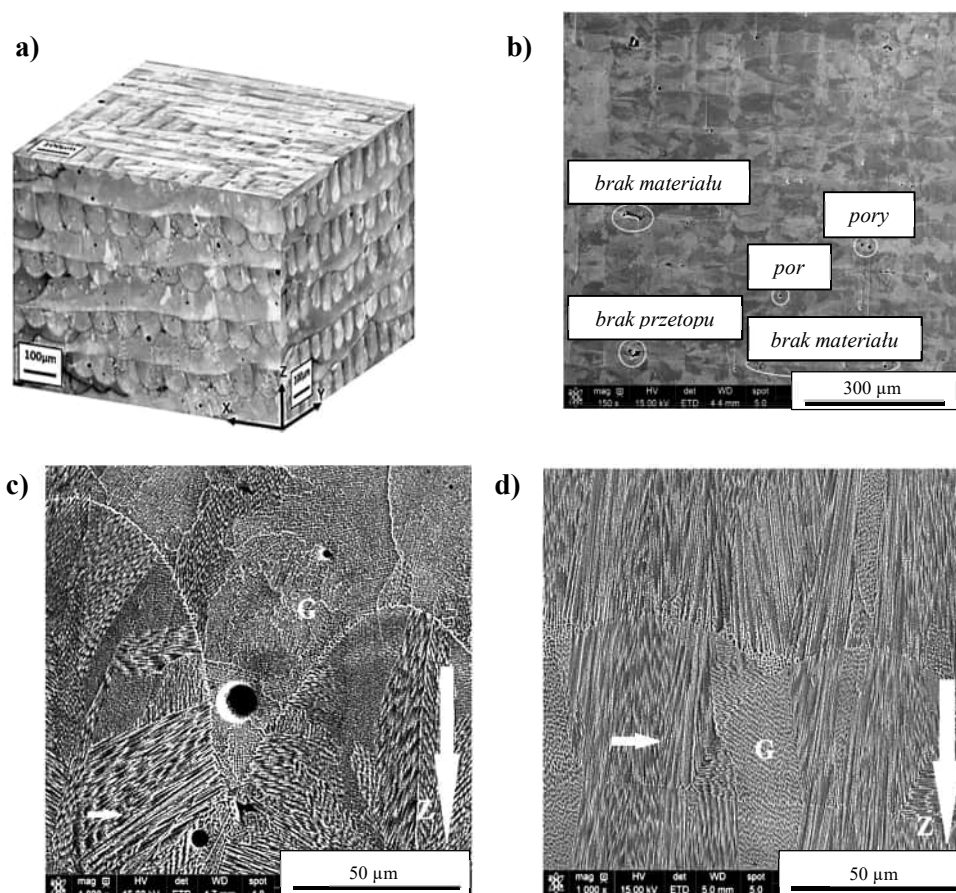
Tabela 12. Materiały przetwarzane w technologii SLM wraz z charakterystyką i zastosowaniem [166]

Materiał	Właściwości	Gałęzie przemysłu	Stopy
Stal nierdzewna	Odporność korozyjna Dobre właściwości mechaniczne	Motoryzacja Budownictwo Przemysł chemiczny Medycyna Dobra konsumpcyjne	1.4404 1.4410
Stal narzędziowa	Wysoka twardość Wysoka odporność na zużycie Dobra obrabialność	Produkcja form wtryskowych Implanty biomedyczne Do cięcia, prasowania, wytłaczania i wybijania metali i innych materiałów	1.2344 1.4542 1.7228 1.4541 1.4313
Stopy Co-Cr	Wysoka twardość Wysoka odporność na zużycie Dobra odporność na korozję Odpowiednie właściwości mechaniczne Biokompatybilność	Implanty biomedyczne Stomatologia Zastosowania wysokotemperaturowe	CoCr (ASTM F75:Co212f)
Stopy niklu	Wysoka odporność na korozję Wysoka odporność mechaniczna w wysokiej temperaturze Dobra spawalność	Lotnictwo (silniki turbinowe) Energetyka Przemysł petrochemiczny i chemiczny	Inconel 625 Inconel 718 Inconel HX

6.2.4. Mikrostruktura stopów niklu wytwarzanych w technologii SLM

W dostępnej literaturze można odnaleźć publikacje, w których opisano mikrostrukturę próbek ze stopów niklu takich jak: Inconel 718, Inconel 625, Inconel 738, Hastelloy HX czy Haynes 230, które zostały wytworzone poprzez selektywne stapianie ich metalicznych proszków wiązką lasera [229 – 233]. Zastosowanie w procesie SLM źródła ciepła w postaci wiązki lasera sprawia, że sam proces wytwarzania elementów jest w większym stopniu zbliżony do procesu spawania aniżeli do tradycyjnych metod wytwarzania takich jak odlewanie czy kucie. Niezależnie od zastosowanych materiałów, parametrów czy też użytych drukarek we wszystkich opisanych badaniach mikrostruktura przedstawia się w ten sam sposób [214]. Mianowicie składa się ona z kolumnowych ziarn zawierających drobne dendryty. Widoczne są również jeziora spawalnicze oraz ścieżki skanowania wiązką lasera, jak również tworzenie się kolejnych warstw. W mikrostrukturze elementów wytwarzanych w technologii SLM

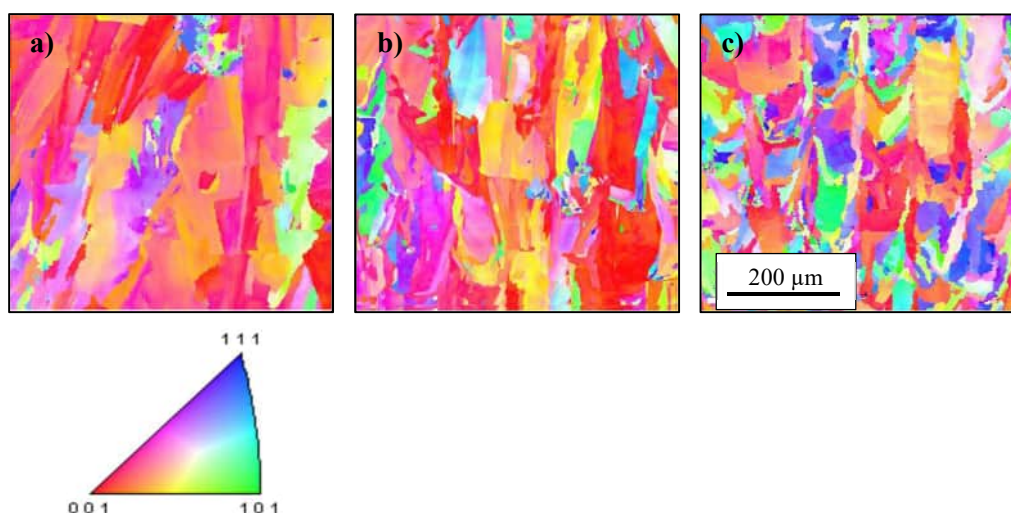
obserwowane są także defekty w postaci np. wspomnianej w punkcie 6.2.1 porowatości. Na Rys. 37a przedstawiono mikrostrukturę stopu Inconel 718 wytworzonego w procesie SLM. Tak jak nadmieniono powyżej jest to typowa mikrostruktura z widocznymi ścieżkami skanowania wiązką lasera w płaszczyźnie xy. Jak również przedstawiająca paraboliczną morfologię jeziora spawalniczego wynikającą z rozkładu energii Gaussa wiązki lasera oraz wydłużonych dendrytów wewnątrz roztopionego jeziora (płaszczyzny xz i yz) [234]. Mikrostruktura ta zawiera również różnego rodzaju defekty takie jak: pory czy brak przetopu, które zostały przedstawione na Rys. 37b.



Rysunek 37. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające mikrostrukturę próbki stopu Inconel 718 wytworzonej w technologii SLM: a) widok w trzech płaszczyznach xyz, kierunek wytwarzania – oś z; b) różne rodzaje występujących w próbce defektów; c) zdjęcie płaszczyzny xz przedstawiające komórki kolumnowe (G) i drobne dendryty zaznaczone mniejszą ze strzałek, $VED = 31,75 \text{ J/mm}^3$, z – kierunek wytwarzania; d) zdjęcie płaszczyzny xz przedstawiające komórki kolumnowe (G) i drobne dendryty zaznaczone mniejszą ze strzałek, $VED = 61,2 \text{ J/mm}^3$, z – kierunek wytwarzania [229]

Kolumnowa mikrostruktura dendrytyczna, jest głównie równoległa do kierunku wytwarzania – osi z (Rys. 37c). Jest ona charakterystyczna dla stopów niklu w tym Inconel 718 przetwarzanych technologią SLM. W przypadku dendrytów kolumnowych widoczny jest wpływ zastosowanej wartości VED (Rys. 37c i 37d) na ich orientację. Dla wyższych wartości parametru VED wydają się być one bardziej zorientowane wzdłuż osi wytwarzania. Wyższy parametr VED powoduje powstanie większego oraz posiadającego wyższą temperaturę jeziora stopu. Skutkuje to dużym gradientem temperatury i dużą szybkością chłodzenia, a co za tym idzie powoduje powstawanie drobnych kolumnowych dendrytów [229].

Badania przy użyciu mikroskopii świetlnej czy skaningowej mikroskopii elektronowej stanowią podstawę przy opisie mikrostruktury elementów wytwarzanych w technologii przyrostowej. Dodatkowo do oceny tekstury krystalograficznej wykorzystywane jest badanie dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (z ang. *Electron Back Scatter Diffraction* – EBSD). W przypadku tych badań zaobserwowano preferowaną orientację ziaren $\langle 001 \rangle$ dla materiałów wytwarzanych w procesie SLM. Orientacja ta jest równoległa do kierunku wzrostu warstw. Dodatkowo zauważono istnienie związku pomiędzy zastosowaną energią lasera, a przede wszystkim szybkością skanowania wiązką lasera, a otrzymaną mikrostrukturą. W przypadku użycia mniejszej objętościowej gęstości energii lasera (VED), co wiąże się ze zwiększoną szybkością skanowania, powoduje powstawanie bardziej nieuporządkowanej mikrostruktury (Rys. 38c). W takim przypadku obserwowane jest zakłócenie wzrostu epitaksjalnego, co skutkuje mniej wyraźną teksturą krystalograficzną.



Rysunek 38. Mapy wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego przedstawiające orientacje krystalograficzne ziaren próbek stopu Haynes 230 wytworzonych w procesie SLM przy zastosowaniu objętościowej gęstości energii lasera (VED) na poziomie: a) 116 J/mm^3 ; b) 77 J/mm^3 ; c) 66 J/mm^3 [230]

7. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest poprawa właściwości eksploatacyjnych w wysokiej temperaturze stopu niklu IN 713C poprzez domieszkowanie go jonami renu w układzie koloidalnym bazując na metodzie chemicznej Pechiniego.

Motywacja

- Motywacją do realizacji celu pracy było uzyskanie lepszej dyspersji renu poprzez zastosowanie domieszkowania w układzie koloidalnym, co powinno przełożyć się na zwiększenie jednorodności mikrostruktury i wyższe właściwości eksploatacyjne domieszkowanego stopu.
- Badania prowadzono w aspekcie analizy wpływu sposobu domieszkowania renu oraz jego stężenia w roztworze na wzrost właściwości użytkowych stopu IN 713C.

Zakres pracy obejmuje:

1. Dobór odpowiednich warunków procesu domieszkowania proszku stopu niklu Inconel 713C jonami renu metodą chemiczną poprzez zastosowanie syntezy prowadzonej w układzie koloidalnym takich jak:
 - wartość pH;
 - temperatura i czas na poszczególnych etapach procesu;
 - rodzaj katalizatorów;
 - rodzaj rozpuszczalników.
2. Optymalizacja parametrów druku 3D przy zastosowaniu procesu selektywnego stapiania wiązką lasera (SLM) dla próbek z proszku stopu niklu IN 713C oraz proszków tego stopu domieszkowanych renem: IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) i IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.).

3. Ocena wpływu wprowadzonej domieszki renu na właściwości użytkowe stopu niklu IN 713C w wysokiej temperaturze poprzez przeprowadzenie badań żaroodporności oraz badań wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze w wytworzonych w procesie SLM próbek z proszków: IN 713C, IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) oraz IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.).

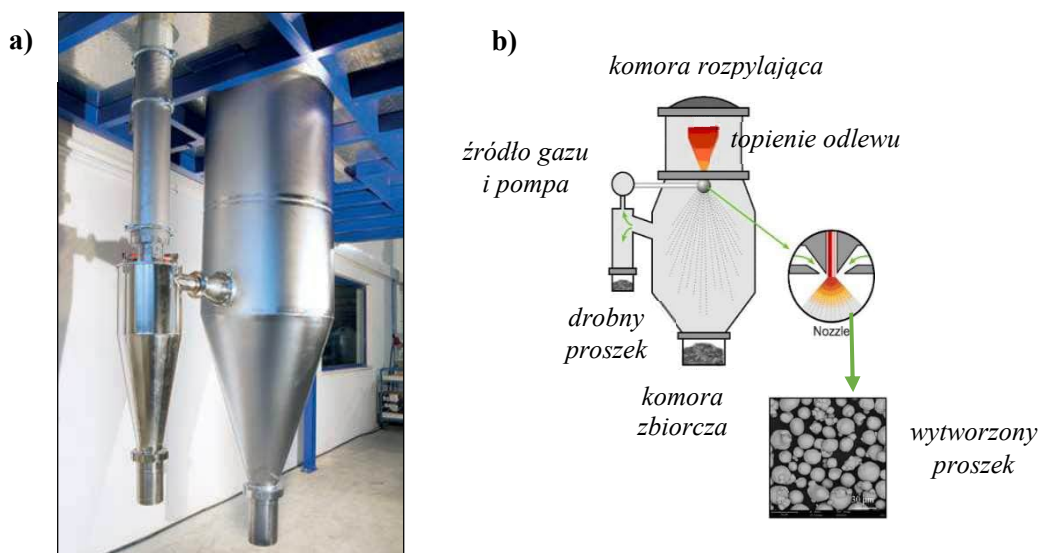
8. Metodyka badawcza

➤ Wytwarzanie proszków stopu niklu IN 713C

Atomizacja gazowa

Do wytworzenia proszku stopu niklu IN 713C zastosowano metodę atomizacji gazowej. Otrzymanie proszku na drodze atomizacji gazowej było konieczne, gdyż w początkowej fazie prowadzonych badań proszek tego stopu niklu nie był dostępny na rynku sprzedaży w 2019 roku. Jako materiał do atomizacji wykorzystano dostępny komercyjnie odlew stopu IN 713C. Do zatomizowania odlewu użyto atomizera *BluePower* (Rys. 39a), wyposażonego w system dysz, który zapewnił sferyczny kształt oraz odpowiednią wielkość otrzymanych cząstek proszku.

Proces atomizacji prowadzono w atmosferze zapobiegającej utlenianiu, w atmosferze argonu. Schemat działania takiego atomizera gazowego przedstawiono na Rys. 40b. Proces atomizacji gazowej prowadzono w komorze rozpylającej. Stopiony odlew został przepchnięty przez dyszę, a następnie poddany działaniu strumienia sprężonego obojętnego gazu rozpylającego. Spowodowało to jego rozpad na kropelki, które zastygając utworzyły sferyczne cząstki proszku. Podczas przeprowadzanego procesu atomizacji monitorowano takie parametry jak: ciśnienie zastosowanego gazu obojętnego oraz szybkość chłodzenia cząstek.



Rysunek 39. a) Atomizer do wytworzenia proszku z odlewu stopu IN 713C [235];
b) schematyczne przedstawienie procesu atomizacji gazowej [236]

Synteza chemiczna na bazie metody Pechiniego

Domieszkowanie wytworzonego proszku stopu IN 713C przeprowadzono na drodze syntezy chemicznej opartej na metodzie Pechiniego. Ren został wprowadzony w postaci tlenku renu (VII) – Re_2O_7 . Zastosowanie tlenku renu (VII) było spowodowane m.in. wysoką stabilnością tego tlenku przez wzgląd na stopień utlenienia renu. W procesie domieszkowania użyto następujących reagentów:

- Hydrat kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – *Aktyn*; cz.d.a.
- Glikol etylenowy ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) – *Aktyn*; cz.
- Kwas azotowy (V) (HNO_3) – *STANLAB Sp.j.*; 65 % cz.d.a.
- Tlenek renu (VII) (Re_2O_7) – *Sigma Aldrich*; $\geq 99,9$ %; cz.d.a.
- Węglan propylenu ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) – *Acros Organics*; 99,5 % cz.d.a.
- Eter dimetylowy glikolu trietylenowego ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$) – *Sigma Aldrich*; ≥ 98 % cz.d.a.
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) – *Chempur*; 96 % cz.d.a.
- Woda destylowana.

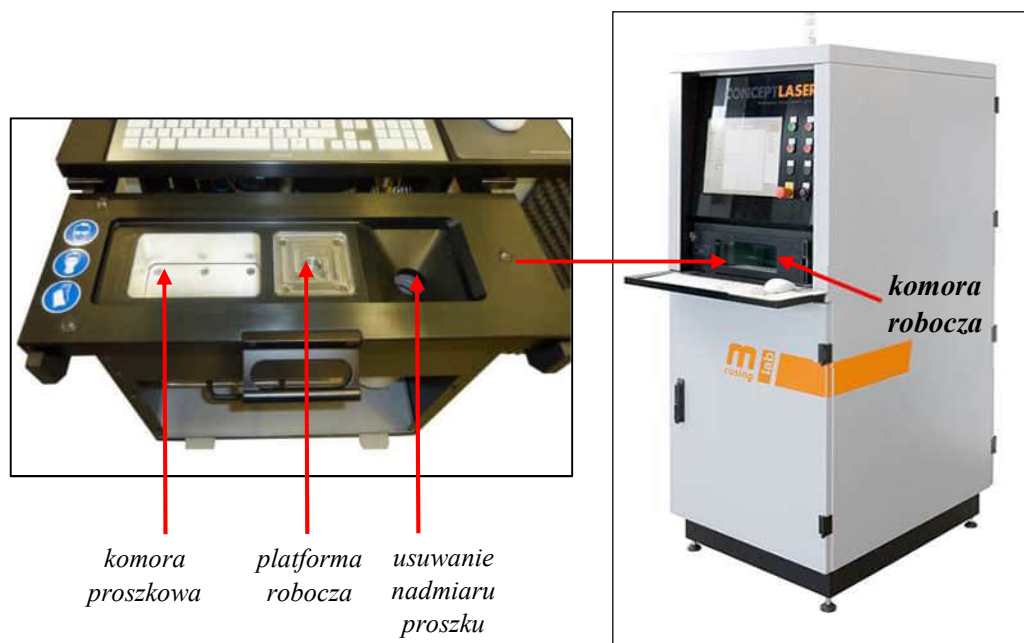
Domieszkowanie proszku stopu IN 713C prowadzono w piecu oporowym pionowym otwartym z wkładem ceramicznym alundowym w powietrzu. Proces prowadzono w zakresie temperatur od 70 °C do 300 °C.

➤ Wytwarzanie próbek w technologii druku 3D

Metoda selektywnego stapiania wiązką lasera (z ang. Selective Laser Melting – SLM)

Do wytworzenia próbek druku 3D z proszków stopu IN 713C niedomieszkowanego oraz domieszkowanego renem zastosowano metodę selektywnego stapiania wiązką lasera. W tym celu użyto drukarki *Concept Laser GmbH 3D* (model *Mlab cusingR*) do obróbki metalu (Rys. 40). Model ten wyposażony jest w laser światłowodowy typu Yb:YAG (długość fali $\lambda = 1070$ nm) o maksymalnej mocy 100 W (średnica plamki lasera 50 μm) oraz platformę roboczą o wymiarach 90 x 90 x 70 mm znajdującą się w komorze roboczej (Rys. 40). Przed przystąpieniem do druku zaprojektowano wykonanie próbek o wymiarach 10 x 10 x 10 mm oraz 10 x 10 x 6 mm wykorzystując oprogramowanie CAD. Proces SLM prowadzono w atmosferze argonu o wysokiej czystości ($\text{O}_2 < 0,3$ % obj.), w celu uniknięcia utleniania wytwarzanych próbek. Optymalizacji procesu wydruku dokonano metodą prób i błędów. W jej trakcie stosowano różne parametry procesu takie jak: grubość nanoszonej warstwy proszku,

moc lasera, odległość pomiędzy liniami skanowania wiązką lasera czy szybkość skanowania wiązką lasera.



Rysunek 40. Drukarka Concept Laser GmbH 3D (model Mlab cusingR) użyta do wytworzenia próbek w technologii SLM. Zdjęcie z lewej strony przedstawia widok z góry modułu wytwarzania składającego się z komory do której wprowadzany jest proszek, platformy roboczej na której jest on stapiany oraz komory do której usuwany jest nadmiar proszku [193]

➤ **Badania proszków na bazie stopu niklu IN 713C oraz wytworzonych z nich próbek w technologii druku 3D**

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (z ang. *Dynamic Light Scattering – DLS*)

W celu scharakteryzowania proszku stopu niklu IN 713C otrzymanego na drodze atomizacji gazowej zastosowano metodę dynamicznego rozpraszania światła. Umożliwiła ona pomiar wielkości cząstek proszku zdyspergowanych w cieczy. Główną ideą dyfrakcji laserowej jest rozpraszanie światła przez cząstkę, pod kątem określonym przez jej rozmiar. Większe cząsteczki rozpraszają je pod małymi kątami, a mniejsze pod dużymi kątami. Dedykowane dla analizatora oprogramowanie umożliwia przetwarzanie rejestrowanego rozproszenia światła na odpowiadającą mu wielkość cząstek. Do badań użyto analizatora firmy *Horiba LA – 950*, który umożliwia pomiar szerokiego zakresu wielkości cząstek od 10 nm do 3000 μm . Zdyspergowane w izopropanolu cząstki proszku IN 713C oświetlano wiązką lasera. Zastosowany analizator był wyposażony w układ dwóch laserów, czerwonego o długości fali $\lambda = 650 \text{ nm}$ dla większych cząstek oraz niebieskiego o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$ dla mniejszych cząstek. Dzięki

wykorzystaniu tej metody określono średnią wielkość cząstek proszku stopu IN 713C oraz procentowy rozkład ich wielkości. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej.

Mikroskopia świetlna (z ang. Light Microscopy – LM)

Próbki do badań metalograficznych przygotowywano przy zastosowaniu standardowych procedur [237]. Szlifowano je mechanicznie na papierach ściernych na bazie węgliku krzemu (SiC), począwszy od ziarnistości 400, skończywszy na 1500. Następnie próbki polerowano przy użyciu past diamentowych o gradacji 6 μm , 3 μm oraz 1 μm na szlifierko–polerkach firmy *Struers* do otrzymania efektu tzw. lustrzanej powierzchni. W celu ujawnienia mikrostruktury w kolejnym etapie wypolerowane próbki trawiono tzw. odczynnikiem Marble'a o składzie: 50 ml HCl, 50 ml H₂O oraz 10 g CuSO₄. Obserwacje w technice pola jasnego (z ang. *bright – field*) prowadzono pod mikroskopem metalograficznym firmy *Olympus* model *BX53M SC50* wyposażonym w oprogramowanie *Olympus Stream*. Podczas badań zastosowano powiększenia do 500x.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. Scanning Electron Microscopy – SEM)

Skaningowa mikroskopia elektronowa została wykorzystana do określenia średniej wielkości cząstek wytworzonego podczas atomizacji gazowej proszku stopu IN 713C. W tym celu dokonano analizy zarejestrowanych 10 zdjęć z różnych obszarów próbki proszku IN 713C, a na każdym z nich dokonano pomiarów średnicy dla 50 cząstek. Uzyskane wymiary uśredniono. Metoda skaningowej mikroskopii elektronowej posłużyła również do analizy morfologii powierzchni proszków po ich domieszkowaniu renem. Metodą tą określono strukturę przekrojów warstw tlenkowych wytworzonych na próbkach podczas badań żaroodporności, jak również dokonano obserwacji przełomów próbek po badaniach wytrzymałości na rozciąganie. Do badań użyto skaningowych mikroskopów elektronowych firmy *Zeiss* model *EVO MA10*, firmy *Hitachi* model *SU8000* oraz *Quanta 3D FEG*.

Metoda spektroskopii dyspersji energii (z ang. Energy Dispersive Spectroscopy – EDS)

Metodę spektroskopii dyspersji energii wykorzystano do mikroanalizy składu chemicznego proszku stopu IN 713C oraz proszków tego stopu domieszkowanych renem. Jej zastosowanie pozwoliło również na określenie składu pierwiastkowego produktów po procesie utleniania. Ponadto uzyskano mapy rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w warstwie tlenkowej dla próbek po wspomnianych badaniach żaroodporności.

Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (z ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR)

Metodę spektroskopii w podczerwieni (IR) zastosowano w celu weryfikacji obecności w domieszkowanym renem proszku IN 713C pozostałości związków organicznych po jego pirolizie. Światło z zakresu podczerwieni jest pochłaniane przez wiązania pomiędzy atomami w cząsteczce przy określonych częstotliwościach. Jest to związane z różnymi energiami drgań występującymi w wiązaniach. Metoda spektroskopii IR daje zatem możliwość określenia wiązań występujących w związkach organicznych, a co za tym idzie pozwala na ujawnienie ich struktury chemicznej. Podczas badań użyto spektrofotometru FTIR firmy *Thermo Scientific IS50* wyposażonego w przystawkę odbiciową ATR (z ang. *Attenuated Total Reflectance*) z okienkiem diamentowym. Próbkę proszków były mierzone z rozdzielczością 4 cm^{-1} , podczas badań uśredniano wynik z 16 skanów. Zarejestrowano widma absorpcji w zależności od liczby falowej.

Metoda dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (z ang. Electron Backscatter Diffraction – EBSD)

Metoda dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych z użyciem mikroskopu SEM firmy *Hitachi SU70* pozwoliła na zbadanie wielkości ziaren, orientacji ziaren oraz orientacji krystalograficznej dla zglądów metalograficznych przygotowanych dla odlewu stopu IN 713C oraz próbki tego stopu wytworzonej w procesie SLM. Przed przeprowadzeniem badań próbki zostały wypolerowane jonowo. Dzięki zastosowaniu takiej preparatyki uzyskano odpowiednią jakość powierzchni badanych próbek. Pozwoliło to również na wyeliminowanie mikronaprężeń występujących w materiale po polerowaniu mechanicznym.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (z ang. X-Ray Diffraction Analysis – XRD)

Skład fazowy w próbkach proszków stopu IN 713C, próbkach odlewu, próbkach wytworzonych w technologii druku 3D jak również skład warstw tlenkowych utworzonych na próbkach w badaniach żaroodporności określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego firmy *Bruker D8 ADVANCE* z przefiltrowanym promieniowaniem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) w temperaturze pokojowej. Zastosowano następujący zakres kątowy: 2Θ od 20° do 120° ; krok $\Delta 2\Theta$ – $0,025$; czas zliczania – 3 s. Dane XRD analizowano przy użyciu oprogramowania firmy *Bruker EVA*.

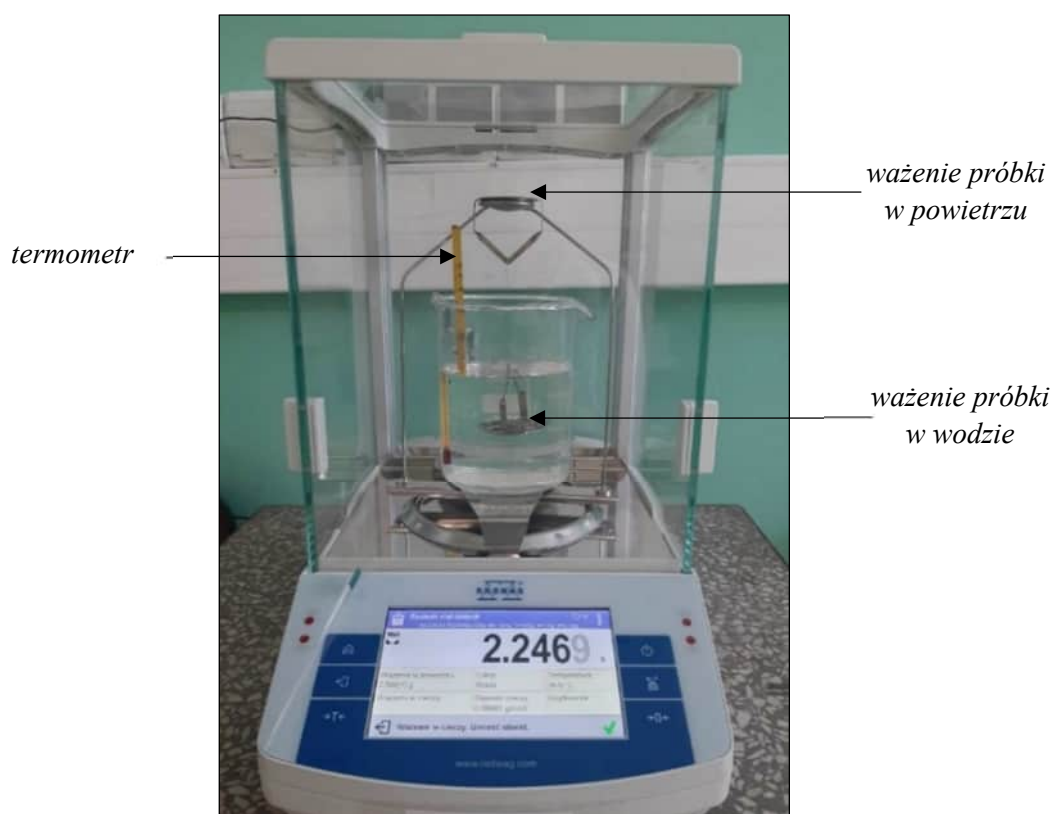
Wyznaczanie gęstości próbek wytworzonych w technologii druku 3D

Gęstość próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM oszacowano na podstawie prawa Archimedesesa. Pomiary wykonano przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej firmy *Radwag AS 220.X2.PLUS* wyposażonej w zestaw do pomiaru gęstości ciał stałych KIT85 oraz oprogramowanie pozwalające na bezpośrednie wyznaczenie gęstości próbek (Rys. 41). Próbki ważono zarówno w powietrzu jak i w wodzie. Procedurę wyznaczania gęstości prowadzono według metody scharakteryzowanej w normie ASTM B311–17 [238]. Próbki ważono w wodzie bez widocznych pęcherzyków powietrza na ich powierzchni. Do określenia gęstości wykonano 10 pomiarów, które następnie uśredniono. Gęstość teoretyczną stopu IN 713C porównano z otrzymanymi wynikami i wyznaczono gęstość próbek zgodnie z równaniem [239]:

$$\% \text{ gęstości} = \frac{d_{\text{zmierzona}} \cdot 100 \%}{d_{\text{teoretyczna}}} \quad (17)$$

$d_{\text{zmierzona}}$ – gęstość próbki zmierzona [g/cm^3]

$d_{\text{teoretyczna}}$ – gęstość teoretyczna stopu Inconel 713C – $7,913 \text{ g}/\text{cm}^3$



Rysunek 41. Waga analityczna firmy Radwag AS 220.X2.PLUS wraz z dedykowanym zestawem do wyznaczania gęstości ciał stałych KIT85 przy użyciu, której dokonano pomiarów gęstości próbek wytworzonych w procesie SLM

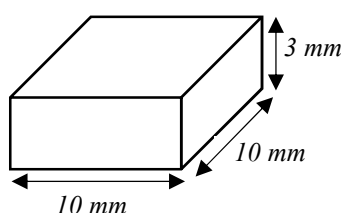
➤ **Badania weryfikujące wpływ dodatku renu na poprawę właściwości użytkowych stopu Inconel 713C**

Badanie mikrotwardości

Badania mikrotwardości metodą Vickersa odlewu stopu IN 713C oraz stopów wytworzonych w procesie SLM wykonano przy użyciu uniwersalnego automatycznego twardościomierza firmy *Zwick Roell DuraVision 20 G5* wyposażonego w dwa obiektywy o powiększeniu 45x oraz 90x. Posiadającego ekran LCD wyświetlający na bieżąco metodę pomiaru, obciążenie, wymiary przekątnych powstałego kwadratowego odcisku, wartość twardości, czas nacisku obciążenia oraz posiadającego dedykowane dla niego oprogramowanie. Pomiarów mikrotwardości dokonano zgodnie z normami PN EN ISO 6507-1[240] oraz ASTM E384 [241]. Wykonano je dla obciążenia 2,942 N (HV0,3). Dokonano pięciu pomiarów, które następnie uśredniono.

Badanie żaroodporności

Utlenianie w warunkach wysokotemperaturowych próbek stopu IN 713C w postaci odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM, zarówno bez domieszki jak i z domieszką renu przeprowadzono w temperaturze 1000 °C charakterystycznej dla elementów przemysłowych pracujących w ekstremalnych warunkach. Ogrzewanie przeprowadzono w piecu komorowym firmy *Nabertherm* model *N7/H* w powietrzu. Wysokość temperatury, czas utleniania oraz wymiary próbek do badań (Rys. 42) określono na podstawie dostępnych danych literaturowych oraz normy dotyczącej badań korozyjnych EN ISO 7384:1995 [242].



Rysunek 42. Wymiary próbek do badań żaroodporności

Przed utlenieniem powierzchnię próbek polerowano mechanicznie papierem ściernym na bazie SiC o ziarnistości 1000. Wypolerowane próbki oczyszczono w acetonie, a następnie w etanolu stosując w tym celu myjkę ultradźwiękową. W kolejnym kroku zostały one wysuszone na powietrzu. Przed wystawieniem na działanie wysokiej temperatury próbki zważono na wadze elektronicznej firmy *Sartorius Extend ED 224S – 0CE* o czułości 0,0001 g oraz dokonano ich

pomiarów przy użyciu suwmiarki. Następnie umieszczono je w piecu komorowym nagrzanym do temperatury 1000 °C. Badania utleniania przeprowadzono przy różnych czasach ekspozycji tj. 4 h, 24 h oraz 96 h. Po ich zakończeniu próbki schładzano do temperatury pokojowej (~22 °C) i ponownie ważono. Przyrost masy na jednostkę powierzchni ($\Delta m/S$) obliczano za pomocą równania [243]:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{m - m_0}{S_0} \quad (18)$$

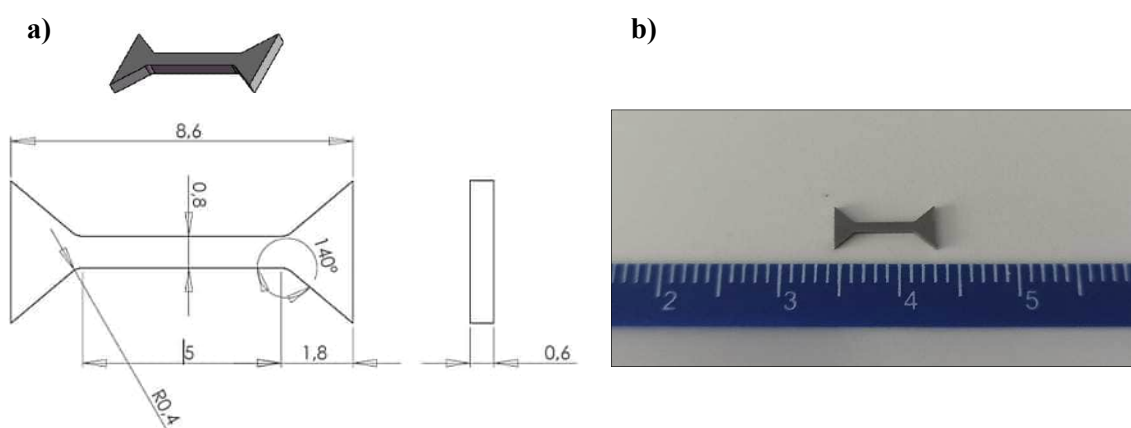
m_0 – masa próbki przed utlenianiem [mg];

m – masa próbki po utlenianiu [mg];

S_0 – powierzchnia próbki przed utlenianiem [cm²].

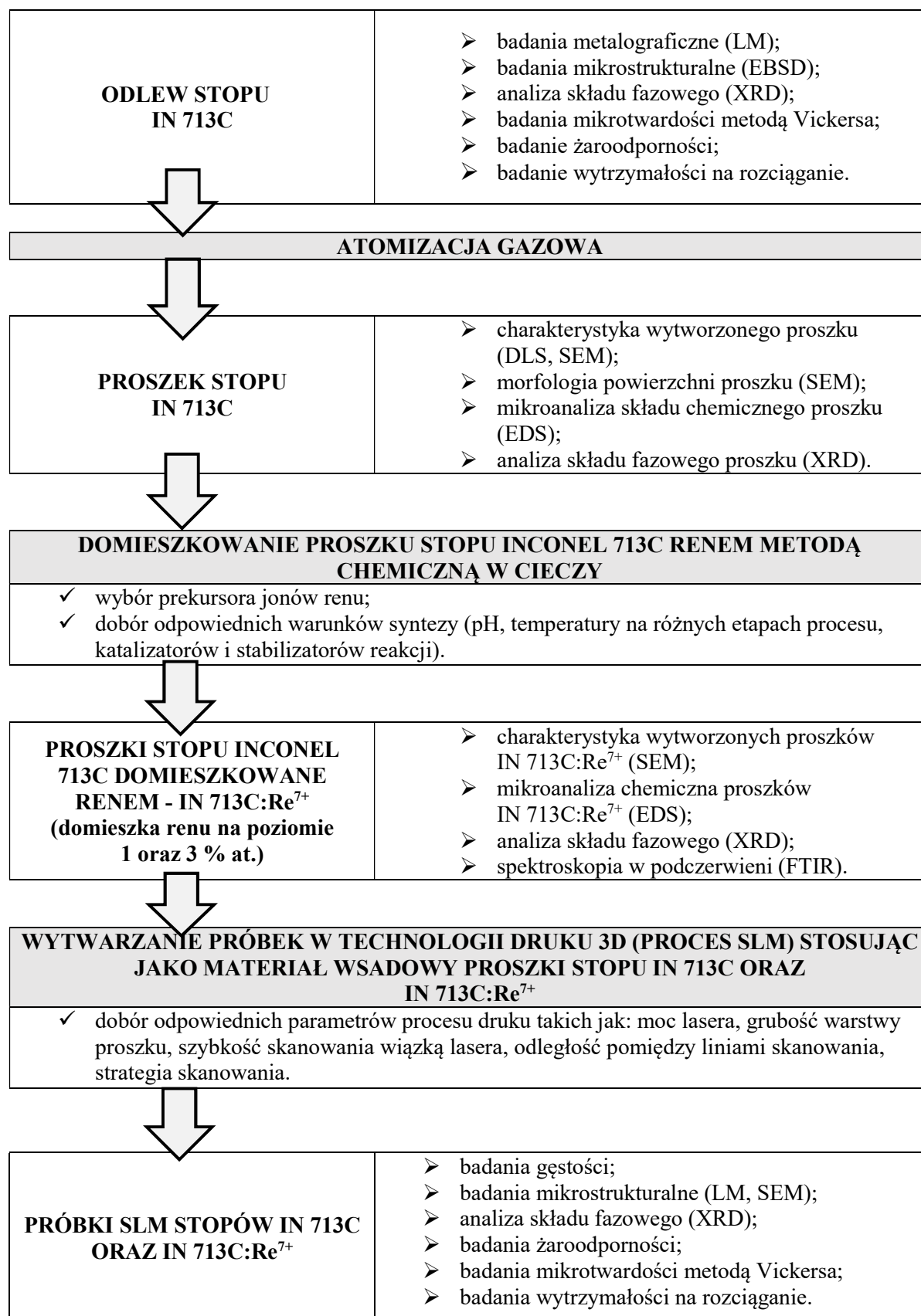
Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Badaniom wytrzymałości na rozciąganie zostały poddane próbki odlewu stopu IN 713C oraz te wytworzone w procesie SLM: stop IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺. Mini – próbki o wymiarach przedstawionych na Rys. 43 zostały wycięte przy zastosowaniu obróbki elektroerozyjnej z odlewu stopu IN 713C oraz próbek o wymiarach 10 x 10 x 6 mm wytworzonych w procesie SLM. Badania były prowadzone przy użyciu maszyny wytrzymałościowej *Zwick Roell Z005* oraz pieca oporowego *MTS 653* w temperaturze 750 °C ± 5 °C.



Rysunek 43. a) Rysunek przedstawiający rzut z góry mini – próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie wraz z wymiarami w [mm]; b) zdjęcie próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie

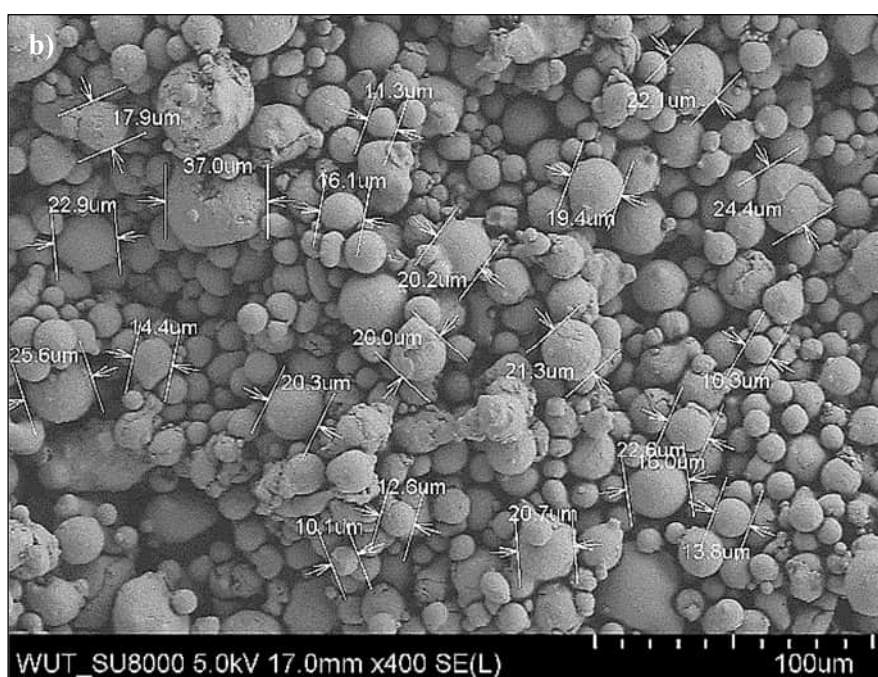
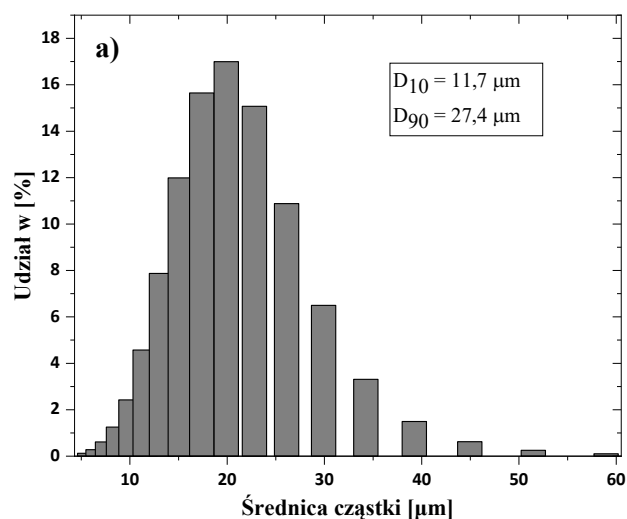
Poniżej przedstawiono podsumowanie metod badawczych zastosowanych podczas realizacji pracy doktorskiej:



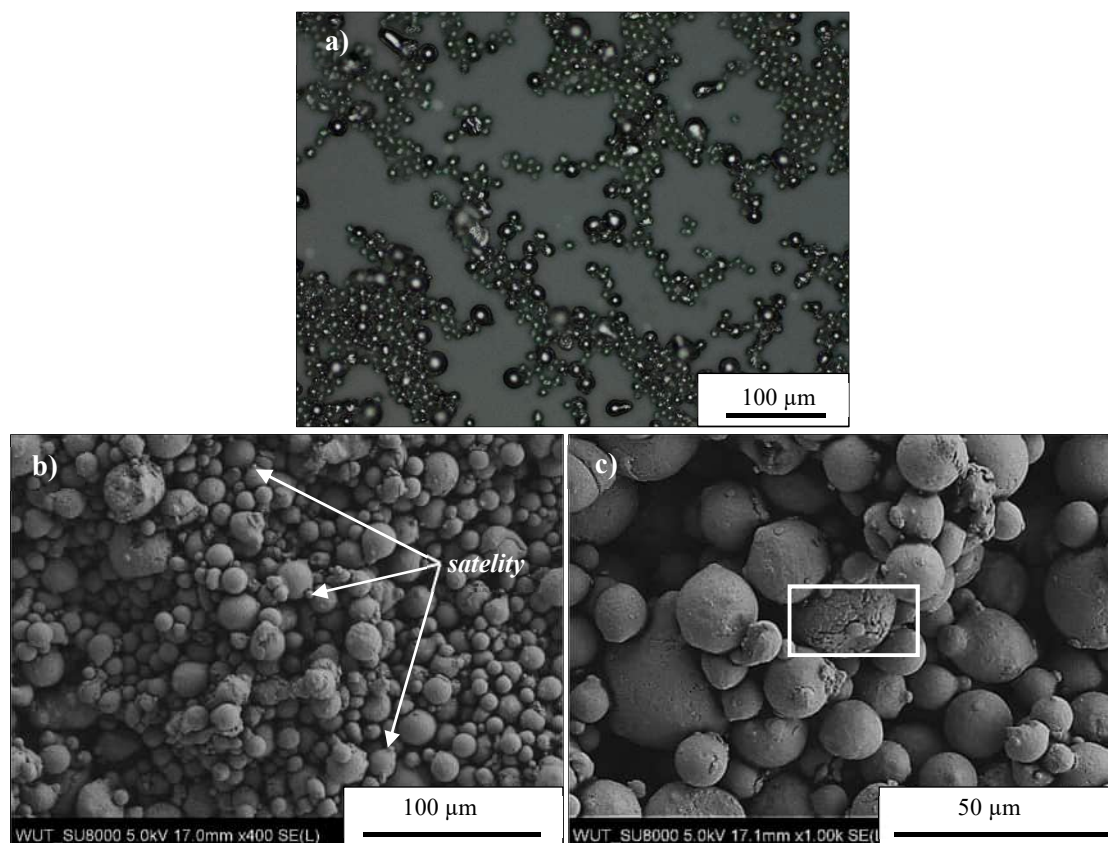
9. Wyniki badań i dyskusja

9.1. Wytwarzanie oraz charakterystyka proszku stopu IN 713C

Otrzymany w procesie atomizacji gazowej proszek stopu niklu IN 713C scharakteryzowano metodą mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Średnia wielkość cząstek proszku określona metodą DLS wyniosła $19,0 \pm 6,5 \mu\text{m}$ (Rys. 44a). Z kolei analiza wielkości cząstek na podstawie pomiarów średnicy cząstek widocznych na zdjęciach SEM oszacowała średnią wielkość cząstek na $18,4 \pm 6,5 \mu\text{m}$ (Rys. 44b). Uzyskane wyniki były zatem do siebie zbliżone. Analiza rezultatów badania DLS wykazała, że największą frakcję w wytworzonym proszku stopu IN 713C stanowiły cząstki o średnicy $\leq$ około $27 \mu\text{m}$ ($D_{90} = 27,4 \mu\text{m}$). Natomiast cząstki o wielkości $\leq$ około $12 \mu\text{m}$ stanowiły 10 % wszystkich cząstek ($D_{10} = 11,7 \mu\text{m}$). Wszystkie analizowane cząstki otrzymanego proszku IN 713C posiadały kształt sferyczny, typowy dla procesu atomizacji gazowej (Rys. 45) [244, 245]. Na zarejestrowanych zdjęciach zaobserwowano również tzw. satelity (Rys. 45b). Powstały one na skutek zderzeń między cząstkami podczas procesu atomizacji, gdy mniejsze z nich przylegają do tych największych [245]. Zjawisko to jest skutkiem przyciągania elektrostatycznego. Mniejsze z cząstek posiadają bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą, co skutkuje powstawaniem większej ilości niewysyconych wiązań, którym sprzyja proces łączenia z innymi cząstkami. Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała istnienie mikrostruktury dendrytycznej cząstek proszku stopu IN 713C, charakterystycznej dla szybkiego procesu krzepnięcia (Rys. 45c) [244]. Morfologia wytwarzanych cząstek proszku jest bardzo istotna, z punktu widzenia wydajności procesu SLM oraz właściwości wytwarzanych elementów. Uzyskany rozkład wielkości cząstek (poniżej $60 \mu\text{m}$) zgodnie z danymi literaturowymi zapewnia wysoką gęstość upakowania i zmniejsza liczbę pustych przestrzeni w wytwarzanych próbkach [203]. Cząstki o sferycznym kształcie, które uzyskano podczas procesu atomizacji zapewniają zaś dobrą sypkość proszku, co jest szczególnie ważne podczas rozprowadzania go przez zgarniacz na platformę roboczą podczas procesu druku.

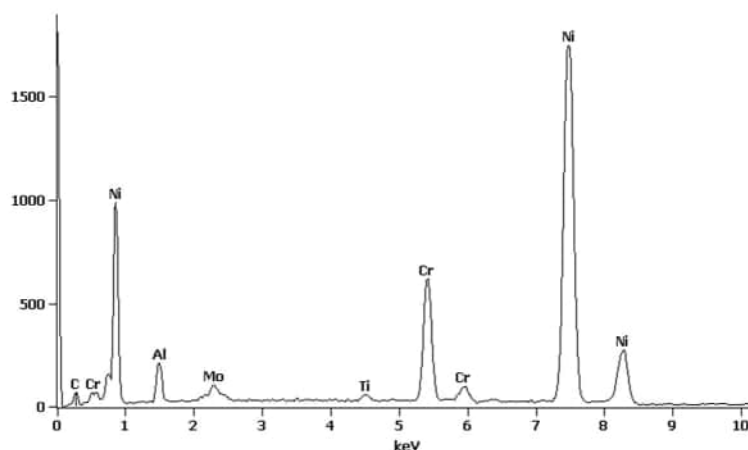


Rysunek 44. a) Rozkład wielkości cząstek proszku stopu IN 713C otrzymanego w procesie atomizacji gazowej wyznaczony metodą DLS. Największą frakcją w wytworzonym proszku stanowiły cząstki o średnicy $\leq 27,4 \mu\text{m} \pm 6,5$; b) przykładowe zdjęcie SEM ukazujące analizę średniej wielkości cząstek proszku IN 713C poprzez pomiar średnicy pojedynczych cząstek



Rysunek 45. Zdjęcia proszku stopu IN 713C otrzymanego w procesie atomizacji gazowej: a) mikroskop świetlny (pow. 200x); b) skaningowy mikroskop elektronowy, na zdjęciu widoczne tzw. satelity przyłączone do większych cząstek proszku; c) zdjęcie SEM z zaznaczoną strukturą dendrytyczną cząstki proszku

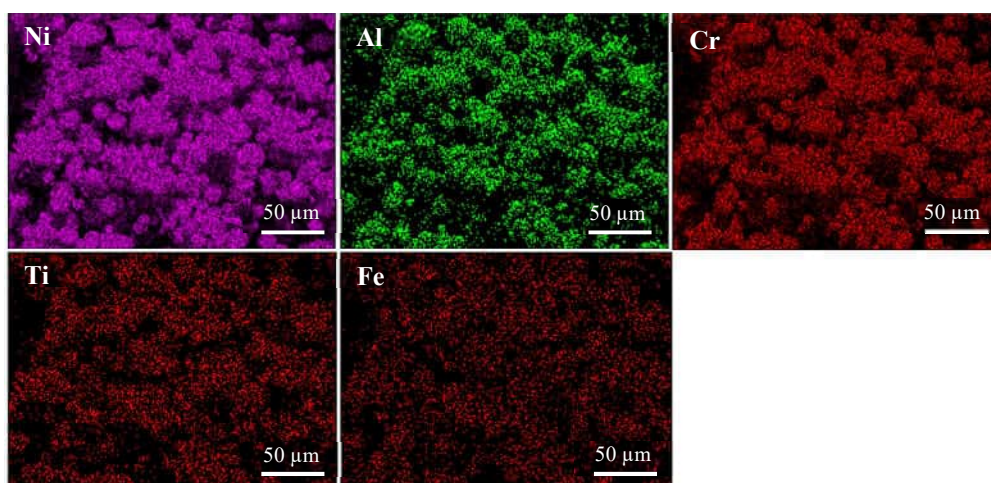
Mikroanaliza EDS otrzymanego proszku stopu IN 713C wykazała obecność pierwiastków takich jak nikiel, chrom, aluminium, molibden oraz tytan, co zostało przedstawione na widmie promieniowania X na Rys. 46. Mapy zawierające rozkład poszczególnych pierwiastków w próbce proszku przedstawiono na Rys. 47. Szczegółowe wyniki przeprowadzonej mikroanalizy zestawiono zaś w Tabeli 13.



Rysunek 46. Widmo promieniowania X próbki proszku IN 713C uzyskanego w procesie atomizacji gazowej z widocznymi pikami pochodzącymi od głównych składników tego stopu tj.: Ni, Cr, Al, Mo oraz Ti

Tabela 13. Wyniki mikroanalizy chemicznej w % masowych i % atomowych proszku stopu IN 713C

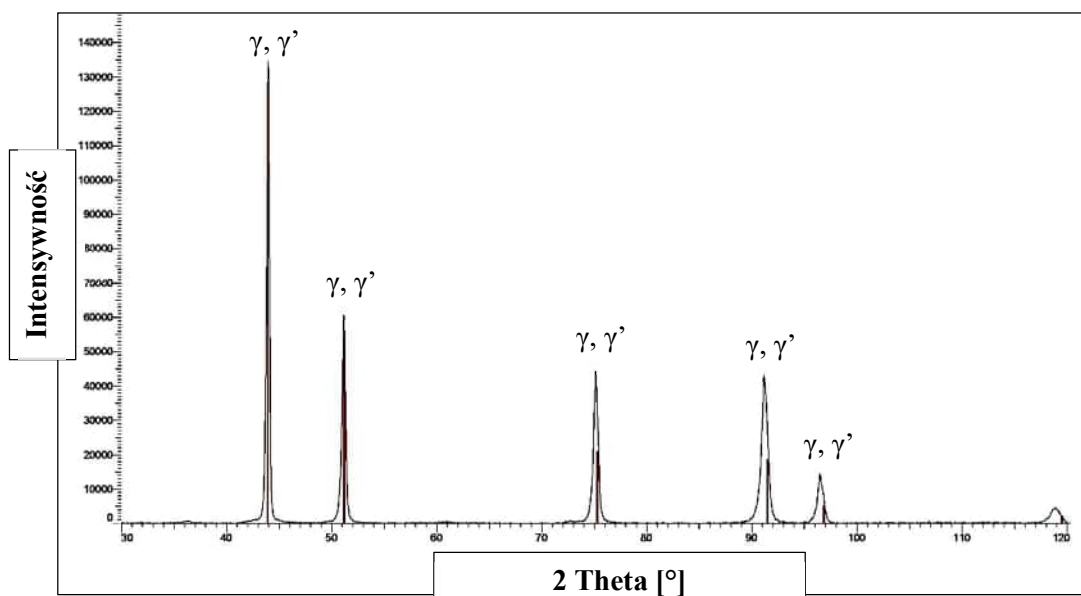
Linia pierwiastka	[% mas.]	[% at.]
Al K	$7,2 \pm 0,2$	$14,4 \pm 1,0$
Ti K	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
Cr K	$13,1 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,5$
Ni K	$75,7 \pm 0,7$	$69,5 \pm 1,3$
Mo K	$3,4 \pm 2,0$	$1,9 \pm 2,3$



Rysunek 47. Rozkład poszczególnych pierwiastków w próbce proszku stopu IN 713C otrzymanego w procesie atomizacji gazowej zarejestrowany przy użyciu analizatora EDS

Uzyskany w procesie atomizacji gazowej proszek stopu IN 713C poddano także analizie składu fazowego przy użyciu metody XRD (Rys. 48). Analiza uzyskanych wyników wykazała

obecność faz typowych dla odlewu tego stopu, czyli fazy pochodzącej od osnowy niklu – γ oraz fazy umacniającej γ' [36].

