Politechnika Śląska

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Katedra Spawalnictwa

Rozprawa Doktorska

Wpływ parametrów wytwarzania technologią SLM oraz obróbki poprocesowej na strukturę i właściwości aplikacyjne wybranych stopów na bazie miedzi.

Autor: mgr inż. Bartosz Jóźwik

Dyscyplina: Inżynieria materiałowa

Promotor: dr hab. inż. Santina Topolska, Prof. PŚ

Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Gliwice 2026

Podziękowania

Praca doktorska została zrealizowana w ramach V edycji Programu ,,Doktorat Wdrożeniowy" nr umowy RJO/SDW/005-15, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Część badań będących podstawą niniejszej pracy została sfinansowana w ramach projektu TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017 pt. „Materiały o strukturze nanokrystalicznej i amorficznej do konstrukcji wkładek kumulacyjnych do zastosowania w przemyśle wydobywczym", akronim: NMATDRILL



Część realizowanych badań była współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego doktoranta: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych.

Łukasiewicz
Instytut Metali Nieżelaznych

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania osobom zaangażowanym w proces powstawania poniższej pracy, w szczególności doktorowi inżynierowi Adrianowi Radoniowi, który był nieocenionym źródłem inspiracji oraz wiedzy o tym, jak funkcjonować w intrygującym krajobrazie polskiej nauki.

Wyrazy wdzięczności należą się również mojej rodzinie oraz przyjaciołom, będącym przez wiele lat świadkami zawiłego i często bolesnego procesu przepoczwarzania się w doktora. Byliśmy dzielni.

Streszczenie

Wpływ parametrów wytwarzania technologią SLM oraz obróbki poprocesowej na strukturę i właściwości aplikacyjne wybranych stopów na bazie miedzi.

Autor: mgr inż. Bartosz Jóźwik
Promotor: dr hab. inż. Santina Topolska, Prof. Pol. Śl.
Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Głównym celem doktoratu było opracowanie zestawów parametrów procesowych w technologii SLM dla trzech stopów na bazie miedzi: CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr, umożliwiających otrzymanie elementów o gęstości względnej w zakresie 99 ± 1%, a także opracowanie parametrów obróbki poprocesowej prowadzącej do poprawy właściwości użytkowych elementów w porównaniu ze stanem surowym.

Dysertacja rozpoczyna się od przeglądu literaturowego, który przedstawia główne grupy technologii przyrostowych, stopień ich rozpowszechnienia i znaczenie rynkowe, aby przedstawić tło naukowe i aplikacyjne dla podjętych badań. Następnie podana zostaje definicja strategii druku oraz jej sposób implementacji w oprogramowaniu dostarczonym przez producenta. Opisane zostają aspekty fizyczne technologii SLM, charakterystyka stosowanego źródła ciepła i sposób jego interakcji z materiałem wsadowym, z którego wynikają otrzymywane właściwości materiałowe. W dalszym ciągu uwaga zostaje skupiona na dostępnej literaturze poświęconej zastosowaniu technologii przyrostowych do przetwórstwa miedzi i jej stopów. Przegląd literaturowy kończy się na opisie wybranych obróbek cieplnych, chemicznych i mechanicznych, które stosowane są dla wyrobów produkowanych przyrostowo, dzięki czemu wyłonione zostają metody obróbki poprocesowej, mogące poprawić finalne właściwości elementów badanych w ramach doktoratu.

Część badawcza rozpoczyna się od sformułowania celu pracy, tezy badawczej oraz pytań badawczych, a następnie opisana zostaje metodyka badawcza od projektowania procesu przyrostowego, przez obróbki poprocesowe, po badanie właściwości materiałowych. W przypadku każdego stopu opisany zostaje

eksperyment mający na celu wyznaczenie wpływu parametrów procesowych: mocy lasera, szybkości skanowania i szerokości *hatch distance* na mikrostrukturę drukowanych elementów, dążący do otrzymania próbek o maksymalnej gęstości, zbliżonej do gęstości teoretycznej. W przypadku stopu CuNi2SiCr podjęto się również alternatywnych metod optymalizacji opartych o celowo wprowadzoną porowatość, czy dążących do redukcji minimalnego rozmiaru drukowanego elementu. Istotnym aspektem poruszanym w badaniach był wpływ recyrkulacji proszku na jakość otrzymywanych elementów, a także obróbka poprocesowa: cieplna, cieplno-mechaniczna, chemiczna i wibrościerna, mająca za zadanie poprawić finalne właściwości produktu końcowego, takie jak chropowatość czy wytrzymałość mechaniczna. W przypadku optymalizacji procesu druku dla stopu CuCr1Zr, wykorzystano narzędzia programistyczne w języku Python do wykonania macierzy *Design of Experiment*, statystycznej analizy danych oraz utworzenia modelu regresji liniowej opisującego wpływ parametrów procesowych oraz ich wzajemnej interakcji na gęstość uzyskiwanych próbek. Wśród najważniejszych wyników badań można wyróżnić uzyskanie zestawów parametrów procesowych dla każdego z materiałów, pozwalających na osiągnięcie co najmniej 99,40% gęstości względnej stopów zmierzonej metodą hydrostatyczną. Dla stopu CuNi2SiCr opracowano dodatkowo strategię opartą o spiekanie przeznaczoną do wytwarzania porowatych, periodycznych struktur komórkowych oraz alternatywną strategię przeznaczoną do wytwarzania ścianek o grubości poniżej 100 µm. Ponadto zostały opracowane parametry obróbki cieplnej dla stopów przeznaczonych do utwardzania wydzieleniowego, zwiększającej twardość i przewodność elektryczną, oraz obróbki chemicznej i wibrościernej nacelowanej na zmniejszenie chropowatości drukowanych powierzchni. Wykorzystano również model regresji liniowej do opisu wpływu parametrów procesowych na uzyskiwaną gęstość dla materiału CuCr1Zr, uzyskując współczynnik R^2 równy 0,918.

Podsumowanie pracy stanowił opis praktycznych zastosowań wykonanych badań takich jak prototypy radiatorów, podłoży katalitycznych i elementów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne. Wymiernym efektem pracy było wykonanie celi pomiarowej spektrometru dielektrycznego o udokumentowanym działaniu tłumiącym oraz zgłoszenie do urzędu patentowego

technologii chemicznego polerowania wydruków ze stopów miedzi wspomaganego ultradźwiękami. Wymienione rozwiązania techniczne odznaczają się wysokim poziomem gotowości technologicznej i stanowią istotny wkład w potencjał technologiczny jednostki zatrudniającej doktoranta.

Słowa kluczowe: wytwarzanie przyrostowe, selektywne przetapianie wiązką lasera, stopy miedzi, optymalizacja procesu technologicznego, obróbka poprocesowa

Abstract

Influence of printing parameters in SLM technology and of post-processing treatments on the structure and properties of selected copper alloys

Author: MSc Bartosz Jóźwik

Promoter: PhD Eng. Santina Topolska, Associate Professor

Industrial Supervisor: PhD Eng. Marcin Polak

The main aim of this work was to develop sets of printing parameters in the SLM technology which would enable the creation of parts from three copper-based alloys: CuSn10P, CuNi2SiCr, and CuCr1Zr, with their relative density reaching 99 ± 1%. Moreover, the goal was to establish the parameters of suitable post-processing treatments, which would improve the final material properties of the specimens.

The dissertation begins with a literature review presenting the main groups of AM technologies, their market relevance and proliferation, serving as an economic and scientific background for the conducted research. Next, a printing strategy is defined, and its implementation in the software provided by the producer. The physical aspects of the SLM technology are described – the heat source characteristic, and its interaction with the feed material, from which the acquired properties are derived. In further chapters, the attention is shifted towards the available literature regarding the state of additive manufacturing from copper and copper alloys. The literature review ends with the description of selected post-processing methods reported to be successfully used on AM products, and with the assessment of their utility in the doctoral project.

The practical chapters start with the formulation of the aim of the study, research thesis, and research questions. Afterwards, the methods are described – the design of experiment, the preparation of the production process, the post-processing treatments, and the measurements of the final material properties. For each alloy, a design of experiment is devised, aiming at establishing the relation between the processing parameters (such as laser power, scanning speed and hatch distance)

and the resulting microstructure. The final goal was to acquire the samples of maximal, near-theoretical density. In the case of CuNi2SiCr alloy, there was an attempt to explore alternative optimization approaches including an introduction of purposefully introduced porosity, or a minimal feature size optimization. An equally important aspect of the research was measuring the influence of powder recirculation on the process quality, and also the examination of post-processing treatments, including traditional heat treatment, hot isostatic pressing, chemical polishing, and vibratory finishing, which are the main ways of improving mechanical properties, and of lowering the roughness of 3D-printed objects. In the case of CuCr1Zr alloy optimization, Python programming language was used to create DoE matrix, carry out the statistical analysis, and build a regression model describing the influence of the process parameters on the final density of the samples. The major highlight of the work was finding a set of printing parameters for each of the examined copper alloys, that allows for creation of samples of at least 99.40% relative density, measured using the hydrostatic method. For the CuNi2SiCr alloy, an additional printing strategy was devised for printing porous, periodic cellular structures, and an alternative printing strategy for manufacturing walls of under 100 µm thickness. Moreover, for the precipitation hardenable alloys, methods of heat treatment and chemical polishing were established, which raised the mechanical properties, and conductivity while lowering their roughness. For the CuCr1Zr alloy, a model of linear regression was devised to describe the influence of the printing parameters on the density with an R^2 value of 0.918.

In the conclusion of this work, an extensive description of the practical applications was provided, such as printable and stackable radiator prototypes, catalytic supports, and EMI shielding elements. One of the more significant results of the project was a prototype of a measurement cell for a dielectric spectrometer with a documented radiation attenuation effect, and also a technology of ultrasound-assisted chemical polishing which was the subject of a patent application. The proposed technological solutions have a high technology readiness level and constitute a significant contribution to the technological portfolio of the unit employing the author.

Keywords: additive manufacturing, selective laser melting, laser beam - powder bed fusion, copper alloys, technological process optimization, post-processing.

Spis treści

Podziękowania 3
Streszczenie 7
Abstract 10
Spis treści 13
Spis skrótów i oznaczeń 15
1. Wstęp 19
2. Przegląd literaturowy 22
2.1. Technologie wykorzystywane do wytwarzania przyrostowego ze stopów metali 22
2.2. Rynek wytwarzania przyrostowego: bariery, czynniki napędzające rozwój, normy branżowe 26
2.3. Charakterystyka procesu L-PBF: aspekty cyfrowe, fizyczne i materiałowe 34
2.3.1. Definicja strategii druku oraz budowa części wytwarzanej przyrostowo 34
2.3.2. Charakterystyka źródła ciepła w L-PBF 39
2.3.3. Interakcja źródła ciepła z materiałem wsadowym 42
2.3.4. Wady procesowe 44
2.4. Charakterystyka oraz zastosowania stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr 52
2.5. Wytwarzanie przyrostowe ze stopów miedzi 58
2.6. Wybrane metody cieplnej i chemicznej obróbki poprocesowej materiałów wytwarzanych w technologii L-PBF 62
3. Badania własne 67
3.1. Cel pracy i teza pracy 67
3.2. Metodyka badań 69
3.2.1. Kontrola jakości materiału wsadowego 69
3.2.2. Proces wytwarzania elementów na urządzeniu SLM125HL oraz optymalizacja strategii druku 73
3.2.3. Obróbki poprocesowe 82
3.2.4. Ocena właściwości wydruków 85
3.3. Wyniki badań 93
3.3.1. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuSn10P 93
3.3.2. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuNi2SiCr 102
3.3.3. Badania nad użytecznością spiekania w procesie L-PBF oraz celowo wprowadzoną porowatością na przykładzie stopu CuNi2SiCr 113
3.3.4. Optymalizacja strategii druku pod kątem otrzymywania struktur mikrometrycznych 129
3.3.5. Obróbka wibrościerna oraz polerowanie chemiczne jako metody obróbki poprocesowej 135

3.3.6. Ocena stabilności proszku 141
3.3.7. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuCr1Zr 144
3.3.8. Walidacja opracowanych strategii druku w praktycznych zastosowaniach o wysokim TRL 158
4. Podsumowanie 172
5. Wnioski 176
6. Dorobek naukowy 182
Spis ilustracji 185
Spis tabel 191
Bibliografia 192

Spis skrótów i oznaczeń

Technologie

- ALD – ang. *Atomic Layer Deposition*, osadzanie warstw atomowych, technika nanoszenia warstw nanometrycznych
- AM – ang. *Additive Manufacturing*, wytwarzanie przyrostowe
- CAD – ang. *Computer Aided Design*, środowisko komputerowe przeznaczone do projektowania sparametryzowanych geometrii
- CNC – ang. *Computerized Numerical Control,* numeryczne sterowanie procesem za pomocą ustandaryzowanych instrukcji (kodu G)
- COD – ang. *Crystallography Open Database* - otwarta, darmowa baza struktur krystalicznych
- CVD – ang. Chemical Vapour Deposition, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, technika nanoszenia warstw
- DED-GMA – ang. *Directed Energy Deposition – Gas Metal Arc*, wytwarzanie przyrostowe napawaniem łukowym wg ISO ASTM 52900
- EBM – ang. *Electron Beam Melting*, przetapianie wiązką elektronów
- EMC – ang. *ElectroMagnetic Compatibility* – zdolność urządzenia do poprawnej pracy w środowisku wystawionym na działanie promieniowania elektromagnetycznego
- ICDD – ang. *International Center of Diffraction Data*, organizacja utrzymująca komercyjne bazy danych dyfrakcyjnych
- L – PBF / PBF – LB – ang. *Laser (Beam) – Powder Bed Fusion*, spajanie złoża proszkowego wiązką lasera, nazwa wprowadzona przez ISO ASTM 52900
- LOF – ang. *Lack of Fusion*, brak zespolenia, jedna z wad wyrobu w technologii L-PBF
- MAM – ang. *Metal Additive Manufacturing*, wytwarzanie przyrostowe z metalu
- MIG – ang. *Metal Inert Gas*, spawanie elektrodą topliwą w atmosferze gazów ochronnych
- PAW – ang. *Plasma Arc Welding*, spawanie łukiem plazmowym
- PBF – EB – ang. *Powder Bed Fusion – Electron Beam,* spajanie złoża proszkowego wiązką elektronów, nazwa wprowadzona przez ISO ASTM 52900

- PDF – ang. *Powder Diffraction File*, karta wzorca dyfrakcyjnego opublikowana przez organizację ICDD
- SLA – ang. *Stereolitography*, stereolitografia, metoda przyrostowa polegająca na selektywnej fotopolimeryzacji światłoczułej żywicy aktywowanej światłem lasera
- SLM – ang. *Selective Laser Melting*, selektywne przetapianie wiązką lasera
- TIG – ang. *Tungsten Inert Gas*, metoda spawania nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie gazów ochronnych
- WAAM – ang. *Wire Arc Additive Manufacturing*, wytwarzanie przyrostowe napawaniem łukowym [1]
- Yb:YAG - Ytterbium-doped Yttrium Aluminium Garnet, granat itrowo-aluminiowy domieszkowany iterbem, jeden z syntetycznych granatów stosowanych w technologiach laserowych do otrzymywania wiązki w zakresie podczerwieni

Analizy materiałowe

- BSE – ang. *Back-Scattered Electrons*, rodzaj techniki obrazowania w analizie SEM polegający na detekcji elektronów wstecznie rozproszonych; używana do uzyskiwania kontrastu masowego
- DSC - ang. *Differential Scanning Calorimetry*, skaningowa kalorymetria różnicowa
- EBSD – ang. *Electron Back-Scatter Diffraction,* dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych, technika pomiarowa służąca do badania orientacji krystalograficznej materiałów
- EDS – ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
- EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, technika pomiarowa badająca rezystywność oraz pojemność elektryczną materiału w szerokim zakresie częstotliwości prądu

- EPMA – ang. *Electron Probe MicroAnalysis*, mikrosonda elektronowa
- ICP-MS – ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy,* spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
- SE – ang *Secondary Electrons*, rodzaj techniki obrazowania w analizie SEM polegający na detekcji elektronów wtórnych; używana do uzyskiwania kontrastu topologicznego
- SEM – ang. *Scanning Electron Microscope*, skaningowa mikroskopia elektronowa
- TGA – ang. *ThermoGravimetric Analysis*, analiza termograwimetryczna
- XRD – ang. *X-Ray Diffraction,* dyfrakcja rentgenowska

Obróbka cieplna

- AP – ang. *as-printed*, stan podstawowy wydruku po procesie przyrostowym
- AT – ang. *aging treatment*, starzenie
- HAZ – ang. *heat affected zone,* strefa wpływu ciepła
- HIP – ang. *Hot Isostatic Pressing*, prasowanie izostatyczne na gorąco
- ST – ang. *solution treatment*, przesycanie

Wielkości fizyczne i parametry procesowe

- 95%CI – ang. *confidence interval*, przedział ufności 95%
- d – grubość warstwy proszku [mm]
- E – moduł Younga [GPa]
- E_{corr} – potencjał korozyjny [V]
- F – statystyka testowa obliczana podczas porównywania wariancji
- h – *hatch distance*, odległość między równoległymi przejściami lasera [mm]
- IACS – ang. *International Annealed Copper Standard*, jednostka przewodności wyrażona w procentach względem standardu wyżarzonej miedzi o przewodności 58,1 $MS \cdot m^{-1}$
- j_{corr} – prąd korozyjny [$\mu A \cdot cm^{-2}$]
- P – moc wiązki [W]

- p – p-wartość, prawdopodobieństwo testowe; przyjmowane w pracy na potrzeby obliczeń statystycznych jako 0,05, chyba że podano inaczej
- $R_{0,2}$ – umowna granica plastyczności przy odkształceniu 0,2% [MPa]
- R_a – chropowatość definiowana jako średnia arytmetyczna bezwzględnej wysokości profilu [µm]
- R_m – odporność na zrywanie [MPa]
- R_p – opór polaryzacyjny [Ω]
- R_z – chropowatość definiowana jako średnia różnica między najwyższym i najniższym punktem na wybranych odcinkach pomiarowych [µm]
- V – szybkość skanowania [$mm \cdot s^{-1}$]
- VED – ang. *Volumetric Energy Density*, objętościowa gęstość energii [$J \cdot mm^{-3}$]
- ρ – gęstość; w pracy pojawiają się też takie warianty jak ρ_0 oznaczające gęstość cieczy pomocniczej w metodzie hydrostatycznej czy ρ_L oznaczające gęstość powietrza [$g \cdot cm^{-3}$]
- σ – przewodność właściwa; w przypadku miedzi najczęściej liczona jednostką [$MS \cdot m^{-1}$]
- $\sigma_{0,2}$ – umowna granica plastyczności przy wydłużeniu/skróceniu o 0,2% [MPa]
- σ_{max} - wytrzymałości na ściskanie [MPa]

1. Wstęp

Technologia selektywnego przetapiania wiązką lasera (ang. *Selective Laser Melting, SLM*, wg ISO/ASTM 52900 klasyfikowano jako *Laser Beam – Powder Bed Fusion, L-PBF*) to technologia wytwarzania przyrostowego wykorzystująca laser o wysokiej mocy do produkcji wyrobów metalowych na drodze selektywnego, sterowanego numerycznie przetapiania złoża proszkowego warstwa po warstwie, zgodnie z uprzednio sporządzonym, cyfrowym modelem 3D [2]. Jest to najbardziej rozpowszechniona technologia przyrostowego przetwórstwa metali, coraz częściej wdrażana w procesy produkcyjne największych koncernów z branży kosmicznej, lotniczej, samochodowej i medycznej ze względu na możliwość produkcji skomplikowanych geometrii w jednym kroku technologicznym, redukcji liczby części i czasu montażu dzięki konsolidacji złożeń, czy wprowadzania szybkich zmian w produkcji bez konieczności wymiany kosztownych form odlewniczych. Istotną przewagą technologii SLM jest także produkcja na żądanie z pliku CAD (ang. *Computer Aided Design*), umożliwiająca redukcję potrzebnej przestrzeni magazynowej [3].

Proces produkcyjny w technologii SLM jest zjawiskiem dynamicznym, regulowanym przez setki parametrów procesowych i materiałowych, co sprawia, że jest wyjątkowo trudny w modelowaniu. Opracowanie technologii wytwarzania z nowego materiału wymaga intensywnych badań optymalizacyjnych w celu otrzymania litej struktury o wymaganej gęstości – zazwyczaj powyżej 99% gęstości względnej stopu. Nieodpowiednio dobrane warunki wytwarzania mogą prowadzić do powstawania nieciągłości materiałowych: porowatości, braku przetopienia, pęknięć czy deformacji geometrycznych, skutkujących pogorszeniem właściwości mechanicznych i funkcjonalnych gotowych wyrobów. Mimo dynamicznego rozwoju technologii przyrostowych obserwowanego w ostatnich latach, przetwarzanie materiałów na bazie miedzi jest nadal tematem stosunkowo mało poznanym w porównaniu z wytwarzaniem przyrostowym stopów konstrukcyjnych takich jak stale, stopy tytanu czy aluminium, głównie ze względu na trudności w przetwórstwie miedzi spowodowane jej bardzo wysoką przewodnością cieplną przy jednoczesnej niskiej absorpcji względem długości fal promieniowania laserowego najczęściej

wykorzystywanego w urządzeniach SLM [4]. Elementy wykonane ze stopów miedzi są powszechnie wykorzystywane w energetyce i elektronice, przemyśle motoryzacyjnym oraz lotniczym. Rosnące wymagania dotyczące efektywności energetycznej i miniaturyzacji urządzeń powodują wzrost zapotrzebowania na komponenty o coraz bardziej skomplikowanej geometrii, których wykonanie metodami konwencjonalnymi jest trudne lub ekonomicznie nieuzasadnione. Technologia SLM pozwala na wytwarzanie takich elementów z zachowaniem wysokiej swobody projektowania, umożliwiając wytwarzanie wewnętrznych kanałów chłodzących, stosowanie porowatych, przestrzennych wypełnień obniżających masę elementu oraz optymalizację topologiczną.

Niniejsza rozprawa doktorska wnosi wkład w dziedzinę wytwarzania przyrostowego w technologii L-PBF poprzez opracowanie zestawu parametrów druku dla stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr wraz z obróbkami poprocesowymi poprawiającymi ich końcowe właściwości użytkowe. Pracę rozpoczęto od wykonania przeglądu rynku technologii przyrostowych oraz literatury przedmiotu dotyczącej wytwarzania ze stopów miedzi, co pozwoliło na identyfikację bieżącego stanu techniki. Analizie zostały poddane: definicja strategii druku i projektowanie procesu przyrostowego oraz fizyczny aspekt procesu przetapiania wiązką lasera. Pod uwagę wzięto również stosowane w branży obróbki poprocesowe, cieplne jak i chemiczne, dążące do poprawy parametrów mechanicznych, przewodności czy chropowatości. Ze względu na aplikacyjny charakter badań oraz opisywany w literaturze problem skalowalności, opracowane strategie druku były testowane na różnych kształtach i gabarytach, aby w momencie zastosowania w produkcji rzeczywistego rozwiązania technicznego o skomplikowanej geometrii były możliwie niezawodne i wymagały minimalnej kalibracji – stąd motywacja do przeprowadzenia badań mniej konwencjonalnych jak ocena wpływu spiekania na strukturę czy optymalizacja pod kątem druku detali o rozmiarach mikrometrycznych. Z drugiej strony, ze względu na badawczy profil działalności przedsiębiorstwa zatrudniającego doktoranta, badaniom przyświecał również cel, aby miały charakter jak najbardziej uniwersalny. Potrzebą pracodawcy było ustandaryzowanie procesu optymalizacji strategii druku, aby w stosunkowo krótkim czasie i przy ograniczonym nakładzie finansowym osiągać stabilne,

użyteczne rezultaty także dla nowych materiałów, również niezawierających miedzi. Stąd też motywacja do wprowadzania ujednoliconych arkuszy pomiarowych, automatyzacji procesu badawczego za pomocą języka Python i bibliotek *open source* oraz nacisk na korzystanie z metod pomiarowych i aparatury badawczej dostępnych u pracodawcy. Rezultatem powyższych starań było opracowanie trzech zestawów parametrów druku pozwalających na uzyskanie litych elementów o gęstości względnej powyżej 99,40% ze stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr. Dla stopu CuNi2SiCr opracowano dodatkowo strategię opartą o spiekanie przeznaczoną do wytwarzania porowatych, periodycznych struktur komórkowych oraz strategię przeznaczoną do wytwarzania drobnych detali o grubości ścianki sięgającej 100 µm. Dla stopów CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr sporządzono procedury obróbek cieplnych, uwzględniających wpływ technologii SLM, prowadzących do wzrostu twardości HV o 70-106% oraz wzrostu przewodności elektrycznej o 171-185%. Efektem badań nad zmniejszeniem chropowatości stopów CuNi2SiCr i CuCr1Zr jest technologia polerowania chemicznego będąca przedmiotem zgłoszenia patentowego. W toku prac wykonano także cztery prototypy rozwiązań technicznych o wysokim poziomie gotowości technologicznej: modułowe radiatory, podłoża katalityczne, absorbery promieniowania elektromagnetycznego, czy ekranujące celki pomiarowe do aparatury badawczej.

2. Przegląd literaturowy

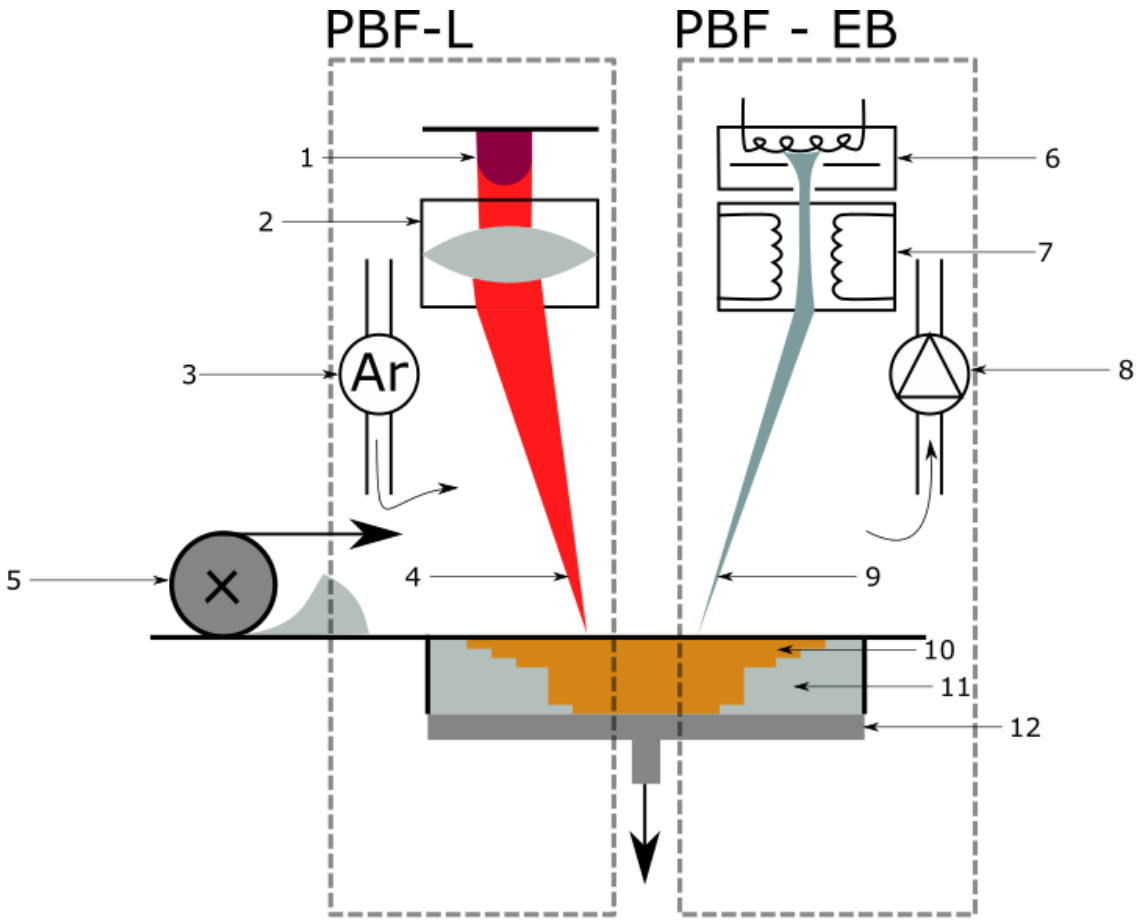
2.1. Technologie wykorzystywane do wytwarzania przyrostowego ze stopów metali

Selective Laser Melting (SLM) / Selective Laser Sintering (SLS) / Powder Bed Fusion - Laser (PBF-L)

To rodzina technologii, której wspólnymi cechami jest materiał wsadowy w postaci sferycznego proszku oraz źródło ciepła w postaci wiązki lasera, zespalającej proszek selektywnie, warstwa po warstwie. SLM stosuje się głównie do otrzymywania części z materiałów metalowych o wysokiej gęstości [5]. W przypadku SLS dąży się do spieczenia cząstek proszku, również na bazie polimerów lub ceramiki, i otrzymuje obiekty porowate [6]. Skrót PBF-LB jest najbardziej ogólny i został wprowadzony przez amerykańską normę systematyzującą nomenklaturę obowiązującą w dziedzinie wytwarzania przyrostowego ASTM ISO/ASTM52900-15, jednakże równie często spotkać można oznaczenia PBF-L czy L-PBF, które stosowane jest w poniższej pracy.

Electron Beam Melting (EBM) / Powder Bed Fusion - Electron Beam (PBF-EB)

Technologia PBF-EB jest analogiczna do PBF-LB z tą różnicą, że źródłem ciepła zgrzewającym proszek jest wiązka elektronów. Zastosowanie takiego rozwiązania wpływa na przebieg procesu i wymusza zmiany w konstrukcji w stosunku do urządzeń SLM: skupianie wiązki odbywa się za pomocą soczewek magnetycznych, a nie optycznych; z kolei elektrony znacznie łatwiej wchodzą w interakcje z cząsteczkami gazu, w przeciwieństwie do wiązek laserów, przez co procesy PBF-EB wymagają stosowania stosunkowo wysokiej próżni. Może to być jednocześnie postrzegane jako zaleta, gdyż dzięki próżni możliwe jest przetwórstwo metali reaktywnych, wykazujących powinowactwo do tlenu czy azotu, takich jak magnez czy tytan [7]. Innym istotnym wyznacznikiem procesów PBF-EB jest wstępne selektywne zgrzanie złoża proszkowego za pomocą wiązki skanującej z szybkością 15 000-20 000 $mm \cdot s^{-1}$, które zapobiega elektryzowaniu się cząstek oraz zmniejsza naprężenia cieplne spowodowane przez proces [8], [9]. Schemat procesu PBF-EB jak i PBF-LB przedstawiono na Rys. 1

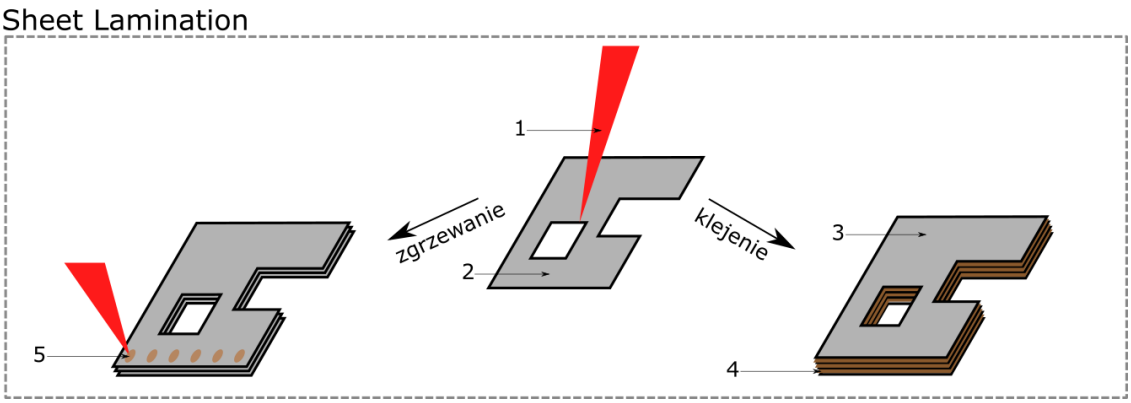


Rys. 1. Schemat przykładowych systemów *Powder Bed Fusion*;1 - dioda lasera; 2 - soczewki optyczne; 3 - źródło atmosfery ochronnej; 4 - wiązka lasera; 5 - podajnik proszku (ang. *recoater*); 6 - lampa elektronowa; 7 - soczewki magnetyczne; 8 - pompa wysokiej próżni; 9 - wiązka elektronów; 10 - selektywnie przetopiony / spieczony proszek; 11 - nieprzetopione złoże proszkowe; 12 - ruchoma platforma; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [10]

Sheet Lamination (SL) / Laminated Object Manufacturing (LOM)

Jest technologią przyrostową, w której kolejne warstwy przekroju poprzecznego obiektu są wycinane z arkuszy materiału za pomocą lasera lub frezarki, a następnie łączone ze sobą na drodze dyfuzji, działania ultradźwięków, klejów lub metali o niskiej temperaturze topnienia. Do zalet SL należy możliwość użycia, oprócz metali, bardzo szerokiej gamy materiałów – ceramiki, korka, pianek, papieru, gumy czy drewna, które można ze sobą łączyć w celu utworzenia warstwowych kompozytów [11]. Laminacja wiąże się także ze znacznie mniejszym kosztem inwestycyjnym w porównaniu z innymi technologiami przyrostowymi. Jakość otrzymywanych powierzchni zależy w dużej mierze od grubości i jakości wykorzystanych arkuszy materiału oraz dokładności wykorzystywanych narzędzi tnących. Technologia SL daje możliwość osadzania we wnętrzu drukowanych

obiektów układów elektronicznych oraz sensorów [12]. Dobór odpowiedniego spoiwa może także pozytywnie wpływać na tłumienie drgań w konstrukcji [13]. Schemat technologii przestawiono na Rys. 2.

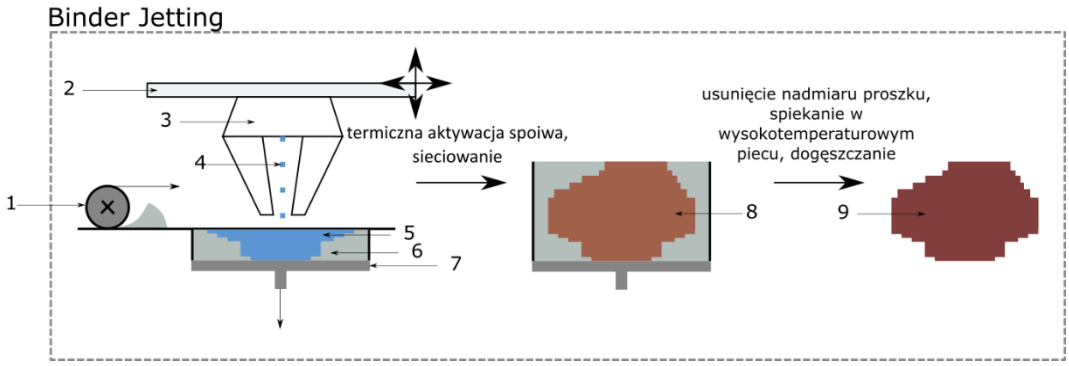


Rys. 2. Schemat przykładowych systemów *Sheet Lamination*; 1 - wiązka lasera; 2 - cięty arkusz; 3 - sklejony pakiet arkuszy; 4 - warstwa kleju; 5 - punktowe zgrzewanie za pomocą wiązki lasera / łuku elektrycznego / ultradźwięków; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [14]

Binder Jetting

To proces, w którym na warstwę złoża proszkowego jest selektywnie nakładane lepiszcze (ang. *binder*), z którego następnie odparowywany jest rozpuszczalnik. Czynności te powtarzane są warstwa po warstwie do momentu otrzymania pełnej geometrii nazywanej *green part*. Drukowana część, nadal tkwiąca w złożu proszkowym, jest wstawiana do pieca w celu termicznej aktywacji lepiszcza zwiększającej jego trwałość do minimalnego poziomu umożliwiającego usunięcie niesklejonego proszku, który może zostać wykorzystany ponownie do przyszłych procesów. Ostatnim krokiem jest wypalenie lepiszcza, często łączone z dodatkową obróbką zagęszczającą jak spiekanie czy izostatyczne prasowanie na gorąco *(HIP)*, w szczególności w przypadku części wykonanych z proszków metalicznych i ceramicznych. Fundamentalnym problemem związanym z procesem *Binder Jetting* są sprzeczne wymagania stawiane przez procesy drukowania i następującego po nim spiekania – podczas druku potrzebny jest proszek o odpowiednio wysokiej sypkości, tj. o stosunkowo dużych rozmiarach cząstek oraz sferycznej morfologii; w przypadku spiekania, najwyższa gęstość wydruków osiągana jest, gdy wykorzystane cząstki mają mały rozmiar i nieregularne kształty

ułatwiające zagęszczanie [15]. Mimo tej sprzeczności jest to technika stosowana często przy prototypowaniu, charakteryzująca się szerokim zakresem dostępnych materiałów wsadowych, nie wymagająca zaawansowanych źródeł ciepła jak laser czy wiązka elektronów, wprowadzająca minimalne odkształcenia oraz charakteryzująca się niskim kosztem początkowym inwestycji. Schemat technologii przedstawiono na Rys. 3.

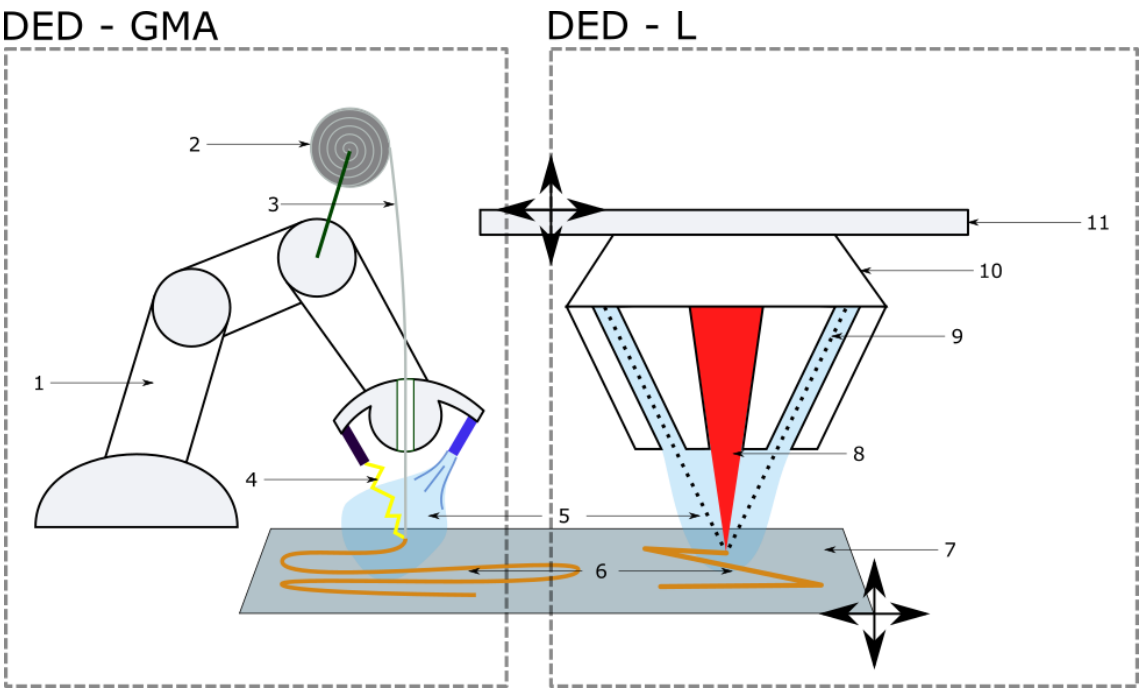


Rys. 3. Schemat technologii *Binder Jetting*: 1 - podajnik proszku (ang. *recoater*), 2 - suwnica;3 - głowica; 4 - strumień ciekłego spoiwa; 5 - proszek selektywnie nasączony spoiwem; 6 - suche złoże proszku; 7 - platforma; 8 - część złożona z proszku połączonego usieciowanym spoiwem (ang. *green part*); 9 - gotowa, lita część; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [16]

Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) / Directed Energy Deposition – Gas Metal Arc (DED-GMA)

Technologia WAAM polega na nakładaniu materiału w postaci drutu przetapianego *in situ* łukiem elektrycznym. Do wytworzenia łuku wykorzystywane są metody spawalnicze takie jak *Metal Inert Gas* (MIG), *Tungsten Inert Gas* (TIG) czy *Plasma Arc Welding* (PAW) dobierane w zależności od nakładanego materiału. Podajnik z materiałem wsadowym oraz łuk mogą być zamontowane na manipulatorze robotycznym, kiedy potrzebna jest dobra sterowność i skalowalność procesu, lub suwnicy obrabiarki CNC, kiedy istotna jest stabilność ramy oraz precyzja nakładania. Istotną zaletą WAAM jest stosunkowo wysokie tempo nakładania materiału rzędu kilogramów na godzinę procesu (4-9 $kg \cdot h^{-1}$ [12]) oraz brak konieczności stosowania próżni czy zamkniętej komory procesowej (gaz osłonowy podawany jest miejscowo przez dyszę), co stanowi istotną zaletę w produkcji średnich i dużych elementów o przeznaczeniu konstrukcyjnym, ale

zdecydowanie nie sprawdza się w przypadku elementów wymagających precyzji i odpowiednio niskiej chropowatości [17]. Schemat procesów z rodziny DED został przedstawiony na Rys. 4.



Rys. 4. Schemat przykładowych systemów *Direct Energy Deposition*; 1 - ramię robotyczne; 2 - podajnik drutu; 3 - drut; 4 - łuk elektryczny; 5 - atmosfera ochronna aplikowana miejscowo; 6 - przetopiony materiał; 7 - podłoże (może być ruchome), 8 - wiązka lasera; 9 - strumień proszku w gazie nośnym (ochronnym); 10 - głowica; 11 – suwnica; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [18]

2.2. Rynek wytwarzania przyrostowego: bariery, czynniki napędzające rozwój, normy branżowe

Według raportu Precedence Research: *Metal Additive Manufacturing Market* [19], w 2021 roku wartość światowego rynku wytwarzania przyrostowego ze stopów metali (ang. *Metal Additive Manufacturing*, MAM) szacowana była na 2,54 mld USD i prognozuje się jej dalszy wzrost do około 11,45 mld USD do roku 2030 ze skumulowanym rocznym wskaźnikiem wzrostu (CAGR) na poziomie 18,21% między 2022 i 2030 rokiem. Z kolei raport wykonany przez AMPOWER Report [20] dotyczący rynku wytwarzania przyrostowego ogółem, mówi o wartości rynkowej wynoszącej 8 mld EUR ze wskaźnikiem CAGR na poziomie 18,2% do 2026 roku. Raport przedsiębiorstwa consultingowego Grand View Research mówi zaś o wartości

rynkowej równej 13,8 mld USD w 2021 i stopie wzrostu 23,9% do 2033 [21]. Wartości te w dużej mierze zależą od stosowanej metodyki oraz zakresu raportu – niektóre biorą pod uwagę rynki związane z przyrostowym przetwórstwem metali i polimerów łącznie, inne zaś osobno.

Głównymi motorami wzrostu w branży jest wzmożone wykorzystywanie wytwarzania przyrostowego w przemyśle lotniczym i samochodowym, w ochronie zdrowia i stomatologii oraz w ośrodkach akademickich. Do czynników mających negatywny wpływ na rozwój MAM w ostatnich latach należała bez wątpienia pandemia COVID-19, która przyczyniła się do znacznego spadku zamówień w wyżej wymienionych sektorach. Istotne znaczenie miały również zaburzenia łańcuchów logistycznych, zamknięcia fabryk połączone z brakiem wyspecjalizowanej kadry oraz niewystarczająca produkcja surowców w postaci drutów, blach i proszków metali. Raport AMPOWER wskazuje również na fakt, że technologie przyrostowe osiągnęły w ostatnich latach pewną dojrzałość, jednocześnie nadal będąc niezdolne do produkcji wielkoskalowej [20]. Jednym z kluczowych czynników wzrostu dla technologii przyrostowych jest perspektywa drukowania lekkiej, giętkiej elektroniki. Cienkie warstwy metaliczne nanoszone na polimerach, szczególnie w technologii SLS czy *Binder Jetting*, mają szansę zostać wcielone w procesy produkcyjne potentatów przemysłowych produkujących elektronikę konsumencką, w tym smartfony, konsole do gier wideo czy urządzenia *Virtual* i *Augmented Reality*. Niestety należy pamiętać, że w porównaniu z technologiami polimerowymi, technologie operujące na tworzywach metalicznych charakteryzują się wyższymi kosztami wejścia, co ogranicza ich dostępność dla mniejszych przedsiębiorstw. Do istotnych zalet technologii AM, obok możliwości drukowania skomplikowanych kształtów niedostępnych dla konwencjonalnych technologii, należy brak konieczności składowania części zapasowych – stare elementy, które wyszły z użycia mogą zostać zmagazynowane w postaci cyfrowej w chmurze i zostać wyprodukowane w miarę potrzeby później. Podejście to jest znane w literaturze jako *Digital Inventory* (cyfrowy inwentarz), a w wersji bardziej realistycznej, zakładającej jedynie redukcję liczby składowanych części, *Hybrid Warehousing* (magazynowanie hybrydowe) [22]. Utrzymywanie dokumentacji w postaci cyfrowej umożliwia także

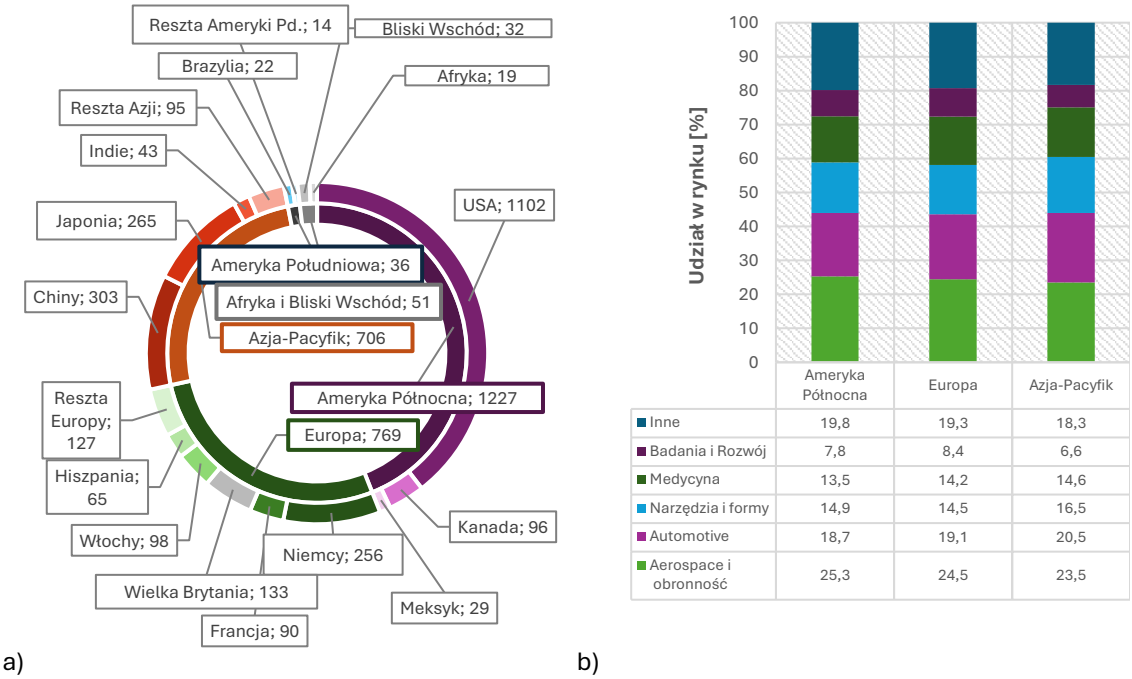
zastosowanie stale rozwijających się technologii sztucznej inteligencji do ulepszania kreowanego produktu.

Na kolejnych stronach przedstawiono dane opisujące aktualny stan światowego rynku wytwarzania przyrostowego wraz z prognozami jego rozwoju, opracowane na podstawie raportów VPAResearch [23], AMPOWER [20] oraz Technavio [24]. W pierwszej kolejności zilustrowano udział poszczególnych regionów w światowym rynku wytwarzania przyrostowego (Rys. 5). W tym względzie przodują kraje Ameryki Północnej, a w zasadzie USA stanowiące blisko 90% tamtejszego rynku. Drugim co do wielkości rynkiem jest Europa, w której największy udział mają Niemcy. W przeciwieństwie do rynku północnoamerykańskiego, dysproporcje pomiędzy poszczególnymi krajami europejskimi nie są jednak tak znaczące. Pięciu największych uczestników rynku europejskiego, tj. Niemcy, Wielka Brytania, Włochy, Francja oraz Hiszpania, odpowiada odpowiednio za 33,3%, 17,3%, 12,7%, 11,7% oraz 8,4% jego wartości.

Na Rys. 5 przedstawiono również wykorzystanie technologii AM w różnych sektorach gospodarki trzech największych światowych rynków. Różnice w strukturach są niewielkie – widoczne są stałe tendencje w skali globalnej. Przemysł lotniczy oraz zbrojeniowy jako sektory, które najwcześniej wdrożyły technologie przyrostowe, przodują w ich wykorzystaniu w swoich obecnych produkcjach. Wymienione we wcześniejszym rozdziale korzyści stosowania AM takie jak możliwość swobodnego wprowadzana zmian w produkcji i drukowania niewielkich, bardzo złożonych elementów przyczyniają się do nasilenia tego zjawiska. Przedsiębiorstwa produkujące rozwiązania dla lotnictwa takie jak Boeing, Airbus czy Pratt & Whitney coraz częściej wchodzą w kooperacje z ośrodkami badawczymi lub budują swoje własne ośrodki produkcyjne jak General Electrics Aviation w Auburn, w stanie Alabama [25].