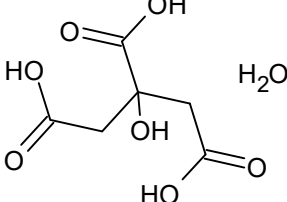
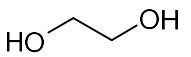
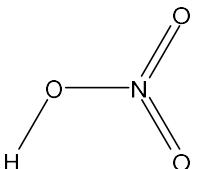
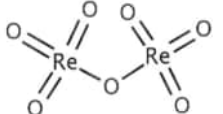
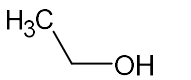
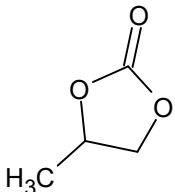
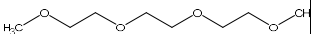


Rysunek 48. Dyfraktogram rentgenowski XRD linii dyfrakcyjnych proszku stopu IN 713C uzyskanego na drodze atomizacji gazowej wraz z zaznaczonymi fazami

9.2. Domieszkowanie proszku stopu IN 713C jonami renu

Domieszkowanie proszku stopu IN 713C jonami renu przeprowadzono na drodze syntezy chemicznej tzw. metody Pechiniego bazującej na cytrynianach. Do syntezy użyto odczynników chemicznych scharakteryzowanych w Tabeli nr 14. Rola użytych surowców reakcji w przeprowadzanej syntezie została przedstawiona w Tabeli 15. W trakcie prowadzenia syntezy kontrolowano parametry takie jak: gęstość, pH oraz temperaturę i czas na każdym jej etapie.

Tabela 14. Charakterystyka właściwości chemicznych i fizycznych odczynników chemicznych pełniących rolę surowców podczas domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu na drodze syntezy chemicznej

Związek chemiczny	Masa molowa [g/mol]	Temp. wrzenia [°C]	Temp. topnienia [°C]	Gęstość [g/cm ³]	pH	Wzór strukturalny/ Półstrukturalny
Kwas cytrynowy hydrat – C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	210,14	–	135	1,5	1,85	
Glikol etylenowy – C ₂ H ₆ O ₂	62,07	197,4	–	1,11	5,5 – 8,0	
Kwas azotowy (V) – HNO ₃	63,01	118	–	1,39	< 1	
Tlenek renu (VII) – Re ₂ O ₇	484,41	–	360	6,103	–	
Etanol – C ₂ H ₅ OH	46,07	78	- 114,1	0,789	7	
Węglan propylenu – C ₄ H ₆ O ₃	102,09	242	–	1,2	7	
Eter dimetylowy glikolu trietylenowego – C ₈ H ₁₈ O ₄	178,23	216	–	0,99	7	

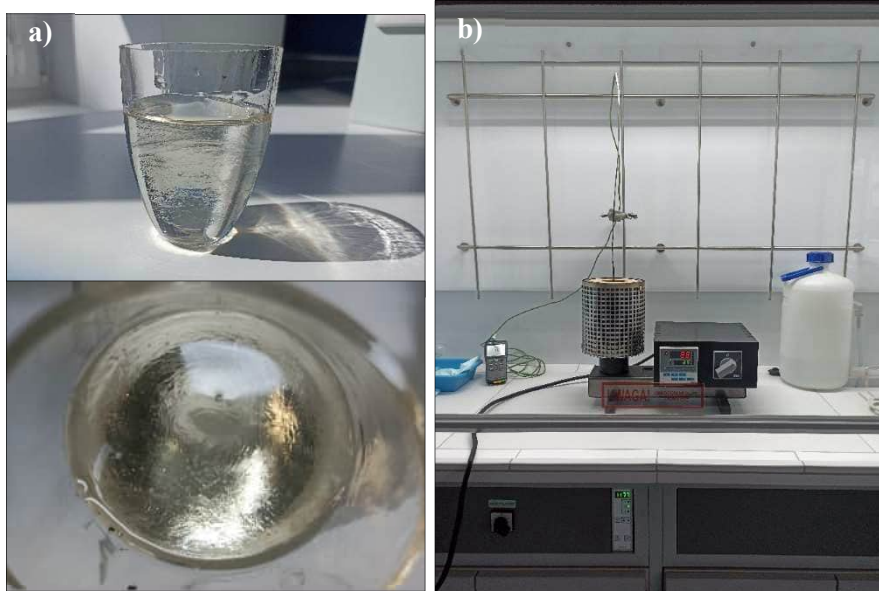
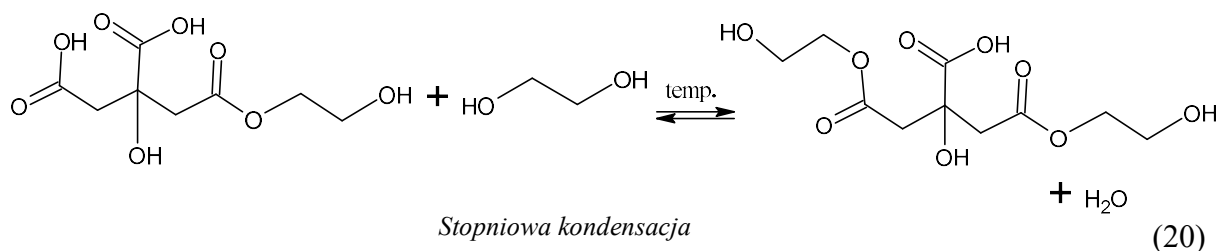
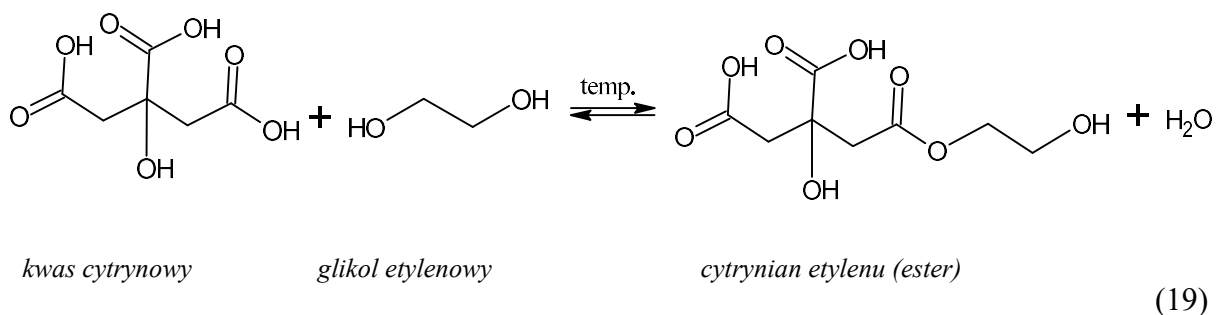
* dane zaczerpnięte z kart charakterystyk poszczególnych związków chemicznych

Tabela 15. Rola poszczególnych surowców wykorzystanych podczas syntezy domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu

Nazwa surowca	Rola w prowadzonej syntezie
Kwas cytrynowy hydrat	czynnik chelatujący, budulec matrycy polimerowej
Glikol etylenowy	budulec matrycy polimerowej
Kwas azotowy (V)	rozpuszczalnik tlenku renu (VII) oraz katalizator reakcji
Tlenek renu (VII)	prekursor jonów renu, faza rozproszona koloidu
Etanol	rozpuszczalnik stanowiący fazę rozpraszającą koloidu proszku stopu IN 713C
Węglan propylenu	czynnik zmniejszający aglomerację cząstek proszku stopu IN 713C oraz przyspieszający suszenie żeli
Eter dimetylowy glikolu trietylenowego	stabilizator reakcji, odczynnik zmniejszający aglomerację

9.2.1. Synteza proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ z domieszką renu 1 % at.

Pierwszym etapem procesu domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu była synteza poliestru (C₈H₁₂O₈) z kwasu cytrynowego (C₆H₈O₇) i glikolu etylenowego (C₂H₆O₂) użytych w stosunku molowym 1:1. Zastosowanie takiego stosunku molowego pomiędzy reagentami było istotne z punktu widzenia reakcji polikondensacji. Zachodzące reakcje heteropolikondensacji wymagają bowiem użycia równomolowych ilości substratów (kwasu i alkoholu). Tylko wówczas można otrzymać poliestr o największej masie cząsteczkowej. Wytworzenie takiej właśnie matrycy polimerowej pozwala na efektywniejszą dyspersję wprowadzanej domieszki w postaci renu. W celu uzyskania poliestru odważono hydrat kwasu cytrynowego (C₆H₈O₇·H₂O) M = 210,14 g/mol, d = 1,5 g/cm³ i roztworzono w wodzie, a następnie dodano glikol etylenowy M = 62,07 g/mol, d = 1,11 g/cm³. Reagenty wymieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego w temperaturze pokojowej. Utworzono w ten sposób zawiesinę koloidalnych cząstek w wodzie (zol). Na tym etapie wykonywano pomiar gęstości oraz pH otrzymanego zolu, które wyniosły odpowiednio d = 1,24 g/cm³ oraz pH = 0,65. Schemat przebiegającej reakcji zilustrowano w Równaniu (19).



Rysunek 49. a) Etap tworzenia koloidu; b) indukcyjny piec kolumnowy otwarty w którym przeprowadzono syntezę opartą na procesie zol – żel

Otrzymany roztwór koloidalny umieszczono w tyglu kwarcowym w piecu kolumnowym otwartym z dołączoną termoparą (Rys. 49b). W wyniku ogrzewania w temperaturze około 80 °C i postępu reakcji polikondensacji lepkość utworzonego zolu sukcesywnie wzrastała – Równanie (20). Reakcje przebiegały stopniowo, stopniowo też powiększała się tworząca się sieć polimerowa. Optymalizacja czasu przebiegu reakcji polikondensacji, pozwoliła otrzymać polimer o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej. Po 24 godzinach w wyniku kondensacji poszczególnych cząstek estru powstała trójwymiarowa gęsta

Chemical reaction scheme (21) illustrating the polymerization of 2,2-bis(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (BPG) and 2,2-bis(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (BPG) to form a poly(ester) and water. The reaction is reversible, indicated by the equilibrium arrow with "temp." above it.

Reactants: Two molecules of 2,2-bis(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (BPG) are shown, each with a central carbon atom bonded to two hydroxyl groups and two hydroxymethyl groups. The hydroxyl groups are part of carboxylic acid groups, and the hydroxymethyl groups are part of ester groups.

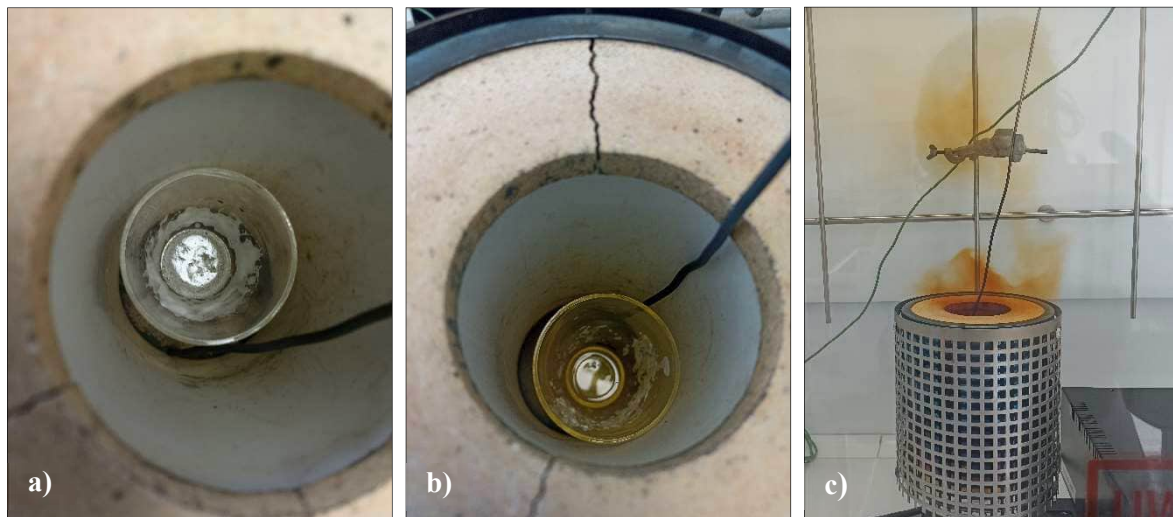
Reaction: The reaction is reversible, indicated by the equilibrium arrow with "temp." above it.

Products: The reaction yields a polymer chain and water. The polymer chain is shown as a repeating unit: $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n\text{H}]$. The water molecule is shown as $(n-1) \text{H}_2\text{O}$.

(21)

Jako prekursora renu użyto tlenku renu (VII) – Re_2O_7 tj. silnie higroskopijnego ciała stałego w postaci żółtych kryształów. Tlenek renu (VII) roztworzono w kwasie azotowym (V) w stosunku molowym 1:14 w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszadła magnetycznego, pH otrzymanego roztworu wyniosło około 2. Wybór kwasu azotowego był związany z dobrą rozpuszczalnością wybranego prekursora jonów renu (Re_2O_7) w tymże związku chemicznym, a także z zachodzącym w stosunkowo niskiej temperaturze (około $70\text{ }^\circ\text{C}$ – $80\text{ }^\circ\text{C}$) jego termicznemu rozkładowi. Niska temperatura rozkładu kwasu azotowego (V) na tlenki gazowe ułatwiła jego usunięcie z układu reakcyjnego. Ważnym czynnikiem przy wyborze tego rozpuszczalnika był również brak reaktywności azotu do renu, dzięki czemu nie występowało

ryzyko przebiegu niekorzystnych reakcji ubocznych. Reakcje przebiegające na tym etapie syntezy zapisano poniżej:

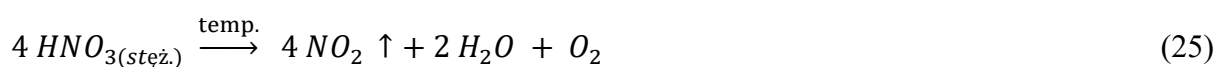
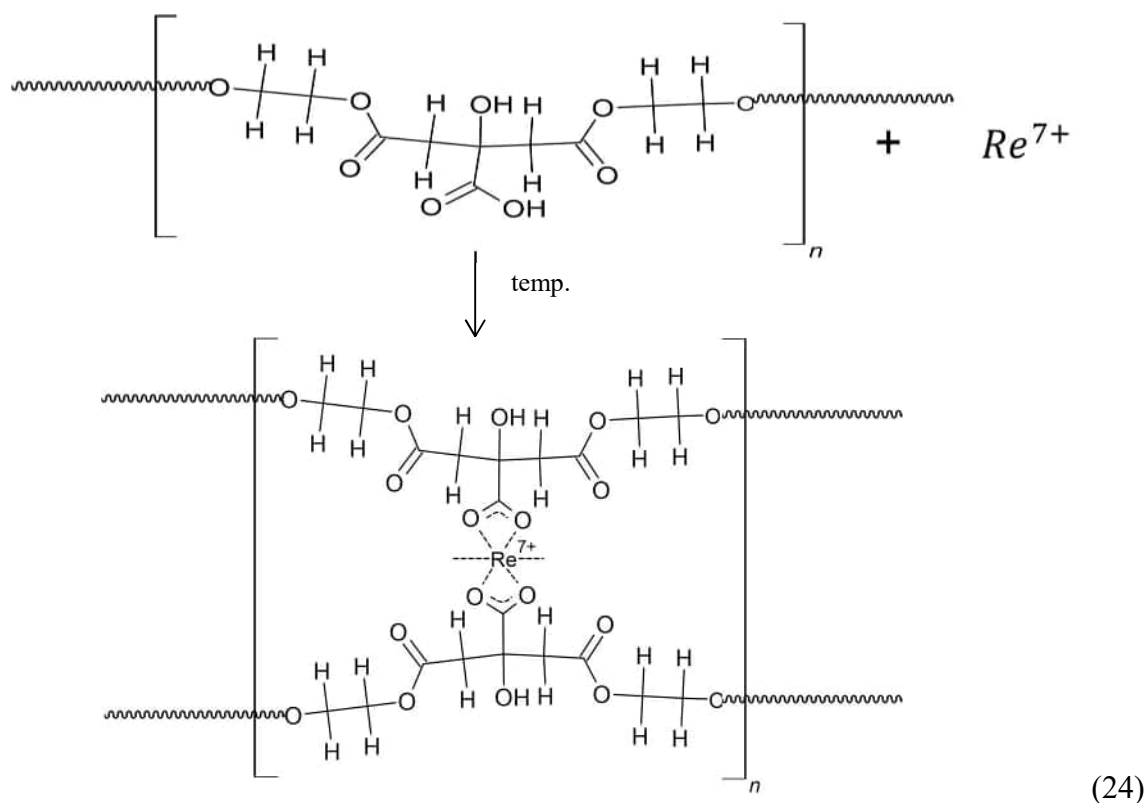


Rysunek 51. Zdjęcia przedstawiające etapy domieszkowania proszku IN 713C jonami renu (1 % at.) poprzez syntezę chemiczną:

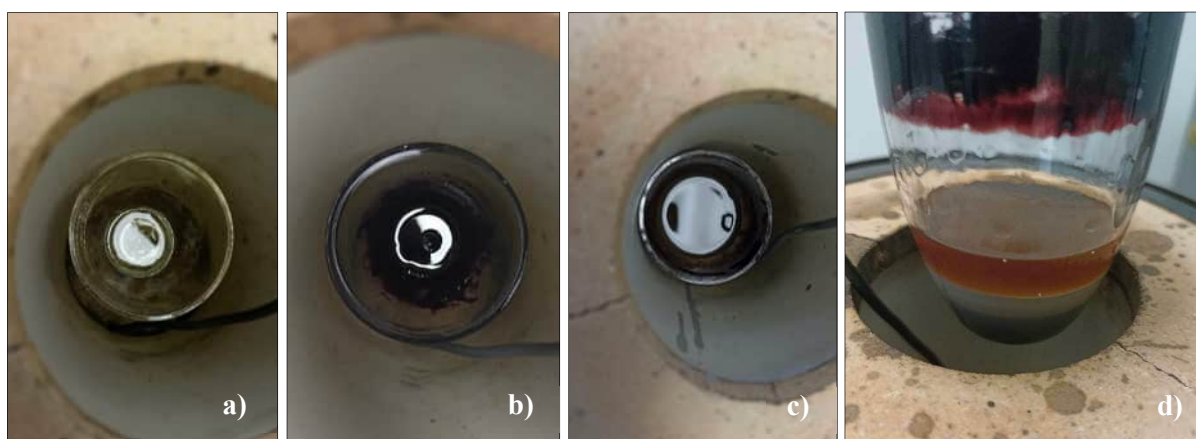
- a) poliester z wprowadzonym roztworzonym w kwasie azotowy (V) tlenkiem renu (VII);
- b) początek termicznego rozkładu wprowadzonego kwasu azotowego (V);
- c) termiczny rozkład kwasu azotowego (V) w postaci brunatnego gazu – dwutlenku azotu

Tak roztworzony tlenek renu (VII) wprowadzono następnie do matrycy poliestru w postaci żelu (25 h syntezy, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), co jest widoczne na Rys. 51a. Po jego dodaniu zaobserwowano zmniejszenie lepkości żelu oraz wzrost jego pH do około 2. Ren jako metal przejściowy VII grupy układu okresowego pierwiastków z niezapełnionymi orbitalami *d* utworzył kompleksy z estrem kwasu cytrynowego. Ester kwasu cytrynowego pełnił rolę czynnika kompleksującego jony renu dzięki posiadanym przez niego grupom karboksylowym i hydroksylowym z wolnymi parami elektronowymi. Ze względu na występowanie więcej niż jednego atomu donorowego w cząsteczce estru powstał kompleks chelatowy (kleszczowy). Pozwoliło to na skoordynowanie kationów renu poprzez utworzenie trwałego kompleksu (Równanie (24)). Trwałość tworzącego się kompleksu była związana z szybkością wymiany ligandów. Kompleksy dzielone są pod tym względem na labilne oraz inertne (bierne). W przypadku kompleksów labilnych wymiana ligandów następuje bardzo szybko w czasie krótszym niż 1 minuta, zaś w przypadku kompleksów inertnych proces ten jest powolny. O stabilności tworzących się kompleksów decyduje podział na twarde i miękkie kwasy i zasady Lewisa.

Trwałość i stabilność otrzymanego kompleksu wynikała z faktu, iż ligandy należą do tzw. twardych zasad Lewisa, zaś kationy renu ze względu na swój wysoki ładunek oraz mały promień jonowy (Tabela 2 – Rozdział 3, str. 31) należą do twardych kwasów Lewisa. Połączenie twardy kwas – twarda zasada tworzy właśnie jedne z najbardziej trwałych kompleksów. Reakcję kompleksowania prowadzono w temperaturze około 70 °C. Podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej wprowadzony kwas azotowy (V) uległ stopniowemu termicznemu rozkładowi. W końcowym etapie tego rozkładu (26 h syntezy) zaobserwowano wydzielanie się brunatnego dwutlenku azotu – NO₂ (Równanie (25)). W trakcie zachodzących reakcji dochodziło również do spontanicznej dimeryzacji dwutlenku azotu, co przedstawiono w Równaniu (26). Termiczny rozkład kwasu azotowego (V) pozwolił na homogeniczne wymieszanie się reagentów, przez co uzyskano lepszą dyspersję kationów renu. Zachodząca równocześnie reakcja poliestryfikacji i utworzona dzięki niej trójwymiarowa sieć polimerowa w znacznym stopniu ograniczyła mobilność kationów renu poprzez zamknięcie ich w utworzonej matrycy. Po usunięciu ze środowiska reakcji tlenków azotu dokonano ponownego pomiaru pH roztworu, które wyniosło około 1.



Po upływie czterech godzin od wprowadzenia roztworzonego w kwasie azotowym (V) tlenku renu (VII) zaobserwowano wzrost lepkości cieczy, wówczas do środowiska reakcji wprowadzono katalizatory: węglan propylenu ($C_4H_6O_3$) oraz eter dimetylowy glikolu trietylenowego ($C_8H_{18}O_4$). Węglan propylenu miał za zadanie zmniejszyć aglomerację wprowadzonych cząstek proszku stopu IN 713C, zaś eter dimetylowy glikolu trietylenowego pełnił funkcję stabilizatora zachodzących reakcji. pH układu reakcyjnego po wprowadzeniu wyżej wymienionych katalizatorów nie zmieniło się. Mieszanina reakcyjna przed i po wprowadzeniu węglanu propylenu oraz eteru dimetylowego glikolu trietylenowego była transparentna, zaś po upływie około dwudziestu godzin zaobserwowano zmianę barwy roztworu na ceglasto – wiśniową oraz wzrost jej lepkości (Rys. 52b).



Rysunek 52. Zdjęcia przedstawiające kolejne etapy domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu (1 % at.) poprzez syntezę chemiczną:

- a) układ reakcyjny po wprowadzeniu katalizatorów w postaci węglanu propylenu oraz eteru dimetylowego glikolu trietylenowego;
- b) układ reakcyjny po około dwudziestu godzinach od wprowadzenia wyżej wymienionych katalizatorów;
- c) wprowadzenie proszku stopu IN 713C w postaci zawiesiny w alkoholu etylowym;
- d) początek pirolizy w temperaturze 300 °C

W następnym etapie do mieszaniny reakcyjnej z utworzoną siecią polimerową z uwięzionymi kationami renu wprowadzono proszek stopu IN 713C w postaci zawiesiny w alkoholu etylowym. Zawiesinę proszku w etanolu poddawano ciągłemu mieszaniu podczas wprowadzania jej do układu reakcyjnego, aby ułatwić dyspersję cząstek proszku stopu IN 713C i nie dopuścić do desedymantacji proszku. Dokonano pomiaru pH roztworu znajdującego się nad proszkiem (Rys. 52c), które wyniosło 4. Następnie podwyższono temperaturę syntezy do

80 °C, w ten sposób z mieszaniny reakcyjnej stopniowo usunięto etanol, który wprowadzono wraz proszkiem stopu IN 713C ($T_{\text{wrzenia}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{około } 80 \text{ °C}$). Uzyskaną mieszaninę zawierającą poliester z kompleksowanym renem, proszek stopu IN 713C poddawano ciągłemu mieszanii przez kolejne 2 h, co pozwoliło na homogeniczne wymieszanie się składników. Kolejny etap stanowił proces pirolizy, który prowadzono w temperaturze układu do 300 °C. Celem podwyższenia temperatury było usunięcie wody, utworzonej matrycy polimerowej jak również wszystkich pozostałych związków organicznych, które powstały w trakcie trwania syntezy. W ciągu kilku minut po podwyższeniu temperatury nastąpiło całkowite odparowanie cieczy znajdującej się w tyglu. Podczas ogrzewania wydzielał się charakterystyczny zapach pochodzący z rozkładu wytworzonego wcześniej poliestru. Proces pirolizy prowadzono przez 6 h. Czas trwania tego procesu był dobrany eksperymentalnie. W tym czasie usunięto wszystkie pozostałości organiczne i otrzymano czysty proszek stopu IN 713C domieszkowany renem na poziomie 1 % at. Badania przy użyciu spektrofotometru FTIR, wykazały, że już po 3 godzinach pirolizy z domieszkowanego renem proszku stopu IN 713C usunięto wszystkie związki organiczne. W przypadku pojedynczej syntezy otrzymano około 100 g proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). W celu dalszego przetwarzania domieszkowanego proszku w procesie SLM przeprowadzono kilkanaście takich syntez. Było to związane z minimalną ilością proszku wymaganą do użycia podczas procesu wydruku próbek.

9.2.2. Synteza proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ z domieszką renu 3 % at.

Sposób postępowania na pierwszym etapie syntezy był tożsamy z opisanym w podrozdziale 9.2.1. Różnica dotyczyła zwiększenia objętości przygotowanego zolu, a tym samym wytworzonej matrycy polimerowej. Zwiększenie ilości zolu wiązało się z wprowadzeniem trzykrotnie większej ilości domieszki renu. Należało zatem zsyntetyzować taką ilość poliestru, która z powodzeniem zwiąże w swojej strukturze wszystkie wprowadzone jony renu. Proces żelowania był prowadzony w temperaturze 80 °C przez 48 godzin i został on wydłużony w porównaniu do syntezy z 1 % at. domieszki. Tworząca się z czasem rozgałęziona struktura polimeru dała możliwość uzyskania lepszej dyspersji wprowadzanej domieszki. Matryca polimerowa wiążąc jony domieszki w swojej strukturze ograniczyła ich ruchliwość.

Jednym z czynników wpływających na szybkość reakcji chemicznej jest stężenie reagentów. Im jest ono wyższe tym reakcja przebiega szybciej, co jest związane z większym prawdopodobieństwem zderzania się cząstek. Z kinetyki reakcji wynika, że szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia wykorzystanych podczas niej reagentów. W związku

z powyższym w przypadku reakcji estryfikacji możemy zapisać następujące równania kinetyczne:

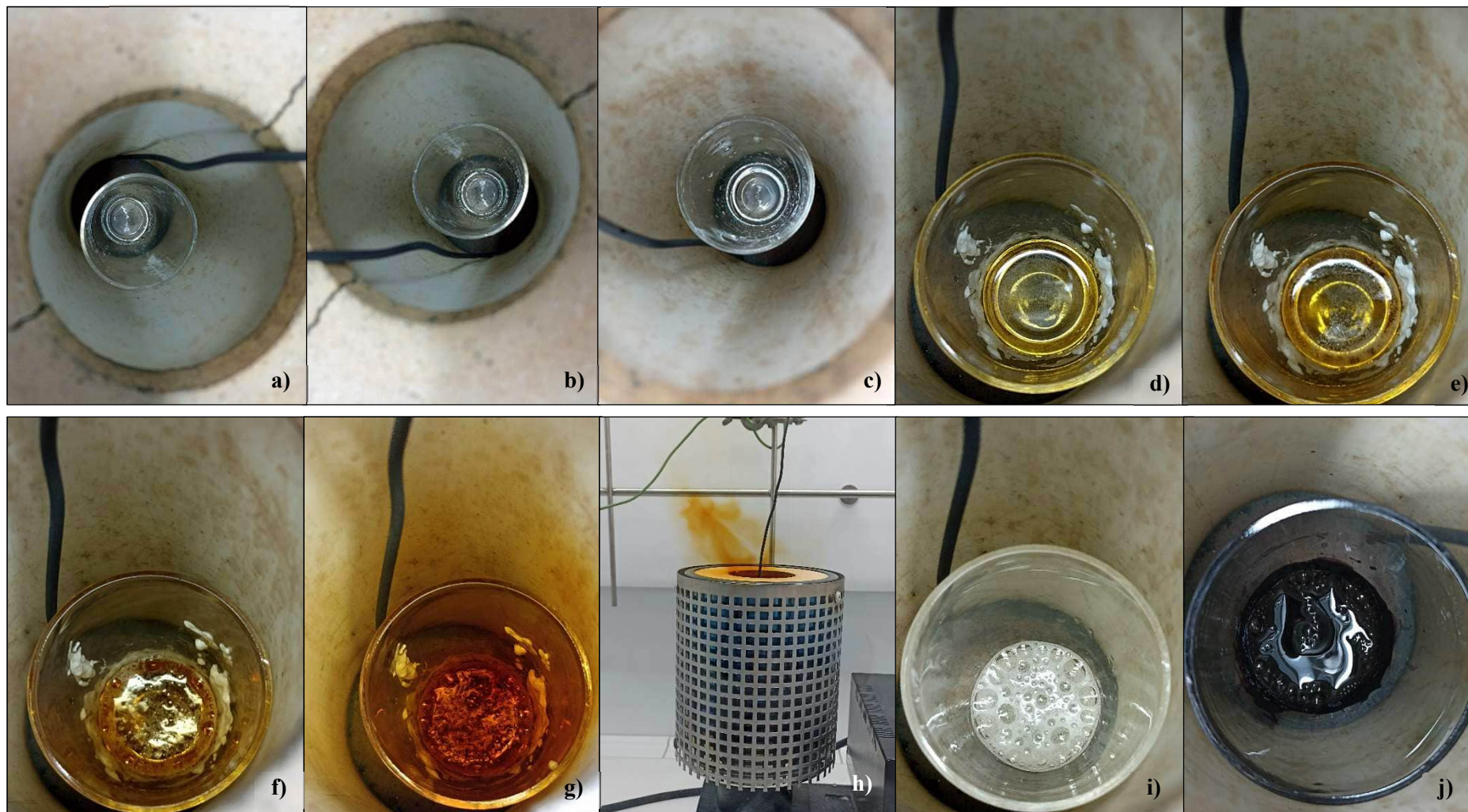
$$\text{Dla reakcji domieszkowania 1 \% at. Re: } V_1 = k \cdot [\text{kwas cytrynowy}] \cdot [\text{glikol etylenowy}] \quad (27)$$

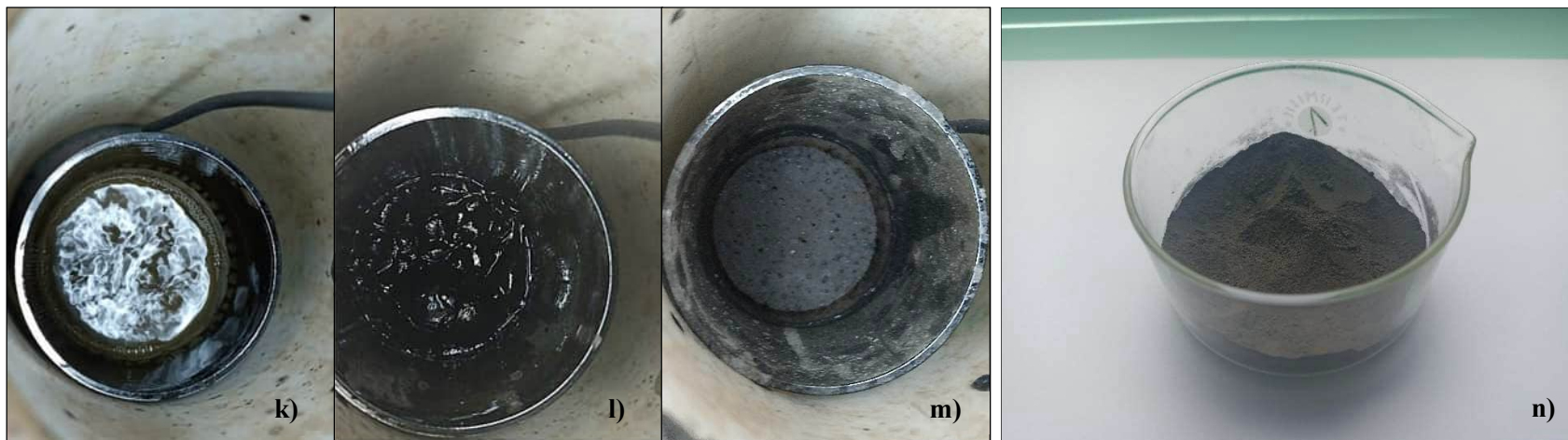
$$\text{Dla reakcji domieszkowania 3 \% at. Re: } V_2 = k \cdot 3[\text{kwas cytrynowy}] \cdot 3[\text{glikol etylenowy}] \quad (28)$$

Stała szybkości reakcji (k) nie zależy od stężenia reagentów, stąd stosunek $V_2/V_1 = 9$. Pojedyncza reakcja zachodząca pomiędzy kwasem cytrynowym, a glikolem etylenowym w przypadku domieszkowania reagentów na poziomie 3 % at. była zatem 9 – krotnie szybsza w porównaniu do domieszkowania na poziomie 1 % at. reagentów. Po około 48 godzinach od zainicjowania reakcji żelowania wprowadzono tlenek renu (VII), który wcześniej roztworzono w kwasie azotowym (V) w stosunku molowym 1:14. Ilość reagentów zwiększono trzykrotnie w porównaniu do domieszkowania 1 % at. reagentów. Temperatura układu reakcyjnego została zmniejszona do 70 °C. Zastosowanie niższej temperatury w porównaniu do prowadzonego wcześniej procesu żelowania miało na celu zmniejszenie szybkości reakcji termicznego rozkładu kwasu azotowego (V) wprowadzonego wraz z tlenkiem renu (VII). Wprowadzenie roztworzonego tlenku renu (VII) spowodowało zmniejszenie się lepkości układu reakcyjnego. Rozkład termiczny jonów azotanowych (V) znajdujących się w układzie reakcyjnym w postaci lotnych tlenków azotu rozpoczął się znacznie szybciej niż w przypadku domieszkowania 1 % at. reagentów, tj. po około kilkunastu minutach od wprowadzenia roztworzonego w kwasie azotowym (V) tlenku renu (VII) (Rys. 53d). Zaobserwowano zmianę koloru roztworu na lekko żółtą. W miarę upływu czasu stawała się ona coraz bardziej intensywna na skutek utleniania (Rys. 53d – g), aż doszło do całkowitego rozkładu kwasu azotowego (V) w postaci wydzielającego się ciemnobrunatnego dwutlenku azotu (Rys. 54h). Następnie układ reakcyjny w ciągu kilku minut zaczął zmieniać barwę na lekko śliwkową, jego lepkość uległa zwiększeniu. Dokonano pomiaru pH przy użyciu papierka lakmusowego, które wyniosło 1,5. Następnie wprowadzono dwukrotnie zwiększone objętości katalizatorów reakcji w porównaniu z syntezą prowadzoną dla 1 % at. reagentów. Po 10 godzinach zaobserwowano wzrost gęstości roztworu i zmianę zabarwienia na ciemno śliwkowe, co świadczyło o utworzeniu się sieci przestrzennej z zamkniętymi w niej kationami renu (Równanie (24)). Do takiego układu reakcyjnego wprowadzono zawiesinę cząstek proszku stopu IN 713C w etanolu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę poddawano homogenizacji tak, aby uzyskać dyspersję domieszki w proszku. Po upływie 4 godzin temperaturę w piecu zwiększono do 300 °C. Był to końcowy etap syntezy mający na celu usunięcie powstałych związków organicznych i uzyskanie

czystego proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.). W początkowej fazie wygrzewania, przed osiągnięciem temperatury 300 °C wewnątrz pieca zaobserwowano wyodrębnianie się na powierzchni proszku ciemnych stałych związków organicznych. Ilość wprowadzonych związków organicznych w trakcie domieszkowania proszku stopu IN 713C 3 % at. renu była znacznie większa aniżeli w przypadku domieszkowania 1 % at. Re. Wpłynęło to na zwiększoną ilość wyodrębniających się związków organicznych z matrycy polimerowej w ostatnim etapie syntezy. Ze względu na znaczącą objętość tych związków organicznych ponownie zoptymalizowano czas prowadzenia pirolizy. Na Rys. 53 przedstawiono poszczególne etapy domieszkowania proszku stopu IN 713C renem (3 % at.).

postęp syntezy →





Rysunek 53. Zdjęcia przedstawiające poszczególne etapy przebiegu domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu (3 % at.) poprzez syntezę opartą na metodzie Pechiniego:

a) roztwór zolu (kwas cytrynowy + glikol etylenowy) – 18 h syntezy;

b) żel – poliester – 48 h syntezy;

c) wprowadzenie do poliestru roztworzonego w kwasie azotowym (V) tlenku renu (VII) – 49 h syntezy;

d) ÷ f) początek termicznego rozkładu jonów NO_3^- – 49 h syntezy;

g) ÷ h) termiczny rozkład jonów azotanowych w postaci brunatnego dwutlenku azotu – około 49,5 h syntezy;

i) układ reakcyjny po zdyfundowaniu całego azotu – 50 h syntezy;

j) układ reakcyjny po kilku godzinach od wprowadzenia katalizatorów reakcji w postaci węglanu propylenu i eteru dimetylowego glikolu trietylenowego – 60 h syntezy;

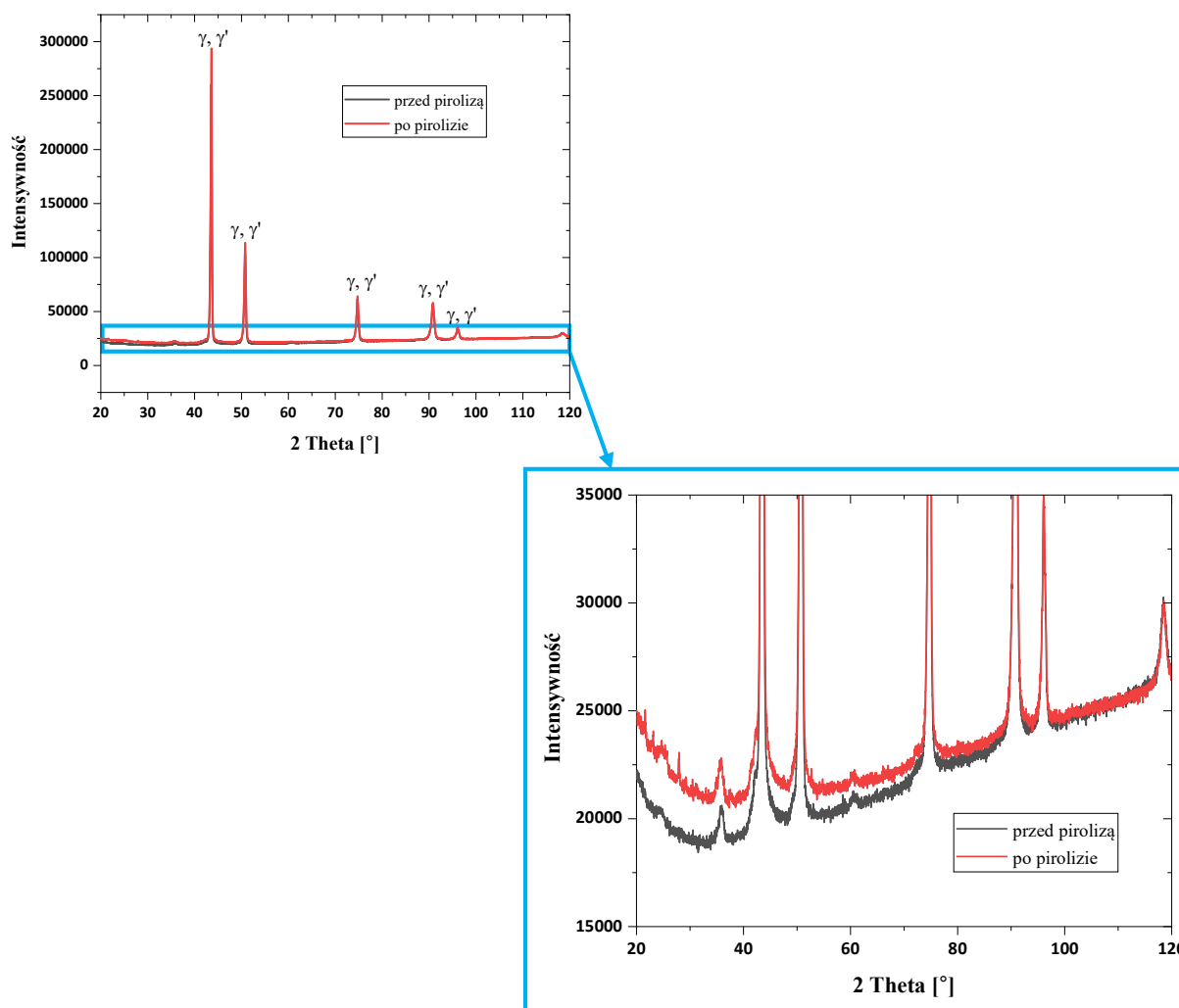
k) wprowadzenie do sieci polimerowej z unieruchomionymi jonami renu zawiesiny proszku stopu IN 713C w etanolu – 62 h syntezy;

l) początek pirolizy w temperaturze 300 °C, wyodrębnianie się z domieszkowanego proszku związków organicznych w postaci matrycy polimerowej oraz wprowadzanych w trakcie syntezy katalizatorów – 64 h syntezy;

m) proszek po trwającej około 3 h pirolizie w temperaturze 300 °C – 67 h syntezy;

n) proszek stopu IN 713C domieszkowany jonami renu (3 % at.)

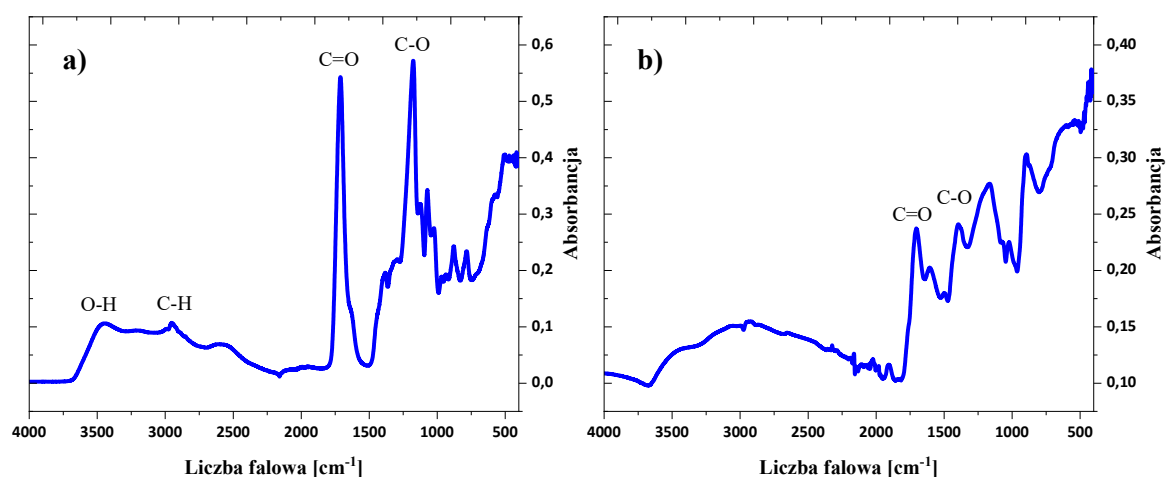
Analiza fazowa przy zastosowaniu metody XRD przeprowadzona dla proszku z domieszką Re na poziomie 1 % at. nie wykazała różnic w składzie fazowym przed i po pirolizie w czasie 6 h (Rys. 54). Badania te okazały się niewystarczające dla określenia czasu potrzebnego do uzyskania czystego proszku IN 713C:Re⁷⁺.



Rysunek 54. Porównanie dyfraktogramów z analizą fazową proszku stopu IN 713C domieszkowanego renem (1 % at.) przed i po jego pirolizie przez 6 h w temperaturze 300 °C

W związku z powyższym do oceny czasu potrzebnego do całkowitej degradacji związków organicznych pochodzących od matrycy polimerowej w domieszkowanym proszku zastosowano metodę spektrometrii fourierowskiej. Widma absorpcyjne w podczerwieni – IR (z ang. *infra – red*) zarejestrowano dla próbek proszku stopu IN 713C domieszkowanego renem (3 % at.) w trakcie jego pirolizy. Badaniom spektroskopowym poddane zostały proszki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) po 3 h oraz 24 h pirolizy. Zarejestrowano widma dla czystego poliestru wytworzonego w trakcie procesu zol – żel, jako materiału odniesienia dla zarejestrowanych widm proszków. Dodatkowo analizie poddano także matrycę polimerową częściowo

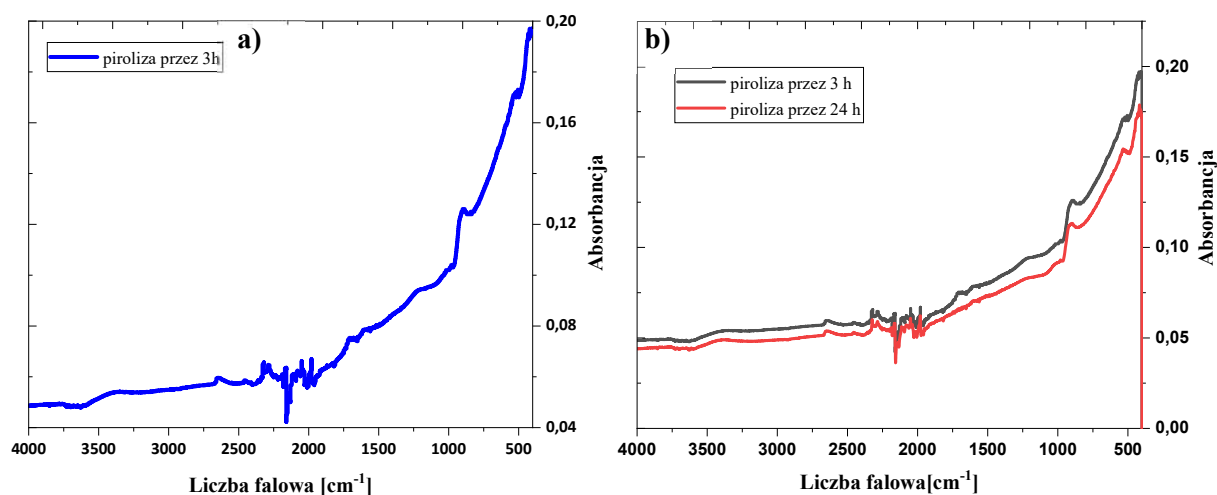
zdegradowaną podczas pirolizy. Zarejestrowane widma przedstawiały zależność absorbancji od liczby falowej, a ich wykresy przedstawiono na Rys. 55. Badaniu poddano proszek IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.), przez wzgląd na znacznie większe ilości związków organicznych wprowadzonych do syntezy aniżeli w przypadku proszku z domieszką renu na poziomie 1 % at. Badanie miało na celu określenie czasu po którym wygrzewanie proszku w temperaturze 300 °C wyeliminuje obecne w nim związki organiczne.



Rysunek 55. a) Widmo absorpcyjne IR zarejestrowane dla próbki poliestru wytworzonego w trakcie procesu zol – żel w wyniku reakcji kwasu cytrynowego z glikolem etylenowym; b) widmo absorpcyjne IR zarejestrowane dla próbki substancji organicznych ulegających degradacji podczas pirolizy proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) w temperaturze 300 °C

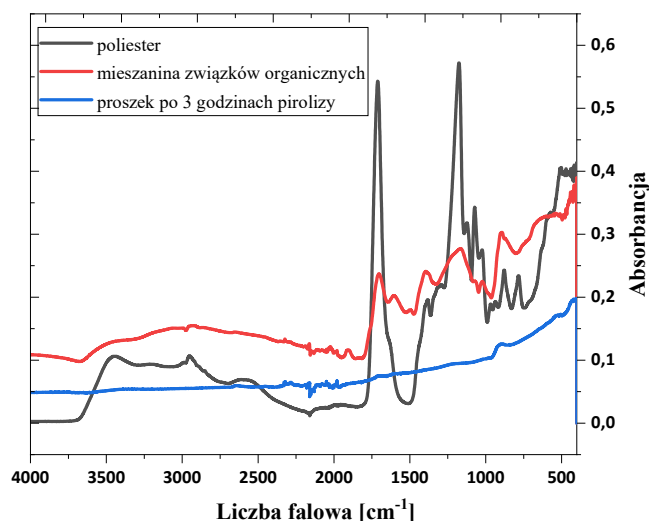
Widmo absorpcyjne IR zarejestrowane dla próbki poliestru wytworzonego podczas reakcji kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego (Rys. 55a) ukazało obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych. Zaobserwowano piki odpowiadające wiązaniom: C = O, C – O, O – H oraz C – H. Pik zlokalizowany przy 1712 cm⁻¹ pochodził od drgań rozciągających podwójnego wiązania węgiel – tlen, charakterystycznego dla grupy karboksylowej. Piki pochodzące zaś od drgań pojedynczego wiązania węgiel – tlen zaobserwowano przy 1382 cm⁻¹ oraz 1072 cm⁻¹. Na widmie absorpcji widoczne było również pasmo pochodzące od alifatycznych wiązań węgiel – wodór (2951 cm⁻¹). Dodatkowo zidentyfikowano pasmo absorpcyjne odpowiadające wiązaniu pomiędzy tlenem a wodorem (około 3500 cm⁻¹). Na Rys. 55b przedstawiono widmo dla próbki związków wyizolowanych na powierzchni proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) podczas pirolizy w 300 °C. Analiza zarejestrowanych pików wykazała obecność wiązań występujących w związkach organicznych użytych podczas syntezy. Potwierdzono obecność pików

pochodzących od drgań grupy karbonylowej $C=O$ (absorpcja przy położeniu 1697 cm^{-1} oraz 1592 cm^{-1}) oraz $C-O$ (1382 cm^{-1}). Natomiast próbka proszku po prowadzonej przez 3 godziny pirolizie w $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Rys. 56a) nie wykazywała charakterystycznych dla związków organicznych pasm absorpcji obserwowanych na widmach na Rys. 55a oraz Rys. 55b. Pik zarejestrowany przy około 2200 cm^{-1} pochodził od dwutlenku węgla atmosferycznego. Pasma to nie miało znaczenia dla analizy proszku po pirolizie. Badanie spektroskopowe wykonano również dla próbki poddanej pirolizie przez 24 h. W tym przypadku zarejestrowane widmo absorpcyjne IR również nie wykazało obecności pików pochodzących od drgań występujących w badanych wcześniej związkach organicznych w postaci wytworzonej matrycy poliestrowej oraz obecnych w niej katalizatorów: węglanu propylenu oraz eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (Rys. 56b).



Rysunek 56. a) Widmo absorpcyjne IR zarejestrowane dla próbki proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) po zakończonej po 3 h pirolizie w temperaturze $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) porównanie widm absorpcyjnych IR zarejestrowanych dla próbek proszku IN 713C:Re⁷⁺ po pirolizie przez 3 h oraz 24 h

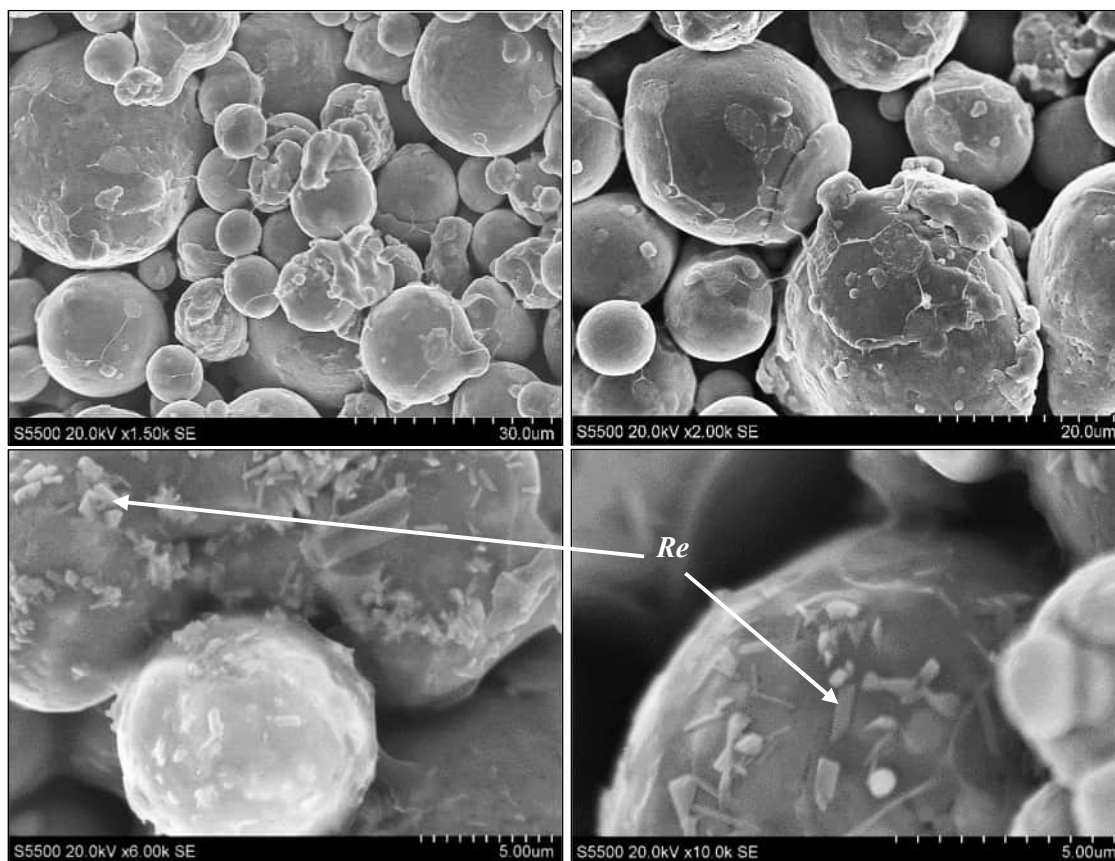
Analiza widm IR wykazała zatem, że po 3-godzinnej pirolizie proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) w temperaturze $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ nie zawiera on związków organicznych wprowadzonych w procesie domieszkowania metodą Pechiniego (Rys. 57).



Rysunek 57. Porównanie widm absorpcji IR zarejestrowanych dla matrycy poliestrowej; związków organicznych rozkładających się w trakcie pirolizy proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) oraz proszku stopu po trwającej 3 h pirolizie w temperaturze 300 °C. Widoczny brak pików pochodzących od związków organicznych w przypadku proszku wygrzewanego przez 3 h (niebieskie widmo)

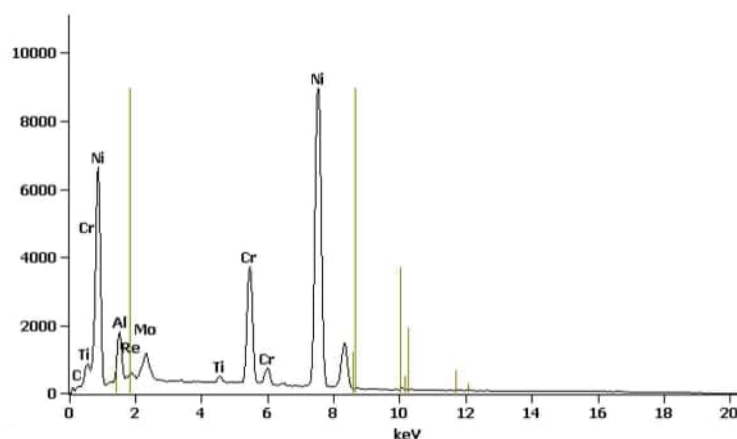
9.3. Charakterystyka proszków stopu IN 713C domieszkowanych jonami renu

Otrzymany na drodze syntezy chemicznej proszek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) poddano obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Charakteryzował się on bardzo dobrą dyspersją wprowadzonej domieszki (Rys. 58), co stanowi przeciwieństwo syntezy mechanicznej, której przykłady można odnaleźć w literaturze (Rys. 15 – Rozdział 4, str. 46). Obserwacje mikroskopowe domieszkowanego proszku nie wykazały aglomeracji jego cząstek, co świadczy o właściwym doborze katalizatorów oraz stabilizatorów reakcji w postaci: węgla propylenu i eteru dimetylowego glikolu trietylenowego. Było to szczególnie ważne w przypadku późniejszego zastosowania takiego proszku, jako materiału wsadowego podczas procesu SLM gdzie sypkość materiału jest istotną cechą w prawidłowym przebiegu procesu.