Sektor automotive jest drugim największym użytkownikiem AM na świecie. Do najczęściej wykorzystywanych materiałów metalowych należą stopy aluminium, stale nierdzewne i narzędziowe, a w znacznie mniejszym stopniu stopy niklu i miedzi. Wdrażane są technologie druku wałów napędowych, wentylatorów, części pomp, zaworów oraz niestandardowych narzędzi. Motorem napędowym innowacji w tym sektorze jest możliwość drukowania układów zintegrowanych w jednym kroku

technologicznym, upraszczając cały proces oraz obniżając koszty jego realizacji. Ponownie pojawia się motyw konstrukcji lekkich, geometrycznie skomplikowanych, umożliwiających wprowadzanie zintegrowanych obwodów elektrycznych. Wzrastający popyt na samochody pasażerskie oraz odkrycia w dziedzinie wielomateriałowego wytwarzania przyrostowego jednocześnie przyczynią się do dalszego rozwoju tego rynku. W publikacji Zhao i in. [26] omówione zostały doniesienia prasowe na temat osiągnięcia przez Hondę 50% redukcji masy wału korbowego, konsolidacji ośmioczęściowego złożenia przez General Motors czy wykorzystania przez Audi druku 3D do wytworzenia form kuźniczych do produkcji części niektórych serii pojazdów.



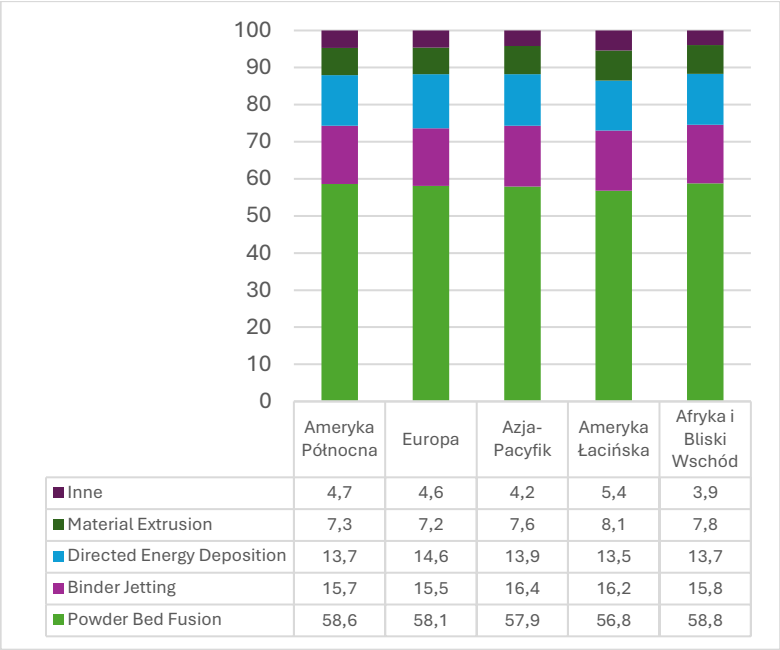
Rys. 5. Udział poszczególnych krajów i regionów w światowym rynku wytwarzania przyrostowego w mln USD (a) oraz struktura procentowa trzech największych rynków wytwarzania przyrostowego (b); Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [23] oraz [24]

Zastosowania w sektorze medycznym wynikają głównie ze wzrastającego zainteresowania precyzyjną medycyną spersonalizowaną. Do czołowych przedsiębiorstw w tym sektorze należą Osseus Fusion Systems [27], OMX Solutions [28], Egan Dental Laboratory [29], Johnson & Johnson Medical Devices czy Endocon GmbH [30]. Materiałami szczególnie wykorzystywanymi w branży są stopy tytanu, stopy chromu i kobaltu, a także stale nierdzewne. Istotną część rynku stanowią

przedsiębiorstwa produkujące matryce i narzędzia. Przewagą wytwarzania przyrostowego na tym polu jest możliwość prowadzenia kanałów chłodniczych o wysokim stopniu geometrycznej złożoności w porównaniu do kanałów tradycyjnych otrzymywanych na drodze obróbki ubytkowej. Odprowadzanie ciepła w matrycach drukowanych zachodzi wzdłuż odlewanego konturu, co przekłada się na szybsze chłodzenie, zwiększenie czasu życia formy oraz redukcję odpadów procesowych [31].

Kolejnym ważnym sektorem wykorzystującym AM są ośrodki badawcze i akademickie, przy czym uwagę zwraca prym Europy na tle pozostałych regionów. Działania R&D skupiają się na ciągłym poszerzaniu listy zastosowań oraz dostępnych materiałów, a także opracowywaniu zupełnie nowych technologii, które dopiero przenikają do szerszej świadomości, takich jak *Pellet FDM*, *Friction Deposition*, *Metal SLS*, *Metal Litography* czy *Nano Particle Jetting*. Sektor akademicki przyspiesza również proces wdrażania innowacji na drodze współpracy z przemysłem w ramach konsorcjów. Do innych, mniej powszechnych zastosowań AM można zaliczyć produkcję komponentów turbin na potrzeby energetyki czy wykorzystanie w branży kreatywnej: jubilerstwie, modzie i w architekturze [32].

Na szczególną uwagę zasługują dane z raportu AMPOWER dotyczące średniej wielkości produkcji z wykorzystaniem technologii przyrostowych. Szacuje się, że 34% wszystkich drukowanych części produkuje się w seriach o wielkości do 10 sztuk na rok, w tym aż 14% to unikalne, wydrukowane jednokrotnie części. Po drugiej stronie spektrum znajdują się produkcje „wielkoskalowe". 21% z nich odznacza się wolumenem na poziomie 1001-10000 sztuk na rok, a 5% przekracza pułap 10 tys., w tym sztandarowy przykład końcówek dyszy paliwowych drukowanych przez GE Aviation [33]. Co więcej, ocenia się, że w nadchodzących latach nastąpi spadek użycia technologii przyrostowych do produkcji prototypów na rzecz gotowych wyrobów [20]. Na Rys. 6 przedstawiono udział poszczególnych technologii przyrostowych na rynkach światowych.



	Ameryka Północna	Europa	Azja-Pacyfik	Ameryka Łacińska	Afryka i Bliski Wschód
Inne	4,7	4,6	4,2	5,4	3,9
Material Extrusion	7,3	7,2	7,6	8,1	7,8
Directed Energy Deposition	13,7	14,6	13,9	13,5	13,7
Binder Jetting	15,7	15,5	16,4	16,2	15,8
Powder Bed Fusion	58,6	58,1	57,9	56,8	58,8

Rys. 6. Udział procentowy poszczególnych technologii w rynkach wytwarzania przyrostowego; Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [23]

Grupą technologii dominującą w zestawieniu jest *Powder Bed Fusion*, do której należą takie technologie jak będące głównym tematem tej pracy *Selective Laser Melting*, a także *Direct Metal Laser Sintering*, *Electron Beam Melting* czy *Selective Heat Sintering*. Niektóre raporty uwzględniają często w swoich zestawieniach *Selective Laser Sintering* czy *Multi Jet Fusion*, chociaż są to technologie przetwarzania tworzyw sztucznych oraz kompozytów na nich bazujących. Według raportu VPAResearch [23] technologie z rodziny PBF wygenerowały 1,6 mld USD zysku z 2,8 mld USD wygenerowanego łącznie przez cały rynek AM i prognozowany jest dalszy wzrost ze wskaźnikiem CAGR na poziomie 22,85%.

Mimo wielu interesujących informacji znajdujących się w cytowanych raportach branżowych, analiza rynku nie powinna opierać się wyłącznie na nich. Należy pamiętać, że zwykle wykonywane są one przez prywatne firmy i nie jest w pełni znana ich metodyka, ani nie podlegają one procesowi recenzji [34]. Często zakładają one również stały, eksponencjalny wzrost gospodarczy. Informacje finansowe zawarte w raportach nie są odporne na spekulacje czy „nadmuchane oczekiwania inwestorów" o czym pisał Meyer i in. [35]. Niemniej, artykuły przeglądowe poświęcone ekonomicznemu aspektowi procesów wytwarzania przyrostowego zwracają uwagę na podobne czynniki wzrostu jak i bariery w adopcji

AM w przemyśle. Do czynników napędzających wzrost branży zaliczane są czynniki zewnętrzne, takie jak wygasające patenty i upowszechnianie się idei przemysłu 4.0, ale również szereg możliwości otwierających się na etapie projektowania produktu, jak np. swoboda w produkcji skomplikowanych geometrii i kanałów wewnętrznych. Na poziomie procesowym mówi się o redukcji poziomu skomplikowania przez zastępowanie wieloczęściowych złożeń za pomocą drukowanych monolitów, skróceniu czasu rozwoju produktu dzięki szybkiemu prototypowaniu, redukcji zużycia zasobów oraz skróceniu czasu realizacji. Patrząc na procesy AM pod kątem złożoności łańcucha dostaw, mówi się często o jego uproszczeniu poprzez stosowanie produkcji rozproszonej, nakierowanej na lokalnych konsumentów [3], [36]. Do najczęściej wspominanych barier w rozwoju należą powolne tempo produkcji, wysoki koszt produkcji seryjnej, ograniczenia rozmiaru komory roboczej, problemy z otrzymaniem odpowiedniej jakości i precyzji, ograniczony wybór dostępnych materiałów, brak norm branżowych, a także problemy z certyfikowaniem wyrobów wytwarzanych przyrostowo czy problemy z własnością intelektualną związaną z urządzeniami AM i formatami plików CAD [37], [38].

Technologie przyrostowe oferują niespotykaną dotąd swobodę produkcji części metalowych, która jednocześnie niesie za sobą szereg wyzwań związanych z dziesiątkami, a nawet setkami edytowalnych parametrów procesowych (stopni swobody), brakiem powtarzalności procesu [39], [40], mnogością dostępnych, zwykle zamkniętych, formatów danych, rozwijanych przez producentów oprogramowania, czy brakiem metod skutecznej kontroli jakości [41], szczególnie dla obwarowanych regulacjami bezpieczeństwa branż takich jak lotnictwo i kosmonautyka, motoryzacja czy medycyna. W obliczu gwałtownego rozwoju branży napędzanego przez dziesiątki przedsiębiorstw wprowadzających własne, opatentowane rozwiązania, problemem jest także brak spójnej, obowiązującej terminologii. Z potrzeby przemysłu wyniknęły więc pierwsze próby standaryzacji dokonane przez ASTM oraz ISO. Czołowym przykładem tych prób była norma *ISO/ASTM 52900 Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology* wydana w 2015 roku i zastąpiona w 2020 przez *ASTM 52900:2015 Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*. Była to pierwsza próba nazwania całych gromad opatentowanych technologii i zebrania ich

w grupy pod względem wykorzystywanego materiału wsadowego czy sposobu łączenia cząstek materiału. Proces upowszechnienia jednolitej nomenklatury zachodzi jednak powoli. Według danych analizowanych przez A. E. Alexander i in. [42] w 2021 roku, zaledwie 9,8% analizowanych prac przeglądowych zawierało ustandaryzowane nazwy technologii – w literaturze naukowej nadal powszechne jest korzystanie z handlowych nazw badanych technologii wytwórczych, a samo wytwarzanie przyrostowe określane jest na różne sposoby takie jak *3D printing*, *additive manufacturing*, *3D modeling*, czy *rapid prototyping*.

Do najważniejszych norm dotyczących technologii addytywnych (AM) w zakresie przetwórstwa metali należą normy z serii 52900 w tym m. in.:

- **PN-EN ISO/ASTM 52908:2024-04** – Wytwarzanie przyrostowe elementów z metali—Właściwości gotowej części—Operacje poprocesowe, kontrola i badania części produkowanych metodą spiekania w łożu proszków
- **PN-EN ISO/ASTM 52909:2024-08** – Wytwarzanie przyrostowe elementów z metali—Właściwości gotowej części—Zależność właściwości mechanicznych części metalowych od ich orientacji i położenia
- **PN-EN ISO/ASTM 52910:2020-03** – Wytwarzanie przyrostowe—Projektowanie—Wymagania, wytyczne i zalecenia
- **PN-EN ISO/ASTM 52911-1:2020-01** – Wytwarzanie przyrostowe—Projektowanie—Część 1: Stapianie proszków metali za pomocą lasera
- **PN-EN ISO/ASTM 52915:2020-10** – Specyfikacja dotycząca formatu pliku wytwarzania przyrostowego (AMF) Wersja 1.2
- **PN-EN ISO/ASTM 52920:2023-12** – Wytwarzanie przyrostowe—Zasady kwalifikacji—Wymagania dotyczące przemysłowych procesów wytwarzania przyrostowego oraz organizacji produkcji
- **PN-EN ISO/ASTM 52927:2024-09** – Wytwarzanie przyrostowe—Zasady ogólne—Główne cechy i odpowiadające im metody badań
- **PN-EN ISO/ASTM 52928:2024-1** – Wytwarzanie przyrostowe elementów z metali—Materiały wsadowe—Zarządzanie cyklem życia proszku

- **PN-EN ISO/ASTM 52945:2024-06** – Wytwarzanie przyrostowe dla przemysłu motoryzacyjnego—Zasady kwalifikacji—Ogólna ocena maszyny i specyfikacja kluczowych wskaźników wydajności dla procesów PBF-LB/M

Powyższa lista nie jest wyczerpująca. W ostatnich latach można zauważyć intensywny rozwój inicjatyw standaryzacyjnych, które są bezpośrednim następstwem poziomu skomplikowania i swobody oferowanej przez procesy przyrostowe oraz potrzeby przemysłu stopniowo wdrażającego te technologie w swoje procesy produkcyjne [43], [44].

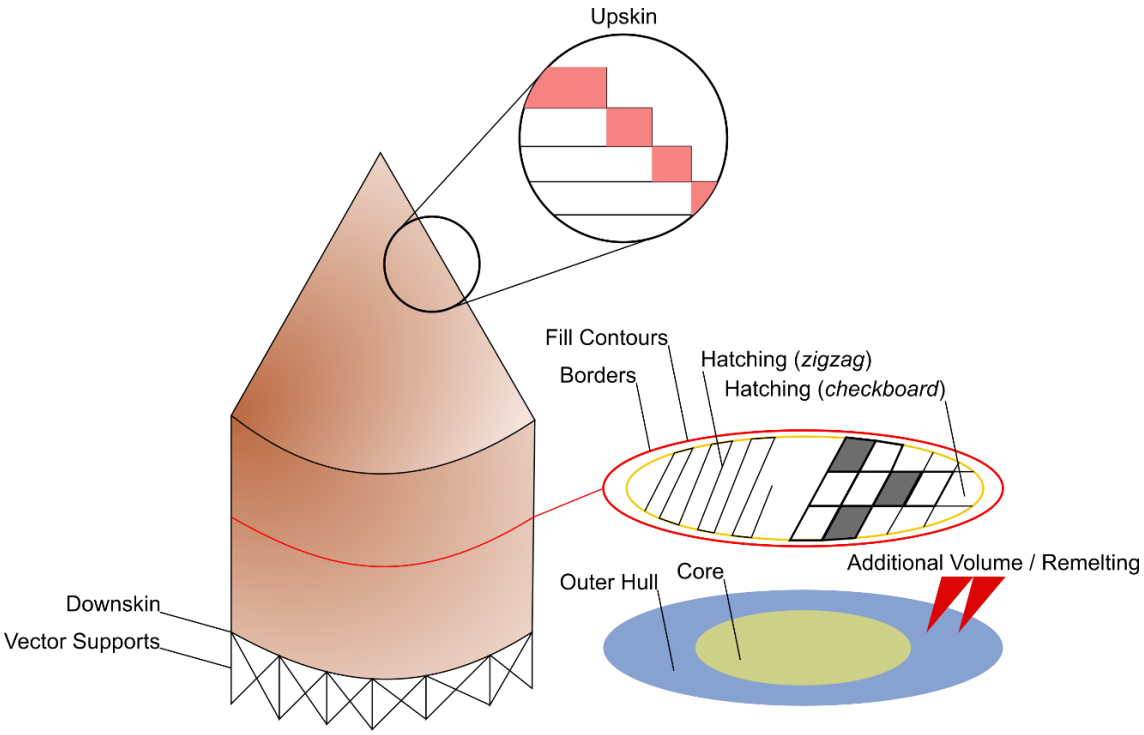
2.3. Charakterystyka procesu L-PBF: aspekty cyfrowe, fizyczne i materiałowe

2.3.1. Definicja strategii druku oraz budowa części wytwarzanej przyrostowo

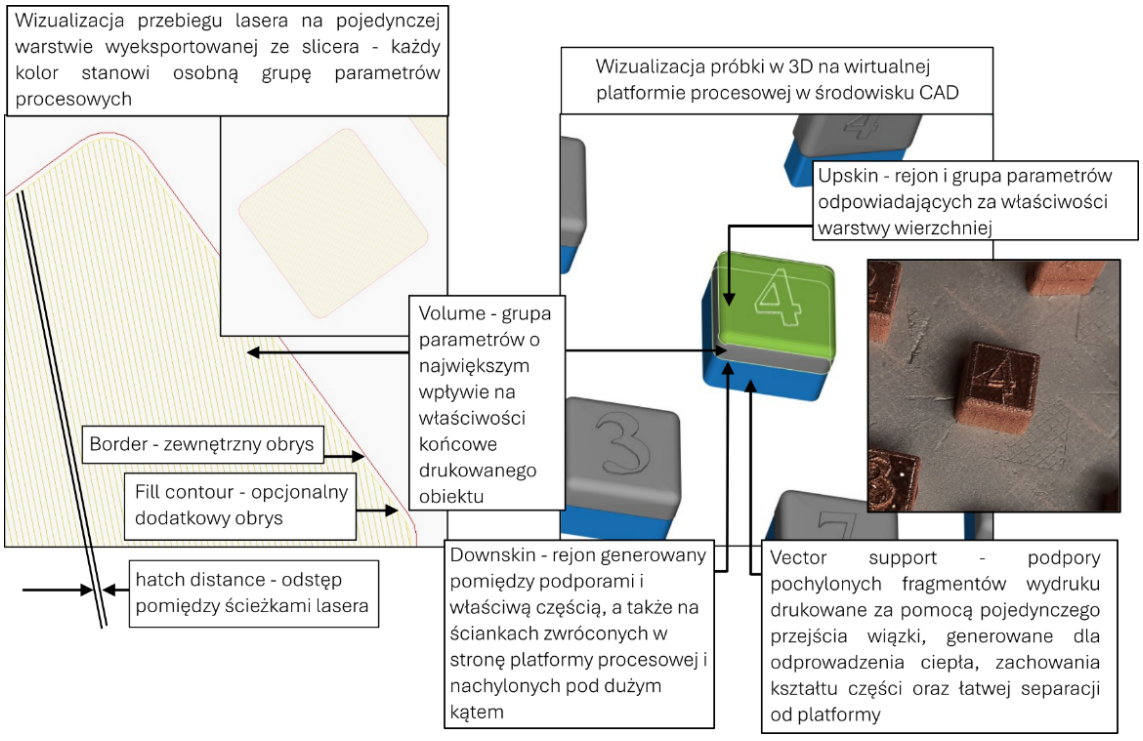
Integralną częścią każdego procesu L-PBF jest modelowanie w środowisku CAD, rozmieszczenie sporządzonych modeli na wirtualnej platformie procesowej, generacja podpór (tzw. suportów), przydzielenie każdemu modelowi i jego podporom zestawu parametrów (strategii druku), którymi zostanie wytworzony, podział na możliwe do wytworzenia w urządzeniu produkcyjnym warstwy (tzw. *slicing*) oraz generacja wektorów w obrębie każdej z tych warstw, po których przejdzie wiązka o zadanej mocy i szybkości. Powyższe czynności mają miejsce w cyfrowym środowisku, przez co trudno jest je opisać uniwersalnie w formie zjawisk fizycznych oraz równań, jak kolejne rozdziały poniższej pracy. Szczegółowy przebieg przygotowania pliku wsadowego dla drukarki i nazwy konkretnych parametrów mogą się różnić w zależności od producenta urządzenia przyrostowego, jednak istnieją inicjatywy standaryzacyjne prowadzącego do ujednolicenia nomenklatury [45]. Poniżej zostaną opisane grupy parametrów wykorzystywane w oprogramowaniu Nikon SLM Solutions oraz w poniższej pracy.

Definicja strategii procesowej oraz liczba dostępnych parametrów zależy od producenta urządzenia – strategii rozwoju oprogramowania oraz polityki firmy

względem odbiorców. Komercyjnie działające firmy opracowują zwykle własne standardy produkcyjne i dążą do sprzedaży produktów cyfrowych o zamkniętym kodzie źródłowym i ograniczonej możliwości wprowadzania zmian przez użytkownika końcowego, w razie potrzeby umożliwiając jedynie sprzedaż dodatkowych modułów, często w ramach subskrypcji. Model ten jest przeciwieństwem rozwiązań *open source* opracowywanych na uczelniach badawczych i promowanych w ramach europejskich projektów kładących nacisk na transparentność, np. poprzez wymóg utworzenia cyfrowego paszportu rozwijanego produktu. Pełna strategia druku proponowana przez Nikon SLM Solutions zawiera 419 parametrów logicznych (tak/nie), kategorycznych i liczbowych. Dają one stosunkowo dobrą kontrolę nad procesem, umożliwiając stosowanie oddzielnych parametrów dla warstwy wierzchniej wydruku (ang. *Upskin*), strefy bezpośrednio stykającej się z podporami (ang. *Downskin*), podpór (ang. *Vector Supports*). Możliwe są różne sposoby realizacji objętości drukowanej bryły, podział objętości na strefy wewnętrzne (ang. *Core*) i zewnętrzne (ang. *Outer Hull*) o różnych parametrach druku, czy też zadanie ponownego przetopienia warstwy z naniesieniem dodatkowego materiału (ang. *Additional Volume*) lub bez niego (ang. *Remelting*), co przedstawiono poglądowo na Rys. 7 oraz na konkretnym przykładzie płytki do badań gęstości na Rys. 8. Nie ma jednak pełnej swobody poprowadzenia ścieżki lasera zdefiniowanej własnym skryptem, czy korzystania z bardziej zaawansowanych strategii druku opisywanych w literaturze i realizowanych na autorskich układach do wytwarzania przyrostowego, np. zaproponowaną przez Liu i in. [46]. W obrębie pojedynczej warstwy, możemy zdecydować o wielkości kompensacji wiązki (położeniu zewnętrznej obwiedni (ang. *Border*) względem krawędzi modelu CAD), położeniu i liczbie dodatkowych obwiedni (ang. *Fill Contour*) oraz sposobie wypełnienia centralnej części warstwy za pomocą *kreskowania* (ang. *Hatching*). Najprostszym sposobem na przetopienie warstwy jest wypalanie prostokątnych pasów złożonych z równoległych ścieżek lasera ze zwrotami skierowanymi w jedną stronę (ang. *Stripes*), ale równie powszechną strategią jest skanowanie prostokątnych pól meandrującym laserem (ang. *Zigzag*) czy skanowanie



Rys. 7. Ilustracja poglądowa przedstawiająca grupy parametrów, które można zmodyfikować podczas wytwarzania przyrostowego hipotetycznego elementu; Źródło: Opracowanie własne na podstawie instrukcji użytkownika programu Materialise Magics 23.01



Rys. 8. Główne grupy parametrów procesowych oraz ich relacja względem modelu cyfrowego; Źródło: Opracowanie własne na podstawie modeli i plików procesowych przygotowanych w Materialise Magics 23.01 w ramach pracy

niesąsiadujących, kwadratowych pól o zadanej długości boku (ang. *Checkboard)*. Powyższe trzy strategie skanowania zostały opisane w normie ISO/ASTM 52909:2024 [47]. Niektóre publikacje zajmujące się badaniem wpływu strategii na właściwości materiałowe elementów wytwarzanych w technologii L-PBF zgłaszają wpływ stosowanej strategii na porowatość, głębokość przetopienia, teksturę materiału [48], czy parametry takie jak twardość czy rozmiar listw martenzytu w stalach przeznaczonych do hartowania [49]. Innym istotnym parametrem mającym wpływ na rozkład naprężeń w drukowanym elemencie, ale nie przekładającym się na ilość dostarczanej energii, jest kąt rotacji kierunku skanowania. Stosowanie rotacji pozwala na uniknięcie wielokrotnego przetapiania kolejnych warstw w tym samym kierunku, co zmniejsza ryzyko odkształcenia elementu w wyniku piętrzących się naprężeń, a także zmniejsza anizotropię właściwości wytrzymałościowych [50].

Mimo szerokich możliwości definiowania parametrów procesowych zapewnianych przez oprogramowanie urządzeń przyrostowych, literatura fachowa, dotycząca zwykle badań podstawowych na nowych materiałach i prostych geometriach, przeważnie ogranicza się do optymalizacji mocy wiązki, szybkości skanowania, odstępu między przejściami wiązki oraz grubości warstwy proszku dla objętości wydruku, mającej największe znaczenie dla finalnej gęstości [51], [52], [53], bez uwzględniania obszarów pomocniczych takich jak *border*, downskin czy *upskin*. Rozważania na temat parametrów druku dla tych obszarów pojawiają się głównie w specjalistycznych opracowaniach skupiających się na jakości powierzchni [54], [55]. Są one szczególnie istotne na wyższych poziomach gotowości technologicznej opracowywanego prototypu. Powyższe cztery parametry: moc wiązki P [W], szybkość skanowania V [$\mathrm{mm \cdot s^{-1}}$], odstęp *hatch distance* h [mm] oraz grubość warstwy d [mm] są często porównywane zbiorczo pod postacią parametru VED (ang. *Volumetric Energy Density*) obliczanego ze wzoru (1):

$$VED = \frac{P}{V \cdot h \cdot d} \tag{1}$$

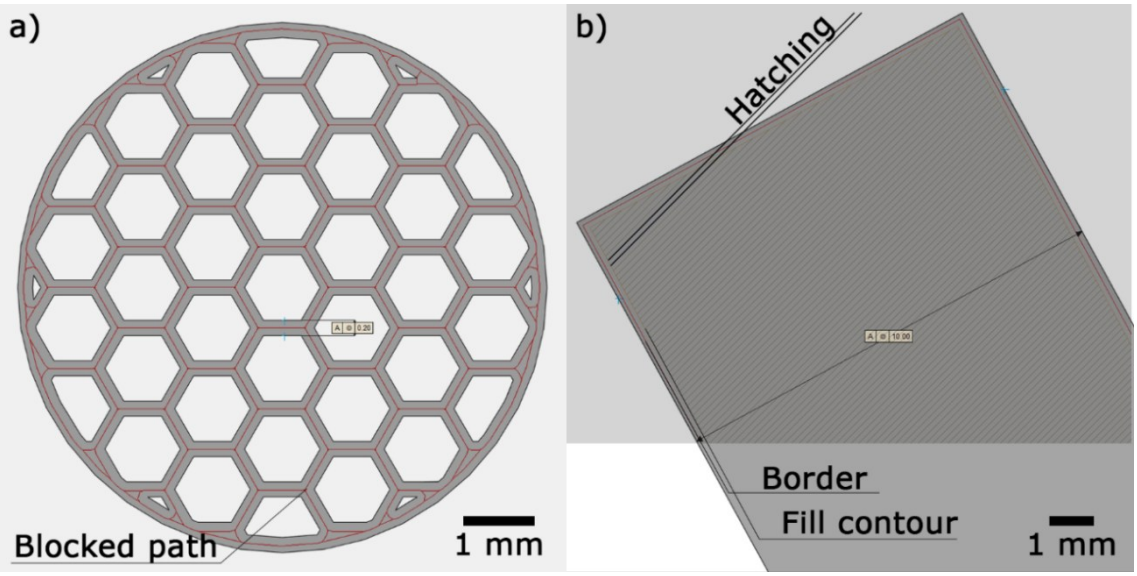
W ujęciu fizycznym jest to liczba dżuli energii dostarczona do każdego milimetra sześciennego materiału w złożu proszkowym. Ze względu na intuicyjność i prostotę,

jest to parametr powszechnie spotykany w literaturze do porównywania procesów L-PBF. VED nie uwzględnia jednak charakterystyk wiązki lasera ani złoża proszkowego przez co stanowi bardziej wygodny i przybliżony wskaźnik technologiczny aniżeli ścisły, fizyczny deskryptor. Pojawiają się publikacje traktujące o jego ograniczeniach [56] jak i postulujące stosowanie bardziej dokładnych, zmodyfikowanych wielkości [57]. Kiedy w eksperymencie badany jest jedynie wpływ pojedynczych przejść lasera na złoże proszkowe, często spotyka się również parametr nazywany liniową gęstością energii (ang. *Linear Energy Density, LED*) opisaną wzorem (2), będący miarą energii dostarczanej do każdego milimetra ścieżki lasera.

$$LED = \frac{P}{V} \tag{2}$$

W ramach poniższej pracy zajęto się również wytwarzaniem przyrostowym cienkich ścianek z intencją osiągnięcia rozmiarów mikrometrycznych. Implementacja technologii druku dla detali o grubości ścianki poniżej 1 mm jest zagadnieniem problematycznym i wymaga znajomości ograniczeń wykorzystywanego oprogramowania. Jak już wspomniano, cyfrowy model wydruku po przetworzeniu przez preprocesor składa się z różnych grup wektorów symbolizujących przejścia lasera, do których przypisane są odpowiednie moce i prędkości skanowania wiązki. W przypadku konwencjonalnych, objętościowych elementów w pierwszej kolejności naświetlana jest obwiednia (ang. *border*) przesunięta do wnętrza modelu cyfrowego o promień wiązki lasera (ang. *beam compensation*), następnie drukowany jest opcjonalny kontur (ang. *fill contour*), a następnie laser wykonuje charakterystyczne kreskowanie (ang. *hatching*) o odstępie zdefiniowanym przez parametr *hatch distance*. W przypadku elementów o grubości porównywalnej z powyższymi parametrami, mającymi zwykle wartość do 0,15 mm, preprocesor zwyczajnie je pomija, o ile nie wymusimy ich wstawienia za pomocą odrębnej grupy parametrów określanych jako *blocked paths*, czyli pojedynczych wektorów wstawianych w miejsce detali zbyt drobnych, by mogły zostać wydrukowane za pomocą konwencjonalnego *hatchingu*. Ich moc oraz szybkość skanowania definiowane są jako mnożnik parametrów dla obwiedni, np.

$0{,}9 \cdot P_{border}$, $1{,}2 \cdot V_{border}$. Ze względów technicznych muszą one zawsze stanowić domknięte kontury, co oznacza, że pojedyncze proste linie drukowane są za pomocą przejścia lasera „tam i z powrotem", zmieniając specyfikę procesu z jednorazowego zespolenia złoża proszkowego na wstępne zespolenie proszku wraz z ponownym naświetleniem. Różnice w obu podejściach zostały przedstawione schematycznie na Rys. 9.



Rys. 9. Modele CAD z naniesionymi ścieżkami lasera wygenerowanymi podczas preprocessingu dla: a) modelu zawierającego cienkie ścianki o grubości 0,2 mm drukowanego za pomocą pojedynczych *Blocked Paths*; b) objętościowego modelu próbki wytrzymałościowej o szerokości 10 mm wypełnionego *hatchingiem*

2.3.2. Charakterystyka źródła ciepła w L-PBF

Jednym z podstawowych parametrów opisujących wiązkę lasera jest jej rozkład intensywności $I(r,z)$, nazywany również irradiancją. Dla idealnego lasera gaussowskiego o modzie TEM00 opisana jest ona wzorem (3) [58]:

$$I(r,z) = \frac{P}{\pi\, w(z)^2/2} exp\left(-2\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \tag{3}$$

gdzie: P – moc lasera, $w(z)$ - promień plamki lasera będący umowną odległością od osi lasera, gdzie intensywność mocy spada poniżej $1 \cdot e^{-2}$, czyli ok. 13,5%, r – odległość od osi lasera, z – odległość w osi z od punktu skupienia lasera (przewężenia). Istnieją opracowania, które przedstawiają równanie w bardziej

ogólnej postaci, gdzie współczynnik 2 jest zastąpiony przez f, tj. współczynnik rozkładu, nazywany również stałą normalizującą [59].

Profil intensywności lasera ma tę interesującą właściwość, że jego scałkowanie po powierzchni przekroju wiązki lasera daje nam zawsze wartość jego mocy, niezależnie od promienia lasera na danej wysokości z, co przedstawia równanie (4):

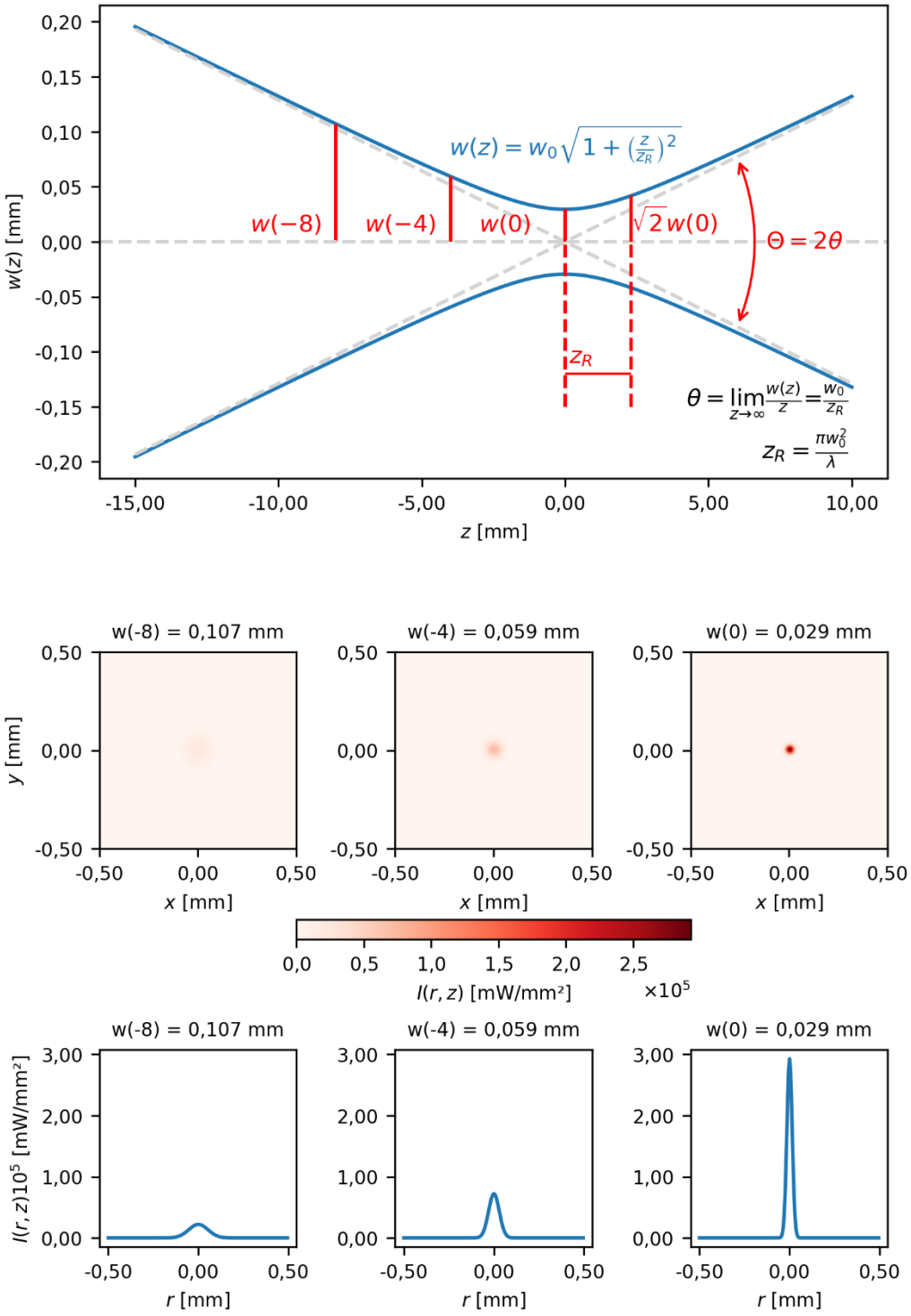
$$P = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} I(r,z)\, r\, dr\, d\theta \tag{4}$$

Aby lepiej zobrazować zachowanie idealnego lasera gaussowskiego, zdecydowano się na przedstawienie podstawowych równań w środowisku Python, gdzie zarysowano zmiany irradiancji i średnicy lasera w koordynatach x, y i z (Rys. 10.).

W idealnych warunkach do opisania wiązki lasera wystarczy znajomość jego promienia przewężenia w_0 oraz długości fali λ. Z tych dwóch wielkości możliwe jest obliczenie długości Rayleigha z_R czyli odległości na osi z, na której promień lasera wzrasta o wartość $\sqrt{2}$ daną wzorem (5):

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \tag{5}$$

Niestety w praktyce zachodzi wiele odstępstw od opisanych powyżej reguł i w celu poznania dokładnej charakterystyki zainstalowanego w urządzeniu układu laserowego potrzebna jest kalibracja, którą opisuje norma PN-EN ISO 11146-2:2021-12. Polega ona na wykonaniu serii (10-30) skanów poprzecznych profili intensywności dla różnych wartości z i różnych ułamków mocy lasera (zwykle 15, 25 i 100% mocy znamionowej), które następnie aproksymuje się do funkcji hiperbolicznej. Tak wykonany test pozwala na określenie nie tylko wspomnianych wyżej parametrów z_0, w_0, z_R i θ uśrednionych dla danej mocy, ale również odchyleń od idealnego lasera gaussowskiego określonych za pomocą parametrów takich jak BPP (ang. *Beam Parameter Product*, czyli iloczyn w_0 i θ), wskaźnik jakości wiązki M^2 (stosunek wartości zmierzonego BPP do wartości, którą posiadałby idealny laser gaussowski), czy astygmatyzm (eliptyczność przekroju wiązki) [60], [61].

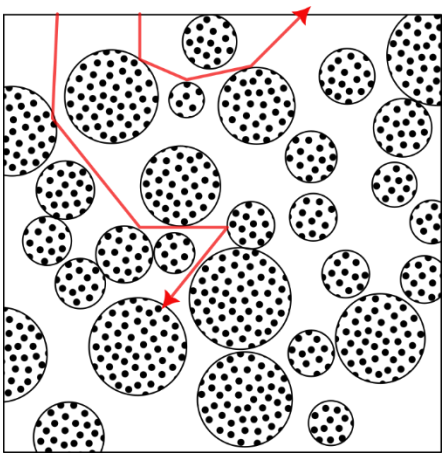


Rys. 10. Zachowanie wiązki idealnego lasera gaussowskiego w przestrzeni: tworzenie się przewężenia i dywergencja wiązki (góra); zmiana w intensywności wiązki w rzucie poprzecznym na wysokości ***z*** (środek); zależność irradiancji ***I(r, z)*** od odległości od osi lasera ***r*** na danej wysokości ***z*** (dół); Źródło: Opracowanie własne przy użyciu *matplotlib* na podstawie równań z [58].

Oprócz wyżej opisanej analizy, kluczowym elementem kalibracji jest ocena odchyłek w ruchu wiązki sterowanej przez skaner galwanometryczny, a także kompensacja uwzględniająca fakt, że punkt skupienia wiązki leży na sferze i ruchy w płaszczyźnie platformy procesowej wiążą się z dostarczaniem nieznacznie różnej gęstości energii. Mając na uwadze powyższe, w ramach konserwacji lasera realizuje się dodatkowo tzw. *scan field correction*, czyli wykonanie macierzy punktowych naświetleń na specjalnym światłoczułym filmie przystosowanym do światła laserowego, którego analiza prowadzi do wygenerowania pliku korekcyjnego dopasowanego do danego urządzenia w celu zapewnienia dobrego odwzorowania modelowanych w środowisku CAD geometrii oraz stałych warunków termicznych na całej powierzchni platformy procesowej.

2.3.3. Interakcja źródła ciepła z materiałem wsadowym

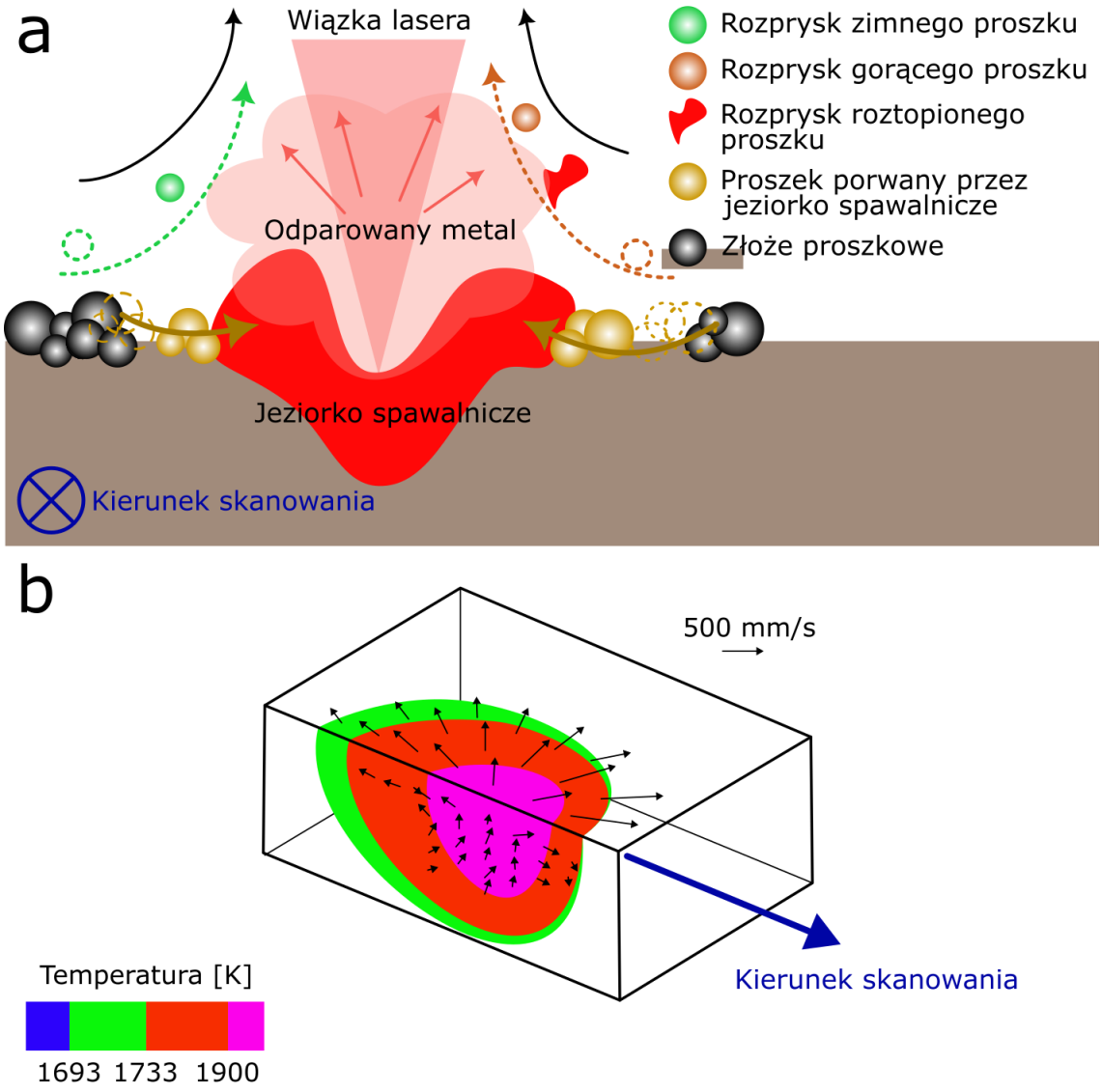
Istotę procesu L-PBF stanowi interakcja wiązki lasera ze złożem proszkowym. W najbardziej podstawowym przypadku, pojedyncza wiązka lasera o długości fali odpowiadającej zakresowi podczerwieni (1064 nm dla Yb:YAG [62]) oraz średnicy od kilkudziesięciu do kilkuset μm pada na warstwę proszku o sferycznej morfologii. Promieniowanie ulega następnie wielokrotnym procesom częściowego odbicia i absorpcji wewnątrz złoża proszkowego, co przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Model przedstawiający interakcję ze złożem proszkowym wg Wang i in. – część promieniowania ulegającą serii odbić do momentu całkowitej wewnętrznej absorbcji energii oraz część ulegającą odbiciu poza złoże; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [63].

Wang i in. w swojej publikacji [63] zwraca uwagę na konieczność rozróżnienia współczynnika absorpcji, wielkości fizycznej definiowanej jako stosunek intensywności światła pochłoniętego do padającego, zależnej od rodzaju materiału i długości fali, od stopnia sprzężenia energii z materiałem (ang. *total energy incoupling*) będącego stosunkiem zaabsorbowanej energii do energii padającej, wynikającym nie tylko ze współczynnika absorpcji, ale również z właściwości złoża proszkowego, takich jak rozkład wielkości cząstek, gęstość upakowania złoża, kształt cząstek. Wielkość ta może zostać wyznaczona jedynie eksperymentalnie i z ograniczoną dokładnością.

W miarę absorpcji energii cząstki proszku topią się, tworząc jeziorko ciekłego metalu, do opisu którego należy zastosować prawa dynamiki płynów i w którym zachodzi gwałtowny transport masy i ciepła na drodze konwekcji. Dodatkowo, część stopionego metalu w pobliżu centrum wiązki, gdzie energia padająca na jednostkę powierzchni jest największa, może dokonać przejścia w stan gazowy, zmieniając nieodwracalnie skład chemiczny produktu po procesie. Działaniu lasera towarzyszy również miejscowy wyrzut masy w postaci iskier oraz dymu, a także emisja części energii roztopionego materiału na drodze radiacji [64]. W symulacjach komputerowych procesu SLM, dwa ostatnie zjawiska są jednak często pomijane dla uproszczenia już i tak złożonych obliczeń obejmujących dynamiczny transport masy i ciepła, wysokie gęstości energii oraz szybkie przemiany fazowe [65]. Podczas opisu procesu L-PBF na potrzeby symulacji często przyjmuje się również płaską taflę jeziorka ciekłego metalu, równe gęstości materiału stałego i ciekłego oraz elipsoidalny kształt źródła ciepła niezgodny z rozkładem opisanym na Rys. 10, co prowadzi do umiarkowanych rozbieżności. Niektóre szybkie metody obliczeniowe takie jak analityczne modele Rosenthala zakładają całkowite pominięcie zjawiska konwekcji w obrębie jeziorka i skupienie się jedynie na samym przewodnictwie. Podejście to może prowadzić do istotnych rozbieżności pomiędzy wynikami symulacji a rzeczywistym przebiegiem procesu [66]. Manvatkar i in. [67] wskazują, że wartości tempa chłodzenia wyznaczone z wykorzystaniem uproszczonych modeli mogą różnić się nawet o 100% od wartości rzeczywistych. Schemat rzeczywistych procesów zachodzących w obrębie jeziorka oraz poglądowy wynik symulacji procesu zostały porównane na Rys. 12.



Rys. 12. Schemat rzeczywistych zjawisk zachodzących w jeziorku tworzącym się podczas procesu L-PBF na podstawie publikacji T. Chena (a) zestawiony z wynikiem symulacji jeziorka (b) – kształtem, gradientem temperatur oraz polem prędkości (widoczne pionowe ruchy konwekcyjne) dla stali 316 z użyciem 210 W mocy oraz szybkości skanowania 12,7 mm·s^{-1}; Źródło: Opracowanie własne na podstawie publikacji Chena i Manvatkara [67], [68]

2.3.4. Wady procesowe

Chociaż opisane powyżej zjawiska dowodzą dynamicznego i złożonego charakteru procesu L-PBF, podstawowe wersje komercyjnych urządzeń dają dosyć ograniczony wgląd w to, co się dzieje w złożu proszkowym w skali mikro *in situ*, a dodatkowe moduły umożliwiające opisanie w jakikolwiek sposób przepływu energii w miejscu przetopu, dostarczają informacji jedynie na temat tego, co dzieje się na powierzchni. Są one przy tym często drogie i/lub niedokładne, gdyż konieczne są tu metody termowizji dopasowane do tempa chłodzenia rzędu $10^5\,K \cdot s^{-1}$. Niemniej

posiadanie wiedzy na temat zjawisk zachodzących w jeziorku pozwala połączyć je z wadami obserwowanymi po procesie pod mikroskopem lub w tomografie, a następnie zastosować odpowiednie środki zaradcze.

Do najczęściej wymienianych w literaturze wad procesowych związanych z L-PBF należą m. in. zmiana składu chemicznego po procesie, porowatość i brak zestalenia złoża proszkowego, wysoka chropowatość powierzchni, pękanie i delaminacja oraz naprężenia cieplne i zniekształcenia drukowanej geometrii [10].

Zmiana składu chemicznego jest wynikiem różnic w lotnościach i temperaturach topnienia składników przetwarzanego stopu. Wielu informacji dostarcza nam na ten temat równanie (6) z publikacji He i in. [69], będące szczególną formą równania Hertza–Knudsena (Knudsena–Langmuira).

$$J_i = \frac{\lambda P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{6}$$

gdzie: J_i tempo parowania i-tego składnika stopu [$\mathrm{mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$], λ – bezwymiarowy współczynnik korekcyjny z zakresu 0 - 1 (oryginalne prawo zostało wyprowadzone dla próżni i daje wyniki zawyżone o ok. 1 rząd wielkości), P_i – ciśnienie par i-tego składnika stopu [Pa], M_i – masa molowa i-tego składnika stopu [$\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$], R – stała gazowa [$\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$], T – temperatura [K]. Obecność M_i w mianowniku sugeruje, że zmiana składu chemicznego może dotyczyć szczególnie pierwiastków lekkich. Z kolei na podstawie czynnika P_i w liczniku można wnioskować, że parowanie będzie intensywniejsze dla składników stopu o dużym udziale molowym.