Rysunek 58. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające przy różnych powiększeniach morfologię cząstek proszku stopu IN 713C po domieszkowaniu renem (1 % at.) na drodze syntezy chemicznej bazującej na układzie zol – żel

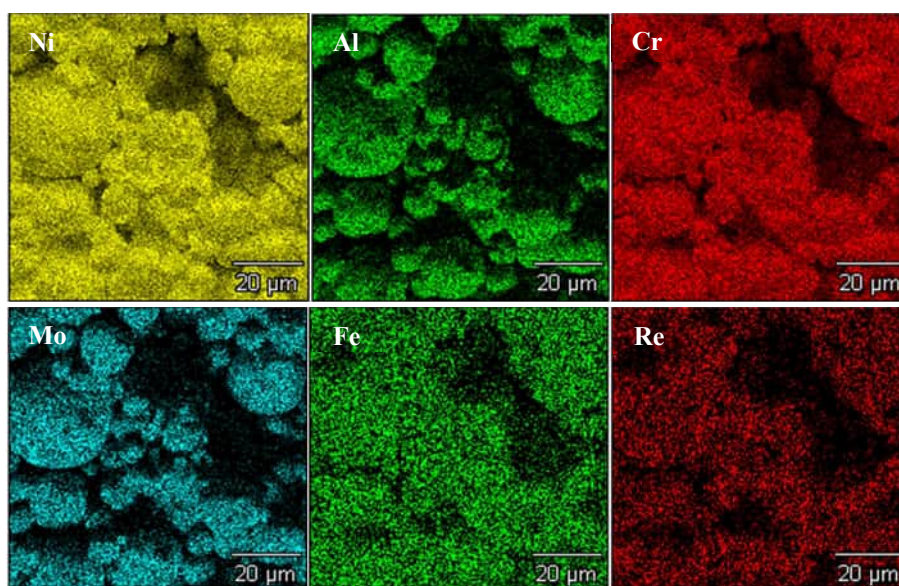
Mikroanaliza składu chemicznego przy użyciu detektora EDS potwierdziła obecność na powierzchni cząstek proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) pierwiastków charakterystycznych dla tego stopu tj. niklu, chromu, tytanu, molibdenu czy aluminium. Wprowadzona domieszka renu również została zidentyfikowana. Zarejestrowane widmo EDS przedstawiono na Rys. 59, zaś mapy zawierające rozkład poszczególnych pierwiastków na Rys. 60. Szczegółowe wyniki mikroanalizy zebrano w Tabeli 16.



Rysunek 59. Widmo EDS próbki proszku stopu IN 713C domieszkowanego jonami renu (1 % at.) poprzez syntezę chemiczną. Widoczne piki pochodzące od wprowadzonej w trakcie syntezy chemicznej domieszki renu

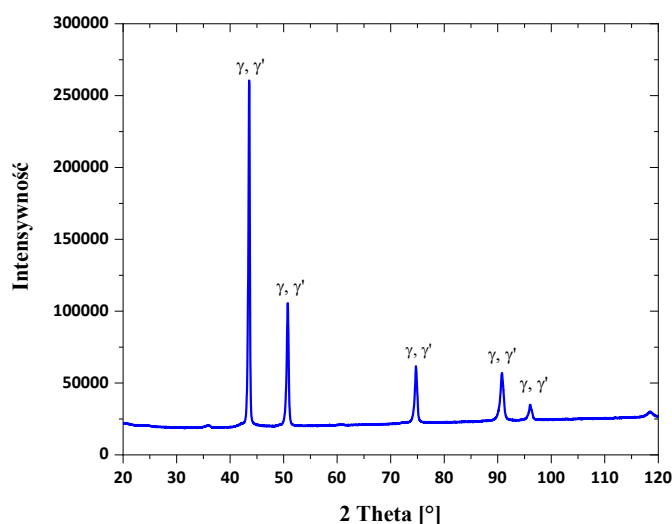
Tabela 16. Wyniki mikroanalizy chemicznej domieszkowanego jonami renu (1 % at.) proszku stopu IN 713C

Linia pierwiastka	[% mas.]	[% at.]
Al K	$3,32 \pm 0,04$	$6,77 \pm 0,08$
Ti K	$0,64 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$
Cr K	$16,36 \pm 0,16$	$17,34 \pm 0,17$
Ni K	$69,23 \pm 0,35$	$64,96 \pm 0,33$
Mo L	$6,94 \pm 0,28$	$3,99 \pm 0,16$
Re L	$2,31 \pm 1,18$	$0,68 \pm 0,35$



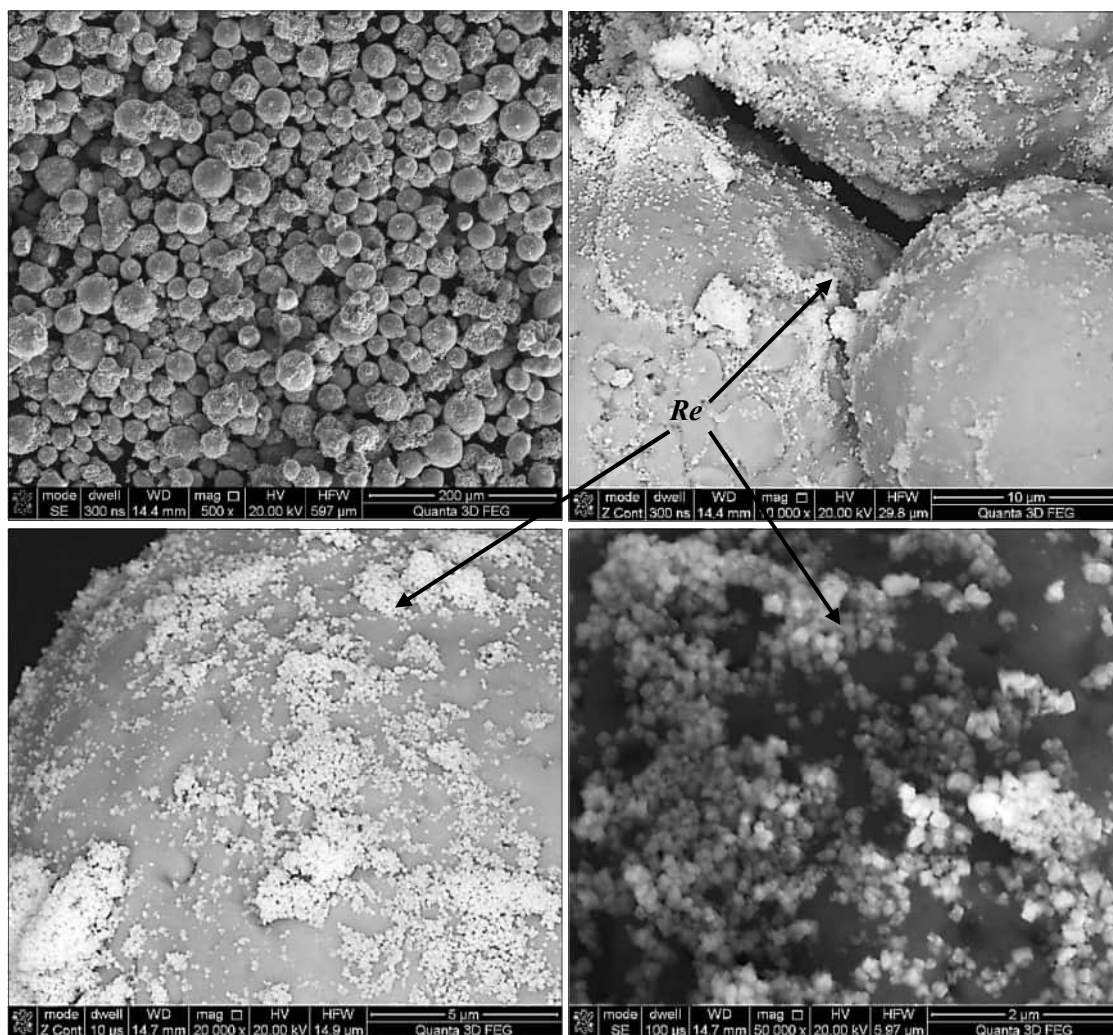
Rysunek 60. Rozkład poszczególnych pierwiastków dla próbki proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) otrzymanego poprzez syntezę chemiczną

Domieszkowany renem proszek stopu IN 713C został poddany analizie składu fazowego. Zarejestrowany dyfraktogram przedstawiono na Rys. 61. Analiza wykazała tak jak w przypadku proszku niedomieszkowanego obecność fazy γ pochodzącej od osnowy, jak również umacniającej fazy γ' .



Rysunek 61. Dyfraktogram proszku stopu IN 713C domieszkowanego renem (1 % at.) poprzez syntezę chemiczną z zaznaczonymi zidentyfikowanymi fazami

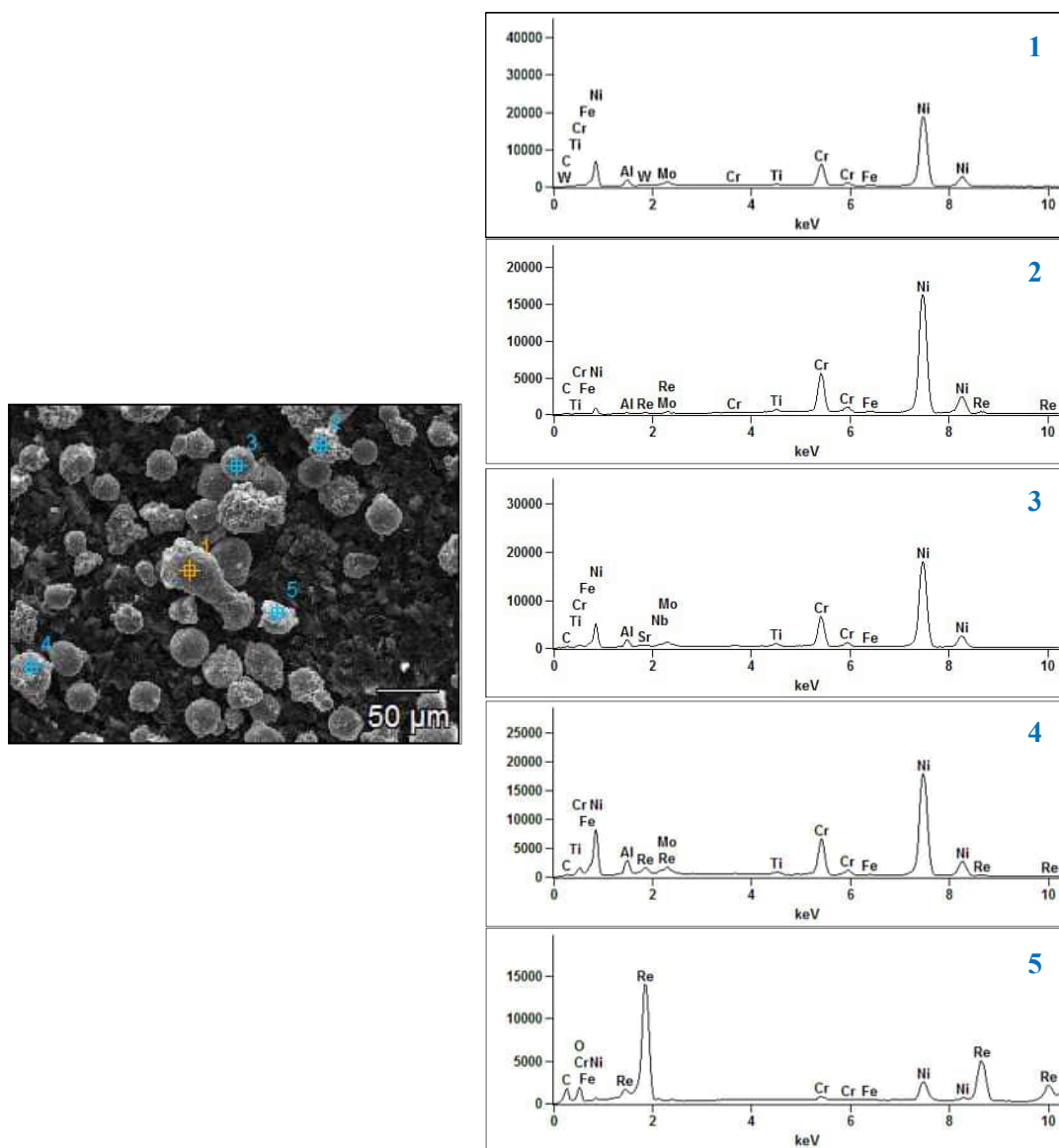
Proszek stopu IN 713C zawierający trzykrotnie większą domieszkę renu (3 % at.) również został poddany obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 62). Tak jak w przypadku proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) stwierdzono brak aglomeracji cząstek proszku, co potwierdziło właściwy dobór parametrów syntezy. Na powierzchni poszczególnych cząstek proszku zidentyfikowano domieszkę renu. Zauważono wyraźnie granice między sferycznymi cząstkami renu znajdującymi się na powierzchni cząstek proszku IN 713C (Rys. 62). Ponadto zaobserwowano, że cząstki renu były jednolite o kształcie sferycznym, wąskim rozrzucie wielkości w zakresie nanometrycznym rzędu około 200 nm, co jest bardzo trudne do uzyskania w procesie domieszkowania mechanicznego w fazie stałej.



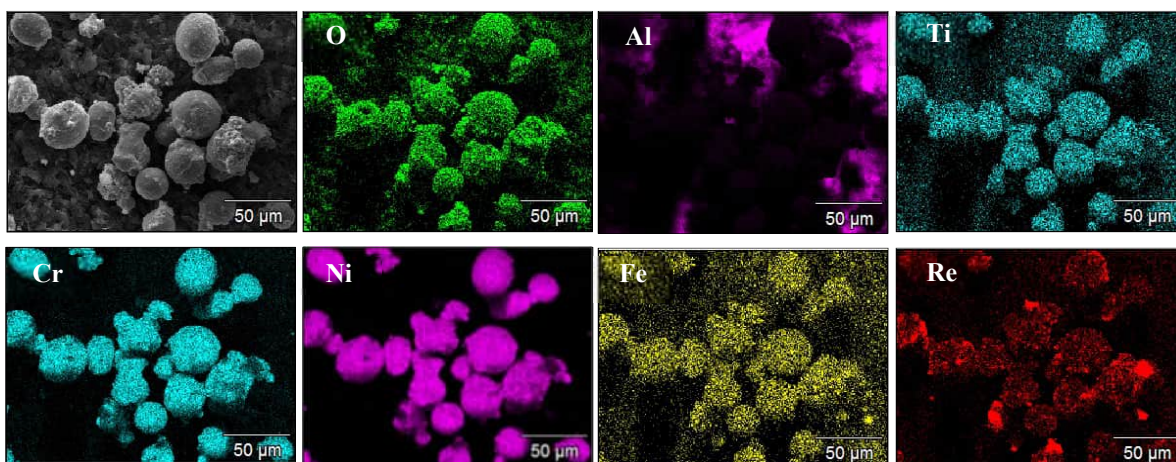
Rysunek 62. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające morfologię cząstek proszku stopu IN 713C domieszkowanych renem (3 % at.) na drodze syntezy chemicznej bazującej na układzie zol – żel. Na zdjęciach zaznaczono obecność cząstek renu na powierzchni cząstek proszku IN 713C

Skład chemiczny z powierzchni proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) zbadano przy zastosowaniu detektora EDS. Punktowa mikroanaliza chemiczna wykazała obecność m.in. pierwiastków takich jak nikiel, chrom, aluminium, żelazo, tytan czy molibden (Rys. 63). Były to typowe pierwiastki wchodzące w skład odlewu stopu IN 713C oraz wytworzonego z niego na drodze atomizacji gazowej proszku. Wykryto również wprowadzoną na drodze syntezy chemicznej domieszkę renu. Wykorzystana metoda spektroskopii dyspersji energii pozwoliła na zarejestrowanie map ukazujących rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków. Mapy te potwierdziły obecność renu na powierzchni cząstek proszku stopu IN 713C. Przeprowadzona analiza 5 widm EDS zarejestrowanych dla próbek proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) przedstawiających mapy rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków potwierdziła dobrą

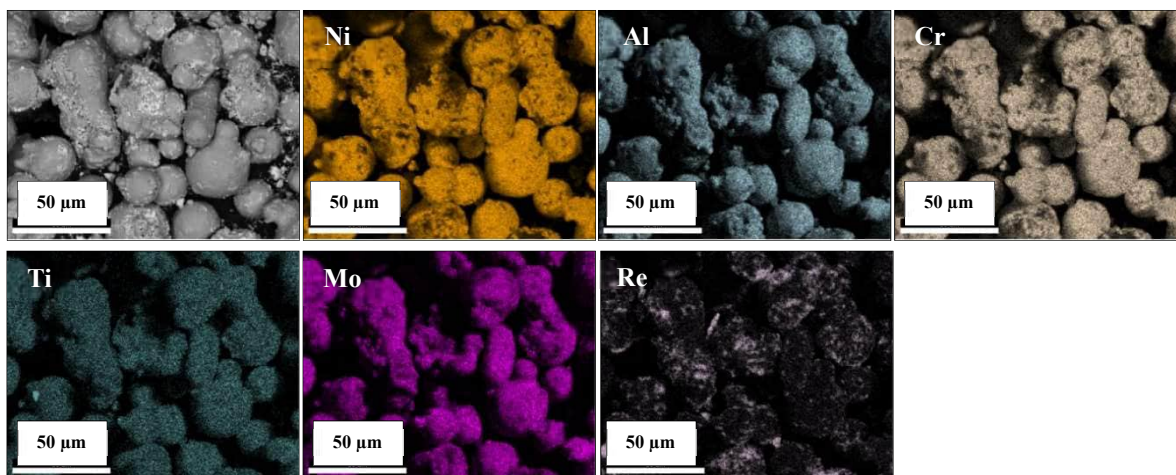
i równomierną dyspersję wprowadzonej domieszki renu na cząstkach proszku stopu IN 713C w całej jego objętości. Przykładowe widma poddane wspomnianej wyżej analizie przedstawiono na Rys. 64 i Rys. 65. Dodatkowo przeprowadzone badania wykazały obecność tlenu na powierzchni cząstek proszku. Pierwiastka tego nie wykryto podczas analizy EDS proszku domieszkowanego renem na poziomie 1 % at.



Rysunek 63. Widma promieniowania rentgenowskiego przedstawiające punktową mikroanalizę składu chemicznego proszku stopu IN 713C domieszkowanego renem (3 % at.) w syntezie chemicznej

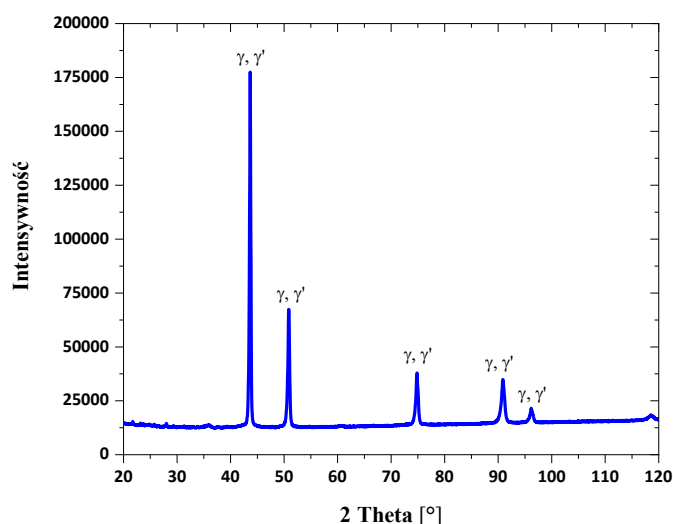


Rysunek 64. Rozkład poszczególnych pierwiastków dla próbki proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) otrzymanego poprzez syntezę chemiczną

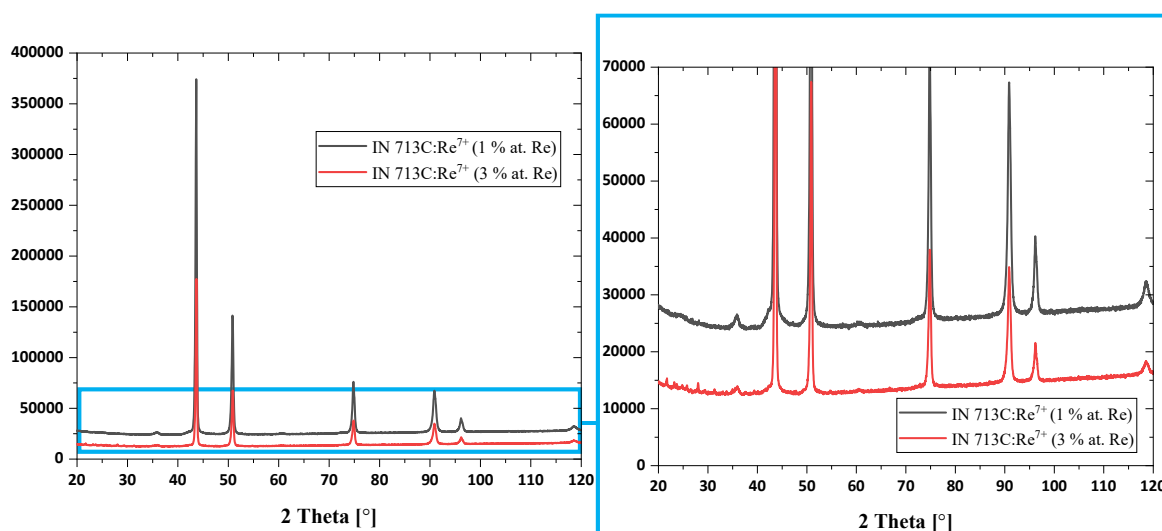


Rysunek 65. Rozkład poszczególnych pierwiastków dla próbki proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) otrzymanego poprzez syntezę chemiczną

Analiza składu fazowego proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego tak jak w przypadku proszków: niedomieszkowanego oraz z domieszką 1 % at. renu wykazała obecność fazy γ pochodzącej od osnowy oraz fazy umacniającej γ' . Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla obu domieszkowanych proszków przedstawiono na Rys. 67. Zauważono wyższą intensywność refleksów pochodzących od faz γ oraz γ' w przypadku proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) w stosunku do proszku z 3 % zawartością domieszki renu (Rys. 67). Potwierdza to większą ilość wprowadzonej domieszki renu obecnej na powierzchni poszczególnych cząstek proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.). Ilość wprowadzonej domieszki renu (1 % at. oraz 3 % at.) była na tyle mała, że nie została ona zidentyfikowana podczas przeprowadzonych badań metodą XRD.



Rysunek 66. Dyfraktogram zarejestrowany dla próbki proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) otrzymanego na drodze syntezy chemicznej. Na dyfraktogramie zaznaczono zidentyfikowane fazy



Rysunek 67. Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla proszków stopu IN 713C domieszkowanych 1 % at. Re oraz 3 % at. Re

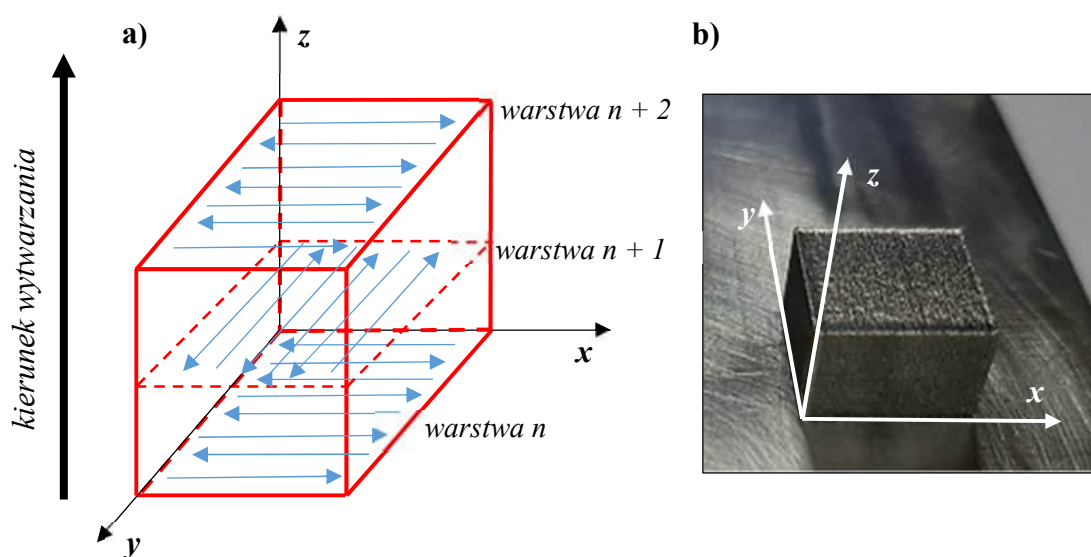
9.4. Optimalizacja procesu drukowania stopów IN 713C w technologii SLM

Dobór odpowiednich parametrów w technologii druku 3D w tym w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera jest kluczem do uzyskania dobrej jakości elementów wytwarzanych tą metodą. Parametry, które wykorzystywano podczas przeprowadzonej optymalizacji procesu SLM to: moc lasera, prędkość skanowania wiązką lasera, odstęp

między liniami skanowania oraz grubość warstwy proszku (Równanie (16) – Rozdział 6.2. str. 74). W przypadku zastosowanego proszku stopu niklu IN 713C, w chwili rozpoczęcia badań nie istniały dane literaturowe odnoszące się do parametrów procesu jego wydruku. Wiązało się to przede wszystkim z brakiem dostępności na rynku sprzedaży stopu IN 713C w postaci proszku.

9.4.1. Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C

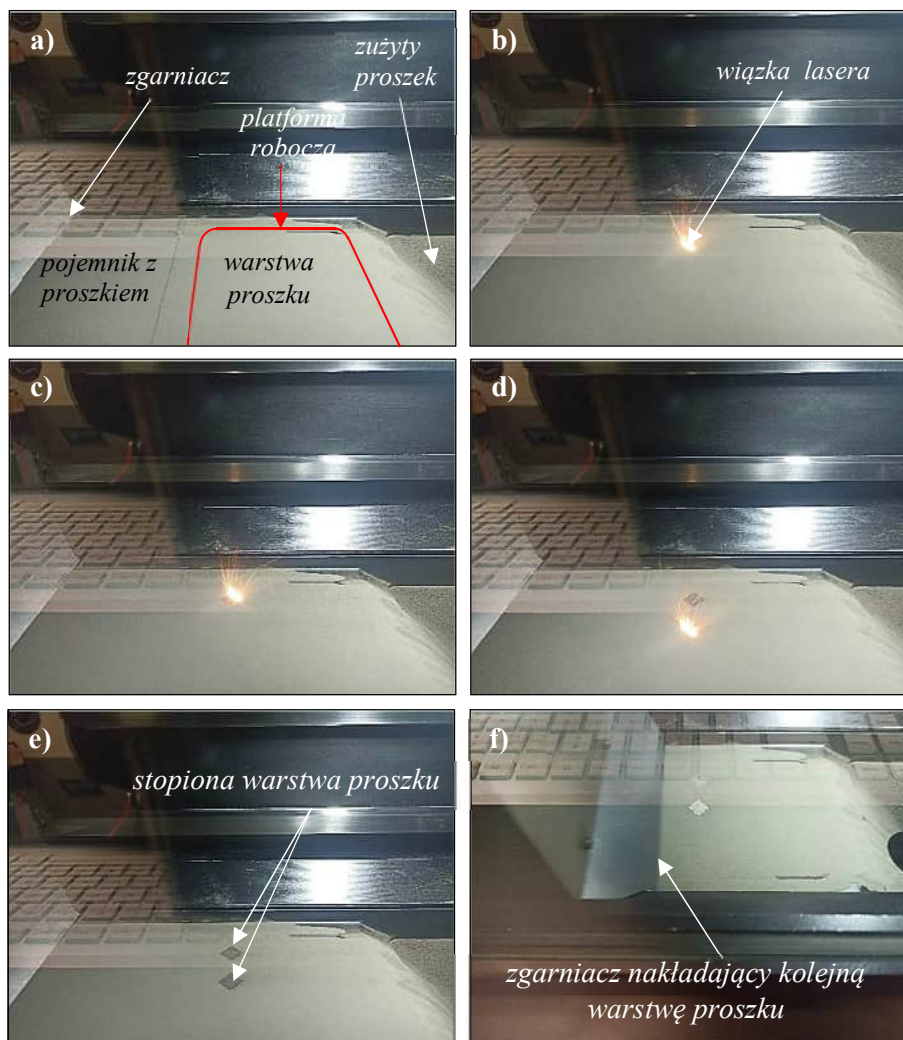
Optymalizacja procesu konsolidacji proszku stopu IN 713C w technologii SLM odbyła się na zasadzie prób i błędów. Przed procesem wydruku proszki wygrzewano w piecu komorowym w temperaturze około 80 °C przez 1 h. Procedura ta miała na celu usunięcie wody z proszków oraz zapewnienie dobrej jego sypkości. W przypadku wszystkich przeprowadzonych procesów SLM zastosowano naprzemienną strategię skanowania wiązką lasera zilustrowaną na Rys. 68a.



Rysunek 68. a) Ilustracja zastosowanej podczas optymalizacji procesu SLM naprzemiennej strategii skanowania wiązką lasera; b) zdjęcie przedstawiające kształt próbek wytwarzanych w procesie SLM

W programie CAD zaprojektowano próbki posiadające kształt sześcianów o wymiarach 10 x 10 x 10 mm lub podstawę kwadratu o wymiarach 10 x 10 x 6 mm. Przykładową próbkę wytworzoną z proszku stopu IN 713C przedstawiono na Rys. 68b. Przebieg procesu stapiania wiązką lasera dla pojedynczej warstwy proszku stopu IN 713C zilustrowano na zdjęciach

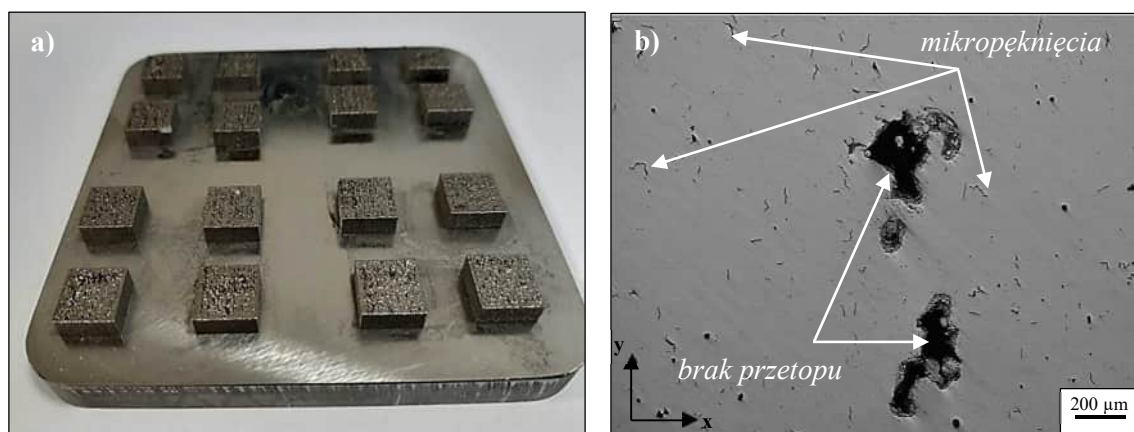
widocznych na Rys. 69. Po zakończonym procesie SLM zużyte proszki poddawano przesiewaniu mechanicznemu przy użyciu przesiewacza wibracyjnego, w celu dalszego wykorzystywania danego proszku podczas kolejnego procesu.



Rysunek 69. Zdjęcia przedstawiające proces selektywnego stapiania wiązką lasera dla pojedynczej warstwy proszku stopu IN 713C: a) warstwa proszku nałożona przez zgarniacz; b) – d) stapianie warstwy proszku wiązką lasera; e) przetopiona warstwa proszku; f) nakładanie przez zgarniacz kolejnej warstwy proszku w celu przeprowadzenia procesu stapiania na następnej warstwie

W Tabeli 17 zebrano przykładowe dane dotyczące m.in. wykorzystanych w trakcie optymalizacji parametrów wydruku przy zastosowaniu procesu selektywnego stapiania wiązką lasera. Podczas pierwszego procesu SLM wykorzystano parametry drukowania innego proszku stopu niklu z grupy Inconel, IN 625. W procesie SLM nr 1 zastosowano proces podwójnego skanowania wiązką lasera: pierwszy skan o mocy lasera 36 W, zaś a drugi o mocy 90 W.

Szybkość skanowania wiązką lasera wyniosła 600 mm/s, odległość pomiędzy liniami skanowania 50 μm , a grubość warstwy proszku 30 μm (Proces SLM nr 1 – Tabela 17). Wytworzone przy zastosowaniu powyższych parametrów wydruku próbki charakteryzowały się obecnością dużej liczby defektów w szczególności wielu miejsc z brakiem przetopu materiału, ale również mikropęknięć oraz porowatości. Zdjęcie wypolerowanej płaszczyzny xy próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 1 z wymienionymi wyżej defektami przedstawiono na Rys. 70b. Gęstość próbek otrzymanych w przypadku tego procesu określono na poziomie około 96,4 %.



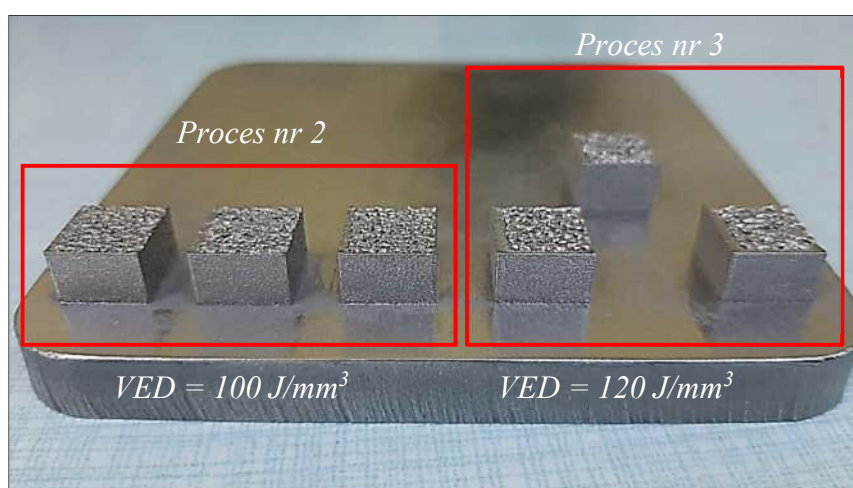
Rysunek 70. a) Zdjęcia próbek wytworzonych w procesie SLM nr 1 przy zastosowaniu podwójnego skanowania; b) zdjęcie z mikroskopu świetlnego wypolerowanej próbki otrzymanej w procesie SLM nr 1 (płaszczyzna xy) z zaznaczonymi defektami w postaci mikropęknięć oraz braku przetopu materiału (pow. 50x)

Tabela 17. Przykładowe parametry wykorzystane podczas optymalizacji procesu wydruku próbek z proszku stopu IN 713C

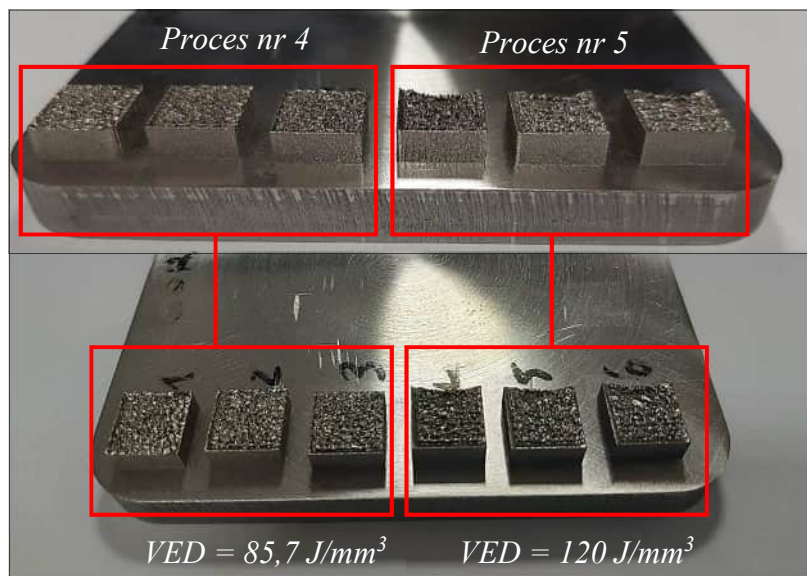
Proces SLM nr	Parametry wydruku					Strategia skanowania	Gęstość próbek [%]
	Moc lasera (P) [W]	Szybkość skanowania (V) [mm/s]	Grubość warstwy (d) [μm]	Odległość między liniami skanowania (H) [μm]	Objętościowa gęstość energii lasera (VED) [J/mm ³]		
1	1) 36,0* 2) 90,0	600,0	30,0	50,0	1) 40,0 2) 100,0	naprzemienna	96,4 ± 4,8
2	90,0	600,0	30,0	50,0	100,0	naprzemienna	92,3 ± 4,6
3	90,0	500,0	30,0	50,0	120,0	naprzemienna	93,3 ± 4,7
4	90,0	700,0	30,0	50,0	85,7	naprzemienna	92,8 ± 4,6
5	90,0	600,0	25,0	50,0	120,0	naprzemienna	96,6 ± 4,8
6	90,0	700,0	20,0	70,0	91,8	naprzemienna	96,8 ± 4,8
7	90,0	600,0	20,0	110,0	68,2	naprzemienna	97,2 ± 4,9
8	95,0	600,0	20,0	110,0	72,0	naprzemienna	97,6 ± 4,9
9	95,0	500,0	20,0	110,0	86,4	naprzemienna	97,5 ± 4,9
10	100,0	700,0	20,0	100,0	71,4	naprzemienna	97,9 ± 4,9
11	90,0	700,0	15,0	100,0	85,7	naprzemienna	99,2 ± 5,0

* podwójne skanowanie wiązką lasera

Otrzymane przy zastosowaniu podwójnego skanowania w procesie SLM nr 1 próbki charakteryzowały się bardzo chropowatą powierzchnią oraz dużą ilością defektów, co przełożyło się na uzyskanie gęstości na poziomie około 96 %. W związku z powyższym w kolejnych procesach SLM w oparciu o dostępną literaturę dotyczącą drukowania stopów na osnowie niklu zrezygnowano z opcji podwójnego skanowania i podjęto próbę pojedynczego skanowania warstwy proszku wiązką lasera. W procesie SLM nr 2 zastosowano parametry wykorzystane podczas drugiego skanowania w procesie SLM nr 1 tj.: $P = 90 \text{ W}$, $V = 600 \text{ mm/s}$, $H = 50 \text{ }\mu\text{m}$ oraz $d = 30 \text{ }\mu\text{m}$, uzyskano w ten sposób objętościową gęstość energii lasera na poziomie 100 J/mm^3 . W kolejnych dwóch procesach SLM nr 3 oraz 4 zmieniono szybkość skanowania, odpowiednio na 500 mm/s oraz 700 mm/s , zbadano w ten sposób wpływ zastosowanej szybkości skanowania wiązką lasera na gęstość wytwarzanych próbek. Dzięki wprowadzonej zmianie szybkości skanowania wiązką lasera wartość VED wzrosła do 120 J/mm^3 w przypadku procesu SLM nr 3, zaś dla procesu nr 4 zmalała do poziomu $85,7 \text{ J/mm}^3$ w porównaniu do procesu SLM nr 2. W następnym z przeprowadzonych procesów SLM (nr 5) zbadano natomiast wpływ zastosowanej podczas procesu wydruku grubości warstwy proszku. W przypadku tego procesu SLM zmniejszono grubość warstwy nakładanego proszku stopu IN 713C pozostawiając jednocześnie pozostałe parametry zastosowane w procesie SLM nr 2. Na rysunku 71 oraz 72 przedstawiono platformę roboczą z próbkami wytworzonymi z proszku stopu IN 713C w procesach SLM nr 2 – 5.

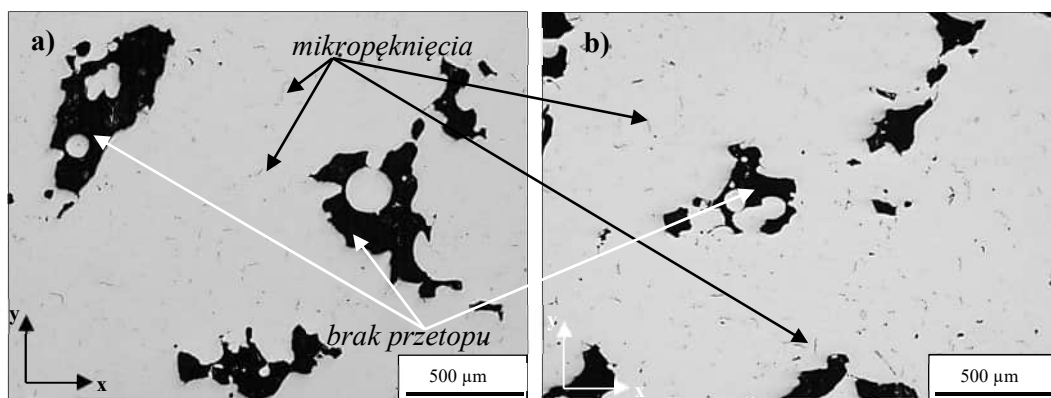


Rysunek 71. Zdjęcie platformy roboczej drukarki 3D z znajdującymi się na niej próbkami stopu IN 713C wytworzonymi w procesie SLM nr 2 oraz 3



Rysunek 72. Zdjęcia platformy roboczej drukarki 3D z wydrukowanymi w procesie SLM próbkami stopu IN 713C (proces nr 4 oraz 5)

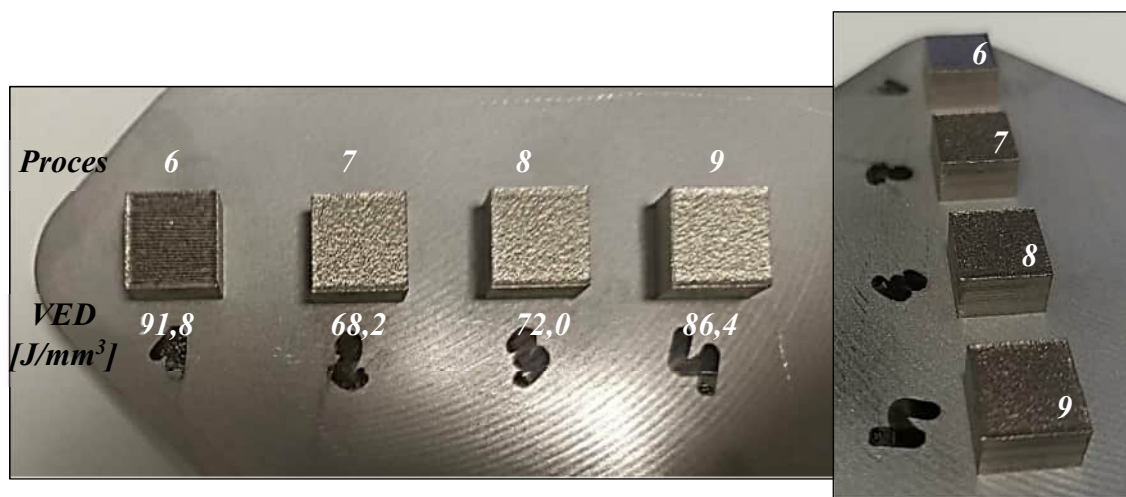
Jak wynika z przedstawionych w Tabeli 17 danych zmiana szybkości skanowania wiązką lasera nie spowodowała wzrostu gęstości wytworzonych próbek. Wydrukowane podczas procesów nr 2 – 4 próbki charakteryzowały się mniejszą gęstością aniżeli te otrzymane w procesie nr 1. Zaobserwowano, że uzyskane wartości parametru VED przy zastosowanych w tych procesach parametrach wydruku nie wpłynęły w zasadniczy sposób na gęstość wytworzonych próbek. Przykładowo w przypadku procesu SLM nr 4 przy $VED = 85,7 \text{ J/mm}^3$, uzyskano gęstość próbek na poziomie około 93 %, natomiast dla procesu SLM nr 3 przy znacznie wyższej wartości VED (120 J/mm^3) uzyskano próbki o gęstości nieco ponad 93 %. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni (płaszczyzna xy) wytworzonych w tych procesach SLM próbek przedstawiono na Rys. 73. Tak jak wspomniano wcześniej w przypadku procesu nr 5 dokonano zmniejszenia grubości nakładanej warstwy proszku stopu IN 713C. Zmiana ta spowodowała uzyskanie wartości VED na poziomie 120 J/mm^3 tak jak miało to miejsce w przypadku procesu SLM nr 3. Tym razem jednak wytworzone próbki charakteryzowały się większą gęstością około 96,6 %. Zauważono, że grubość nakładanej warstwy, w tym przypadku jej zmniejszenie przekłada się na wzrost gęstości uzyskiwanych w procesie SLM próbek. Cieńsza warstwa proszku stopu była łatwiejsza do stopienia przez wiązkę lasera (max. moc lasera w użytej drukarce 3D to 100 W), co było szczególnie istotne w przypadku zastosowanego proszku, którego stop zaliczany jest do grupy trudnospawalnych.



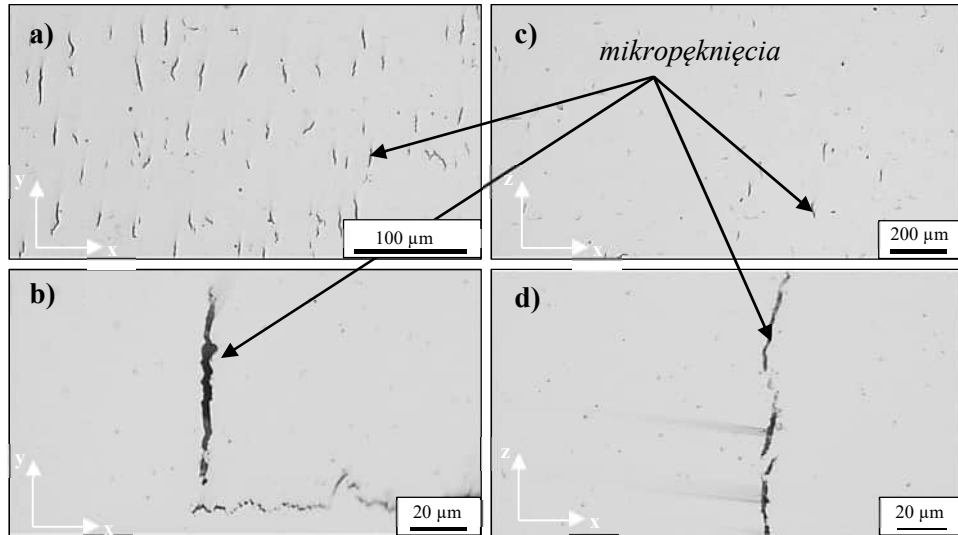
Rysunek 73. Zdjęcia mikroskopowe wypolerowanych próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM (płaszczyzna xy): a) nr 3; b) nr 4; powiększenie 50x. Widoczne defekty w postaci braku przetopu materiału oraz mikropęknięć

W związku z powyższym podczas dalszej optymalizacji procesu wydruku próbek kontynuowano zmniejszanie grubości warstwy nakładanego proszku stopu IN 713C. W następnych procesach SLM zastosowano grubość warstwy proszku 20 μm . Poza zmianą grubości warstwy dokonano zmiany odległości pomiędzy liniami skanowania (H). Szybkość skanowania wiązką lasera pozostawiono w granicach 600 mm/s – 700 mm/s (Proces nr 6 i 7). W przypadku tych procesów zauważono, że zastosowana wyższa objętościowa gęstość energia lasera nie przełożyła się na większą gęstość wytworzonych próbek. W przypadku procesu nr 6 parametr VED wynosił 91,8 J/mm³, niemniej gęstość wytworzonych próbek wyniosła 96,8 %. Dla porównania VED dla procesu nr 7 wyniósł 68,2 J/mm³, zaś gęstość próbek wyniosła 97,2 % i była to najwyższa wartość gęstości uzyskana na tym etapie optymalizacji procesu wydruku próbek. Uzyskane we wspomnianych wyżej procesach SLM nr 6 oraz 7 wyniki wykazały, że istotnym parametrem podczas wydruku próbek jest większa odległość pomiędzy liniami skanowania, która wpływa na wiązanie sąsiednich ścieżek lasera. W konsekwencji w kolejnych procesach wydruku zastosowano większą odległość pomiędzy liniami skanowania równą 110 μm . Ponadto zwiększono nieznacznie moc lasera z 90 W do 95 W, co miało spowodować niewielki wzrost wartości VED, który wyniósł w tym przypadku 72 J/mm³ (proces SLM nr 8). W przypadku procesu SLM nr 9 zmniejszono również szybkość skanowania wiązką lasera do 500 mm/s, co dodatkowo spowodowało wzrost wartości VED do 86,4 J/mm³. Dla procesu nr 8, który w porównaniu do procesu nr 7 różnił się jedynie mocą lasera zaobserwowano wzrost gęstości wydrukowanych próbek (97,6 %), co wynikało ze wzrostu parametru VED spowodowanego podwyższeniem mocy lasera. Jednak jak widać w procesie SLM nr 9 dalsze zwiększanie wartości parametru VED (86,4 J/mm³) poprzez

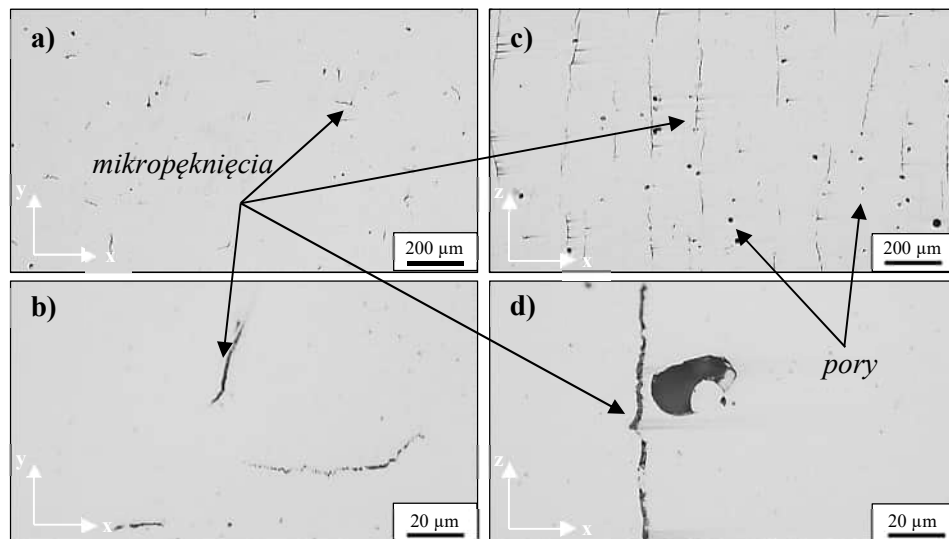
zmniejszenie szybkości skanowania wiązką lasera nie spowodowało poprawy zagęszczenia wytworzonych próbek. Otrzymane próbki IN 713C posiadały niższą w porównaniu do procesu nr 8 gęstość, bo 97,5 %. Zdjęcia wytworzonych w procesach nr 6 – 9 próbek przedstawiono na Rys. 74. Charakteryzowały się one znacznie lepszą jakością uzyskanej powierzchni (o wiele mniejszą chropowatością) w porównaniu do próbek otrzymanych w procesach SLM nr 1 – 5. Niemniej jednak obserwacje mikroskopowe wytworzonych w tych procesach (nr 6 – 9) próbek, zarówno ich płaszczyzny xy jak i płaszczyzny zx wykazały obecność defektów w postaci mikropęknięć (Rys. 75 – 78). Największe ilości mikropęknięć w przypadku płaszczyzn xy zauważono bliżej poszczególnych krawędzi próbek. W przypadku płaszczyzny zx największą ilość tego typu wad obserwowano dla próbek wytworzonych w procesach SLM nr 6 oraz 7 (Rys. 75 oraz Rys. 76). Potwierdzono także obecność porów w pewnych częściach próbek. Największe ich skupiska zauważono w przypadku próbki otrzymanej w procesie SLM nr 7 (Rys. 76).