Skład par nad złożem proszkowym jest dosyć trudny do monitorowania *in situ*, jednak dobrym wskaźnikiem zjawisk zachodzącym podczas procesu jest analiza składu chemicznego przed i po przejściu lasera. Mogą być w tym celu użyte stosunkowo mało dokładne metody nieniszczące jak EDS czy EPMA, które wymagają dużej liczby próbek oraz analizy statystycznej do osiągnięcia znaczących wyników, lub dokładniejsze metody niszczące jak ICP-MS [70]. O istotności tego zagadnienia świadczą wyniki opublikowane m. in. przez zespół Brice'a [71]. Ich badania na stopie aluminium 2139 dowodzą, że zawartość pierwiastków niskotopliwych takich jak magnez może, w zależności od parametrów procesowych, spaść od 2,5 do 5 razy po procesie, co w znaczącym stopniu wpływa na przebieg

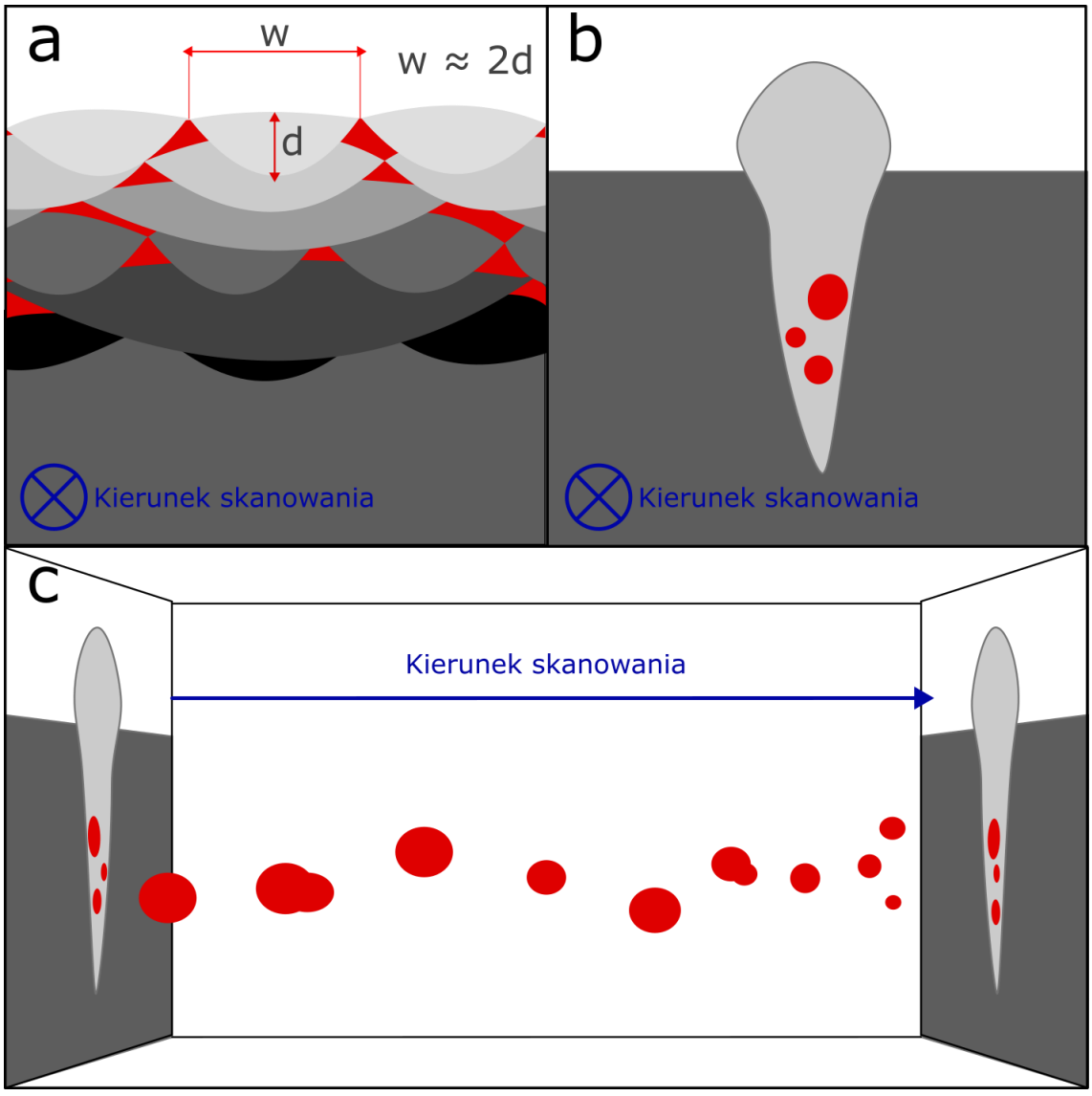
poprocesowej obróbki cieplnej: nie powstaje wystarczająco dużo wzmacniającej, dyspersyjnej fazy Ω i pogarszają się końcowe właściwości stopu. Problem ten mogą wywoływać parametry, które z punktu widzenia maksymalnej gęstości wydruków są optymalne. Można mu wtedy przeciwdziałać, kompensując ubytek pierwiastka stopowego na etapie komponowania składu materiału wsadowego lub obniżyć dostarczaną energię kosztem ryzyka zaistnienia zwiększonej porowatości.

Drugim kluczowym defektem mogącym mieć miejsce po procesie L-PBF jest porowatość, która paradoksalnie może być wynikiem zbyt małej jak i zbyt dużej energii dostarczonej do złoża proszkowego. Literatura wyróżnia dwa główne tryby, w których odbywa się proces przyrostowy przy użyciu wiązki lasera: tryb przewodnictwa oraz tzw. tryb *keyhole* [72]. W pierwszym trybie, kiedy dostarczane są niskie gęstości energii, płytkie jeziorko ma półkolisty przekrój poprzeczny (głębokość przetopienia wynosi ok. połowę szerokości ścieżki), a dominującym mechanizmem decydującym o kształcie ścieżki jest przewodnictwo cieplne. Tryb ten charakteryzuje się minimalnym wpływem ciepła do podłoża, jednak nieodpowiedni dobór parametrów procesowych może w tym przypadku prowadzić do porowatości LOF (ang. *lack of fusion*), kiedy głębokość przetopienia jest mniejsza od grubości warstwy przetapianego proszku (brak połączenia między warstwami) lub gdy odległość pomiędzy równoległymi przejściami lasera jest zbyt duża (nie następuje minimalny wymagany stopień nałożenia się ścieżek lasera) [73]. Porowatość LOF może występować również w przypadku bliskich, równoległych przejść wiązki, których nieregularność została spowodowana przez niestabilność hydrodynamiczną jeziorka lub słabą zwilżalność powierzchni wydruku przez roztopiony materiał. Te przypadki jednak nie są rozpatrywane w poniższej pracy ze względu na stosowanie w niej stosunkowo niskich szybkości skanowania, ograniczających niestabilność jeziorka, oraz braku możliwości badania zwilżalności i domieszkowania materiałów wsadowych pod kątem poprawy tej właściwości.

Drugi rodzaj porowatości jest charakterystyczny dla trybu *keyhole*, kiedy stosowana jest znacznie większa gęstość energii wystarczająca do utworzenia głębokiego jeziorka, gdzie ciśnienie par wrzącego materiału, będące w chwilowej równowadze z napięciem powierzchniowym, formuje wgłębienie, które zapadając się po przejściu lasera i pojawiając na nowo w innym miejscu ścieżki, może

prowadzić do powstania ciągu charakterystycznych, kulistych porów [74]. Oba rodzaje porowatości zostały przedstawione schematycznie na Rys. 13.

Na przestrzeni lat powstawały dogłębne analizy dotyczące mechanizmów tworzenia się porów w obu trybach procesowych w oparciu o właściwości termo- i hydrodynamiczne układu [75], [76], [77], jednakże z punktu widzenia technologa



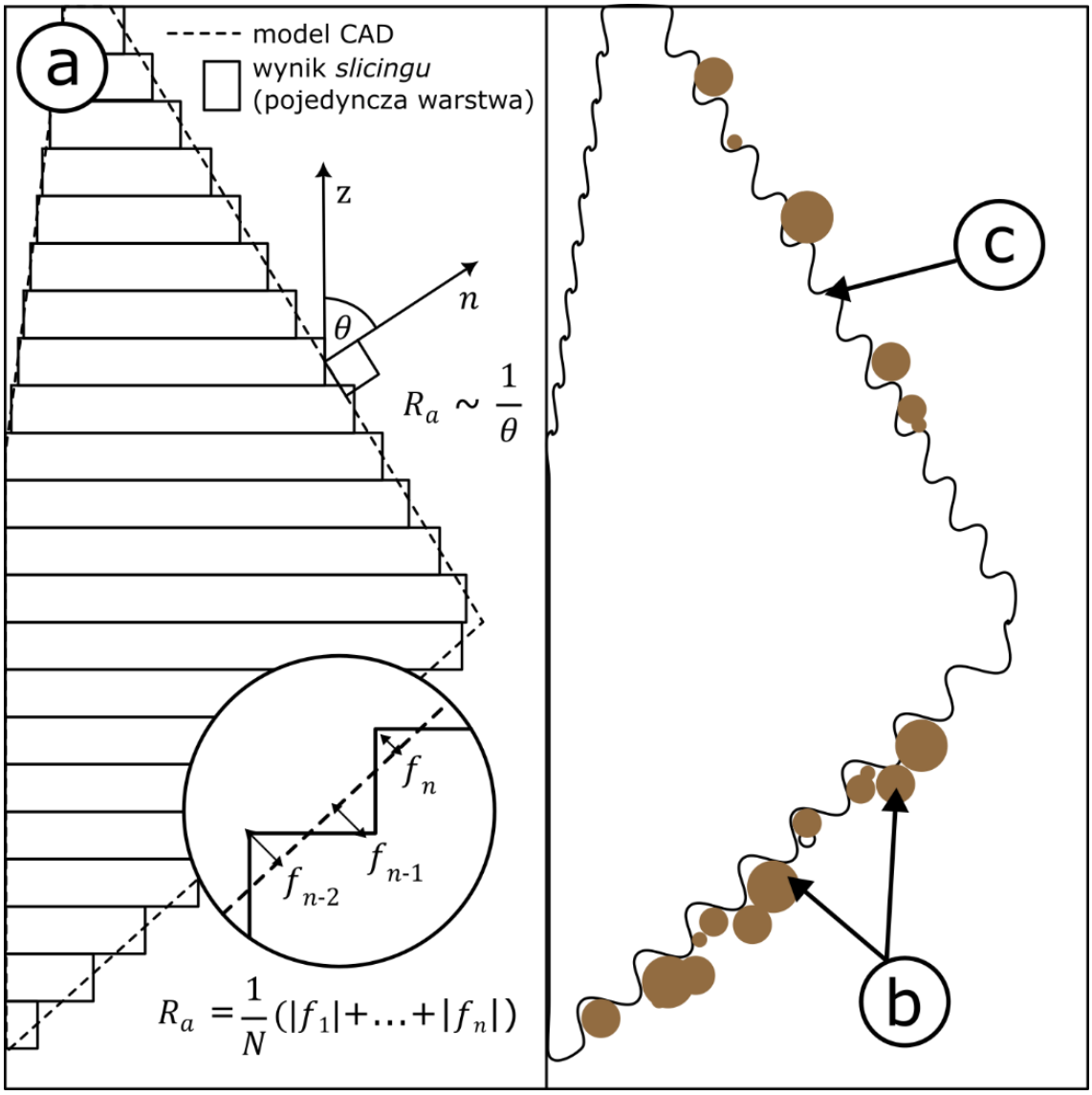
Rys. 13. Schemat przedstawiający kształt i umiejscowienie zaznaczonej na czerwono porowatości: a) typu LOF w trybie przewodnictwa przy płytkim jeziorku oraz b) porowatości sferycznej w trybie *keyhole* z głęboką penetracją lasera w złoże proszkowe i niższe warstwy druku; c) przykładowe rozmieszczenie porów typu *keyhole* wzdłuż ścieżki lasera na podstawie tomograficznej rekonstrukcji z publikacji W. E. Kinga; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [73], [74]

najważniejsze jest przede wszystkim ustalenie okna procesowego optymalnej gęstości energii, w którym nie będą zachodzić żadne z powyższych procesów.

Kolejną istotną wadą strukturalną charakterystyczną dla produktów wytworzonych w technologii L-PBF jest stosunkowo wysoka chropowatość powierzchni, ograniczająca ich użycie w wielu zastosowaniach, jeśli nie zostaną poddane dodatkowym zabiegom poprocesowym. Chropowatość R_a w najprostszym ujęciu definiowana jest jako średnia bezwzględna wartość funkcji opisującej profil badanej powierzchni. Wartość ta mierzona numerycznymi metodami polegającymi na przeprowadzeniu pomiaru odchyłki f_n od poziomu średniego w N miejscach przy założeniu płaskości badanego podłoża, opisywana jest przez równanie (7) [78]:

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}|f_n| \tag{7}$$

Szeroko rozumiana topografia powierzchni wydruku jest zagadnieniem o tyle skomplikowanym, że zależy nie tylko od parametrów procesowych, ale także od stosowanego materiału – jego rozkładu wielkości cząstek i morfologii – a nawet od drukowanej geometrii, jej kąta nachylenia ścianki czy orientacji na platformie. Chropowatości wynikającej ze stosowania proszku nie można zniwelować, zmniejszając średnicę cząstek w nieskończoność, ponieważ poniżej pewnej średnicy zaczynają intensyfikować się oddziaływania prowadzące do obniżenia sypkości, co uniemożliwia przeprowadzenie procesu, a także wzrasta niebezpiecznie reaktywność materiału. Chropowatość wynikająca z położenia i geometrii części to zjawisko, które można próbować ograniczać, dobierając odpowiednie parametry z grupy *upskin* i *downskin*, a także uzgadniając z klientem powierzchnie kluczowe dla jakości elementu i odpowiednio orientując wokół nich wydruk. Jednakże z praktycznego punktu widzenia, jest to właściwość, którą można jedynie brać pod uwagę i nią zarządzać, niż całkowicie zniwelować bez użycia obróbki ubytkowej. Powyższe rozważania przedstawiono schematycznie na Rys. 14, na którym widoczne są różne źródła chropowatości: geometria (a), proszek (b), dynamika jeziorka i parametry procesowe (c).



Rys. 14. Ilustracja źródeł chropowatości w technologii L-PBF: a) przybliżenie modelu CAD do stosu prostopadłościennych warstw o grubości d; b) przyspawane cząstki proszku pochodzące ze złoża o średnicach opisywanych przez znany rozkład wielkości; c) nieregularność kształtu przetopionych warstw wynikająca z dynamiki procesu opisanej we wcześniejszych rozdziałach; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [78], [79]

W literaturze poświęconej wytwarzaniu przyrostowemu pojawiło się wiele prób analitycznego opisu powyższych składowych. Przykładem może być model Campbella zaproponowany dla technologii polimerowej *Fused Deposition Modeling*, który skupia się na geometrycznym powiązaniu chropowatości R_a z grubością warstwy d i nachyleniem ścianki θ, przedstawiony w równaniu (8) [79]:

$$R_a = 1000d \sin\left(\frac{90-\theta}{4}\right)\tan(90-\theta) \tag{8}$$

Z powodu przeznaczenia do technologii FDM, równanie nie uwzględnia pozostałych składowych chropowatości charakterystycznych dla L-PBF i może być użyte jedynie w przybliżeniu do powierzchni *upskin* w wąskim przedziale kątów nachylenia θ.

Ostatnim rodzajem defektów opisanym w ramach przeglądu literaturowego są pęknięcia i delaminacje. Źródłem tych wad są przede wszystkim naprężenia wynikające z dużych, przestrzennych gradientów temperaturowych charakterystycznych dla L-PBF oraz rozszerzalności temperaturowej materiału wystawionego na tempo nagrzewania i chłodzenia rzędu 10^5 K s^{-1} [10]. Literatura wymienia wiele rodzajów pękania na gorąco i na zimno. Wyróżnia się m. in. pękanie zachodzące podczas krzepnięcia warstwy (ang. *solidification cracking*) spowodowane przez wykształcenie się niskowytrzymałej strefy przejściowej (ang. *mushy zone*) złożonej z dendrytów z uwięzionymi między nimi kieszeniami płynnego materiału. W przestworach tych, krzepnących jako ostatnie, generują się pustki. Piętrzące się naprężenia cieplne sprawiają, że następuje pęknięcie wzdłuż pustek między dendrytami. Strefy takie są problemem szczególnie w przypadku stopów zawierających fazy o dużej różnicy temperatur likwidus i solidus [80]. Pękania podczas krzepnięcia można się spodziewać, kiedy stop zawiera pierwiastki obniżające spawalność, takie jak Zr, B czy C [81]. Bardzo zbliżone pod względem mechanizmu jest pękanie likwacyjne [82], zachodzące na gorąco, spowodowane obecnością płynnych, niskotopliwych faz w strefie wpływu ciepła (ang. *heat affected zone, HAZ*) pod nakładaną warstwą, charakterystyczne dla stopów zawierających niskotopliwe eutektyki, takich jak stopy Al, Ti czy nadstopy na bazie Ni [83].

W przypadku kruchych stopów literatura wyróżnia także transkrystaliczne mechanizmy pękania na zimno (w stanie stałym), odznaczające się znacznie większym rozmiarem defektów, wykraczającym poza grubość pojedynczej warstwy, których kierunek, w odróżnieniu od wcześniejszych pęknięć, nie pokrywa się z kierunkiem budowy. Pękanie takie jest charakterystyczne dla stopów o przestrzennie centrowanej komórce krystalograficznej [84], [85]. Inny rodzaj pękania na zimno związany jest ze starzeniem (ang. *strain-age cracking, SAC*) zachodzącym w stopie pod wpływem ciepła pochodzącego z powierzchni wraz z kolejnymi przetopieniami nakładanych warstw proszku. W miarę pojawiania się

wydzieleń, szczególnie tych niekoherentnych z osnową, plastyczność materiału spada, podczas gdy naprężenia cieplne pozostają stałe. Spadek wytrzymałości materiału poniżej wartości naprężenia skutkuje pęknięciem na granicy ziaren [86]. Niektóre publikacje informują również o pękaniu związanym ze spadkiem plastyczności materiałów bogatych w fazę austenityczną w zakresie 0,5 – 0,9 temperatury solidus. Siłą pędną procesu jest poślizg ziaren w procesie podobnym do pełzania [81]. Źródła wad opisane w rozdziale przestawiono schematycznie na Rys. 15.



Rys. 15. Czynniki wpływające na powstawanie pęknięć w technologii L-PBF; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [80], [81], [83], [84]

2.4. Charakterystyka oraz zastosowania stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr

Celem rozdziału jest opisanie struktury i właściwości wykorzystywanych w ramach doktoratu stopów: CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr, a także eksploracja ich możliwych zastosowań przy użyciu technologii L-PBF.

CuSn10P jest rodzajem brązu - jednego z najstarszych znanych człowiekowi stopów metali. Dodatek cyny odpowiada za umocnienie roztworowe. Jej zawartość powyżej 9% wagowych uniemożliwia obróbkę plastyczną na zimno ze względu na formowanie się w odlewanym materiale kruchej eutektyki α + δ. Wysoka zawartość cyny w roztworze stałym miedzi wpływa jednak pozytywnie na właściwości mechaniczne: poprawia wytrzymałość na obciążenia statyczne jak i dynamiczne. Co więcej, brązy odlewnicze o zawartości Sn powyżej 9% odznaczają się także dobrą odpornością na korozję, w szczególności względem wody morskiej, dobrą skrawalnością oraz wysokimi właściwościami trybologicznymi [87]. W ramach poniższej pracy przetwarzaniu poddawany jest wariant brązu CuSn10P (B101 wg PN), w którym dodatek fosforu do 1% wagowego pełni rolę odtleniającą i poprawiającą skrawalność. W publikacjach badających strukturę odlewanego stopu CuSn10P można znaleźć wzmianki na temat struktury złożonej z dendrytów roztworu stałego α – Cu oraz wypełniających przestrzenie międzydendrytyczne wydzieleniach eutektyki α + δ oraz Cu_3P [88].

Najbardziej ugruntowaną metodą przetwarzania brązu jest oczywiście odlewanie. Wyzwania związane z tym procesem podsumowuje opracowanie D. Witasiaka [89]. Ze względu na dużą różnicę temperatur likwidus i solidus, stop o zawartości ok. 10% wag. Sn narażony jest na mikrosegregację. Dużym problemem są ponadto skurcz oraz rzadzizny powodujące nieszczelność cienkościennych odlewów. Problemy te są niwelowane przez stosowanie takich dodatków stopowych jak cynk, ołów czy cyrkon. W publikacji Rzadkosza i in. [90] testowane były różne modyfikatory na stopach odlewniczych brązu, w tym CuSn10P. Z publikacji wynika, że główną wadą tej grupy stopów są segregacje w mikrostrukturze, występowanie faz międzymetalicznych i innych obniżających właściwości mechaniczne zanieczyszczeń.

Istotną ścieżką przetwórstwa brązów jest metalurgia proszków. Proszek pochodzący na przykład z mielenia strumieniowego odpadów frezarskich [91] może zostać wykorzystany wraz z grafitem czy dwusiarczkiem molibdenu do wytworzenia kompozytu o właściwościach samosmarujących [92] nadającego się na odporne na ścieranie łożyska. Brąz może zostać wykorzystany również w kompozytach o osnowie polimerowej co zostało dowiedzione w publikacji A. Rudawskiej [93] dotyczącej kompozytów epoksydowych wzmacnianych cząstkami CuSn10P.

Jedną z bardziej nietypowych metod przetwarzania odlewniczych stopów brązu jest współbieżne wyciskanie metodą KOBO [94]. Zabieg ten prowadzi do otrzymania mikrostruktury złożonej z rozdrobionych, równoosiowych, zrekrystalizowanych ziaren i bliźniaków. Obróbka umacnia materiał na drodze zwiększenia koncentracji granic ziaren i dyslokacji, co powoduje 1,6-krotny wzrost granicy plastyczności.

Powyższe publikacje potwierdzają, że brąz cynowy dzięki swoim dobrym właściwościom mechanicznym, trybologicznym i odporności korozyjnej jest materiałem nadającym się do produkcji przekładni ślimakowych, łożysk, tulei, zaworów, a nawet dzwonów.

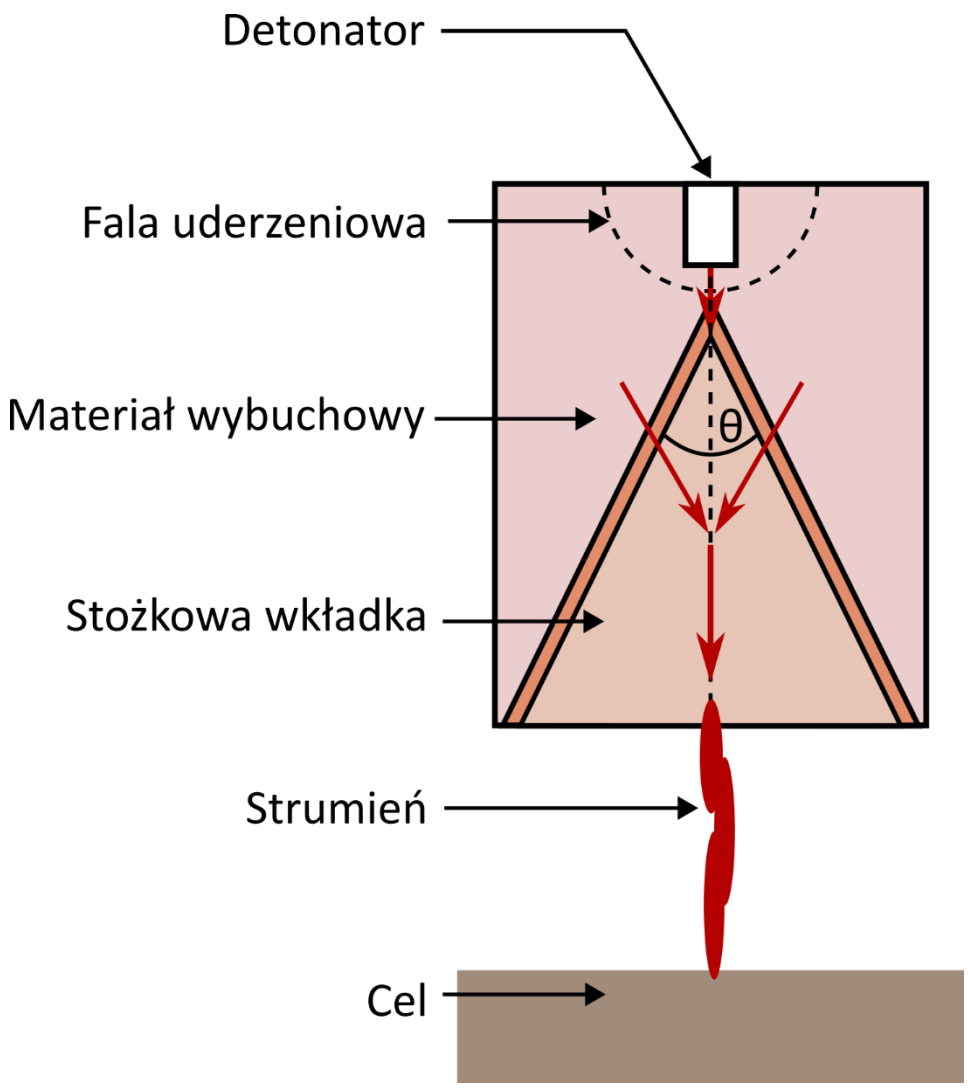
Szczególnie ciekawym zastosowaniem brązu eksplorowanym w ramach pracy jest produkcja wkładek do pocisków kumulacyjnych na potrzeby wojskowe jak i cywilne. Skuteczność działania pocisku kumulacyjnego wynika z uformowania się wtórnego, skoncentrowanego strumienia (ang. *jet*), będącego efektem odkształcenia specjalnie spreparowanej, stożkowej wkładki pod wpływem pierwotnej detonacji [95]. Zasada działania została przedstawiona na Rys. 16.

Za użyciem stopu CuSn10P jako materiału na wkładkę przemawia zależność (9) odkryta przez Birkhoffa i in. [96] w latach 40.:

$$P = l\left(\rho_j/\rho\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9}$$

gdzie: P – głębokość penetracji; l – długość strumienia; ρ_j – gęstość strumienia; ρ – gęstość celu. Z równania wynika, że zastosowanie stopu o dużej gęstości, jakim jest stop CuSn10P, powinno prowadzić do zwiększenia zdolności penetracyjnej w porównaniu do materiałów lżejszych, takich jak stopy aluminium czy stale.

W publikacji Murr i in. [97] udowodniono, że zmniejszenie rozmiaru ziarna i wysoka gęstość dyslokacji materiału wkładki przekłada się pozytywnie na stabilność strumienia oraz głębokość penetracji. Biorąc pod uwagę charakterystykę procesu – wysokie gradienty cieplne prowadzące do otrzymania struktury drobnoziarnistej i o dużym zagęszczeniu dyslokacji - wykorzystanie technologii L-PBF może przełożyć się pozytywnie na własności finalnego produktu.



Rys. 16. Przekrój wzdłużny ładunku zawierającego wkładkę kumulacyjną o kącie rozwarcia stożka θ. Czerwoną strzałką zaznaczono kierunek deformacji stożka oraz tworzenia strumienia penetrującego cel; Źródło: [95]

CuNi2SiCr jest pierwszym z dwóch stopów przeznaczonych do utwardzania wydzieleniowego badanych w ramach tej pracy. Jest stopem o niskiej zawartości dodatków (ok. 3% wag.). Stopy miedzi z dodatkiem niklu i krzemu zostały

opracowane, aby stanowić konkurencję dla toksycznej miedzi berylowej – jednego z najbardziej wytrzymałych stopów miedzi o wytrzymałości na zrywanie sięgającej nawet 1200 MPa przy przewodności 15% IACS [98]. Głównym mechanizmem umocnienia CuNi2SiCr jest mechanizm Orowana. Polega on na ograniczeniu ruchu dyslokacji dzięki formowaniu w materiale nanometrycznych, koherentnych z osnową wydzieleń. W tym przypadku są to δ-Ni_2Si oraz β-Ni_3Si. Powstają one na drodze dwustopniowej obróbki cieplnej: przesycania osnowy w ok. 900°C i następującego starzenia w zakresie 400-500°C. Chrom dzięki niskiej rozpuszczalności w roztworze miedzi pełni rolę pomocniczą – ułatwia zarodkowanie krzemków niklu oraz zwiększa ich stabilność temperaturową [99], [100]. Taki mechanizm umocnienia wpływa również pozytywnie na przewodność elektryczną – zubożenie osnowy o atomy tworzące wydzielenia zmniejsza naprężenie sieci krystalicznej osnowy i ułatwia ruch elektronów w jej obrębie [101]. Dokładne warunki starzenia i przesycania zależą od stanu początkowego stopu. Zbyt długi czas lub za wysoka temperatura obróbki może prowadzić do przestarzenia: rozrostu wydzieleń i utraty ich koherentności z osnową, a co za tym idzie, do spadku twardości i wytrzymałości mechanicznej [102].

Układ Cu-Ni-Si odznacza się stosunkową łatwością w przetwórstwie – istnieje szereg publikacji naukowych dotyczących jego odlewania tradycyjnego, odlewania w próżni, odlewania ciągłego jak i przetwarzania metodami metalurgii proszków. W zależności od całkowitej zawartości dodatków stopowych oraz ich wzajemnego stosunku, a także dobranej obróbki cieplnej osiągane są właściwości materiałowe w zakresie 600 – 800 MPa dla wytrzymałości na zrywanie, 200-250 HV dla twardości Vickersa oraz 30-50% IACS przewodności elektrycznej [99], [103], [104].

Część typowych zastosowań układu Cu-Ni-Si opisywanych w literaturze, takich jak elementy układów elektrycznych: złącza, styki sprężynowe czy elementy aparatury rozdzielczej, nie nadaje się do opłacalnego wytwarzania w technologii L-PBF ze względu na brak możliwości ich masowej produkcji. Opłacalna produkcja wykorzystująca technologie przyrostowe musi być nastawiona na niskie wolumeny obiektów o skomplikowanej geometrii, nieosiągalnej tańszymi metodami, i dużej wartości dodanej. Znacznie bardziej atrakcyjne wydają się zastosowania obejmujące transport ciepła, gdzie możliwe jest wytworzenie bryły radiatora

będącej wynikiem wcześniejszych symulacji. Dla przykładu, w publikacji Gao i in. [105] podjęto się produkcji wymiennika ciepła opartego o TPMS (ang. *Triple Periodic Minimal Surface*), czyli periodyczną strukturę komórkową opisaną przez funkcje trygonometryczne, zapewniającą całkowity rozdział dwóch przepływających względem siebie w przeciwprądzie płynów. L-PBF otwiera także możliwości związane z produkcją podłoży katalitycznych o ściśle zdefiniowanej budowie, które mogą zostać poddane dalszej funkcjonalizacji, np. poprzez syntezę nanomateriału węglowego w oparciu o Cu jako katalizator [106]. Inne źródła podają z kolei, że możliwy jest proces L-PBF stopu miedzi po zmieszaniu z domieszką tlenku grafenu [107]. Z kolei celowo wprowadzona za pomocą parametrów procesowych porowatość może zostać zastosowana przy produkcji miedzianych elektrod o rozwiniętej powierzchni z przeznaczeniem do magazynowania energii [108]. W publikacji Xue i in. [109] proponowane są sposoby wykorzystania stopów miedzi do reakcji redukcji CO_2, kierowanych w stronę konkretnych produktów poprzez dodatkową funkcjonalizację i domieszkowanie technikami takimi jak ALD (ang. *Atomic Layer Deposition*), CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*) czy elektroosadzanie.

Stop CuCr1Zr jest ostatnim materiałem rozpatrywanym w ramach pracy. Podobnie jak w przypadku CuNi2SiCr, stop ten poddawany jest dwustopniowemu utwardzaniu wydzieleniowemu. Składają się na nie przesycanie w 900-1000°C przez 30-120 min oraz starzenie w 400-500°C przez 60-240 min. Fazą wzmacniającą są tym razem koherentne z osnową nanowydzielenia chromu, których struktura krystalograficzna w wyniku przestarzenia ulega przemianie z regularnej ściennie centrowanej (FCC) do regularnej przestrzennie centrowanej (BCC). Zr jako dodatek stabilizuje fazę FCC oraz zapobiega rozrostowi ziaren podczas obróbki. W zależności od doboru parametrów starzenia osiągane są wartości wytrzymałości na zrywanie, twardości i przewodności w zakresie odpowiednio 300-360 MPa, 120-140 HV1 i 70-92% IACS [110], [111].

Stop CuCr1Zr odznacza się największą przewodnością cieplną i elektryczną ze wszystkich stopów rozpatrywanych w ramach pracy ze względu na najniższą zawartość pierwiastków stopowych pogarszających przewodnictwo miedzi. Są to właściwości otwierające wiele zastosowań, jednocześnie stanowiąc poważne

wyzwanie przetwórcze w technologii L-PBF ze względu na konieczność dostarczenia wysokiej energii w celu przetopienia złoża proszkowego oraz przewidywany węższy optymalny zakres parametrów procesowych [112].

Ze względu na przewidywane wysokie przewodnictwo elektryczne materiału, docelowym zastosowaniem CuCr1Zr poruszanym w pracy jest ekranowanie promieniowania elektromagnetycznego (ang. *Electromagnetic Interference Shielding, EMI Shielding)*. Powyższy obszar zastosowań jest szczególnie atrakcyjny w kontekście prezentowanej pracy, ponieważ pozwala na wykorzystanie możliwości oferowanych przez wytwarzanie przyrostowe. Potencjał ten został zauważony m. in. w publikacji przeglądowej Zhou i in. [113], według której materiały drukowane stanowią ekonomiczną alternatywę dla dotychczas stosowanych proszków i materiałów litych ze względu na szersze możliwości kontrolowania struktury wewnętrznej, pozwalające m. in. na kierowanie falą i doprowadzanie do wielokrotnego wewnętrznego odbicia. Jako struktury szczególnie istotne wymieniono siatki o wypełnieniu heksagonalnym (ang. *honeycomb*), piramidy i periodyczne struktury komórkowe / kratownice (ang. *lattice*).

Stosowanie różnych technik formowania metali do tworzenia struktur tłumiących promieniowanie elektromagnetyczne jest coraz częściej opisywane w literaturze. Zespół Shi [114] wykorzystał selektywnie trawioną folię miedzianą w celu otrzymania osłony przepuszczającej światło widzialne, zapewniającej od 5 do 12 db tłumienia w mikrofalowym paśmie Ku. Z kolei Doshi z zespołem [115] opisali wykorzystanie technologii przyrostowej *plasma jet printing* oraz tuszy zawierających nanocząstki miedzi, żelaza i srebra do utworzenia mikrometrycznych powłok tłumiących o sile tłumienia sięgającej nawet 56 dB. Zespół Suna [116] opracował mieszankę składającą się z proszku mosiądzu oraz żużla z produkcji miedzi, która została użyta do wzbogacenia betonu nanoszonego za pomocą autorskiego systemu do druku 3D. Otrzymano struktury, dla których zarejestrowano zmniejszenie intensywności odbijanego promieniowania nawet o 37 dB. Powyższe dane wskazują, że wytwarzanie przyrostowe absorberów promieniowania elektromagnetycznego jest obecnie przedmiotem zainteresowania badaczy, a eksploracja tego zagadnienia przy użyciu technologii L-PBF nie jest bezpodstawna.

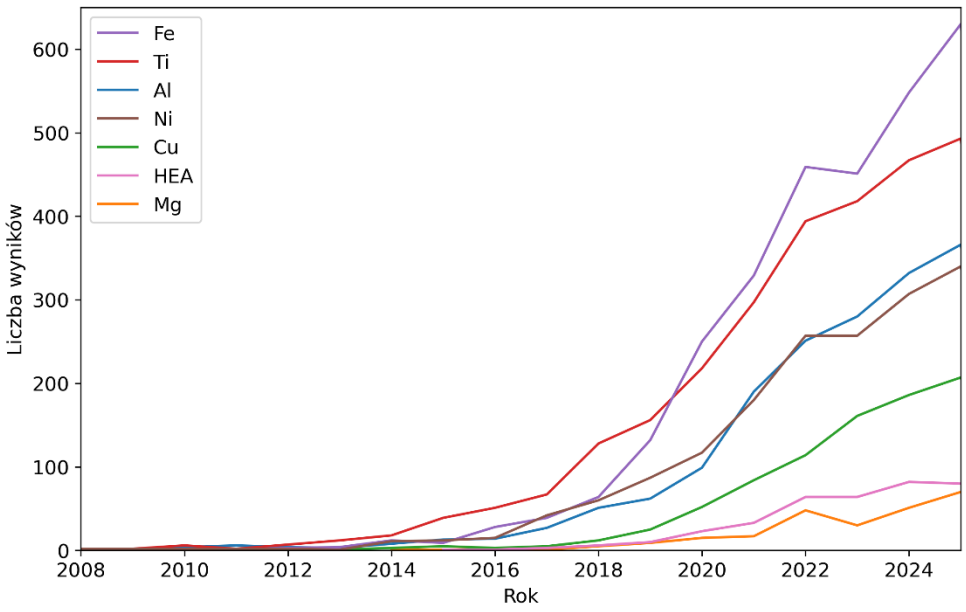
2.5. Wytwarzanie przyrostowe ze stopów miedzi

W poniższym podrozdziale przedstawiono syntetyczny przegląd aktualnych publikacji dotyczących wytwarzania przyrostowego stopów miedzi z wykorzystaniem technologii L-PBF. Analiza bibliograficzna przeprowadzona z użyciem zapytań w bazie Web of Science przedstawionych w Tab. 1 wskazuje, że badania nad materiałami na bazie miedzi są nadal znacznie mniej powszechne niż w przypadku materiałów konstrukcyjnych, takich jak stale, stopy tytanu czy aluminium, co przedstawiono graficznie na Rys. 17.

W literaturze dotyczącej przyrostowego przetwórstwa stopów miedzi szczególną uwagę zwraca się na wysoką przewodność cieplną i elektryczną metalicznej, czystej miedzi, wynoszącą odpowiednio około 400 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ oraz 58 $MS \cdot m^{-1}$. W przypadku publikacji dotyczących wytwarzania z czystego proszku miedzi otrzymuje się jednak niższe wartości ze względu na wady procesowe i utlenienie. W publikacji Liu i in. [117] osiągnięto 347 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ oraz 88,3% IACS (ok. 51 $MS \cdot m^{-1}$), które zwiększono odpowiednim domieszkowaniem. Istotnymi cechami miedzi są również właściwości antybakteryjne oraz dobra odporność korozyjna związana z wysokim potencjałem elektrochemicznym [118]. Właściwości te sprawiają, że miedź znajduje szerokie zastosowanie m.in. w produkcji elektroniki, radiatorów czy wymienników ciepła. Branżami najczęściej wykorzystującymi stopy miedzi w produkcji jest lotnictwo, motoryzacja i przemysł stoczniowy [119], [120], [121]. Analizując strony internetowe i oferty największych dostawców rozwiązań w technologii L-PBF, takich jak Nikon SLM Solutions czy EOS, wynika, że dopiero od niedawna do komercyjnego użytku trafiają drukarki umożliwiające otrzymanie litych wydruków dzięki zastosowaniu wciąż stosunkowo drogich zielonych laserów lub laserów podczerwonych o mocy przekraczającej 1kW [122]. Biorąc pod uwagę stopniowy zanik urządzeń L-PBF do produkcji niewielkich prototypów w skali

Tab. 1. Lista zapytań wykonanych w Web of Science w dniu 11 lutego 2026 r.

Etykieta	Zapytanie	Liczba wyników
#1	TI=(“SLM” or “L-PBF” or “LPBF” or “Additive Manufacturing” or “Powder bed” or “DLMS” or “Direct Metal Laser Sintering”)	34069
#2	TI=(“copper” or “Cu” or “bronze” or “brass”)	481003
#3	TI=(“titanium” or “Ti” or “Ti6Al4V”)	215308
#4	TI=(“steel” or “Fe” or “316L” or “ferrous”)	476303
#5	TI=(“Inconel*” or “Ni” or “Superalloy*” or “Nickel” and “alloy” not “steel”)	193607
#6	TI=(“HEA” or “High Entropy Alloy*” or “High-entropy alloy*”)	14725
#7	TI=(“Al” or “Aluminum” or “Aluminium”)	416064
#8	TI=((“Mg” or “Magnesium”) not “Al-*”)	171736
Cu	#1 AND #2	888
Ti	#1 AND #3	2822
Fe	#1 AND #4	3025
Ni	#1 AND #5	1735
HEA	#1 AND #6	373
Al	#1 AND #7	1741
Mg	#1 AND #8	256



Rys. 17. Liczba rekordów w wyszukiwarce Web of Science dla wybranych stopów metali w perspektywie lat, na podstawie zapytań z Tab. 1

laboratoryjnej[1] na rzecz większych objętości roboczych z możliwością ich czasowego ograniczenia, badania nad drukiem z czystej miedzi wiążą się z wielomilionowymi inwestycjami. Alternatywą dla powyższej ścieżki są badaniami nad stopami na bazie miedzi, w których domieszki stopowe zmniejszają przewodność i poprawiają absorpcyjność, ułatwiając przetwórstwo, poprawiając przy tym właściwości mechaniczne i zmniejszając koszt stopu, którego miedź jest zwykle najdroższym składnikiem.

Do prekursorów na polu wytwarzania przyrostowego ze stopów miedzi należy m. in. Scudino z zespołem [125], którzy w 2015 r. podjęli się badań nad stopem CuSn10, używając lasera Yb-YAG o mocy 271 W, skanującego warstwę proszku o grubości 90 μm z szybkością skanowania 210 mm s^{-1}, zachowując odległość *hatch distance* równą 90 μm. Otrzymany stop wykazał strukturę eutektoidalną α-Cu(Sn) + δ-$Cu_{41}Sn_{11}$ i znaczne rozdrobnienie struktury w porównaniu z odlewanymi próbkami odniesienia, co tłumaczono znacznie wyższym tempem chłodzenia charakterystycznym dla technologii L-PBF. Różnice w strukturze przełożyły się na ponad dwukrotnie większą granicę plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie w porównaniu z odlewami, wynoszące odpowiednio 220 MPa, 420 MPa i 17%.

Z kolei w publikacji T. Gustmanna [126] opisano wpływ parametrów procesowych na właściwości stopu 81.95Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn pod kątem zastosowań wykorzystujących pamięć kształtu. Technologię L-PBF oraz dodatek Mn zastosowano w celu maksymalnego rozdrobnienia mikrostruktury i rozwiązania problemu kruchości układu Cu - Al szczególnie kłopotliwej w przypadku stosowania tradycyjnego odlewania. Autorzy zastosowali moc lasera równą 300 W i szybkość skanowania powyżej 700 mm·s^{-1} do osiągnięcia próbek o gęstości względnej na poziomie 99% oraz wykazali silną zależność między strategią skanowania, a rozmiarem i rozmieszczeniem porów, podkreślając możliwość sterowania mikrostrukturą stopu pod oczekiwane zastosowanie.

[1] Na dzień 7 sierpnia 2026 r. na stronie Nikon SLM Solutions nie są już widoczne urządzenia mniejsze niż SLM 280, z kolei na stronie EOS najmniejsza seria 100 jest dostępna jedynie w stanie używanym, odnowionym (ang. *refurbished*) [123], [124]

Zespół Zhou [127] badał anizotropię krystalograficzną stopu Cu-2.4Ni-0.7Si poddanego obróbce przy użyciu wiązki o mocy 360 W, szybkości skanowania 550 $mm \cdot s^{-1}$, grubości warstwy 30 µm i *hatch distance* 80 µm, osiągając gęstość względną na poziomie 99,5%. Autorzy zwrócili uwagę na anizotropową, kolumnową strukturę zwiększającą przewodność cieplną w kierunku pionowym (równoległym do kierunku budowania) oraz ponownie, jak w przypadku Gustmanna, wskazali na możliwość kontrolowania mikrostruktury stosowanymi parametrami procesowymi.

Nieco inną grupą stopów miedzi zawierających Cr, odznaczających się wysokimi właściwościami przewodzącymi i przeznaczonymi do utwardzania wydzieleniowego, zajmowały się zespoły Popovicha i Zhenga [128], [129]. W pierwszym przypadku badano układ Cu-Cr-Zr-Ti, w którym mikrododatki Zr i Ti zastosowano by związać śladowe ilości siarki i zapobiec kruchości siarczkowej charakterystycznej dla stopu. Parametry: moc wiązki 400 W, szybkość skanowania 400 $mm \cdot s^{-1}$, *hatch distance* 100 µm i grubość warstwy 50 µm poskutkowały otrzymaniem próbek o stosunkowo niskiej gęstości względnej na poziomie 97,9% i o 20-25% mniejszej wytrzymałości na zrywanie w porównaniu do próbek odniesienia wyciętych z materiału walcowanego na gorąco. W publikacji Zhenga rozpatrzono możliwość przetwarzania stopu Cu-0.5Cr. Na uwagę zasługuje autorski układ optyczny posiadający imponującą maksymalną moc na poziomie 2 kW, niedostępną w układach komercyjnych. Takiej też mocy użyto do przetopienia proszku razem z szybkością skanowania 600 $mm \cdot s^{-1}$, odległością *hatch distance* 200 µm i grubością warstwy 50 µm, uzyskując 99,98% gęstości względnej. Utwardzanie wydzieleniowe zostało wykonane z pominięciem przesycania. Analiza XRD pozwoliła na pośrednie stwierdzenie powstania wydzieleń na podstawie równomiernego przesunięcia wszystkich refleksów roztworu stałego miedzi w stronę wyższych kątów θ w stosunku do stanu *as-printed*, co potwierdzono obserwacją TEM. Zaobserwowano obecność tetragonalnego Cr_2O_3 ze względu na jego wysokie powinowactwo do śladowych ilości tlenu w komorze procesowej. Otrzymano odporność na zrywanie na poziomie 468 MPa i przewodność 98,31% IACS, co przewyższyło właściwości elementów po walcowaniu na gorąco i ulepszonych cieplnie.

2.6. Wybrane metody cieplnej i chemicznej obróbki poprocesowej materiałów wytwarzanych w technologii L-PBF

Najczęściej opisywanym w literaturze zabiegiem poprawiającym właściwości materiałowe stosowanym po procesie SLM pozostaje niezmiennie, tak jak w przypadku innych metod przetwórstwa metali, obróbka cieplna, o której powstały całe prace przeglądowe [130], [131]. Definiuje się ją zwykle jako proces kontrolowanego ogrzewania i chłodzenia prowadzony w celu modyfikacji mikrostruktury i poprawy fizycznych i/lub mechanicznych właściwości [132]. Potrzeba przeprowadzenia obróbki cieplnej wynika ze zjawisk opisanych dokładniej w rozdziałach 2.3.3 i 2.3.4. Ze względu na inkrementalny charakter procesu wytwórczego, gotowe elementy często odznaczają się anizotropią właściwości [133], która w zależności od zastosowania może być niepożądana. Ze względu na bardzo wysokie tempo chłodzenia charakterystyczne dla technologii L-PBF nie mamy tak często do czynienia z segregacją składników stopowych czy wielkimi dendrytami obniżającymi właściwości mechaniczne jak w przypadku odlewania klasycznego. Wręcz przeciwnie – wysokie tempo chłodzenia wprowadza wysokie naprężenia i może prowadzić nawet do powstania faz charakterystycznych dla procesu hartowania, jak w przypadku wytwarzanego przyrostowo stopu Ti-6Al-4V, którego obróbka cieplna polega na transformacji tetragonalnej, martenzytycznej fazy α’ w pożądaną mieszaninę α + β [134].

W literaturze spotyka się najczęściej badania na temat wpływu niskotemperaturowej obróbki odprężającej, przesycania, czy prasowania izostatycznego na gorąco, ale także starzenia, ujednorodniania, odpuszczania, wyżarzania rekrystalizującego i ich kombinacji na strukturę wyrobów produkowanych w technologii SLM [135], [136], [137]. Ze względu na ich unikalną strukturę względem odlewów, parametry wielu z tych obróbek często wymagają dostosowania, a nawet zaprojektowania od podstaw. Dowodów na to dostarcza m. in. publikacja Q. Wanga [138], w której przebadano gruntownie wpływ różnych kombinacji przesycania i starzenia na strukturę i właściwości stopu CuCrZr poddanego procesowi SLM. Z publikacji wynika, że bezpośrednie starzenie po procesie przyrostowym w 480°C przez 2 godziny pozwala na jednoczesne

zwiększenie wytrzymałości na zrywanie jak i przewodności z około 268 MPa i 20% IACS do odpowiednio 611,3 MPa oraz 72,82% IACS. Proces nie jest jednak odporny na przestarzenie, o czym świadczą niekoherentne wydzielenia zaobserwowane w próbkach starzonych przez 6 godzin, które spowodowały spadek właściwości mechanicznych.

Rodzajem obróbki cieplno-mechanicznej często opisywanej w parze z materiałami metalicznymi wytwarzanymi przyrostowo jest prasowanie izostatyczne na gorąco (ang. *Hot Isostatic Pressing, hipping, HIP*). To technika pozwalająca na redukcję porowatości dzięki działaniu wysokiej temperatury, zbliżonej do temperatury topnienia obrabianego materiału, oraz wysokiego ciśnienia rzędu ok. 100 MPa. Inertny gaz procesowy zachowuje się w tych warunkach jak matryca kuźnicza, równoosiowo wywierająca nacisk na cały obrabiany przedmiot, doprowadzając do jego izotropowego skurczu, w przeciwieństwie do ściskania jednoosiowego realizowanego za pomocą tłoka w matrycy, który to proces zmienia kształt obrabianego materiału. HIP jest techniką stosunkowo dobrze poznaną. Opracowana w latach 50. XX wieku i wdrażana w latach 60. na potrzeby przemysłu lotniczego, doczekała się dogłębnych opracowań opisujących podstawy fizyczne, mechanizm działania i najczęściej wykorzystywane parametry procesowe jeszcze w latach dwutysięcznych [139], [140]. Wstępna analiza wyników wyszukiwania w bazie Web of Science, wskazująca na corocznie publikowane liczne prace dotyczące zagęszczania stopów tytanu, aluminium i żelaza oraz stopów wysokiej entropii, potwierdza, że technologia HIP nadal odgrywa istotną rolę w obszarze wytwarzania przyrostowego. Istnieją także doniesienia na temat stosowania HIP na stopach miedzi. K. Ajjarapu i in. [141] opisali próby zagęszczenia kształtek zawierających czystą miedź wykonanych w technologii MEX (ang. *Metal Extrusion*) analogicznej do *Binder Jettingu*, wykorzystującej kompozytowy drut złożony z metalicznych cząstek w polimerowej osnowie, która po procesie formowania jest usuwana. Tak uzyskany półprodukt jest następnie spiekany, co nieodłącznie wiąże się z powstaniem porowatości szczątkowej. Autorzy publikacji łącząc spiekanie etapowe oraz HIP w atmosferze redukującej, uzyskali poprawę odporności na zrywanie o 12%, zwiększenie maksymalnego wydłużenia o 9 punktów proc., zwiększenie modułu Younga o ponad

100%, a co najważniejsze wzrost przewodności elektrycznej z 86% do 100% IACS. Ostateczna gęstość względna wzrosła z 93 do 98% gęstości teoretycznej.

O innym zastosowaniu HIP napisał L. Jikang i in. [142] w publikacji nt. zapobiegania niepożądanej segregacji faz w stopie Cu-15Ni-8Sn, będącym układem odznaczającym się wysokimi właściwościami mechanicznymi dzięki mechanizmowi wzmocnienia, opartym na występowaniu naprzemiennych, nanometrycznych stref zubożałych i bogatych w cynę, wprowadzających lokalne naprężenia ograniczające ruch dyslokacji. Ze względu na znaczne różnice w temperaturach topnienia głównych składników stopu, tj. 1455°C dla niklu, 1084°C dla miedzi i 232°C dla cyny, układ ten ma tendencję do generowania niekoherentnych wydzieleń na granicach ziaren oraz niejednorodnych dendrytów znacznie obniżających właściwości mechaniczne [143]. Autorzy potraktowali HIP jako metodę wytwórczą, spiekając ze sobą proszek jednorodny fazowo dzięki wytworzeniu go metodą atomizacji gazowej – szybkie tempo chłodzenia na poziomie 10^3-10^6 $K \cdot s^{-1}$ zapobiegło segregacji. Zastosowanie HIP umożliwiło otrzymanie gęstości względnej równej 98,6%. Zarodkowanie niepożądanych faz zostało znacznie ograniczone w porównaniu do technologii odlewniczej dzięki zastosowaniu proszku pozbawionego niepożądanych aglomeratów oraz doborze parametrów HIP umożliwiających rekrystalizację. Autorzy osiągnęli ponad 40% wzrost twardości Vickersa oraz odporność na ściskanie na poziomie 1557 ± 58 MPa. Co ciekawe, autorzy nie wymieniają L-PBF jako jednej z technologii charakteryzujących się wysokim tempem chłodzenia, które mogłyby rozwiązać problemy związane z przetwórstwem Cu-15Ni-8Sn. Powyższe doniesienia na temat wzrostu gęstości i właściwości wytrzymałościowych oraz ujednolicania składu chemicznego wydruków po obróbce, czynią z technologii HIP interesujący kierunek badań nad obróbką poprocesową w ramach poniższej pracy doktorskiej.

Odrębnym rodzajem obróbki opisywanym często w literaturze są obróbki powierzchniowe dążące do obniżenia chropowatości powierzchni przedmiotów wytwarzanych za pomocą technologii L-PBF. Niekorzystna charakterystyka powierzchni, wynikająca z uwarunkowań procesu opisanych w rozdziale 2.3.4, sprawia, że elementy opuszczające drukarkę w stanie surowym często nie nadają się do bezpośredniego zastosowania w wymagających gałęziach przemysłu takich

jak inżynieria biomedyczna, lotnictwo i aeronautyka czy motoryzacja [144]. Wysoka chropowatość przyczynia się m. in. do wzrostu tarcia i szybszego zużycia produktu, ułatwia przyczepianie się bakterii chorobotwórczych, czy potęguje procesy korozyjne [145]. Istnieje wiele metod obniżania chropowatości. Można znaleźć doniesienia na temat polerowania laserowego, mechanicznego, polerowania pod wpływem przepływającej zawiesiny o właściwościach ścierających, piaskowania, polerowania elektrochemicznego czy chemicznego [146], [147], [148], jednakże w poniższej pracy skupiono się na dwóch ostatnich ze względu na możliwość zastosowania ich z powodzeniem w kanałach wewnętrznych drukowanych struktur [149]. W publikacji Nazneena [150] zaproponowano elektropolerowanie jako sposób na jednoczesne wygładzenie jak i pasywację powierzchni chirurgicznej stali 316. Autorzy zgłosili nawet dziesięciokrotny spadek parametru R_a po 10 minutach prowadzenia procesu po zoptymalizowaniu składu kąpieli elektrolitycznej. Z kolei Tyagi [151] zaproponował chemiczną obróbkę stali 316 opartą o trzydziestominutową kąpiel w 75°C zawierającą kwas fosforowy, solny, azotowy oraz surfaktanty objęte tajemnicą handlową. Osiągnięto redukcję parametru R_a z 5,31 ± 1,86 µm do 0,41 ± 0,11 µm. W przypadków stopów miedzi wytwarzanych przyrostowo, dostępna literatura na temat polerowania chemicznego jest znacznie uboższa. Na uwagę zdecydowanie zasługuje niedawna publikacja Seltzmana [152] na temat obróbki chemiczno-mechanicznej specjalistycznego stopu miedzi GRCop-42 zawierającego 4% at. Cr oraz 2% at. Nb przeznaczonego do utwardzania wydzieleniowego dzięki koherentnej, nanometrycznej fazie Cr_2Nb. Zaawansowany stop został wykorzystany do wytwarzania przyrostowego falowodów dla częstotliwości gigahercowych. Autorzy analizowali wpływ polerowania chemicznego opartego o opatentowaną mieszaninę Extreme ISF® opracowaną przez REM Surface Engineering, a także polerowania mechaniczno-chemicznego przy użyciu ceramicznego medium zmieszanego z precyzyjnie podawanym i działającym selektywnie roztworem samoorganizujących się polimerów, aktywowanym wibracyjnie. Autorzy zgłosili spadek chropowatości R_a z ok 20 µm w stanie surowym do 0,26 µm po zastosowaniu kombinacji obróbek, co było wynikiem lepszym niż w przypadku falowodów z odtlenionej miedzi wytwarzanych

tradycyjnie na drodze ekstruzji. Autorzy z powodzeniem zredukowali straty przesyłowe spowodowane przez chropowatość powierzchni.

Opisane powyżej publikacje dowodzą, że wytwarzanie przyrostowe w technologii L-PBF często nie pozwala na produkcję gotowych części w jednym kroku produkcyjnym. Obróbka poprocesowa powinna być integralnym elementem opracowywania nowej strategii druku dla elementów docelowo mających znaleźć zastosowanie w przemyśle. Z kolei niewielki udział publikacji dotyczących obróbki poprocesowej stopów miedzi w porównaniu z danymi dla takich materiałów jak stal 316 czy Ti-6Al-4V nadaje podejmowanej tematyce istotny walor poznawczy i uzasadnia dalszą eksplorację tej dziedziny.

3. Badania własne

3.1. Cel pracy i teza pracy

Podstawowym celem pracy było opracowanie strategii procesu L-PBF umożliwiających wytwarzanie elementów o wysokiej gęstości względnej z wybranych stopów na bazie miedzi (CuSn10P, CuNi2SiCr, CuCr1Zr) ze szczególnym uwzględnieniem wpływu parametrów takich jak moc lasera, szybkość skanowania czy *hatch distance* na końcową porowatość. Ze względu na złożony charakter procesu w technologii L-PBF i zależność efektu końcowego nie tylko od parametrów procesowych, ale i geometrii wytwarzanej części, optymalizowane strategie druku były testowane na elementach masywnych, o dużych przekrojach poprzecznych, jak i cienkościennych, bliskich limitom urządzenia produkcyjnego, w celu otrzymania strategii uniwersalnych i gotowych do otrzymywania produktów końcowych o skomplikowanej geometrii oraz wysokiej wartości dodanej.

W miarę postępu prac nad rozprawą podstawowy cel pracy rozszerzono o dodatkowe zagadnienia. Zadaniem uzupełniającym w przypadku stopu CuNi2SiCr było opracowanie zestawu parametrów przeznaczonych do spiekania, służącego do otrzymania cienkościennych periodycznych wypełnień. Rozwinięto również metodykę badawczą o testy na pojedynczych przejściach lasera, dążące do zmniejszania limitu rozmiaru pojedynczego detalu i drukowania mikrometrycznych ścianek. Dla stopu CuCr1Zr rozszerzono zaś podstawowy cel osiągnięcia wysokiej gęstości względnej o próbę modelowania wpływu parametrów na porowatość za pomocą złożonego modelu regresji liniowej o współczynniku R^2 powyżej 0,90.

Poniższa praca planowana była z myślą o zastosowaniu opracowanych strategii druku w produkcji rzeczywistych rozwiązań technicznych wystawionych na działanie środowiska. Dlatego też kluczowe było poprowadzenie badań nad obróbką poprocesową, redukującą typowe wady wydruków wykonanych w technologiach przyrostowych. Nieodzowną częścią pracy było opracowywanie parametrów optymalnej obróbki cieplnej oraz ocena właściwości końcowych ulepszanych elementów. Kolejnym aspektem poruszanym w badaniach użytkowych była charakterystyczna dla technologii L-PBF wysoka chropowatość wydruków, ograniczająca możliwości ich stosowania w stanie bez obróbki, oraz

eksploracja metod polerowania chemicznego prowadzących do wygładzenia powierzchni oraz nadania jej połysku.

Mając na uwadze powyższe cele sformułowano następującą tezę badawczą zawartą w trzech punktach:

- Istnieje istotna zależność pomiędzy parametrami procesu L-PBF, w szczególności mocą lasera, szybkością skanowania oraz parametrem *hatch distance*, a gęstością, mikrostrukturą i właściwościami użytkowymi stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr.
- Zależność ta może zostać wykorzystana do opracowania zestawu parametrów procesowych zapewniających uzyskanie elementów o gęstości względnej przekraczającej 99 ± 1% przy zastosowaniu lasera podczerwonego o mocy poniżej 400 W.
- Ponadto, możliwe jest opracowanie zestawu obróbek poprocesowych umożliwiających kształtowanie właściwości funkcjonalnych elementów wytwarzanych przyrostowo, w szczególności właściwości mechanicznych, przewodności elektrycznej oraz chropowatości powierzchni.

Aby dowieść lub odrzucić powyższą tezę, postawione zostały następujące pytania badawcze:

- Jaki jest efekt mocy lasera, szybkości skanowania i parametru *hatch distance* na porowatość wydruków ze stopów CuSn10P, CuNi2SiCr i CuCr1Zr?
- Czy możliwe jest opracowanie modelu statystycznego przewidującego gęstość drukowanych elementów?
- Czy jest możliwe opracowanie strategii druku, która będzie nadawać się jednocześnie do drukowania elementów masywnych oraz elementów cienkościennych?
- Czy technologia wytworzenia elementu ma wpływ na przebieg przesycania i starzenia? Jaka obróbka doprowadzi do najwyższego wzrostu parametrów mechanicznych oraz przewodności elektrycznej?

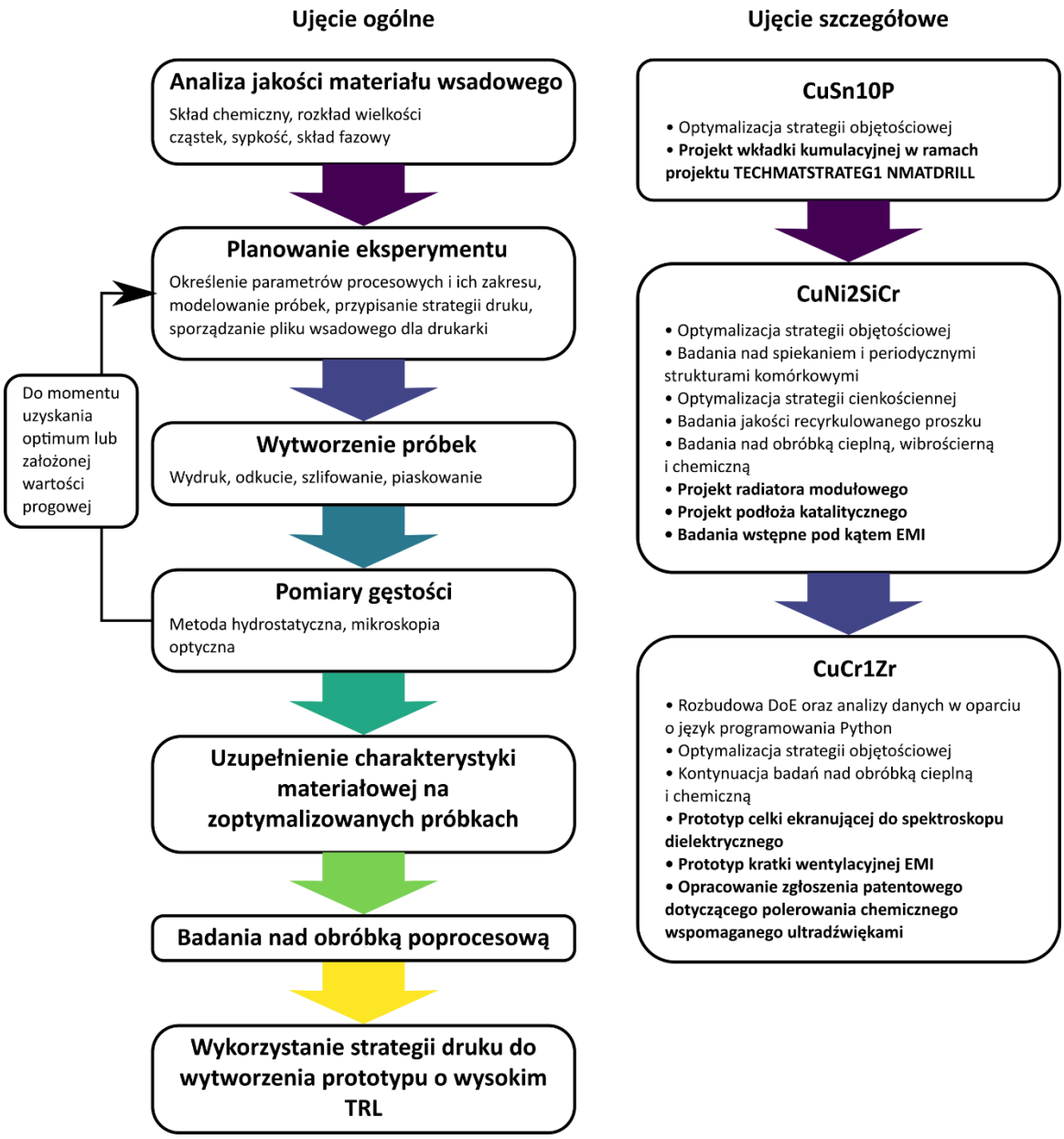
- Czy jest możliwe opracowanie obróbki chemicznej, która pozwoli na obniżenie chropowatości drukowanych elementów, również w trudnodostępnych miejscach jak kanały wewnętrzne?

3.2. Metodyka badań

Metodyka stosowana w pracy podlegała ewolucji wraz z każdym kolejnym badanym stopem na bazie miedzi: sięgano stale po nowe narzędzia do planowania eksperymentu i analizy danych oraz poszukiwano nowych technik badawczych użytecznych z punktu widzenia optymalizowania technologii SLM. Schemat ogólnego postępowania podczas opracowywania technologii druku dla nowego stopu stosowany w niniejszej pracy badawczej przedstawiono graficznie na Rys. 18 wraz z listą wątków, które poruszono podczas badań na poszczególnych stopach.

3.2.1. Kontrola jakości materiału wsadowego

Pierwszym etapem badań była ocena właściwości fizykochemicznych materiałów proszkowych wykorzystywanych jako materiał wsadowy do procesu L-PBF. Kontrola jakości proszku jest kluczowa w szczególności, kiedy przepisy dotyczące zamówień publicznych jak i przepisy wewnętrzne przedsiębiorstwa powodują częstą zmianę dostawców. Bardzo dobrym źródłem wiedzy wspomagającym dobór metod analitycznych do kontroli jakości jest norma PN-EN ISO/ASTM 52928:2024 opisująca krytyczne parametry materiałów wsadowych do metod przyrostowych bazujących na proszkach metali oraz metody pomiaru ich właściwości. Absolutnym minimum niezbędnym do przeprowadzenia bezpiecznego i skutecznego procesu w technologii L-PBF jest ocena wilgotności, sypkości oraz rozkładu wielkości i morfologii cząstek proszku. Najszybszym sposobem na pomiar wilgotności używanym w pracy dla proszków nowych jak i recyrkulowanych był pomiar za pomocą elektronicznej sondy HYTELOG-USB firmy B+B Thermo Technik GmbH mierzącej wilgotność względną na podstawie pomiaru pojemności elektrycznej stabilnego, polimerowego kondensatora wystawionego na działanie



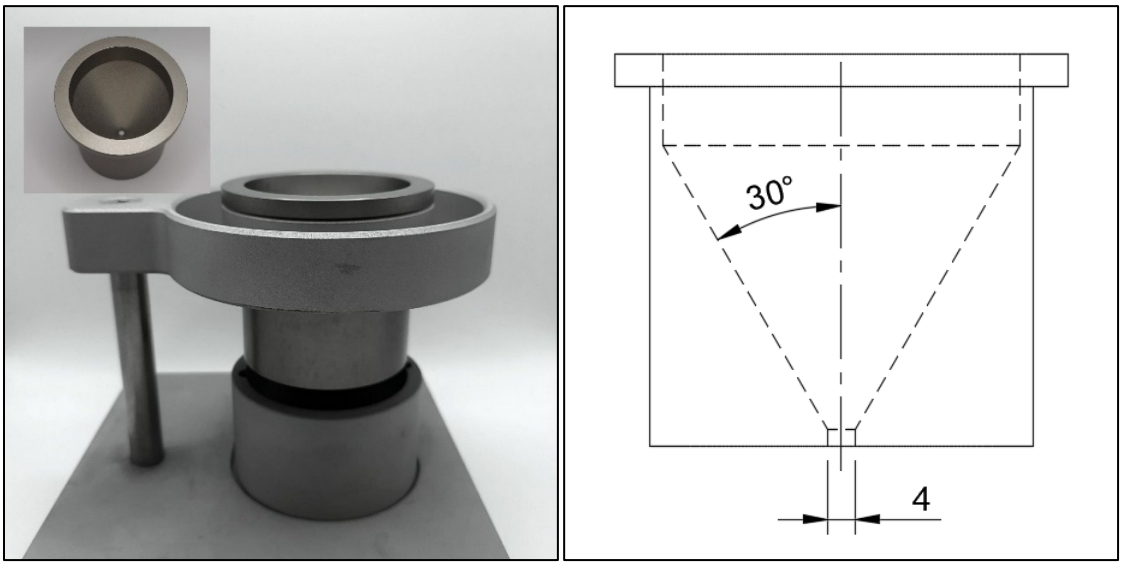
Rys. 18. Schemat ogólnego postępowania podczas opracowywania technologii druku dla nowego stopu stosowany w niniejszej pracy badawczej wraz ze spisem wykonanych działań w ujęciu chronologicznym dla każdego z badanych stopów

badanego proszku. Mimo możliwości kalibracji urządzenia zgodnie z normami i dokładność pomiaru wilgotności na poziomie ± 2% RH, urządzenie było wykorzystywane do jakościowej kwalifikacji proszku do procesu, w szczególności po okresach długiego składowania. Za wartość graniczną uznawano 15% RH, powyżej której kierowano recyrkulowany proszek do procesu suszenia w temperaturze 110°C przez czas minimum 5 godzin od momentu osiągnięcia jednorodnej temperatury w całej objętości wsadu. W dalszych iteracjach eksperymentów do metodyki badawczej wprowadzono także różnicową analizę termiczną DTA oraz

termograwimetrię TG. Pomiary były realizowane z wykorzystaniem analizatora termicznego NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, pracującego w trybie DTA/TG umożliwiającego pomiar zmiany masy oraz obserwacje efektów cieplnych w funkcji temperatury. Pomiar TG przeprowadzony był w zakresie 50-600°C. Pomiar DSC, nacelowany na obserwację topnienia proszku, przeprowadzono zaś w zakresie 200-1200°C. W obu przypadkach ustawiono szybkość ogrzewania i chłodzenia równą 10 $K \cdot min^{-1}$. Proces odbył się w atmosferze argonu (po jednokrotnym cyklu odpompowania komory pieca). Do badań wykorzystano tygle Al_2O_3.

Sypkość proszku jest wypadkową wielu czynników takich jak oddziaływania elektrostatyczne i magnetyczne, rozkład i morfologia cząstek, tarcie czy zaadsorbowana wilgoć. Istnieje wiele statycznych jak i dynamicznych metod jej oceny, polegających na pomiarze kąta usypanego stożka proszku, pomiarze oporu mieszania, czy wykorzystujących wgłębniki [153], jednak w ramach pracy zdecydowano się na stosunkowo prostą metodę wykorzystującą grawitacyjne opadanie proszku przez lejek o średnicy otworu 4 mm oraz nachyleniu ścianki względem podłoża wynoszącym 60° (Rys. 19). Lejek taki znajduje się wymiarowo pomiędzy lejkiem Halla z otworem średnicy 2,5 mm oraz lejkiem Carneya z otworem o średnicy 5 mm i stanowi wewnętrzny standard firmy Nikon SLM Solutions wynikający z potrzeby oceny zdatności proszków do druku, biorący pod uwagę średnice i kąty nachylenia rur prowadzących materiał, zastosowanych w drukarkach firmy. Z dotychczasowej praktyki wynikało, że lejek Carneya stanowi zbyt łatwą do pokonania przeszkodę dla proszków nienadających się do procesu L-PBF, a lejek Halla zbyt trudną, również dla proszków spełniających wymogi. Wprowadzenie własnego standardu zmniejszyło straty wynikające z niepotrzebnie odrzucanego materiału, jednocześnie zwiększając niezawodność oceny jakości w przypadku używanego urządzenia SLM 125 HL.

Gęstość bezwzględna proszku została zmierzona na piknometrze helowym AccuPyc1340. Pomiar wykonuje się poprzez wprowadzenie helu do wzorcowanej komory o znanej objętości zawierającej zważoną próbkę. Na podstawie zmian ciśnienia gazu wyznaczana jest objętość próbki, a następnie jej gęstość. Pomiar ten jest dokładniejszy niż metoda hydrostatyczna, gdyż nie wpływają na niego potencjalne pęcherzyki powietrza, które mogą zostać uwięzione w ciekłym medium



Rys. 19. Zestaw do pomiaru sypkości od Nikon SLM Solutions wraz z rysunkiem technicznym; Żródło: Opracowanie własne

pomiarowym. Możliwe jest także uzyskanie wartości średniej z kilkudziesięciu szybkich pomiarów przeprowadzonych jeden po drugim. Metoda ta została wykorzystana do kontroli jakości zamawianych proszków.

Do określenia rozkładu wielkości cząstek użyto aparatu NanoTec Analysette 22 firmy Fritsch o zakresie pomiarowym 0,01 – 2000 µm. Podczas analizy mierzony jest kąt ugięcia równoległej wiązki lasera na medium rozpraszającym, zawierającym badane cząstki proszku. Kąt ugięcia jest ściśle zależny od rozkładu średnic cząstek w zawiesinie. W przypadku pomiarów zawartych w pracy wykorzystano model oparty o równanie dyfrakcji Fraunhoffera.

Skład fazowy wykorzystywanych proszków został zbadany przy użyciu techniki XRD opisanej dokładniej w rozdziale 3.2.4.

Fragment o metodyce badania materiału wsadowego zamyka elektronowa mikroskopia skaningowa SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) wraz z dyspersyjną spektroskopią rentgenowską EDS (ang. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) realizowaną podczas jednego pomiaru na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-8230 firmy JEOL. Analiza pod detektorem elektronów wstecznie rozproszonych BSE (kontrast masowy), detektorem elektronów wtórnych SE (kontrast topologiczny) oraz detektorem EDS odbyła się pod napięciem przyspieszającym do 15 keV, co pozwoliło na ocenę morfologii, zmierzenie średnic

cząstek do porównania z wynikami dyfrakcji laserowej na zawiesinie oraz ocenę składu chemicznego i stwierdzenie ewentualnych odchyłek względem składu deklarowanego przez producenta.

3.2.2. Proces wytwarzania elementów na urządzeniu SLM125HL oraz optymalizacja strategii druku

Procesy wytwarzania przyrostowego realizowane w poniższej pracy były prowadzone na urządzeniu SLM125HL od Nikon SLM Solutions. Do najważniejszych parametrów użytkowych urządzenia rzutujących na metodykę należą pole robocze o teoretycznym rozmiarze 125 x 125 x 125 mm, w praktyce ograniczonym w osi Z przez grubość stosowanej platformy procesowej wahającej się w granicach 20 - 22 mm, co skutkowało dostępną wysokością procesową wynoszącą ok. 100 mm. Drukarka wyposażona została w pojedynczy laser światłowodowy o maksymalnej mocy 400 W, minimalnej średnicy plamki 70 μm i maksymalnej szybkości skanowania 10000 $mm \cdot s^{-1}$. Do kluczowych parametrów procesowych należy również maksymalna temperatura, do której można podgrzać platformę procesową, wpływająca na gradient temperatur utrzymujący się podczas procesu. W przypadku stosowanego urządzenia wynosi ona 200°C.

Do czynności składających się na przygotowanie procesu, tj modelowania, rozmieszczania na cyfrowej platformie oraz przypisywania strategii druku, w ramach poniżej pracy użyto programu Materialise Magics 23.01. W przypadku modelowania bardziej zaawansowanych geometrii wykorzystywano programy do parametrycznego modelowania CAD takie jak Autodesk Fusion 360 oraz FreeCAD. Pliki utworzone w tych środowiskach były importowane do Materialise Magics w formacie STL. Zaprojektowany proces był następnie przetwarzany przez preprocesor dostarczony przez firmę Nikon SLM Solution, który przygotowywał plik wsadowy dla drukarki.

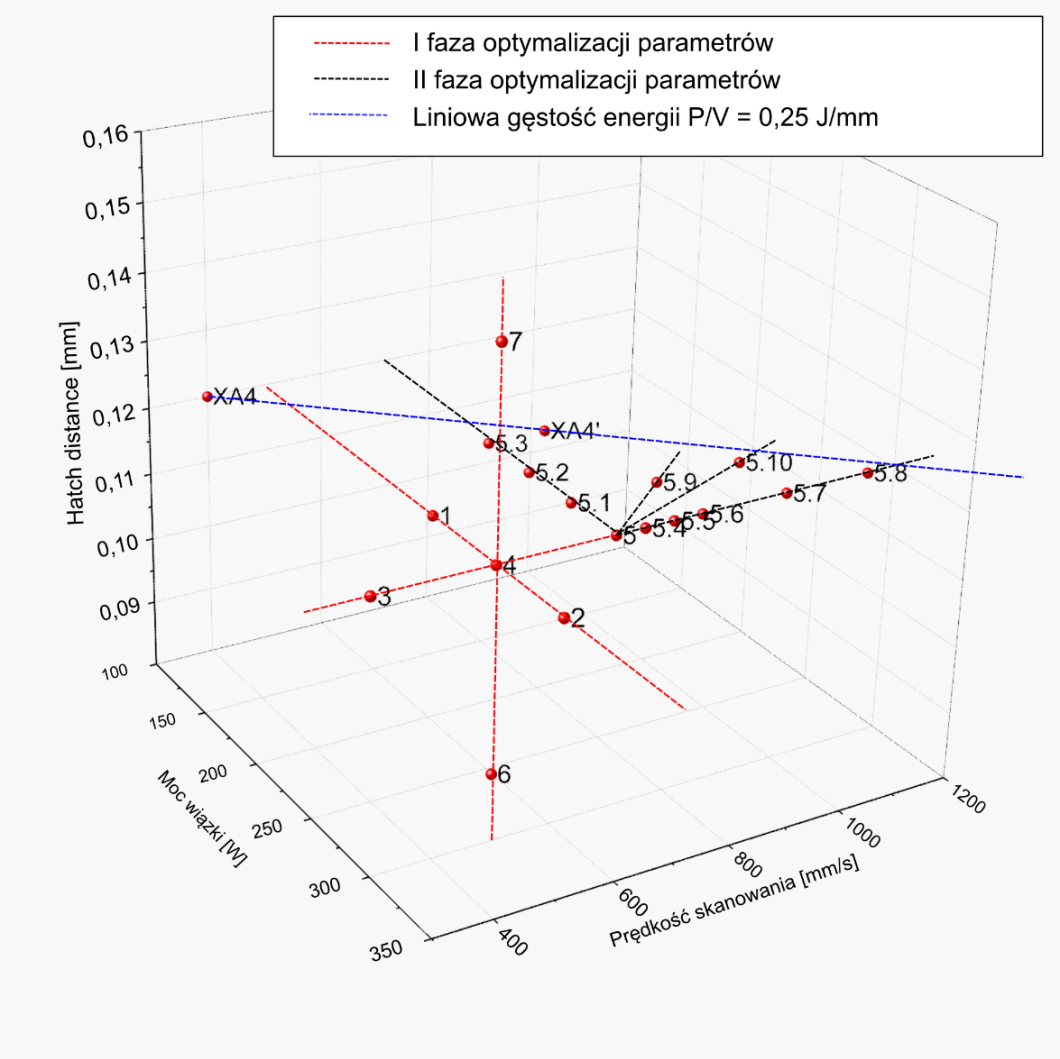
W przypadku pierwszych prób na stopie CuSn10P, eksperymenty ograniczały się do kilku strategii druku różniących się mocą oraz szybkością wiązki, które przedstawiono w Tab. 2. Rozpatrywana była jedynie grupa parametrów zaimplementowanych przez Nikon SLM Solutions jako Volume (*Outer Hull*)

odpowiadających za jakość objętości. Opis tych grup parametrów został zawarty w rozdziale 2.3.1. Do prac projektowych wybierano strategię gwarantującą bezawaryjny wydruk i skutkującą najwyższymi właściwościami mechanicznymi.

Tab. 2. Zaproponowane strategie druku dla próbek do testów właściwości mechanicznych, porowatości oraz homogeniczności składu chemicznego dla stopu CuSn10P

Strategia	**Moc wiązki P [W]**	**Szybkość skanowania V [mm·s^{-1}]**	***Hatch distance* h [mm]**	**Grubość warstwy d [mm]**	**Objętościowa gęstość energii VED [J·mm^{-3}]**
P1	320	800	0,12	0,03	111
P2	350	875	0,12	0,03	111
P3	320	700	0,12	0,03	127
P4	350	750	0,12	0,03	130

W dalszych iteracjach prowadzonych na stopie CuNi2SiCr zdecydowano się jednak na gruntowne pogłębienie metodyki badawczej. Pierwszą turę optymalizacji strategii druku oparto o siedem strategii rozmieszczonych regularnie w trójwymiarowej przestrzeni parametrycznej obejmującej moc wiązki, szybkość skanowania oraz odstęp *hatch distance*, które wraz z grubością warstwy proszku przekładały się na dostarczoną do złoża objętościową gęstość energii. Za kryterium optymalizacyjne przyjęto nie tylko jakościową bezawaryjność procesu wytwarzania oraz nominalną wytrzymałość mechaniczną, ale również gęstość mierzoną metodą hydrostatyczną, której prostota oraz duża dostępność w jednostce badawczej pozwoliła na szybką, tanią i dokładną optymalizację strategii druku. Wadą metody jest fakt, że dostarcza uśrednioną informację z całej objętości badanego obiektu, dlatego zdecydowano się na komplementarną ocenę mikroskopową w celu wykluczenia potencjalnych skupisk porów przy powierzchni drukowanych elementów. Tak zdefiniowane kryteria sprawiły, że od tej pory przeprowadzane były dwie fazy optymalizacji dążące do uzyskania gęstości względnej powyżej 99,50% z jednoczesną minimalną zawartością porów wskazujących na zbyt niską jak i zbyt wysoką wartość doprowadzonej energii promieniowania laserowego. Schemat eksperymentu dla stopu CuNi2SiCr wraz z wartościami parametrów przedstawiono na Rys. 20 oraz w Tab. 3.

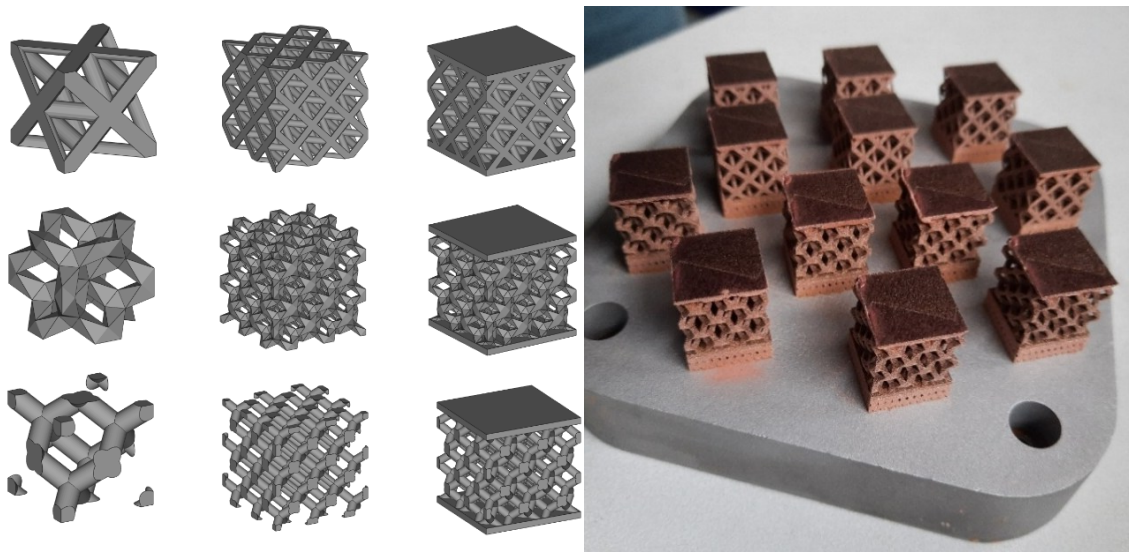


Rys. 20. Schematyczne przedstawienie badanej przestrzeni parametrów druku wraz z punktami rozpatrywanych strategii

Widoczne na Rys. 20 strategie XA4 oraz XA4’ umiejscowione na umownej linii spiekania o liniowej gęstości energii 0,25 J·mm^{-1} są śladem po prowadzonych równolegle testach nad celowo wprowadzaną porowatością. Wartość parametrów dla tych punktów została wybrana zupełnie arbitralnie i nie była przedmiotem optymalizacji. Wydrukowane próbki zostały wykorzystane do oceny przydatności strategii spiekania, np. do drukowania geometrycznie skomplikowanych struktur nie wymagających podpór, w szczególności periodycznych struktur komórkowych (Rys. 21), nieodkształcających się przez naprężenia cieplne powodowane przez tradycyjne, wysokoenergetyczne strategie druku, które następnie mogłyby zostać poddane dogęszczeniu metodą HIP.

Tab. 3. Zaproponowane strategie druku dla stopu CuNi2SiCr

Etap	Strategia	P [W]	V [mm·s^{-1}]	h [mm]	d [mm]	VED [J·mm^{-3}]
I	1	250	500	0,12	0,03	139
	2	350	500	0,12	0,03	194
	3	300	300	0,12	0,03	278
	4	300	500	0,12	0,03	167
	5	300	700	0,12	0,03	119
	6	300	500	0,09	0,03	222
	7	300	500	0,15	0,03	133
II	5.1	267	700	0,12	0,03	106
	5.2	234	700	0,12	0,03	93
	5.3	200	700	0,12	0,03	79
	5.4	300	750	0,12	0,03	111
	5.5	300	800	0,12	0,03	104
	5.6	300	850	0,12	0,03	98
	5.7	300	1000	0,12	0,03	83
	5.8	300	1150	0,12	0,03	72
	5.9	267	850	0,12	0,03	87
	5.10	267	1000	0,12	0,03	74
Badanie spiekania	XA4	100	400	0,12	0,03	69
	XA4’	200	800	0,12	0,03	69

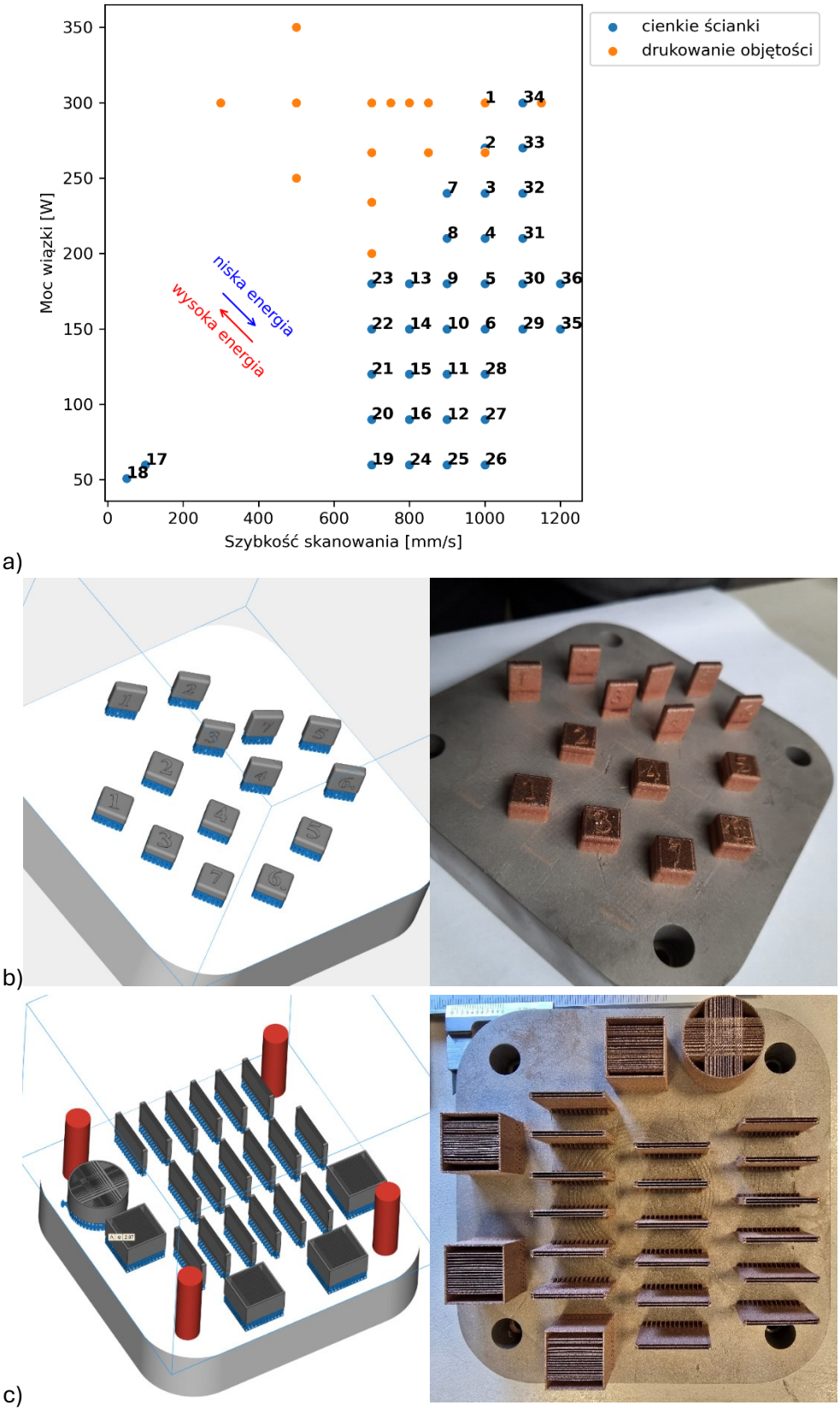


Rys. 21. Próbki struktur komórkowych spiekanych za pomocą strategii XA4

Przy okazji badań nad technologią druku ze stopu CuNi2SiCr po raz pierwszy zajęto się także zagadnieniem wytwarzania elementów mikrometrycznych poprzez obserwację mikroskopową pojedynczych ścieżek utworzonych na złożu

proszkowym po przejściu lasera (ang. *single melt track testing*). Implementacja tej metodyki mogłaby jeszcze bardziej przyspieszyć proces optymalizacji strategii druku i ograniczyć jego koszty ze względu na wykorzystanie obserwacji mikroskopowych z niewielkiego aczkolwiek reprezentatywnego obszaru specjalnie spreparowanej próbki. Obrazy te mogłyby zostać wykorzystane do wnioskowania na temat optymalnych parametrów druku na podstawie kształtu oraz regularności badanej ścieżki, czy obserwacji opisywanych w literaturze defektów wynikających np. z niestabilności hydrodynamicznej w obrębie jeziorka przetopionego materiału [154], [155]. Dzięki użyciu mikroskopu do badania pojedynczych ścieżek o szerokości nieprzekraczającej 200 µm, pojedyncza próbka do badań może pomieścić kilkanaście ścieżek, które mogą zostać poddane ocenie podczas jednorazowych oględzin. Cały proces jest szybki, a ocena zdjęć może zostać dodatkowo zautomatyzowana, dlatego też podjęto się oceny 36 strategii w dwóch etapach, przedstawionych na Rys. 22, gdzie umiejscowiono je względem opisywanych powyżej strategii objętościowych. Wszystkie badane strategie znajdują się w obszarze niższych energii procesowych (niższych mocy i wyższych szybkości skanowania), ponieważ celem eksperymentu było uzyskanie jak najmniejszego rozmiaru cienkościennego detalu przy zachowaniu jego integralności.

Ostatnim stopem badanym w poniższej pracy był CuCr1Zr. Podczas ustalania zakresu przestrzeni parametrów zdecydowano się na wykorzystanie podręcznikowych metod planowania eksperymentu (ang. *Design of Experiment*) oraz ich implementację w środowisku Python, które oferuje dostęp do dziesiątek darmowych bibliotek umożliwiających nie tylko zautomatyzowanie tworzenia macierzy parametrów, ale również późniejszej analizy statystycznej oraz raportowania wraz z tworzeniem wykresów. Do utworzenia macierzy wykorzystano bibliotekę DOE3. Wybrano centralny układ kompozycyjny (ang. *Central Composition Design, CCD*), którego schemat przedstawiono na Rys. 23.

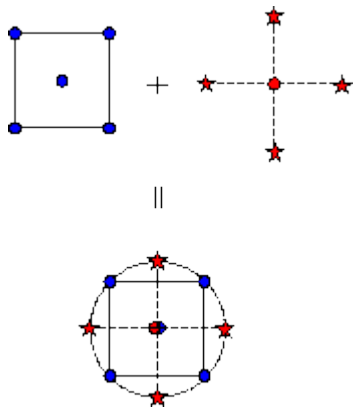


Rys. 22. Strategie druku cienkościennego zaproponowane w ramach pracy wraz z ich umiejscowieniem w przestrzeni parametrów procesowych względem strategii objętościowych (a); Zaproponowany kształt próbek do optymalizacji strategii objętościowych (b) oraz strategii cienkościennych (c)

Schemat CCD charakteryzuje się tym, że składa się z dwóch podjednostek:

- cząstkowego schematu czynnikowego, który dla *n* parametrów zawiera 2^n zestawów badanych parametrów o skrajnych wartościach (1 lub -1) oraz zestaw powtórzonych punktów centralnych (0, 0, 0) o dobieralnej liczbie.
- dodatkowa jednostka, w której w każdym zestawie trzech parametrów zawsze tylko jedna wartość parametru przybiera wartość skrajną (1+ α) lub -(1+α), gdzie α to stała zależna od liczby czynników i ich poziomów.

Tak zaprojektowany eksperyment pozwala na ocenę efektu nie tylko każdego czynnika ale także ich interakcji między sobą. Powtórzone punkty pozwalają z kolei na ustalenie wariancji odpowiedzi układu.



Rys. 23. Schemat CCD dla dwóch czynników; niebieskie punkty odpowiadają cząstkowemu schematowi czynnikowemu (ang. *Fractional Factorial Design*, FFD), gdzie parametry przybierają dwie wartości skrajne jednocześnie (np. 1, -1); czerwone punkty to dodatkowa podjednostka, w której zawsze tylko jeden parametr przybiera wartość skrajną ±(1+α), gdzie alfa zależy od liczby czynników i ich poziomów. Dla trzech czynników, schemat staje się trójwymiarowy i stanowi sześcian wpisany w kulę; Źródło: [156]

W ramach I etapu optymalizacji zdecydowano się na analizę wpływu trzech poziomów wartości trzech parametrów procesowych: mocy lasera w zakresie 300 ± 30 W, szybkości skanowania w zakresie 850 ± 150 mm·s^{-1}, *hatch distance* w zakresie 0,12 ± 0,02 mm. Łączną liczbę powtórzeń w centrum macierzy przyjęto jako 8, a współczynnik α dla drugiej podjednostki macierzy jako α = 0,82574, co finalnie przełożyło się na 22 strategie druku – 8 wierzchołków sześcianu FFD, 6 punktów na sferze drugiej podjednostki oraz 8 tożsamych strategii centralnych zakodowanych

oddzielnie. Ponadto, za pomocą każdej ze strategii wydrukowano płytkę w orientacji poziomej zakodowanej jako 1 oraz pionowej zakodowanej jako -1 dlatego ostateczna liczba próbek została podwojona. Pełny wykaz próbek przedstawiono w Tab. 4.

Tab. 4. Wykaz próbek zbadanych w ramach I etapu DoE dla stopu CuCr1Zr

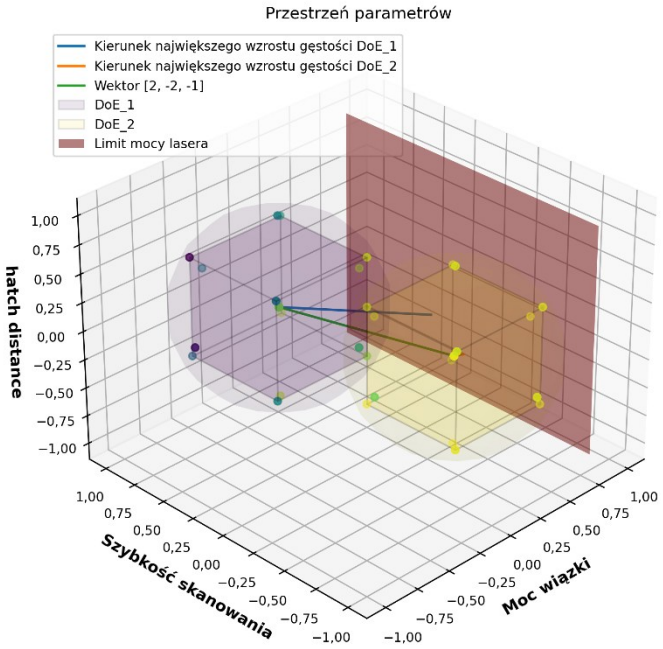
Próbka	Moc	Szybkość	hatch	Orientacja	Moc źródłowa [W]	Szybkość źródłowa [mm·s^{-1}]	hatch źródłowy [mm]
1	-1	-1	-1	1	270	700	0,100
2	-1	-1	-1	-1	270	700	0,100
3	-1	-1	1	1	270	700	0,140
4	-1	-1	1	-1	270	700	0,140
5	-1	1	-1	1	270	1000	0,100
6	-1	1	-1	-1	270	1000	0,100
7	-1	1	1	1	270	1000	0,140
8	-1	1	1	-1	270	1000	0,140
9	1	-1	-1	1	330	700	0,100
10	1	-1	-1	-1	330	700	0,100
11	1	-1	1	1	330	700	0,140
12	1	-1	1	-1	330	700	0,140
13	1	1	-1	1	330	1000	0,100
14	1	1	-1	-1	330	1000	0,100
15	1	1	1	1	330	1000	0,140
16	1	1	1	-1	330	1000	0,140
17	0	0	0	1	300	850	0,120
18	0	0	0	-1	300	850	0,120
19	0	0	0	1	300	850	0,120
20	0	0	0	-1	300	850	0,120
21	0	0	0	1	300	850	0,120
22	0	0	0	-1	300	850	0,120
23	0	0	0	1	300	850	0,120
24	0	0	0	-1	300	850	0,120
25	-1,82574	0	0	1	245	850	0,120
26	-1,82574	0	0	-1	245	850	0,120
27	1,825742	0	0	1	355	850	0,120
28	1,825742	0	0	-1	355	850	0,120
29	0	-1,82574	0	1	300	576	0,120
30	0	-1,82574	0	-1	300	576	0,120
31	0	1,825742	0	1	300	1124	0,120
32	0	1,825742	0	-1	300	1124	0,120
33	0	0	-1,82574	1	300	850	0,083
34	0	0	-1,82574	-1	300	850	0,083
35	0	0	1,825742	1	300	850	0,156
36	0	0	1,825742	-1	300	850	0,156
37	0	0	0	1	300	850	0,120
38	0	0	0	-1	300	850	0,120
39	0	0	0	1	300	850	0,120
40	0	0	0	-1	300	850	0,120
41	0	0	0	1	300	850	0,120
42	0	0	0	-1	300	850	0,120
43	0	0	0	1	300	850	0,120
44	0	0	0	-1	300	850	0,120

Dla każdej próbki zmierzono gęstość metodą hydrostatyczną, a następnie sporządzono wykres efektów głównych (średnich różnic w odpowiedzi dla minimalnej i maksymalnej wartości każdego parametru z osobna) oraz wykres interakcji (różnic w odpowiedzi dla par parametrów o skrajnych wartościach), pozwalające na ocenę, które parametry i interakcje między nimi są istotne i mogą zostać użyte do zamodelowania odpowiedzi układu. Następnie wykorzystano bibliotekę *statsmodels* oraz metodę ANOVA do zbudowania modelu regresji liniowej. Posłużył on do obliczenia kierunku w przestrzeni parametrów procesowych, w którym zachodzi największy wzrost gęstości (ang. *steepest ascent*), gdzie można zakotwiczyć punkt centralny kolejnego DoE. Niestety, centrum drugiej macierzy CCD położonej w tym kierunku przekroczyłby moc zainstalowanego lasera w urządzeniu SLM 125HL, dlatego zdecydowano się na skompensowanie brakującej mocy mniejszą szybkością skanowania i centrum kolejnego DoE ustalono w punkcie położonym o 2 poziomy mocy, -2 poziomy szybkości skanowania oraz -1 poziom *hatch distance*, co przełożyło się na nominalny zakres parametrów wynoszący: 360 ± 30 W, 550 ± 150 $mm \cdot s^{-1}$, 0,10 ± 0,02 mm. Schemat dwóch faz optymalizacji przedstawiono na Rys. 24.

Jeśli nie podano inaczej, w każdej strategii druku użyto skanowania w jednym kierunku (*stripes*), rotacji kierunku skanowania pomiędzy warstwami równej 90° oraz temperatury platformy procesowej równej 200°C.