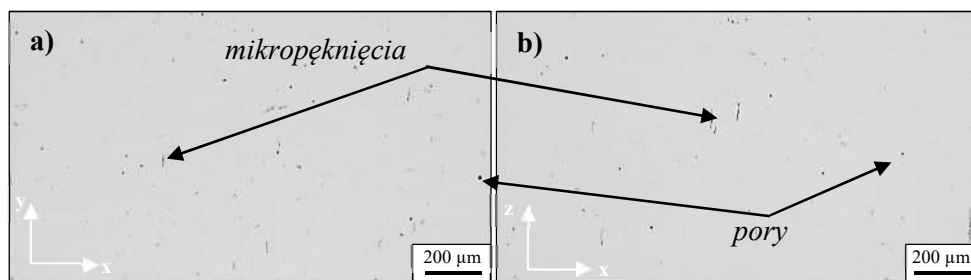
Rysunek 74. Zdjęcia próbek wytworzonych w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera z proszku stopu IN 713C przy zastosowaniu parametrów zestawionych w Tabeli 17 odpowiednio dla procesów SLM nr: 6; 7; 8 oraz 9



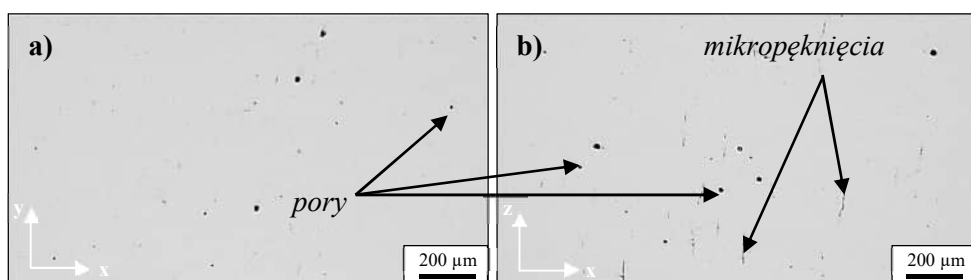
Rysunek 75. Zdjęcia mikroskopowe wypolerowanej próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 6: a) płaszczyzna xy z widocznymi mikropęknięciami (pow. 50x); b) płaszczyzna xy z widocznym mikropęknięciem (pow. 500x); c) płaszczyzna zx z widocznymi defektami w postaci mikropęknięć (pow. 50x); d) płaszczyzna zx z widocznym mikropęknięciem (pow. 500x)



Rysunek 76. Zdjęcia mikroskopowe wypolerowanej próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 7: a) płaszczyzna xy z niewielką ilością mikropęknięć (pow. 50x); b) mikropęknięcia znajdujące się w płaszczyźnie xy próbki (pow. 500x); c) płaszczyzna zx próbki z widocznymi defektami w postaci mikropęknięć oraz porów (pow. 50x); d) płaszczyzna zx próbki (pow. 500x)

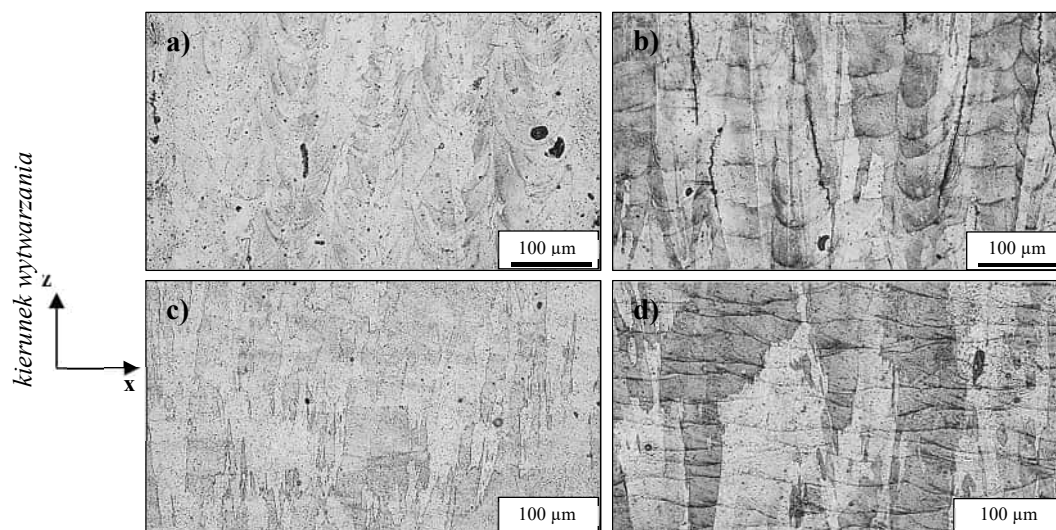


Rysunek 77. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego wypolerowanej próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 8: a) płaszczyzna xy z niewielką ilością defektów w postaci mikropęknięć i porów (pow. 50x); b) płaszczyzna zx z nieznaczną ilością defektów: porów oraz mikropęknięć (pow. 50x). Podczas obserwacji mikroskopowych stwierdzono niewielką ilość mikropęknięć w środkowej części próbki, zaś większą ilość tego typu defektów przy jednej z krawędzi próbki



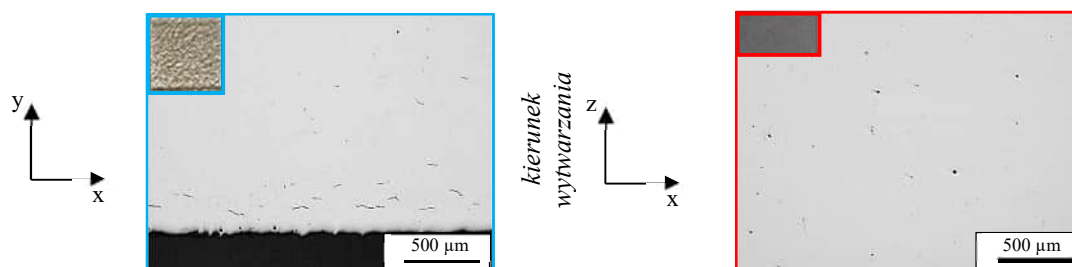
Rysunek 78. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego wypolerowanej próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 9: a) płaszczyzna xy z zauważalną niewielką ilością defektów w postaci porów (pow. 50x); b) płaszczyzna zx z nieznaczną ilością defektów takich jak pory czy też mikropęknięcia (pow. 50x)

Wytworzone podczas procesów SLM nr 6 – 9 próbki, które na tym etapie optymalizacji wydruku próbek z proszku stopu IN 713C charakteryzowały się największym zagęszczeniem wytrawiono odczynnikami Marble’a. Wytrawienie płaszczyzn zx tych próbek miało na celu obserwację geometrii utworzonych w tych procesach SLM jezierek spawalniczych (Rys. 79). Na zdjęciach mikroskopowych dla procesów SLM nr 7, 8 oraz 9 nie zaobserwowano charakterystycznych półkolistych kształtów wytworzonych jezierek spawalniczych, które wpływają na dobre wiązanie pomiędzy kolejnymi warstwami. Jedynie na zdjęciu próbki otrzymanej w procesie SLM nr 6 wspomniany wyżej kształt jezierek był zauważalny.



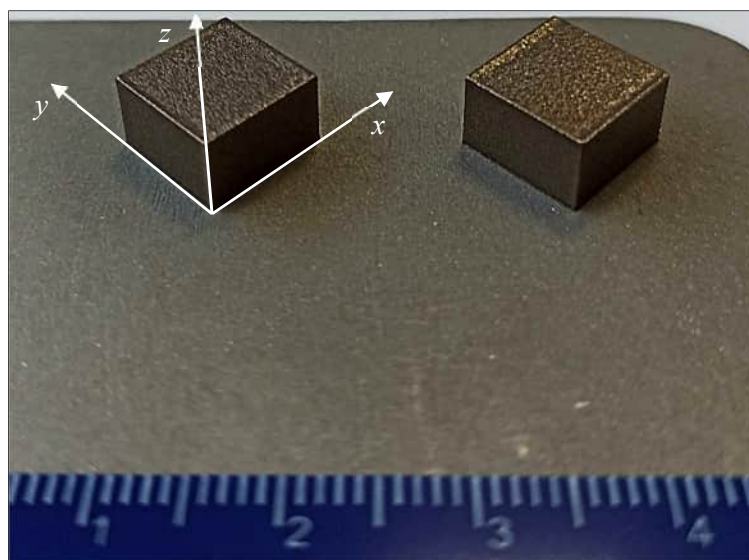
Rysunek 79. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego przedstawiające płaszczyznę zx wytrawionych odczynnikiem Marble'a próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesach SLM nr: a) 6; b) 7; c) 8 oraz d) 9. Powiększenie 50x

W procesie SLM nr 10 dokonano podwyższenia mocy lasera do 100 W, przy jednoczesnym zwiększeniu szybkości skanowania wiązką lasera do 700 mm/s oraz zastosowaniu odległości pomiędzy liniami skanowania na poziomie 100 μm . Dzięki użyciu takich parametrów pomimo zwiększonej mocy lasera wartość VED nie wzrosła w znaczący sposób i przyjęła wartość 71,4 J/mm³, czyli zbliżoną do tej zastosowanej podczas procesu SLM nr 8, gdzie uzyskano próbkę o największym zagęszczeniu. Próbki wytworzone w procesie nr 10 uzyskały zagęszczenie na poziomie 97,9 %. Zastosowane w tym przypadku parametry wydruku nie pozwoliły jednak na wyeliminowanie wad w postaci mikropęknięć obecnych w pobliżu krawędzi próbek oraz nielicznych porów, co jest widoczne na zdjęciach mikroskopowych na Rys. 80.

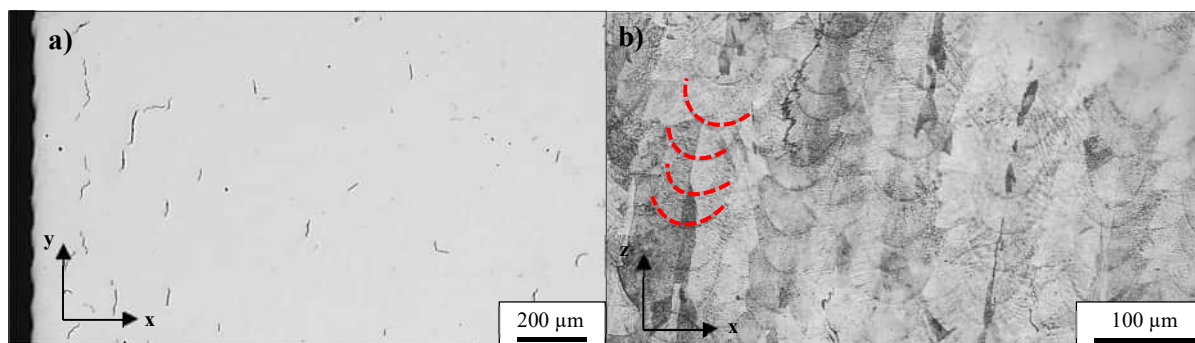


Rysunek 80. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego przedstawiające płaszczyzny xy oraz zx próbek wytworzonych z proszku stopu IN 713C w procesie SLM nr 10 ($\text{VED} = 71,4 \text{ J/mm}^3$); pow. 50x. Na zdjęciach zaobserwowano defekty w postaci porów oraz mikropęknięć

Optymalizacja wydruku próbek z proszku stopu IN 713C zakończyła się na procesie SLM nr 11. W procesie tym zmniejszono grubość nakładanej warstwy proszku do 15 μm . Szybkość skanowania wiązką lasera oraz odległość pomiędzy liniami skanowania (100 μm) pozostały takie same jak w przypadku procesu SLM nr 10. Zmniejszono natomiast nieznacznie moc lasera (90 W) tak, aby wartość objętościowej gęstości energii lasera nie zwiększyła się znacząco. Przy zastosowaniu powyższych parametrów wydruku wartość VED wyniosła 85,7 J/mm³. Otrzymane w tym procesie próbki charakteryzowały się najwyższym zagęszczeniem spośród wszystkich wytworzonych. Gęstość tych próbek wynosiła około 99,2 % (Rys. 81). Dalsza optymalizacja przy zastosowaniu innych parametrów nie podwyższyła zagęszczenia próbek wytworzonych z proszku stopu IN 713C. Nawet w przypadku próbki charakteryzującej się największą gęstością zastosowane parametry nie pozwoliły na całkowite wyeliminowanie defektów w postaci mikropęknięć (Rys. 82).



Rysunek 81. Zdjęcie próbek wytworzonych procesie SLM nr 11 z proszku stopu IN 713C bezpośrednio po ich wydruku. Otrzymane w tym procesie SLM próbki charakteryzowały się najwyższą gęstością, około 99,2 %



Rysunek 82. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM nr 11 przedstawiające: a) płaszczyznę xy po jej wypolerowaniu, widoczne mikropęknięcia zlokalizowane bliżej jednej z krawędzi próbki (pow.100x); b) płaszczyzna zx po wytrawieniu odczynnikami Marble'a z widoczną geometrią jeziorek spawalniczych

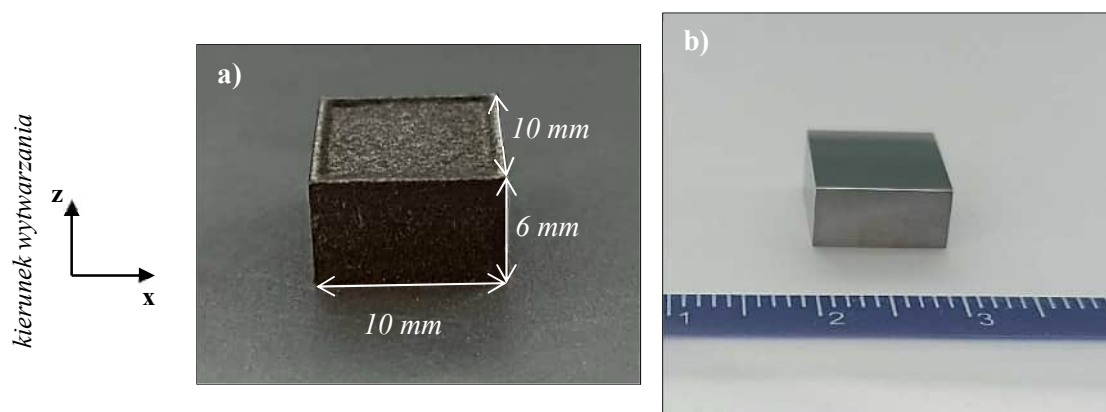
Płaszczyzna zx próbki wytworzonej podczas procesu SLM nr 11 (Rys. 82b) o największym stopniu gęstości ukazała rozwój warstw i geometrię jeziorek spawalniczych. Kształt i głębokość uzyskanego jeziorka spawalniczego zależą od zastosowanej energii lasera określonej przez parametr VED i wpływają na dobre wiązanie między sąsiednimi warstwami. Energia ta powinna być wystarczająca do stopienia warstwy proszku, jak również warstw już zestalonych. Według literatury jeziorko powinno mieć półkolisty przekrój poprzeczny, w którym głębokość jest w przybliżeniu równa połowie jego szerokości [246]. Powstawanie takich jeziorek spawalniczych zaobserwowano podczas przetwarzania proszku IN 713C w procesie SLM nr 11. Charakteryzowały się one półkolistym kształtem, co wynikało z rozkładu Gaussa energii wiązki lasera.

9.4.2. Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.)

Proszek stopu IN 713C domieszkowany jonami renu poprzez syntezę chemiczną opartą na metodzie Pechiniego także przetwarzano w procesie selektywnego stapiania wiązką lasera. Tak jak dla proszku bez domieszki renu w przypadku wszystkich procesów druku zastosowano naprzemienną strategię skanowania wiązką lasera. Pierwszymi parametrami, które wykorzystano podczas wytwarzania próbek z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) były te, które pozwoliły na otrzymanie próbek o najwyższej gęstości z niedomieszkowanego proszku stopu IN 713C. Parametry tego procesu przedstawiono w Tabeli 18, zaś zdjęcia wytworzonej w tym procesie próbki na Rys. 83.

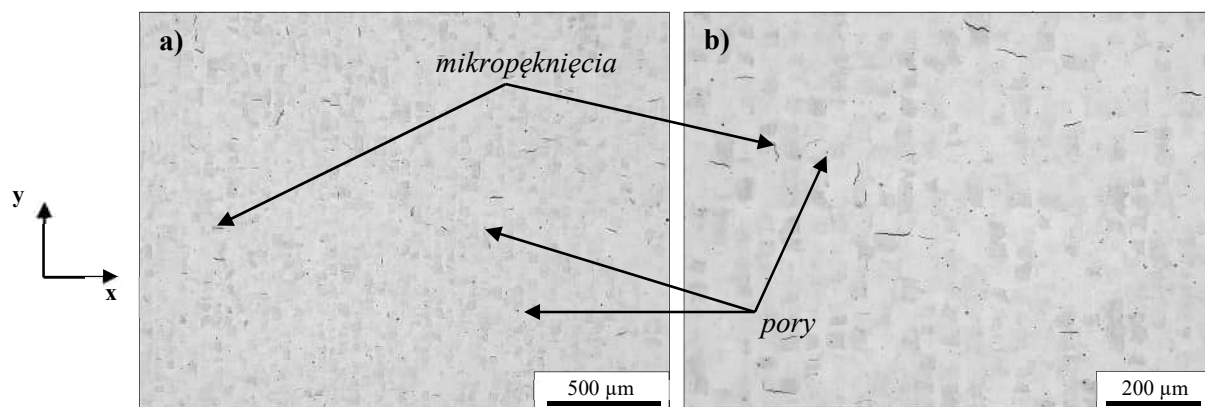
Tabela 18. Parametry zastosowane w trakcie optymalizacji procesu przetwarzania proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) w technologii selektywnego stapiania wiązką lasera

Proces SLM nr	Parametry wydruku				VED [J/mm ³]	Gęstość [%]
	P [W]	V [mm/s]	d [μm]	H [μm]		
1	90,0	700,0	15,0	100,0	85,7	98,6 ± 4,9
2	90,0	700,0	15,0	120,0	71,4	98,4 ± 4,9
3	90,0	700,0	20,0	100,0	64,3	96,2 ± 4,8
4	90,0	700,0	20,0	120,0	53,6	93,2 ± 4,7

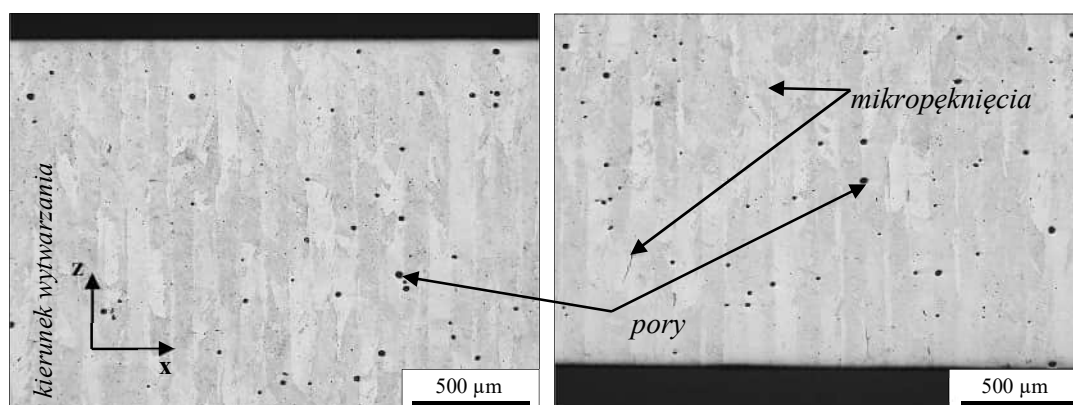


Rysunek 83. Próbką wytworzona z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) w technologii selektywnego stapiania wiązką lasera w procesie nr 1: a) próbka bezpośrednio po wydruku; b) próbka po procesie szlifowania i polerowania

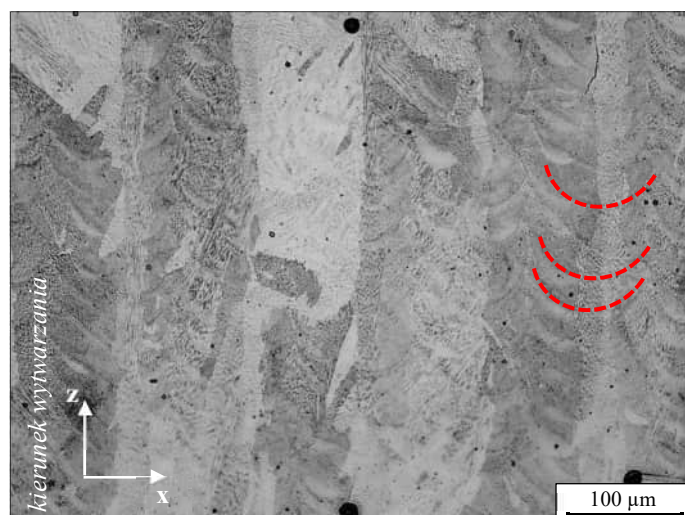
Obserwacje przy użyciu mikroskopu świetlnego wytworzonej w procesie SLM nr 1 (Tabela 18) próbki wykazały obecność w płaszczyźnie xy (Rys. 84) oraz płaszczyźnie zx (Rys. 85) defektów w postaci mikropęknięć oraz porów. Tak jak miało to miejsce w przypadku próbek SLM niedomieszkowanych renem największa ilość defektów była zlokalizowana przy krawędziach próbek. Domieszka renu nie wpłynęła na wyeliminowanie wspomnianych wyżej wad, a w konsekwencji nie uzyskano większego zagęszczenia próbki. Gęstość otrzymanej próbki była zbliżona do tej osiągniętej w przypadku przetwarzania niedomieszkowanego proszku IN 713C i wyniosła około 98,6 %.



Rysunek 84. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego przedstawiające płaszczyznę xy próbki wytworzonej w technologii SLM (proces nr 1) z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.): a) pow. 50x; b) pow. 100x. Próbkę wytrawiono odczynnikami Marble'a. Na zdjęciach zaznaczono defekty w postaci mikropęknięć oraz porów

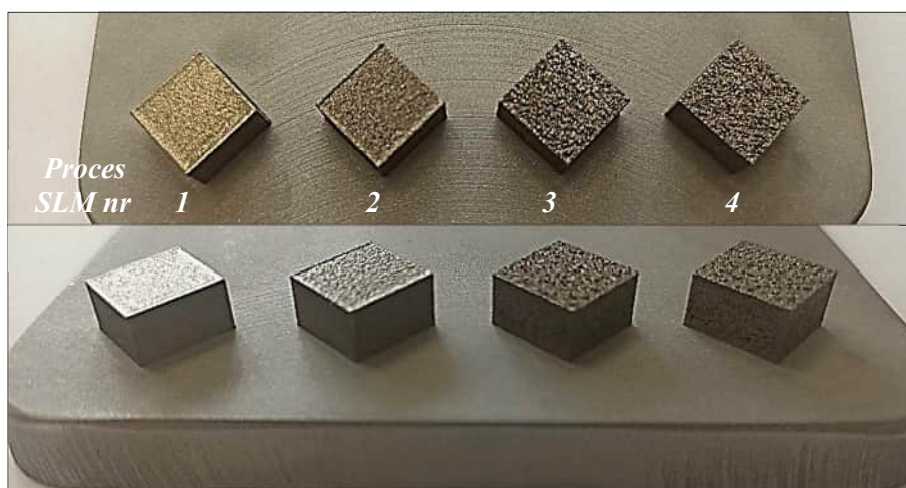


Rysunek 85. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego przedstawiające defekty w postaci porowatości oraz mikropęknięć występujące w płaszczyźnie zx próbki wytworzonej w technologii SLM (proces nr 1) z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Próbkę wytrawiono odczynnikami Marble'a, pow. 50x



Rysunek 86. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego przedstawiające geometrię jezierek spawalniczych w próbce wytworzonej w technologii SLM (proces nr 1) z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Płaszczyzna zx próbki wytrawiona odczynnikami Marble'a, pow. 200x

Jak wynika z danych zamieszczonych w Tabeli nr 18 kolejne modyfikacje parametrów wydruku nie przyniosły zmniejszenia ilości występujących w próbkach domieszkowanych renem defektów głównie w postaci mikropęknięć oraz porowatości. Tym samym nie wytworzono próbek o wyższym zagęszczeniu niż to uzyskane przy zastosowaniu parametrów dla procesu SLM nr 1. Dalsze badania prowadzono zatem dla próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) o gęstości około 98,6 % wydrukowanych przy zastosowaniu parametrów dla procesu nr 1.



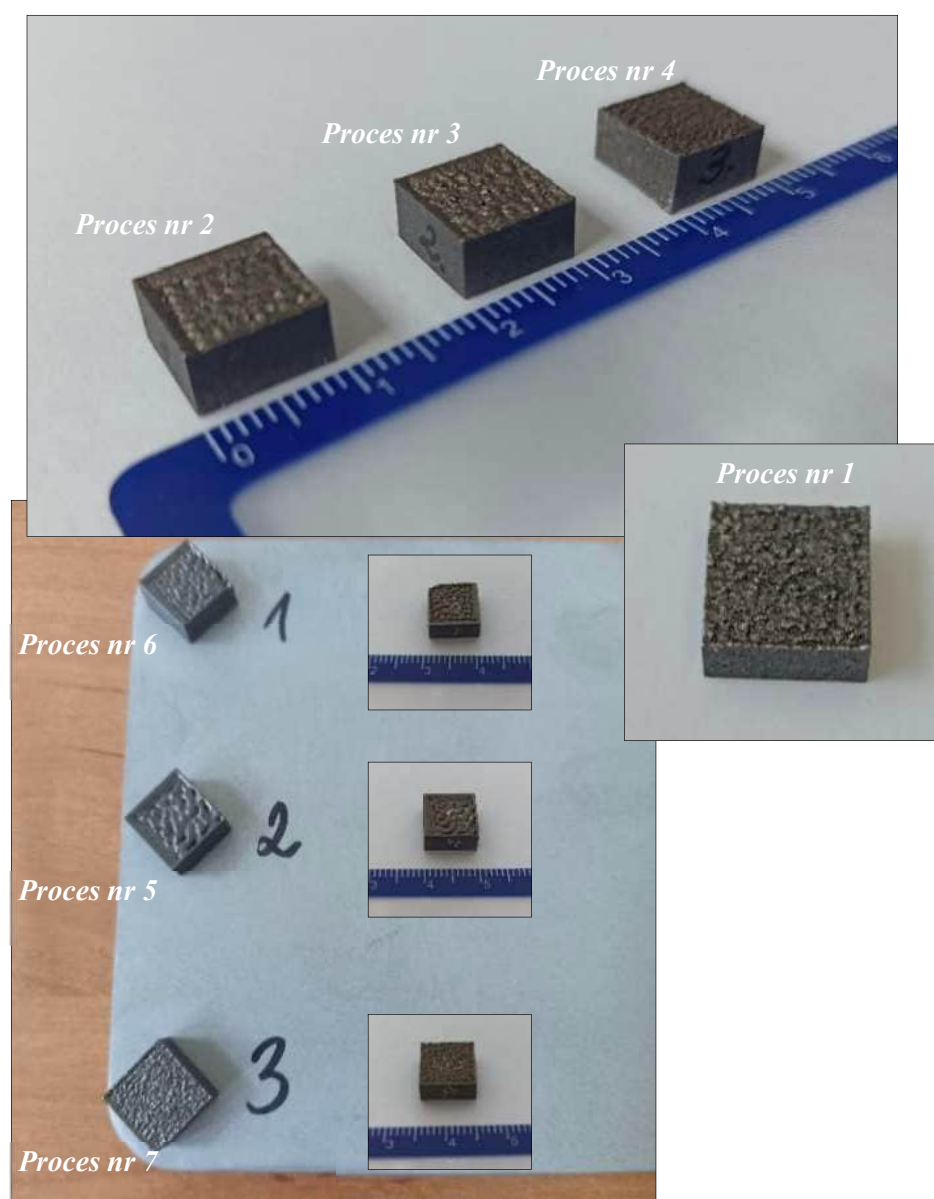
Rysunek 87. Zdjęcie próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu w technologii SLM z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) przy zastosowaniu parametrów zestawionych w Tabeli 18. W procesie nr 1 otrzymano próbkę charakteryzującą się najwyższą gęstością, zaś w procesie nr 4 próbkę o najmniejszym stopniu zagęszczenia

9.4.3. Optymalizacja procesu drukowania stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.)

Dla proszku stopu IN 713C z większą domieszką renu tj. 3 % at. również zastosowano parametry, przy których uzyskano największą gęstość próbek wytworzonych z proszku IN 713C (proces SLM nr 11 – Tabela 17, str. 125) oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) (proces SLM nr 1 – Tabela 18, str. 135). Parametry zastosowane podczas optymalizacji procesu wydruku dla proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) przedstawiono w Tabeli 19. Przy zastosowaniu parametrów dla procesu nr 1 nie otrzymano próbek o zagęszczeniu na poziomie około 99 %, którą uzyskiwano w przypadku przetwarzanych wcześniej proszków IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Podczas prowadzonego procesu wydruku zauważono niecałkowite przetapianie się nakładanego przez zgarniacz proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.). Wytworzone próbki charakteryzowały się zaś znacznym stopniem chropowatości powierzchni w płaszczyźnie xy oraz zx, co jest widoczne na Rys. 88. Obserwacje okiem nieuzbrojonym wykazały defekty w postaci niepełnego przetopu materiału i braku wiązania pomiędzy warstwami. Takiej jakości powierzchni wytworzonych próbek nie zaobserwowano przy zastosowaniu tych samych parametrów dla proszków stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Gęstość uzyskanych w procesie SLM nr 1 próbek IN 713C Re⁷⁺ (3 % at.) wyniosła zaledwie około 92 %. Ze względu na obserwowany brak przetopu materiału proszkowego w kolejnym procesie postanowiono zastosować wyższą moc lasera i w ten sposób uzyskać wyższą objętościową gęstość energii lasera (Proces nr 2 – Tabela 19). Zastosowana wyższa moc lasera na poziomie 100 W pozwoliła na zwiększenie parametru VED do około 95 J/mm³. Tym razem uzyskano wyższą gęstość wytworzonych próbek, bo 96,6 %. Częściowo zmniejszono ilość miejsc z niepełnym przetopem materiału proszkowego. Obserwacje mikroskopowe ujawniły jednak znaczącą ilość miejsc z mikropęknięciami zlokalizowanym w całej objętości próbki. W kolejnych dwóch procesach powrócono do niższej mocy lasera wynoszącej 90 W, zmieniając jednocześnie szybkość skanowania wiązką lasera na niższą (Proces nr 3 – Tabela 19) oraz wyższą (Proces nr 4 – Tabela 19). Powierzchnie wytworzonych w tych procesach próbki miały podobną morfologię (Rys. 88), natomiast wyższą gęstością charakteryzowała się próbka wytworzona w procesie SLM nr 3 (95,9 %). Obserwacje przy użyciu mikroskopu świetlnego wykazały jednak obecność mikropęknięć na całej jej powierzchni.

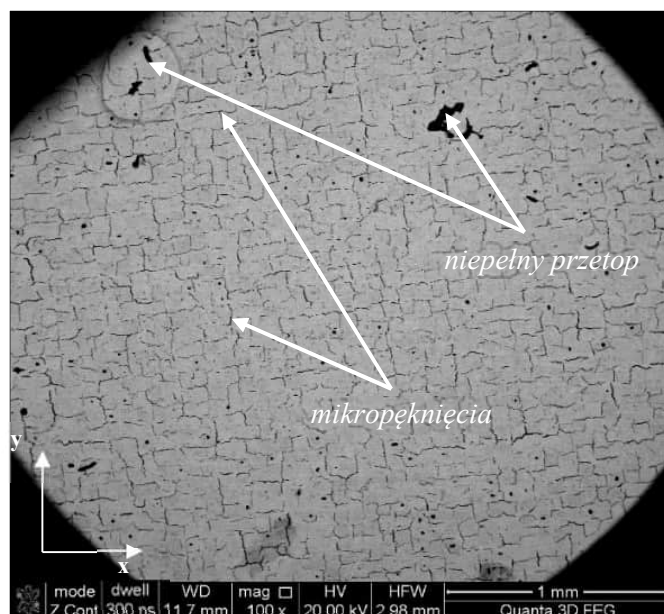
Tabela 19. Parametry zastosowane w trakcie optymalizacji procesu przetwarzania proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) w technologii selektywnego stapiania wiązką lasera

Proces SLM nr	Parametry wydruku				VED [J/mm ³]	Gęstość [%]
	P [W]	V [mm/s]	d [μm]	H [μm]		
1	90,0	700,0	15,0	100,0	85,7	92,3 ± 4,6
2	100,0	700,0	15,0	100,0	95,2	96,6 ± 4,8
3	90,0	600,0	15,0	100,0	100,0	95,9 ± 4,8
4	90,0	800,0	15,0	100,0	75,0	92,5 ± 4,6
5	90,0	400,0	15,0	100,0	150,0	95,7 ± 4,8
6	80,0	400,0	15,0	100,0	133,3	94,9 ± 4,7
7	80,0	600,0	15,0	100,0	88,9	91,9 ± 4,6

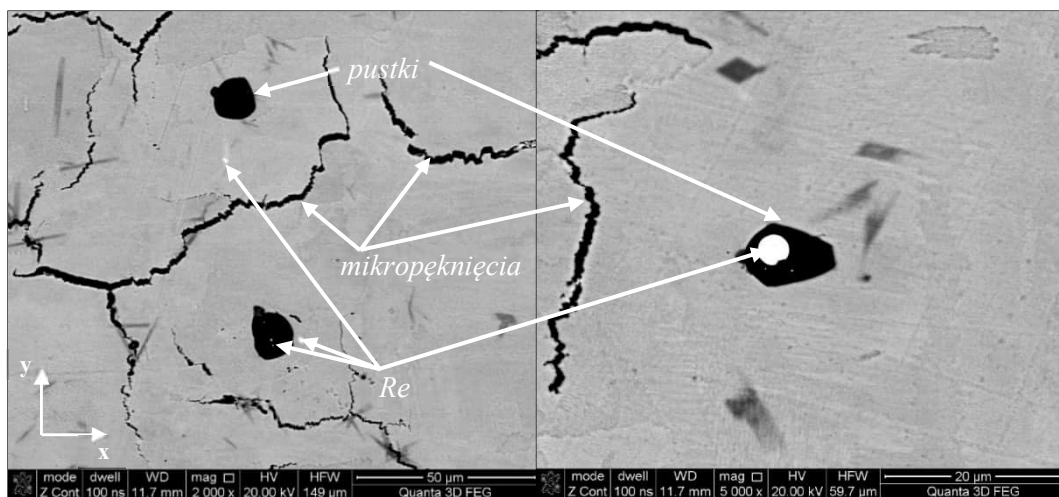


Rysunek 88. Zdjęcia próbek wytworzonych z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) w procesie SLM w zależności od zastosowanych parametrów zebranych w Tabeli 19

Z analizy próbek wytworzonych w procesach nr 5 – 7 (Rys. 88) wynika, że zmiana parametrów nie wpłynęła na poprawę jakości powierzchni uzyskiwanych próbek. Badania gęstości wytworzonych w tych procesach próbek wykazały, że nie uzyskano wyższego zagęszczenia próbek od tego otrzymanego w procesie SLM nr 2, czyli 96,6 %. Ze względu na brak znaczącej poprawy gęstości wytwarzanych z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) próbek, oraz tworzących się w całej objętości mikropęknięć zakończono próby wydruku próbek z tego proszku. Występujące w próbkach liczne mikropęknięcia prawdopodobnie były związane z problemem przetopienia renu, który jako domieszka został równomiernie rozproszony na powierzchni cząstek proszku IN 713C. Badania przy użyciu SEM wykazały obecność renu w postaci jednorodnych cząstek o wielkościach nanometrycznych w pustych przestrzeniach oraz w obszarze mikropęknięć Rys. 89 oraz Rys. 90.



Rysunek 89. Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające wytrawioną odczynnikiem Marble'a płaszczyznę xy próbki wytworzonej z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) przy zastosowaniu parametrów z procesu SLM nr 3 (Tabela 19). W całej płaszczyźnie xy obserwowane defekty w postaci mikropęknięć

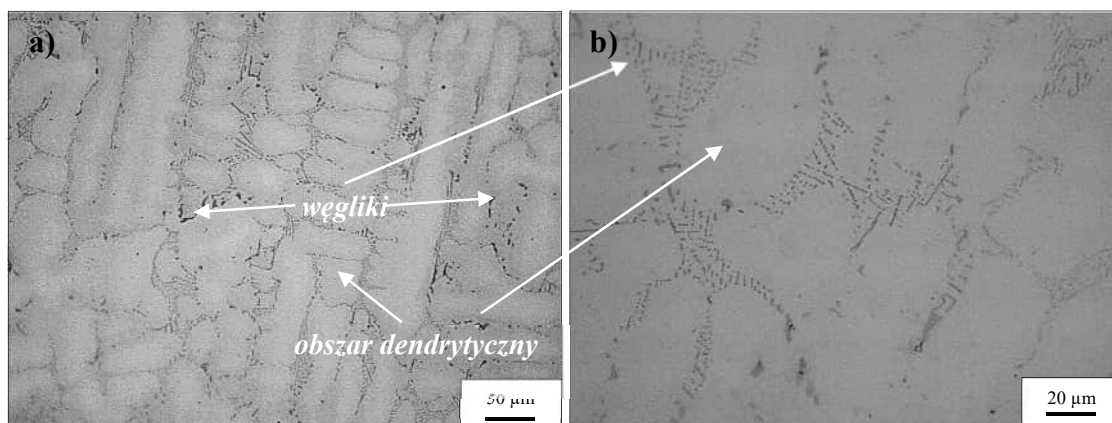


Rysunek 90. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego zarejestrowane przy różnych powiększeniach przedstawiające wytrawioną odczynnikiem Marble'a płaszczyznę xy próbki wytworzonej z proszku IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) przy zastosowaniu parametrów z procesu SLM nr 3 (Tabela 19). W płaszczyźnie xy próbki obserwowane defekty w postaci mikropęknięć i pustych przestrzeni nieprzetopionego materiału w których zauważono nieprzetopione cząstki renu

9.5. Mikrostruktura stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ wytworzonych w procesie SLM

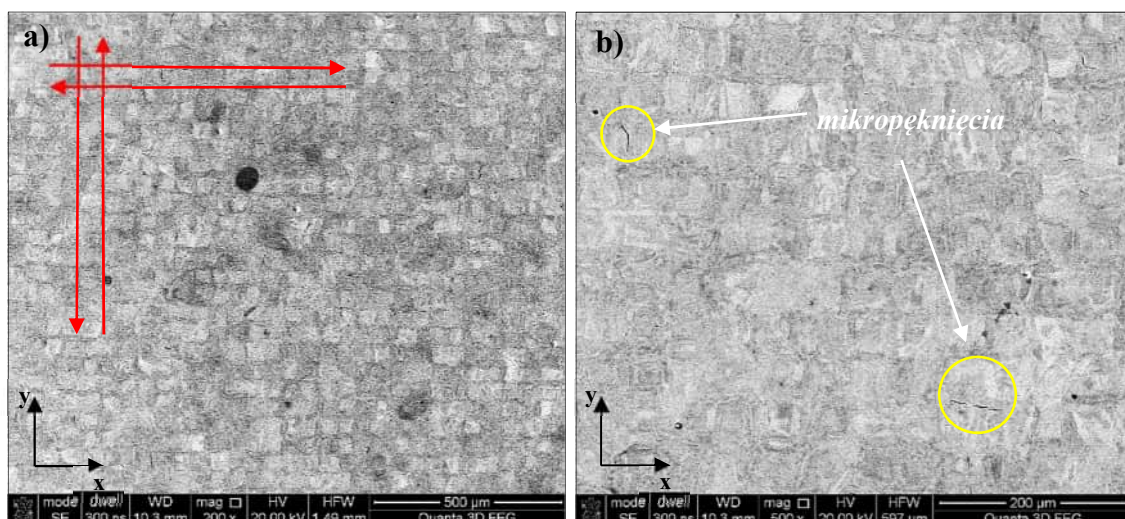
W celu porównania mikrostruktury wytworzonych w procesie SLM próbek z proszków na bazie stopu IN 713C niedomieszkowanych oraz domieszkowanych renem prowadzono obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu świetlnego. Zgłady do badań wytrawiono chemicznie odczynnikiem Marble'a w celu ujawnienia ich mikrostruktury. Oprócz wspomnianych wyżej próbek SLM badaniom przy użyciu mikroskopu świetlnego poddany został również zgład odlewu stopu IN 713C, aby ukazać różnice w strukturze próbki odlanej oraz tych wytworzonych w technologii przyrostowej.

Na Rys. 91 przedstawiono mikrostrukturę stopu IN 713C w stanie odlanym po jego wytrawieniu mieszaniną kwasu solnego, kwasu azotowego (V) oraz gliceryny. Posiada ona budowę dendrytyczną. Składała się ona z obszarów dendrytycznych zawierających fazę γ oraz γ' zaś w obszarach międzidendrytycznych oraz wzdłuż granic ziaren obserwowano obecność węglików pierwotnych (MC) zaznaczonych na zarejestrowanych zdjęciach.

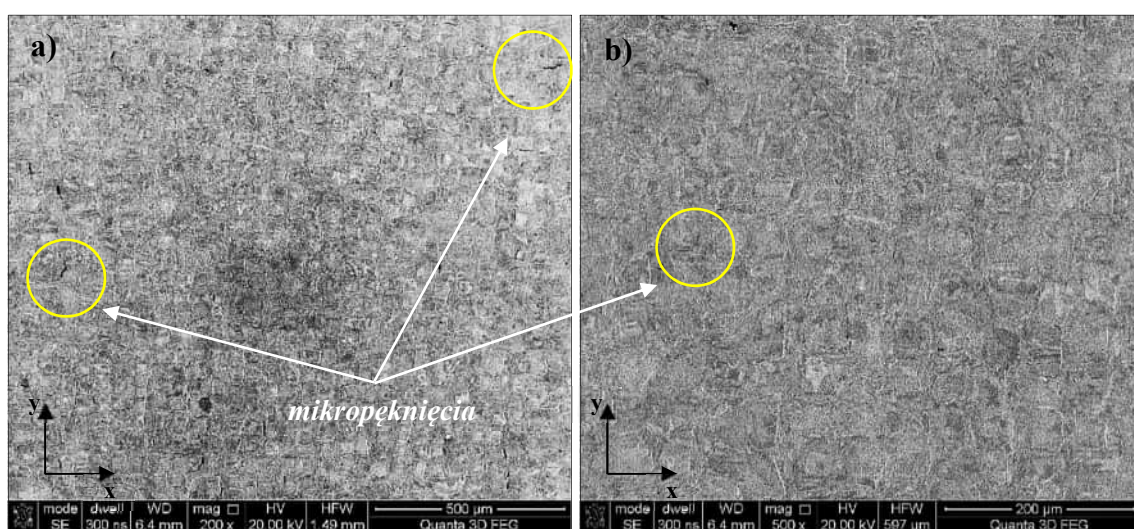


Rysunek 91. Zdjęcia mikrostruktury próbki odlewu stopu IN 713C po jej wytrawieniu (mieszaniną kwasu solnego, kwasu azotowego (V) oraz gliceryny) wykonane przy użyciu mikroskopu świetlnego: a) pow. 200x; b) pow. 500x

W przypadku wszystkich wytworzonych w procesie SLM próbek na bazie proszku stopu IN 713C mikrostruktura płaszczyzny równoległej do kierunku wytwarzania (xy) była taka sama (Rys. 92 – 94). Na załączonych zdjęciach płaszczyzn xy dla poszczególnych próbek widoczne były ścieżki skanowania wiązką lasera o szerokości 100 μm . Proces trawienia ujawnił prostopadłe do siebie ścieżki topienia, co wynikało z zastosowanej naprzemiennej strategii skanowania, którą zaznaczono na Rys. 92 przy użyciu czerwonych strzałek. Na zdjęciach zaobserwowano również wady w postaci mikropęknięć (Rys. 92b, Rys. 93b, Rys. 94), które są wynikiem występujących naprężeń szczątkowych w trakcie prowadzonego procesu wydruku wywołanych dużymi gradientami temperatury w zestalonym materiale, spowodowanymi szybkim topnieniem i krzepnięciem podczas procesu SLM.

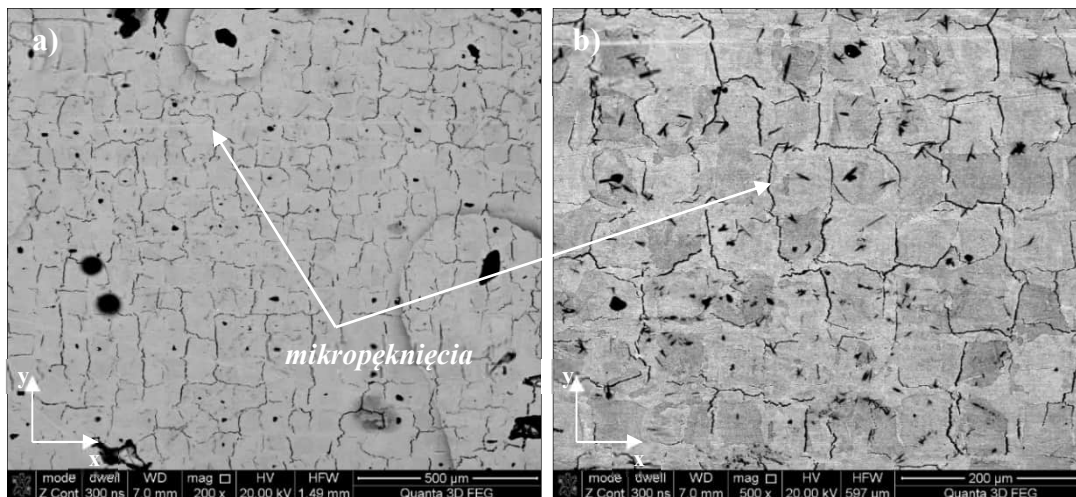


Rysunek 92. Zdjęcia SEM przedstawiające mikrostrukturę płaszczyzny xy próbki stopu IN 713C otrzymanej w procesie SLM: a) widoczne ścieżki skanowania wiązką lasera, na czerwono zaznaczona zastosowana podczas procesu naprzemienna strategia skanowania; b) wady w wytworzonej próbce stopu w postaci mikropęknięć

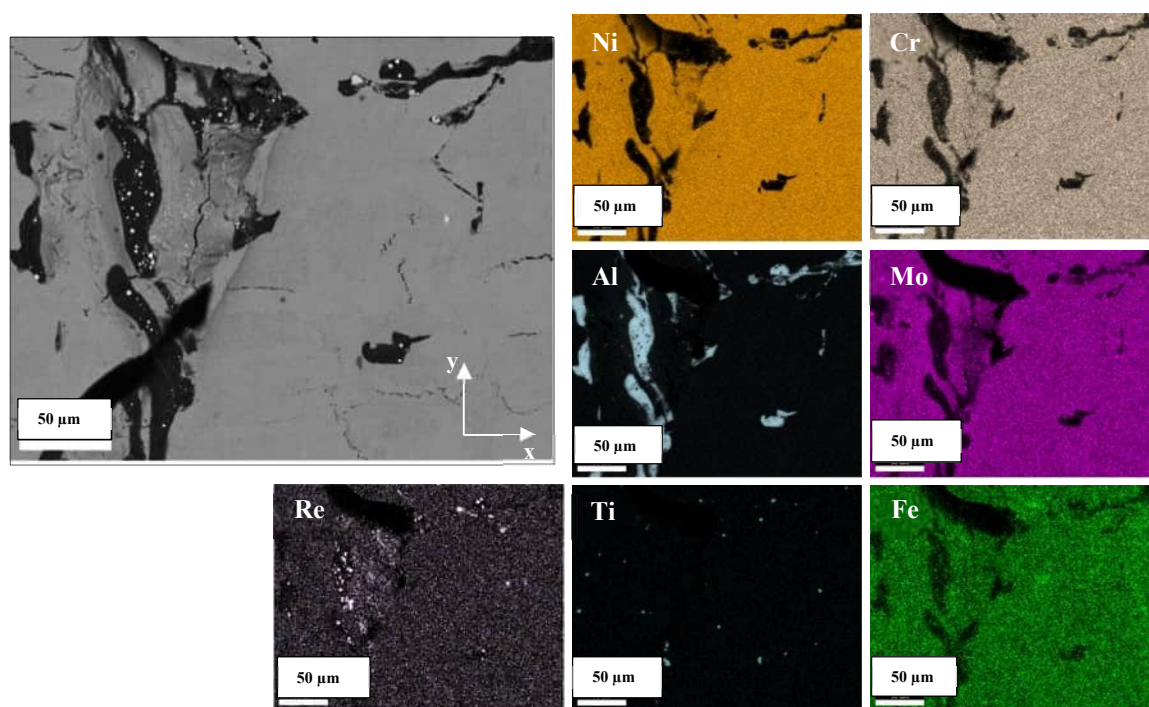


Rysunek 93. Zdjęcia SEM przedstawiające mikrostrukturę płaszczyzny xy próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺(1 % at.) otrzymanej w procesie SLM: a), b) widoczne ścieżki skanowania wiązką lasera oraz wady w wytworzonej próbce stopu w postaci mikropęknięć

W przypadku próbki z domieszką renu 3 % at. w płaszczyźnie xy również widoczne były ścieżki skanowania spowodowane wiązką lasera. Jednak na granicach tych ścieżek zlokalizowane były pęknięcia (Rys. 94). Dodatkowo w płaszczyźnie xy tej próbki zaobserwowano miejsca z nieprzetopionym materiałem. W pustkach tych zaś zlokalizowane były cząstki renu, co potwierdziła mikroanaliza EDS (Rys. 95).



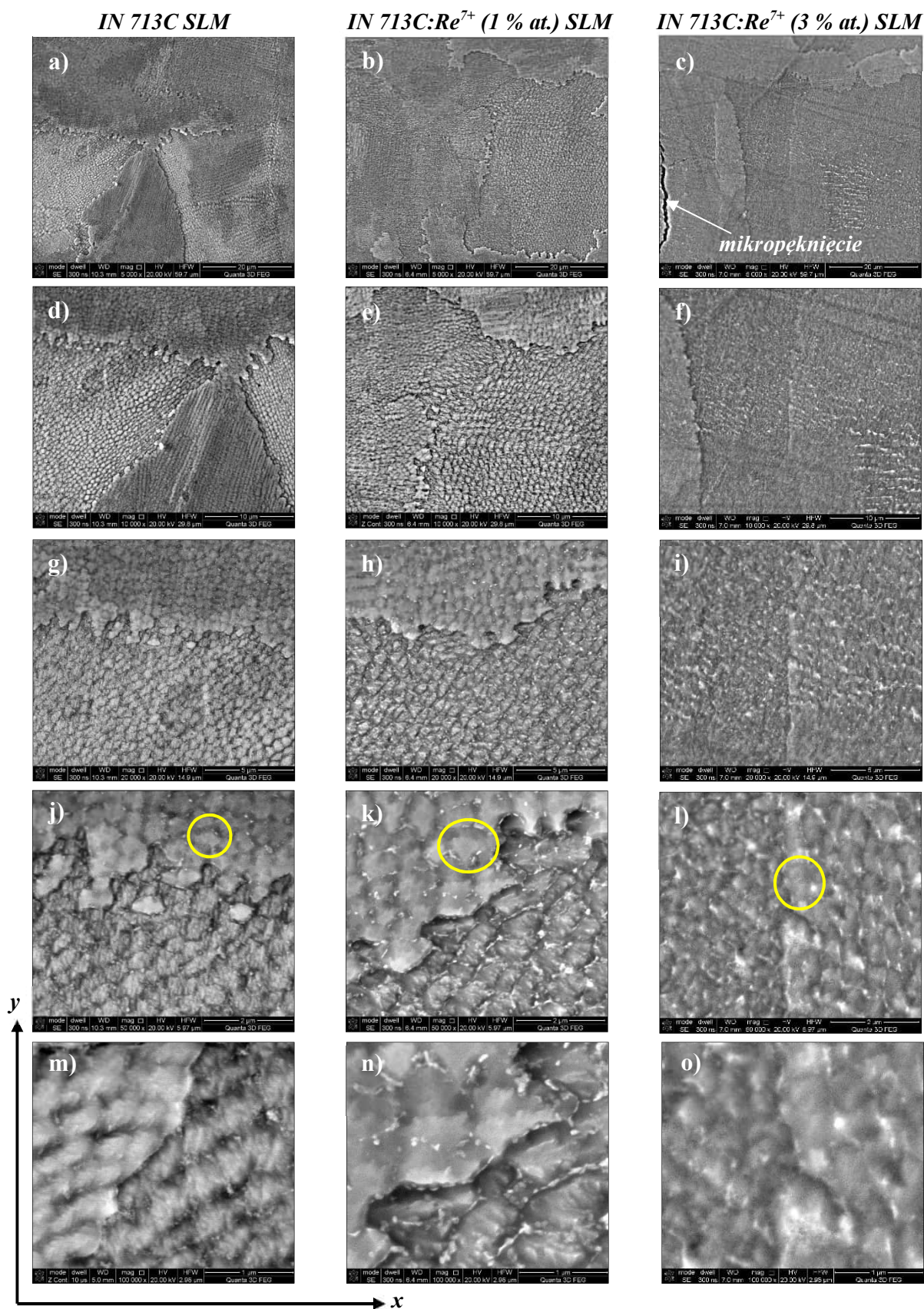
Rysunek 94. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające mikrostrukturę płaszczyzny xy próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) otrzymanej w procesie SLM: a), b) widoczne ścieżki skanowania wiązką lasera oraz wady w wytworzonej próbce stopu w postaci mikropęknięć występujących w całej płaszczyźnie xy



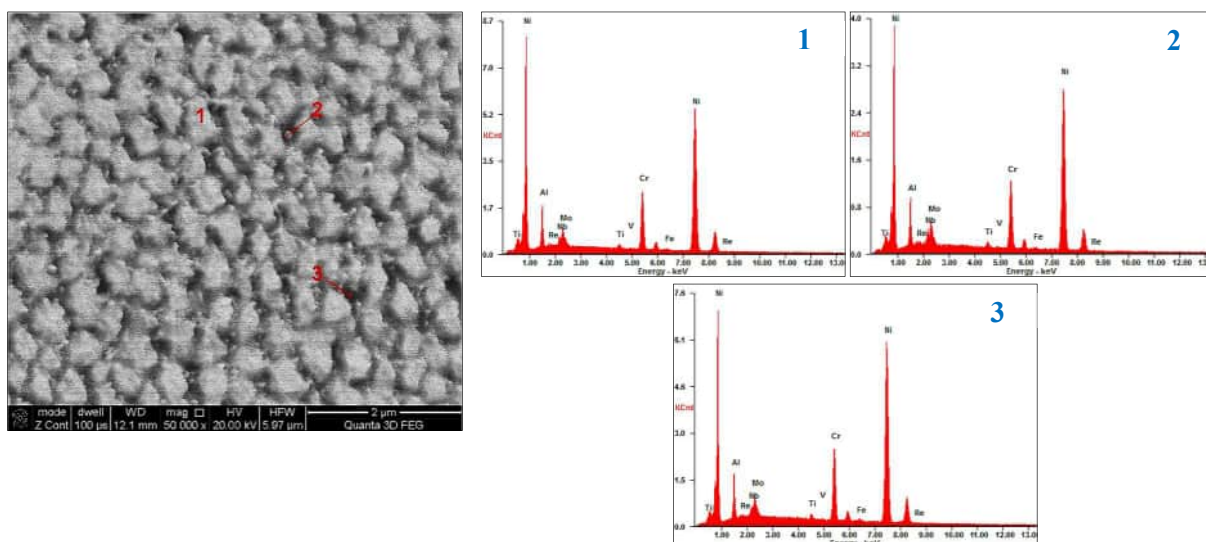
Rysunek 95. Rozkład pierwiastków w płaszczyźnie xy próbki ze stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) wytworzonej w procesie SLM

Porównanie mikrostruktury próbek wytworzonych w procesie SLM zaprezentowano na Rys. 96, gdzie widoczne są zdjęcia SEM wykonane w płaszczyźnie xy próbek stopów: IN 713C, IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) oraz IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) przy różnych powiększeniach. Na zdjęciach

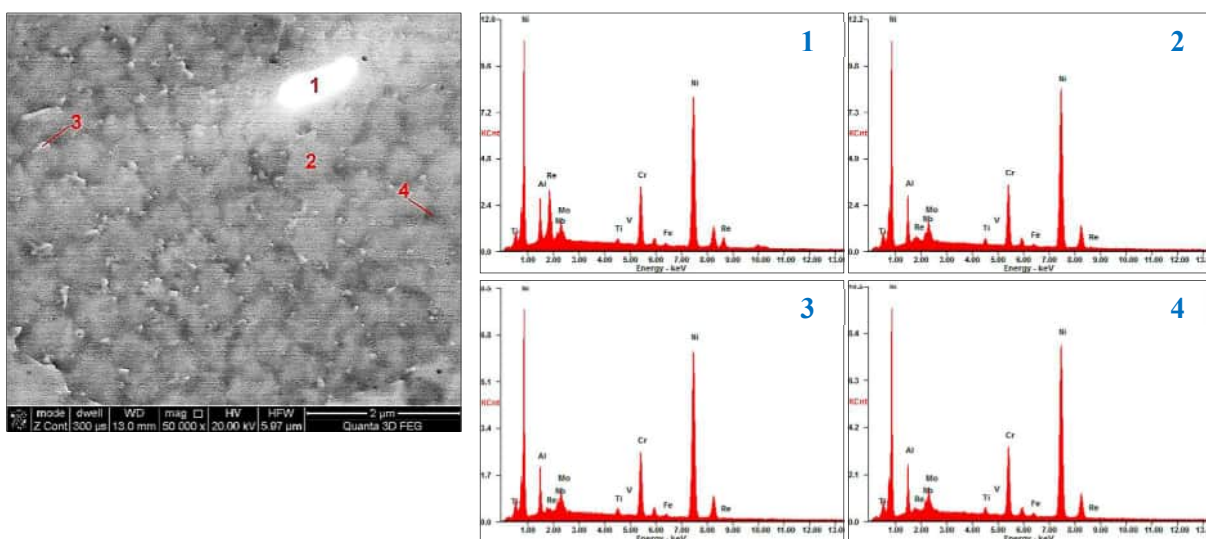
badanych próbek niezależnie od obecności w nich renu zaobserwowano pojedyncze ziarna zawierające dendryty o strukturze komórkowej (Rys. 96d – 96f). Utworzona w trakcie procesu SLM struktura dendrytyczna wynikała z mikrosegregacji pierwiastków stopowych. Obszary dendrytyczne były bogate w pierwiastki takie jak nikiel, chrom, aluminium, molibden, czy niob, co potwierdziła przeprowadzona mikroanaliza EDS. Analiza zdjęć SEM wykazała zmiany w mikrostrukturze spowodowane wprowadzeniem do stopu domieszki w postaci renu. Zmiany były widoczne w wielkości wytworzonych dendrytów (zaznaczonych na Rys. 96j – 96l), co było spowodowane obecnością atomów renu w osnowie γ . Szerokość dendrytów była największa w przypadku stopu z domieszką renu 3 % at., najmniejsza natomiast dla próbki stopu IN 713C niedomieszkowanego renem. Takie zmiany mikrostrukturalne mogły być związane z faktem, iż ren jako pierwiastek wzmacniający roztwór stały stopów na osnowie niklu ma tendencję do segregacji do dendrytów w których znajduje się faza γ . Dla próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM domieszkowanych renem wykonano punktową mikroanalizę przy zastosowaniu detektora EDS, aby określić gdzie w mikrostrukturze znajduje się ren. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 97 oraz Rys. 98. Dla stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) zaobserwowano obecność domieszki renu zarówno w obszarach dendrytycznych jak również międzydendrytycznych. Jego zawartość w zaznaczonych na Rys. 97 punktach wahała się od 0,5 do 1,1 % mas. W przypadku próbki z wyższą domieszką (3 % at. Re) mikroanaliza chemiczna potwierdziła obecność w jej mikrostrukturze klastra Re o wielkości około 1 μm (Rys. 98 – punkt 1). Dodatkowo analiza ta potwierdziła obecność renu we wszystkich obszarach mikrostruktury oznaczonych na Rys. 98, przy czym jego zawartość w obszarach dendrytycznych była wyższa niż w obszarach międzydendrytycznych.