W końcowym etapie pracy doktorskiej, kiedy koncentrowano się na zastosowaniu otrzymanego, zoptymalizowanego zestawu parametrów procesowych dla stopu CuCr1Zr w praktycznych zastosowaniach, niezwykle pomocną technologią wspomagającą prototypowanie okazało się SLA (ang. *stereolitography*), będące technologią wytwarzania przyrostowego wykorzystującą wiązkę lasera do selektywnej fotopolimeryzacji światłoczułej, ciekłej żywicy [157]. Wydrukowanie modeli 3D w stosunkowo niedrogiej technologii polimerowej wpłynęło pozytywnie na proces projektowy. Zaprezentowanie polimerowego prototypu na spotkaniach projektowych ułatwiło komunikację między personelem odpowiedzialnym za różne aspekty projektu – możliwa była dyskusja na temat jakości krytycznych powierzchni oraz potencjalnych problemów przy pomiarach właściwości materiałowych gotowego elementu. Co więcej, obserwowanie

zachowania poszczególnych części w złożeniu pozwoliło na wychwycenie i poprawę błędów konstrukcyjnych przed przystąpieniem do znacznie bardziej kosztownego prototypowanie w technologii L-PBF. Sam proces wydruku w technologii SLA nie był przedmiotem optymalizacji i wykorzystywał komercyjnie dostępne żywice oraz parametry zapewniane przez producenta.



Rys. 24. CCD rzeczywistego eksperymentu wykonanego w ramach pracy dla stopu CuCr1Zr

3.2.3. Obróbki poprocesowe

Obróbka cieplna została wykonana przy użyciu pieca wysokotemperaturowego Linn High Therm HT-1800-Plus z nawiewem argonu. Piec wybrano ze względu na niewielką komorę umożliwiającą szybkie nagrzewanie (najwyższą wykorzystywaną temperaturę, tj. 950°C, osiągano w ok. 40 min) oraz ograniczony wyrzut ciepła podczas otwierania komory, który należało wziąć pod uwagę podczas wykonywania przesycania wymagającego otwarcia pieca w trakcie jego pracy.

Ze względu na brak jednoznacznych informacji na temat obróbki cieplnej stopu CuNi2SiCr, eksperyment zaprojektowano tak, aby ocenić skuteczność wszystkich

wariantów obróbki cieplnej dla elementów drukowanych napotkanych w literaturze. Próbki w stanie po wydruku (ang. *as-printed*, AP) lub po jednym z dwóch wariantów przesycania (ang. *solution treatment*, ST): ST1 950°C przez 120 min lub ST2 950°C przez 30 min zostały poddane dwóm wariantom starzenia (ang. *aging treatment,* AT): jednoetapowemu AT1 550°C przez 180 min lub dwuetapowemu AT1+AT2 550°C przez 180 oraz 430°C przez 180 min, sumarycznie dając 7 zestawów ujętych w Tab. 5.

Tab. 5. Wykaz obróbek dla stopu CuNi2SiCr przetestowanych w ramach pracy

Nr obróbki	Krok I	Krok II	Krok III
1	AP		
2	AT1 550°C / 180 min		
3	AT1 550°C / 180 min	AT2 430°C / 180 min	
4	ST1 950°C / 120 min	AT1 550°C / 180 min	
5	ST1 950°C / 120 min	AT1 550°C / 180 min	AT2 430°C / 180 min
6	ST2 950°C / 30 min	AT1 550°C / 180 min	
7	ST2 950°C / 30 min	AT1 550°C / 180 min	AT2 430°C / 180 min

Izostatyczne prasowanie na gorąco zostało zrealizowana na wysokotemperaturowej prasie izostatycznej HIP AIP8-30H wykonanej przez American Isostatic Presses, Inc. Docelowa temperatura, 1030ºC, została osiągnięta w 90 minut w tempie 11,2ºC·min^{-1}. Wytrzymanie w temperaturze docelowej trwało 270 min. Komponent ciśnieniowy został wprowadzony z opóźnieniem. Przez 60 min od startu procesu w komorze panowało ciśnienie wstępne w wysokości 2 bar, które następnie zostało zwiększone w tempie 15,7 bar·min^{-1} do 1500 bar, w którym to ciśnieniu próbki były utrzymywane przez 120 min.

Do obróbki wibrościernej drukowanych próbek wykorzystano wibrator kołowy WE10 wykonany przez Zakład Mechaniki Maszyn AVALON. Jako wsadu użyto kształtek żywicznych 05PP10 w kształcie stożków o średnicy i wysokości równej 10 mm. Dodatkowo wykorzystano płyn obróbczy o działaniu emulgującym, antysedymentacyjnym, odtłuszczającym i przeciwkorozyjnym, utworzonym poprzez zmieszanie 100 ml płynu SZ4 firmy Avalon przeznaczonego do polerowania stopów miedzi i 5 l wody destylowanej. Misę urządzenia wypełniono 4 kg kształtek oraz 1,7 l

otrzymanego płynu. Cały proces prowadzono na jednym zestawie próbek, przerywając po 2, 8, 16 i 32 h, każdorazowo dokładnie obmywając próbki w izopropanolu technicznym i osuszając je przed przystąpieniem do pomiarów chropowatości.

Ostatnią obróbką poprocesową testowaną w ramach pracy było polerowanie chemiczne. Zdecydowano się na taką metodę, poszukując sposobu na zmniejszenie chropowatości nie tylko łatwo dostępnych powierzchni zewnętrznych, ale również zamkniętych kanałów i skomplikowanych geometrii możliwych do uzyskania dzięki technologii L-PBF. W celu ustalenia najlepszego składu mieszaniny polerskiej, przetestowano szereg kwasów, utleniaczy i czynników kompleksujących w różnych proporcjach, których działaniu poddawano drukowane, cienkościenne blaszki (kupony korozyjne) ze stopu CuNi2SiCr, a później również CuCr1Zr. Mimo wykorzystania w pierwszych próbach kwasów mineralnych, finalnie poprowadzono badania w kierunku redukcji zużycia szkodliwych odczynników takich jak silne kwasy i sole metali ciężkich, rekompensując zmniejszoną intensywność procesu poprzez impulsową sonikację przy użyciu sonotrody. Obróbki nadające drukowanym próbkom największy połysk, były następnie stosowane na większych płytkach poddawanych pomiarom chropowatości za pomocą profilometru. Opracowana procedura stanowiła podstawę zgłoszenia patentowego P.454395 [WIPO ST 10/C PL454395].

Dodatkową obróbką stosowaną w przypadku części prototypów z rozdziału 3.3.8 było cięcie wodą w technologii *water jet*. Proces ten polega na erozji ciętego materiału za pomocą strumienia wody pod ciśnieniem kilkuset MPa, zawierającego zawiesinę ceramicznych cząstek ciernych, zwykle garnetu [158]. W ramach poniższej pracy użyto gradacji #80. Proces ten był wykorzystywany do oddzielania od platformy procesowej oraz cięcia elementów podatnych na uszkodzenia, gdzie kluczowe było również zachowanie niskiej temperatury podczas cięcia. Chociaż konieczne było dostrojenie parametrów procesowych urządzenia do wytwarzanych materiałów w celu otrzymania krawędzi o oczekiwanej jakości, sama optymalizacja procesu cięcia znalazła się poza zakresem poniższej pracy.

3.2.4. Ocena właściwości wydruków

Podstawowym narzędziem stosowanym w pracy dostarczającym danych potrzebnych do optymalizacji strategii druku były pomiary gęstości metodą hydrostatyczną (Archimedesa) wybraną ze względu na dostępność, szybkość oraz niski koszt. Pomiar polega na pomiarze masy badanej próbki na powietrzu, a następnie w innym medium o znanej gęstości. Różnica w mierzonej masie wynika z różnicy ciężaru pomniejszonego o siłę wyporu, która z kolei jest współmierna z gęstością próbki. Dokładna wartość liczona jest ze wzoru uwzględniającego poprawkę na wyporność powietrza w temperaturze pokojowej (10):

$$\rho = \frac{A}{A - B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \tag{10}$$

gdzie: ρ to gęstość próbki, A to masa próbki ważona na powietrzu, B to masa próbki mierzona w medium pomocniczym, ρ_0 to znana gęstość cieczy pomocniczej, a ρ_L to gęstość powietrza przyjmowana jako 0,0012 g·cm^{-3}.

W przypadku poniższej pracy, badanie zostało wykonane na wadze analitycznej XSE 105 firmy Mettler Toledo z przystawką do pomiarów hydrostatycznych. Medium pomocniczym był 96% etanol. Przed dokonaniem właściwych pomiarów gęstości, urządzenie było każdorazowo kalibrowane, wykorzystując w tym celu monokryształ krzemu o znanej gęstości 2,329 g·cm^{-3}. Dla zapewnienia odtwarzalności i powtarzalności wyników, stworzono kartę pomiarową, w której utrwalano dane z kalibracji, czasy pomiarów oraz objaśniono stosowane skróty.

Struktura krystaliczna wyjściowych materiałów proszkowych jak i otrzymanych wydruków badana była metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD) przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex z zainstalowaną lampą miedzianą (λ = 0,15406 nm). Badanie to polegało na analizie jakościowej poprzez identyfikację faz krystalicznych. W tym celu wykorzystano zjawisko dyfrakcji wiązki promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach sieci krystalicznej badanego materiału spełniających prawo Bragga zapisane wzorem (11):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{11}$$

gdzie: n to rząd ugięcia fali, λ to długość fali promieniowania, która jest stała dla danego materiału anody, d_{hkl} to odległość międzypłaszczyznowa, tj. odległość między dwoma równoległymi płaszczyznami o wskaźnikach h, k i l, na których zachodzi dyfrakcja, a θ to połowa kąta, pod którym dochodzi do dyfrakcji promieniowania.

Podczas naświetlania próbki wiązką promieniowania w zdefiniowanym zakresie kątowym, detektor rejestruje wartości kąta 2θ, pod którym zaszło ugięcie wiązki spełniające prawo Bragga. Na podstawie zależności (11) obliczana jest odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl}, która musiała wywołać dyfrakcję dla danego kąta i długości fali, a otrzymany zestaw odległości międzypłaszczyznowych i intensywności jest następnie porównywany z bazami krystalograficznymi takimi jak ICDD PDF czy COD, które pozwalają na zidentyfikowanie wyindeksowanej fazy krystalicznej. Otrzymany wykres liczby zliczeń detektora w funkcji kąta 2θ nazywany dyfraktogramem. Przed analizą kluczowa jest znajomość jakościowego składu próbki oraz pochodzenia materiału, a w szczególności zabiegi, które mogłyby wpływać na odległości międzypłaszczyznowe, takie jak obróbka cieplna, czy szoki cieplne charakterystyczne dla procesu L-PBF. Metoda ta odznacza się dosyć wysokim progiem wykrywalności, przyjmowanym jako 1-5% wagowych, zależnym m.in. od stopnia krystaliczności, mocy lampy czy nakładania się sygnałów pochodzących od różnych faz, dlatego też zrezygnowano z użycia XRD do oceny przebiegu obróbki cieplnej stopów przeznaczonych do utwardzania wydzieleniowego, umocnionych przez nanometryczne, koherentne z osnową wydzielenia, na rzecz metod pośrednich, takich jak pomiar przewodności czy twardości, z pominięciem stosunkowo drogiej i trudno dostępnej mikroskopii transmisyjnej.

Twardość została zmierzona na twardościomierzu Vickers Hardness Tester MHV10 firmy HUATEC pod obciążeniem 5 kG (49 N) utrzymywanym przez 10 s. Przed dokonaniem pomiaru sprawność urządzenia była każdorazowo potwierdzana na materiale odniesienia o znanej wartości twardości dostarczonym przez producenta.

Analiza twardości wykonywana była na płytkach 10 mm x 10 mm x 4 mm, których powierzchnia pomiarowa była uprzednio oszlifowana papierem ściernym o gradacji 1200. Niewielkie wymiary próbek pozwoliły na stosunkowo tanią optymalizację parametrów obróbki cieplnej, ograniczając konieczność korzystania z transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej.

Analiza metalograficzna była wykonywana na mikroskopie metalograficznym MA200 Nikon wraz z oprogramowaniem NIS-Elements AR po zainkludowaniu w żywicy termoutwardzalnej oraz trawieniu z wykorzystaniem dichromianu (VI) potasu. W późniejszych etapach zdecydowano się na użycie mikroskopu Olympus GX41F oraz zrezygnowano z trawienia ze względu na szkodliwość odczynników oraz brak zasadności w przypadku analizy obrazów mikroskopowych pod względem wymiarów i porowatości drukowanych elementów.

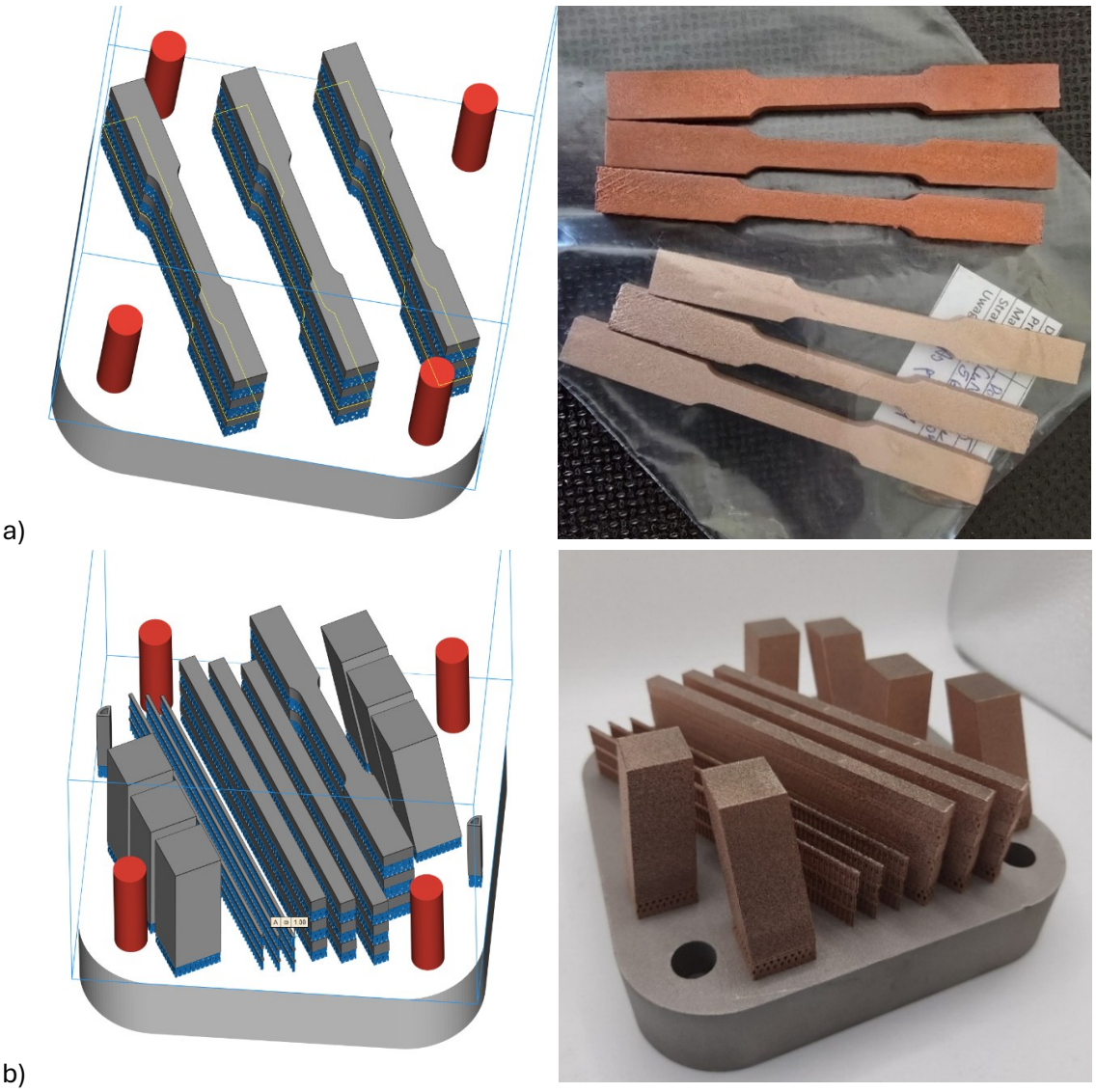
Obrazy mikroskopowe zostały wykorzystane do pomiarów gęstości względnej metodą binaryzacji obrazu względem wartości progowej oraz liczenia stosunku liczby pikseli białych, pochodzących od materiału, do całkowitej liczby pikseli zdjęcia. Podczas pomiaru porowatości względnej były z kolei liczone piksele czarne. Do szukania wartości progowej wykorzystano histogramy zdjęć mikroskopowych wykonane za pomocą bibliotek *numpy* i *matplotlib*. Zdjęcia w surowej formie nie nadawały się do pomiaru ze względu na zakłócenia pochodzące od najciemniejszych i najjaśniejszych pikseli, które znacznie zaburzały pomiar – zdjęcie bez odfiltrowanych zakłóceń mogło odznaczać się gęstością względną zmniejszoną nawet o 7-8%. W ramach obróbki zdjęć sporządzono skrypt z interaktywnymi suwakami, pozwalający na ocenę gęstości w zależności od wartości progowych, którego działanie przedstawiono w rozdziale 3.3.3 na Rys. 42. Ostatecznie zastosowano także *post-processing* w postaci rozmycia gaussowskiego o promieniu 1σ oraz normalizację każdego zdjęcia do zakresu intensywności 0 – 1.

W przypadku preparatyki metalograficznej próbek cienkościennych, konieczne było zmienienie dotychczas stosowanej metodyki otrzymywania zgładów i wykorzystanie płynnych żywic epoksydowych, chemoutwardzalnych, nie wymagających oddziaływania ciśnienia uszkadzającego strukturę wydruków. W tym celu wykorzystano zestaw EpoFix Kit firmy Struers zawierający żywicę i utwardzacz mieszane w proporcjach objętościowych 15:2, którymi zalano próbki umieszczone

w teflonowych foremkach i pozostawiono na noc do utwardzenia w podciśnieniu. Próbki następnie oszlifowano na zestawie papierów ściernych o gradacjach od 220 do 4000, wypolerowano na szeregu zawiesin o malejącej wielkości cząstek sięgającej 1 µm i poddano obserwacji na mikroskopie metalograficznym Olympus GX41 z oprogramowaniem do obserwacji Stream Essentials. Każda z 36 blaszek drukowanych oddzielnymi strategiami została sfotografowana w 6 różnych miejscach dając łącznie 216 zdjęć mikroskopowych, które poddano analizie za pomocą skryptu.

Analiza wytrzymałościowa próbek wykonywana była na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4505/5500R 100 kN. Po pierwsze, badano na niej parametry wytrzymałościowe takie jak wytrzymałość na rozciąganie R_m czy umowna granica plastyczności $R_{0,2}$. Dobór kształtu i rozmiaru próbki stanowił pewne wyzwanie. Z jednej strony ograniczenie obszaru roboczego do około 10 cm wymuszało sięgnięcie po mniejsze formaty próbek, z drugiej praktyka wykazała, że mimo ich obecności w normach branżowych, nie dają one zawsze powtarzalnych rezultatów. Po części jest tak dlatego, ponieważ niewielki wydruk ma większy udział spieczonej i porowatej warstwy wierzchniej (drukowanej parametrami z grup *upskin*, *downskin* oraz *border*) w stosunku do litej objętości [159], [160]. Problem ten można rozwiązać, stosując naddatki oraz obróbkę ubytkową, jednak uznano, że wycinanie próbek z drukowanego bloku, produkcja odpadów oraz pomiar idealnych parametrów nie występujących w praktyce mija się kompletnie z ideą wytwarzania przyrostowego oraz praktycznym celem pracy. Dodatkowy problem stanowiła konieczność uwzględnienia w eksperymencie anizotropii, właściwości nieodzownej dla procesów przyrostowych. Dane literaturowe nie dostarczają jednoznacznej odpowiedzi, która orientacja wydruku skutkuje wyższą odpornością na zrywanie, jednak w przeważającej części można zaobserwować wyższe wyniki dla próbek drukowanych w orientacji poziomej (ułożonych prostopadle do kierunku budowy). W publikacji przeglądowej Xie i in. [161] odporność na zrywanie stopu AlSi10Mg różniła się o ok. 2% dla próbek drukowanych w orientacji pionowej i poziomej. Podobne różnice zauważono dla Ti-6Al-4V przetwarzanego za pomocą lasera pulsacyjnego. Różnice sięgające 6% i 11% na korzyść orientacji poziomej zaobserwowano w dwóch publikacjach dla stali 316L. W publikacji Xie i in. [162]

zgłoszono o 53% wyższą odporność na zrywanie w kierunku poziomym, jednak różnica ta zmalała do 13% po starzeniu próbek. Biorąc po uwagę powyższe doniesienia oraz ograniczone zasoby materiałów wsadowych, do próby wytrzymałości na rozciąganie wykorzystywano kształtki opisane przez normę ASTM E8, które dla oszczędzenia czasu pracy urządzenia drukowano w stosach pokazanych na Rys. 25. Analizę te wykonywano pod sam koniec badań, na zoptymalizowanej strategii druku na próbkach w orientacji poziomej, a dane traktowano pomocniczo, jako dopełnienie eksperymentu, uznając osiągane wartości za wytrzymałość maksymalną.



Rys. 25. Platformy procesowa z próbkami do badań wytrzymałości na rozciąganie (a), chropowatości w funkcji nachylenia (graniastosłupy pochyłe) oraz przewodności elektrycznej (pręty) (b)

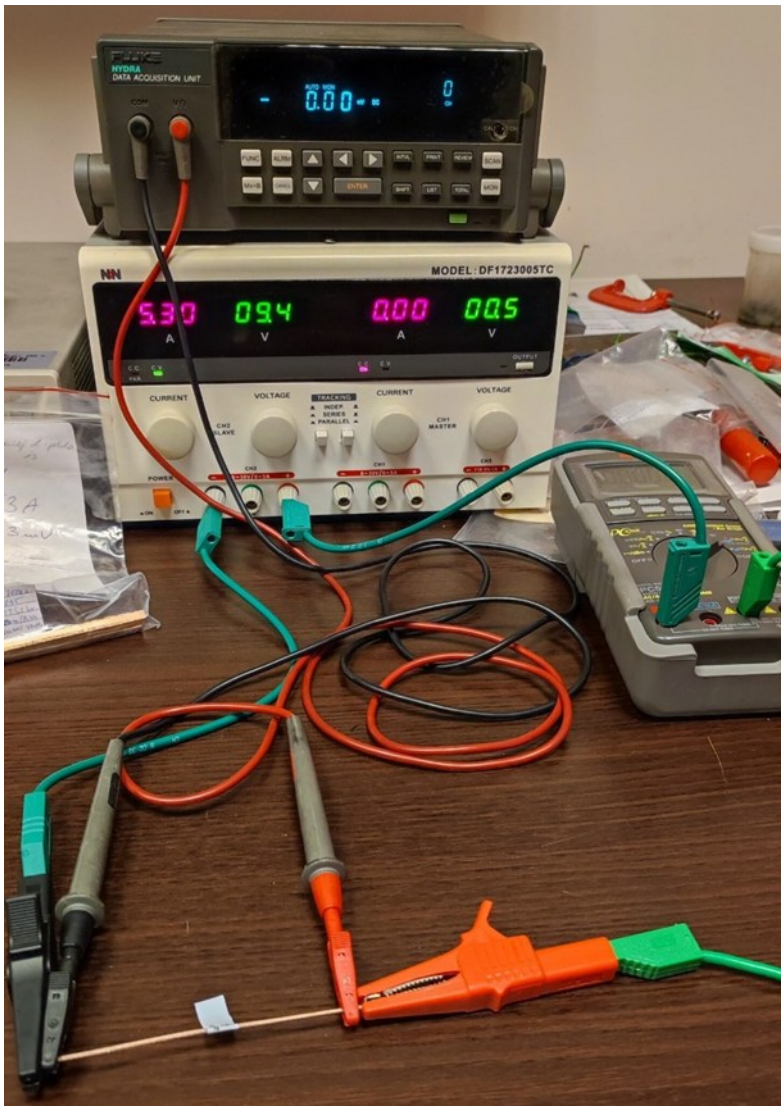
Drugim zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 4505/5500R 100 kN wykorzystanym w pracy było ściskanie porowatych struktur komórkowych wytworzonych ze stopu CuNi2SiCr po wystawieniu na klasyczną obróbkę cieplną oraz HIP. W tych analizach z kolei skupiono się na wyłonieniu najlepszej obróbki, a także najlepszej geometrii komórki elementarnej przez porównanie właściwości takich jak moduł Younga E, umowna granicy plastyczności $\sigma_{0,2}$ czy wytrzymałość na ściskanie σ_{max}.

Pomiary przewodności elektrycznej stopu CuNi2SiCr zostały wykonane na prętach o przekrojach 1x1 mm oraz 5x5 mm pozbawionych podpór i oszlifowanych. Połowa z 6 próbek została poddana starzeniu w temperaturze 550°C przez 3 godziny, a resztę pozostawiono w stanie podstawowym (*as-printed*). Próbki obrobione cieplnie zostały dodatkowo poddane piaskowaniu w celu usunięcia zewnętrznej, utlenionej warstwy. Następnie zmierzono napięcie na próbkach, do których przyłożono stały prąd na stanowisku przedstawionym na Rys. 26. Zebrane dane wykorzystano do obliczenia przewodności właściwej według wzoru (12):

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{U \cdot S} \left[\frac{m \cdot A}{V \cdot m^2} = \frac{S}{m}\right] \tag{12}$$

gdzie: l to długość przewodnika (odległość między punktami pomiaru napięcia), I to natężenie prądu, U to napięcie, a S to pole przekroju przewodnika.

Ze względu na widoczne nieuzbrojonym okiem nieregularności wymiarów próbek, jako pole przekroju przyjęto wartość średnią, liczoną z dwóch wymiarów prostopadłych w 5 miejscach przy założeniu prostokątnego przekroju również w przypadku drutu 1x1 mm. W ostatecznej wartości niepewności pomiaru uwzględniono zmienność statystyczną pomiarów (typu A) jak i niepewność wynikającą z wykorzystanych narzędzi pomiarowych (typu B), wykorzystując metodę propagacji błędu. W przypadku stopu CuCr1Zr, zastąpiono próbki o przekroju 1x1 próbkami o przekroju 3x3 mm ze względu na lepszą miarodajność pomiaru (mniejszy udział porowatej warstwy wierzchniej).



Rys. 26. Układ do pomiaru przewodności złożony z generatora prądu stałego, woltomierza oraz amperomierza

W przypadku stopu CuSn10P zdecydowano się na zastosowanie metod potencjodynamicznych dla oceny podstawowych parametrów korozyjnych. Jako próbki wykorzystano drukowane płytki o wymiarach 10 x 10 x 4 mm poddane szlifowaniu na kolejnych papierach ściernych o malejącej ziarnistości aż do gradacji 2000. Wyznaczanie parametrów prądu korozji j_{corr}, potencjału korozji E_{corr} i oporu polaryzacji R_p oparto o normę ASTM G102. Badania przeprowadzono w środowisku 3,5% NaCl, wykorzystując próbkę stopu CuSn10P jako elektrodę roboczą, elektrodę Ag/AgCl jako elektrodę odniesienia i siatkę platynową jako elektrodę pomocniczą. Wartość prądu korozji była mierzona co 0,001 V.

Kolejną badaną właściwością materiału była chropowatość. Pomiarów dokonano na przenośnym mierniku chropowatości powierzchni SRT-220 zgodnym z normą ISO-4287. Do badań początkowo wykorzystano próbki w kształcie pochyłych graniastosłupów czworokątnych z dwoma parami równoległych ścian bocznych o różnych nachyleniach (odchylenie od pionu równe 0, 10, 20 i 30°) w kształcie równoległoboków. Tak skonstruowana próbka pozwalała na zmierzenie zależności chropowatości od nachylenia ścianki osobno dla ścianek skierowanych w górę (*upskin)* jak i w dół (*downskin*). Próbki te jednak nie pozwalały na należytą ocenę anizotropii chropowatości wzdłuż i w poprzek warstw przy jednakowej, maksymalnej długości odcięcia λ, dlatego w późniejszych badaniach zdecydowano się na analizę płytek, gdzie badana była tylko jedna para równoległych ścian bocznych w kształcie kwadratu i gdzie możliwy był pomiar 5 odcinków przy odcinku odcięcia 2,5 mm w obu kierunkach. W późniejszych etapach eksperymentu badano również wpływ obróbki poprocesowej, tj. polerowania i obróbki wibrościernej, na chropowatość ścianek o różnych nachyleniach.

Zachowanie względem promieniowania elektromagnetycznego wytworzonych przyrostowo absorberów ze stopu CuCr1Zr zostało zmierzone za pomocą analizatora wektorowego VNA. Wydajność ekranowania (SE) oraz współczynniki odbicia (R), transmisji (T) i absorpcji (A) były mierzone w dziedzinie częstotliwości w zakresie 5,85 – 8,17 GHz po wykonaniu próby ślepej oraz zamontowaniu próbki o znanej grubości w falowodzie zapatrzonym w holder. W ramach jednego z pomiarów wykonano kompozyt o osnowie w postaci wydrukowanego absorbera ze stopu CuCr1Zr, w oczkach którego umieszczono pastę zawierającą nanocząstki ferrytu (Fe_3O_4), będącą produktem innego projektu badawczego prowadzonego w jednostce zatrudniającej doktoranta. Opis wpływu warunków syntezy, wielkości cząstek i ich morfologii na zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego był jednak poza zakresem poniższej pracy.

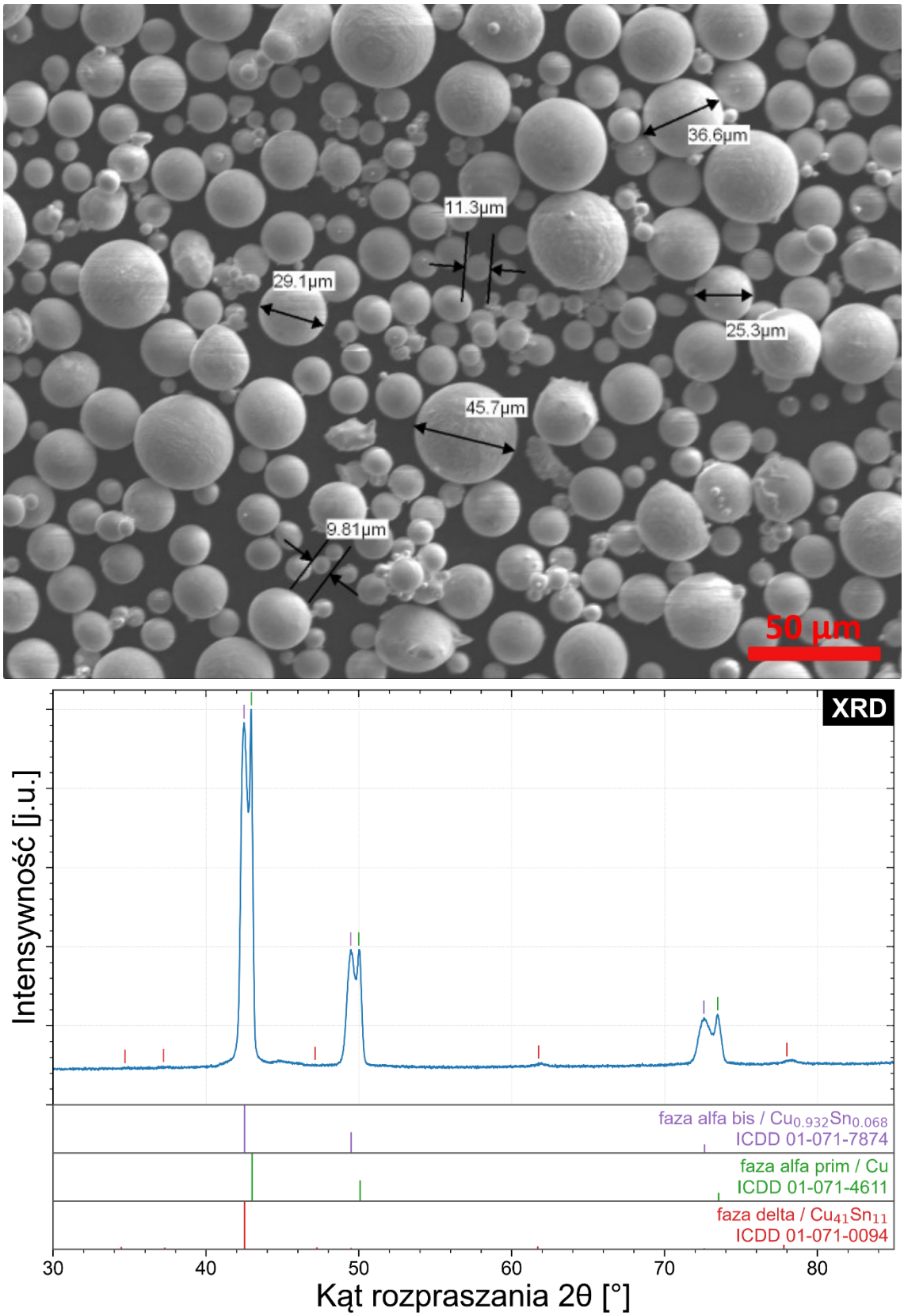
3.3. Wyniki badań

3.3.1. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuSn10P

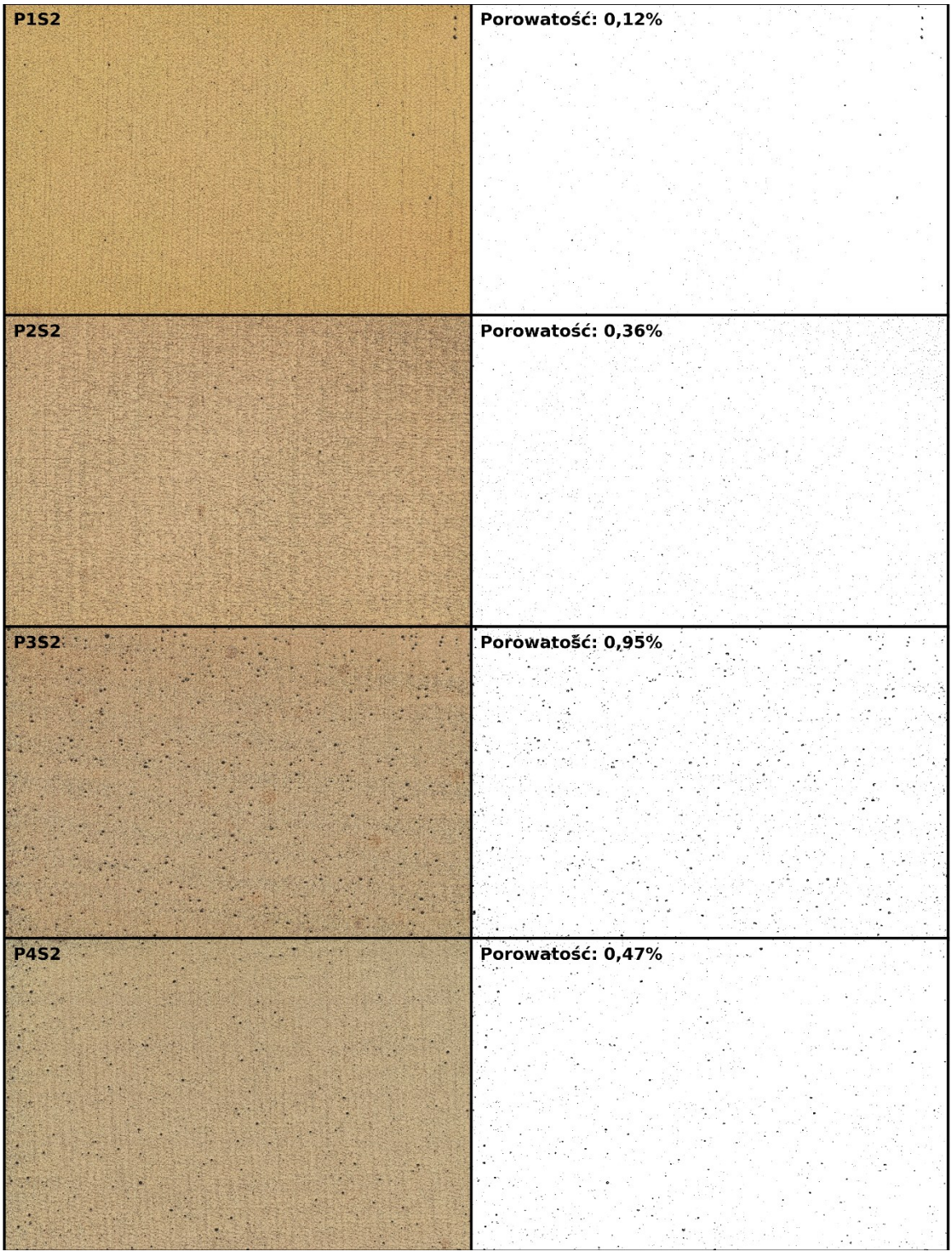
Badania nad optymalizacją parametrów dla stopu rozpoczęły się od formalnej oceny jakości materiału wsadowego. Analiza pod mikroskopem skaningowym wykazała sferyczną morfologię cząstek, umiarkowaną zawartość drobnych przytwierdzonych cząstek satelitarnych oraz stosunkowo niewielki średni rozmiar cząstek na poziomie 26 ± 16 μm. Dodatkowo, pomiar składu chemicznego EDS w siedmiu punktach wykazał zgodną z założeniami zawartość cyny i fosforu na poziomie odpowiednio 11,02 ± 1,08 i 0,26 ± 0,08% wag. oraz dopuszczalny poziom zanieczyszczeń pochodzących od tlenu na poziomie 0,35 ± 0,24% wag. Biorąc pod uwagę niską czułość techniki pomiarowej względem pierwiastków lekkich, dwa ostatnie wyniki potraktowano jako wynik jakościowy. Z kolei stosunkowo duża wartość niepewności dla Sn może sugerować niejednorodności składu chemicznego. Potwierdziła to analiza XRD nieprzetworzonego proszku, która wykryła obecność dwóch odrębnych roztworów stałych miedzi – ubogiego (α') i bogatego w cynę (α'') oraz śladowe ilości opisywanej w literaturze, m. in. przez Scudino [125] fazy δ. Poglądowe zdjęcie proszku przedstawiono poniżej wraz z dyfraktogramem na Rys. 27.

Kolejnym krokiem było wyznaczenie strategii druku, które zostaną użyte do wytworzenia próbek materiałowych. Stop CuSn10P był pierwszym badanym materiałem, przez co podczas prac nad nim ograniczono się do najbardziej podstawowych metod opisanych w rozdziale 3.2.2.

W badaniach materiałowych w pierwszej kolejności skupiono się na ocenie gęstości wydruków. W tym celu drukowane płytki poddano preparatyce metalograficznej i wykonano zdjęcia mikroskopowe, które następnie poddano binaryzacji za pomocą skryptu wykorzystującego język *Python* i bibliotekę *scikit-image*. Porowatość została obliczona jako procent czarnych pikseli w stosunku do całkowitej liczby pikseli na zdjęciu. Zdjęcia mikroskopowe wraz z przetworzonym obrazem, z którego uzyskano dane przedstawiono poniżej na Rys. 28.



Rys. 27. Zdjęcie mikroskopowe proszku CuSn10P przy powiększeniu 100x w kontraście elektronów wtórnych SE wraz z dyfraktogramem



Rys. 28. Zdjęcia mikroskopowe płytek drukowanych strategiami P1 - P4 w orientacji pionowej (V) wraz z obrazami po binaryzacji, które posłużyły do obliczenia porowatości

Dla najlepiej rokującej strategii, tj. P1., odznaczającej się najmniejszą porowatością przy najmniejszej mocy i drugiej najwyższej szybkości skanowania, wykonano dodatkowo pomiar gęstości metodą hydrostatyczną dający wynik

8,889 g·cm^{-3} z błędem standardowym 0,004 g·cm^{-3}. Przyjmując jako gęstość teoretyczną stopu CuSn10P mało dokładną wartość tablicową 8,9 g·cm^{-3}, z niepewnością wynikającą z rozkładu prostokątnego równą $\frac{0,05}{\sqrt{3}}$, przekłada się to na gęstość względną na poziomie 99,88% z błędem standardowym 0,33% lub rozszerzonym ± 0,65%. W publikacji Chena [163] poświęconej otrzymywaniu połączenia bimetalicznego CuSn10/316L za pomocą SLM za optymalną strategię przyjęto moc 300 W, szybkość skanowania 700 mm·s^{-1}, *hatch distance* 0,085 mm, grubość warstwy 0,030 mm. Uzyskano gęstość względną na poziomie zaledwie 98,66% czyli ok. 8,775 g·cm^{-3}.

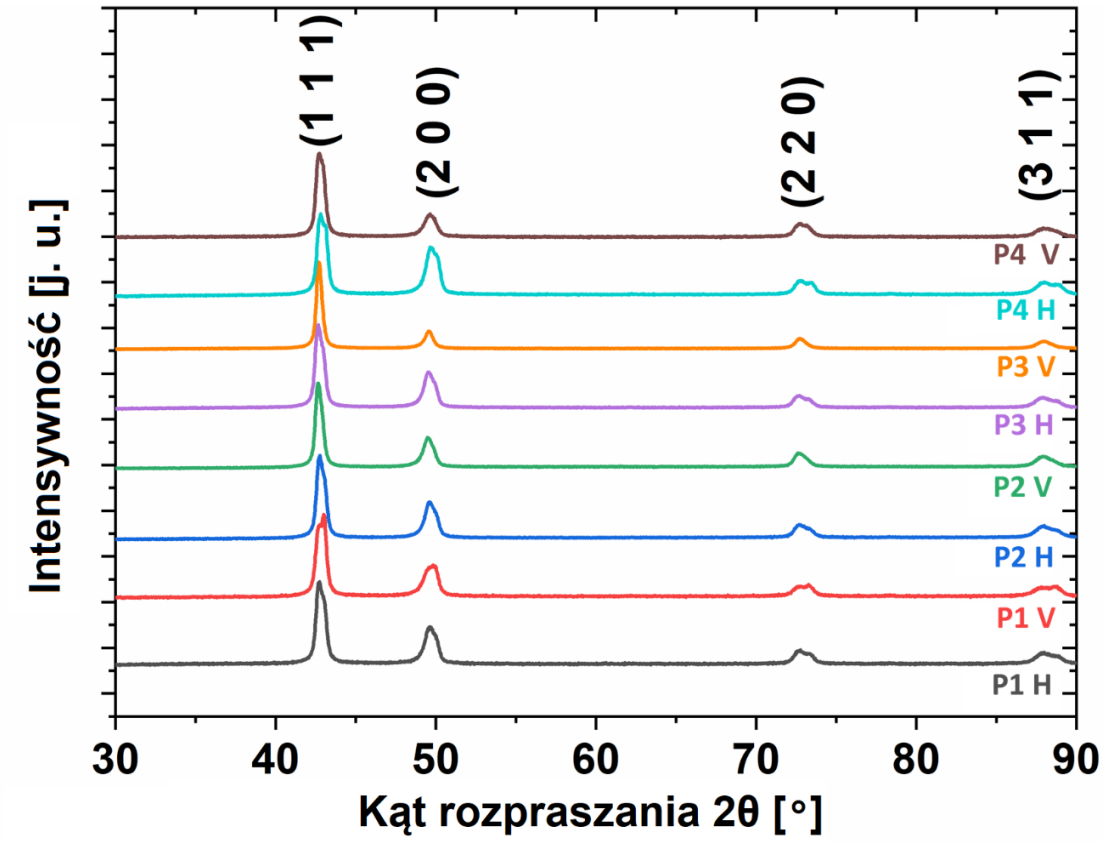
Następnie przeprowadzono analizę składu fazowego metodą XRD oraz analizę składu chemicznego metodą EDS zestawioną z obserwacjami pod mikroskopem skaningowym. Zbiorczy dyfraktogram rentgenowski dla płytek został przedstawiony na Rys. 29 a). Pobieżna analiza wyników pozwoliła na identyfikację refleksów pochodzących jedynie od płaszczyzn krystalograficznych α(Cu). Dopiero dokładne przeskalowanie wykresu oraz dekonwolucja sygnału ujawniły obecność wszystkich faz zaobserwowanych wcześniej dla nieprzetworzonego proszku, tj. α', α'' oraz śladowych ilości fazy δ, co pokazano dla próbki P1 H na Rys. 29 b). Dokładny przebieg nagłego krzepnięcia stopu CuSn10 jest nadal przedmiotem debat. Część autorów postuluje wytworzenie się nierównowagowej, tetragonalnej fazy $Cu_{5.6}Sn$ [164], [165]. Inni z kolei przypisują wszystkie niepochodzące od roztworu α refleksy fazie δ [166], co nie wydaje się odpowiadać uzyskanym wynikom, ze względu na bardzo niskie intensywności pozostałych refleksów fazy δ widoczne na dyfraktogramie. Interesujący mechanizm krystalizacji zaproponował Chen i in. [167]. Zespół powołuje się na różnice w wartościach stosunku gradientu temperatury i szybkości frontu krystalizacji w różnych częściach jeziorka ciekłego metalu, które przekładają się na odrębne mechanizmy krystalizacji stopu przy krawędzi i we wnętrzu przetopionej ścieżki oraz tłumaczą powstanie obszarów ubogich i bogatych w cynę. Podobnie jak w poniższej pracy, zidentyfikowali oni fazy α', α'' oraz δ.

Obserwacje pod mikroskopem skaningowym wykazały śladowe ilości porów i pęknięć oraz rys i drobin ściernych po preparatyce próbek. Pomiary składu

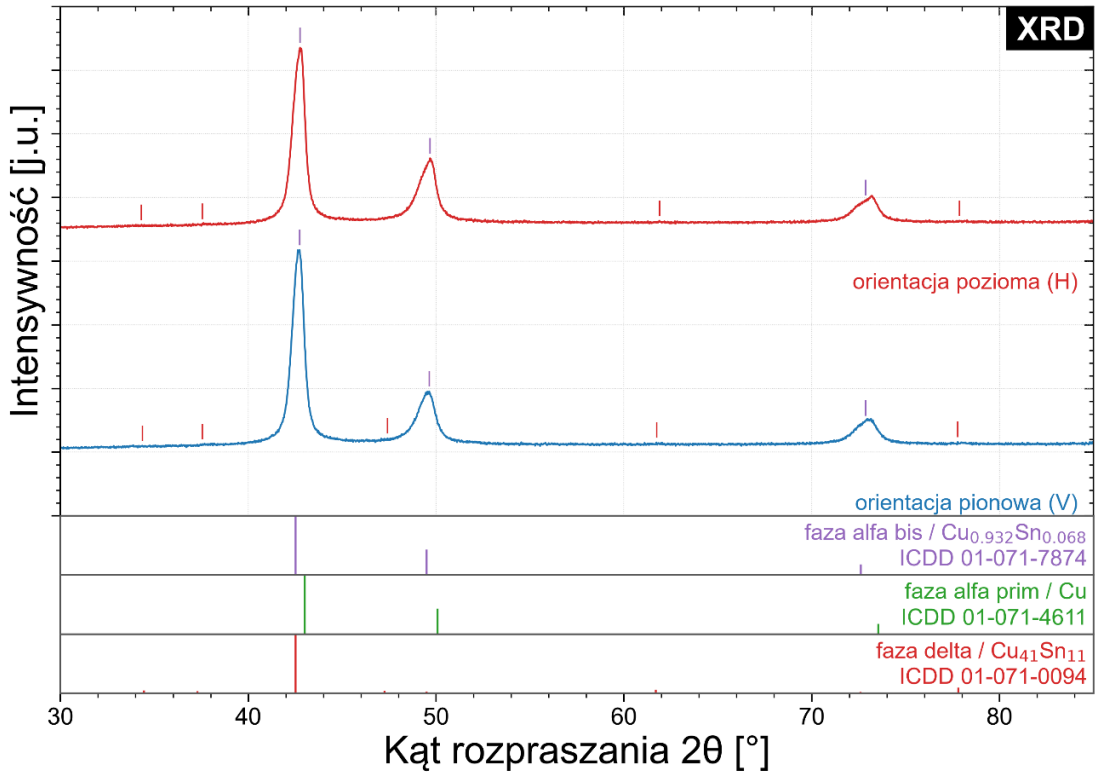
chemicznego techniką EDS w reprezentatywnych miejscach wykazały spadek zawartości Sn o ok. 1,4% wag. względem proszku, co wskazuje na możliwość odparowania niewielkiej ilości tego pierwiastka ze stopu podczas procesu SLM. Test t Welcha wykonany za pomocą funkcji *ttest_ind* w bibliotece Scipy wykazał wartość p poniżej 0,02, co wskazuje na istotność statystyczną. Za istotnością wyniku przemawia fakt, że Cu i Sn są pierwiastkami ciężkimi, o nienakładających się liniach spektralnych, co zmniejsza wartość błędu pomiarowego w technice EDS, jednakże aby wykluczyć wszelkie wątpliwości, kolejne badania powinny zostać rozszerzone o pomiar wykorzystujący wzorce, np. spektroskopię dyspersyjną długości fali (ang. *WDS*).

Uwagę zwróciły również niewielkie segregacje widoczne przy powiększeniu 15 tys. razy w skali submikrometrycznej, różniące się zawartością cyny o 5% wag. względem otoczenia, które przedstawiono na Rys. 30 a). Wydzielenia fazy δ-$Cu_{41}Sn_{11}$ zgodnie ze wzorem stechiometrycznym powinny zawierać ok. 36,2% wag. Sn, dlatego przyjęto, że widoczne segregacje to zidentyfikowane na dyfraktogramie, naprzemiennie występujące fazy bogate i ubogie w cynę. Hipotezę wydają się potwierdzać również niejednorodności widoczne na mapie Cu i Sn na Rys. 30 c) i d). Ze względu na niską rozdzielczość EDS i zbieranie danych z pewnego obszaru nawet w trybie punktowym, dokładniejsze badania powinny zostać przeprowadzone z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Właściwości wytrzymałościowe zostały zbadane za pomocą mechanicznej próby rozciągania próbek zgodnych z normą ASTM E8, której wyniki pokazano w Tab. 6. W przypadku wytrzymałości materiału na rozciąganie R_m, otrzymano wartość o prawie 40 MPa wyższą niż w publikacji Scudino, jednocześnie osiągając dolny zakres wydłużenia procentowego A dla drukowanych próbek. Dodatkowo, stwierdzono stosunkowo silną liniową korelację między zmierzoną porowatością a wartością R_m, obliczając wartość współczynnika Pearsona równą 0,91.