Rysunek 96. Zdjęcia SEM przedstawiające przy różnych powiększeniach mikrostrukturę próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM niedomieszkowanych oraz domieszkowanych renem (1 % at., 3 % at.) – płaszczyzna xy



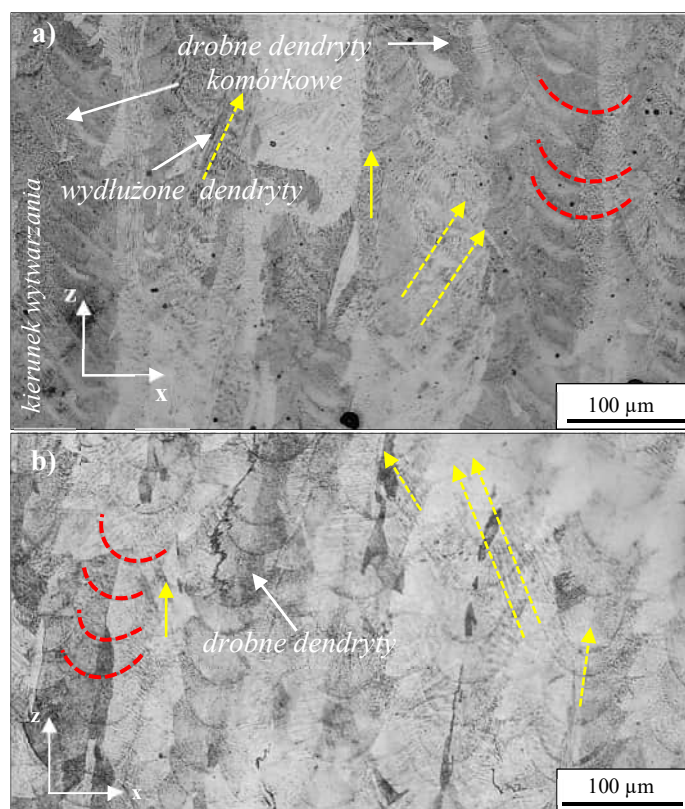
Rysunek 97. Widma promieniowania rentgenowskiego przedstawiające punktową mikroanalizę składu chemicznego próbki stopu IN 713C domieszkowanego renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM (płaszczyzna xy)



Rysunek 98. Widma promieniowania rentgenowskiego przedstawiające punktową mikroanalizę składu chemicznego próbki stopu IN 713C domieszkowanego renem (3 % at.) wytworzonej w procesie SLM (płaszczyzna xy)

Obserwacje mikroskopowe płaszczyzny prostopadłej do kierunku narastania warstw (zx) przygotowanych zglądów próbek wytworzonych w procesie SLM, a mianowicie: IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) prowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego. Ujawniły one jeziorka spawalnicze oraz ścieżki skanowania wiązką lasera, jak również tworzenie się kolejnych warstw, co jest charakterystyczne dla zastosowanej technologii przyrostowej. Zaobserwowano półkolistą morfologię utworzonych jeziorek spawalniczych związaną z rozkładem energii

Gausa wiązki lasera. Wewnątrz jeziorek obserwowano wydłużone dendryty oraz drobne dendryty komórkowe. Obserwacje w płaszczyźnie zx ujawniły także obecność kolumnowych ziarn wzrastających przez kilka warstw, nie do końca w kierunku równoległym do kierunku wytwarzania, bo odchylonych o kilka stopni (przerywane żółte strzałki na Rys. 99). Widoczne ziarna kolumnowe były wynikiem epitaksjalnego wzrostu ziaren dendrytycznych. Wzrost ziarna uwarunkowany jest głównie strumieniem ciepła podczas procesu SLM, ale także preferowaną krystalograficznie orientacją $\langle 001 \rangle$. Zauważono, że kierunek wzrostu dendrytów był inny w różnych obszarach obserwowanych płaszczyzny zx (żółte strzałki na Rys. 99) próbek IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Zjawisko to świadczyło o tym, że temperatura wewnątrz danego jeziorka spawalniczego była różna, pomimo iż ogólny kierunek przepływu ciepła był w przybliżeniu równoległy do kierunku narastania kolejnych warstw.



Rysunek 99. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego przedstawiające mikrostrukturę w płaszczyźnie zx próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM: a) IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.); b) IN 713C. Czerwoną przerywaną linią zaznaczone granice jeziorek spawalniczych, żółtymi strzałkami zaś kierunki wzrostu dendrytów

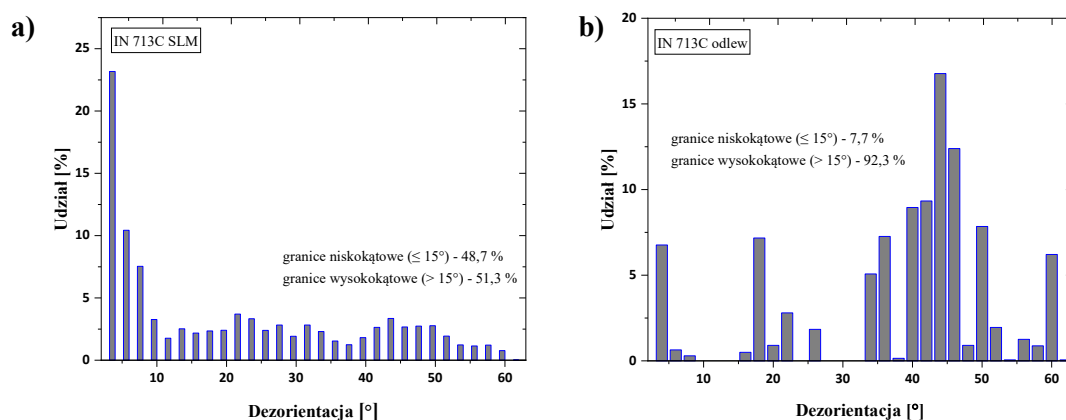
W przypadku próbek domieszkowanych renem na poziomie 3 % at. nie udało się uzyskać odpowiedniego stopnia ich zagęszczenia podczas wytwarzania w procesie SLM. Uzyskana gęstość próbek IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) na poziomie 96,6 % była zbyt niska, aby móc

ją porównać z próbkami SLM stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Przeprowadzone obserwacje mikrostruktury potwierdziły obecność w próbkach zawierających domieszkę renu na poziomie 3 % at. dużej ilości defektów w postaci mikropeknięć oraz braku przetopu materiału. W związku z powyższym badania mikrostrukturalne, były ostatnimi z badań przeprowadzonych dla stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.). Dalsze badania wytworzonych w procesie SLM stopów w tym analiza składu fazowego metodą XRD oraz badania mające na celu określenie wpływu wprowadzonej domieszki renu na właściwości użytkowe stopu IN 713C przeprowadzono tylko dla domieszki renu na poziomie 1 % at.

Badania metodą EBSD odlewu stopu IN 713C oraz stopu IN 713C wytworzonego w procesie SLM

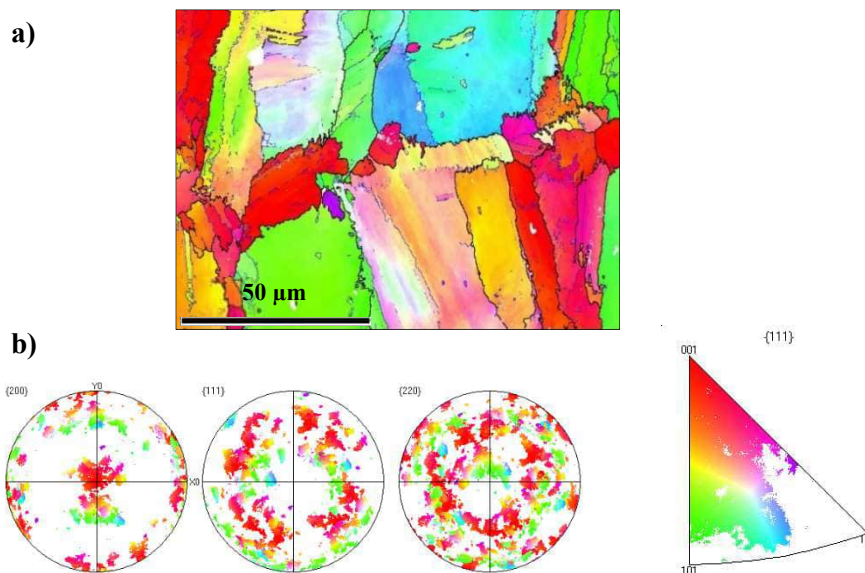
W przypadku próbki odlewu stopu IN 713C oraz próbki tego stopu wytworzonej w procesie SLM przeprowadzono również badania metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych. Metoda ta daje możliwość topograficznego określenia rozkładu granic ziaren. Granice ziaren wyznaczają zaś powierzchniowe defekty struktury krystalicznej. Mapowanie przeprowadzono z krokiem 1 μm dla próbki odlanej stopu IN 713C oraz 0,1 μm dla próbki wytworzonej w procesie SLM. Przyczyna różnicy w wielkości skoku między odlewem, a próbką SLM była związana z różną wielkością ziarna. Topografia powierzchni próbki SLM stopu IN 713C była dość jednorodna w porównaniu z niejednorodną topografią próbki odlewu. Przeprowadzona analiza wykazała, że próbka stopu IN 713C wytworzona w procesie SLM charakteryzowała się wąskim rozkładem orientacji granic ziaren (Rys. 100a). Stwierdzono dominację granic ziaren o niskim kącie ($\leq 15^\circ$), które stanowiły frakcję na poziomie 48,7 %. Wraz ze wzrostem kąta dezorientacji granic ziaren zmniejszała się natomiast liczba poszczególnych frakcji. Dla porównania różnicy wynikającej z zastosowanej technologii wytwarzania stopu przeanalizowano rozkład orientacji ziaren dla odlanej próbki stopu IN 713C (Rys. 100b). W tym przypadku zauważono węższy rozkład orientacji granic ziaren. Topografia powierzchni próbki odlewu była znacznie bardziej zróżnicowana niż ta obserwowana dla próbki otrzymanej w procesie SLM. W przypadku próbki odlanej ujawniły się kąty powyżej 15° . Przeprowadzona analiza wykazała, że największą frakcję około 17 % stanowiły granice ziaren o kącie dezorientacji 44° . Dla porównania frakcja zawierająca kąty poniżej 15° stanowiła 7,7 %. Analiza wielkości ziarn metodą EBSD w próbce odlewu stopu

IN 713C i próbce tego stopu wytworzonej w procesie SLM wykazała, że średnia średnica ziarna wyniosła odpowiednio 48,8 μm i 1 μm .

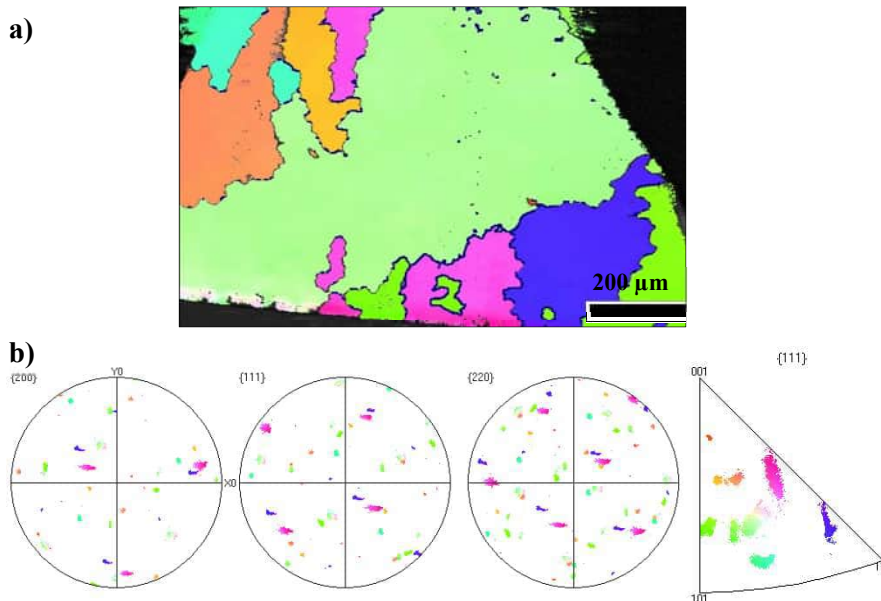


Rysunek 100. Histogramy kątów dezorientacji w przekroju poziomym stopu niklu IN 713C: a) próbka wytworzona metodą SLM; b) próbka odlewu

Podczas badań zarejestrowano mapy EBSD przekrojów poziomych (płaszczyzna xy) próbek stopu IN 713C w formie odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM (Rys. 101a i Rys. 102a), na których zaznaczono odpowiednio orientację niskokątową (czarna linia) i wysokokątową (niebieska linia) granic ziaren. Porównując próbkę stopu IN 713C wytworzoną w procesie SLM oraz odlewaną zaobserwowano znaczące różnice w kształcie i wielkości ziaren.



Rysunek 101. a) Mapa orientacji ziaren uzyskana metodą EBSD w przekroju poziomym (płaszczyzna xy) próbki SLM (wysoki kąt orientacji granic ziaren – niebieska linia); b) figury biegunowe – preferowana orientacja $\langle 001 \rangle$ dla próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM



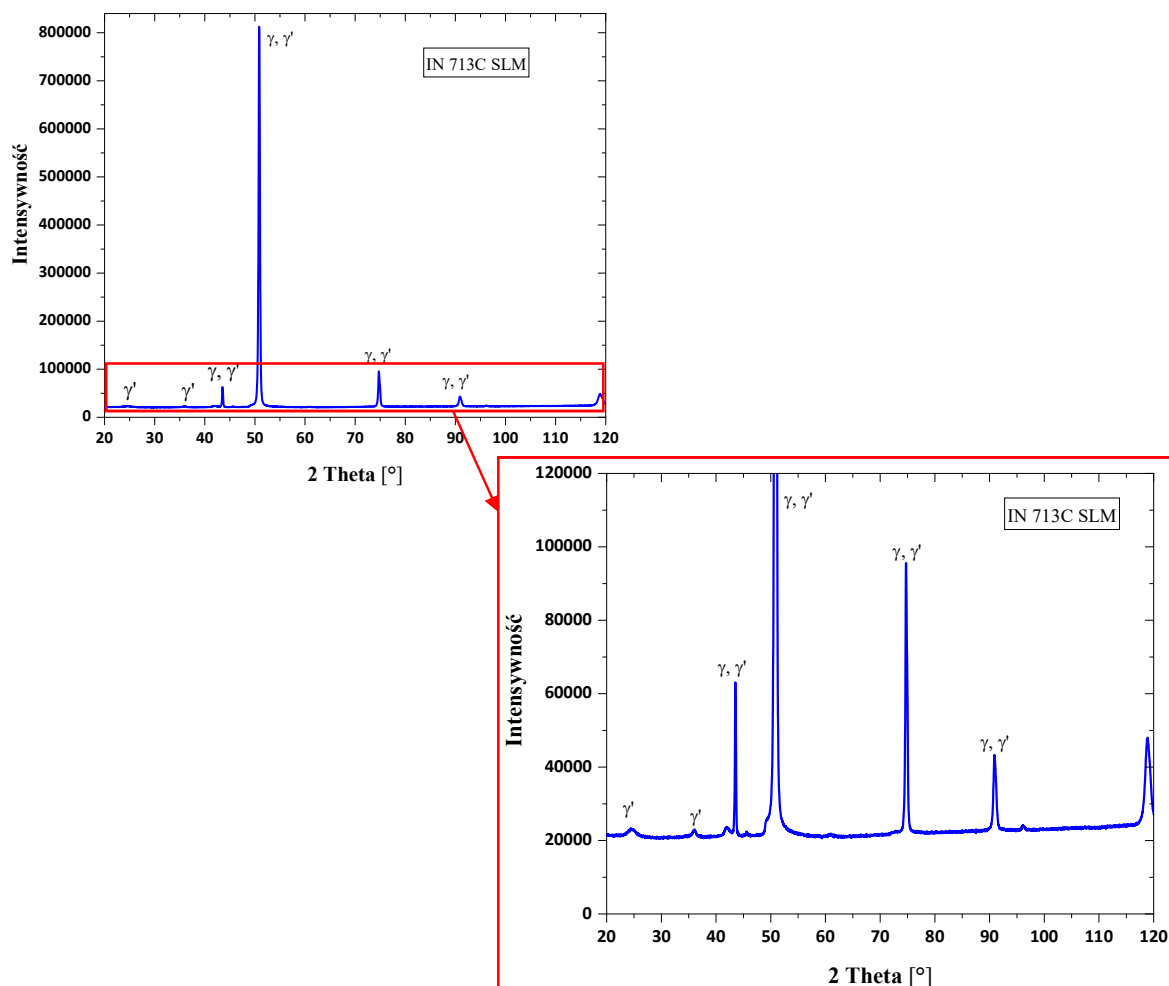
Rysunek 102. a) Mapa orientacji ziaren uzyskana metodą EBSD w przekroju poziomym odlanej próbki stopu IN 713C (wysoki kąt orientacji granic ziaren – niebieska linia); b) figury biegunowe – preferowana orientacja dla próbki odlewu stopu IN 713C

Z pomiarów orientacji ziaren metodą EBSD (wykonanych w płaszczyźnie xy) wykreślono również figury biegunowe bezpośrednie i odwrotne (Rys. 101b i 102b). Przedstawiają one teksturę próbki stopu IN 713C po procesie SLM (Rys. 101b) oraz po odlewaniu (Rys. 102b). W stopie IN 713C wytworzonym w procesie SLM ujawniono silną teksturę typu włókna $\langle 001 \rangle$, natomiast w przypadku odlewu tekstura jest mniej wykształcona z lokalnym maksimum skupionym wokół bieguna $\langle 113 \rangle$.

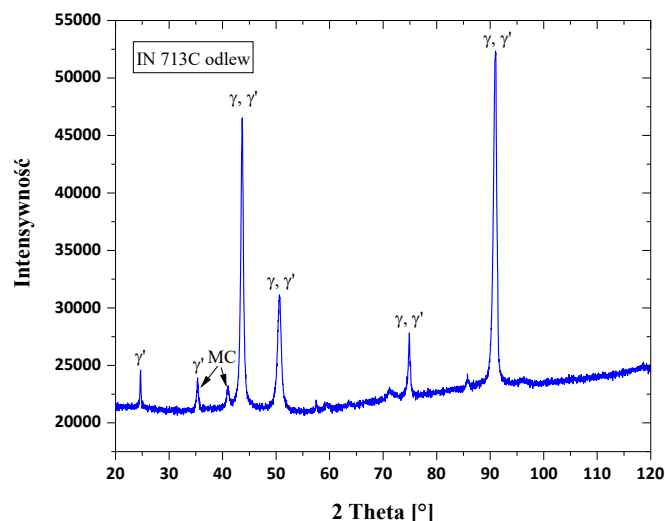
9.6. Badania składu fazowego metodą XRD stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ wytworzonych w procesie SLM

Próbki stopu IN 713C niedomieszkowane renem wytworzone w procesie SLM poddano analizie składu fazowego metodą XRD. Nie stwierdzono różnic w składzie fazowym w zależności od parametrów wydruku zastosowanych w poszczególnych procesach SLM. Na wszystkich dyfraktogramach XRD zaobserwowano obecność fazy γ pochodzącej z osnowy stopu oraz umacniającej fazy γ' – Ni₃(Al, Ti). Na Rys. 103 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM charakteryzującej największym stopniem zagęszczenia. Skład fazowy próbek wytworzonych

metodą SLM był zgodny ze składem fazowym odlewu stopu IN 713C (Rys. 104). W przypadku odlewu również zaobserwowano obecność faz γ oraz γ' . Dodatkowo zauważono refleksy dyfrakcyjne ($2\theta \approx 35^\circ$; $\sim 41^\circ$) odpowiadające węglikom pierwotnym (MoC). Fazy węglikowe były również dostrzegalne w przypadku próbek wytworzonych w procesie SLM, jednak ich intensywność była bardzo niska.

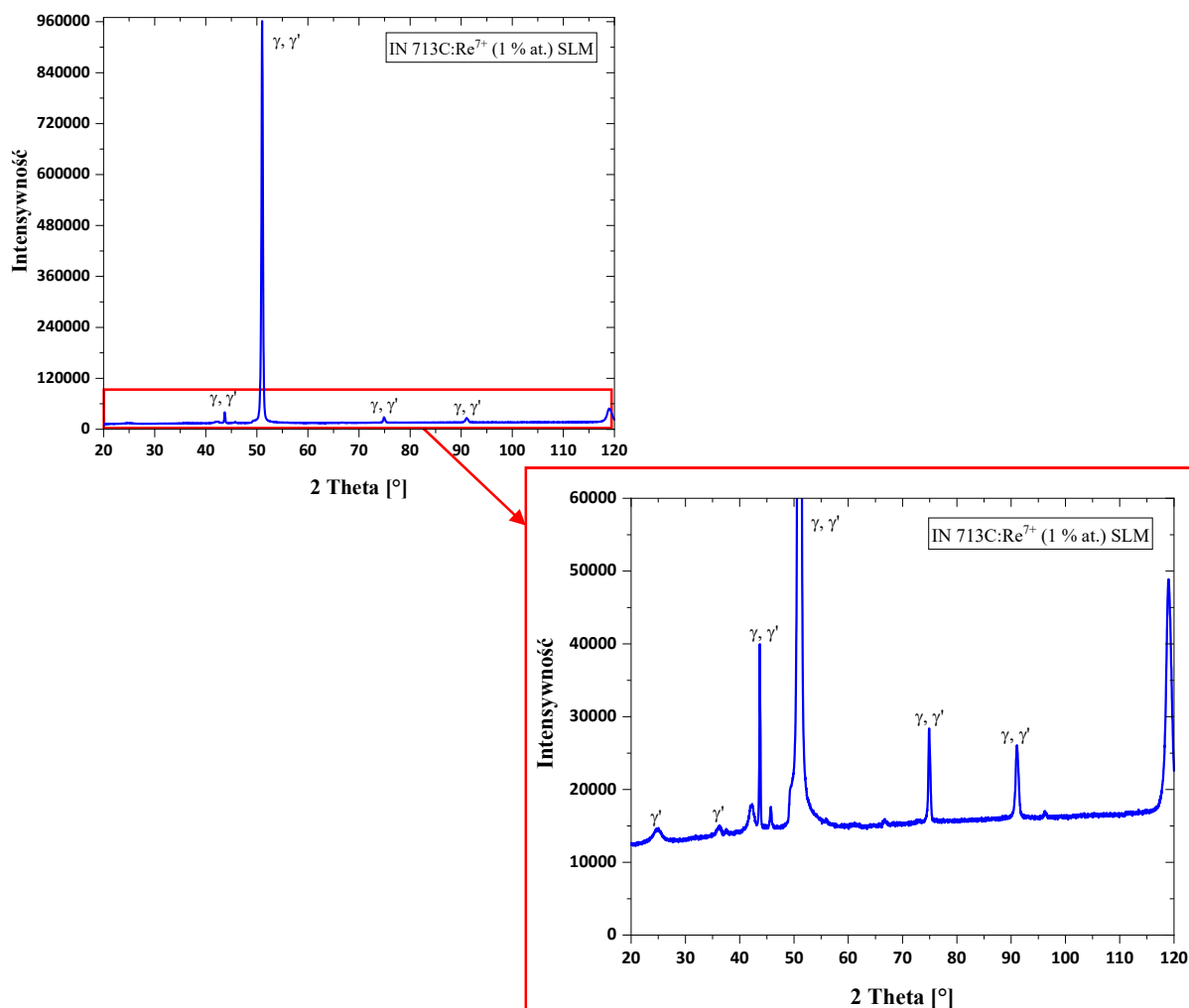


Rysunek 103. Dyfraktogram XRD z zaznaczonymi zidentyfikowanymi fazami dla próbki wytworzonej z proszku stopu IN 713C w procesie SLM

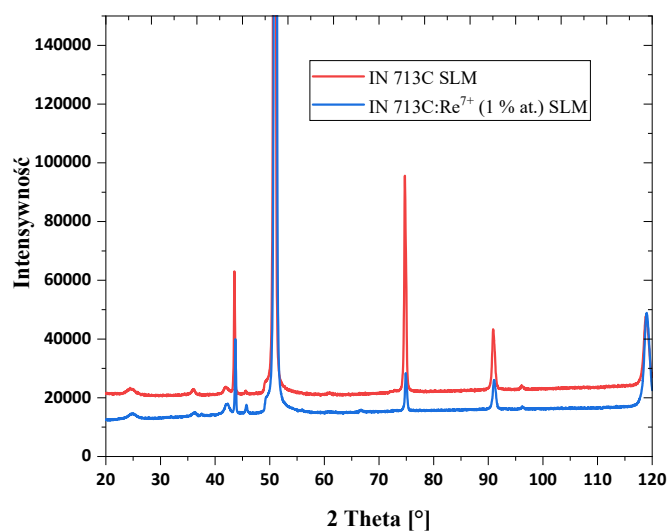


Rysunek 104. Dyfraktogram XRD z zaznaczonymi zidentyfikowanymi fazami dla próbki odlewu stopu IN 713C

Badaniom XRD poddano również próbki stopu IN 713C domieszkowane renem (1 % at.) na drodze syntezy chemicznej wytworzone w procesie SLM (Rys. 105). Analiza dyfraktogramów zarejestrowanych dla tych próbek wykazała obecność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od podłoża stopu tj. fazy γ oraz fazy umacniającej γ' . Fazy te zidentyfikowano również w przypadku próbki odlewu stopu IN 713C oraz dla próbek tego stopu nie domieszkowanych renem wytworzonych w procesie SLM (Rys. 103). Na Rys. 106 przedstawiono porównanie dyfraktogramów dla wytworzonej w procesie SLM próbki stopu IN 713C nie domieszkowanej oraz domieszkowanej renem.



Rysunek 105. Dyfraktogram XRD z zaznaczonymi zidentyfikowanymi fazami dla próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM



Rysunek 106. Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla próbek wytworzonych w procesie SLM: stopu IN 713C oraz stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.)

9.7. Badania żaroodporności

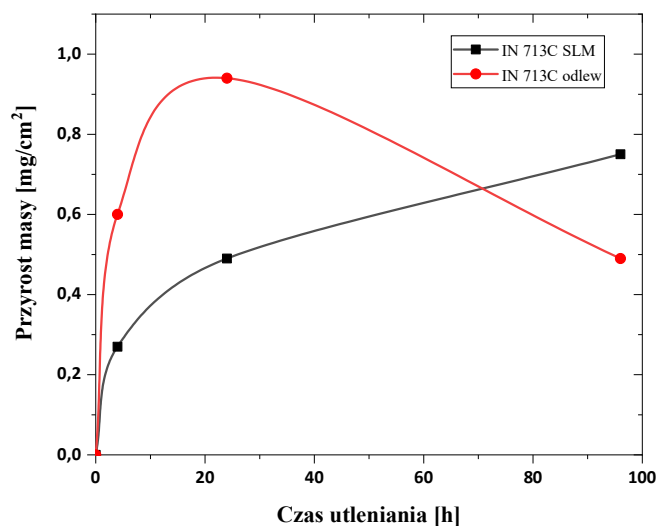
Korozja w tym szczególnie proces utleniania jest jednym z najniebezpieczniejszych zjawisk występujących w różnych gałęziach przemysłu takich jak energetyka, lotnictwo czy przemysł chemiczny. Dochodzi do niej podczas długotrwałej eksploatacji elementów konstrukcyjnych w wysokich temperaturach. Korozja niesie ze sobą wysokie ryzyko uszkodzeń wszelkich konstrukcji. Tym samym może ona prowadzić do wielu awarii urządzeń, co generuje dodatkowe koszty i niebezpieczeństwo ich użytkowania. Odporność na utlenianie w warunkach wysokotemperaturowych jest zatem jedną z najważniejszych właściwości materiałów konstrukcyjnych stosowanych w trudnych warunkach pracy. Dobłą odporność stopów na utlenianie uzyskuje się poprzez tworzenie ciągłej i ściśle przylegającej tzw. „ochronnej warstwy tlenków” na ich powierzchni. Jest to szczególnie istotne podczas pracy elementów konstrukcyjnych w warunkach wysokiej temperatury, dużej wilgotności oraz atmosfery gazowej. Podczas procesu utleniania ochronna warstwa tlenków zachowuje się jak bariera i zapobiega dalszemu utlenianiu podłoża stopu [247]. Rodzaj ochronnej warstwy tlenków zależy od składu chemicznego stopów oraz warunków utleniania [248 – 254]. Stopy na osnowie niklu w tym IN 713C zawierają pierwiastki stopowe zdolne do tworzenia na swojej powierzchni tlenków ochronnych podczas procesu ich utleniania [255, 256]. W swoim składzie posiadają one bowiem wystarczającą ilość chromu i aluminium, która umożliwia tworzenie się na powierzchni stopu IN 713C odpowiednio tlenków chromu i aluminium. Te powszechnie znane tlenki zapewniają dobrą odporność na utlenianie w warunkach wysokich temperaturach [257 – 259]. Tworzący się na powierzchni stopu tlenek chromu (III) – Cr_2O_3 charakteryzuje się dobrą odpornością na utlenianie w temperaturach do około 871 °C. W wyższych temperaturach obserwuje się powstawanie niestabilnego gazowego tlenku chromu (VI) – CrO_3 , co w konsekwencji zwiększa szybkość utleniania stopu [260].

Celem przeprowadzonych w dysertacji badań było porównanie zachowania stopu IN 713C niedomieszkowanego i domieszkowanego renem wytwarzanego metodą SLM w warunkach podwyższonej temperatury ze stopem IN 713C w stanie odlanym. Oceniano wpływ metody wytwarzania oraz rolę domieszki na utlenianie w warunkach wysokotemperaturowych. Próbkę stopów wygrzewano w powietrzu w temperaturze 1000 °C w piecu komorowym dla trzech różnych czasów.

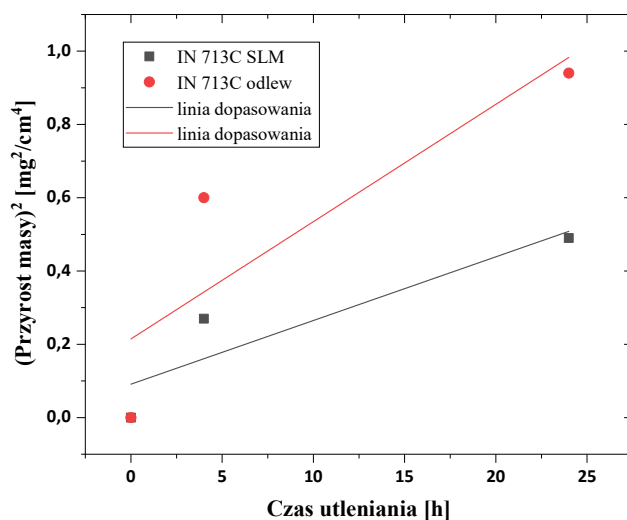
9.7.1. Stop IN 713C w formie odlewu oraz wytworzony w procesie SLM

Na Rys. 107 przedstawiono przyrost masy na jednostkę powierzchni ($\Delta m/S$) w funkcji czasu utleniania dla próbek stopu IN 713C w postaci odlewu oraz tych wytworzonych w procesie SLM. Zauważono różnice w kształcie krzywych kinetyki utleniania dla próbek wytworzonych metodą odlewania i próbek wytworzonych w procesie SLM. W przypadku próbek wytworzonych w procesie SLM przyrost masy przebiegał po krzywej parabolicznej, natomiast dla próbek odlewanych charakteryzował się początkowo przyrostem masy po krzywej parabolicznej, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej, a następnie spadkiem. Przyrost masy próbek odlewanych zaobserwowano do około 20 h utleniania. Masa próbek odlewanych wzrosła z $0,60 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,03$ do $0,94 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,05$. Dla próbek otrzymanych w procesie SLM przyrost masy w czasie do 24 h utleniania był mniejszy i osiągnął wartość $0,49 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,02$. W początkowej fazie procesu utleniania w podwyższonej temperaturze masa próbek IN 713C zarówno otrzymanych metodą SLM jak i próbek odlewanych gwałtownie wzrastała. Wspomniany wzrost masy próbek był obserwowany do około 20 h utleniania dla odlewu stopu IN 713C oraz do około 24 h dla próbek wytworzonych w procesie SLM. Zjawisko to było spowodowane tworzeniem się nierównomiernie rozłożonej warstwy tlenkowej na powierzchni próbek. We wstępnym etapie procesu utleniania tworząca się warstwa tlenków nie była ciągłą, z tego powodu atomy tlenu mogły łatwo przez nią dyfundować, co ułatwiało i tym samym przyspieszało proces utleniania. Jest to tzw. utlenianie przejściowe (z ang. *transient oxidation*), które jest zjawiskiem zachodzącym dla niemal wszystkich pierwiastków stopowych, dla których zmiana energii swobodnej tworzenia się ich tlenków w danej atmosferze przyjmuje wartości ujemne [250, 261]. Po osiągnięciu maksimum przyrostu masy po około 20 h trwania procesu utleniania w podwyższonej temperaturze masa próbki odlewu stopu IN 713C drastycznie zmniejszała się. Przyrost masy próbki odlewu po 96 h utleniania wyniósł $0,49 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,02$, był on zatem prawie dwukrotnie niższy od tego uzyskanego po 24 h utleniania. Nie zaobserwowano spadku przyrostu masy podczas procesu utleniania w podwyższonej temperaturze dla próbki stopu wytworzonej w procesie SLM. W tym przypadku po 96 h utleniania zanotowano przyrost masy próbki wynoszący $0,75 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,02$. Zaobserwowany spadek przyrostu masy próbki odlewu w czasie od około 20 h do 96 h czasu jej utleniania mógł być spowodowany degradacją tworzących się na jej powierzchni warstwy tlenków poprzez ich odparowanie bądź ich odpryskiwanie [243, 262 – 264]. Przykładowo tlenek chromu (III) podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze 1000 °C może stać się

nietrwały termodynamicznie i przekształcić się w gazowy tlenek chromu (VI) – CrO_3 [265]. Jednym z głównych czynników powodujących niszczenie utworzonej warstwy tlenkowej są również występujące naprężenia termiczne [247]. Im większa różnica rozszerzalności cieplnej między stopem IN 713C, a powstałymi tlenkami, tym większe prawdopodobieństwo niszczenia warstwy tlenków.



Rysunek 107. Krzywe kinetyki utleniania w temperaturze 1000 °C w powietrzu dla próbki stopu IN 713C w formie odlewu oraz próbki wytworzonej w procesie SLM



Rysunek 108. Zależność przyrostu masy do kwadratu w funkcji czasu utleniania próbki odlewu stopu IN 713C (linia czerwona) i próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM (linia czarna) w temperaturze 1000 °C w powietrzu. Zależność dla pierwszych 24 godzin utleniania

Stałe szybkości utleniania dla próbek odlewu stopu IN 713C oraz próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM wyznaczono z równania:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p \cdot t \rightarrow K_p = \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 / t \quad (29)$$

gdzie, Δm i S były odpowiednio zmianą masy próbki oraz polem ich powierzchni, a t oznaczało czas utleniania. Stałe wyznaczono z nachylenia prostych $(\Delta m/S)^2$ vs. t (Rys. 108) na podstawie pierwszych 24 godzin procesu utleniania próbek w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Wartości obliczonych stałych szybkości utleniania przedstawiono w Tabeli 20. Jak wynika z Rys. 108 zarówno dla próbek odlewu jak również próbek otrzymanych w procesie SLM zależność $(\Delta m/S)^2$ vs. t była zależnością liniową. Oznacza to, że warstwa tlenków rosła zgodnie z parabolicznym prawem kinetyki utleniania, a proces dyfuzji jest czynnikiem kontrolującym szybkość utleniania. Im niższa wartość stałej szybkości (K_p), tym wyższa odporność na utlenianie. Wartość K_p dla próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM była niższa w porównaniu z próbką odlewaną stopu IN 713C (Tabela 20). Oznacza to, że próbka wytworzona w procesie SLM wykazała wyższą odporność na utlenianie niż próbka odlewana podczas przeprowadzonych badań żaroodporności.

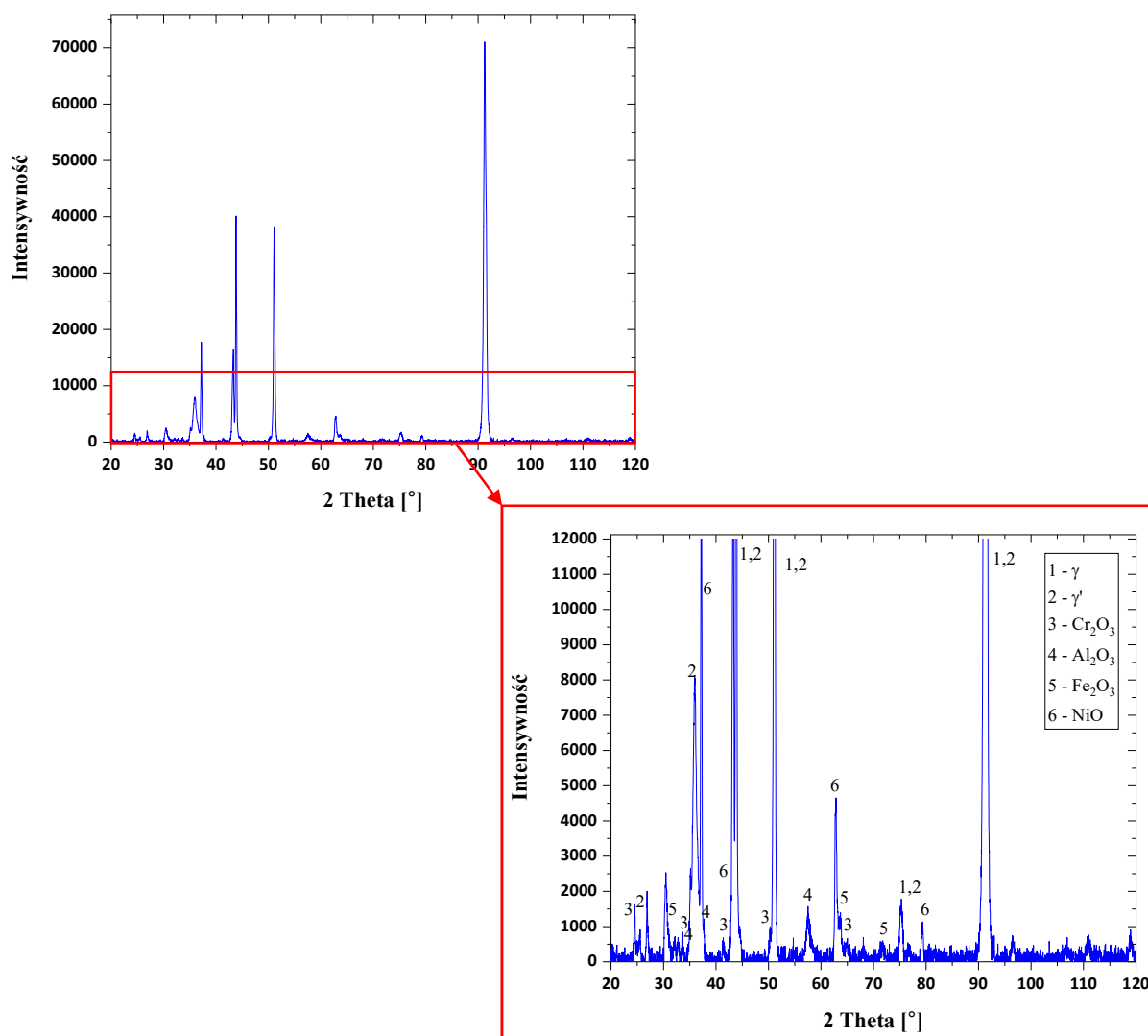
Tabela 20. Wyznaczone stałe szybkości utleniania dla próbek stopu IN 713C w postaci odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM dla pierwszych 24 h procesu utleniania w powietrzu w temperaturze 1000 °C

Próbka	K_p [g ² /cm ⁴ ·s]
IN 713C odlew	$9,28 \cdot 10^{-12}$
IN 713C SLM	$2,64 \cdot 10^{-12}$

Analiza fazowa XRD warstw tlenkowych utworzonych na powierzchni stopu IN 713C w formie odlewu oraz wytworzonego w procesie SLM

Po zakończonym procesie utleniania próbek dokonano identyfikacji produktów utleniania powstałych na powierzchni odlewanych i wytworzonych w procesie SLM próbek stopu IN 713C metodą XRD. Jak wspomniano na początku niniejszego rozdziału, stopy na osnowie niklu zawierają w swoim składzie chrom i aluminium, co umożliwia tworzenie się tlenków ochronnych: tlenku aluminium – Al₂O₃ i tlenku chromu (III) – Cr₂O₃ na ich powierzchni podczas procesu utleniania. Na Rys. 109 przedstawiono dyfraktogram

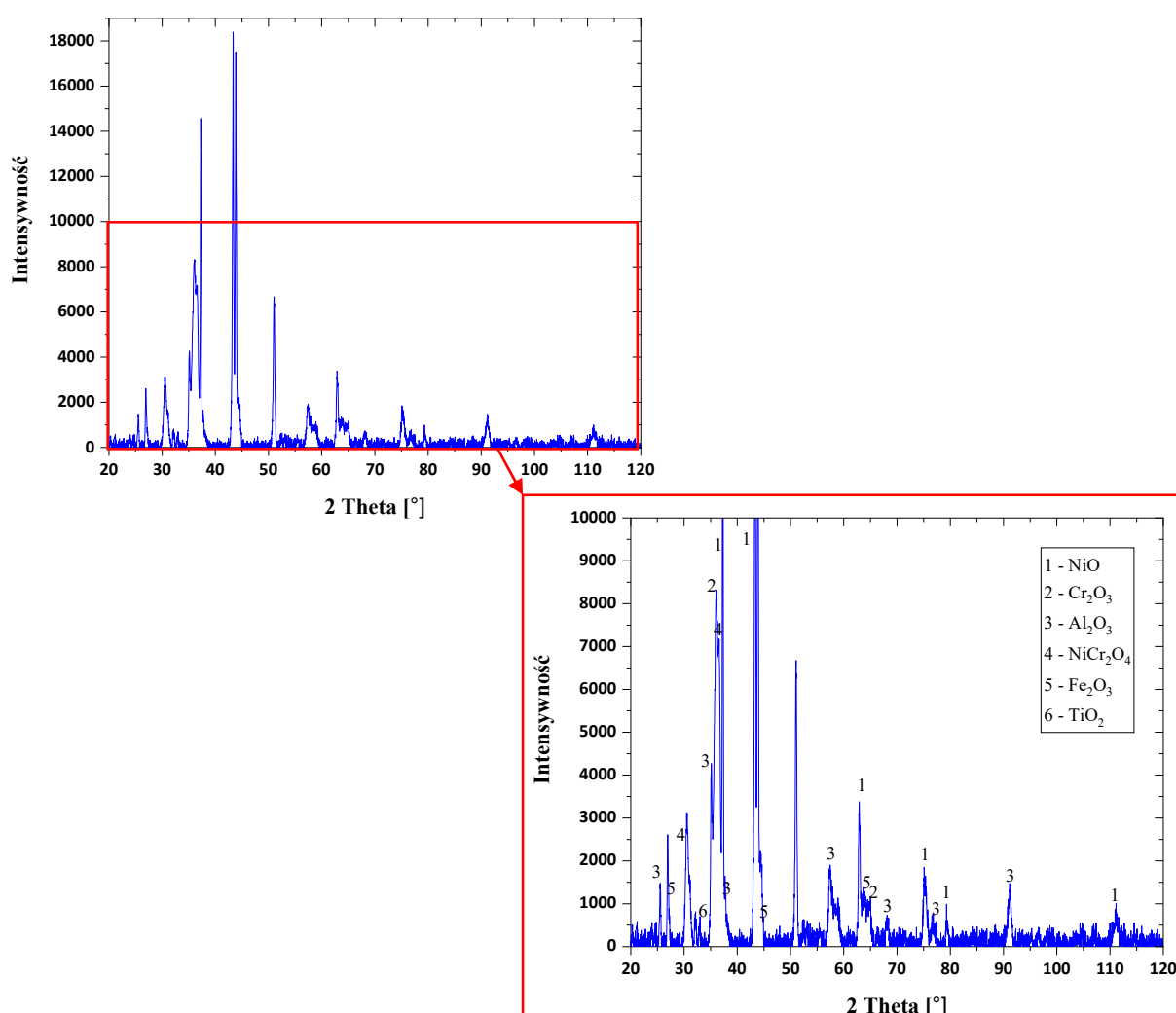
zarejestrowany dla próbki odlewu stopu IN 713C po 4 h utleniania. Analiza XRD wykazała obecność faz takich jak: γ , γ' , tlenek niklu (II) – NiO, tlenek żelaza (III) – Fe_2O_3 oraz wspomnianych wyżej tlenków Cr_2O_3 oraz Al_2O_3 . Intensywność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od podłoża stopu w postaci faz γ i γ' była najsilniejsza, co wskazywało na niewielki przyrost tworzącej się podczas procesu utleniania warstwy tlenkowej. Zawierała ona tlenki takie jak: NiO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 .



Rysunek 109. Analiza fazowa XRD próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 4 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

Dla próbki odlewu stopu IN 713C utlenianej przez kolejne 20 h tj. łącznie przez 24 h analiza XRD wykazała obecność faz takich jak: NiO, NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz słabe refleksy dyfrakcyjne pochodzące od fazy TiO_2 (Rys. 110). W porównaniu z dyfraktogramem zarejestrowanym po 4 h utleniania odlewu w tym przypadku zidentyfikowano dodatkowo

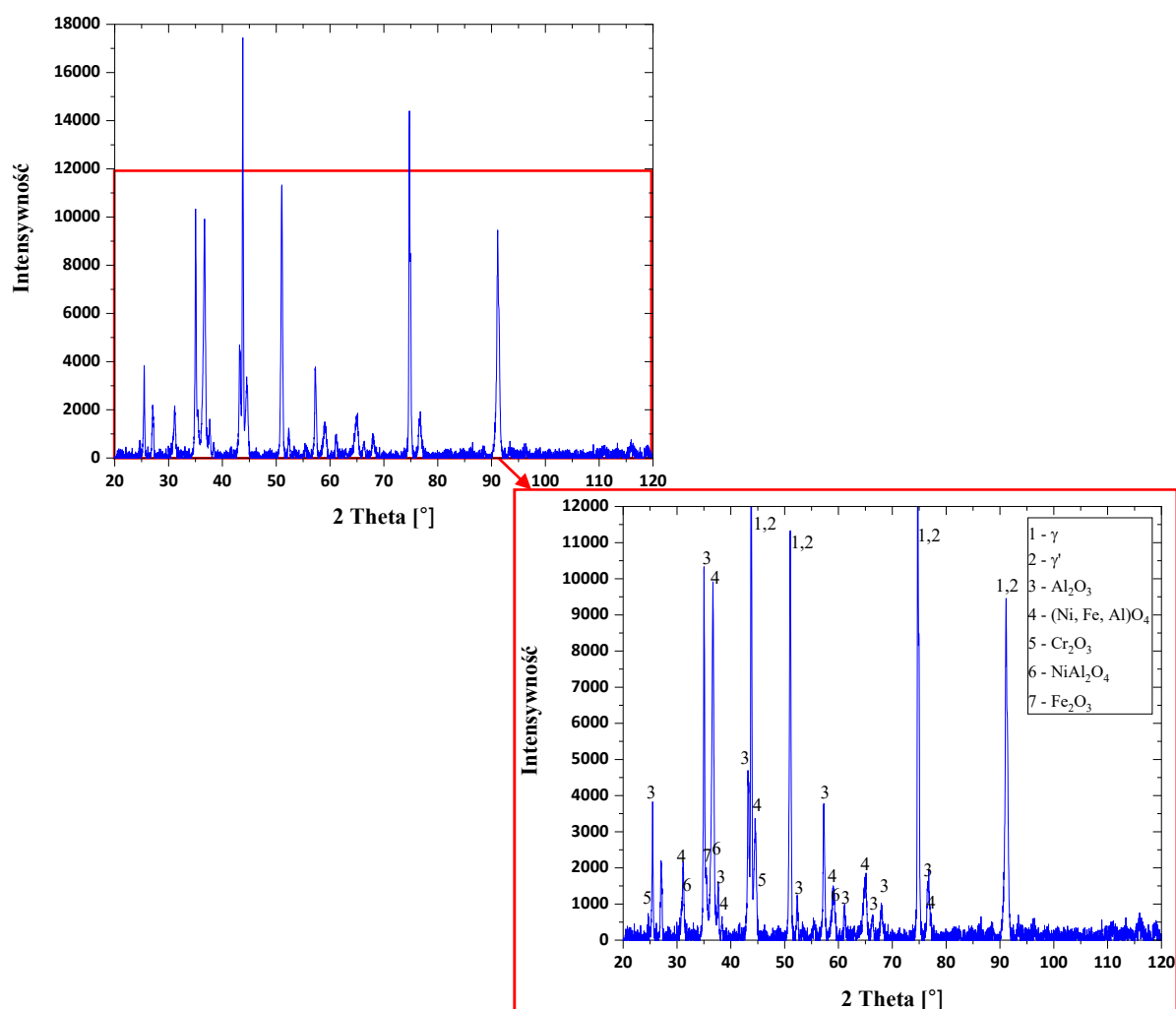
spinel w postaci NiCr_2O_4 oraz tlenek tytanu (IV) – TiO_2 . Nie zidentyfikowano faz pochodzących od podłoża stopu, co oznaczało, że warstwa utworzona po 24 h charakteryzowała się większym przyrostem w porównaniu do warstwy utworzonej po 4 h. Uzyskany skład fazowy warstwy tlenkowej był w dużej mierze taki sam jak w przypadku publikacji dotyczącej korozji odlewu stopu IN 713C, gdzie Bak i in. badali ją w atmosferze $\text{Ar} - 1\% \text{SO}_2$ w temperaturze 1000°C . Z badań tych wynika, że po wygrzewaniu próbek przez 20 h we wspomnianych wyżej warunkach tworzy się warstwa tlenkowa zawierająca fazy takie jak: NiO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiCr_2O_4 oraz TiO_2 [253]. W przypadku badań przeprowadzonych w dysertacji zidentyfikowany został dodatkowo tlenek żelaza (III) – Fe_2O_3 .



Rysunek 110. Analiza fazowa XRD próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 24 h w powietrzu w temperaturze 1000°C

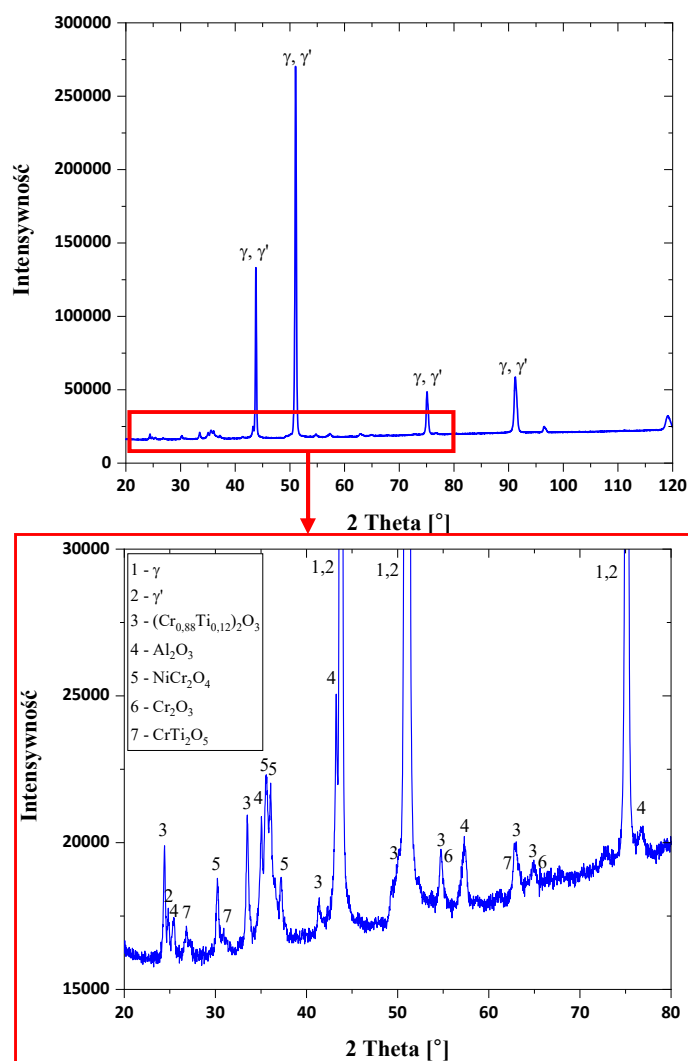
Analiza składu fazowego próbki odlewu stopu IN 713C po 96 h utleniania wykazała obecność faz pochodzących od podłoża stopu: γ , γ' oraz faz tlenkowych w postaci: Al_2O_3 , Cr_2O_3 ,

NiAl_2O_4 , Fe_2O_3 oraz $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al})\text{O}_4$ (Rys. 111). Zaobserwowano zmianę składu fazowego warstwy tlenkowej w porównaniu do tej utworzonej po 24 h utleniania próbki odlewu stopu IN 713C. Zarejestrowany po 96 h utleniania dyfraktogram nie zawierał spinelu NiCr_2O_4 oraz tlenku niklu (II). Natomiast we wspomnianej już wyżej pracy Baka i in. warstwa tlenkowa utworzona na powierzchni odlewu stopu IN 713C po 100 h utleniania zawierała fazę γ pochodzącą od podłoża, tlenki: Cr_2O_3 i Al_2O_3 oraz wspomniany wyżej spinel NiAl_2O_4 . Obecność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od faz podłoża γ i γ' po 96 h utleniania świadczyła o zmniejszeniu przyrostu warstwy tlenkowej. Przyczyną tego było dalsze utlenianie tlenku chromu (III) – Cr_2O_3 do tlenku chromu (VI) – CrO_3 w postaci gazowej. Na dowód czego zaobserwowano spadek intensywności refleksów pochodzących właśnie od tlenku chromu (III) w porównaniu do dyfraktogramu zarejestrowanego po 24 h utleniania. Innym powodem może być łuszczenie się/odpryskiwanie powstających tlenków związane z naprężeniami termicznymi mogącymi występować w warstwie tlenkowej.