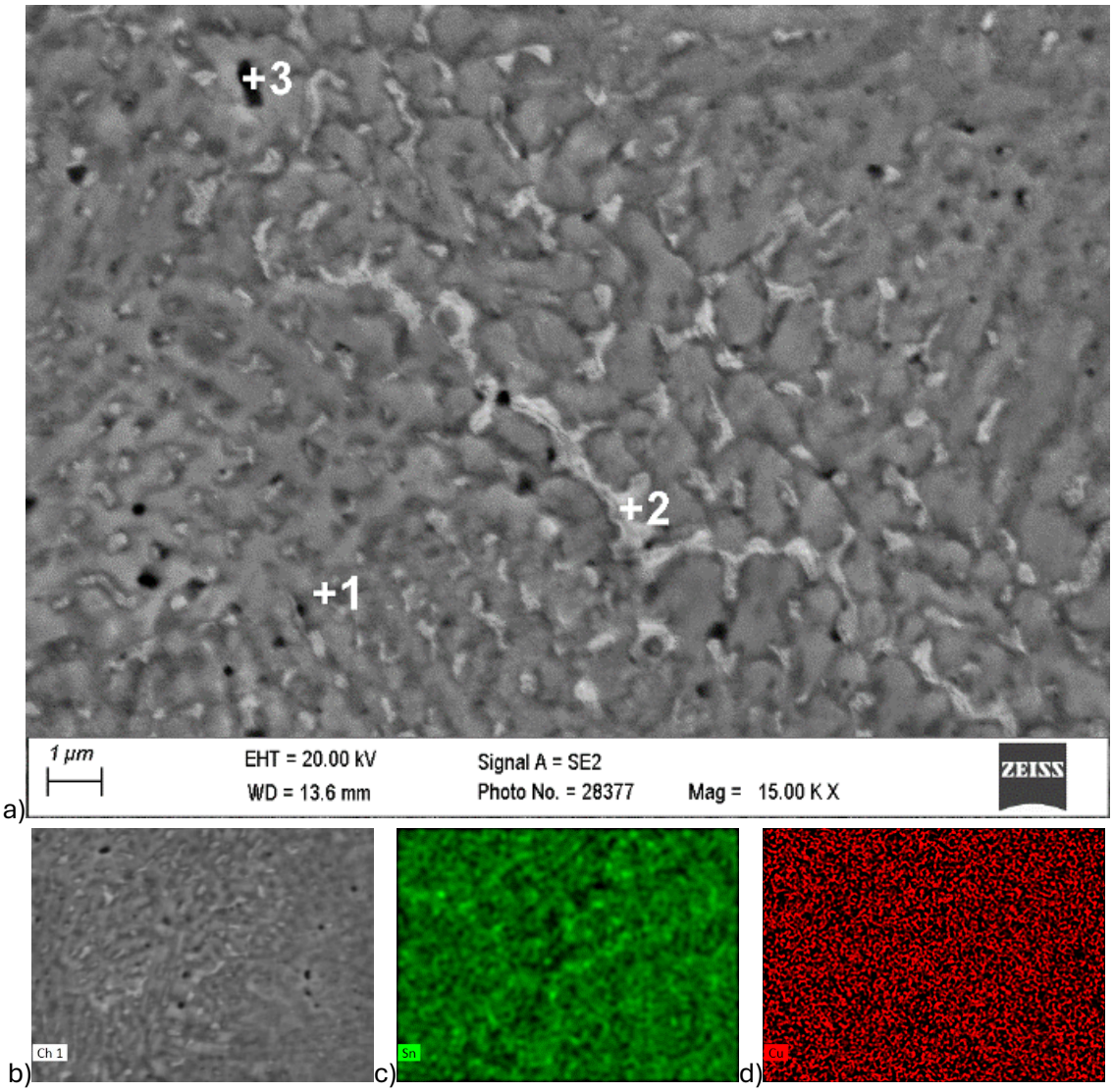


a)



b)

Rys. 29. Dyfraktogramy rentgenowskie: dla próbek wydrukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej (H) i pionowej (V) (a) oraz szczegółowy dyfraktogram dla optymalnej strategii P1 (b).



Rys. 30. Analiza SEM i EDS próbki P1 H: zdjęcie w pow. 15000x z widocznymi niewielkimi segregacjami (punkt 2.) zawierającymi 16,61% wag cyny względem 11,53% wag. zaobserwowanych w otoczeniu (punkt 1.) (a); mapy rozkładu pierwiastków: zdjęcie źródłowe (b), Sn (c), Cu (d)

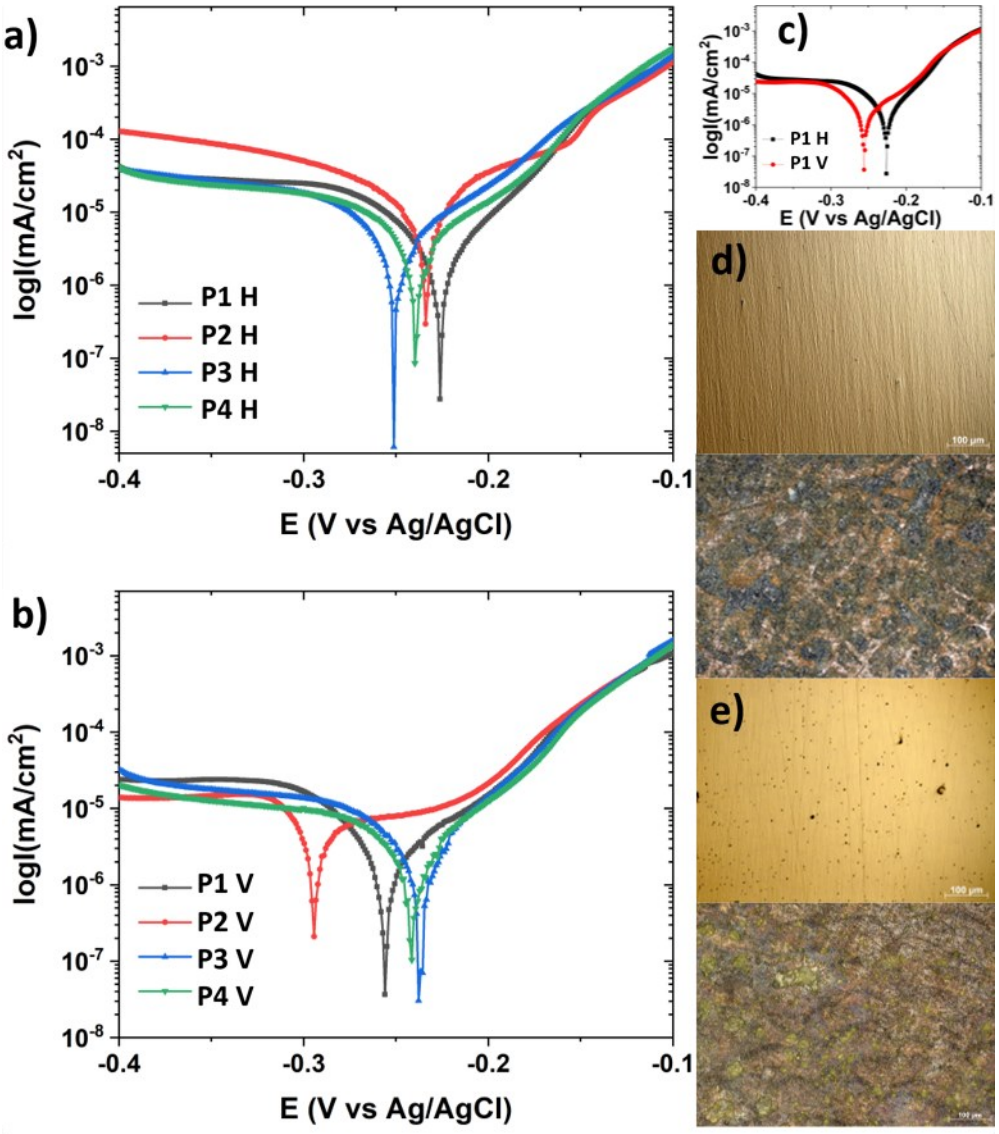
Tab. 6. Wyniki mechanicznej próby rozciągania próbek ASTM E8 drukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej (H); R_m - wytrzymałość na zrywanie, A – wydłużenie procentowe

Próbka	R_m **[MPa]**	A **[%]**
P1 H	449,5 ± 0,4	6,9 ± 1,2
P2 H	434,9 ± 2,1	6,1 ± 0,3
P3 H	421 ± 6,4	4,3 ± 1,4
P4 H	443,3 ± 4,7	7,4 ± 0,5

Na Rys. 31 przedstawiono krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla próbek stopu CuSn10P wytwarzanych metodą L-PBF z zastosowaniem różnych strategii druku (P1–P4) oraz dwóch orientacji próbek: poziomej (H) i pionowej (V). Na podstawie uzyskanych przebiegów wyznaczono podstawowe parametry elektrochemiczne zestawione w Tab. 7, tj. potencjał korozyjny E_{corr}, opór polaryzacyjny R_p oraz gęstość prądu korozyjnego j_{corr}.

Najkorzystniejsze właściwości elektrochemiczne uzyskano dla próbki P3 V, charakteryzującej się najniższą wartością gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}) równą 0,914 μA·cm^{-2} oraz najwyższym oporem polaryzacyjnym (R_p) równym 5,339 kΩ. Wskazuje to na najniższą szybkość procesów korozyjnych spośród analizowanych wariantów. Z kolei próbki P2 H oraz P4 H wykazywały najwyższe wartości j_{corr}, wynoszące odpowiednio 25,695 oraz 19,925 μA·cm^{-2}, co świadczy o zwiększonej intensywności procesów korozyjnych. Jednocześnie próbki te charakteryzowały się relatywnie niskimi wartościami oporu polaryzacyjnego.

Dosyć dużym zaskoczeniem okazał się wynik niskiej gęstości prądu korozyjnego dla porowatych próbek drukowanych strategią P3 w obu orientacjach. Literatura przedmiotu dostarcza jednak dowodów na to, że porowatość, mimo stwarzania sprzyjających warunków dla korozji wżerowej i zwiększania powierzchni granicy faz, na której zachodzą reakcje chemiczne, nie ma wyłącznego wpływu na właściwości korozyjne, w szczególności, kiedy ma ona wartość poniżej 1%. Rośnie wtedy udział czynników takich jak rozkład wielkości ziaren, wielofazowość czy rozkład przestrzenny wydzieleń [168]. Wszystkie próbki w orientacji pionowej odznaczały się mniejszą gęstością prądu korozyjnego w porównaniu z odpowiadającymi im próbkami zorientowanymi poziomo. Może to wskazywać na wpływ orientacji wytwarzania na zachowanie elektrochemiczne materiału, związany m.in. z kierunkowością mikrostruktury, ułożeniem ścieżek przetopienia oraz rozkładem wydzieleń i porów otwartych na badanej powierzchni. Wpływ parametrów procesu L-PBF i wynikających z nich różnic mikrostrukturalnych na odporność korozyjną materiału opisali również Puga i in. [169]. Próbki drukowane strategiami P1 i P3, w których wykorzystano niższą wartość mocy wiązki wykazały mniejsze wartości prądu korozyjnego.



Rys. 31. Krzywe polaryzacji dla próbek stopu CuSn10P drukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej, H(a) i pionowej, V (b) wraz z panelami przedstawiającymi różnicę między orientacją H i V dla strategii P1 (c) oraz mikrostruktury badanych próbek: litej P1 (d) oraz porowatej P3 (e)

Tab. 7. Punkty charakterystyczne krzywych polaryzacji dla drukowanych próbek: E_{corr} – potencjał korozyjny; R_p – opór polaryzacyjny, j_{corr} – gęstość prądu korozji

Próbka	E_{corr} [V]	R_p [kΩ]	j_{corr} [µA·cm^{-2}]
P1 H	-0,226	3,452	4,272
P1 V	-0,256	4,540	3,067
P2 H	-0,231	1,290	25,695
P2 V	-0,284	2,480	9,825
P3 H	-0,254	2,889	3,580
P3 V	-0,236	5,339	0,914
P4 H	-0,238	2,779	19,925
P4 V	-0,245	4,792	2,144

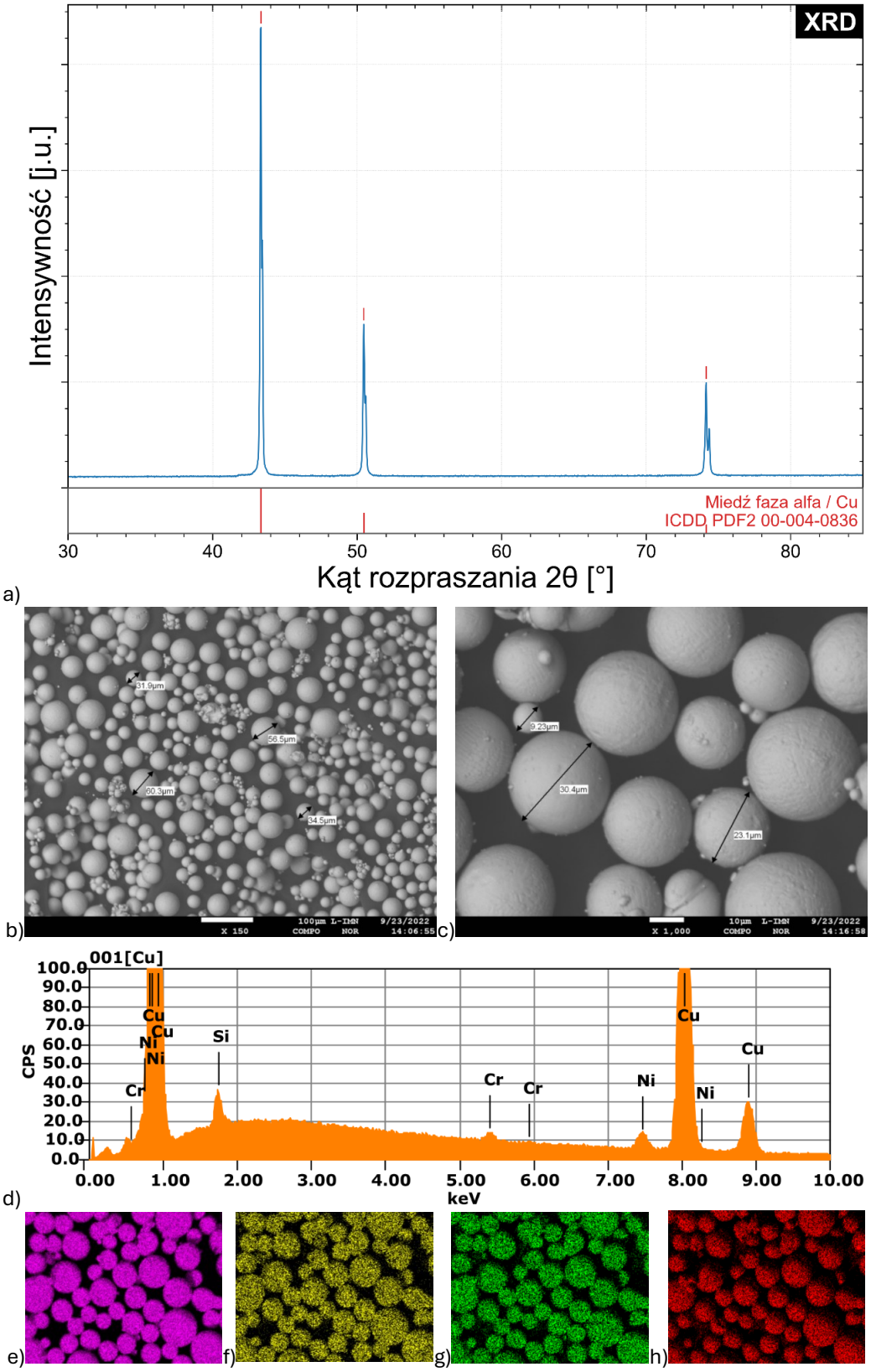
Może to świadczyć o powiązaniu odporności korozyjnej ze złożonymi zjawiskami mającymi miejsce podczas krzepnięcia stopu opisanymi przy okazji omawiania składu fazowego stopu CuSn10P. Niższa moc wiązki prowadzi też na ogół do szybszego krzepnięcia i większego rozdrobnienia ziarna, co zwykle poprawia odporność korozyjną [168], [170], [171].

Wykonane pomiary potencjodynamiczne są trudne do jednoznacznej interpretacji i sugerują konieczność wykonania kolejnych analiz (TEM, EBSD, EIS), które pozwoliłyby na dogłębne poznanie mechanizmu krystalizacji stopu, budowy ziaren i ich granic oraz powiązanie tych informacji z mierzonymi właściwościami. Ze względu na ograniczoną przydatność tej metody w osiągnięciu głównego celu pracy, tj. opracowania strategii druku prowadzących do otrzymania litych elementów, jej wykorzystanie w dalszych eksperymentach zostanie ograniczone.

3.3.2. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuNi2SiCr

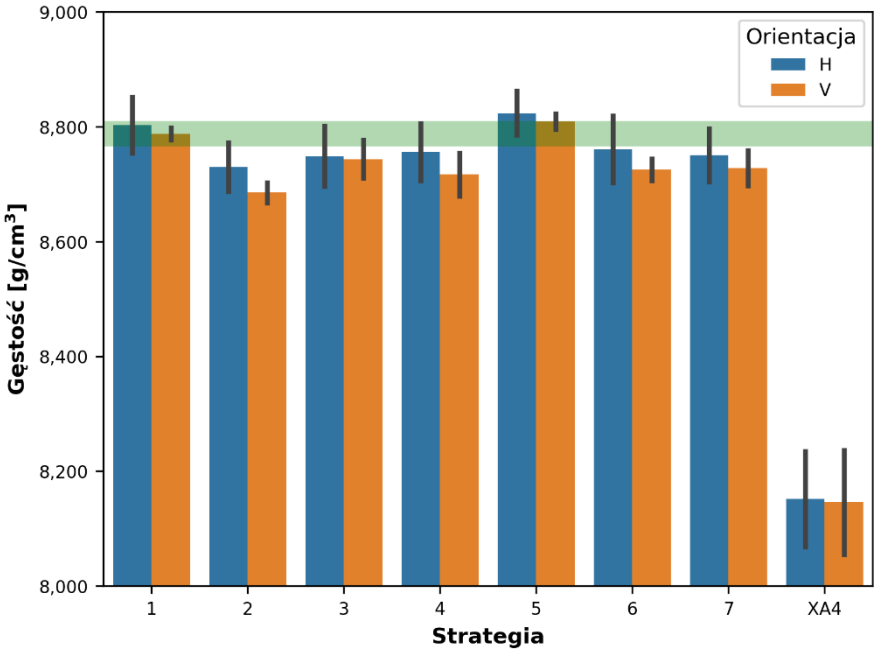
Podobnie jak w przypadku badań nad CuSn10P, procedurę rozpoczęto od oceny jakości surowca. Analiza rozkładu wielkości cząstek wykazała medianę równą 36 µm z dolnym kwartylem równym 23 µm i górnym 53 µm, co mieści się w zakresie zalecanym przez producenta urządzenia. Gęstość proszku mierzona na aparacie helowym wyniosła 8,810 ± 0,004 $g \cdot cm^{-3}$ i przyjęto ją w dalszej części pracy jako gęstość referencyjną dla wydruków ze stopu CuNi2SiCr. Ocena jakości została zakończona analizą XRD, obserwacjami SEM oraz pomiarami składu chemicznego techniką EDS (Rys. 32).

Na dyfraktogramie zidentyfikowano refleksy pochodzące jedynie od roztworu stałego miedzi. Obraz mikroskopowy ujawnił regularną, sferyczną morfologię z nielicznymi skupiskami cząstek satelitarnych. Mapy EDS wykazały jednolity skład chemiczny proszku, a analiza w 10 punktach pozwoliła na ustalenie zawartości wagowej dodatków stopowych na poziomie Ni 2,93 ± 0,12%, Si 0,72 ± 0,05%, Cr 0,49 ± 0,05%, co również mieści się w dopuszczalnych granicach deklarowanych przez producenta.



Rys. 32. Analiza materiałowa wyjściowego proszku CuNi2SiCr: dyfraktogram (a); zdjęcia SEM w kontraście masowym przy powiększeniu 150x (b) i 1000x (c) widmo EDS (d); mapy rozkładu pierwiastków: miedzi (e), niklu (f), chromu (g) oraz krzemu (h)

Po ocenie jakości proszku wykonano pierwszy zestaw próbek za pomocą strategii 1-7 zgodnie z metodyką opisaną wcześniej dla materiału CuNi2SiCr w rozdziale 3.2.2. Wyniki pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną przedstawiono na Rys. 33. W ramach pierwszego etapu optymalizacji dwie strategie osiągnęły gęstość względną powyżej 99,50% gęstości teoretycznej. Biorąc jednak pod uwagę dosyć szerokie przedziały ufności, zdecydowano się na wykonanie dodatkowych testów statystycznych dla oceny istotności wyników.



Rys. 33. Pomiary gęstości wykonane w ramach pierwszej fazy optymalizacji strategii druku dla stopu CuNi2SiCr z podziałem na orientację poziomą (H) i pionową (V); kolorem zielonym zaznaczono przedział 99,50 – 100,00% gęstości użytego proszku; słupki błędów stanowią wartość błędu standardowego pomnożoną przez współczynnik t-studenta dla prawdopodobieństwa testowego (p) 0,05 (CI95%)

Aby uniknąć wymogów liczności, normalności i jednorodności wariancji stawianych zestawom danych przez dostępne testy parametryczne, zdecydowano się na testy nieparametryczne zaimplementowane w bibliotece *pingouin*:

- do oceny istotności różnicy między orientacjami druku użyto testu U Manna-Whitneya (Tab. 8),

- do oceny różnic między strategiami druku użyto testu Kruskala-Wallisa (Tab. 9) wraz z testem post-hoc Dunn'a z korektą Bonferroniego na wielokrotne porównania.

Test U Manna-Whitneya wykazał, że niewielkie różnice w gęstości między orientacją poziomą i pionową są istotne (p wartość poniżej 0,05). Na podstawie testu można wywnioskować, że w próbkach pionowych, przewyższających próbki poziome liczbą warstw, może zachodzić bardziej wyraźny efekt niewystarczająco mocnego zespolenia kolejnych nakładanych warstw, który należy potwierdzić analizą mikroskopową.

Tab. 8. Wynik testu U Manna-Whitneya na istotność różnic między poziomą i pionową orientacją druku

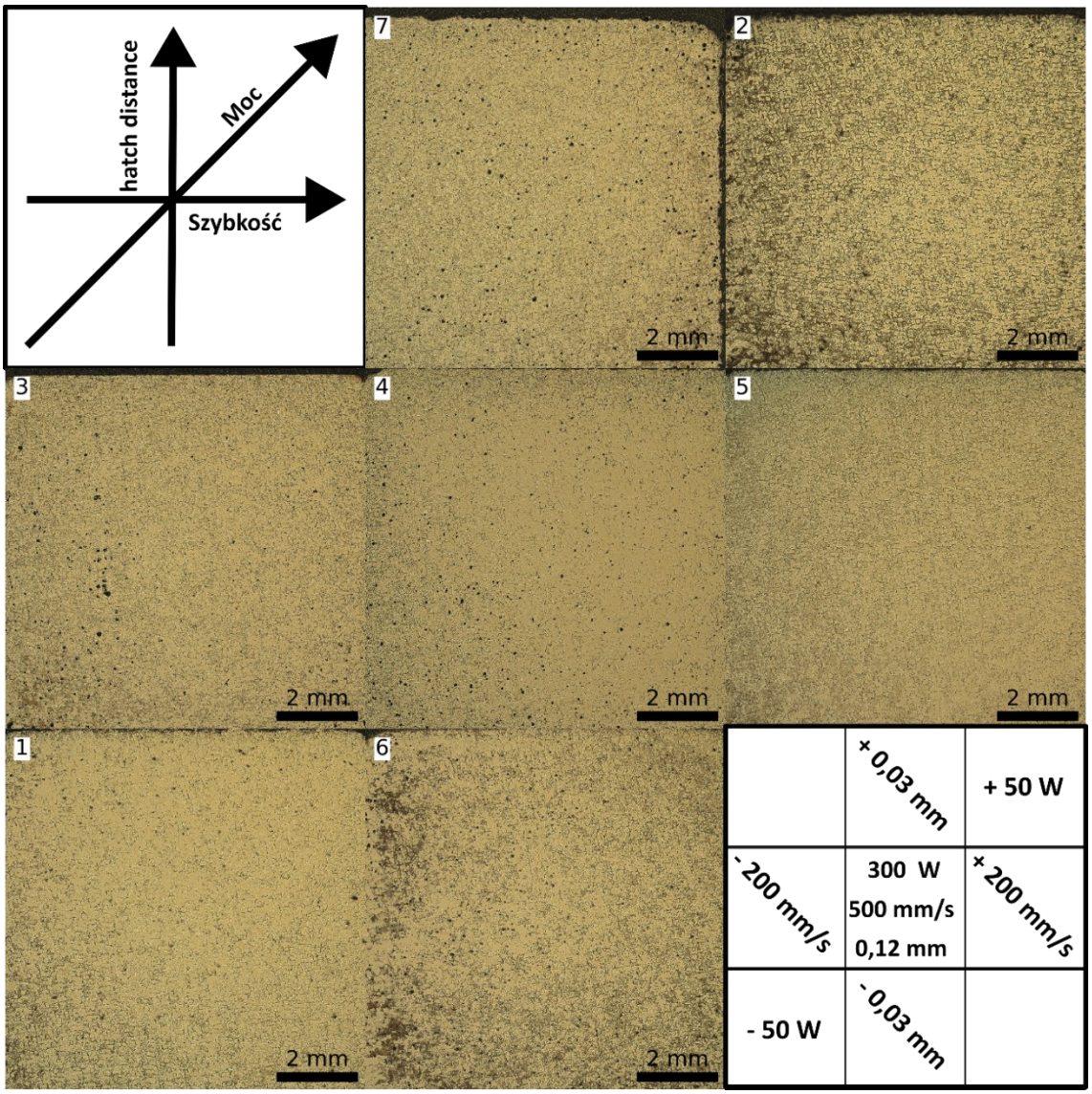
	Statystyka U	**Kierunek testu**	**p-wartość**
MWU	307,0	dwustronny	0,030511

Tab. 9. Wyniki testu Kruskala-Wallisa dla różnic w gęstości między strategiami druku z podziałem na orientacje próbek

Orientacja	**Kruskal_stat**	**Kruskal_p**
H	15,099567	0,019496
V	17,523810	0,007539

Ze względu na wyniki testu U Manna-Whitneya, test Kruskala-Wallisa przeprowadzono osobno dla obu orientacji druku. Ponownie otrzymano wynik istotny statystycznie ($p < 0,05$), jednak test post hoc Dunn'a porównujący różnice między poszczególnymi strategiami wykrył różnice o wątpliwej istotności na poziomie $p \approx 0,10$, które wzrosły do wartości 1 po zastosowaniu korekty na wielokrotne powtórzenia. Oznacza to, że przy stosunkowo niskiej liczności prób dla każdej strategii ($n = 3$), test nie ma wystarczającej mocy, by wykryć różnice między strategiami i należy przyjąć, że są one sobie równe, a wybór optymalnej strategii należy oprzeć na dodatkowych, komplementarnych pomiarach gęstości lub innych czynnikach, takich jak łatwość w przetwórstwie czy czas trwania procesu.

Wyniki pomiarów metodą hydrostatyczną zestawiono więc z obserwacjami mikroskopowymi. Próbki drukowane w orientacji poziomej oraz pionowej po trawieniu w dichromianie (VI) potasu pokazano odpowiednio na Rys. 34 i Rys. 35.

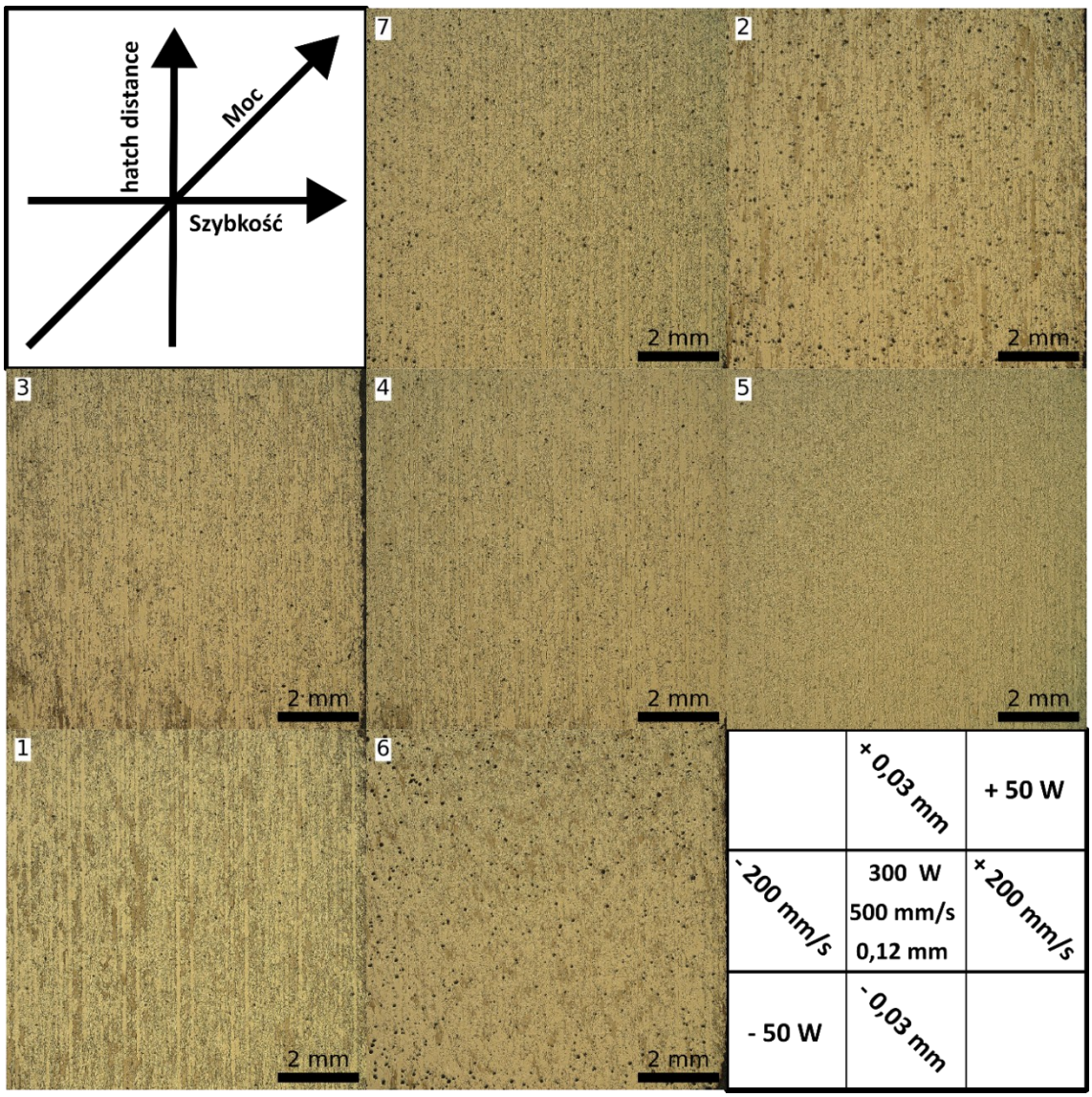


Rys. 34. Zestawienie zdjęć mikroskopowych dla płytek w orientacji poziomej drukowanych strategiami 1-7 ze stopu CuNi2SiCr wraz ze schematycznym przedstawieniem zmian w parametrach między strategiami

Trawienie uniemożliwiło pomiar porowatości metodą binaryzacji obrazu i zliczania czarnych pikseli, jak zostało pokazane dla stopu CuSn10P, ze względu na wprowadzenie na zdjęcia ciemnych pól nie będących porami. Niemniej, trawienie uwidoczniło mikrostrukturę silnie związaną z charakterystyką procesu. W orientacji

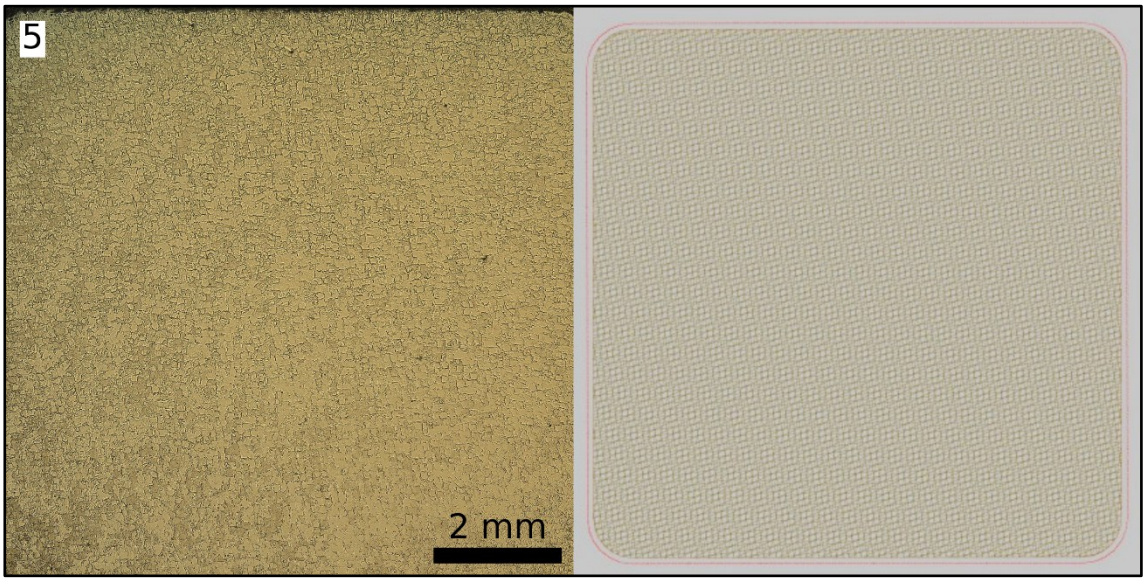
poziomej wyraźnie widoczna jest siatka przecinających się ścieżek o szerokości odpowiadającej parametrowi *hatch distance*. W orientacji pionowej powstałe struktury widoczne są z kolei jako kolumny.

Dla uwidocznienia wpływu jaki wygenerowany przebieg ścieżek lasera ma na mikrostrukturę próbek, na Rys. 36 zestawiono rzeczywiste zdjęcie próbki z widokiem czterech warstw pochodzących z pliku wsadowego, nałożonych na siebie w programie graficznym. Dzięki porównaniu można zauważyć periodyczną siatkę prostopadłych ścieżek, które odległością odpowiadają użytemu parametrowi *hatch distance*.



Rys. 35. Zestawienie zdjęć mikroskopowych dla płytek w orientacji pionowej drukowanych strategiami 1-7 ze stopu CuNi2SiCr wraz ze schematycznym przedstawieniem zmian w parametrach między strategiami

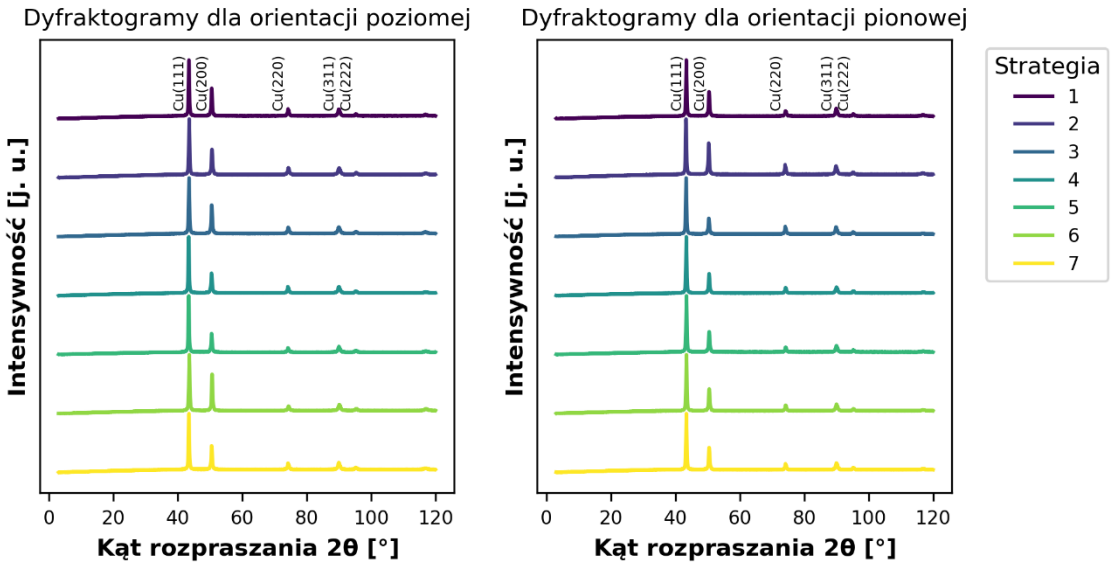
Biorąc po uwagę porowatość, wszystkie próbki charakteryzowały się porami sferycznymi, sugerującymi przegrzanie stopu podczas procesu L-PBF. Mimo że strategia nr 5 skutkowała powstaniem próbek o najmniejszej liczbie defektów, nawet one nie były ich zupełnie pozbawione. Zdecydowano się dlatego na drugi etap optymalizacji, wychodząc od strategii nr 5 i kierując się w przestrzeni parametrów procesowych w kierunku niższej gęstości dostarczanej energii, tj. w kierunku niższych mocy lasera oraz wyższych szybkości skanowania.



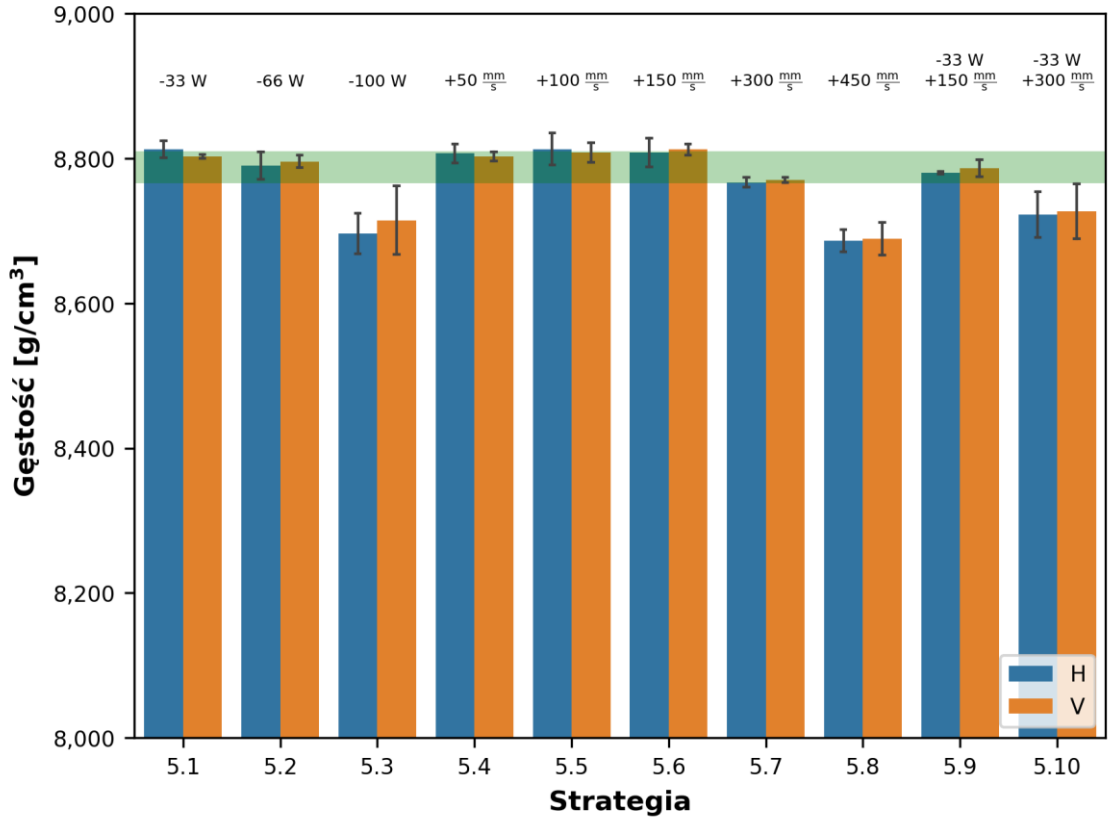
Rys. 36. Zestawienie rzeczywistego obrazu mikroskopowego dla próbki drukowanej strategią 5 w orientacji poziomej oraz obrazu powstałego przez nałożenie i pomnożenie 4 kolejnych widoków warstw wyeksportowanych z oprogramowania do wizualizacji ścieżek lasera na podstawie pliku wsadowego; widoczna periodyczna siatka prostopadłych ścieżek o odstępie odpowiadającym użytemu parametrowi *hatch distance*

Przed przystąpieniem do kolejnego etapu optymalizacji strategii druku, przyjrzano się wynikom pomiarów dyfraktometrycznych w celu potwierdzenia jednorodności składu fazowego. Wyniki przedstawiono na Rys. 37. Wszystkie refleksy zidentyfikowane na dyfraktogramach pochodzą od płaszczyzn krystalograficznych roztworu stałego miedzi. Wykluczono powstawanie podczas procesu niepożądanych faz w ilości powyżej progu wykrywalności metody.

Wyniki drugiej serii optymalizacji strategii druku dla stopu CuNi2SiCr pokazano na Rys. 38.



Rys. 37. Dyfraktogramy rentgenowskie dla pierwszego zestawu próbek drukowanych w orientacji poziomej i pionowej strategiami nr 1-7



Rys. 38. Wyniki pomiaru gęstości hydrostatycznej dla strategii 5.1 - 5.10 w ramach drugiej serii optymalizacji strategii druku; kolorem zielonym zaznaczono zakres 99,50-100,00% gęstości użytego proszku

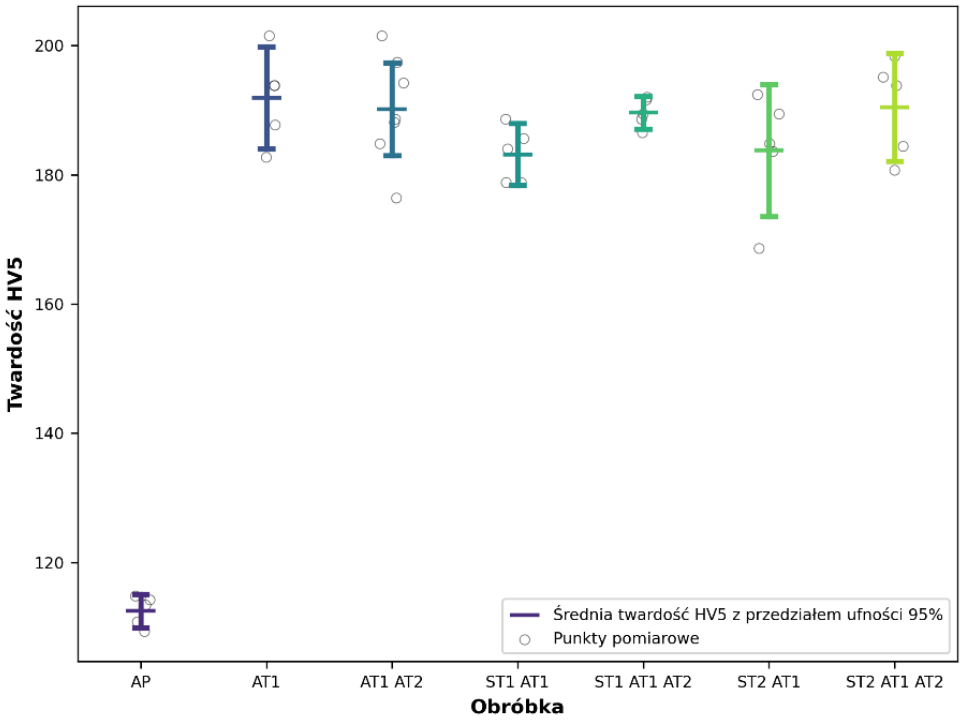
Biorąc pod uwagę, że strategia nr 5 spełniała kryterium gęstości względnej >99,50%, jednocześnie zdradzając oznaki doprowadzania do materiału zbyt

wysokiej gęstości energii (sferyczne pory widoczne na obrazach mikroskopowych), zdecydowano się na wykonywanie małych kroków w przestrzeni parametrów procesowych w kierunkach niższej gęstości mocy, tj. niższej mocy i wyższej szybkości skanowania, od punktu strategii nr 5. W przypadku zmniejszania mocy, zauważono negatywny efekt na średnią wartość gęstości już przy redukcji mocy o 66 W w stosunku do strategii wyjściowej. W przypadku zwiększania szybkości skanowania, negatywny efekt na gęstość zaczął występować między -150 i -300 $mm \cdot s^{-1}$.

Kryterium gęstości po drugiej fazie testów ostatecznie spełniały 4 strategie (5.1, 5.4, 5.5 i 5.6). Chociaż nie różniły się one między sobą pod względem statystycznym, finalnie zdecydowano się na przyjęcie strategii 5.6, o gęstości 100,00 ± 0,10% względem użytego proszku, jako optymalnej dla stopu CuNi2SiCr. Dzięki niej zmniejszono objętościową gęstość energii o ok. 12%, co pozytywnie wpłynęło na redukcję naprężeń cieplnych i łatwość przetwórstwa stopu w przyszłych działaniach projektowych. Ponadto, należy pamiętać, że zwiększenie szybkości skanowania w objętości materiału bez spadku otrzymywanej gęstości, przekłada się pozytywnie na skrócenie całkowitego czasu procesu przyrostowego. W tym przypadku zwiększono szybkość skanowania o 30% względem strategii wyjściowej. Ostateczna wartość skrócenia czasu trwania procesu będzie jednak mniejsza ze względu na mały, aczkolwiek mierzalny, wpływ innych parametrów, np. odpowiedzialnych za wydruk rejonu *border*, czy strefy *downskin,* a także istotny wpływ czasu nakładania kolejnej warstwy proszku, który rośnie wraz z wysokością wydruku.

Dla kolejnej serii płytek drukowanych strategią 5.6 wykonano obróbki opisane w Tab. 5. Każdorazowo wykonano 5 pomiarów twardości Vickersa przy obciążeniu 5 kG, których wyniki przedstawiono zbiorczo na Rys. 39. Ze względu na większą próbę n = 5, podjęto się oceny normalności i jednorodności wariancji dla zbioru danych odpowiednio testami Shapiro-Wilka oraz Levena, które nie dały podstaw do odrzucenia hipotez zerowych i potwierdziły założenia niezbędne dla porównania badanych grup testem ANOVA. Test ANOVA wykazał, że badane grupy danych różnią się jedynie, kiedy rozpatrujemy badane grupy obróbek łącznie z próbą ślepą (AP), co pokazano w Tab. 10. Kiedy wyłączymy z rozważań grupę AP, okazuje się, że badane obróbki nie wykazują istotnej różnicy statystycznej, dlatego przyjęto, że obróbką

optymalną jest obróbka najprostsza, czyli bezpośrednie starzenie wydruku w 550°C przez 180 min, umożliwiające podniesienie twardości ze 112,5 ± 2,9 do 191,9 ± 8,8 HV5.



Rys. 39. Pomiary twardości HV5 dla płytek drukowanych strategią 5.6 poddanych różnym obróbkom cieplnym opisanym w Tab. 5.

Tab. 10. Wyniki opracowania statystycznego dla danych z pomiarów twardości obrobionych płytek

Testy Shapiro-Wilka dla poszczególnych serii danych		
Grupa AP	W = 0,9058	p = 0,4426 (Normalność OK)
Grupa AT1	W = 0,9674	p = 0,8585 (Normalność OK)
Grupa AT1 +AT2	W = 0,9782	p = 0,9501 (Normalność OK)
Grupa ST1 + AT1	W = 0,8953	p = 0,3847 (Normalność OK)
Grupa ST1 + AT1 + AT2	W = 0,9399	p = 0,6650 (Normalność OK)
Grupa ST2 + AT1	W = 0,8787	p = 0,3035 (Normalność OK)
Grupa ST2 + AT1 + AT2	W = 0,9018	p = 0,4199 (Normalność OK)
Zbiorczy test Levene'a dla zbioru danych Test jednorodności wariancji (Levene): p = 0,4230 (OK)		
Test ANOVA dla całego zbioru danych p = 0,0000 (Średnie różnią się)		
Test ANOVA z wyłączeniem próby kontrolnej AP p = 0,2423 (Średnie są podobne)		

Potwierdziła się jednocześnie przesłanka sygnalizowana w literaturze przedmiotu na temat konieczności stosowania innej obróbki dla obiektów wytwarzanych w technologii L-PBF w stosunku do tradycyjnych metod odlewniczych – przyjęcie obróbki AT1 jako metody optymalnej nie byłoby możliwe, gdyby nie szybkie tempo chłodzenia uzyskiwane w jeziorku ciekłego metalu i otrzymanie roztworu przesyconego Cu w stanie *as printed*.