Rysunek 111. Analiza fazowa XRD próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

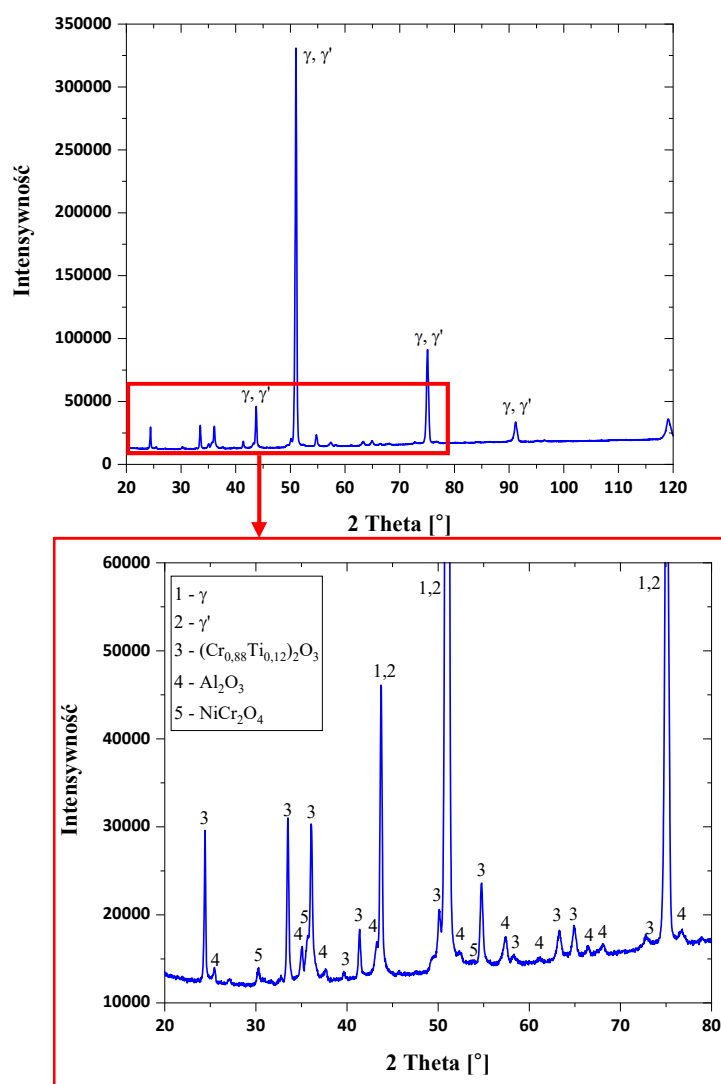
Tak jak w przypadku próbki odlewu stopu IN 713C dla próbki wytworzonej w procesie SLM dokonano analizy składu fazowego po 4 h procesu utleniania. Dyfraktogram wykazał obecność następujących faz: tlenków Cr_2O_3 oraz Al_2O_3 typowych dla stopów na osnowie niklu, a także spineli w postaci NiCr_2O_4 , CrTi_2O_5 oraz niestechiometrycznej fazy $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$ (Rys. 112). Potwierdzono również obecność refleksów pochodzących od faz związanych z podłożem stopu tj. γ i γ' . Refleksy dyfrakcyjne pochodzące od tych faz wykazywały największą intensywność. Utworzona warstwa tlenkowa charakteryzowała się zatem niewielkim przyrostem masy, co zaobserwowano również dla próbki odlewu po takim samym czasie utleniania tj. po 4 h. Dla próbki odlewu stopu IN 713C po 4 h utleniania analiza fazowa nie wykazała natomiast obecności faz spinelowych: NiCr_2O_4 , CrTi_2O_5 oraz niestechiometrycznej fazy $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$. Pojawienie się spinelu NiCr_2O_4 zauważono w przypadku próbki odlewu stopu IN 713C dopiero po 24 h trwania procesu utleniania (Rys. 110). Oznacza to, że w przypadku próbki wytwarzanej metodą SLM wspomniany wyżej spinel utworzył się znacznie szybciej.



Rysunek 112. Analiza fazowa próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po utlenianiu przez 4 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

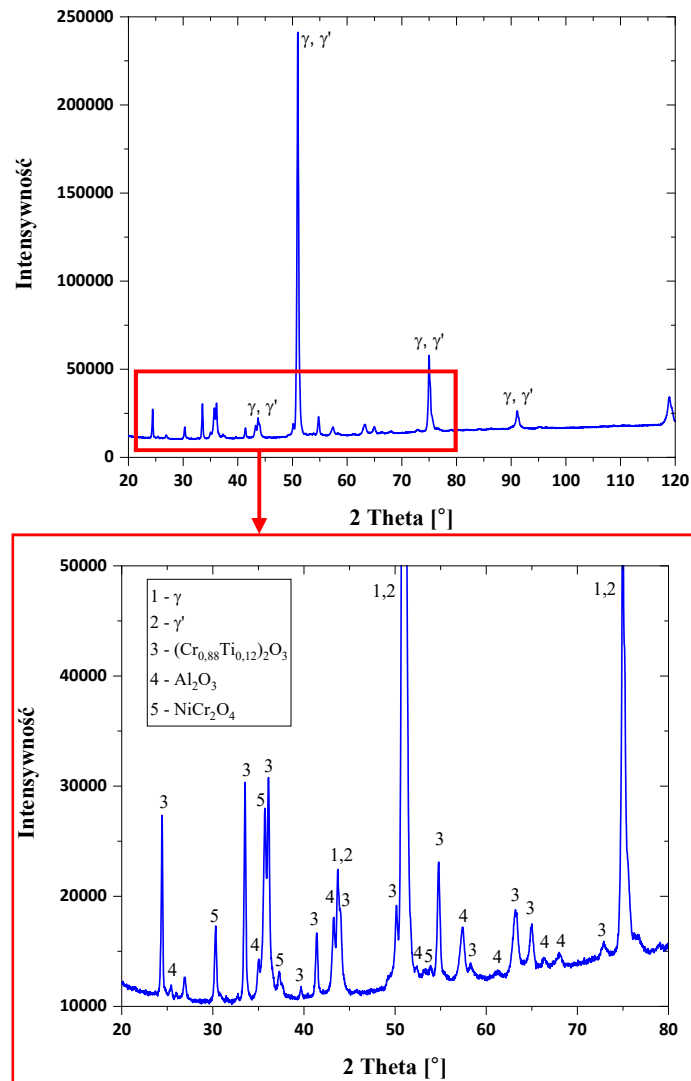
Analiza XRD próbki wytworzonej w procesie SLM po 24 h procesu utleniania wykazała w dalszym ciągu obecność refleksów pochodzących od faz związanych z podłożem stopu tj. faz γ oraz γ' (Rys. 113). Wskazywało to na znacznie wolniejszy przyrost warstwy tlenków w próbce stopu wytwarzanej metodą SLM aniżeli na próbce odlewu. W przypadku próbki stopu IN 713C w postaci odlewu po procesie utleniania przez 24 h na dyfraktogramie nie zarejestrowano już obecności faz γ oraz γ' . Z kolei intensywności refleksów pochodzących od faz związanych z podłożem stopu dla próbek IN 713C wytworzonych w technologii SLM po procesie utleniania przez 4 i 24 h różniły się od siebie. Oprócz wymienionych faz pochodzących od podłoża stopu IN 713C zidentyfikowano również refleksy związane z tlenkiem aluminium, niestechiometryczną fazą $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$ oraz spinelem NiCr_2O_4 . Nie zarejestrowano natomiast refleksów odpowiadających tlenkowi chromu (III) oraz fazie spinelowej CrTi_2O_5 ,

które zidentyfikowano w warstwie tlenkowej utworzonej na próbce wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 4 h.

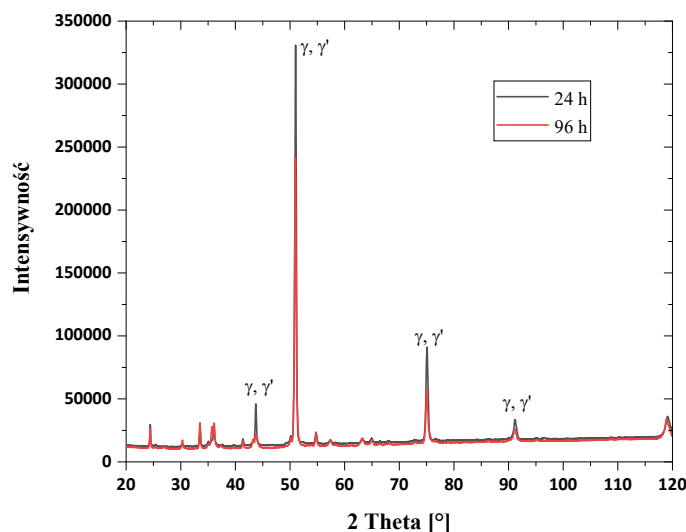


Rysunek 113. Analiza fazowa XRD próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 24 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

W przypadku próbki stopu IN 713C wytworzonej metodą SLM po procesie utleniania przez 96 h na dyfraktogramie zarejestrowano obecność faz takich jak: Al₂O₃, NiCr₂O₄, (Cr_{0.88}Ti_{0.12})₂O₃ oraz γ i γ' (Rys. 114). Skład fazowy pozostał zatem taki sam jak w przypadku próbki utlenianej przez 24 h (Rys. 113). Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM po procesie utleniania przez 24 oraz 96 h przedstawiono na Rys. 115.



Rysunek 114. Analiza fazowa XRD próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

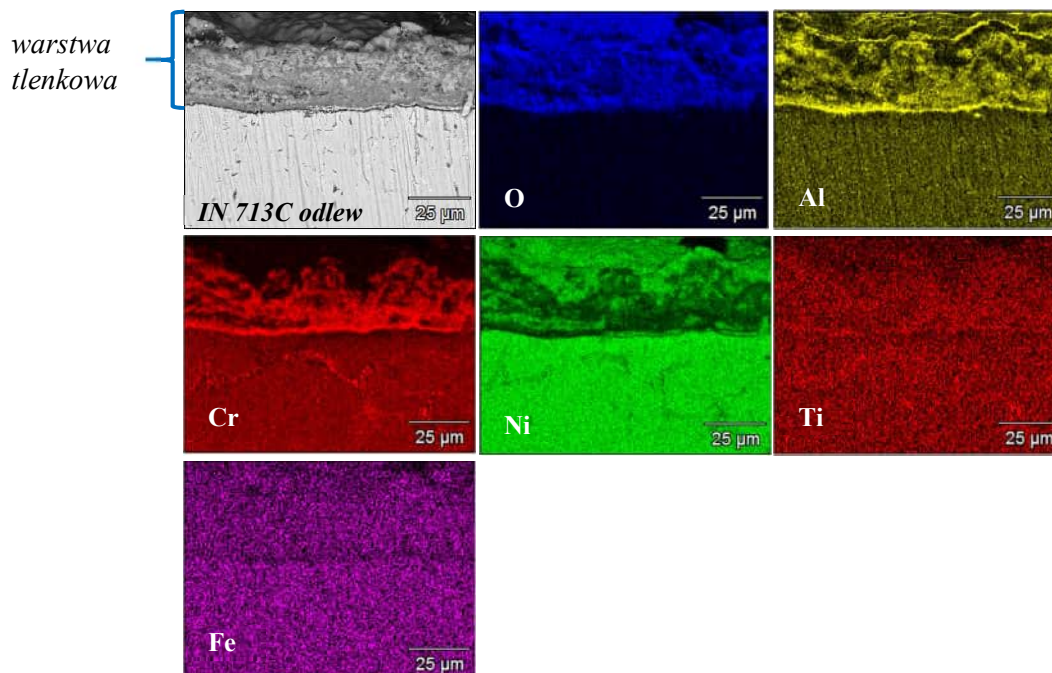


Rysunek 115. Zestawienie dyfraktogramów zarejestrowanych dla próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM poddanych badaniom żaroodporności przez 24 h (czarna linia) oraz 96 h (czerwona linia) w powietrzu w temperaturze 1000 °C

Mikroanaliza chemiczna metodą EDS warstw tlenkowych utworzonych na powierzchni stopu IN 713C w formie odlewu oraz wytworzonego w procesie SLM

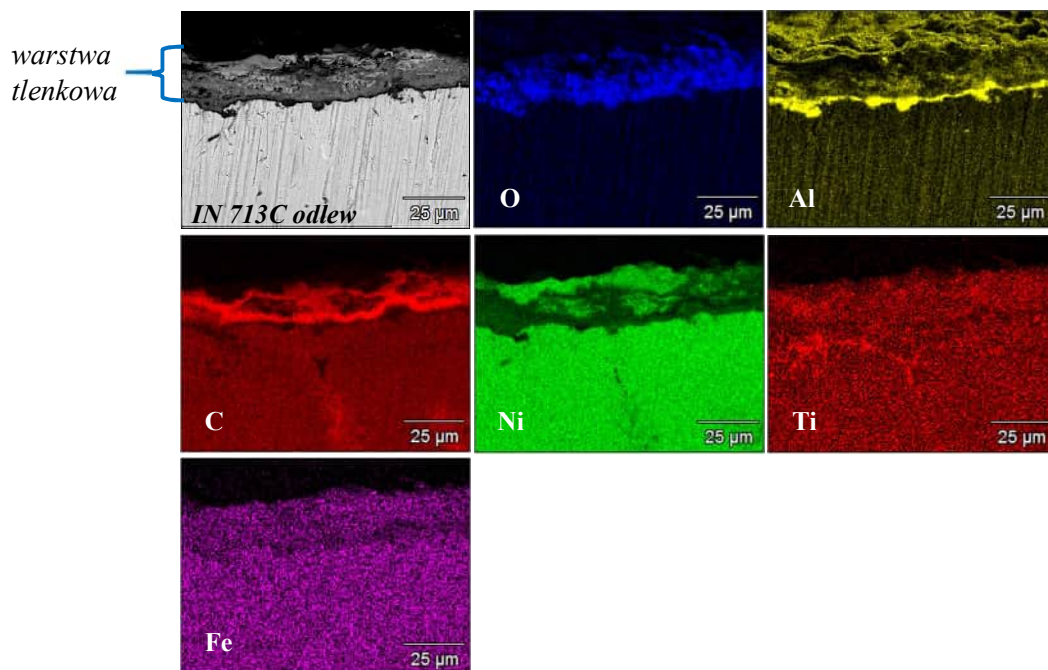
Przekroje poprzeczne próbek stopu IN 713C w obu formach (odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM) poddano mikroanalizie składu chemicznego przy użyciu analizatora EDS. Analiza widm EDS wykazała, że warstwę tlenkową na powierzchni próbki odlewu stopu IN 713C (Rys. 116) po utlenianiu przez 4 h tworzyły pierwiastki takie jak: tlen, chrom, aluminium, nikiel, tytan i żelazo. Było to zgodne wynikami analizy fazowej XRD gdzie stwierdzono, że utworzona warstwa składa się z tlenków: NiO, Al₂O₃, Cr₂O₃ oraz Fe₂O₃ (Rys. 109). Otrzymane wyniki analizy EDS wskazywały, że nikiel jako główny składnik stopu IN 713C dyfunduje na zewnątrz, do podłoża łącząc się z tlenem w formie tlenku niklu (II) – NiO. Zaobserwowano również dyfuzję pierwiastków takich jak aluminium i chrom z wnętrza stopu do tworzącej się warstwy, co spowodowało powstanie tlenków tych metali. Z zarejestrowanych widm EDS wynikało, że warstwa Al₂O₃ charakteryzująca się nieznaczną grubością znajdowała się przy podłożu stopu IN 713C i pełniła rolę bariery. Jest to związane z wysokim stopniem stechiometrii tego tlenku, co powoduje niską dyfuzyjność dla anionów i kationów [253]. Zewnętrzną strefę warstwy tlenkowej utworzył tlenek niklu (II), pośrednią zaś tlenek chromu (III), który znajdował się pomiędzy wspomnianymi wyżej tlenkami: NiO oraz Al₂O₃. W warstwie pośredniej oprócz tlenku chromu (III) – Cr₂O₃ znajdowały się także

niewielkie ilości tlenków w postaci dwutlenku tytanu oraz tlenku żelaza (III), co wykazała analiza XRD.



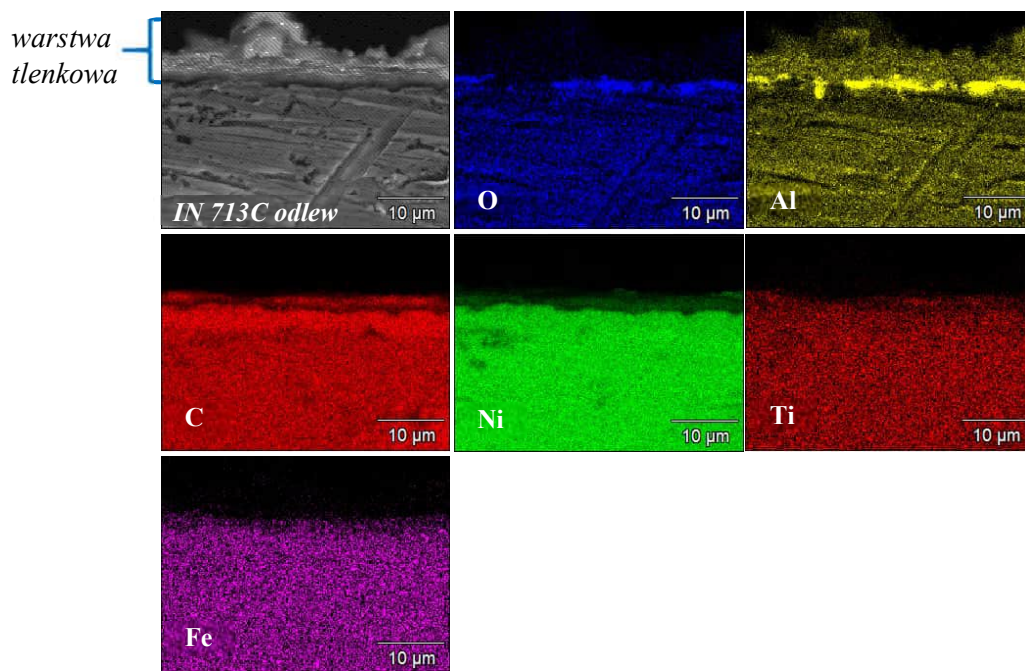
Rysunek 116. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 4 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni stopu warstwie tlenkowej

Uformowana na próbce odlewu stopu IN 713C po 24 h procesu utleniania warstwa tlenkowa zawierała tlen, chrom, aluminium i nikiel, jak również niewielką ilość tytanu i żelaza, co jest widoczne na Rys. 117. Informacje zawarte na widmach EDS dotyczące składu pierwiastkowego utworzonej warstwy tlenkowej na podłożu odlewu stopu IN 713C były zgodne z przeprowadzoną wcześniej analizą fazową XRD. Analiza ta wykazała obecność faz, które w swoim składzie zawierały wyżej wymienione pierwiastki, a były to następujące fazy: Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO , TiO_2 , Fe_2O_3 oraz spinel o wzorze NiCr_2O_4 (Rys. 110). Podobnie jak w przypadku odlewu stopu IN 713C utlenianego przez 4 h, zewnętrzną strefę warstwy utlenionej utworzył tlenek niklu (II), zaś strefę wewnętrzną tlenek aluminium (Rys. 117). Widma EDS przekroju poprzecznego odlewu potwierdziły dyfuzję pierwiastków takich jak aluminium, chrom, nikiel i żelazo na zewnątrz do podłoża stopu, tak jak to miało miejsce dla próbki odlewu utlenianej przez 4 h. Różnica dotyczyła warstwy pośredniej, która w przypadku próbki odlewu utlenianej przez 24 h oprócz tlenku chromu (III) zawierała także spinel NiCr_2O_4 . Tytan również dyfundował na zewnątrz do podłoża stopu, wraz z tlenem tworząc dwutlenek tytanu – TiO_2 . Tlenek ten uformował się w zewnętrznej strefie utworzonej warstwy tlenkowej.



Rysunek 117. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 24 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni stopu warstwie tlenkowej

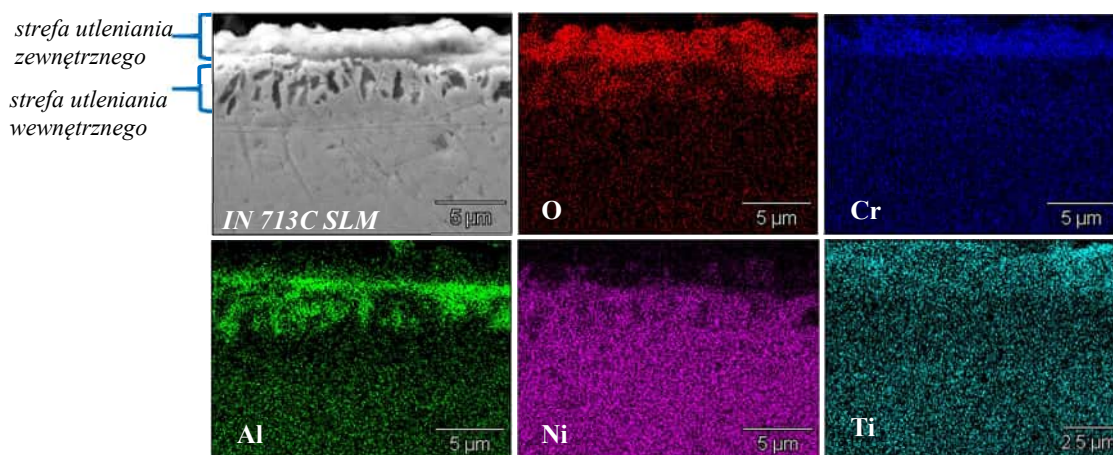
Po 96 h utleniania zaobserwowano znaczną zmianę w przyroście powstałej warstwy tlenkowej na próbce odlewu IN 713C w porównaniu do próbki utlenianej przez 24 h. Według analizy EDS powstała warstwa zawierała tlen, aluminium oraz niewielką ilość niklu i chromu (Rys. 118). Zarejestrowano, że najwyższy sygnał pochodził od aluminium, co było zgodne z przeprowadzoną wcześniej analizą fazową XRD, gdzie odnotowano obecność faz zawierających aluminium, takich jak Al_2O_3 , NiAl_2O_4 oraz $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al})\text{O}_4$. Zaobserwowano zubożenie powstałej warstwy tlenkowej w tlenek chromu (III), co mogło być spowodowane jego przemianą w niestabilną postać gazową tlenku chromu (VI) – CrO_3 [247, 265]. W rezultacie grubość warstwy tlenkowej zmniejszyła się w porównaniu do powstałej podczas 24-godzinnej procesu utleniania próbki odlewu stopu IN 713C. Zarejestrowane widma EDS pokazały, że po 96-godzinnym procesie utleniania warstwę tlenkową tworzą się fazy na bazie aluminium oraz tlenu. Przeprowadzona analiza XRD (Rys. 111) zidentyfikowała je jako tlenek aluminium oraz fazy spinelowe zawierające Al.



Rysunek 118. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki odlewu stopu IN 713C po jej utlenianiu przez 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni stopu warstwie tlenkowej

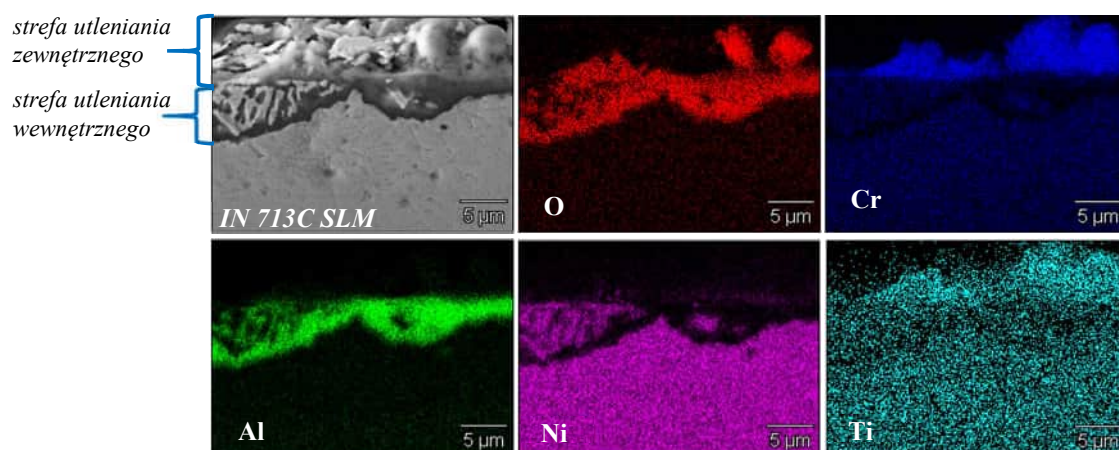
Przekroje poprzeczne próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM różniły się znacznie od próbek odlewu. W przypadku próbek SLM zaobserwowano znaczny udział wewnętrznej strefy utleniania na przekrojach poprzecznych, czego nie zaobserwowano w przypadku próbek odlewanych. Może to być związane z defektami występującymi w próbkach wytworzonych w procesie SLM w postaci mikropęknięć i porowatości, które mogą ułatwiać dyfuzję tlenu do wnętrza stopu niklu. Rysunek 119 przedstawia analizę widm EDS przekroju poprzecznego dla próbki wytworzonej w procesie SLM po zakończonym utlenianiu przez 4 h. Utworzona na próbce warstwa tlenkowa zawierała pierwiastki takie jak: tlen, chrom, aluminium, tytan oraz nikiel. Zaobserwowano dyfuzję chromu, aluminium, tytanu i niklu na zewnątrz do podłoża stopu IN 713C, przy jednoczesnej dyfuzji atomów tlenu do wnętrza stopu. Zgodnie z zarejestrowanym dyfraktogramem XRD dla próbki wytworzonej w procesie SLM po 4 h utleniania (Rys. 112) na jej powierzchni utworzyła się warstwa tlenkowa składająca się z tlenków takich jak Al_2O_3 , Cr_2O_3 , w tym niestechiometrycznego $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$, a także spineli NiCr_2O_4 , CrTi_2O_5 . Różnica pomiędzy odlewem, a wytworzonymi w procesie SLM próbkami stopu IN 713C była dostrzegalna w wyglądzie warstwy tlenku aluminium powstałej w procesie utleniania. W przypadku próbki odlewu zauważono ciągłą cienką warstwę wewnętrzną tlenku aluminium (Rys. 116). Z kolei w przypadku próbki wytworzonej w procesie

SLM tlenek aluminium utworzył cienką warstwę na powierzchni próbki oraz wewnętrzną strefę nierównomiernie rozłożoną pod zewnętrzną strefą utleniania (Rys. 119).



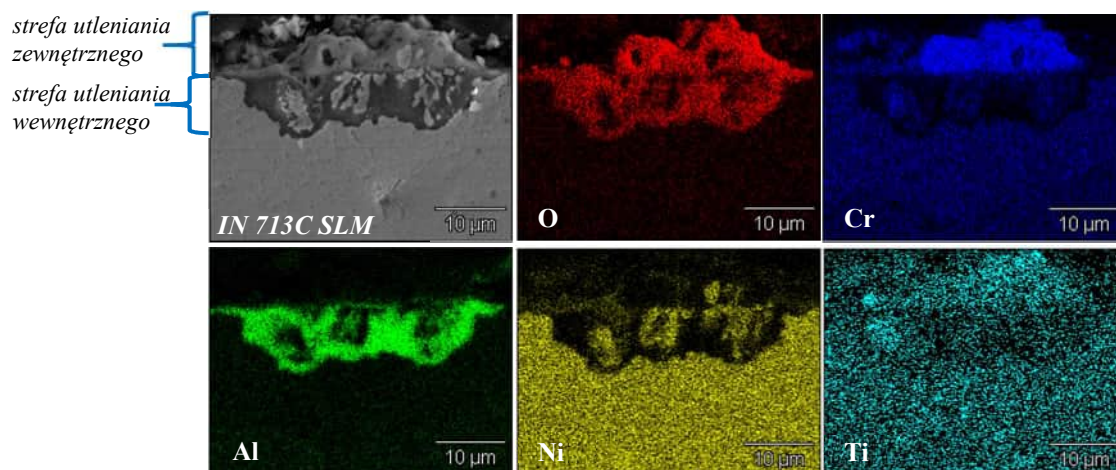
Rysunek 119. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 4 h w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni próbki warstwie tlenkowej

Jak pokazano na Rys. 120 po procesie utlenienia przez 24 h próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM odnotowano taką samą dystrybucję pierwiastków w uformowanej warstwie tlenkowej jak miało to miejsce w przypadku warstwy utworzonej po 4 h procesu utleniania. Warstwa tlenkowa składała się z tlenu, chromu, aluminium, tytanu i niklu. Ponadto w przypadku utleniania próbki przez 24 h zaobserwowano większą dyfuzję tlenu wewnątrz stopu IN 713C. Mogło to wynikać z łatwiejszej dyfuzji tlenu dzięki występującym w próbce mikropęknięciom i porom będącym konsekwencją procesu jej wytwarzania w procesie SLM. Na podstawie analizy dyfraktogramu (Rys. 113) stwierdzono, że zewnętrzna część warstwy tlenkowej zawierała spinel NiCr_2O_4 wraz z fazą w postaci niestechiometrycznego tlenku $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$, zaś wewnętrzna część tej warstwy w głównej mierze była tworzona przez tlenek aluminium – Al_2O_3 .



Rysunek 120. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 24 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni próbki warstwie tlenkowej

Zbliżony rozkład pierwiastków tworzących warstwę tlenkową zaobserwowano dla próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM utlenianej przez 96 h (Rys. 121). Powstała warstwa tlenkowa charakteryzowała się identycznym składem pierwiastkowym tj. zawierała tlen, chrom, aluminium, nikiel oraz tytan. Podobnie jak w przypadku próbki utlenianej przez 24 h, wewnętrzną strefę warstwy utlenionej utworzył tlenek aluminium – Al_2O_3 . Z kolei warstwa zewnętrzna zawierała spinel NiCr_2O_4 wraz z niestechiometryczną fazą $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$, co ustalono dzięki przeprowadzonej analizie fazowej XRD (Rys. 114). Podobnie jak w przypadku poprzednich próbek wytworzonych w procesie SLM, dla próbki utlenianej przez 96 h również zaobserwowano wewnętrzną strefę utleniania z wysoką zawartością tlenku aluminium (Rys. 121).



Rysunek 121. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Na zdjęciach widoczny rozkład pierwiastków w utworzonej na powierzchni próbki warstwie tlenkowej

Dla uzyskania dobrej odporności na utlenianie stopów wykorzystywanych do pracy w wysokich temperaturach wymagane jest utworzenie na ich powierzchni ciągłej i przylegającej tzw. ochronnej warstwy tlenków. Warstwa ta pełni rolę bariery ochronnej i zapobiega dalszemu utlenianiu stopu. Wzrost odporności na utlenianie stopów niklu takich jak badany IN 713C wiąże się z tworzeniem się na ich powierzchni warstw tlenkowych w postaci amfoterycznych tlenków chromu (III) oraz aluminium. Charakteryzują się one małymi współczynnikami dyfuzji i dzięki temu mogą spowalniać szybkość utleniania [247]. Jako tlenki amfoteryczne nie reagują także z wodą. Tworzenie warstwy tlenków jest ściśle związane ze składem chemicznym stopów na osnowie niklu. Z tego powodu stopy niklu dzielą się na dwa rodzaje: z przewagą tlenku aluminium lub z przewagą tlenku chromu (III) [250]. Stop IN 713C zawiera przewagę chromu, zatem na jego powierzchni powinna tworzyć się głównie warstwa tlenku chromu (III) – Cr_2O_3 , jednakże wysoka zawartość aluminium w jego składzie inicjuje tworzenie się warstwy tlenku aluminium – Al_2O_3 w procesie utleniania.

W niniejszym rozdziale porównano zachowanie próbek stopu IN 713C w formie odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM utlenianych w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Zbadano kinetykę utleniania wymienionych wyżej próbek. Uzyskane wyniki wykazały, że obie formy stopu podczas procesu utleniania zachowują prawo paraboliczne. Jednak w przypadku próbki odlewu prawo było spełnione tylko przez 24 h od rozpoczęcia procesu utleniania,

podczas gdy próbka wytworzona w procesie SLM wykazała zgodność z przebiegiem parabolicznym przez cały czas trwania eksperymentu tj. do 96 h. Po 24 h utleniania zaobserwowano gwałtowny spadek przyrostu masy próbki odlewu, co najprawdopodobniej było spowodowane zubożeniem warstwy tlenkowej w Cr_2O_3 , a także z łuszczeniem się powstałych na powierzchni stopu tlenków pod wpływem naprężeń termicznych występujących pomiędzy stopem, a tworzącą się warstwą tlenkową. Na podstawie wyznaczonych stałych szybkości utleniania dla pierwszych 24 h procesu utleniania stwierdzono, że stop IN 713C wytworzony metodą SLM charakteryzuje się wyższą odpornością na utlenianie w temperaturze 1000 °C (mniejsza wartość K_p) w porównaniu z odlewem tego stopu (Tab. 20).

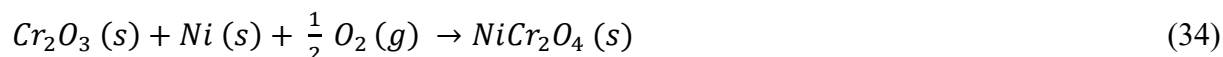
Zgodnie z dostępną literaturą mechanizm utleniania układu Ni – Cr – Al charakteryzuje się wzrostem zewnętrznej warstwy NiO oraz wewnętrznej podwarstwy utworzonej przez Cr_2O_3 i Al_2O_3 [252, 265, 266]. Taki skład warstwy utlenionej potwierdzono w niniejszym eksperymencie dla odlewu stopu IN 713C utlenianego przez 4 h. Ponadto zidentyfikowano również niewielką ilość tlenku żelaza (III) – Fe_2O_3 . Według diagramu Ellinghama [247] utlenianie aluminium jest bardziej korzystne aniżeli chromu i niklu ze względu na jego większe powinowactwo do tlenu. Jednak tempo wzrostu tlenku chromu (III) jest znacznie większe niż w przypadku tlenku aluminium [252]. Cr_2O_3 powstaje głównie w wyniku dyfuzji na zewnątrz jonów Cr^{3+} wzdłuż granic ziaren, a dolna część warstwy tego tlenku powstaje w wyniku wnikania jonów tlenu do wnętrza stopu.

W przeprowadzonych badaniach tlenek aluminium wzrastał na powierzchni próbek w wyniku dyfuzji jonów Al^{3+} na zewnątrz i dyfuzji anionów tlenu do wewnątrz stopu. Powstawanie tlenków podczas początkowego etapu utleniania odlewu stopu IN 713C zachodziło spontanicznie ($\Delta G < 0$) zgodnie z następującymi reakcjami:

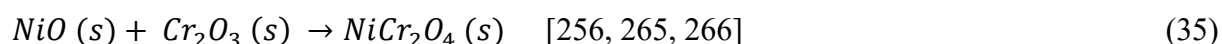


Ze względu na dużą aktywność chemiczną w wysokich temperaturach nikiel utworzył tlenek niklu (II) – NiO w zewnętrznej strefie warstwy tlenkowej powstałej na podłożu stopu IN 713C, a jego powstawanie było kontrolowane przez dyfuzję jonów niklu Ni^{2+} na zewnątrz ze stopu przez podwójnie naładowane luki kationowe [253, 267]. Obecność tego tlenku nie chroni

jednak stopu przed jego dalszym utlenianiem. W miarę upływu czasu i postępu procesu utleniania następowała dalsza dyfuzja tlenu. Tlen reagował z niklem z podłoża stopu i tlenkiem chromu tworząc spinel według poniższej reakcji [256, 265, 266]:



Spinel ten zidentyfikowano w warstwie tlenkowej utworzonej na próbce odlewu stopu IN 713C po 24 h utleniania. Powstawanie takiego spinelu jest również często tłumaczone, jako wynik reakcji pomiędzy dwoma tlenkami [265], ponieważ reakcje wtórne mogą zachodzić między związkami stanowiącymi produkty utleniania poszczególnych składników stopu [268].

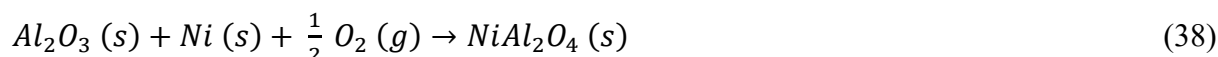


Największy przyrost warstwy tlenkowej zawierającej tlenek chromu obserwowano dla próbek utlenianych w powietrzu w temperaturze 1000 °C przez 4 h i 24 h trwania procesu. Spowodowało to zubożenie strefy przypowierzchniowej o ten pierwiastek. Nikiel ze względu na jego wysokie stężenie w stopie uczestnicząc w procesie utleniania ułatwił powstanie spinelu $NiCr_2O_4$ [269]. Z punktu widzenia ochrony antykorozyjnej nie była to reakcja korzystna, ponieważ powstawanie tego spinelu wiąże się ze znacznym zużyciem ochronnego tlenku chromu. Podczas utleniania próbki odlewu stopu IN 713C przez 24 h stwierdzono również obecność niewielkiej ilości tytanu w warstwie tlenkowej, co wskazuje na jego dyfuzję na zewnątrz stopu i powstawanie dwutlenku tytanu – TiO_2 w zewnętrznej strefie utworzonej warstwy tlenkowej. Tytan charakteryzuje się dużą kompatybilnością z tlenem w wysokich temperaturach i łatwo utlenia się, co obrazuje diagram Ellinghama, gdzie tlenek tytanu znajduje się pomiędzy tlenkiem aluminium, a dwutlenkiem krzemu [247]. Powstawanie dwutlenku tytanu w wierzchniej części warstwy tlenkowej można powiązać z bardzo dużą szybkością dyfuzji kationów Ti^{4+} zamiast Cr^{3+} [270 – 272].



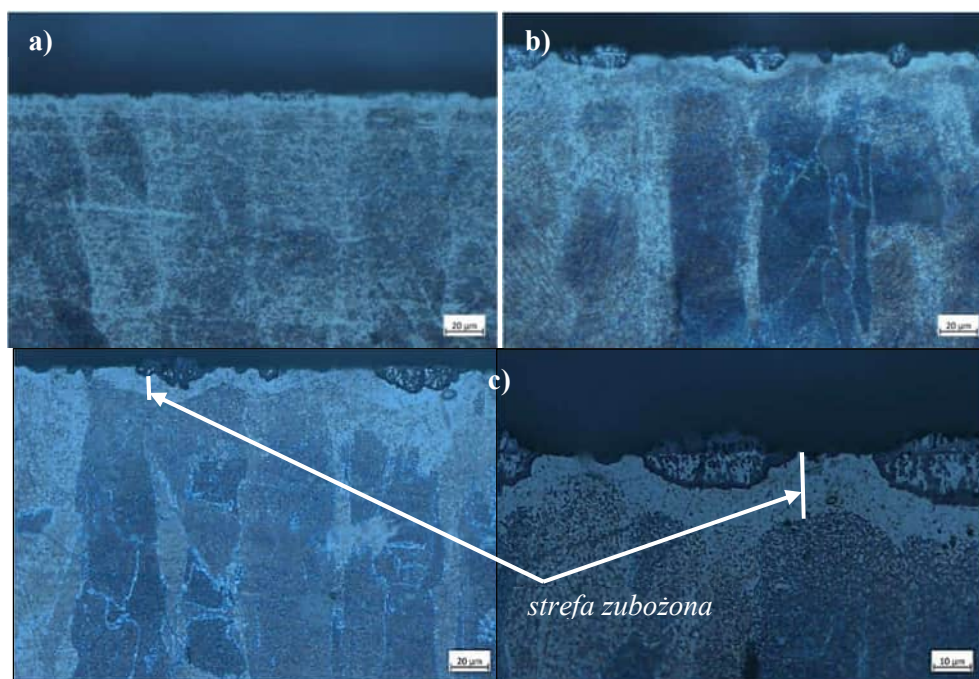
Prowadzony przez 96 h proces utleniania w temperaturze 1000 °C zmienił skład utworzonej warstwy tlenkowej na podłożu stopu IN 713C w formie odlewu. Jak już wspomniano, zaobserwowano ubytek tej warstwy, który spowodowany był w głównej mierze przemianą tlenku chromu (III) – Cr_2O_3 w gazowy tlenek chromu (VI) – CrO_3 zgodnie z reakcją przedstawioną w Równaniu (37). Powstała warstwa tlenkowa zawierała również mieszaninę

spinelu (Ni, Fe, Al)O₄. Spinel NiAl₂O₄ powstał w wyniku reakcji niklu z tlenkiem aluminium i tlenem rozpuszczonym w warstwie tlenkowej (Równanie (38)) lub w reakcji tlenku aluminium z tlenkiem niklu (II) zgodnie z Równaniem (39) [256, 265]. Podczas gdy spinel zawierający żelazo powstał w wyniku reakcji tlenku żelaza (III) rozpuszczonego w tlenku niklu (II) tak jak przedstawia to Równanie (40) [269].



Przez wzgląd na odmienną technologię wytwarzania w przypadku stopu IN 713C otrzymanego w procesie SLM posiadał on odmienną mikrostrukturę w porównaniu z tym samym materiałem w postaci odlewu. Tym samym warstwy tlenkowe utworzone podczas badań żaroodporności na próbkach stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM charakteryzowały się tym samym składem pierwiastkowym, ale nieco innym składem fazowym. Dodatkowo warstwy tlenkowe utworzone na próbkach stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM posiadały odmienną budowę składającą się z dwóch stref: strefy utleniania zewnętrznego oraz wewnętrznego. Wspomniana mikrostruktura stopu IN 713C wytworzonego w procesie SLM charakteryzowała się kolumnowymi ziarnami o strukturze komórkowej i dendrytycznej. Już we wczesnej fazie procesu utleniania (4 h) próbek stopu IN 713C otrzymanych w procesie SLM na przekrojach poprzecznych uformowanej warstwy tlenkowej zaobserwowano znaczny udział strefy utlenienia wewnętrznego, czego nie zauważono w przypadku próbek odlewu. Wzrost warstwy tlenkowej zależy od dyfuzji kationów metali i anionów tlenu [251]. Powstanie wewnętrznej strefy utleniania było zatem wynikiem dyfuzji tlenu do wnętrza stopu i postępującemu procesowi utleniania przy jednoczesnej dyfuzji pierwiastków stopowych wzdłuż granic ziaren do podłoża stopu [269]. Kolumnowy kształt ziaren oraz defekty w postaci porów i mikropęknięć obecnych w próbkach SLM ułatwiły proces dyfuzję tlenu w głąb stopu oraz dyfuzję pierwiastków stopowych do podłoża stopu. Tlenek utworzony w strefie wewnętrznej został zidentyfikowany, jako Al₂O₃. Podobnie jak w przypadku odlewu stopu IN 713C zaobserwowano dyfuzję chromu do powierzchni stopu, co skutkowało utworzeniem się zewnętrznej warstwy tlenku chromu (III) – Cr₂O₃. Zauważono również dyfuzję niklu i tytanu do zewnątrz do podłoża stopu. Nikiel był obecny w warstwie

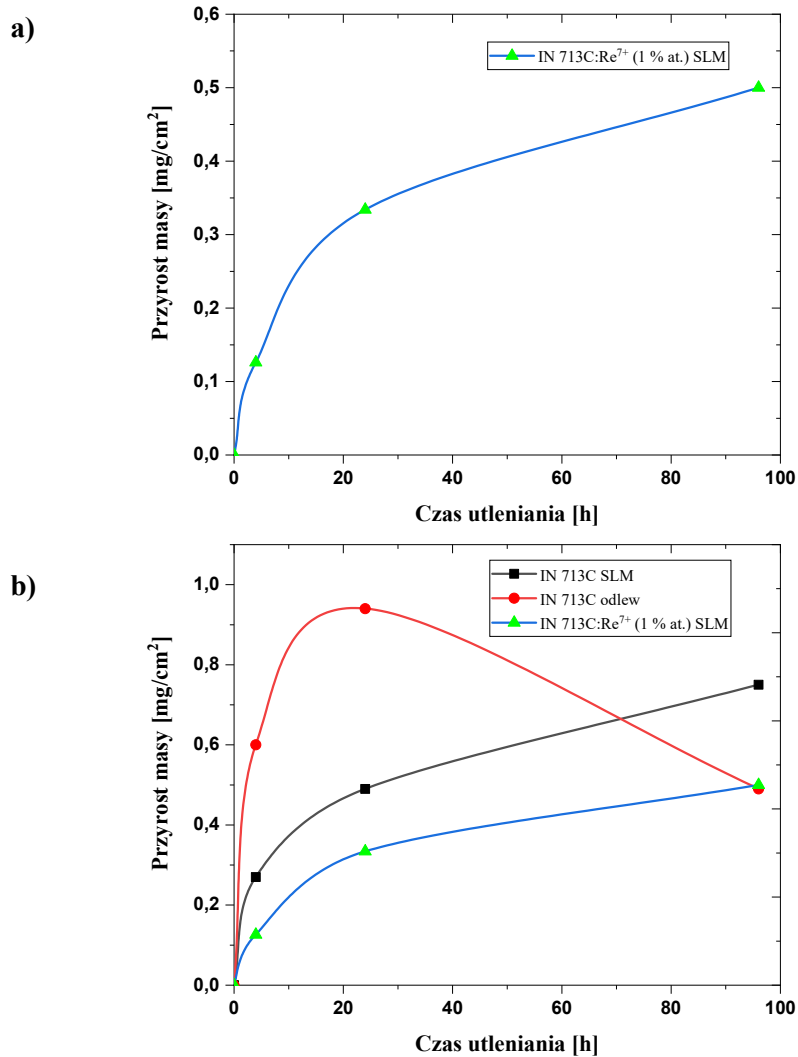
tlenkowej w postaci spinelu NiCr_2O_4 , który tak jak w przypadku próbki odlewu powstał zgodnie z reakcją przedstawioną w Równaniu (35). Tytan także nie tworzył tlenków w warstwie tlenkowej, ale występował w postaci niestechiometrycznego tlenku $(\text{Cr}_{0,88}\text{Ti}_{0,12})_2\text{O}_3$ oraz spinelu CrTi_2O_5 . Niestechiometryczny tlenek powstał w wyniku dyfuzji sieciowej. Kationy tytanu (Ti^{3+}) częściowo zastąpiły kationy chromu (Cr^{3+}) w sieci krystalicznej Cr_2O_3 [273]. Kationy tytanu Ti^{3+} powstały prawdopodobnie w wyniku przemiany Ti^{4+} w Ti^{3+} w atmosferze redukującej podczas procesu utleniania. Obecność spinelu CrTi_2O_5 potwierdzono również podczas badań utleniania innego polikrystalicznego stopu niklu Rene 80 w temperaturze $1050\text{ }^\circ\text{C}$ [274]. Po 24 h utleniania próbki wytworzonej w procesie SLM wspomniana wyżej faza CrTi_2O_5 nie została zidentyfikowana w utworzonej warstwie tlenkowej. Nie zaobserwowano natomiast zmian pozostałych faz w porównaniu do procesu utleniania zakończonego po 4 h. Brak stabilności powstałego spinelu CrTi_2O_5 mógł prowadzić do jego rozpadu w miarę postępu procesu utleniania. Ten sam skład fazowy utworzonej warstwy tlenkowej utrzymał się po utlenieniu próbki wytworzonej w procesie SLM przez 96 h. We wszystkich próbkach wytwarzanych w procesie SLM podczas utleniania w temperaturze $1000\text{ }^\circ\text{C}$ obserwowano strefę zubożoną w aluminium (Rys. 122). Podobne zaś zubożenie w aluminium w stopie na osnowie niklu w pobliżu utworzonej warstwy tlenkowej odnotowano również w innych badaniach wysokotemperaturowego utleniania stopu $\text{Ni} - 10\text{Cr} - 7\text{Al}$ [275].



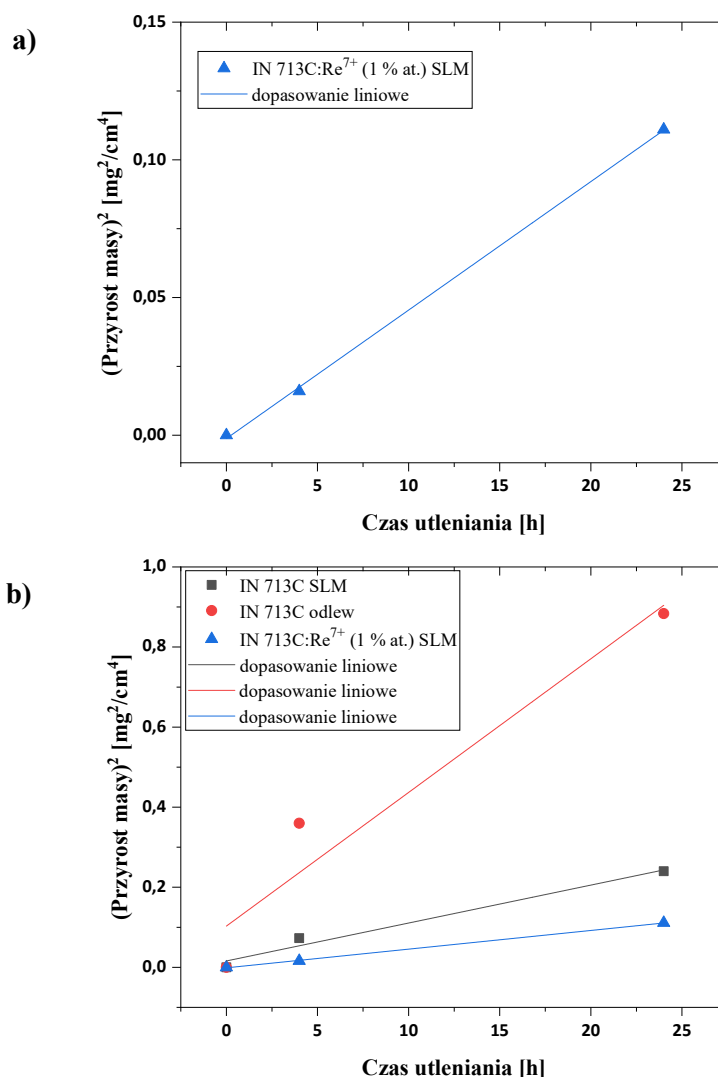
Rysunek 122. Przekrój poprzeczny próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM po ich utlenianiu w powietrzu w temperaturze $1000\text{ }^\circ\text{C}$ przez: a) 4 h; b) 24 h; c) 96 h. Na zdjęciach widoczna strefa zubożona o aluminium. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu świetlnego

9.7.2. Stop IN 713C domieszkowany jonami renu (IN 713C:Re⁷⁺) wytworzony w procesie SLM

Celem badań było określenie wpływu wprowadzonej domieszki renu (1 % at.) na odporność stopu IN 713C na utlenienie w temperaturze 1000 °C. Na Rys. 123a przedstawiono przyrost masy na jednostkę powierzchni ($\Delta m/S$) w funkcji czasu utleniania dla próbek IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM. Największy jego skok zauważono pomiędzy 4 a 24 h procesu utleniania próbek, co obserwowano również w przypadku próbek stopu w formie odlewu oraz niedomieszkowanych próbek wytworzonych w procesie SLM. Jednakże w przypadku próbek stopu IN 713C domieszkowanych renem zaobserwowano najmniejszy przyrost masy (Rys. 123b). Po 24 h utleniania wyniósł on 0,33 mg/cm². Z kolei w przypadku próbki odlewanej stopu IN 713C przyrost masy był największy i wyniósł 0,94 mg/cm², a dla niedomieszkowanej próbki wytworzonej w procesie SLM wyniósł 0,49 mg/cm². Dalsze utlenianie domieszkowanej renem próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM zakończone po 96 h spowodowało jedynie nieznaczny przyrost jej masy do około 0,5 mg/cm². Zatem przyrost masy w pierwszej fazie procesu utleniania był najwyższy. Z czasem proces ten zachodził coraz wolniej. Podobne zjawisko zaobserwowano w próbce stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM bez domieszki renu. W tym przypadku również zaobserwowano przyrost jej masy wynoszący 0,75 mg/cm².



Rysunek 123. a) Krzywa kinetyki utleniania próbki stopu IN 713C domieszkowanej renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM; b) porównanie kinetyki utleniania próbki stopu niklu IN 713C w formie odlewu (czerwona linia), próbki niedomieszkowanej (czarna linia) oraz domieszkowanej renem (1 % at.) (niebieska linia) wytworzonych w procesie SLM. Badania utleniania prowadzono w temperaturze 1000 °C w powietrzu



Rysunek 124. a) Zależność przyrostu masy do kwadratu w funkcji czasu dla pierwszych 24 h utleniania dla próbki stopu IN 713C domieszkowanej renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM; b) porównanie zależności przyrostu masy do kwadratu w funkcji czasu dla pierwszych 24 h utleniania dla próbki odlewu stopu IN 713C (czerwona linia), próbki stopu IN 713C wytworzonej w procesie SLM, niedomieszkowanej (czarna linia) oraz domieszkowanej renem – 1 % at. (niebieska linia)

Tak jak to miało miejsce w przypadku próbek odlewu stopu IN 713C oraz jego próbek wytworzonych w procesie SLM bez wprowadzonej domieszki stałą szybkości utleniania wyznaczono z nachylenia prostej $(\Delta m/S)^2$ vs. t (Rys. 124a) na podstawie pierwszych 24 h procesu utleniania. Jak wynika z Rys. 124a zależność ta jest liniowa. Oznacza to, że warstwa tlenków rośnie zgodnie z parabolicznym prawem kinetyki utleniania. Wartość wyznaczonej stałej szybkości utleniania w przypadku próbki domieszkowanej renem wyniosła

$1,3 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ i była najniższa w porównaniu do tych uzyskanych dla próbki odlewanej oraz wytworzonej w procesie SLM bez domieszki. Świadczyło to o najwolniejszym utlenianiu się tej próbki w trakcie badań żaroodporności. Porównanie wartości wyznaczonych stałych szybkości utleniania przedstawiono w Tabeli 21.