Zestawianie pomiarów twardości z pomiarami przewodności elektrycznej jest sprawdzonym podejściem przy ocenie poprawności wykonanego starzenia dla stopów miedzi [172]. Dlatego też, zdecydowano się na wykonanie pomiarów przewodności elektrycznej również dla stopu CuNi2SiCr, których wyniki wraz z niepewnościami przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Wyniki pomiarów przewodności próbek drukowanych ze stopu CuNi2SiCr o dwóch różnych przekrojach; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$

Przekrój [mm]	**Obróbka**	**Przewodność właściwa [MS · m^{-1}]**	**Względna niepewność rozszerzona [%]**	**IACS [%]**
1x1	550°C / 180 min	17,61 ± 3,54	20,07	30 ± 6
5x5	550°C / 180 min	23,88 ± 2,08	8,74	41 ± 4
1x1	As-printed	6,91 ± 1,46	21,24	12 ± 2
5x5	As-printed	8,38 ± 0,62	7,50	14 ± 2

Miedź jako dobry przewodnik wymaga zastosowania długich odcinków pomiarowych, małych przekrojów lub detektorów bardzo niskiego napięcia – dla próbek obrobionych cieplnie o przekroju 5x5 mierzone były napięcia poniżej 1mV. Przekrój 1x1 mm miał w teorii ułatwić pomiary, jednak druty o tym przekroju okazały się trudne do obrobienia po procesie wytwarzania przyrostowego ze względu na bardzo łatwą deformację. Zauważono również, że nie osiągały one tak wysokich wartości przewodności właściwej, przypuszczalnie ze względu na znacznie wyższy udział porowatej warstwy wierzchniej w całkowitym przekroju niż w przypadku prętów 5x5, gdzie przeważał udział litego rdzenia. W przypadku litych próbek 5x5, opracowana w ramach doktoratu wdrożeniowego obróbka cieplna pozwoliła na 3-

krotne zwiększenie przewodności elektrycznej wydruków mimo pominięcia etapu przesycania. Otrzymane wartości dorównują charakterystyce zadeklarowanej przez dystrybutora proszku Nikon SLM Solutions [173].

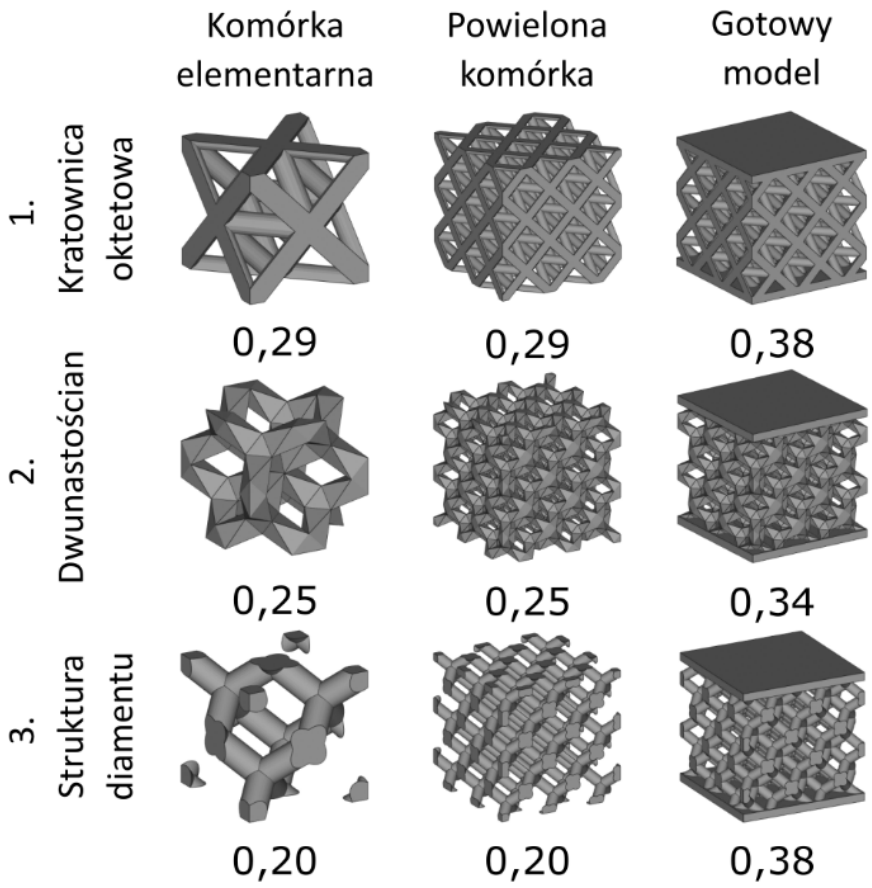
Wyniki porównano także z literaturą przedmiotu. W publikacji Ghaltaghchyana [174] dotyczącej stopu o zbliżonym składzie, CuNi2.5SiCr, próbowano osiągnąć wysoką gęstość względną przy użyciu niskich mocy i lasera pulsacyjnego. Autorzy zgłosili najlepsze wyniki dla mocy lasera równej 67,2 W, gdzie kolejne punkty odsunięte od siebie o 10 µm były naświetlane przez 10 µs, przy odległości *hatch distance* wynoszącej 80 µm i grubości warstwy równej 40 µm. Najwyższa otrzymana gęstość wynosiła 97,8%, co jest wynikiem relatywnie wysokim jak na bardzo niską wartość użytej mocy. Ich zaproponowana wysokotemperaturowa obróbka w 850°C poskutkowała wzrostem twardości do jedynie 85 HV0,1, a spowodowane przez wysoką temperaturę utlenienie i wydzielenie się faz międzymetalicznych obniżyło przewodność elektryczną do 0,66 MSm^{-1}. Z kolei zespół Fereiduniego [175] zgłosił jako optymalne parametry: moc lasera 270 W, szybkość skanowania 600 $mm \cdot s^{-1}$, *hatch distance* 0,11 mm i grubość warstwy 0,030 mm, otrzymując gęstość względną na poziomie 99,5%, co jest wynikiem bliskim osiągniętemu w pracy. Ich stop w stanie *as-printed* odznaczał się mniejszą twardością wynoszącą 100 HV, jednak zaproponowane bezpośrednie starzenie w 500°C przez 3 godziny poskutkowało średnią twardością na poziomie 235 HV, co jest wynikiem wyższym niż uzyskany w powyższych badaniach. Możliwe, że obróbka AT1 doprowadziła do przestarzenia i powinna zostać poddana dalszej optymalizacji.

3.3.3. Badania nad użytecznością spiekania w procesie L-PBF oraz celowo wprowadzoną porowatością na przykładzie stopu CuNi2SiCr

Chociaż trzon badań nad przetwórstwem stopu CuNi2SiCr stanowiły prace nad ustaleniem optymalnej strategii druku dla objętościowych elementów o wysokiej gęstości, pewną uwagę poświęcono również zagadnieniu celowo wprowadzonej porowatości – czy to na drodze manipulacji parametrami druku bliższymi spiekaniu, czy drukowaniem periodycznych struktur komórkowych o morfologii poru zdefiniowanej na poziomie geometrii w programie CAD.

Główną motywacją stojącą za eksploracją tego kierunku były problemy z otrzymaniem w laboratorium periodycznych struktur komórkowych (ang. *periodic cellular structures*) z wykorzystaniem wysokoenergetycznych strategii przeznaczonych do drukowania elementów objętościowych. Wynika to z faktu, że struktury komórkowe tworzone w technologii L-PBF stanowią zwykle trójwymiarowe kratownice zbudowane z belek o średnicy maksymalnie kilku milimetrów. Struktura taka w znacznie mniejszym stopniu radzi sobie z odprowadzeniem ciepła i w trakcie procesu przyrostowego deformuje się, często generując ostrzeżenia systemowe w oprogramowaniu urządzenia SLM125HL i uniemożliwiając ukończenie druku. W ramach pracy przetestowano więc, czy można wykorzystać spiekanie do tworzenia takich struktur i czy straty wytrzymałości spowodowane porowatością można skompensować w pewnym stopniu odpowiednią obróbką cieplną czy dogęszczaniem techniką HIP już po wytworzeniu problematycznej struktury.

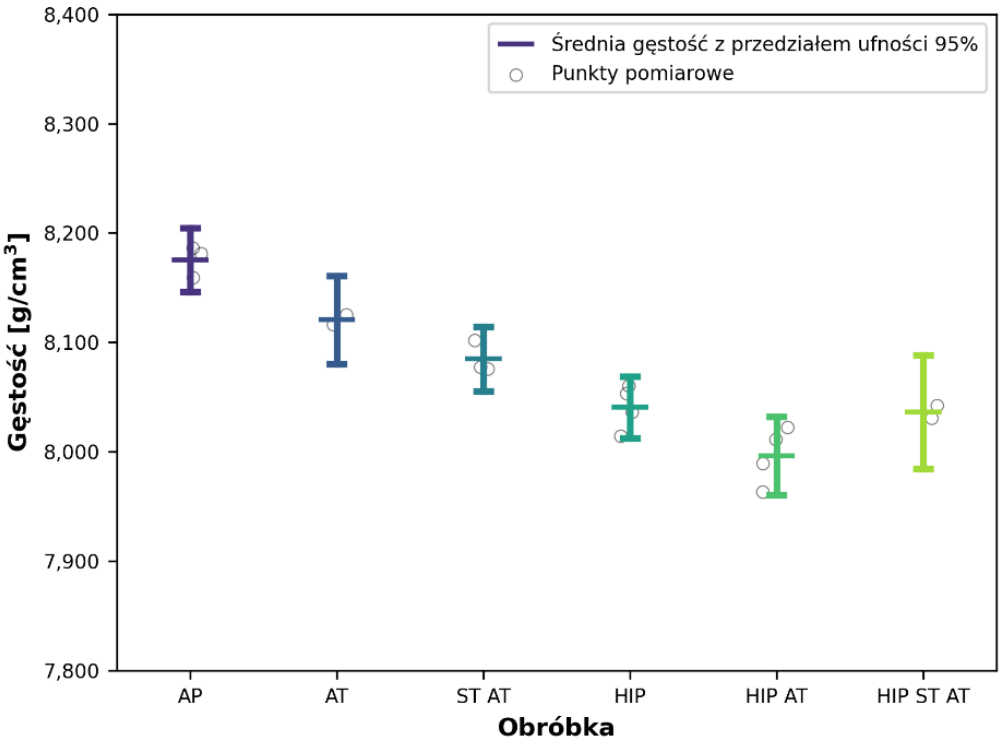
Jako struktur modelowych do oceny właściwości elementów spiekanych użyto konwencjonalnych płytek oraz kratownic wygenerowanych w Materialise Magics 23.01 na podstawie komórek elementarnych kratownicy oktetowej (ang. *octet truss*) stanowiącej połączenie oktaedru wpisanego w tetraedr, dwunastościanu foremnego (ang. *dodecahedron*) oraz struktury diamentu (Rys. 40). Wszystkie powyższe komórki były częstym przedmiotem badań na przestrzeni lat [176], [177]. Rozmiar każdej komórki elementarnej przyjęto jako 6,6 mm i powielono w trzech kierunkach w objętości sześcianu o wymiarach 16,5 x 16,5 x 16,5 mm. Na koniec, do każdej struktury dołączono płytki dla równomiernego rozkładu naprężeń podczas próby ściskania. Kostki zostały następnie wydrukowane przy użyciu strategii XA4 (Umiejscowionej w rozpatrywanej przestrzeni parametrów na Rys. 20, i o gęstości przedstawionej na Rys. 33), której dokładne parametry procesowe to: moc lasera 100 W, szybkość skanowania 400 $mm \cdot s^{-1}$, *hatch distance* 0,12 mm, co dało liniową gęstość energii na poziomie 0,25 $J \cdot mm^{-1}$ i objętościową gęstość energii przy grubości warstwy 0,03 mm na poziomie 69,4 $J \cdot mm^{-3}$. Dzięki zastosowaniu strategii XA4 proces był możliwy do ukończenia bezawaryjnie, w przeciwieństwie do strategii wysokoenergetycznych. Płytki wraz z kratownicami zostały następnie poddane obróbkom: dogęszczaniu w technologii HIP, przesycaniu (ST) i starzeniu (AT).



Rys. 40. Struktury periodyczne zbadane w ramach pracy wraz ze stopniem wypełnienia przestrzeni

Wyniki pomiarów gęstości hydrostatycznej przedstawiono na Rys. 41. Z pomiarów wynika, że strategia XA4 pozwala na osiągnięcie gęstości na poziomie 8,175 ± 0,036 g·cm^{-3}. Przyjmując wartość referencyjną wraz z jej niepewnością na podstawie pomiaru gęstości proszku z rozdziału 3.3.2, oznacza to gęstość względną równą 92,79 ± 0,20%. Dosyć zaskakującym było obniżenie gęstości w przypadku zastosowania technologii HIP mającej za podstawowe zadanie dogęszczać obiekty wykonane z materiałów proszkowych. Dalsze zgłębianie literatury przedmiotu pozwoliło wysunąć wniosek, że wynika to z otwartego charakteru porów wytworzonych podczas procesu L-PBF, nie dających się zlikwidować za pomocą technologii HIP [178]. Zdecydowana większość publikacji wykorzystuje HIP do końcowego dogęszczenia wydruków i redukcji ostatnich dziesiątych procenta porowatości do rzędu setnych procenta. W przypadku części o gęstości na poziomie 92%, w jej objętości znacznie wzrasta udział porów mających kontakt

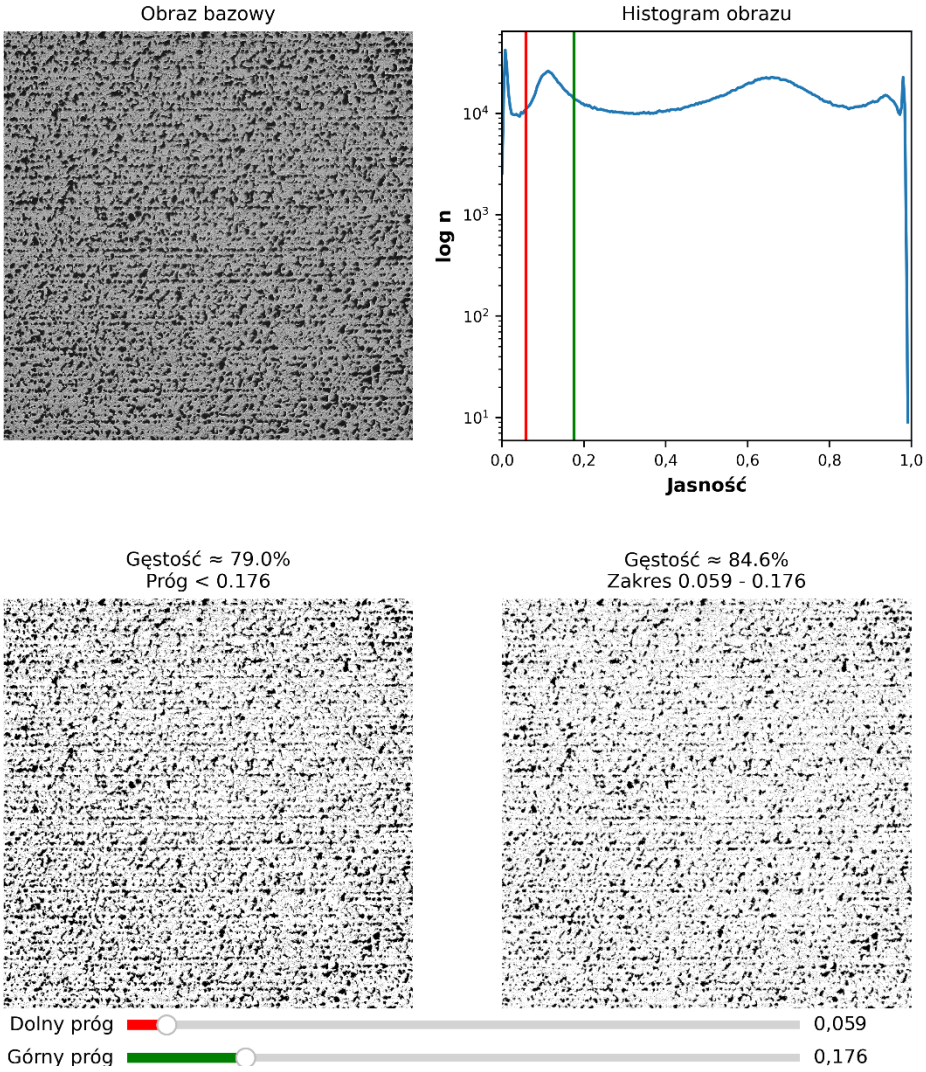
z powierzchnią. Nie może w takim przypadku zostać spełniony warunek otoczenia poru przez izostatyczne ciśnienie ze wszystkich stron w celu jego zasklepienia.



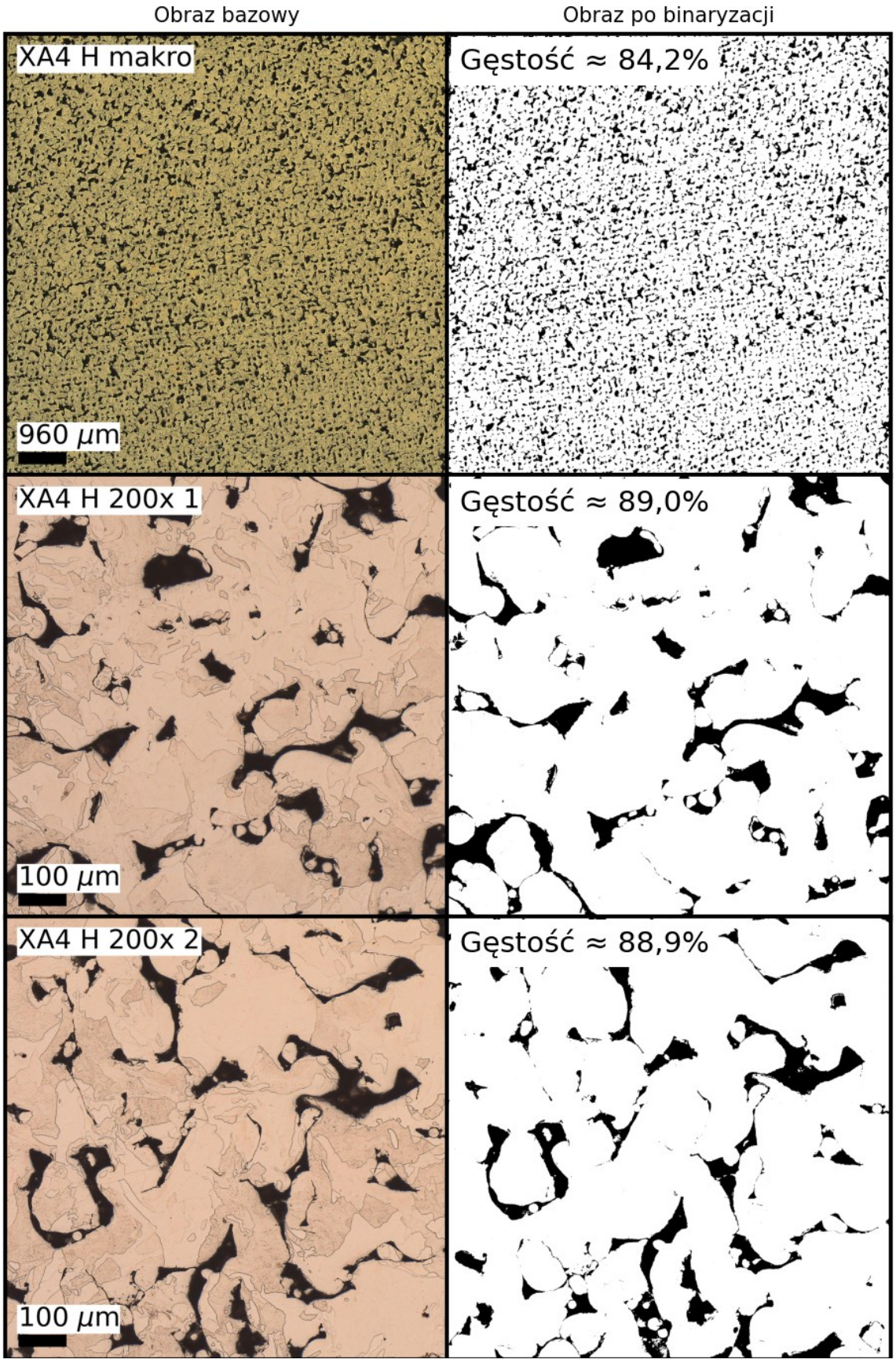
Rys. 41. Wyniki pomiarów gęstości hydrostatycznej dla płytek drukowanych strategią XA4 po obróbkach cieplnych i cieplno-mechanicznych (AP – stan podstawowy (ang. *as printed*), HIP – prasowanie izostatyczne na gorąco, AT – starzenie, ST – przesycanie)

Aby uzyskać więcej informacji na temat mikrostruktury, pomiary gęstości metodą hydrostatyczną połączono z pomiarami gęstości na podstawie zdjęć mikroskopowych. Ze względu na znaczną porowatość oraz uprzednie trawienie próbek, odnalezienie wartości progowej do binaryzacji obrazu i właściwej oceny gęstości okazało się zadaniem nietrywialnym. Dobrany próg binaryzacji (Rys. 42) pozwolił na usunięcie z ostatecznego obrazu linii pochodzących od granic wytrawionych ziaren widocznych na obrazach bazowych dla powiększeń 200x. Gęstość liczona na podstawie zdjęć makro była znacznie niższa w porównaniu z wartościami obliczonymi na podstawie zdjęć w powiększeniu 200x. Wynika to z faktu, że zdjęcia z dużą liczbą niewielkich porów o niewyraźnych krawędziach są znacznie bardziej czułe na wartość progową. Zwiększenie progu dla zdjęcia makro

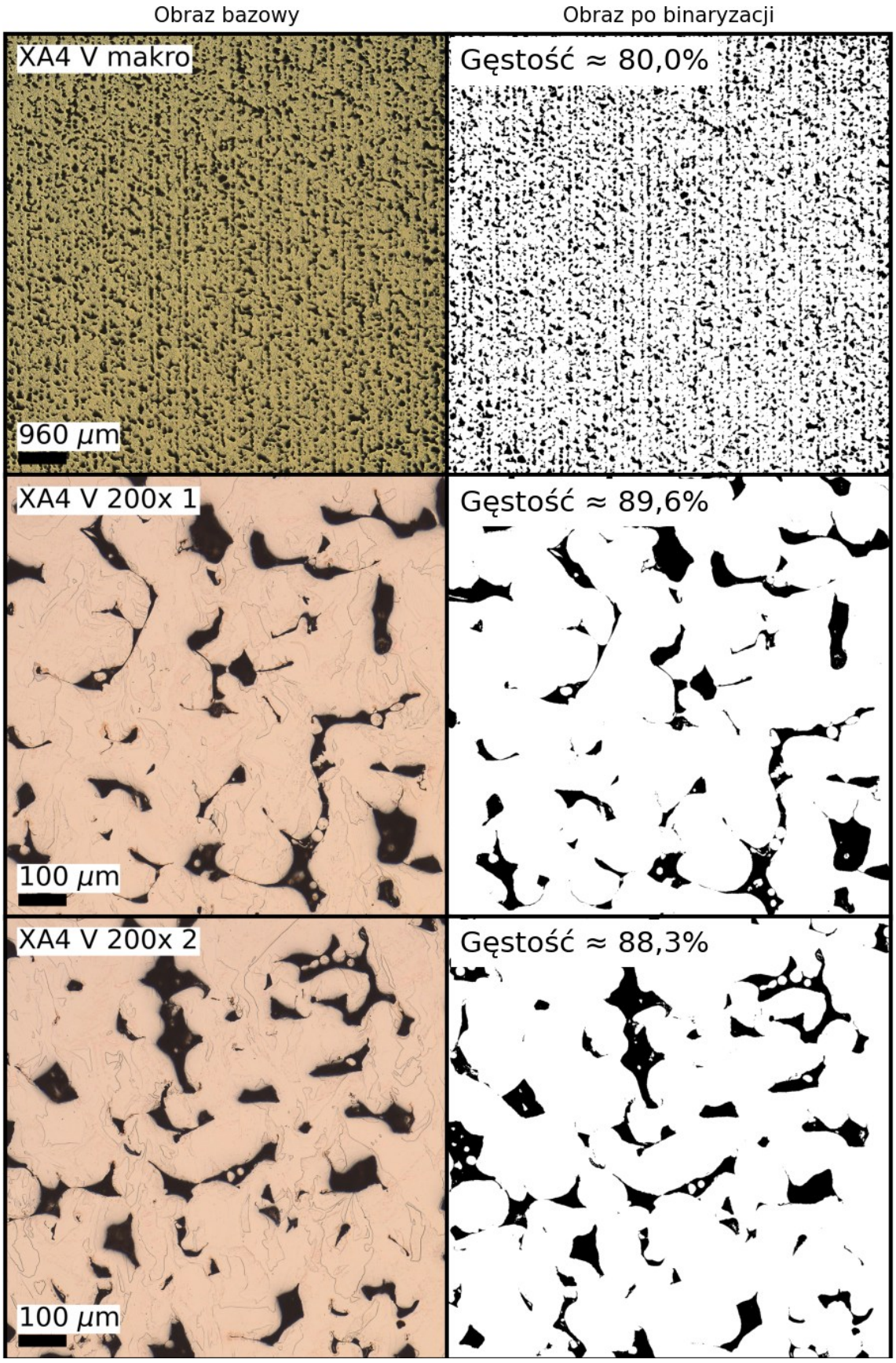
z 0,20 do 0,30 skutkuje spadkiem wartości wyliczonej gęstości o 5%, podczas gdy dla powiększenia 200x zmiana wynosi ok. 1%. Oznacza to, że przyszłe próby pomiaru gęstości tą metodą powinny odbywać się na większej liczbie zdjęć wykonanych w powiększeniu zapewniającym ostre odwzorowanie krawędzi porów, jednocześnie umożliwiającym obserwację reprezentatywnej ich liczby na jednym ujęciu. Same wartości gęstości względnej są niższe niż w przypadku pomiarów dokonanych metodą hydrostatyczną co jest w zgodzie z przewidywaniami, biorąc pod uwagę brak czułości metody hydrostatycznej na pory otwarte. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 43 i Rys. 44.



Rys. 42. Proces wyznaczania gęstości na podstawie zdjęć mikroskopowych w zależności od wybranej wartości progowej binaryzacji: zdjęcie bazowe w skali szarości > histogram przedstawiający liczność pikseli o danej jasności z zakresu 0 – 1 > zdjęcie po binaryzacji z wartością progową zaznaczoną na zielono > zdjęcie po binaryzacji z wartością progową zaznaczoną na zielono z odciętym szumem, którego próg zaznaczono na czerwono.

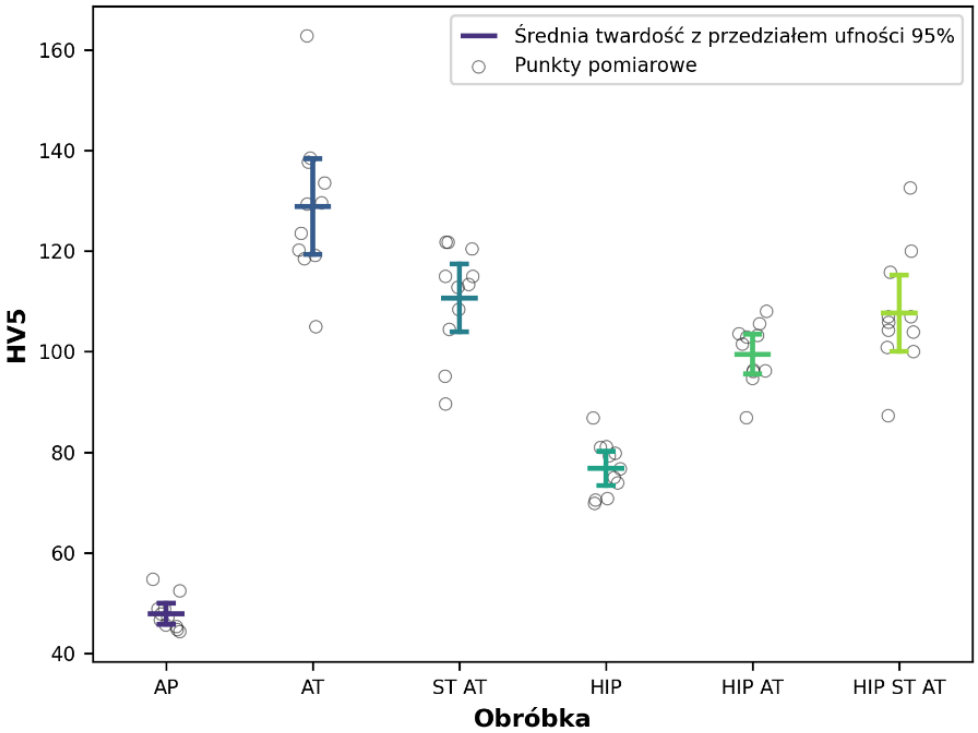


Rys. 43. Wyniki pomiaru gęstości metodą binaryzacji obrazu dla ujęcia makro oraz powiększenia 200x, dla płytki drukowanej w orientacji poziomej strategią XA4



Rys. 44. Wyniki pomiaru gęstości metodą binaryzacji obrazu dla ujęcia makro oraz powiększenia 200x, dla płytki drukowanej w orientacji pionowej strategią XA4

W następnej kolejności wykonano na płytkach pomiary twardości Vickersa, które przedstawiono na Rys. 45. Próbki spiekane strategią XA4 o gęstości względnej ok. 89% osiągały na ogół połowę twardości HV5 w porównaniu z próbkami litymi. Podobnie jak w przypadku próbek litych, najwyższy wzrost twardości uzyskano po bezpośrednim starzeniu po procesie L-PBF (AT) – zaobserwowano wtedy średni wzrost twardości z 48 do 129 HV5. Próbki poddane procesowi HIP zwiększyły swoją twardość o ok. 30 HV5, jednak powolna, wysokotemperaturowa natura procesu (1030°C przez 270 min), zmniejszyła stopień przesycenia osnowy wydruków i osłabiła odpowiedź materiału na bezpośrednie starzenie. Dodatkowo potwierdziły się obserwacje na temat przesycania poczynione w przypadku próbek litych: przesycanie wykonane poprzez wygrzanie w piecu i wrzucenie do wody, nie daje wyników tak dobrych, jak w przypadku gwałtownego chłodzenia osiąganego podczas krzepnięcia pojedynczej warstwy proszku podczas procesu L-PBF.



Rys. 45. Wykres twardości HV5 dla płytek drukowanych strategią XA4 po obróbkach cieplnych i cieplno-mechanicznych

Ostatnia faza badań nad zastosowaniem strategii spiekanych polegała na porównaniu właściwości mechanicznych periodycznych struktur komórkowych w próbie ściskania. Rozpoczęto od zmierzenia średniej masy m i średniej objętości V struktur oraz obliczenia gęstości ρ jako ilorazu $\frac{m}{V}$ oraz gęstości względnej $\rho_{wzgl.}$rozumianej jako stosunek gęstości ρ do gęstości litego materiału CuNi2SiCr. Wyniki przedstawiono w Tab. 12, gdzie porównano je z gęstościami teoretycznymi $\rho_{teor.}$wyświetlanymi przez środowisko CAD.

Tab. 12. Średnie masy, objętości i gęstości struktur wraz z niepewnościami standardowymi oraz z rzeczywistą i teoretyczną gęstością względną

Nr	m [g]	$u(m)$ [g]	V [mm^3]	$u(V)$ [mm^3]	ρ [g·cm^{-3}]	$u(\rho)$ [g·cm^{-3}]	$\rho_{wzgl.}$	$\rho_{teor.}$
1	12,52	0,08	4533	14	2,763	0,019	0,31	0,38
2	11,14	0,04	4519	8	2,465	0,010	0,28	0,34
3	12,88	0,04	4533	16	2,842	0,013	0,32	0,38

Z danych zebranych w tabeli wynika, że uzyskane struktury charakteryzują się średnią gęstością względną na poziomie ok. 30%. Wyniki różnią się od wartości podanych przez program CAD, ponieważ w cyfrowym środowisku założono całkowicie lity materiał, a w przypadku strategii XA4, otrzymywany jest spiek z co najmniej 10% porowatości. Ponadto, geometria wydruków składająca się z wielu cienkościennych, często mocno pochylonych, prętów stwarza warunki do powstawania dodatkowych defektów, takich jak wtapianie się cząstek proszku ze złoża w wydruk, w szczególności w rejonie *downskin*. Na odchylenia od idealnej geometrii może mieć również sposób odbierania wydruku z platformy procesowej oraz czas i technika szlifowania podpór.

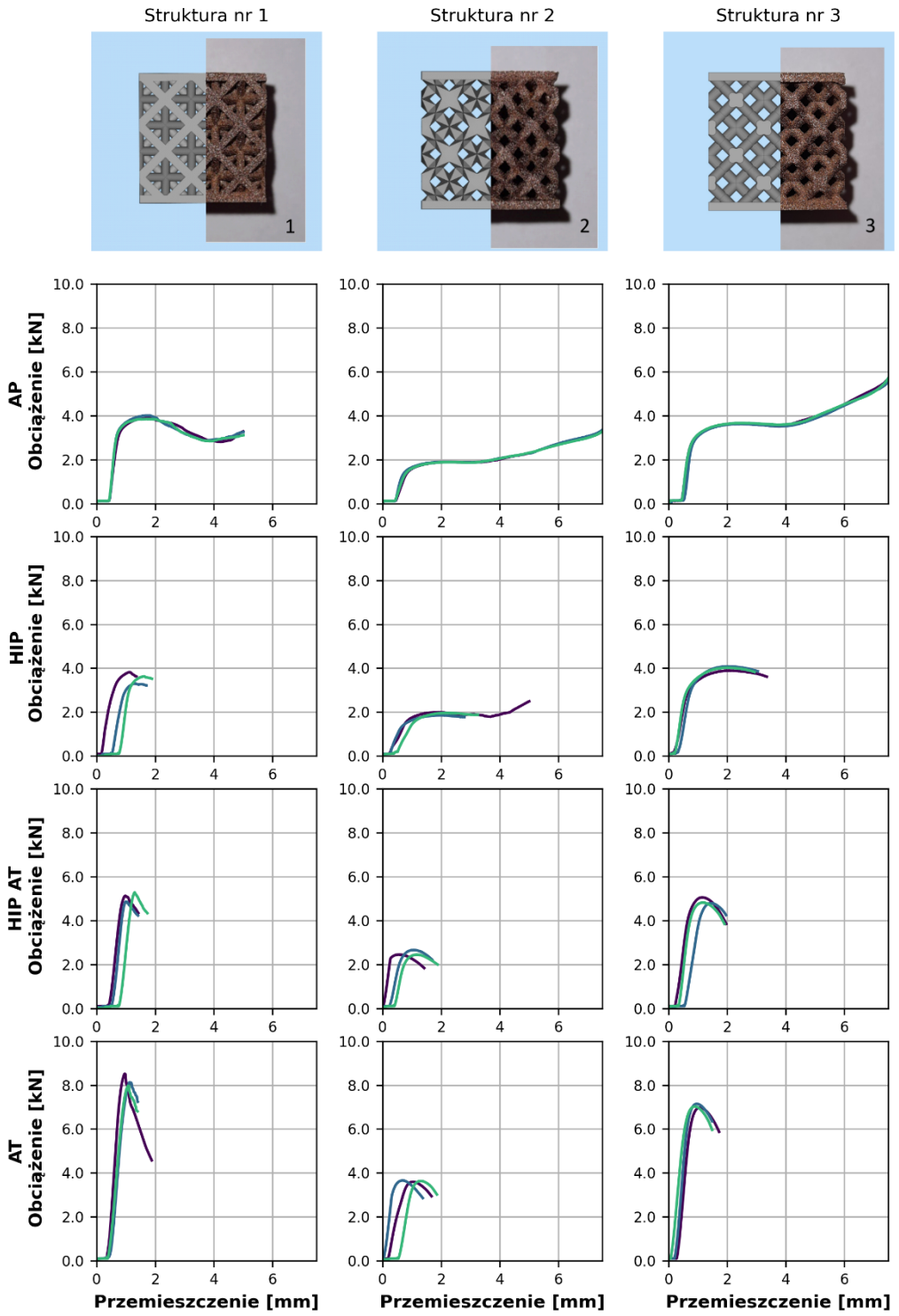
Próbki poddano statycznej próbie ściskania w dwóch seriach – pierwsze testowane były struktury w stanie *as-printed*, a następnie testowano struktury po obróbkach cieplnych. W pierwszej turze udało się uzyskać pełny zakres zgniotu od początkowej, niemalże poziomej, strefy osiadania struktury na uchwytach maszyny wytrzymałościowej, przez strefę sprężystą, z której odczytano wartość modułu Younga, strefę *plateau*, czyli stabilnego lub lekko wahającego się naprężenia (siły), aż po strefę zagęszczania, gdzie struktura komórkowa zostaje całkowicie zniszczona i obserwuje się stały wzrost naprężenia (siły). Niestety, ze względu na ograniczenia

urządzenia pomiarowego, nie udało się zarejestrować pełnego przebiegu zgniotu dla struktur ulepszonych cieplnie, stąd ograniczono się do ewaluacji poprzez porównanie wykresów w układach siła(przemieszczenie) (Rys. 46) oraz naprężenie(odkształcenie) (Rys. 47) oraz ściągnięcia z nich wielkości charakterystycznych: modułu Younga E, umownej granicy plastyczności $\sigma_{0,2}$ oraz naprężenia maksymalnego w rejonie *plateau* σ_{max}, które przedstawiono wraz z przedziałami ufności w Tab. 13.

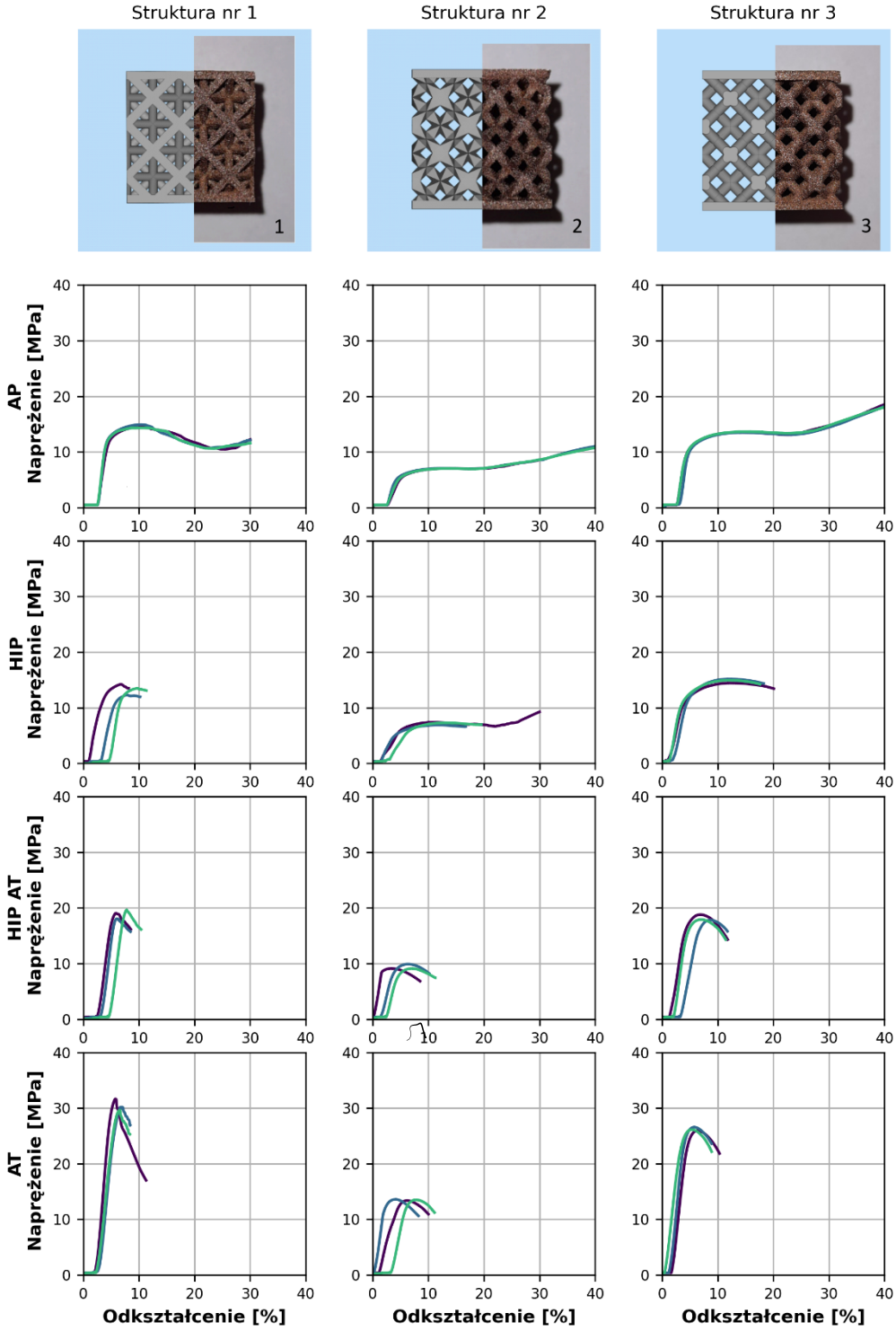
W przypadku porównywania struktur komórkowych o różnych gęstościach, takie przedstawienie nie daje jednak pełnego obrazu, dlatego wyniki tej części projektu podsumowano w postaci mapy, gdzie na osi x znajduje się moduł Younga podzielony przez gęstość komórki (sztywność właściwa, $E \cdot d^{-1}$), a na osi y wytrzymałość właściwa ($\sigma_{max} \cdot d^{-1}$) (Rys. 48). Z tak przedstawionych danych wynika, że najwyższymi stosunkami modułu Younga jak i wytrzymałości do wykorzystanej masy materiału charakteryzuje się struktura nr 1. po bezpośrednim starzeniu. Niskie wartości parametrów mechanicznych dla struktury nr 2, które mogły wynikać z jej niższej gęstości, po wykonaniu obliczeń nadal okazują się znacznie niższe od pozostałych. Potwierdzają się również zaobserwowane w przypadku płytek efekty: obróbka HIP nie poprawia parametrów mechanicznych, jednocześnie, osłabiając efekt starzenia.

Tab. 13. Zagregowane, średnie wartości modułu Younga E, umownej granicy plastyczności $\sigma_{0,2}$ oraz wytrzymałości na ściskanie σ_{max} wraz z przedziałami ufności 95% dla drukowanych struktur komórkowych przed i po obróbkach

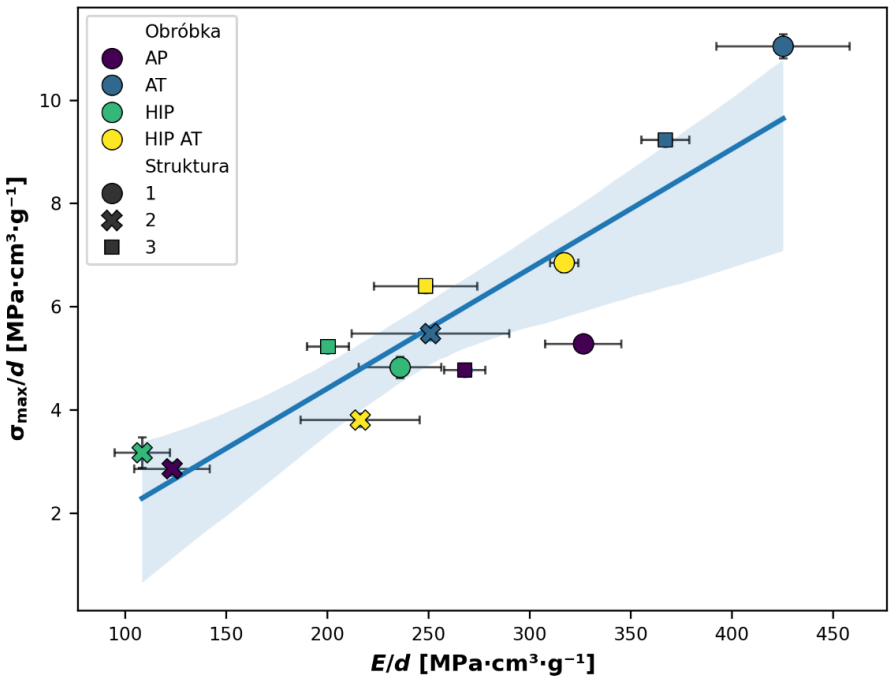
			Obróbka			
			AP	**AT**	**HIP**	**HIP AT**
Struktura	**1**	E [MPa]	902,9 ± 222,2	1175,6 ± 390,7	652,4 ± 241,8	876,6 ± 78,2
		$\sigma_{0,2}$ [MPa]	10,6 ± 2,3	25,4 ± 4,3	8,8 ± 4,6	17,0 ± 0,7
		σ_{max} [MPa]	14,6 ± 0,8	30,5 ± 2,6	13,3 ± 2,4	18,9 ± 2,0
	2	E [MPa]	304,1 ± 198,2	619,0 ± 412,9	267,5 ± 145,6	533,4 ± 312,3
		$\sigma_{0,2}$ [MPa]	4,7 ± 0,7	10,0 ± 6,3	2,5 ± 1,3	7,7 ± 2,1
		σ_{max} [MPa]	7,0 ± 0,0	13,5 ± 0,3	7,8 ± 3,2	9,4 ± 1,1
	3	E [MPa]	761,9 ± 124,1	1043,8 ± 142,2	569,6 ± 127,4	706,7 ± 311,5
		$\sigma_{0,2}$ [MPa]	8,8 ± 1,1	21,1 ± 1,9	9,9 ± 1,0	14,5 ± 2,0
		σ_{max} [MPa]	13,5 ± 0,2	26,2 ± 0,8	14,8 ± 0,9	18,2 ± 1,3



Rys. 46. Wyniki próby ściskania w postaci funkcji obciążenia od przemieszczenia dla struktur periodycznych wydrukowanych strategią XA4 w stanie podstawowymi i po obróbkach (AP – stan *as printed*, AT – starzenie, HIP – *Hot Isostatic Pressing*).



Rys. 47. Wyniki próby ściskania w postaci funkcji naprężenia od odkształcenia procentowego dla struktur periodycznych wydrukowanych strategią XA4 w stanie podstawowymi i po obróbkach (AP – stan *as-printed*, AT – starzenie, HIP – *Hot Isostatic Pressing*).

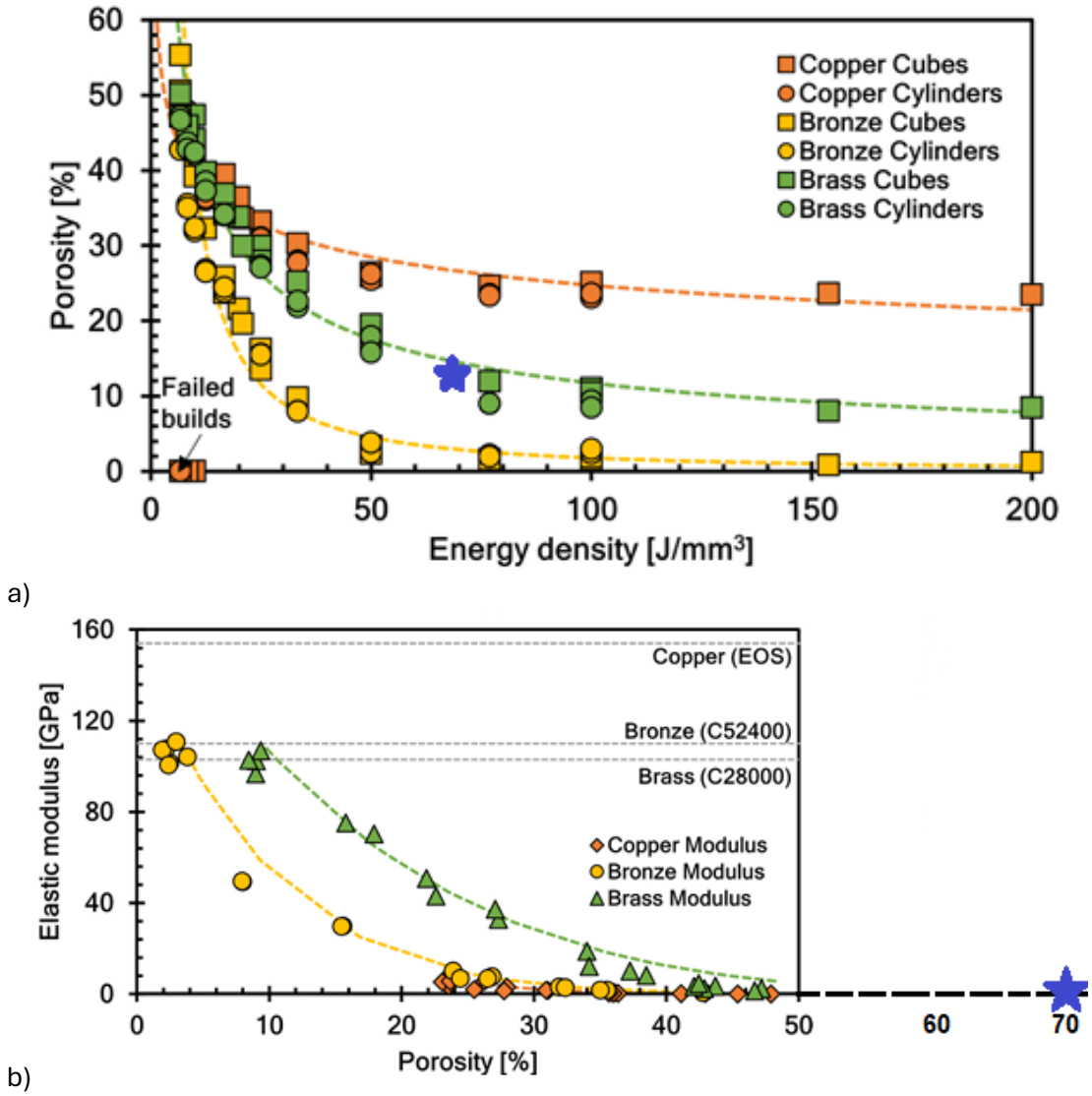


Rys. 48. Wyniki prób ściskania dla struktur drukowanych strategią XA4 przed i po obróbkach cieplnych przedstawione w formie mapy właściwości: wytrzymałości właściwej oraz sztywności właściwej wraz z błędami standardowymi; niebieską linią zaznaczono ogólny liniowy trend dla danych

Trudno jest jednoznacznie porównać osiągnięte wyniki z literaturą. Istnieją źródła dotyczące prac nad spiekaniem oraz wytwarzaniem przyrostowym *cellular structures*, jednak do tej pory nikt nie rozpatrywał tych tematów dla stopów miedzi łącznie. W publikacji Oropezy podjęto się wytwarzania niewielkich prostopadłościanów i cylindrów z miedzi o czystości 99,95%, brązu CuSn10 oraz mosiądzu Cu60Zn40 przy użyciu gęstości energii VED z zakresu 6,67 – 200 J·mm^{-3} [179]. Zakresy osiągniętych porowatości były ograniczone przez minimalną wartość gęstości energii, która musi zostać doprowadzona do złoża proszkowego, aby porowata próbka zachowała integralność i nie rozsypała się podczas odbierania z platformy procesowej. Dla miedzi osiągnięto porowatość z zakresu 47,9 – 23,5 % dla VED odpowiednio 8,3 – 200,0 J·mm^{-3}. Dla mosiądzu było to 50,2 – 8,0% porowatości dla VED 8,0 – 153,8 J·mm^{-3}. Największy zakres porowatości osiągnięto dla brązu: 55,3 – 0,8% przy VED równym odpowiednio 6,7 – 153,8 J·mm^{-3}. W przypadku badanych spieków CuNi2SiCr, biorąc po uwagę zdjęcia mikroskopowe, osiągnięto około 11-12% porowatości w badanych płytkach przy

VED równym 69,4 J·mm^{-3}, co przedstawiono niebieską gwiazdką na tle badań Oropezy na Rys. 49 a).