Tabela 21. Porównanie wartości wyznaczonych stałych szybkości utleniania dla próbek stopu IN 713C dla pierwszych 24 h procesu utleniania

Próbka	$K_p [\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}]$
IN 713C odlew	$9,28 \cdot 10^{-12}$
IN 713C SLM	$2,64 \cdot 10^{-12}$
IN 713C:Re ⁷⁺ (1 % at.) SLM	$1,30 \cdot 10^{-12}$

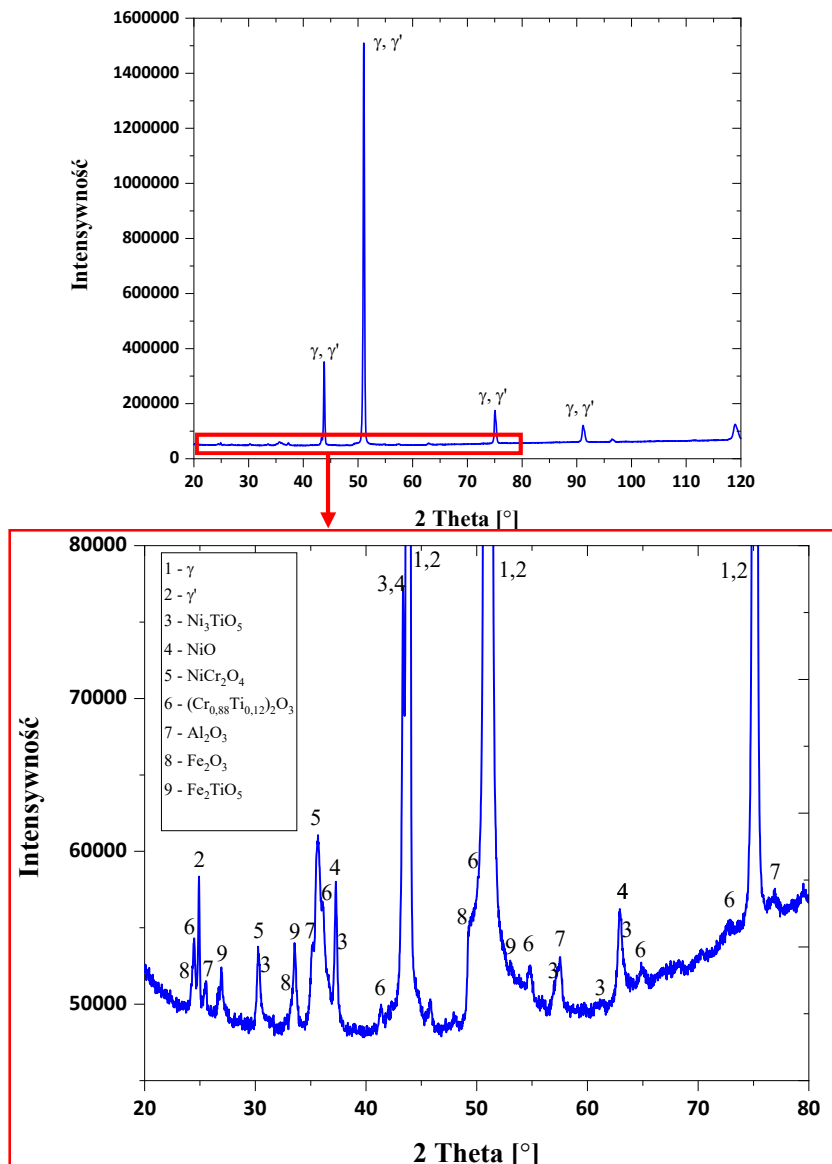
Analiza fazowa XRD warstw tlenkowych utworzonych na powierzchni stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonego w procesie SLM

Przeprowadzona przy zastosowaniu metody dyfrakcji promieniowaniem rentgenowskim analiza składu fazowego wykazała obecność na powierzchni wszystkich badanych próbek IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) tych samych faz, niezależnie od czasu ich utleniania. Świadczyło to o stabilności utworzonej w trakcie utleniania warstwy tlenkowej na powierzchni próbek stopu IN 713C domieszkowanych renem (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM. Załączone poniżej dyfraktogramy zarejestrowane dla próbek poddanych różnym czasom utleniania pokazują zidentyfikowane fazy (Rys. 125 – 127). Tak jak w przypadku próbek stopu IN 713C w postaci odlewu czy też próbek SLM niedomieszkowanych renem zaobserwowano refleksy pochodzące od fazy związanej z osnową tj. fazy γ , jak również pochodzące od umacniającej fazy γ' . Charakteryzowały się one największą intensywnością spośród wszystkich określonych faz. Świadczyło to o niewielkim przyroście warstwy tlenkowej na powierzchni próbek w procesie utleniania w temperaturze 1000 °C. Największą intensywność refleksów dyfrakcyjnych dla tych faz zaobserwowano w przypadku próbki utlenianej przez 4 h, a najmniejszą dla tej utlenianej przez 96 h (Rys. 128). Obserwowany był zatem niewielki przyrost tworzącej się warstwy tlenkowej na powierzchni próbek. Kolejnymi zidentyfikowanymi fazami były te zawierające w swoim składzie nikiel takie jak: tlenek niklu (II) – NiO oraz spinele o wzorach NiCr₂O₄ oraz Ni₃TiO₅. Jak już wspomniano powyżej NiO jest tlenkiem, który tworzy się w początkowym etapie utleniania wysokotemperaturowego poprzez dyfuzję jonów niklu ze stopu do jego podłoża. Formuje on zewnętrzną strefę warstwy

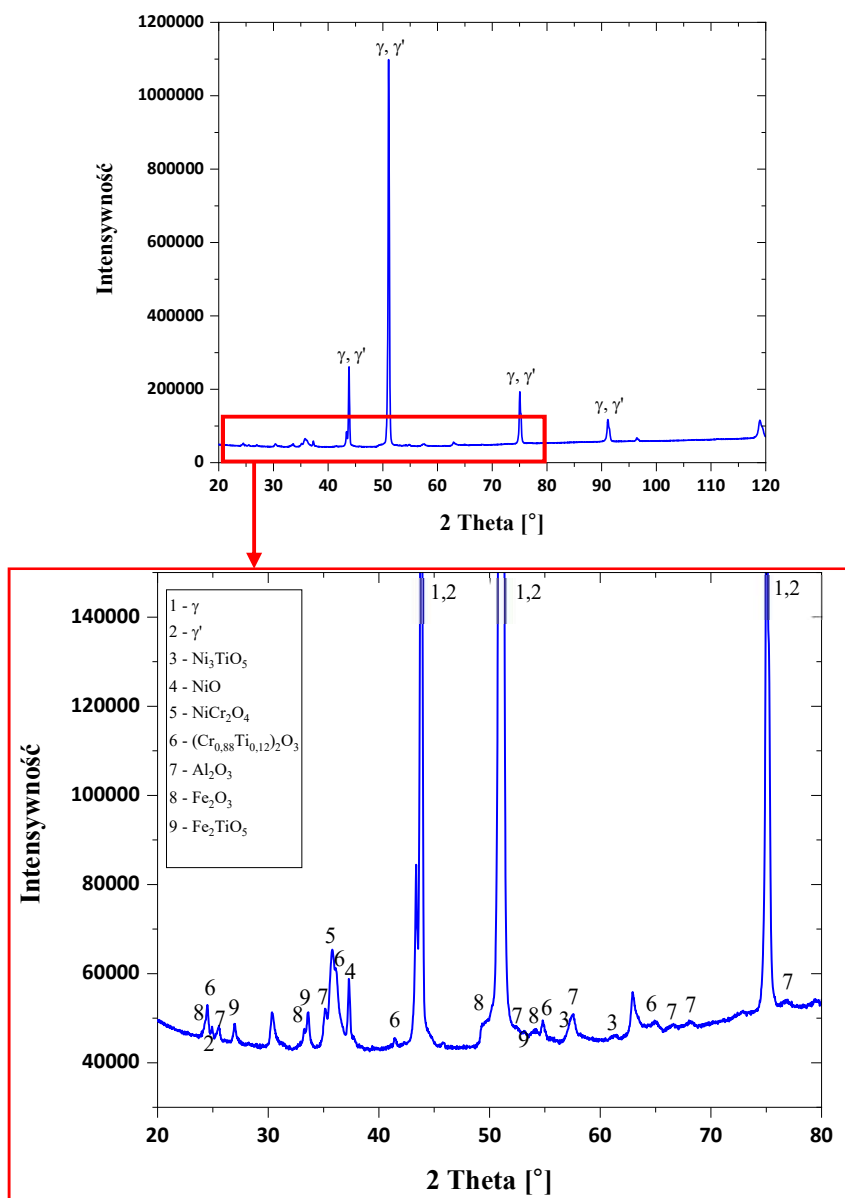
tlenkowej, a jego obecność została zidentyfikowana również w trakcie utleniania stopu IN 713C w postaci odlewu w czasie 4 h oraz 24 h, co zobrazowano Równaniem (32). Obecność spineli w warstwie tlenkowej na powierzchni próbek IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) świadczyła o zachodzących reakcjach wtórnych pomiędzy tlenkami utworzonymi na powierzchni próbek w trakcie ich utleniania. Wspomniany wyżej spinel NiCr₂O₄ został zidentyfikowany zarówno na powierzchni utlenionych próbek odlewu stopu IN 713C oraz próbek tego stopu wytworzonych w procesie SLM. Jego powstanie było związane z zachodzącymi w tworzącej się warstwie tlenkowej reakcjami, które zostały przedstawione w Równaniach (34) oraz (35). W warstwie tlenkowej powstałej na powierzchni wytworzonych w procesie SLM próbek IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) zidentyfikowano również fazy w postaci tlenku aluminium – Al₂O₃ oraz tlenku żelaza (III) – Fe₂O₃. Obecność tlenku żelaza (III) potwierdzona została również w przypadku próbek odlewu stopu IN 713C. Fazy tej nie zidentyfikowano podczas utleniania próbek wytworzonych w procesie SLM. Dodatkowo zidentyfikowaną fazą zawierającą żelazo był spinel o wzorze Fe₂TiO₅, który prawdopodobnie powstał w wyniku reakcji dwóch tlenków tj.:



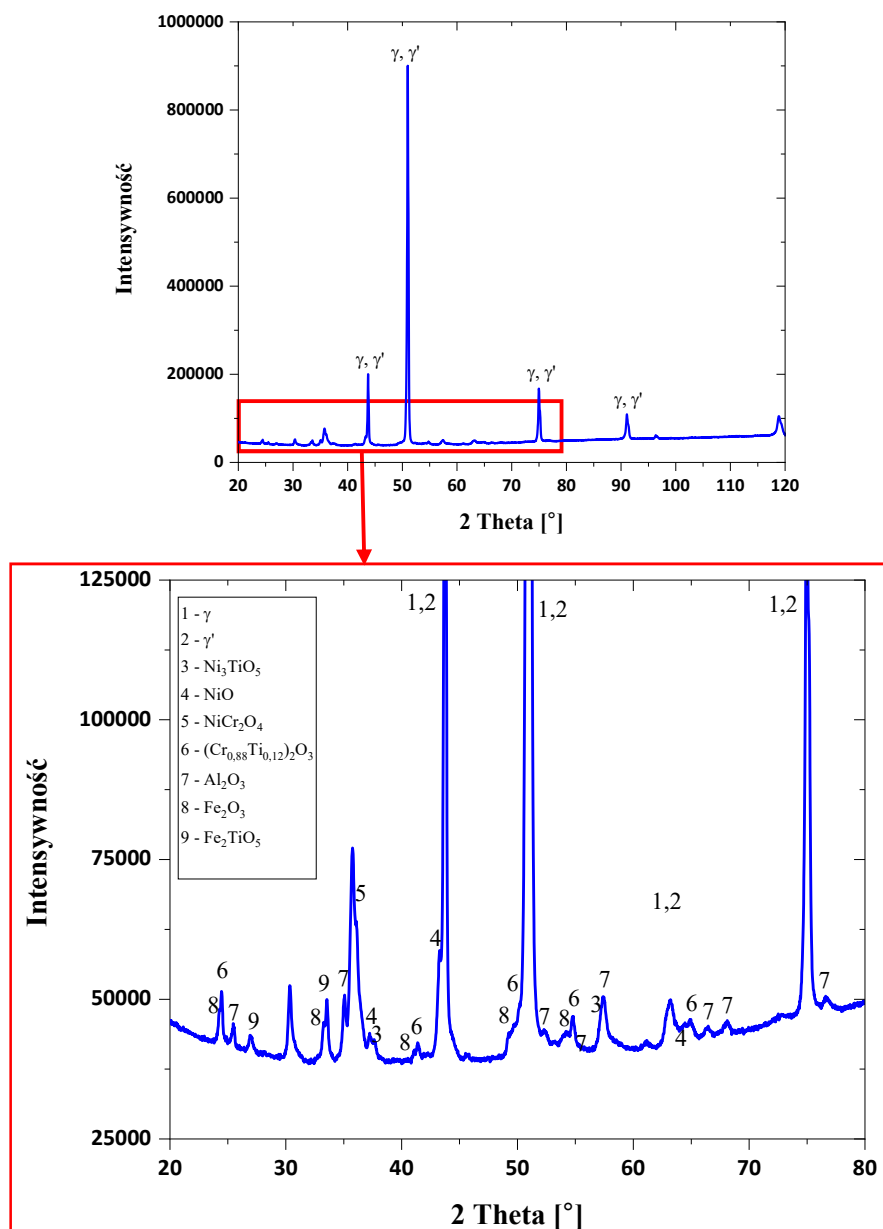
Obecny w spinelu tytan w przypadku próbek odlewu był identyfikowany w postaci dwutlenku tytanu – TiO₂, zaś w przypadku próbki wytworzonej w procesie SLM utworzył on w początkowym etapie jej utleniania (4 h) spinel wraz z chromem o wzorze CrTi₂O₅. Podobnie jak w przypadku próbek stopu IN 713C wytworzonych w procesie SLM niezawierających domieszki w postaci renu w warstwie tlenkowej zaobserwowano obecność niestechiometrycznego tlenku (Cr_{0,88}Ti_{0,12})₂O₃. Jak już wspomniano w tym rozdziale powstał on w wyniku dyfuzji sieciowej, podczas której kationy tytanu (Ti³⁺) z uwagi na podobne promienie jonowe częściowo zastąpiły kationy chromu (Cr³⁺) w sieci krystalicznej tlenku chromu (III) – Cr₂O₃.



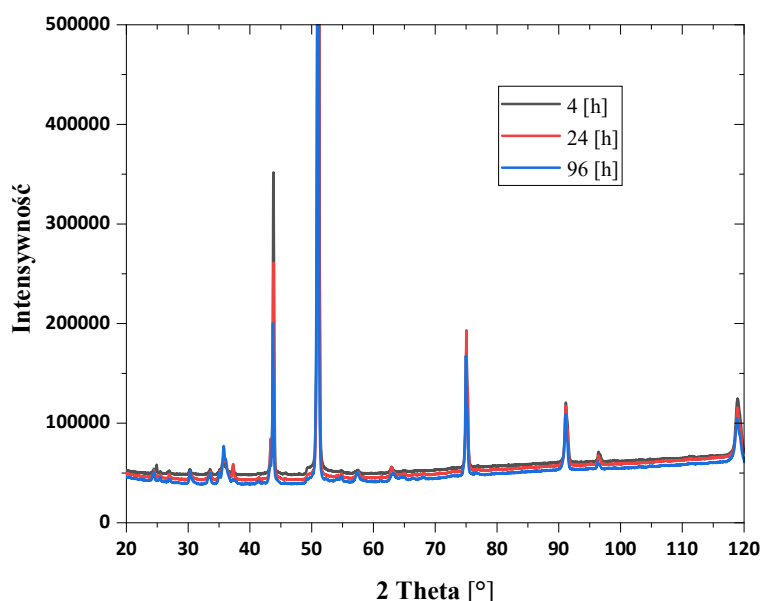
Rysunek 125. Analiza fazowa XRD próbki stopu IN 713C domieszkowanej renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 4 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C



Rysunek 126. Analiza fazowa XRD próbki stopu IN 713C domieszkowanej renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 24 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C



Rysunek 127. Analiza fazowa XRD próbki stopu IN 713C domieszkowanej renem (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu przez 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C

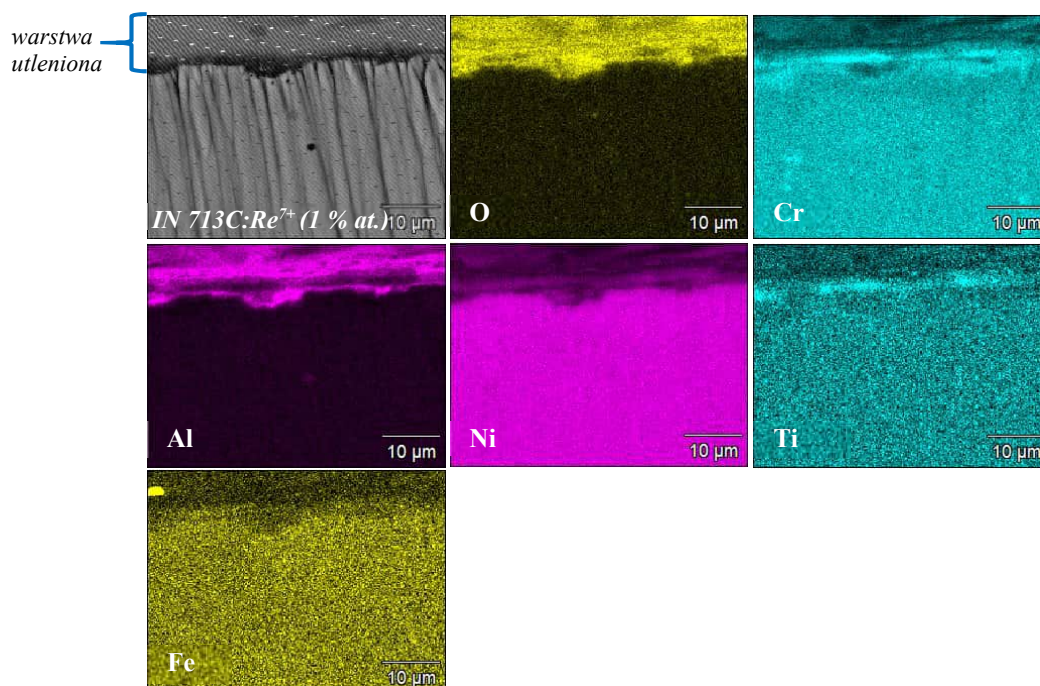


Rysunek 128. Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) po ich utlenianiu przez 4 h; 24 h oraz 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. W przypadku wszystkich próbek widoczny taki sam fazowy

Mikroanaliza chemiczna metodą EDS warstw tlenkowych utworzonych na powierzchni stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonego w procesie SLM

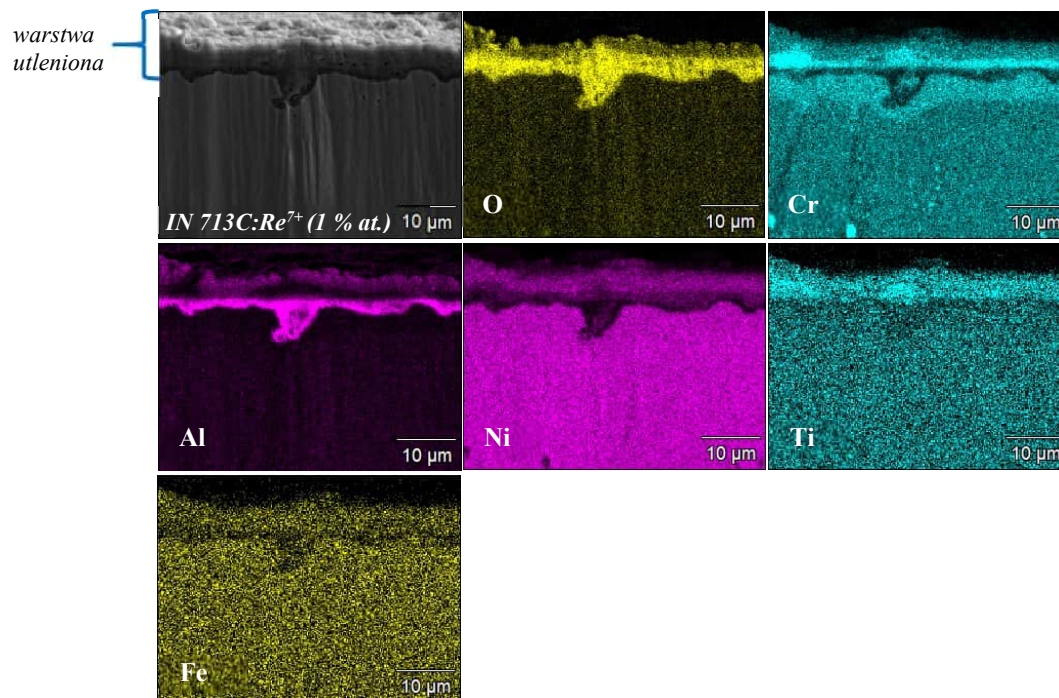
Badania przeprowadzone przy zastosowaniu spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego dla przekrojów poprzecznych próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wykazały obecność pierwiastków takich jak: tlen, chrom, aluminium, nikiel, tytan oraz żelazo. Analiza fazowa metodą XRD również wykazała, że niezależnie od czasu utleniania w temperaturze 1000 °C w powietrzu utworzone warstwy tlenkowe zawierały tlenki oraz spinele, utworzone przez wyżej wymienione pierwiastki. W przeciwieństwie do wcześniej przebadanych stopów IN 713C w formie odlewu oraz wytworzonych w procesie SLM tylko dla próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) zaobserwowano ten sam skład fazowy utworzonych warstw tlenkowych niezależnie od zastosowanego czasu ich utleniania.

Zarejestrowane dla przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) utlenianej przez 4 h w temperaturze 1000 °C widma EDS (Rys. 129) ujawniły, że najbliższej podłoża stopu uformował się tlenek aluminium (Al₂O₃). Kolejna strefa warstwy utlenionej została zaś utworzona przez tlenki oraz spinele na bazie chromu, tytanu oraz niklu. Potwierdziło to dyfuzję wymienionych wyżej pierwiastków do podłoża stopu i utworzenie faz tlenkowych oraz spineli.

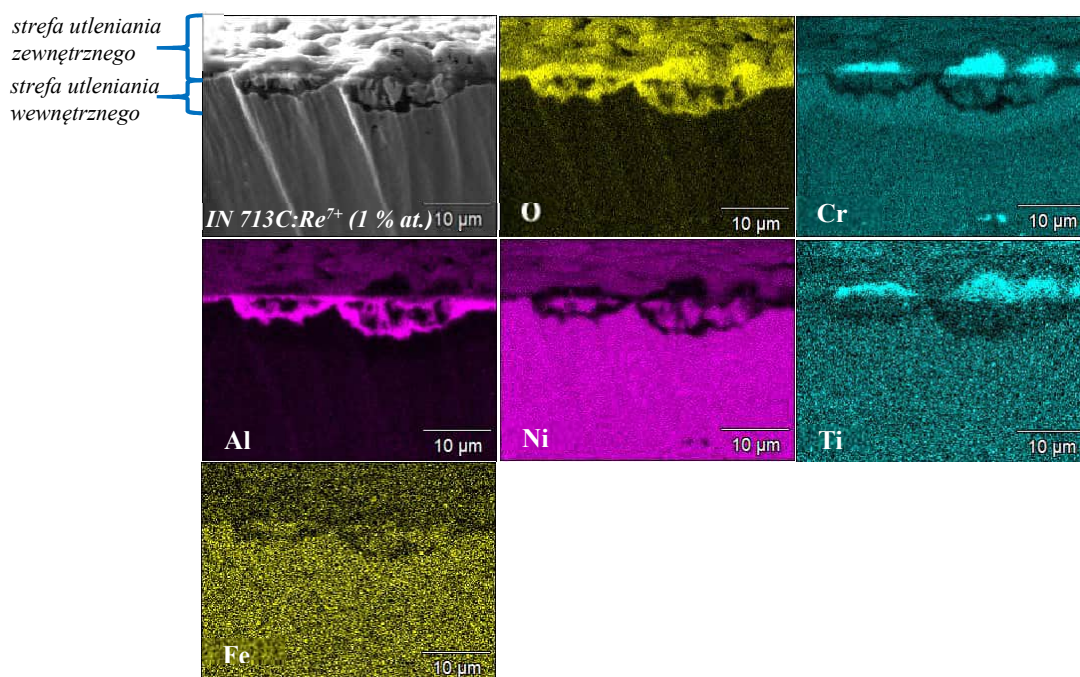


Rysunek 129. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po procesie utleniania w powietrzu przez 4 h w temperaturze 1000 °C

W przypadku próbki wytworzonej z proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) w procesie SLM utlenianej przez 24 h analiza widm EDS wykazała, że zewnętrzna strefa warstwy tlenkowej została uformowana przez fazy tlenkowe zawierające pierwiastki takie jak: tlen, nikiel oraz tytan (Rys. 130). Świadczyło to o dyfuzji Ni oraz Ti do podłoża stopu. Środkowa strefa warstwy tlenkowej zawierała natomiast chrom, tytan oraz żelazo. Wewnętrzną strefę warstwy utlenionej znajdującą się najbliżej podłoża stopu utworzył zaś tlenek aluminium. W przypadku próbki utlenianej przez 96 h (Rys. 131) te same pierwiastki utworzyły warstwę, tak jak miało to miejsce w przypadku warstwy tlenkowej utworzonej po 4 oraz 24 h utleniania tj. nikiel, chrom, aluminium, tytan, żelazo oraz tlen (Rys. 129 oraz Rys. 130). Z kolei budowa utworzonej warstwy tlenkowej różniła się od tej obserwowanej dla próbek IN 713C:Re⁷⁺ (1 %) utlenianych przez 4 oraz 24 h. W przypadku próbki utlenianej przez 96 h zauważono powstanie warstwy podzielonej na dwie strefy tj. zewnętrzną oraz wewnętrzną (Rys. 131). Taką samą budowę warstwy tlenkowej obserwowano w przypadku próbek wytworzonych w procesie SLM z niedomieszkowanego proszku stopu IN 713C (Rys. 119 – 121). Wewnętrzna strefa znajdująca się najbliżej podłoża stopu w przypadku próbki IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at. Re) także została utworzona przez tlenek aluminium, ale częściowo również przez spinelowe fazy niklu.



Rysunek 130. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu w powietrzu przez 24 h w temperaturze 1000 °C



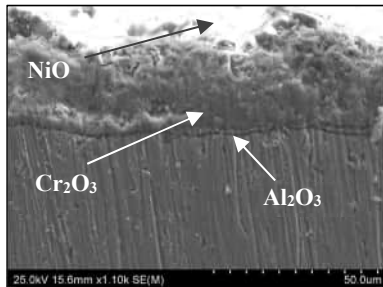
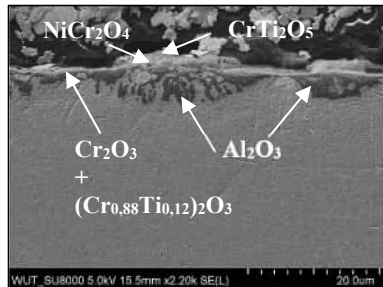
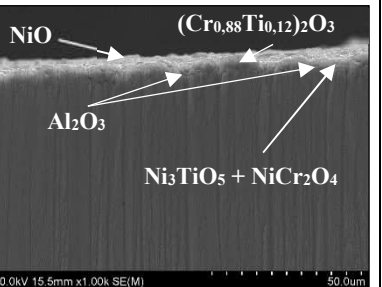
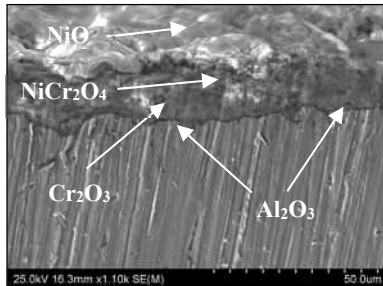
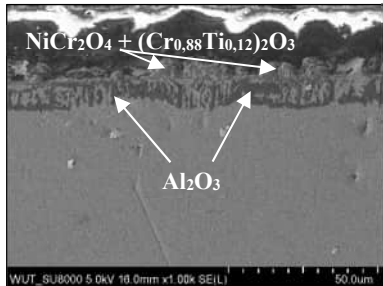
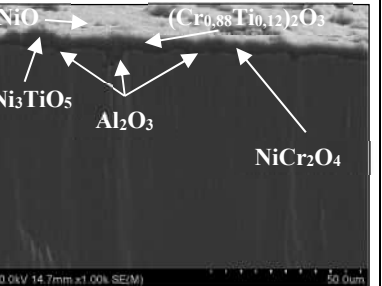
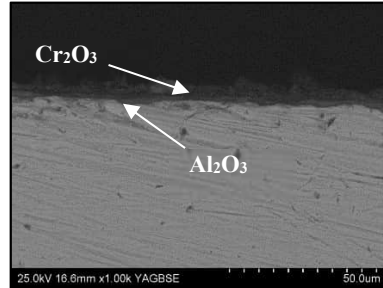
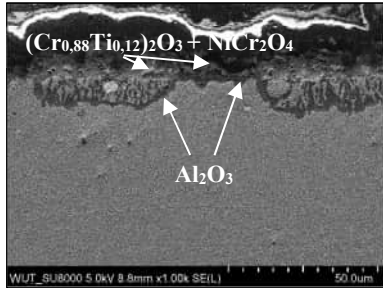
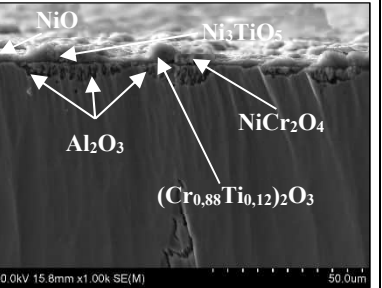
Rysunek 131. Widma EDS przekroju poprzecznego próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonej w procesie SLM po jej utlenianiu w powietrzu przez 96 h w temperaturze 1000 °C

Tabela 22 przedstawia fazy jakie zidentyfikowano metodą dyfrakcji promieniami rentgenowskimi we wszystkich badanych próbkach podczas ich utleniania od 4 h do 96 h w powietrzu w temperaturze 1000 °C. Natomiast w Tabeli 23 bazując na zdjęciach ze skaningowego mikroskopu elektronowego porównano budowę tworzących się warstw tlenkowych podczas utleniania próbek we wspomnianych wyżej warunkach.

Tabela 22. Porównanie składu fazowego warstw tlenkowych wytworzonych na poszczególnych próbkach w trakcie badań żaroodporności w powietrzu w temperaturze 1000 °C

Czas utleniania [h]	IN 713C odlew	IN 713C SLM	IN 713C:Re ⁷⁺ (1 % at.) SLM
4	γ , γ' NiO Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	γ , γ' NiCr ₂ O ₄ (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ CrTi ₂ O ₅ Cr ₂ O ₃	γ , γ' Ni ₃ TiO ₅ NiO NiCr ₂ O ₄ (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ TiO ₅
24	NiO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ TiO ₂ NiCr ₂ O ₄	γ , γ' (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ NiCr ₂ O ₄	γ , γ' Ni ₃ TiO ₅ NiO NiCr ₂ O ₄ (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ TiO ₅
96	γ , γ' Al ₂ O ₃ (Ni, Fe, Al)O ₄ Cr ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	γ , γ' (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ NiCr ₂ O ₄	γ , γ' Ni ₃ TiO ₅ NiO NiCr ₂ O ₄ (Cr _{0,88} Ti _{0,12}) ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ TiO ₅

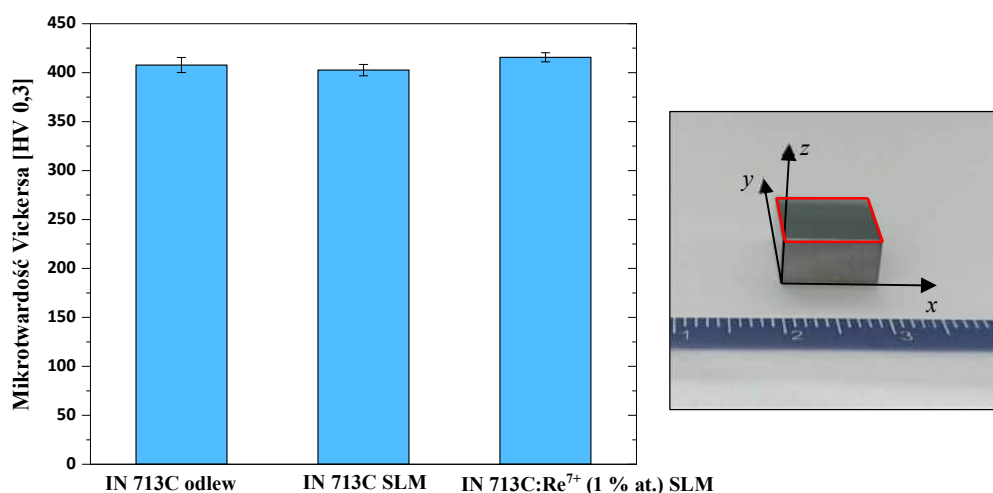
Tabela 23. Porównanie budowy poszczególnych warstw tlenkowych wytworzonych podczas badań żaroodporności w powietrzu w temperaturze 1000 °C na próbkach: odlewu stopu IN 713C; stopu IN 713C nieomieszkowanego oraz stopu IN 713C domieszkowanego renem (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM

Czas utleniania [h]	IN 713C odlew	IN 713C SLM	IN 713C:Re ⁷⁺ (1 % at.) SLM
4			
24			
96			

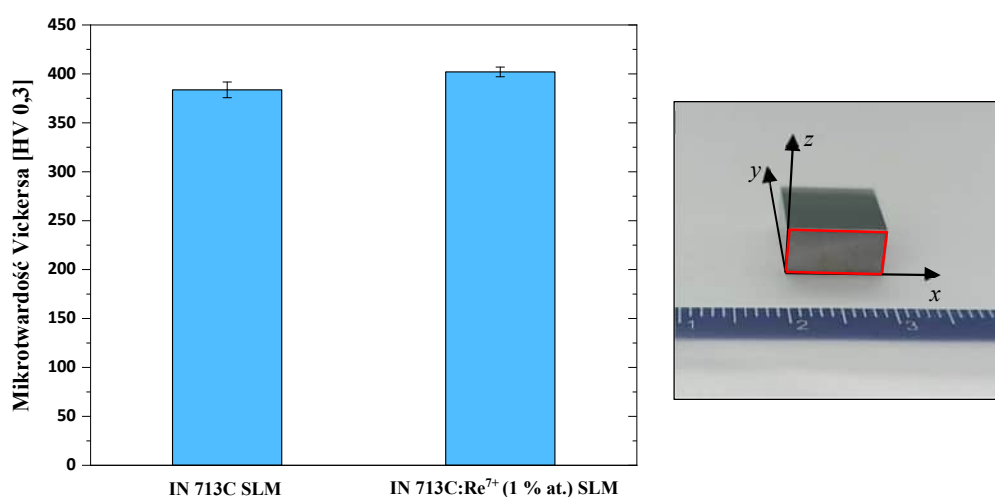
9.8. Badania mikrotwardości

W celu sprawdzenia wpływu zastosowanej metody wytwarzania stopu IN 713C oraz wprowadzonej domieszki w postaci renu na jego właściwości mechaniczne przeprowadzono badania mikrotwardości. Zastosowano w tym celu metodę Vickersa z siłą nacisku na poziomie 2,941 N (HV0,3). Badano próbki odlewu stopu niklu IN 713C oraz próbki wytworzone z proszku stopu IN 713C w procesie SLM niedomieszkowane oraz domieszkowane renem (1 % at.). W przypadku próbek wytworzonych w technologii przyrostowej badaniom zostały poddane dwie płaszczyzny tych próbek tj. xy oraz zx. Jak wynika z załączonych poniżej wykresów słupkowych średnia wartość mikrotwardości dla odlewu stopu IN 713C wyniosła około 408 HV0,3. Dla próbki stopu IN 713C niedomieszkowanego renem wytworzonego w procesie SLM przyjęła najmniejszą wartość spośród trzech badanych próbek (Rys. 132), a mianowicie około 403 HV0,3. Najwyższą mikrotwardością charakteryzowała się natomiast próbka wytworzona w procesie SLM domieszkowana renem na poziomie 1 % at. (416 HV0,3). W przypadku badań mikrotwardości przeprowadzonych dla próbek SLM w płaszczyźnie zx (Rys. 133) próbka z 1 % at. domieszki renu w stopie IN 713C również wykazała się większą mikrotwardością (402 HV0,3) podczas gdy mikrotwardość próbki SLM niedomieszkowanej renem wyniosła 384 HV0,3.

Otrzymane wyniki wskazują, że wszystkie próbki zarówno odlewu jak i wytworzone w procesie SLM charakteryzowały się podobnymi wartościami mikrotwardości. Dodatek renu spowodował zaś nieznaczne, ale zauważalne podwyższenie mikrotwardości wytworzonego w procesie stopu IN 713C w porównaniu do stopu niedomieszkowanego, jak również dla odlewu. Uzyskiwana przez stopy mikrotwardość jest związana z wydzielaniem się w ich mikrostrukturze twardych faz takich jak γ' czy też w przypadku próbek domieszkowanych obecnością w osnowie cząstek renu. Podobny wzrost twardości był obserwowany w przypadku innego stopu z grupy niklu Inconel 718 z dodatkiem renu na poziomie 2,4; 3,5 oraz 6 % mas. Wraz ze wzrostem zawartości renu w tym stopie wzrastała mikrotwardość z poziomu około 208 HV30 do 220 HV30. Wzrost ten był właśnie tłumaczony jako wzrost ilości klastrow renu obecnych w osnowie γ stopu Inconel 718 oraz wzrostu udziału objętościowego fazy γ' w stopach zawierających ren [276].



Rysunek 132. Uśrednione wyniki badania mikrotwardości metodą Vickersa dla próbek: odlewu stopu IN 713C, stopów IN 713C niedomieszkowanych oraz domieszkowanych renem (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM. Pomiarów mikrotwardości dokonano na płaszczyźnie xy badanych próbek



Rysunek 133. Uśrednione wyniki badania mikrotwardości metodą Vickersa dla próbek stopów IN 713C niedomieszkowanych oraz domieszkowanych renem (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM. Pomiarów mikrotwardości dokonano na płaszczyźnie zx badanych próbek

9.9. Badania wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze

W celu analizy wpływu dodatku renu na właściwości wytrzymałościowe wytworzonych w procesie SLM próbek na bazie stopu IN 713C przeprowadzono również statyczną próbę rozciągania. Badania prowadzono w warunkach wysokotemperaturowych tj. w temperaturze

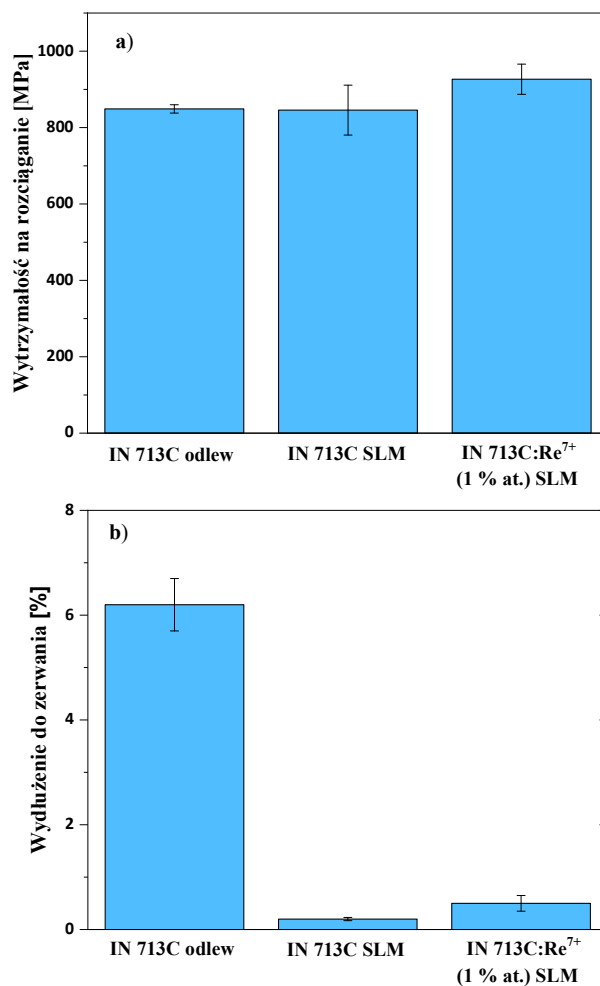
750 °C ± 5 °C. Była to maksymalna temperatura, jaką można było uzyskać w piecu oporowym wykorzystanym w trakcie prowadzonych testów. Badaniom wytrzymałości na rozciąganie poddano 3 mini – próbki: odlewu stopu IN 713C, stopu IN 713C wytworzone w procesie SLM oraz stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) również wytworzone w procesie SLM. W przypadku stopu IN 713C domieszkowanego renem z powodu pewnych problemów technicznych udało się zarejestrować krzywe rozciągania tylko dla dwóch próbek. W Tabeli 24 przedstawiono uśrednione wartości wyników otrzymanych w trakcie przeprowadzonych badań dla każdego z wymienionych wyżej stopów. Na Rys. 134 przedstawiono wykresy słupkowe obrazujące różnice w uzyskanych wynikach dla badanych próbek stopów.

Tabela 24. Uśrednione wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek: odlewu stopu IN 713C oraz stopów IN 713C i IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM

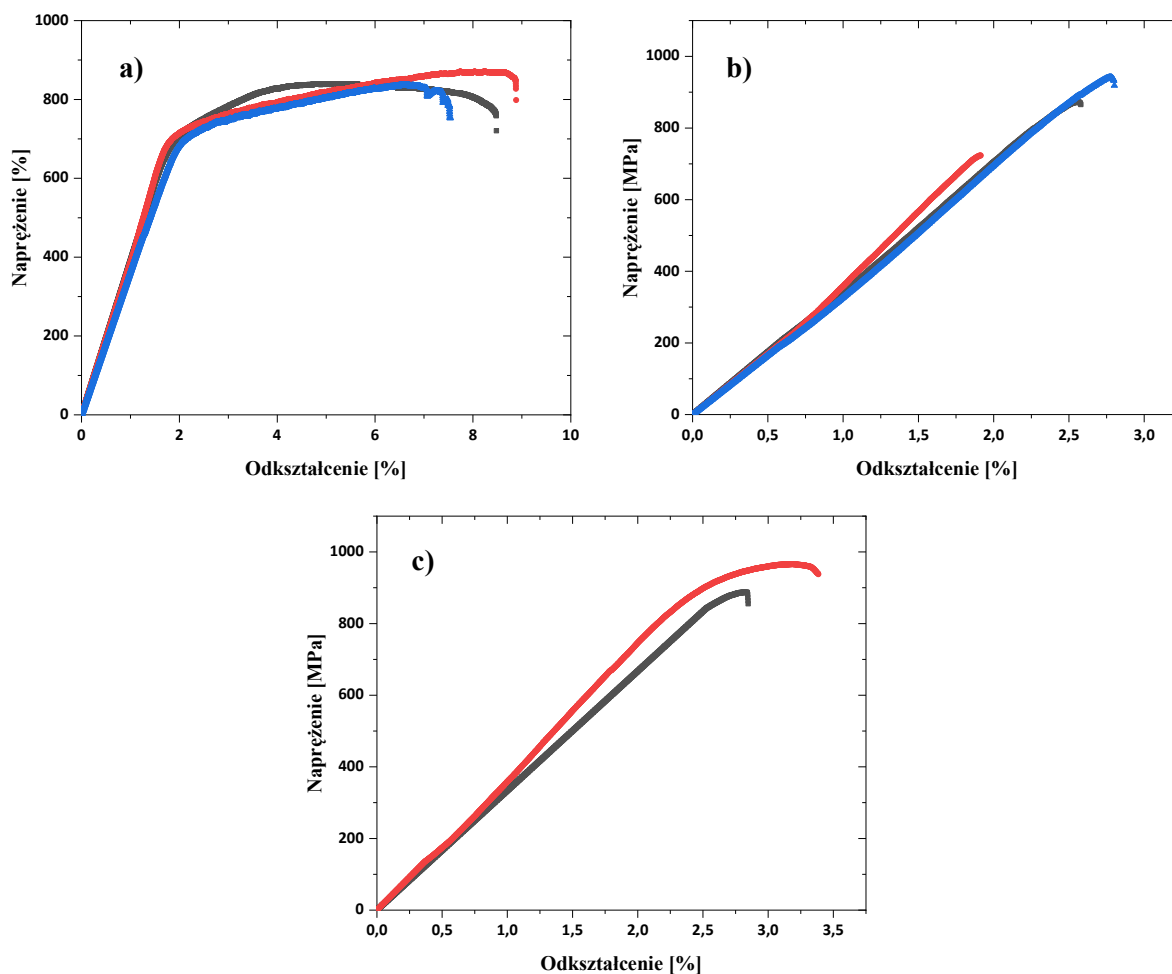
Próbka	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
IN 713C odlew	848,9 ± 10,9	6,2 ± 0,50
IN 713C SLM	845,8 ± 64,3	0,2 ± 0,03
IN 713C:Re ⁷⁺ (1 % at.) SLM	926,6 ± 39,5	0,5 ± 0,15

Zaobserwowano pozytywny efekt domieszki renu podczas wysokotemperaturowych badań wytrzymałości na rozciąganie próbek na bazie stopu IN 713C. Najwyższą wytrzymałością na rozciąganie podczas przeprowadzonych badań charakteryzował się stop IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) i przyjęła ona wartość około 927 MPa. Wydłużenie przy zerwaniu było natomiast najwyższe w przypadku próbki odlewu stopu IN 713C (około 6 %). Próbki stopu IN 713C niedomieszkowane renem w formie odlewu oraz wytworzone w procesie SLM wykazały podobne wartości wytrzymałości na rozciąganie. Zaobserwowano natomiast, że próbki zarówno niedomieszkowane jak i domieszkowane renem wytworzone w procesie SLM charakteryzowały się niską plastycznością w porównaniu do próbek tego stopu w postaci odlewu. Jest to widoczne na wykresach przedstawiających krzywe wytrzymałości na rozciąganie w układzie naprężenie – odkształcenie zarejestrowane dla badanych próbek (Rys. 135). Próbki po odlewaniu (Rys. 135a) wykazały się znaczną plastycznością w porównaniu do tych wytworzonych metodą SLM (Rys. 135b). W przypadku próbek po procesie SLM bez dodatku renu ich zerwanie następowało tuż po osiągnięciu granicy plastyczności. Dodatek 1 % at. renu w próbce po procesie SLM spowodował wzrost naprężenia uplastyczniającego i pojawienie się nieznacznej deformacji trwałej (Rys. 135c). Odmienne w stosunku do odlewu

stopu IN 713C zachowanie próbek wytworzonych w procesie SLM było spowodowane wadami w postaci wspomnianych już wcześniej mikropęknięć oraz porowatości, które były wprowadzane podczas procesu ich wytwarzania.

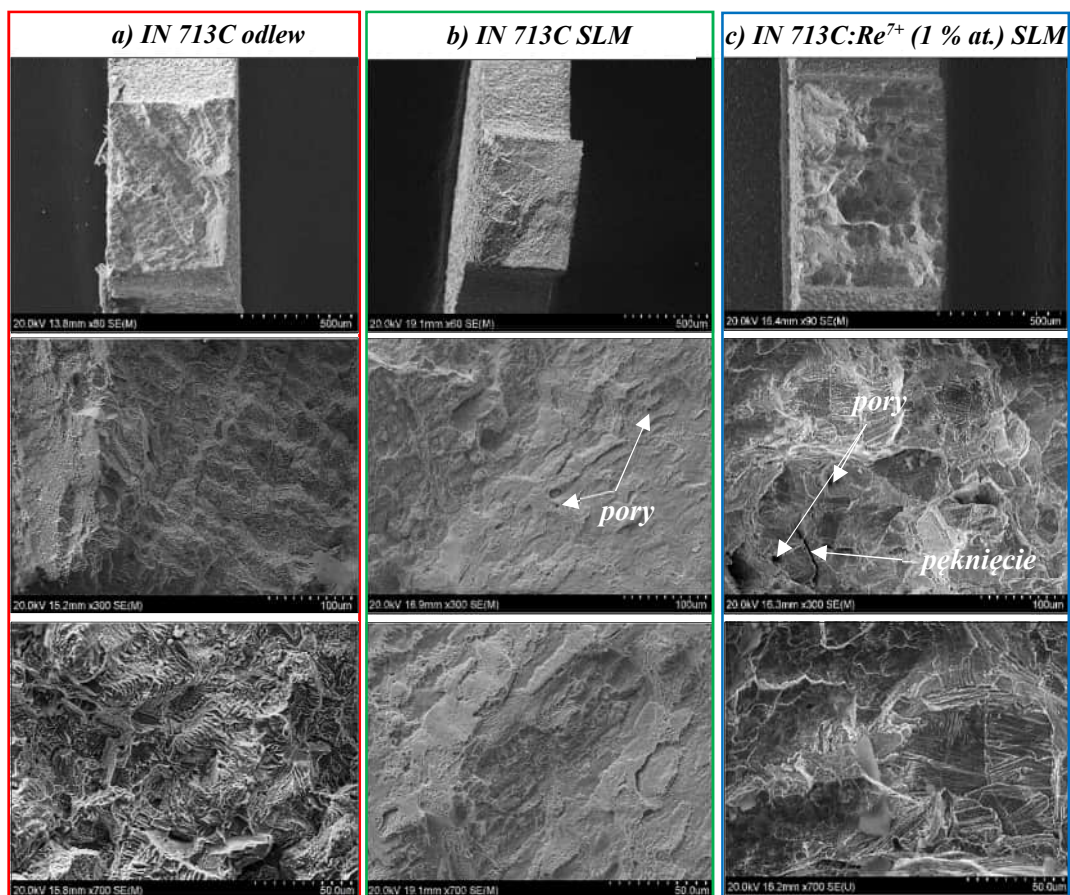


Rysunek 134. Uśrednione wyniki badań rozciągania dla mini – próbek: odlewu stopu IN 713C, stopów IN 713C niedomieszkowanych oraz domieszkowanych renem (1 % at.) wytworzonych w procesie SLM. Badania przeprowadzono w temperaturze 750 °C dla każdego ze stopów: a) σ_R ; b) wydłużenie do zerwania



Rysunek 135. Krzywe rozciągania zarejestrowane podczas badań w temperaturze 750 °C dla próbek: a) odlewu stopu IN 713C; b) stopu IN 713C wytworzonego w procesie SLM; c) stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at) wytworzonego w procesie SLM (ze względu problemy techniczne zarejestrowano krzywe rozciągania dla dwóch próbek)

Po zakończonych badaniach wytrzymałości na rozciąganie przełomy próbek zostały poddane obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na Rys. 136 przedstawiono zarejestrowane zdjęcia dla poszczególnych próbek. W przypadku próbek wytworzonych w technologii przyrostowej w procesie SLM na powierzchni przełomów zauważono wady w postaci porów oraz pęknięć. Defekty w postaci np. porów i mikropęknięć są miejscami koncentracji naprężeń, które sprzyjają inicjacji pęknięć. Mikropęknięcia, które występowały w próbkach wytworzonych w procesie SLM w miarę przebiegu rozciągania w wysokiej temperaturze rozwijały się powodując szybsze zerwanie próbek wytworzonych w technologii przyrostowej, co zaobserwowano w trakcie prowadzonych badań. Przełomy te miały charakter kruchy.



Rysunek 136. Zdjęcia SEM przełamów próbek stopów: a) IN 713C w formie odlewu; b) IN 713C wytworzony w procesie SLM; c) IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzony w procesie SLM, po przeprowadzonej statycznej próbie rozciągania w temperaturze 750 °C

10. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy była próba poprawy wybranych właściwości użytkowych w podwyższonej temperaturze stopu na osnowie niklu Inconel 713C poprzez domieszkowanie renem. Domieszkowanie realizowano metodą chemiczną bazującą na procesie zol – żel. Proces ten w stosunku do metody mechanicznego domieszkowania pozwala na uzyskanie homogenicznego rozmieszczenia cząstek renu w całej objętości stopu. Domieszkowanie renem prowadzono w ilości 1 oraz 3 % at., w celu zbadania wpływu zawartości renu na wybrane właściwości użytkowe stopu IN 713C. Odlew stopu IN 713C zatomizowano do formy proszku. Dzięki zastosowanej metodzie atomizacji gazowej otrzymano cząstki proszku stopu IN 713C charakteryzujące się zoptymalizowanymi rozmiarami oraz odpowiednią morfologią dla dalszego wykorzystania tego proszku w technologii SLM. Otrzymany rozkład wielkości cząstek proszku zapewnił wysoką gęstość upakowania, a ich sferyczny kształt nadał dobrą sypkość, która ma duże znaczenie dla poprawnego przeprowadzania drukowania metodą SLM. Jako prekursor renu podczas domieszkowania zastosowano tlenek renu na +VII stopniu utlenienia. Wybrany prekursor charakteryzował się stabilnością, dobrą rozpuszczalnością i stosunkowo niską ceną. W procesie domieszkowania zastosowano także katalizatory w postaci węgla propylenu oraz eteru dimetylowego glikolu trietylenowego w celu ograniczenia niekorzystnego zjawiska aglomeracji zmniejszającego sypkość proszku stopu IN 713C. Reakcją wyjściową dla przeprowadzonego domieszkowania była reakcja poliestryfikacji. Umożliwiła ona utworzenie sieci przestrzennej w postaci polimeru, w której homogenicznie rozmieszczono domieszkę renu. Usunięcie matrycy polimerowej poprzez pirolizę na ostatnim etapie domieszkowania chemicznego pozwoliło na uzyskanie proszku stopu IN 713C:Re⁷⁺. Podczas przeprowadzonego domieszkowania wytworzono dwa rodzaje proszków stopu IN 713C z zawartością renu na poziomie 1 % at. oraz 3 % at.

Przeprowadzone badania metodą spektroskopii IR potwierdziły otrzymanie czystego proszku IN 713C:Re⁷⁺. Dobór odpowiednich warunków prowadzenia poszczególnych etapów syntezy, jak również zastosowanie właściwych katalizatorów i stabilizatorów reakcji sprawił, że uzyskano bardzo dobrą dyspersję wprowadzonej domieszki renu w całej objętości proszku stopu IN 713C, co potwierdzono poprzez obserwację próbek proszku przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizatorem EDS. Badania te wykazały obecność renu o wymiarach nanometrycznych zdyspergowanych na powierzchni cząstek proszku stopu IN 713C.

Domieszkowany renem proszek stopu IN 713C jak również niedomieszkowany proszek stopu IN 713C konsolidowano w procesie SLM. Zoptymalizowane parametry procesu wydruku nie umożliwiły całkowitego wyeliminowania mikropęknięć występujących w wytwarzanych próbkach, szczególnie przy ich krawędziach. Wpływało to na brak poprawy uzyskiwanego zagęszczenia próbek stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺. Obecne w próbkach mikropęknięcia były w głównej mierze wynikiem występowania wysokich gradientów temperatury podczas procesu SLM. Skutkowało to pojawianiem się naprężeń w wytwarzanych próbkach i generowało mikropęknięcia. W przypadku użytej w ramach pracy doktorskiej drukarki 3D nie było możliwości podgrzewania platformy roboczej. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że podgrzewanie platformy mogłoby zmniejszyć gradient temperatury, a tym samym zmniejszyć ilość defektów w wytwarzanych próbkach.

Ważnym aspektem podczas rozważań dotyczących mikropęknięć występujących w wytworzonych w procesie SLM próbkach stopu IN 713C była również jego przynależność do grupy stopów trudnospawalnych. W przypadku spawania stopu IN 713C ze względu na jego niską plastyczność nasila się tendencja do pęknięcia w strefie wpływu ciepła. Proces SLM jest zbliżony do procesu spawania. Łączenie poszczególnych warstw w trakcie procesu SLM możemy traktować jako tworzenie mikrospawów. Proces SLM może powodować powstawanie mikropęknięć wywołanych wspomnianą wyżej niską plastycznością tego stopu, które obserwowane są podczas typowego procesu spawania. Wyeliminowanie tego typu defektów w trakcie procesu wytwarzania stopu IN 713C z domieszką renu metodą SLM może stanowić zatem przyszłe wyzwanie technologiczne. Optymalizacja parametrów wydruku pozwoliła jednak uzyskać próbki stopu IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) o gęstości około 99 %. Dodatek renu nie wpłynął na poprawę zagęszczenia próbek stopu IN 713C oraz wyeliminowania tworzących się w nich wad w postaci mikropęknięć. Natomiast dla proszku z wyższą domieszką renu tj. 3 % at., przeprowadzona optymalizacja procesu SLM nie doprowadziła do uzyskania zagęszczenia zbliżonego do wspomnianych wyżej próbek. Najwyższą uzyskaną gęstością dla próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.) była ta na poziomie około 96 %. Obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność mikropęknięć oraz miejsc z brakiem przetopu materiału w próbkach stopu IN 713C:Re⁷⁺ (3 % at.). Mikropęknięcia te były rozmieszczone w całej objętości próbek stopu. Na zdjęciach SEM we wspomnianych wyżej miejscach zaobserwowano również obecność nieprzetopionych cząstek renu, które z dużym prawdopodobieństwem mogły stać się miejscami inicjacji pęknięć. Jednocześnie krótki czas przetapiania cząstek proszku mógł stanowić przyczynę niecałkowitego ich przetopienia, co skutkowało tworzeniem opisanych wyżej

mikropęknięć. Tego rodzaju mikropęknięć nie zaobserwowano w przypadku próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.), gdzie niewielkie mikropęknięcia występowały głównie przy krawędziach próbek tak jak to miało miejsce w przypadku próbek z niedomieszkowanego renem proszku stopu IN 713C. Z tego względu stop IN 713C z domieszką 3 % at. renu nie został poddany dalszym badaniom mechanicznym oraz żaroodporności.

W kolejnym etapie badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej wytworzone w trakcie procesu SLM próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) zostały poddane badaniom mechanicznym oraz odporności na utlenianie w warunkach wysokotemperaturowych. Punktem odniesienia podczas oceny wpływu wprowadzonej domieszki w postaci renu na wybrane właściwości eksploatacyjne stopu IN 713C były próbki stopu IN 713C wytworzonego w procesie SLM bez domieszki renu oraz próbki odlewu stopu IN 713C. Badania żaroodporności przeprowadzono w temperaturze 1000 °C w powietrzu. Uzyskane wyniki wykazały, że próbka stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzona w procesie SLM charakteryzowała się najwolniejszym postępem procesu utleniania. Świadczyła o tym najniższa wartość wyznaczonej stałej szybkości reakcji utleniania dla pierwszych 24 h procesu utleniania (najmniejszy przyrost warstwy tlenkowej podczas przeprowadzonych badań). Skład fazowy warstwy tlenkowej utworzonej na powierzchni próbki stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) pozostał niezmienny niezależnie od prowadzonego czasu utleniania. Takiego zjawiska nie zaobserwowano w przypadku próbki stopu IN 713C bez dodatku renu oraz próbki odlewu tego stopu. Żaroodporność próbki wytworzonej w procesie SLM z domieszką renu na poziomie 1 % at. była zgodna z doniesieniami literaturowymi według których dodatek renu znacznie zmniejsza przyrosty warstw tlenkowych oraz naprężenia związane ze wzrostem tlenków podczas ekspozycji stopów na temperaturę 1000 °C [277]. Zmniejszenie naprężeń pomiędzy podłożem, a tworzącą warstwą tlenkową zmniejsza lub zapobiega odrywaniu tej warstwy podczas chłodzenia próbek. Niektóre publikacje sugerują, że obecność renu hamuje również zewnętrzną dyfuzję chromu w stopie [277, 278]. Podczas przeprowadzonych pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa największą jej wartość uzyskała próbka domieszkowana renem (1 % at.) wytworzona w procesie SLM odpowiednio 416 HV_{0,3} w płaszczyźnie xy oraz 402 HV_{0,3} w płaszczyźnie zx. Zauważono, iż dodatek renu spowodował nieznaczne podwyższenie mikrotwardości wytworzonego w procesie stopu IN 713C w porównaniu do stopu niedomieszkowanego renem, jak również dla odlewu tego stopu. Uzyskana mikrotwardość badanych stopów związana była przede wszystkim z tworzeniem się w ich mikrostrukturze twardych faz takich jak faza umacniająca γ' . W przypadku próbki

domieszkowanej renem podwyższenie mikrotwardości było związane z dodatkową obecnością w osnowie tego stopu cząstek renu, które wpływają na podwyższenie mikrotwardości [276].

Przeprowadzone próby rozciągania stopów w podwyższonej temperaturze tj. 750 °C wykazały, że najwyższą wytrzymałość na rozciąganie (około 927 MPa) w tych warunkach wykazała próbka stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.). Stwierdzono również, że próbki stopu IN 713C wytworzone w procesie SLM niezależnie czy posiadały domieszkę renu, charakteryzowały się znikomą plastycznością w porównaniu do próbek odlewu tego stopu. Jednakże próbka stopu IN 713C domieszkowana renem (1 % at.) wykazała niewielką plastyczność w porównaniu do próbki niedomieszkowanej. Otrzymane wyniki dowiodły zatem, że wprowadzona domieszka renu w ilości 1 % at. nie wpływa istotnie na poprawę plastyczności stopu IN 713C wytworzonego metodą SLM. Tak jak nadmieniono wyżej nie udało się przeprowadzić tychże badań dla próbki stopu z wyższą domieszką renu tj. na poziomie 3 % at. Otrzymane dla tych próbek wyniki dałyby możliwość analizy wpływu zawartości renu domieszkowanego metodą dyspersji jonowej na wybrane właściwości użytkowe stopu IN 713C w podwyższonej temperaturze. Tym niemniej stwierdzono, że występuje „efekt renu”. Przeprowadzone badania wykazały poprawę wybranych właściwości użytkowych stopu IN 713C tzn. wzrost żaroodporności oraz wzrost właściwości mechanicznych.

Aby dokonać oceny wpływu zastosowanej metody domieszkowania chemicznego na właściwości użytkowe stopów przeanalizowano dostępne dane literaturowe dotyczące stopów domieszkowanych mechanicznie renem wytworzonych w procesie SLM. Ze względu na brak publikacji dotyczących badanego w pracy doktorskiej stopu IN 713C dokonano porównania z innym stopem niklu domieszkowanym mechanicznie, a mianowicie ze stopem Inconel 718 [97]. Wyniki statycznej próby rozciągania w temperaturze 650 °C dla stopu Inconel 718 z domieszką renu na poziomie 0,65 % at. wykazały wzrost o ponad 2 % wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do stopu niedomieszkowanego. Natomiast w przypadku domieszki renu 1,3 % at. wzrost ten był większy i wyniósł około 6 % [97]. Z kolei dla wytworzonego w tej pracy metodą SLM domieszkowanego chemicznie renem (1 % at.) stopu IN 713C przeprowadzone badania wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze 750 °C wykazały wzrost jego wytrzymałości o ponad 8 %. W przypadku domieszkowania chemicznego zaobserwowano zatem większy wzrost wytrzymałości na rozciąganie pomimo rozciągania realizowanego w temperaturze wyższej o 100 °C. Analiza wydłużenia do zerwania próbek stopu Inconel 718 domieszkowanych mechanicznie renem wykazała wzrost tego wydłużenia o około 10 % oraz 35 % dla domieszki renu odpowiednio 0,65 % at. i 1,3 % at. [97]. Natomiast

w przypadku stopu IN 713C domieszkowanego chemicznie renem nie zaobserwowano poprawy jego plastyczności.

Wnioski:

1. Metodę Pechiniego opartą na procesie zol – żel można z powodzeniem stosować jako chemiczną metodę domieszkowania proszku stopu IN 713C jonami renu.
2. Zastosowana metoda domieszkowania chemicznego poprzez dobór odpowiednich parametrów syntezy pozwoliła na uzyskanie homogenicznie rozmieszczonej domieszki renu w całej objętości proszku stopu IN 713C. Zsyntetyzowanie matrycy polimerowej w trakcie prowadzonego procesu umożliwiło uzyskanie cząstek domieszki o wymiarach nanometrycznych.
3. Problem aglomeracji cząstek proszku IN 713C rozwiązano stosując odpowiednie katalizatory w formie eteru dimetylowego glikolu etylenowego oraz węglanu propylenu.
4. Zastosowany proces wytwarzania addytywnego metodą SLM umożliwił uzyskanie próbek stopów IN 713C oraz IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) charakteryzujących się gęstością na poziomie około 99 %.
5. Próby uzyskania optymalnej gęstości próbek stopu IN 713C z domieszką 3 % at. Re nie powiodły się ze względu na silne zdefektowanie materiału po wydruku.
6. Wytworzone w procesie SLM próbki niedomieszkowane oraz domieszkowane renem charakteryzowały się defektami w postaci mikropęknięć, których nie udało się wyeliminować podczas jego optymalizacji.
7. Przeprowadzone badania utleniania w temperaturze 1000 °C wykazały, że najlepszą żaroodpornością charakteryzowała się próbka stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzona w procesie SLM.
8. Próbka stopu IN 713C domieszkowana renem (1 % at.) posiadała najwyższą mikrotwardość (416 HV0,3) w porównaniu do niedomieszkowanego renem stopu IN 713C wytworzonego w procesie SLM (403 HV0,3) oraz odlewu stopu IN 713C (408 HV0,3).
9. Pośród badanych próbek stopu IN 713C:Re⁷⁺ (1 % at.) wytworzony w procesie SLM podczas statycznej próby rozciągania w temperaturze 750 °C wykazał największą wytrzymałość o około 8 % wyższą w stosunku do materiału niedomieszkowanego. Wzrost ten był wyższy w stosunku do podobnego stopu (IN 718) domieszkowanego

mechanicznie renem (ok. 1,3 % at.) i rozciąganego w temperaturze 650 °C (w przypadku tego stopu zaobserwowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie o około 6 % w porównaniu do stopu bez dodatku renu [97]).

10. Uzyskane wyniki wydłużenia przy zerwaniu dla próbek stopu IN 713C uzyskanych po wydruku metodą SLM (zarówno bez, jak i z dodatkiem renu) wykazały jego niską plastyczność.
11. Potwierdzono występowanie tzw. „efektu renu” tzn. wzrost właściwości wytrzymałościowych i żaroodporności stopu IN 713C:Re⁷⁺ w podwyższonej temperaturze w wyniku domieszkowania renem.
12. Ze względu na nieudane próby uzyskania w procesie SLM stopu IN 713C z zawartością renu na poziomie 3 % at. nie można wnioskować o wpływie zawartości tego pierwiastka na zmianę badanych właściwości użytkowych badanego stopu.

Propozycja dalszych badań

Dalsze badania nad poprawą wybranych właściwości użytkowych stopu IN 713C:Re⁷⁺ mogą obejmować:

- Domieszkowanie stopu IN 713C renem na poziomie większym niż 1 % at., co pozwoliłoby na zbadanie wpływu ilości tej domieszki na właściwości wysokotemperaturowe tego stopu.
- Dalszą próbę optymalizacji procesu wytwarzania próbek z domieszką większą niż 1 % at. zawartości renu wprowadzonego metodą dyspersji jonowej (np. poprzez zastosowanie drukarki 3D z podgrzewanym podłożem w celu eliminacji wad strukturalnych).
- Eliminację wad drukowania (pory, pęknięcia) poprzez zastosowanie obróbki poprocesowej (zagęszczanie HIP).
- Badania wpływu obróbki cieplnej (poprocesowej) na właściwości użytkowe stopu IN 713C domieszkowanego renem.

Literatura

1. M. Lachowicz, *Wpływ cyklu cieplnego spawania na mikrostrukturę i powstawanie pęknięć w superstopie Inconel 713C*, Przegląd Spawalnictwa, 8, (2007), 22 – 27
2. J.C. Lippold, S.D. Kiser, J.N. DuPont, *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*, J. Wiley & Sons, Inc., (2009)
3. Z. Pirowski, *Nikiel Stopy specjalnego przeznaczenia*, Sieć badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny, Kraków, (2020)
4. B. Mikułowski, *Stale żaroodporne i żarowytrzymałe. Nadstopy*, Wyd. AGH, Kraków, (1997)
5. R.C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, (2006)
6. J. Gierek, *Hutnictwo, Oddziaływanie pierwiastków węglilotwórczych i czynników technologicznych na jednorodność struktury i składu chemicznego faz żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu*, Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej Nr 521 z. 12, Gliwice, (1977)
7. Z. Pirowski, W. Uhl, J. Wodnicki, A. Gwiżdż, K. Jaśkowiec, *Wpływ obróbki cieplnej na strukturę stopu typu Inconel 740*, Prace Instytutu Odlewnictwa, T. 51 z. 2, (2011), 5 – 22
8. R. Sowa, S. Arabasz, M. Parlińska-Wojtan, *Classification and microstructural stability of high generation single crystal nickel-based superalloys*, Zastita Materijala, Vol. 57, (2016), 274 – 281
9. A. Hernas, *Żarowytrzymałość stopów i stali*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, (2000)
10. A. Hernas, A. Maciejny, *Żarowytrzymałe stopy metali*, Wyd. Polskiej Akademii Nauk, (1989)
11. W. Betteridge, J. Heslop, *The Nimonic alloys, and other nickel-base high-temperature alloys*, Arnold, London, (1974)
12. R.F. Decker, C.T. Sims, *The Metallurgy of Nickel-base Superalloys*, Merica Research Laboratory, (1972)
13. W.T. Loomis, J.W. Freeman, D.L. Sponseller, *The influence of molybdenum on the γ' phase in experimental nickel-base superalloys*, Metall. Trans., Vol. 3, (1972), 989 – 1000
14. F. Schubert, E. Horn, *Thyssen Technische Berichte*, 6, (1974), 43 – 52
15. Z. Pirowski, *Konwersja materiałowo-technologiczna stopów niklu Część 2. Problemy technologiczne procesu odlewania*, Prace Instytutu Odlewnictwa, 58, (2018), 321 – 330

16. D.H. Maxwell, J.F. Baldwin, J.F. Radavich, *New concept in superalloy ductility*, Metall. Metal. Form., 42, (1975), 332
17. B. Dubiel, *Zmiany mikrostruktury podczas pełzania monokrystalicznych nadstopów niklu*, Wyd. AGH, (2011)
18. F.R.N. Nabarro, M.S. Duesbery, *Dislocations in Solids: L12 Ordered Alloys*, Vol. 10, (1996), 1 – 622
19. U. Heubner, *Nickel Alloys*, CRC Press, (1998), 1 – 328
20. Z. Stefański, Z. Pirowski i in., *Próby technologiczne wykonywania odlewów ze stopów niklu*, Praca statutowa Instytutu Odlewnictwa, Kraków, (1995)
21. J. St. Kowalski, *Technologia piaskowych form odlewniczych*, Mat. dydaktyczne Politechnika Krakowska, Kraków, (2006)
22. W. Jankowski, *Technologia form skorupowych*, Mat. dydaktyczne Pracownia Technologii Form, Wydz. Odlewnictwa AGH
23. H. Syrek, *Zastosowanie drukarek 3D do wytwarzania modeli woskowych w procesie odlewania metodą traconego wosku*, Nafta-Gaz, nr 12, (2013), 929 – 935
24. W. Jankowski, J. Mocek, *Technologia wytwarzania odlewów z zastosowaniem modeli ze spienionego polistyrenu*, v. 2.0, Mat. dydaktyczne Pracownia Technologii Form, Wydz. Odlewnictwa AGH
25. W. Jankowski, *Wykonywanie odlewów precyzyjnych metodą Shaw'a*, v. 2.0, Mat. dydaktyczne Pracownia Technologii Form, Wydz. Odlewnictwa AGH
26. W. Leśniewski, P. Wieliczko, M. Małysza, *Doświadczalna weryfikacja symulacji procesu odlewania odśrodkowego w formach ceramicznych*, Prace Instytutu Odlewnictwa, T. 55 nr 1, (2015)
27. *Odlewy odśrodkowe*, <https://jacek-boron.de/odlewy.html>, dostęp 30.06.2023r.
28. *High-Temperature, High-Strength, Nickel Base Alloys*, Nickel Development Institute, No. 393, (1995)
29. *Turbine wheel by CLV, CLI*, http://www.d-cast.jp/product/pdf/data_01.pdf, dostęp 30.06.2023r.
30. R. Prasad, Chapter: *Progress in Investment Castings in Science and Technology of Casting Processes*, IntechOpen, (2012)
31. H. Matysiak, M. Zagorska, A. Balkowiec et al., *The Microstructure Degradation of the IN 713C Nickel-Based Superalloy After the Stress Rupture Tests*, J. of Mater. Eng. and Perform., Vol. 23, (2014), 3305 – 3313

32. J.R. Brinegar, J.R. Mihalisin, J.L. Vandersluis, *The effect of Tantalum for Columbium Substitutions in Alloy 713C*, Superalloys, (1984), 53 – 61
33. M. Lachowicz, W. Dudziński, K. Haimann, M. Podrez-Radziszewska, *Microstructure transformations and cracking in the matrix of γ - γ' superalloy Inconel 713C melted with electron beam*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 479, (2008), 269 – 276
34. M.B. Lachowicz, *Microstructural Changes in Padding Welds Made from the 713C Alloy After Heat Treatment*, Arch. Foundry Eng., Vol. 10, (2010), 11 – 16
35. A. Somoza, G. Santos, A. Ges, R. Versaci, F. Plazaola, *Age hardening and precipitation phenomena in the Inconel 713C superalloy studied by means of positron lifetime spectroscopy*, Phys. Status Solidi A, Vol. 174, (1999), 189 – 198
36. F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, F.D. Tichelaar, *Structure of continuously cast Ni-based superalloy Inconel 713C*, J. Alloys Compd., Vol. 329, (2001), 290 – 297
37. *Engineering properties of alloy 713C*, https://www.nickelinstitute.org/media/4686/ni_inco_337_engineering713.pdf, dostęp 30.06.2013r.
38. A. Ges, H. Palacio, R. Versaci, *IN-713C Characteristic Properties Optimized Through Different Heat Treatments*, J. Mater. Sci., Vol. 29, (1994), 3572 – 3576
39. A. Koren, M. Roman, I. Weisshaus, A. Kaufman, *Improving the weldability of Ni-base superalloy 713C*, Welding Research Supplement, (1982), 348 – 351
40. M.B. Henderson, D. Arrell, R. Larsson, M. Heobel, G. Marchant, *Nickel based superalloy welding practices for industrial gas turbine applications*, Sci. Technol. Weld. Join., Vol. 9, (2004), 13 – 21
41. J. Xu, *Alloy Design and Characterization of γ' Strengthened Nickel-based Superalloys for Additive Manufacturing*, Linköping University Electronic Press., (2021), 1 – 63
42. A. Szczotok, H. Matysiak, *Influence of Constituents of Shell Mold on the Morphology and Chemical Composition of Carbides Occurring in IN 713C Superalloy Castings*, J. of Mater. Eng. and Perform., Vol. 23, (2014), 2748 – 2759
43. J.F. Radavich, *Effects of Zr Variations on the Microstructural Stability of Alloy 713C in: Superalloys 1968*, TMS, (1968), 199 – 226
44. Ł. Rakoczy, M. Grudzień, R. Cygan, A. Zielińska-Lipiec, *Effect of cobalt aluminate content and pouring temperature on macrostructure, tensile strength and creep rupture of Inconel 713C castings*, Arch. Metall. Mater., Vol. 63, (2018), 1537 – 1545
45. A.K. Bhambri, T.Z. Kattamis, J.E. Morral, *Cast microstructure of Inconel 713C and its dependence on solidification variables*, Metall. Trans. B, Vol. 6, (1975), 523 – 537

46. J.F. Radavich, *Technical Report, Micro-Met Laboratories, Inc.*, West Lafayette, Indiana
47. J.R. Mihalisin, G.G. Biever and R.T. Grant: *Trans. TMS-AIME*, Vol. 242, (1968), 2399 – 2414
48. K. Łyczkowska, J. Adamiec, *Structure of precision casting mad of the Inconel 713C alloy*, Archives of Foundry Engineering, Vol. 18, (2018), 19 – 24
49. F. Habashi, *Metals from ores. An Introduction to Extractive Metallurgy*, Quebec, Canada, (2003)
50. H.G. Nadler, *Rhenium and rhenium compounds*, in F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim, (1997), 1491 – 1502
51. H.J. Lunk, D.V. Drobot, H. Hartl, *Discovery, properties and applications of rhenium and its compounds*, Chem. Texts, Vol. 7, (2021)
52. J. Pogorzałek, P. Róžański, R. Kuziak, *Próby laboratoryjne wytapiania stali z renem*, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, 69, (2017), 11 – 20
53. A. Naor, N. Eliaz, E. Gileadi, S.R. Taylor, *Properties and applications of rhenium and its alloys*, The AMMTIAC Quarterly, Vol. 5, (2010)
54. *Ren (Re)*, <https://www.chemicalaid.com/element.php?symbol=Re>, dostęp 30.06.2023r.
55. A. Maciejny, G. Moskal, *Metale trudnotopliwe we współczesnej technice*, Inżynieria Materiałowa, 30, (2009), 137 – 142
56. F. Heitzinger, *The industrial significance of the most important high melting metals*, Powder Metallurgy Int. 9/2, (1977)
57. ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 10th ed., ASM International, (1990)
58. N. Eliaz, E. Gileadi, *Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals*, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 42, (2008)
59. T. Jones, *Electrodeposition of the Lesser-Known Precious Metals: Osmium, Iridium, Rhodium, Rhenium, Ruthenium*, Revised Edition, Finishing Publications Ltd, (2005)
60. J.J. Diaz, *Pure Rhenium Metal*, Potentials, Vol. 15, (1996), 37 – 39
61. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 97th ed. (2016–2017), CRC Press, (2017)
62. M. Wood, *Rhenium Outlook to 2029*, 11th Edition, report, (2019)
63. *Important types of lattice structures*, <https://www.tec-science.com/material-science/structure-of-metals/important-types-of-lattice-structures/>, dostęp 30.06.2023r.
64. E. Lugscheider, R. Eck, *Mo, W, Cr und Ihre Legierungen*, Haus der Technik – Essen, Wyd. Vulkan – Verlag, Heft, Vol. 376, (1997), 20 – 40

65. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, *A rhenium review – from discovery to novel applications*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 82, (2016), 70 – 78
66. C.A. Hampel, *Rare metals handbook*, 2nd edition, Reinhold Publishing Corporation, London, (1961)
67. W. Rutkowski, S. Stolarz, M. Raźniewska, B. Winsch, H. Rutkowska, *Nowe metale techniczne*, WNT Warszawa, (1962)
68. R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd edition, CRC Press INC, (1981)
69. R.B. Ross, *Metallic Materials Specification Handbook*, 4th edition, Springer US, London, (1992)
70. A. Nayer, *The Metal Databook*, McGraw-Hill, New York, (1997)
71. *Rhenium - ^{75}Re : the essentials*, <https://www.webelements.com/rhenium/>, dostęp 30.06.2023r.
72. D. John, *Rhenium - A Rare Metal Critical to Modern Transportation*, USGS, Fact Sheet 2014 – 3101, (2015)
73. W.J. Bartley, *Rhenium trioxide, rhenium heptoxide and rhenium trichloride as hydrogenation catalysts*, Theses and Dissertations, 8161, Brigham Young University, (1958)
74. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Rhenium%28VII%29-oxid.png na podstawie: B. Krebs, A. Müller, H. Beyer, *Crystal structure of rhenium (VII) oxide*, Inorg. Chem., Vol. 8, (1969), 436 – 443, dostęp 30.06.2023r.
75. B.J. Hofmann, *High valent rhenium compounds in catalysis: synthesis, reactivity and decomposition pathways*, Dissertation, Technische Universität München, (2021)
76. P. Anatolyevich Nikolaychuk, *The potential-pH diagram for rhenium*, Vol. 7, (2022), 100068
77. G.K. Schweitzer, L.L. Pesterfield, *The Aqueous Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford, (2010), 448
78. V.V. Zhulikov, Y.D. Gamburg, *Electrodeposition of rhenium and its alloys*, Russ. J. Electrochem., Vol. 52, (2016), 847 – 857
79. Karta charakterystyki związku chemicznego – nadrenian amonu (NH_4ReO_4)
80. R. Łopatka, L. Wachowski, H. Boniuk, L. Cieślowska, J. Zawadzki, W. Skupiński, *Thermal behaviour of NH_4ReO_4 supported on inorganic gels*, J. Therm. Anal., Vol. 46, (1996), 1599 – 1611
81. D. Schultz, *Thermoanalysis*, Proceedings Fourth I.C.T.A., Vol. 1, (1974), Budapest, 717

82. V.V. Shapolov, A.P. Parshin, V.V. Lazarenko, V.V. Pavlyk, V.N. Kaplenko, *Zh. Neorg. Khim.*, Vol. 35, (1990), 3059
83. B.D. Bryskin, *Rhenium and Its Alloys*, Adv. Mater. Process., Vol. 142, (1992), 22 – 27
84. W. Liu, Y. Ma, B. Huang, *Influence of minor elements additions on microstructure and properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloys*, Bull. Mater. Sci., Vol. 31, (2008), 1 – 6
85. S. Natarajan, V. Gopalan, R.A.A. Rajan, C.P. Jen, *Effect of Rare Earth Metals (Y, La) and Refractory Metals (Mo, Ta, Re) to Improve the Mechanical Properties of W-Ni-Fe Alloy - A Review*, Materials, Vol. 14, (2021), 1660
86. U.R. Kiran, A. Panchal, M.P. Kumar, M. Sankaranarayana et al., *Refractory metal alloying: A new method for improving mechanical properties of tungsten heavy alloys*, J. Alloys Compd., Vol. 709, (2017), 609 – 619
87. M. Huang, J. Zhu, *An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys*, Rare Met., Vol. 35, (2016), 127 – 139
88. P. Caron, T. Khan, *Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications*, Aerosp. Sci. Technol., Vol. 3, (1999), 513 – 523
89. A. Sato, H. Harada, A. Yeh, K. Kawagishi et al., *A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability*, Superalloys, (2008), 131 – 138
90. A. Mottura, M.W. Finnis, R.C. Reed, *On the possibility of rhenium clustering in nickel-based superalloys*, Acta Mater., Vol. 60, (2012), 2866 – 2872
91. K. Majchrowicz, Z. Pakiel, J. Kamiński et al., *The Effect of Rhenium Addition on Microstructure and Corrosion Resistance of Inconel 718 Processed by Selective Laser Melting*, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 49, (2018), 6479 – 6489
92. M. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed, *Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 281, (2000), 229 – 233
93. A. Janotti, M. Krčmar, C.L. Fu, R.C. Reed, *Solute Diffusion in Metals: Larger Atoms Can Move Faster*, Phys. Rev. Lett., Vol. 92, (2004), 085901
94. S. Wöllmer, T. Mack, U. Glatzel, *Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 319 – 321, (2001), 792 – 795
95. D. Blavette, P. Caron, and T. Khan, *An atom probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys*, Scr. Metall., Vol. 20, (1986), 1395 – 1400

96. T. Brynk, Z. Pakiela, K. Ludwichowska, B. Romelczyk et al., *Fatigue crack growth rate and tensile strenght of Re modified Inconel 718 produced by means of selective laser melting*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 698, (2017), 289 – 301
97. T. Kurzynowski, K. Gruber, E. Chlebus, *The Use of Selective Laser Melting as a Method of New Materials Development*, in Proceedings of the 14th International Scientific Conference: Computer Aided Engineering, CAE 2018, Lecture Notes in Mechanical Engineering, Springer, (2019)
98. C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials*, Research, Vol. 2019, (2019)
99. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Prog. Mater. Sci., Vol. 46, (2001), 1 – 184
100. W. Pilarczyk, *Mechaniczna synteza – wybrane techniki badawcze*, LAB, 4, (2019), 21 – 25
101. R. Nowosielski, W. Pilarczyk, *Struktura i własności metalowych proszków $Co_{78}Si_{11}B_{11}$ otrzymanych metodą mechanicznej syntezy*, Achievements in Mechanical and Materials Engineering: Proceedings of the 12th International Scientific Conference, (2003), 675 – 680
102. A. Gładki, D. Wójcik-Grzybek, K. Frydman, *Badania modelowe morfologii mieszanin proszków Ag-C uzyskanych w procesie mechanicznej syntezy*, Materiały Elektroniczne, T. 38 nr 1, (2010), 3 – 12
103. D.L. Zhang, *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*, Prog. Mater. Sci., Vol. 49, (2004), 537 – 560
104. J.S. Benjamin, T.E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*, Metall. Trans., Vol. 5, (1974), 1929 – 1934
105. E. Ma, M. Atzmon, *Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems*, Mater. Chem. Phys., Vol. 39, (1995), 249 – 267
106. D. Oleszak, *Mechanical alloying - a novel method for synthesis and processing of materials*, Acta Phys. Pol., Vol. 96, (1999), 101 – 112
107. M. Rozmus, *Mechaniczne wytwarzanie stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al-Nb i ich charakterystyka*, praca doktorska, AGH, Kraków, (2006)
108. M. Jurczyk, *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia.*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, (2001), 20 – 31
109. M. Jurczyk, *Mechaniczna synteza*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2003), 8 – 61

110. *Mechaniczna synteza*,
<https://brasil.cel.agh.edu.pl/~11sashot/stronae7b9.html?t=tw&h=ma&v=>, dostęp 30.06.2023r.
111. L.M. Di, H. Bakker, *Phase transformation of the compound V₃Ga induced by mechanical grinding* J. Phys. Condens. Matter, Vol. 3, (1991), 3427 – 3432
112. C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M.A. Contreras, J.J. Moore, *Phase selection in a mechanically alloyed Cu₂₀13;In–Ga–Se powder mixture*, J. Mater. Res, Vol. 14, (1999), 377 – 383
113. B.L. Chu, C.C. Chen, T.P. Perng, *Amorphization of Ti_{1-x}Mn_x Binary Alloys by Mechanical Alloying*, Metall. Trans, Vol. 23, (1992), 2105 – 2110
114. J.M. Larson, T.S. Luhman, H.F. Merrick, *Manufacture of superconducting materials*, ASM International, USA, (1977), 155 – 163
115. A. Biswas, G.K. Dey, A.J. Haq, D. Bose, S. Banerjee, *A study of solid-state amorphization in Zr-30 at. % Al by mechanical attrition*, J. Mater. Res., Vol. 11, (1996), 599 – 607
116. J. Katamura, T. Yamamoto, X. Qi, T. Sakuma, *Mechanical alloying in the system ZrO₂-ZrN*, J. Mater. Sci. Lett, Vol. 15, (1996), 36 – 37
117. T. Ohtani, K. Maruyama, K. Ohshima, *Synthesis of copper, silver, and samarium chalcogenides by mechanical alloying*, Mater. Res. Bull, Vol. 32, (1997), 343 – 350
118. M.S. El-Eskandarany, *Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction*, Metall. Mater. Trans, Vol. 27, (1996), 2374 – 2382
119. M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki, T. Masumoto, K. Suzuki, *Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive ball milling*, J. Mater. Res, Vol. 9, (1994), 2891 – 2898
120. O. Abe, Y. Suzuki, *Mechanically Assisted Preparation of Ba-TiO₃ Powders*, Mater. Sci. Forum, Vol. 225 – 227, (1996), 563 – 568
121. K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga, U. Mizutani, *Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: Extended X-ray absorption fine structure study*, J. Appl. Phys, Vol. 75, (1994), 7752 – 7755
122. T. Drapała, *Chemia część I*, WSiP, (1986)
123. A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Materials horizons, Vol. 3, (2016), 91 – 112
124. A. Kumar, N. Yadav, M. Bhatt, N.K. Mishra, P. Chaudhary, R. Singh, *Sol-Gel Derived nanomaterials and it's applications: a review*, Res. J. Chem. Sci., Vol. 5, (2015), 98 – 105

125. Przebieg procesu zol – żel, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel.jpg>,
dostęp 30.06.2023r.
126. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., (1990)
127. *Metody zol-żel*, Wykład 4, Uniwersytet Szczeciński,
<http://pracownicywmf.usz.edu.pl/sergeev/www/Dydaktyka/Wyklady/MWM/Wyklad-4.doc>,
dostęp 30.06.2023r.
128. S. Esposito, “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts, *Materials* (Basel), Vol. 12, (2019), 668
129. R.J. Wiglusz, *Porfiryny zamknięte w żelu krzemionkowym*, *Wiadomości Chemiczne*, Z. 65, (2011), 675 – 703
130. P. Innocenzi, *Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 94, (2020), 544 – 550
131. L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O’Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*, *Chem. Rev.*, Vol. 104, (2004), 3893 – 3946
132. M.D. Sacks, R.S. Sheu, *Rheological characterization during the sol-gel transition*, *Science of ceramic chemical processing*, (1986), 100 – 107
133. M.D. Sacks, R.S. Sheu, *Rheological properties of silica sol-gel materials*, *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 92, (1987), 383 – 396
134. C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2nd edition, Springer, (2013)
135. D. Khatri, *A Review On Wet Chemical Synthesis of Nanomaterials: Sol-Gel Process*, *JETIR*, Vol. 5, (2018), 226 – 228
136. J. Clifton, *What is citric acid?* <https://www.chemicals.co.uk/blog/what-is-citric-acid>,
dostęp 30.06.2023r.
137. Zintegrowana Platforma Edukacyjna, *Stopniowa dysocjacja kwasu cytrynowego*,
<https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/DXCthvegx>, dostęp 30.06.2023r.
138. M. Zayat, D. Levy, *Blue CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods*, *Chemistry of Materials*, Vol. 12, (2000), 2763 – 2769
139. S.M.M. Kabir, J. Koh, *Effect of Chelating Agent in Disperse dye Dyeing on Polyester Fabric*, *Fibers Polym.*, Vol. 18, (2017), 2315 – 2321
140. G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue, Z. He, *Influence of pH on characteristics of BaFe₁₂O₁₉ powder prepared by sol–gel auto-combustion*, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 301, (2006), 383 – 388

141. P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, *Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method*, Chem. Mater., Vol. 9, (1997), 2836 – 2841
142. B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu, *Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn_2O_4 spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature*, J. Power Sources, Vol. 101, (2001), 86 – 89
143. M.P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, US Patent, 3330697A, (1963)
144. L. Dimesso, *Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications* in Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Springer, (2016)
145. *Procesy katalityczne*, Skrypt do ćwiczeń, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, (2012)
146. Ch. Laberty-Robert, F. Ansart et al., *Powder synthesis of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ via a polymerization route*, Mater. Res. Bull., Vol. 36, (2001), 2083 – 2101
147. S. Roy, W. Sigmund, F. Aldinger, *Nanostructured Ytria Powders Via Gel Combustion*, J. Mater. Res., Vol. 14, (1999), 1524 – 1531
148. Z. Gaoke, L. Ying et al., *Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders*, Vol. 99, (2006), 88 – 95
149. M.R. Somalu et al., *Polymer-Based Approach in Ceramic Materials Processing for Energy Device Applications*, Academ. J. Polym. Sci., Vol. 1, (2018), 001 – 006
150. K. F. Azizi, M.M. Bagheri-Mohagheghi, *Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel process: effect of kind of complexing agent and calcinating temperature*, J. Sol-Gel Sci. Technol., Vol. 65, (2013), 329 – 335
151. C. Świątaszczyk, *Medycyna nuklearna*, Wzór strukturalny kwasu EDTA, <http://www.nuk.org.pl/index.php?la=pl&go=radfar>, dostęp 30.06.2023r.
152. Y. Bai, M. Liu, D. Dind, K. Blinn, W. Qin, et al., *Electrical and electrocatalytic properties of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.83}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*, J. Power Sources, Vol. 205, (2012), 80 – 85
153. M. Ghouse, Y. Al-Yousef, A. Al-Musa, M.F. Al-Otaibi, *Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanoceramic cathode powders for solid oxide fuel cell (SOFC) application*, Int. J. Hydrog. Energy, Vol. 35, (2010), 9411 – 9419
154. S. Zhuang, Y. Liu, S. Zeng S, J. Lv, X. Chen et al., *A modified sol-gel method for low-temperature synthesis of homogeneous nanoporous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with large specific surface area*, J. Sol-Gel Sci. Technol., Vol. 77, (2016), 109 – 118

155. X. Jiang, J. Wang, G. Jia, Z. Qie, Y. Shi et al., *Characterization of $\text{PrBa}_{0.92}\text{CoCuO}_{6-\delta}$ as a potential cathode material of intermediate temperature solid oxide fuel cell*, Int. J. Hydrog. Energy, Vol. 42, (2017), 6281 – 6289
156. N.A. Abdullah, S. Hasan, N. Osman, *Role of CA-EDTA on the Synthesizing Process of Cerate-Zirconate Ceramics Electrolyte*, J Chem., Vol. 3, (2013), 1 – 7
157. A.A. Samat, M.R. Somalu, A. Muchtar, O.H. Hassan, N. Osman, *LSC cathode prepared by polymeric complexation method for protonconducting SOFC application*, J. Sol-Gel Sci. Technol., Vol. 78, (2016), 382 – 393
158. A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi et al., *Synthesis and characterization of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and investigation of electrical properties of fabricated thick films*, Process. Appl. Ceram., Vol. 10, (2016), 209 – 217
159. M. Kakihana, *Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides*, J. Sol-Gel Sci. Technol., Vol. 6, (1996), 7 – 55
160. D. Avnir, T. Coradin, O. Lev, J. Livage, *Recent bio-applications of sol–gel materials*, J. Mater. Chem., Vol. 16, (2006), 1013 – 1030
161. Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan, L. Zhenzhen, *The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl_2O_4 ultrafine powder by citrate sol–gel process*, Mater. Res. Bull., Vol. 39, (2004), 839 – 850
162. S.R. Hall, *Biomimetic Synthesis of High- T_c , Type-II Superconductor Nanowires*, Adv. Mater., Vol. 18, (2006), 487 – 490
163. W.F. Chen, S.S. Mofarah et al., *Enhancement of Ce/Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO_2 Nanoparticles through Sol-Gel versus Pechini Syntheses*, Inorg. Chem., 57, (2018), 7279 – 7289
164. ASTM F2792 -12a, *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*
165. *Na czym polega wytwarzanie addytywne*, <https://automatykab2b.pl/temat-miesiaca/47660-na-czym-polega-wytwarzanie-addytywne>, dostęp 30.06.2023r.
166. *Diagnosis and study of opportunities of metallic additive manufacturing on sudoe aerospace sector, State of the art of additive manufacturing technologies: technologies, trends, opportunities, challenges and applications to the aerospace sector*, www.addispace.eu, dostęp 30.06.2023r.
167. B. Zhang, Y. Li, Q. Bai, *Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review*, Chin. J. Mech. Eng., Vol. 30, (2017), 515 – 527
168. B. Lu, D. Li, *Development of the additive manufacturing (3D printing) technology*, Machine Building & Automation, Vol. 42, (2013), 1 – 4

169. D.C. Li, J. He, X. Tian et al., *Additive manufacturing: integrated fabrication of macro/micro-structures*, Jixie Gongcheng Xuebao (Chin. J. Mech. Eng.), Vol. 49, (2013), 129 – 135
170. *Obróbka CNC*, <https://automatykab2b.pl/temat-miesiaca/52911-obrobka-cnc>, dostęp 30.06.2023r.
171. T. Wohlers, T. Caffrey, R.I. Campbell, *Wohlers report 2016: 3D printing and additive manufacturing state of the industry: annual worldwide progress report*, Wohler Assoc., (2016)
172. *Introduction to Additive Manufacturing Technology. A guide for Designers and Engineers*, European Powder Metallurgy Association, (2015), 1st edition
173. J. Scott, N. Gupta, et al., *Additive Manufacturing: Status and Opportunities*, Science and Technology Policy Institute, (2012), 1 – 29
174. *Additive manufacturing: opportunities and constraints*, Royal Academy of Engineering, ISBN: 978-1-909327-05-4, UK, (2013)
175. M. Szelewski, M. Wieczorowski, *Inżynieria odwrotna i metody dyskretyzacji obiektów fizycznych*, Mechanik, nr 12, (2015), 183 – 188
176. W. Wang, *Reverse engineering technology of reinvention*, ISBN: 978-1-4398-0631-9 (Ebook-PDF), (2011)
177. ASTM F2792-12a: *Standard terminology for additive manufacturing technologies*
178. C. Fiał, M. Pieknik, *Druk 3D jako technologia przyszłości – część I*, Technologia i jakość wyrobów, R. 65, (2020), 92 – 105
179. J. Tatarczak, Z. Krzysiak, W. Samociuk, Z. Kaliniewicz, L. Krzywonos, *Przegląd nowoczesnych technologii druku 3D obiektów metalowych*, Mechanik, R. 90 nr 7, (2017), 612 – 614
180. *EBM – Electron Beam Melting*, <http://www.swiatdruku3d.pl/ebm-electron-beam-melting/>, dostęp 30.06.2023r.
181. C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sin, *Review of selective laser melting: Materials and applications*, Appl. Phys. Rev., Vol. 2, (2015), 041101
182. W. Meiners, K. Wissenbach, A. Gasser, *Shaped body especially prototype or replacement part production*, patent DE19649849C1, (1998)
183. T. Kurzynowski, książka pt.: *Metoda projektowania i implementacji technologii selektywnej laserowej mikrometalurgii proszków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, (2019)

184. A. Mazurkiewicz, B. Nędzi, *Ocena jakości wykonania wybranego element z proszków metali metodą laserowego wytwarzania przyrostowego*, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe, R. 17 nr 12, (2016), 1204 – 1211
185. *3D printing of metals, The Laser Powder Bed Fusion (LPBF)*, <https://www.iq-evolution.com/3d-printing-of-metals/>, dostęp 30.06.2023r.
186. M. Aliakbari, *Additive Manufacturing: state of the art, capabilities and sample applications with cost analysis*, PhD thesis, KTH, (2012)
187. S. Biamino, A. Penna et al., *Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation*, Intermetallics, Vol. 19, (2011), 776 – 781
188. P.K. Gokuldoss, S. Kolla, J. Eckert, *Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting-Selection Guidelines*, Materials (Basel), Vol. 10, (2017), 672
189. A. Tarkiewicz, M. Król, *Wpływ parametrów druku SLM na strukturę i porowatość stali 1.2709*, Zeszyty studenckich kół naukowych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, Gliwice, (2020)
190. M. Smith James, *Additive Manufacturing and the U.S. Army's Improved Turbine Engine*, https://www.army.mil/article/248519/additive_manufacturing_and_the_u_s_armys_improved_turbine_engine, dostęp 30.06.2023r.
191. W. Stopyra, K. Gruber, J. Kurzac, *Kryteria doboru parametrów procesu selektywnej laserowej mikrometalurgii (SLM) na przykładzie stopu Inconel 718*, Interdyscyplinarność badań naukowych 2016: praca zbiorowa pod red. Jarosława Szreka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, (2016), 144 – 149
192. N.T. Aboulkhair, N.M. Everitt, I. Ashcroft et al., *Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting*, Addit. Manuf., Vol. 1 – 4, (2014), 77 – 86
193. Mlab cusing R Translation of Operating Manual Version: 1.0.15, (2013)
194. X.X. Yao, Z. Zhang, *Laser-particle interaction-based heat source model of laser powder bed fusion additive manufacturing*, Opt. Laser Technol., Vol. 155, (2022), 108402
195. H. Jia, H. Sun, H. Wang et al., *Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review*, Int. J. Adv. Manuf. Technol., Vol. 113, (2021), 2413 – 2435
196. H.Y. Wan, Z.J. Zhou, C.P. Li, G.F. Chen, G.P. Zhang, *Effect of scanning strategy on mechanical properties of selective laser melted Inconel 718*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 753, (2019), 42 – 48

197. L. Thijs, K. Kempen, J. Kruth et al., *Fine-structured aluminum products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder*, Acta Mater., Vol. 61, (2013), 1809 – 1819
198. K. Kempen, L. Thijs, et al., *Mechanical properties of AlSi10Mg produced by selective laser melting*, Phys. Procedia, Vol. 39, (2012), 439 – 446
199. J. Jiang, J. Chen, Z. Ren, Z. Mao, X. Ma, D.Z. Zhang, *The Influence of Process Parameters and Scanning Strategy on Lower Surface Quality of TA15 Parts Fabricated by Selective Laser Melting*, Metals, Vol. 10, (2020), 1228
200. N. Read, W. Wang, K. Essa, M.M. Attallah, *Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: process optimisation and mechanical properties development*, Mater. Des., Vol. 65, (2015), 417 – 424
201. A. Stwora, G. Skrabalak, *Wpływ parametrów technologicznych procesu selektywnego topienia laserowego na wybrane właściwości elementów wykonanych z proszków stopu AlSi10Mg*, Mechanik, 3, (2016), 206 – 208
202. H. Gu, H. Gong, J.S. Dilip et al., *Effects of Powder Variation on the Microstructure and Tensile Strength of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting*, Int. J. Powder Metall., Vol. 51, (2015), 35 – 42
203. Y. Kuo, K. Kakehi, *Influence of Powder Surface Contamination in the Ni-Based Superalloy Alloy 718 Fabricated by Selective Laser Melting and Hot Isostatic Pressing*, Metals, Vol. 7, (2017), 367
204. D. Wang, Y. Yongqiang, S. Xubin, et al., *Study on energy input and its influences on single-track, multi-track, and multi-layer in SLM*, Int. J. Adv. Manuf. Technol., Vol. 58, (2012), 1189 – 1199
205. T. Kurzynowski, E. Chlebus, B. Kuznicka et al., *Parameters in selective laser melting for processing metallic powders*, Proc. SPIE 8239, High Power Laser Materials Processing: Lasers, Beam Delivery, Diagnostics, and Applications, Vol. 823914, (2012)
206. K. Kempen, L. Thijs, E. Yasa et al., *Process optimization and microstructural analysis for selective laser melting of AlSi10Mg*, Proceedings Solid Freeform Fabrication Symposium, Vol. 22, Texas, USA, (2011)
207. R. Li, Y. Shi, Z. Wang et al., *Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting*, Appl. Surf. Sci., Vol. 256, (2010), 4350 – 4356

208. K.G. Prashanth, H.S. Shahabi, V.C. Srivastava, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, J. Eckert, S. Scudino, *Production of high strength Al₈₅Nd₈Ni₅Co₂ alloy by selective laser melting*, Addit. Manuf., Vol. 6, (2015), 1 – 5
209. H. Gong, K. Rafi, H. Gu et al., *Analysis of defect generation in Ti-6Al-4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes*, Addit. Manuf., Vol. 1 - 4, (2014), 87 – 98
210. W. Xu, M. Brandt, S. Sun, et al., *Additive manufacturing of strong and ductile Ti-6Al-4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition*, Acta Mater., Vol. 85, (2015), 74 – 84
211. C. Weingarten, D. Buchbinder, N. Pirch, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, *Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg*, J. Mater. Process. Technol., Vol. 221, (2015), 112 – 120
212. L.N. Carter et al., *Process optimisation of selective laser melting using energy density model for nickel based superalloys*, Mater. Sci. Technol., Vol. 32, (2016), 657 – 661
213. Q. Liu et al., *The Effect of Manufacturing Defects on the Fatigue Behaviour of Ti-6Al-4V Specimens Fabricated Using Selective Laser Melting*, Vol. 891-892, (2014), 1519 – 1524
214. N.J. Harrison, *Selective Laser Melting of Nickel Superalloys: solidification, microstructure and material response*, dissertation, The University of Sheffield, Faculty of Engineering, (2016)
215. C. Qiu, N.J.E. Adkins, M.M. Attallah, *Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 578, (2013), 230 – 239
216. T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, *As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti-6Al-4V alloy processed by selective laser melting*, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 42, (2011), 3190 – 3199
217. D. Gu, Y. Hagedorn, W. Meiners, et al., *Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium*, Acta Mater., Vol. 60, (2012), 3849 – 3860
218. S. Chowdhury, N. Yadaiah, C. Prakash, S. Ramakrishna, S. Dixit, L.R. Gupta, D. Buddhi, *Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling*, J. Mater. Res. Technol., Vol. 20, (2022), 2109 – 2172

219. F. Ahsan, L. Ladani, *Temperature profile, bead geometry, and elemental evaporation in laser powder bed fusion additive manufacturing process*, JOM, 72, (2020), 429 – 439
220. S. Liu, Y.C. Shin, *Simulation and experimental studies on microstructure evolution of resolidified dendritic TiC_x in laser direct deposited Ti-TiC composite*, Mater. Des., Vol. 159, (2018), 212 – 223
221. N.J. Harrison, I. Todd, K. Mumtaz, *Reduction of micro-cracking in nickel superalloys processed by Selective Laser Melting: A fundamental alloy design approach*, Acta Mater., Vol. 94, (2015), 59 – 68
222. P. Mercelis, J.P. Kruth, *Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting*, Rapid Prototyp. J., Vol. 12, (2006), 254 – 265
223. P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, *Selective laser melting of iron-based powder*, J. Mater. Process. Technol., Vol. 149, (2004), 616 – 622
224. T. Simson, A. Emmel, A. Dwars, J. Böhm, *Residual stress measurements on AISI 316L samples manufactured by selective laser melting*, Addit. Manuf., Vol. 17, (2017), 183 – 189
225. L.N. Carter, K. Essa, M.M Attallah, *Optimization of selective laser melting for a high temperature Ni-superalloy*, Rapid Prototyp. J., Vol. 21, (2015), 423 – 432
226. X. Zhao, X. Lin, J. Chen, et al., *The effect of hot isostatic pressing on crack healing, microstructure, mechanical properties of Rene 88DT superalloy prepared by laser solid forming*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 504, (2009), 129 – 134
227. J. Chen, X. Lin, T. Wang, et al., *The hot cracking mechanism of 316L stainless steel cladding in rapid laser forming process*, Rare Metal Mat. Eng., Vol. 32, (2003), 183 – 186
228. K. Kempen, B. Vrancken, S. Buls, et al., *Selective laser melting of crack-free high density M2 high speed steel parts by baseplate preheating*, J. Manuf. Sci. Eng., Vol. 136, (2014), 061026
229. K. Moussaoui, W. Rubio, M. Mousseigne, T. Sultan, F. Rezai, *Effects of Selective Laser Melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties*, Vol. 735, (2018), 182 – 190
230. T. Bauer, K. Dawson, A.B. Spierings, K. Wegener, *Microstructure and mechanical characterisation of SLM processed Haynes® 230®*, Proceedings of the 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, (2015), 813 – 822
231. S. Li, Q. Wei, Y. Shi, Z. Zhu, D. Zhang, *Microstructure Characteristics of Inconel 625 Superalloy Manufactured by Selective Laser Melting*, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 31, (2015), 946 – 952

232. L. Zhang, Y. Li, S. Zhang, Q. Zhang, *Selective laser melting of IN 738 superalloy with a low Mn + Si content: Effect of energy input on characteristics of molten pool, metallurgical defects, microstructures and mechanical properties*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 826, (2021), 141985
233. H. Zhang, M. Pan, L. Tan, *Microstructure and tensile properties of HX alloy fabricated by selective laser melting*, The Proceedings of the International Conference on Power Engineering (ICOPE), (2021)
234. W. Huang, J. Yang, H. Yang, G. Jing, Z. Wang, X. Zeng, *Heat treatment of Inconel 718 produced by selective laser melting: Microstructure and mechanical properties*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 750, (2019), 98 – 107
235. Gas Atomizer technical data, <https://www.bluepower-casting.com/en/produkte/plants-for-metal-powder-production/aug/>, dostęp 30.06. 2023r.
236. G. Matsagopane, E.O. Olakanmi, A. Botes, et al., *Conceptual Design Framework for Setting Up Aluminum Alloy Powder Production System for Selective Laser Melting (SLM) Process*, JOM, Vol. 71, (2019), 1840 – 1857
237. G.F. Vander Voort, G.M. Lucas, E.P. Manilova, ASM HANDBOOK, *Metallography and Microstructures, Chapter: Metallography and Microstructures of Heat-Resistant Alloys*, (2004), 820 – 859
238. ASTM B311-17, *Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity*
239. T. de Terris, O. Andreau, P. Peyre, F. Adamski, I. Koutiri, C. Gorny, C. Dupuy *Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts*, Addit. Manuf., Vol. 28, (2019), 802 – 813
240. PN EN ISO 6507-1, *Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania*
241. ASTM E384, *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*
242. EN ISO 7384:1995, *Badania korozyjne w sztucznej atmosferze - Wymagania ogólne*
243. C. Jang, D. Lee, D. Kim, *Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, (2008), 368 – 377
244. A. Mostafaei, C. Hilla, E.L. Stevens, P. Nandwana, A.M. Elliott, M. Chmielus, *Comparison of characterization methods for differently atomized nickel-based alloy 625 powders*, Powder Technol., 333, (2018), 180 – 192

245. J.H. Tan, W.L.E. Wong, K.W. Dalgarno, *An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process*, Addit. Manuf., Vol. 18, (2017), 228 – 255
246. T.W. Eagar, N.S. Tsai, *Temperature fields produced by traveling distributed heat sources*, Weld. J., Vol. 62, (1983), 346 – 355
247. M. Noguchi, H. Yakuwa, *Lecture on Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion and Corrosion Protection Part I: Basic Theory*, Ebara Engineering Review No. 252, (2016-10)
248. G.A. El-Awadi, S. Abdel-Samad, E.S. Elshazly, *Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys*, Appl. Surf. Sci., Vol. 378, (2016), 224 – 230
249. M. Solecka, J. Kusiński, A. Kopia, M. Rozmus-Górniewska, A. Radziszewska, *High-Temperature Corrosion of Ni-Base Alloys by Waste Incineration Ashes*, Acta Phys. Pol. A, Vol. 130, (2016), 1045 – 1048
250. A.A. Hashim, A.S. Hammood, N.J. Hammadi, *Evaluation of High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 600 and Hastelloy C-22*, Arab J. Sci. Eng., Vol. 40, (2015), 2739 – 2746
251. Y.C. Ma, X.J. Zhao, M. Gao, K. Liu, *High-Temperature Oxidation Behavior of a Ni-Cr-W-Al Alloy*, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 27, (2011), 841 – 845
252. J.L. González Carrasco, P. Adeva, M. Aballe, *The role of microstructure on Oxidation of Ni-Cr-Al base alloys at 1023 and 1123K in Air*, Oxid. Met., Vol. 33, (1990), 1 – 17
253. S.H. Bak, D.B. Lee, *Corrosion of Inconel 713 alloy in an Ar-1%SO₂ atmosphere between 800 and 1100°C*, J. Korean Inst. Met. Mater., Vol. 51, (2013), 505 – 513
254. C.J. Tsai, T.K. Yeh, M.Y. Wang, *High temperature oxidation behavior of nickel and iron based superalloys in helium containing trace impurities*, Corros. Sci. Technol., Vol. 18, No. 1, (2019), 8 – 15
255. S.J. Park, S.M. Seo, Y.S. Yoo, H.W. Jeong, H. Jang, *Effects of Cr, W and Mo on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys*, Materials (Basel), 12, (2019), 2934
256. S.J. Park, S.M. Seo, Y.S. Yoo, H.W. Jeong, H. Jang, *Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys*, Corros. Sci., Vol. 90, (2015), 305 – 312
257. L. Zhou, *A Monte Carlo simulation study of the minimum time required for formation of stable oxide scale in oxidation of alloys*, Comput. Mater. Sci., Vol. 7, (1997), 336 – 342
258. F.S. Pettit, G.H. Meier, *Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys*, Superalloys, (1984), 651 – 687

259. J. Jung, B. Shollock, K. Yoo, *Transient Oxidation of a Nickel-Base Superalloy with Varying Oxygen Partial Pressure*, *Oxid. Met.*, 85, (2016), 221 – 229
260. D. Caplan, M. Cohen, *The Volatilization of Chromium Oxide*, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961), 438 – 442
261. N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals* 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge (2006)
262. M. Ohnami, R. Imamura, *Effect of vacuum environment on creep rupture properties of Inconel 617 at 1000°C*, *Bull. JSME*, Vol. 24, (1981), 1530 – 1536
263. D. Kim, G. Kim, *Oxidation behaviour of superalloys for gas turbine blade at elevated temperatures*, *J. Korean. Inst. Met. Mater.*, Vol. 38, (2000), 1258 – 1262
264. N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, et al., *Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air. II*, *Oxid. Met.*, 43, (1995), 363 – 378
265. C.T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, *Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1000°C in air*, *J. Alloys Compd.*, Vol. 491, (2010), 522 – 526
266. C.S. Giggins, F.S. Pettit, *Oxidation of Ni - Cr - Al Alloys Between 1000° and 1200°C*, *J. Electrochem. Soc.*, 118, (1971), 1782
267. P. Kofstad, *Defects and transport properties of metal oxides*, *Oxid. Met.*, Vol. 44, (1995), 3 – 27
268. L.A. Dobrzański, *Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Korozja gazowa*, ISBN 83-89728-52-4, Gliwice, (2009)
269. Q. Jia, D. Gu, *Selective laser melting additive manufactured Inconel 718 superalloy parts: High-temperature oxidation property and its mechanisms*, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 62, (2014), 161 – 171
270. K.A. Al-Hatab, F.S. Alariqi, M. A. Al-Bukhaiti, U. Krupp, M. Kantehm, *Cyclic Oxidation Kinetics and Oxide Scale Morphologies Developed on the IN 600 Superalloy*, *Oxid. Met.*, Vol. 76, (2011), 385 – 398
271. C. Berthier, J.M. Lameille, M. Lenglet, D. Abida, J. Lopitiaux, E. Beucher, *Relationship between the presence of alloy elements and growth mechanisms of oxide layers formed on AISI-430 stainless steels - Influence of Mn, Al and Ti*, *Mater. Sci. Forum.*, Vol. 251 – 254, (1997), 89 – 96
272. D.R. Sigler, *The oxidation behavior of Fe-20Cr alloy foils in a synthetic exhaust-gas atmosphere*, *Oxid. Met.*, 46, (1996), 335 – 364

- 273.** W. Chen, W. Ye, X. Cheng, W. Duan, F. Mao, D. Li1, *Preparation, Microstructure and Properties of NiO-Cr₂O₃-TiO₂ Infrared Radiation Coating*, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 25, No. 5, **(2009)**, 695 – 698
- 274.** W.J. Nowak, P. Wierzba, D. Naumenko, W.J. Quadakkers, J. Sieniawski, *Water vapour effect on high temperature oxidation behaviour of superalloy Rene 80*, Adv. Manuf. Sci. Technol., Vol. 40, No. 2, **(2016)**, 41 – 52
- 275.** Y. Niu, X.J. Zhang, Y. Wu, F. Gesmundo, *The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x = 0, 5, 10, 15 at. %) alloys in 1 atm O₂ at 900–1000°C*, Corros. Sci., 48, **(2006)**, 4020 – 4036
- 276.** N. El-Bagoury, A.A. Omar, K. Ogi, *Role of rhenium on solidification, microstructure and mechanical properties of standard alloy 718*, Metallography, Microstructure, and Analysis, Vol. 1, **(2012)**, 35 – 44
- 277.** Z. Yuduo, Y. Zhigang, Z. Chi, L. Hao, *Effect of Rhenium Addition on Isothermal Oxidation Behavior of Tribaloy T-800 Alloy*, Chinese Journal of Aeronautics, Vol. 23, **(2010)**, 370 – 376
- 278.** L. Huang, X.F. Sun, H.R. Guan, et al., *Improvement of the oxidation resistance of NiCrAlY coatings by the addition of rhenium*, Surf. Coat. Technol., Vol. 201, **(2006)**, 1421 – 1425