Autorzy skonstruowali proste modele eksponencjalne wiążące porowatość z kolejnymi wielkościami materiałowymi: przewodnością elektryczną, modułem Younga i odpornością na ściskanie, otrzymując dobre współczynniki dopasowania R^2 zwykle znacznie powyżej 0,90 dla mosiądzu i brązu oraz ograniczone dopasowania, nie przekraczające 0,80 dla miedzi ze względu na mniejszy zakres parametrów, który pozwalał na otrzymanie integralnych próbek.



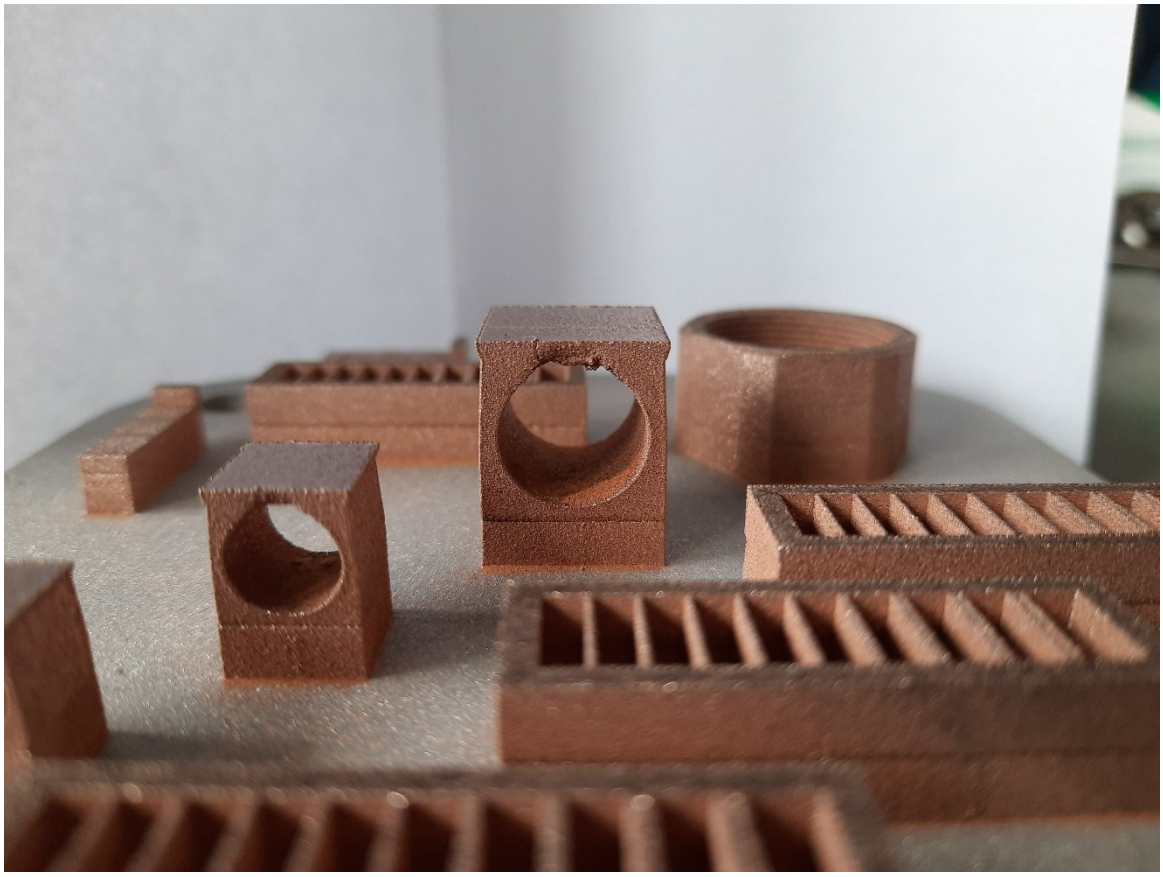
Rys. 49. Porównanie z wynikami Oropezy: osiągnięta porowatość materiałowa stopu CuNi2SiCr (niebieska gwiazdka) na tle badań Oropezy (a); osiągnięty moduł Younga na tle badań Oropezy po uwzględnieniu porowatości materiałowej jak i geometrycznej drukowanych komórek (niebieska gwiazdka);Źródło: Dane własne naniesione na badania Oropezy i in. [179]
Reproduced with permission from Springer Nature

W przypadku powyższych badań, otrzymane struktury komórkowe odznaczały się skumulowaną porowatością (geometryczną oraz materiałową) wynoszącą ok. 70% ($1 - d_{wzgl.}$), co znacznie wykracza poza zakres badany w publikacji Oropezy i co przedstawiono na Rys. 49 b). Niemniej, ekstrapolując krzywe zbudowanych modeli, można przewidzieć gwałtowny spadek wszystkich badanych właściwości. Spadek ten jest tym większy, im niższa zawartość pierwiastków stopowych mających efekt umocnienia roztworowego, co niejako waliduje niewielkie wartości parametrów wytrzymałościowych otrzymanych dla porowatych struktur ze stopu CuNi2SiCr.

W publikacji Yanga i in. z 2025 przebadano szereg kratownic typu *octet truss* (w poniższej pracy oznaczone jako struktura nr 1) wytworzonych z czystej miedzi za pomocą technologii EBM [180]. Struktury różniły się rozmiarami komórki i średnicy pręta, które przekładały się z kolei na różny ostateczny procent wypełnienia z zakresu 20,25 – 68,21%. Najbardziej zbliżone do struktur opisanych w niniejszej pracy pod względem gęstości względnej były próbki o symbolach „10-1.4" oraz „7.5-1.0" i gęstościach odpowiednio 32,65 i 34,72%. Miały one odporność na ściskanie równe 13,67 ± 0,10 oraz 9,93 ± 0,06 MPa. Kluczowa okazała się nie tylko sama gęstość, ale również rozmiar komórki oraz średnica pręta tworzącego kratownicę. W ramach niniejszej pracy otrzymano komórkę nr 1 o gęstości 31%, której odporność na ściskanie wyniosła 14,6 ± 0,8 MPa w stanie surowym oraz 30,5 ± 2,6 MPa po starzeniu, co jest wynikiem porównywalnym z powyższymi i przemawiającym za poprawnym wykonaniem eksperymentu.

Obniżenie mocy dostarczanej do złoża proszkowego umożliwiło bezawaryjne otrzymanie zamodelowanych struktur, jednocześnie wprowadzając do objętości wydruku ok. 10% porowatości niezdefiniowanej, stochastycznej, co w połączeniu z już i tak dużą porowatością wynikającą z modelu CAD, przełożyło się na stosunkowo duży rozrzut wartości parametrów wytrzymałościowych, w szczególności modułu Younga. Otrzymane wartości są stosunkowo niskie, porównując je do litego CuNi2SiCr, jednak należy pamiętać, że analizowane struktury wykazywały łącznie ok. 70% porowatości geometrycznej oraz mikrostrukturalnej. Porównanie z cytowanymi powyżej danymi literaturowymi wykazało, że otrzymane wyniki są w pełni zgodne z przewidywaniami dla materiałów o tak wysokiej porowatości.

W związku z bezawaryjnością procesu produkcyjnego struktur komórkowych po zastosowaniu strategii XA4, zdecydowano się na włączenie wykorzystanych parametrów mocy i szybkości skanowania do optymalnej strategii objętościowej 5.6. w postaci grupy parametrów *downskin*. Główną motywacją było uczynienie z warstw spiekanych odprowadzającego ciepło, porowatego rusztowania, na którym zostaną położone kolejne warstwy przetwarzane z wyższą mocą. Takie podejście pozwoliło na drukowanie niewielkich otworów bez użycia jakichkolwiek podpór, co oszczędza wykorzystywany materiał, ale jest niezalecane ze względu na większe ryzyko zniekształceń (Rys. 50).



Rys. 50. Zdjęcie testowej platformy drukowanej przy użyciu strategii 5.6. po zastosowaniu poprawek na *downskin* ze strategii XA4. Widoczne otwory drukowane bez użycia podpór, zniekształcone w górnej części geometrii, z krawędziami bocznymi zapadniętymi do środka

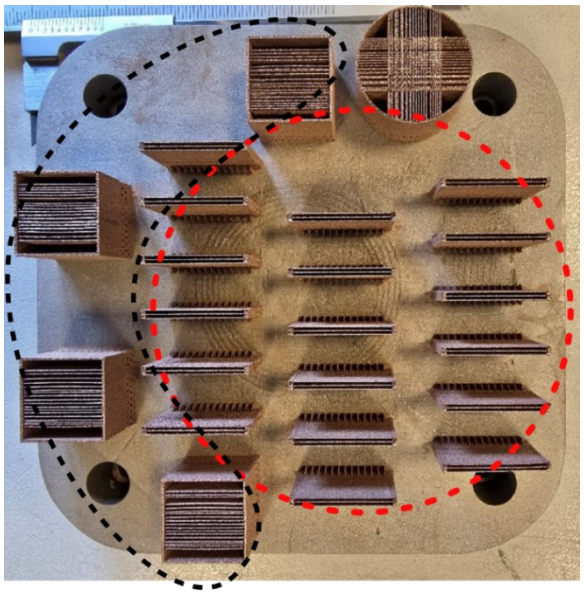
W powyższym rozdziale na temat spiekanych struktur periodycznych dowiedziono, że technologia L-PBF daje spore możliwości w wytwarzaniu metalowych struktur komórkowych o porowatości zdefiniowanej na poziomie

projektu CAD. Kiedy zostaje osiągnięta granica rozmiaru pojedynczego detalu, umiejętny dobór parametrów procesowych pozwala na wprowadzenie porowatości stochastycznej i dalsze sterowanie strukturą na poziomie mikrometrycznym. Rozwinięta w ten sposób warstwa wierzchnia wyrobu otwiera nowe możliwości modyfikacji właściwości, np. na drodze infiltracji, czy poprzez naniesienie powłoki z fazy gazowej.

3.3.4. Optymalizacja strategii druku pod kątem otrzymywania struktur mikrometrycznych

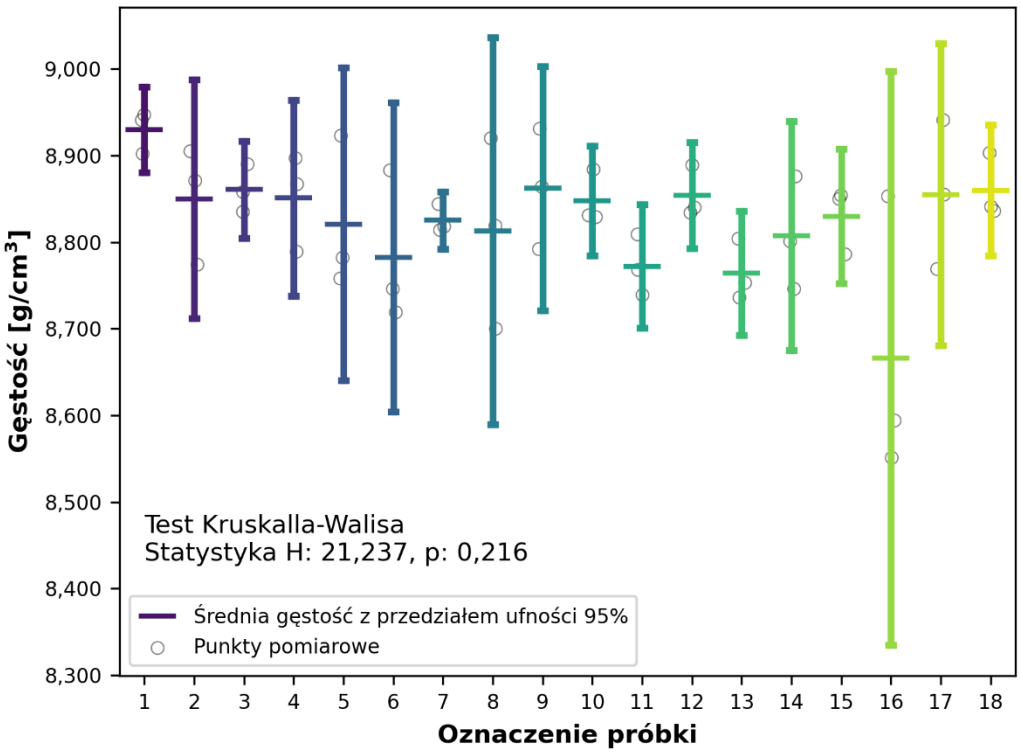
W poniższym podrozdziale został opisany proces optymalizacyjny, którego głównym celem było otrzymanie detalu o jak najmniejszym rozmiarze w jednym wymiarze, tj. grubości ścianki, którego metodyka, nieco odbiegająca od optymalizacji parametrów pod kątem wytwarzania elementów masywnych, została opisana w rozdziale 3.2.2.

Pierwszym krokiem była ocena przydatności metody Archimedesa do wyznaczania gęstości drukowanych próbek cienkościennych zaznaczonych czerwonym obrysem na Rys. 51.



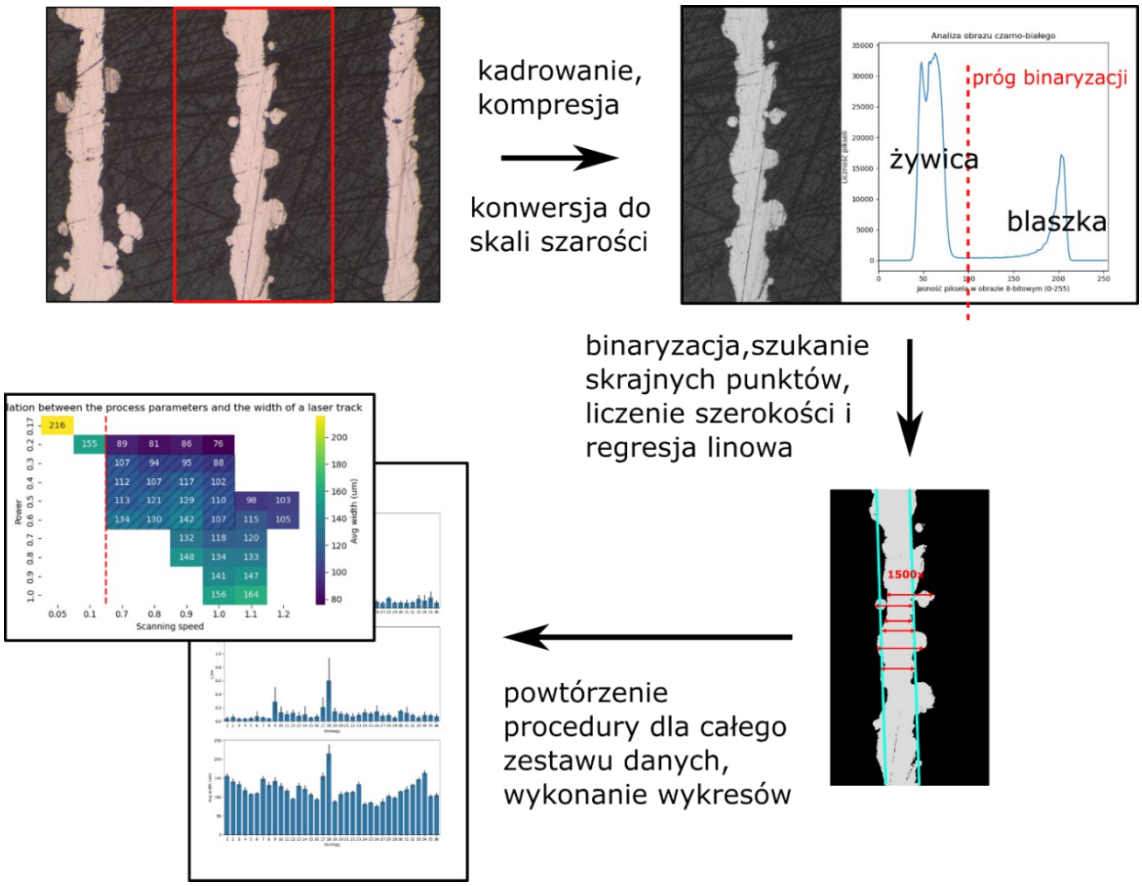
Rys. 51. Próbki do badań nad optymalną strategią druku elementów cienkościennych: czerwonym obrysem zaznaczono 18 zestawów złożonych z trzech blaszek do pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną; czarnym obrysem zaznaczono 4 zintegrowane próbki zawierające 18 ścieżek drukowanych każdą z rozpatrywanych strategii

Wyniki pomiarów gęstości przedstawiono na Rys. 52. Poniższy wykres jednoznacznie dowodzi, że podstawowa metoda pomiarowa stosowana w ramach pracy nie jest dobrym narzędziem w przypadku badania wydruków cienkościennych, utworzonych przez pojedyncze przejście lasera. Porowatość wykrywana metodą hydrostatyczną pochodzi głównie z efektu nałożenia setek warstw przetwarzanego materiału złożonych z setek równoległych przejść lasera odsuniętych od siebie o wartość *hatch distance*, co nie ma miejsca w przypadku blaszek drukowanych pojedynczym przejściem wiązki. Okazała się więc potrzebna zmiana w metodyce badawczej i zastosowanie obserwacji mikroskopowych, wykorzystując zabiegi opisywane w literaturze jako *single track testing*.

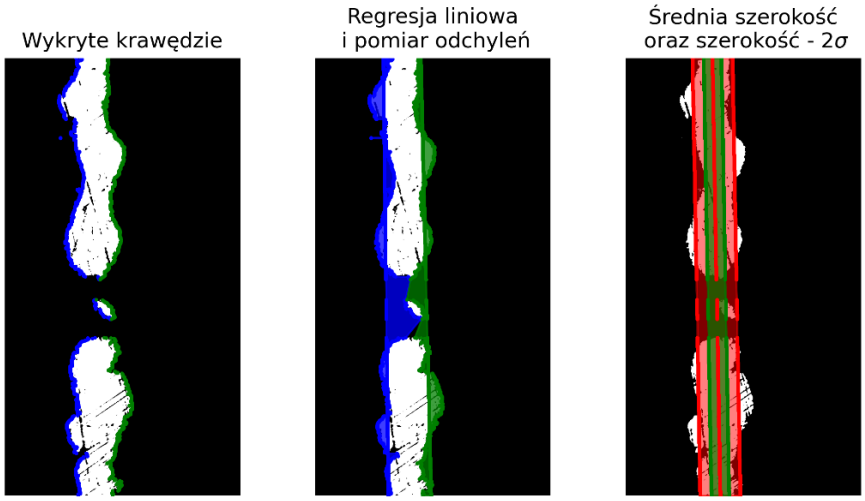


Rys. 52. Wyniki pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną dla próbek cienkościennych drukowanych strategiami 1 - 18 z materiału CuNi2SiCr; dołączony wynik nieparametrycznego testu Kruskala – Walisa wykazał brak statystycznie istotnych różnic w gęstości

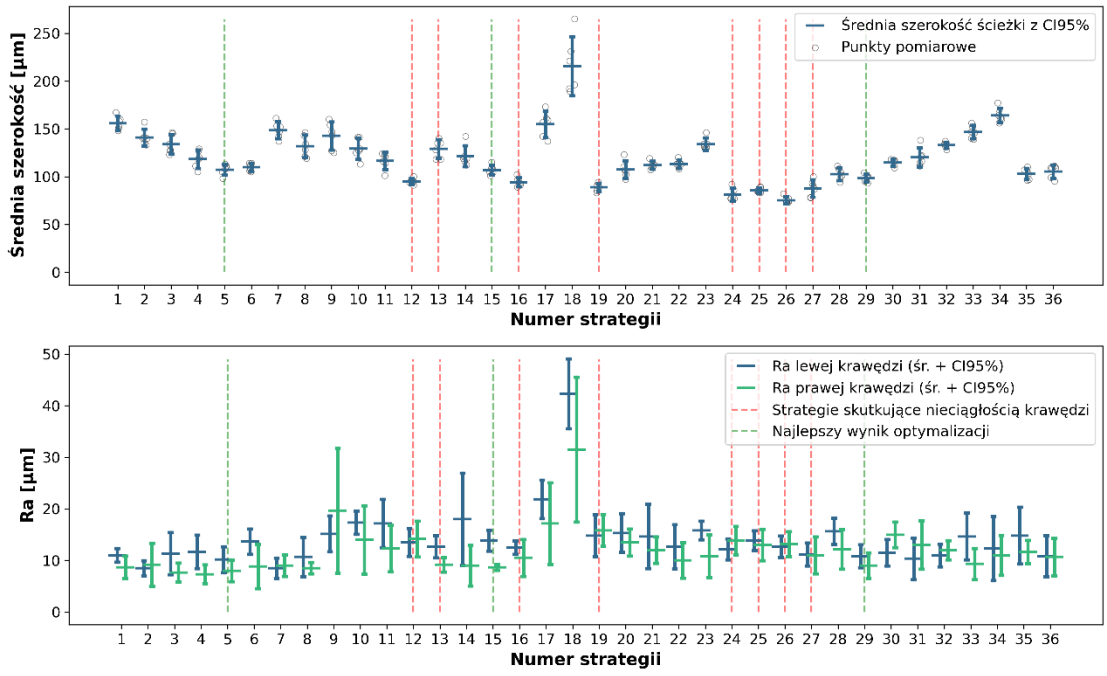
W ramach pracy wykonano skrypt w języku Python, który miał za zadanie poddać obróbce i analizie zestaw zdjęć mikroskopowych, i którego schemat przedstawiono poniżej na Rys. 53. Wraz z kolejnymi iteracjami skrypt udoskonalano, aby umożliwiał wykrywanie nieciągłości w ścieżce, które zaburzały pomiar szerokości, a także dodano możliwość obliczania chropowatości R_a lewej i prawej krawędzi, zdefiniowanych jako średnie względne odchylenie położenia krawędzi od linii regresji w mikrometrach. Finalnie dodano również opcję obliczania szerokości ścieżki pomniejszonej o dwa odchylenia standardowe ($\mu - 2\sigma$) oraz piątego percentyla szerokości ścieżki jako sposobów eksperymentalnego wyznaczania wielkości *hatch distance*, co umożliwiłoby przyszłe przeskalowanie strategii do drukowania objętości. Wynik działania programu na pojedynczym zdjęciu ścieżki przedstawiono na Rys. 54, a zbiorcze wyniki dla wszystkich strategii pokazano na Rys. 55.



Rys. 53. Schemat działania zastosowanego skryptu



Rys. 54. Wynik działania skryptu na pojedynczej ścieżce lasera: program wykrywa punkty krawędzi i oblicza na ich podstawie proste regresji; różnice w poziomej odległości między wykrytymi punktami i punktami prostej są uśredniane w celu policzenia chropowatości R_a; na oś centralną ścieżki nanoszona jest średnia szerokość (obszar czerwony) oraz średnia szerokość pomniejszona o dwa odchylenia standardowe (obszar zielony).



Rys. 55.Wyniki pomiarów szerokości ścianek oraz chropowatości lewej i prawej krawędzi dla przetestowanych strategii druku

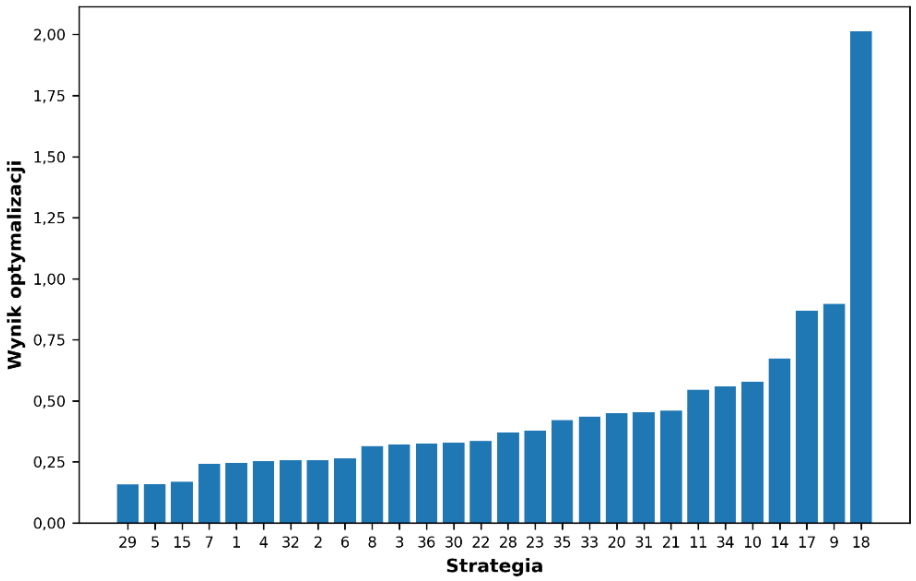
Chociaż nieciągłości w ścieżce były ignorowane na potrzeby obliczania R_a, stosunek liczby rzędów pełnych do całkowitej wysokości zdjęcia został zapisany,

nazwany procentem ciągłości i wykorzystany do odrzucenia wszystkich strategii, w których wartość ta nie wynosiła 100%.

Aby wyłonić strategie druku skutkujące ciągłą ścianką o najmniejszej grubości, chropowatości i największej stabilności, dla każdej strategii obliczono średnie oraz odchylenia standardowe grubości ścianki oraz chropowatości obu krawędzi pochodzące z 6 zdjęć mikroskopowych wykonanych dla każdej strategii. Wartości znormalizowano i podstawiono do wzoru (13) w celu obliczenia statystyki procesowej:

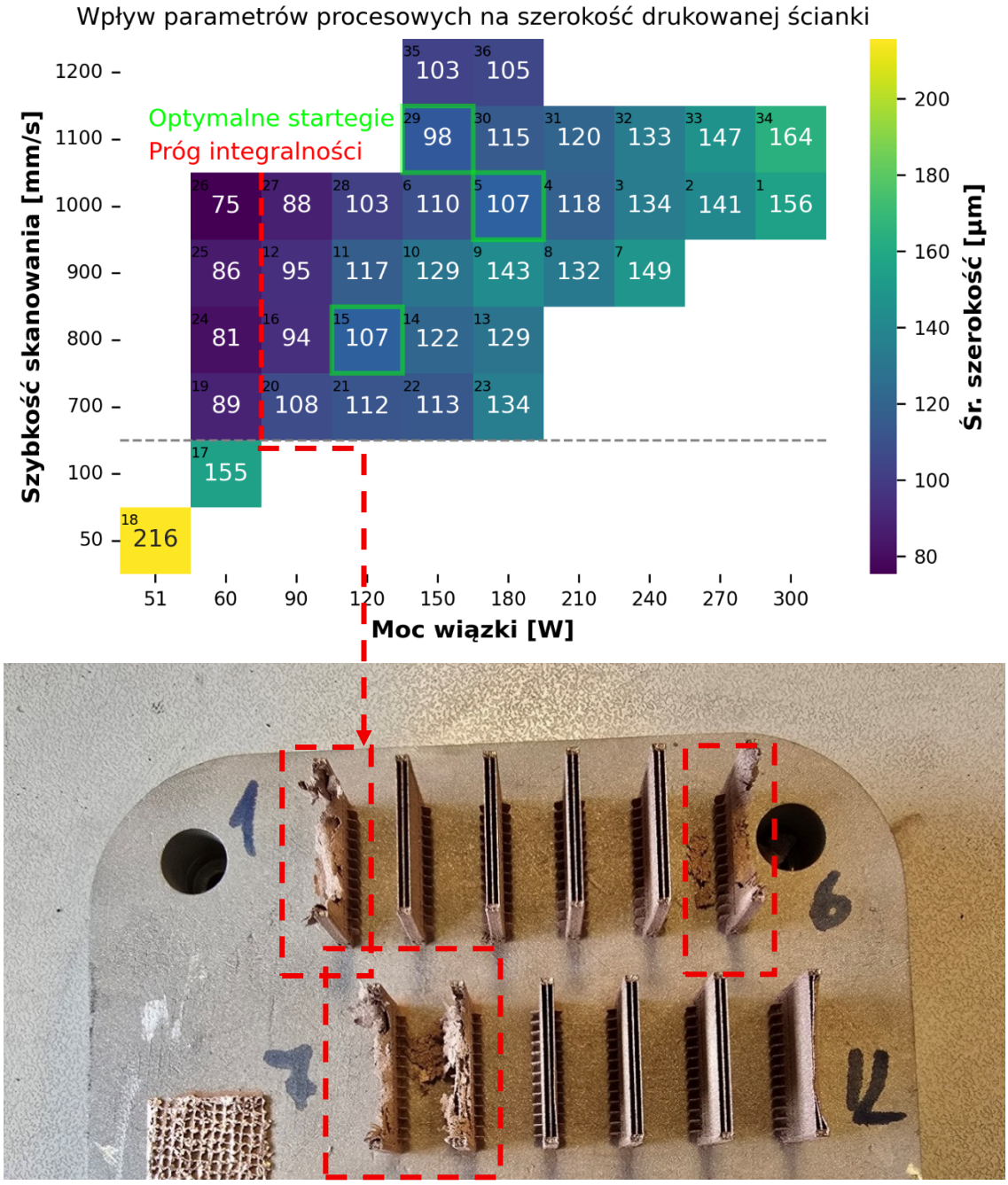
$$score = 0{,}2 * śr.w_{norm} + 0{,}5 * śr.Ra_{L,norm} + 0{,}5 * śr.Ra_{R,norm} + 0{,}3 * \left(std.w_{norm} + std.Ra_{L,norm} + std.Ra_{R,norm}\right) \quad (13)$$

Gdzie: $śr.w_{norm}$ i $std.w_{norm}$ to średnia i odchylenie standardowe znormalizowanej grubości ścianki; $śr.Ra_{L,norm}$ i $std.Ra_{L,norm}$, to średnia i odchylenie standardowej znormalizowanej wartości chropowatości dla lewej krawędzi ścieżki; $śr.Ra_{R,norm}$ i $std.Ra_{R,norm}$ to średnia i odchylenie standardowej znormalizowanej wartości chropowatości dla prawej krawędzi ścieżki. Wartości odchylenia zostały dodane, aby premiować strategie dające nie tylko niskie, ale również stabilne wartości mierzonych parametrów (o niskim odchyleniu). Wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 56.



Rys. 56. Ranking strategii druku pod względem statystyki procesowej *score* z pominięciem strategii skutkujących nieciągłością ścieżki

Aby lepiej uchwycić wpływ zmienianych parametrów procesowych na mierzone właściwości, przedstawiono wyniki w postaci mapy cieplnej na Rys. 57, gdzie zaznaczono kolorem zielonym trzy najlepsze strategie druku. Dodatkowo, na czerwono zaznaczono wartość mocy, roboczo nazwaną progiem integralności, poniżej której otrzymane próbki traciły integralność strukturalną.



Rys. 57. Mapa cieplna obrazująca wpływ parametrów procesowych na szerokość drukowanych ścianek. W górnym lewym rogu komórek znajduje się numer użytej strategii dla wyniku opisanego kolorem białym; poniżej platforma procesowa z wydrukami testowymi – widoczne efekty strategii znajdującej się poniżej progu integralności

Z danych wynika, że strategią osiągającą najmniejsze grubości ścianek przy ich jednoczesnej najmniejszej chropowatości oraz najmniejszej zmienności, zdefiniowanej jako znormalizowane odchylenie standardowe, jest strategia 29, ze strategiami 5 i 15 posiadającymi bardzo zbliżone wartości statystyki testowej. Otrzymany wynik potwierdza doniesienia literaturowe dotyczące optymalizacji cienkościennej dla różnych stopów. W publikacji Zihenga [181], gdzie zebrano dane dla stopów niklu, tytanu i aluminium, 100 ± 20 µm jest najniższą osiąganą grubością niezależnie od materiału. Autorzy potwierdzają, że wybrana w poniższej pracy metoda przetapiania złoża pojedynczym przejściem lasera jest jedynym dostępnym sposobem osiągania podobnych wielkości.

Strategia 29 wykorzystująca 150 W mocy oraz szybkość skanowania 1100 mm/s w trybie *blocked paths*, zostanie wykorzystana w dalszej części pracy do otrzymania prototypu miedzianego podłoża katalitycznego (Rozdział 3.3.8).

3.3.5. Obróbka wibrościerna oraz polerowanie chemiczne jako metody obróbki poprocesowej

Jednym z wielu czynników powstrzymujących ekspansję technologii L-PBF w przemyśle jest wysoka chropowatość otrzymanych części. W tym podrozdziale skupiono się na opisie badań nad obniżeniem chropowatości drukowanych elementów na drodze obróbki wibrościernej oraz polerowania chemicznego.

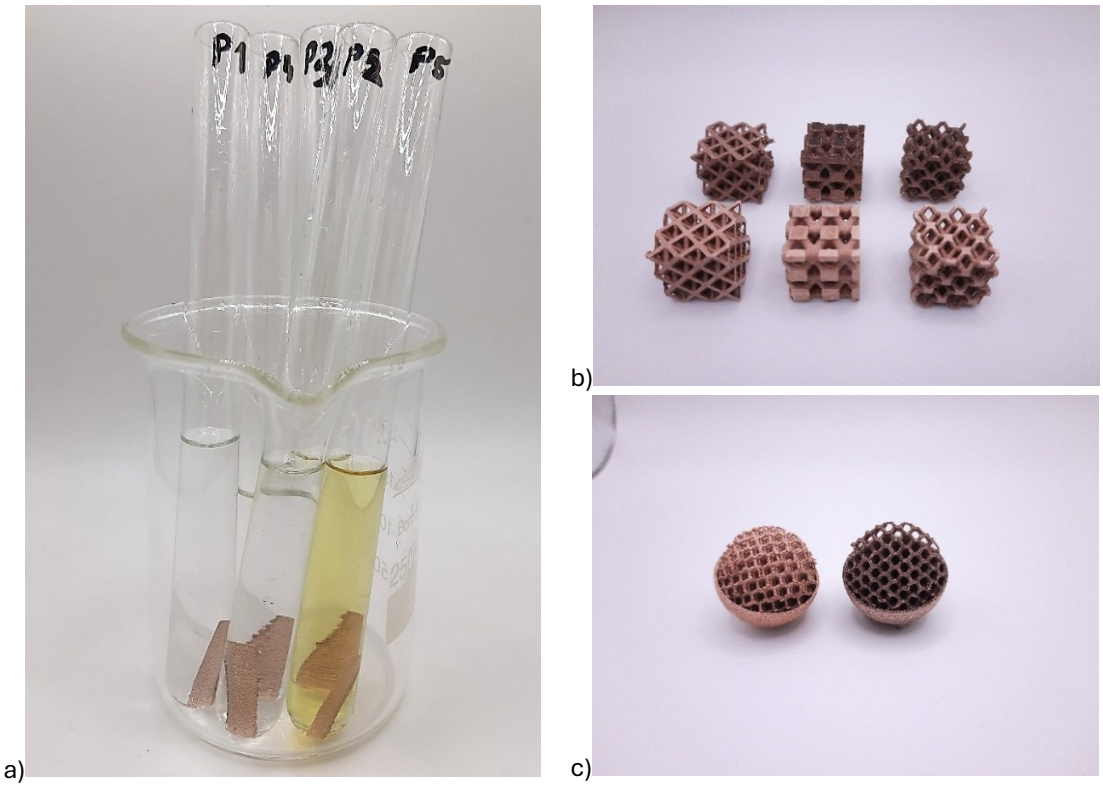
Testowanie metod chemicznych rozpoczęto od opracowania mieszanki kwasów organicznych i nieorganicznych, która zapewni połysk drukowanym obiektom i będzie stanowić obróbkę odniesienia w dalszych etapach projektu nazywaną odtąd polerowaniem kwaśnym (PolK). W skład roztworu polerowania kwaśnego wchodziły kwasy: octowy, solny, azotowy (V) oraz ortofosforowy w stosunkach objętościowych 15:3:10:3. Celem dalszych iteracji eksperymentu było opracowanie roztworu, który pozwoliłby na obniżenie chropowatości, zwiększenie połysku oraz zabezpieczenie przed utlenieniem bez konieczności stosowania kwasów organicznych i toksycznych związków chemicznych. Aby to osiągnąć, wypróbowano szereg kombinacji następujących związków:

a) $Na_2S_2O_8$, r-r wodny o stężeniu 2,38 g / 0,25 L – utleniacz stosowany w trawieniu obwodów drukowanych (PCB), atrakcyjny ze względu na brak jonów metali ciężkich w cząsteczce.
b) $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, r-r wodny o stężeniu 2,70 g / 0,25 L – czynnik trawiący miedź z podręczników metalograficznych; dobra alternatywa dla roztworu dichromianu (VI) potasu wymagającego silnie kwasowego środowiska i posiadającego właściwości mutagenne.
c) Wersenian disodu (EDTA), r-r wodny o stężeniu 3,72 g / 0,25 L – czynnik kompleksujący uwolnione jony miedzi, stosowany powszechnie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym.
d) Kwas cytrynowy, r-r wodny o stężeniu 2,10 g / 0,25 L – słaby kwas organiczny, stosowany w przemyśle kosmetycznym i spożywczym.

Mieszaniny były testowane na serii cienkich płytek ze stopu CuNi2SiCr wydrukowanych za pomocą przejścia pojedynczej wiązki lasera po złożu proszkowym (strategia nr 29), które wrzucano pojedynczo do kolejnych testowych roztworów, co przedstawiono na Rys. 58. Ostateczna procedura, będąca przedmiotem zgłoszenia patentowego, odtąd określana jako polerowanie neutralne (PolN) została opisana poniżej wraz z pomiarami chropowatości.

Finalnie, na zabieg polerowania neutralnego (PolN) złożyły się następujące etapy:

a) Odtłuszczenie próbek.
b) Sonikacja pulsacyjna przy użyciu sonotrody ultradźwiękowej o mocy 25 W przez 40 minut z długością pulsu i przerwy równą 1 s w roztworze zawierającym 14,88 g EDTA i 80 g $Na_2S_2O_8$ rozpuszczonych w 1 L wody zdejonizowanej.
c) Przemycie w wodzie zdejonizowanej.
d) Trwająca 30 minut kąpiel w roztworze 28,21 g EDTA i 80 g $Na_2S_2O_8$ rozpuszczonych w 1 L wody zdejonizowanej, w temperaturze 70℃ i z zastosowaniem mieszania 300 obr.$\cdot$min^{-1}.
e) Przemycie wodą zdejonizowaną a następnie alkoholem izopropylowym.

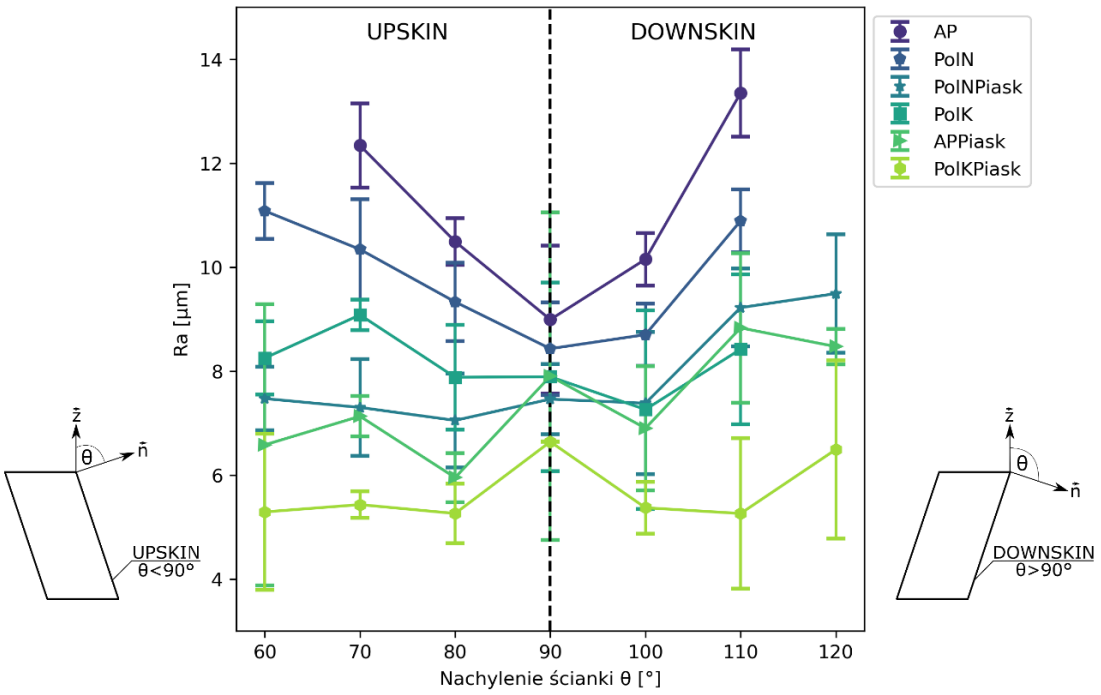


Rys. 58. Test roztworów polerskich na płytach ze stopu CuNi2SiCr (a), rezultat polerowania neutralnego dla struktur komórkowych badanych w ramach pracy (b) oraz przykładowego demonstratora (c)

Efekt polerowania kwaśnego i neutralnego oraz uprzedniego, opcjonalnego piaskowania ścierniwem o gradacji P100 na chropowatość ścianek o różnych nachyleniach przedstawiono na zbiorczej grafice poniżej (Rys. 59). Wykres przedstawia wartości R_a dla nachylenia θ definiowanego jako kąt między wektorem normalnym do powierzchni ścianki i kierunkiem budowy. Dodatkowo zmieniono zwyczajową konwencję określenia θ w zakresie 0° – 90°, aby lepiej przedstawić różnice między strefą *upskin* i *downskin*.

Z ilustracji poniżej wynika, że wszystkie obróbki obniżają parametr R_a drukowanych powierzchni, jednakże intensywność zjawiska jest różna. Roztwór polerski neutralny (PolN), zawierający składniki znacznie bezpieczniejsze i obojętne dla środowiska, oddziałuje na powierzchnię łagodniej od roztworu polerskiego zawierającego silne kwasy nieorganiczne (PolK). Większy spadek chropowatości po obróbce zaobserwowano dla ścianek o większym nachyleniu, które odznaczały się większą wartością parametru R_a w stanie surowym niż ścianki pionowe. Spadek ten nie był jednak na tyle znaczący, aby powierzchnie o nachyleniu 30° w rejonie

downskin znalazły się w zakresie pomiarowym stosowanego profilometru (± 80 µm) – stąd brak punktów pomiarowych dla nachylenia 120° dla stanu AP oraz obróbek PolN i PolK.

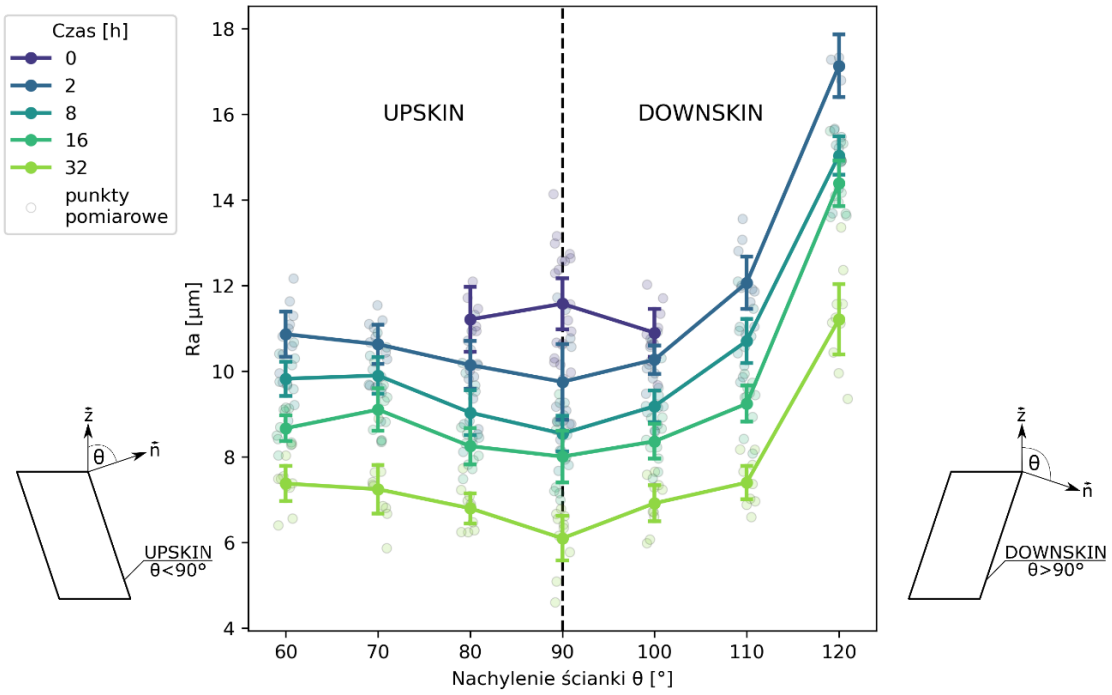


Rys. 59. Wpływ obróbek powierzchniowych na parametr R_a ścianek o różnych nachyleniach drukowanych w technologii L-PBF ze stopu CuNi2SiCr. Słupki błędów przedstawiają przedział ufności dla p = 0,05

Znaczący wpływ na chropowatość powierzchni okazało się mieć także piaskowanie ścierniwem o gradacji P100 – połączenie tego zabiegu wraz z polerowaniem kwaśnym skutkowało najniższymi zarejestrowanymi wartościami chropowatości dochodzącymi nawet do 5,26 ± 0,56 µm. Istotną wadą wykonanego manualnie piaskowania uwidocznioną na ilustracji, jest jego stosunkowo niska powtarzalność. Pomiary parametru R_a na powierzchniach po obróbce z włączonym piaskowaniem, często odznaczały się wartościami przedziału ufności na poziomie przekraczającym ± 1 µm, a nawet ± 3,15 µm dla punktu APPiask, 90°, na który złożyła się średnia z 3 pomiarów. Piaskowanie nie może być stosowane z powodzeniem w kanałach wewnętrznych, co przemawia za stosowaniem polerowania chemicznego w trudnodostępnych miejscach. Należy również zauważyć, że wykonane zabiegi obróbki powierzchniowej zniwelowały silną zależność

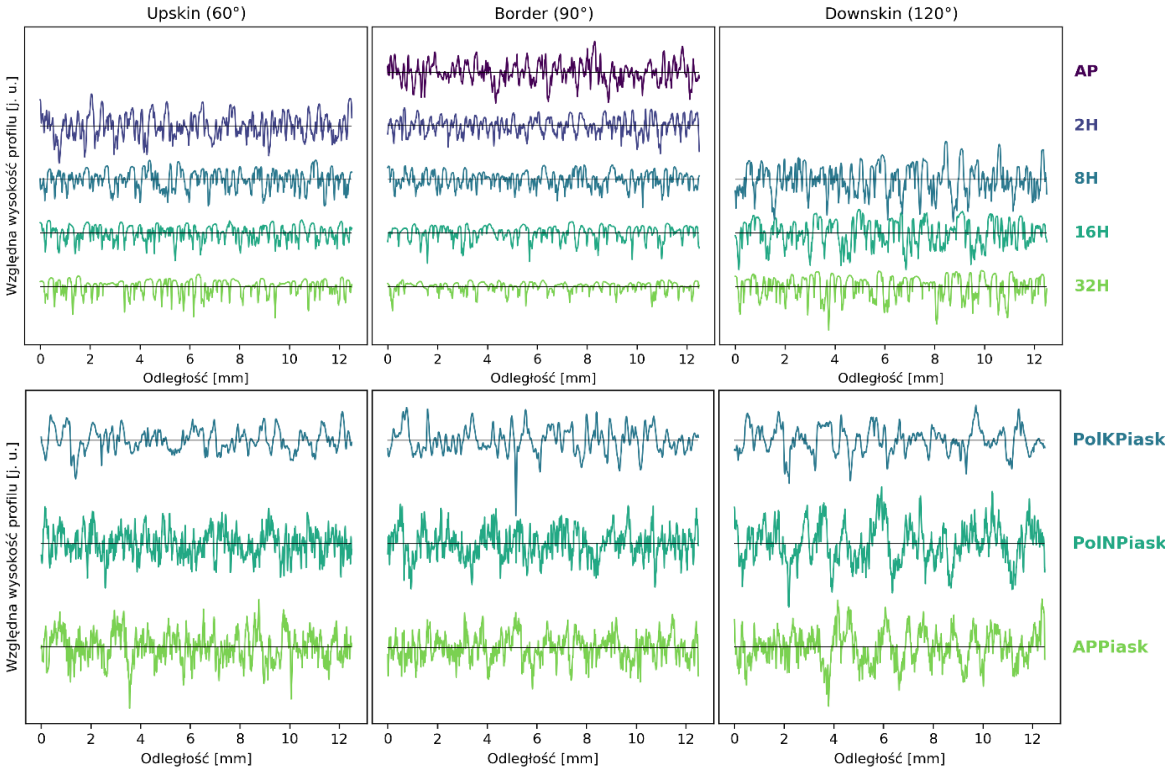
chropowatości R_a od kąta nachylenia θ widoczną na serii AP jako kształt „V”. W pozostałych seriach danych, wykresy są znacznie bardziej spłaszczone.

Odrębnym rodzajem obróbki powierzchniowej przebadanej w ramach pracy była obróbka wibrościerna. Pomiary chropowatości R_a po wystawieniu drukowanych próbek o różnym nachyleniu ścianki na działanie ścierniwa przedstawiono na Rys. 60. W ramach tego eksperymentu, postanowiono rozszerzyć analizę o ocenę anizotropii chropowatości w kierunku budowy (BD) i kierunku do niego prostopadłym (LD). Testy t wykonane na seriach danych zmierzonych w kierunkach BD i LD dla każdego kąta nachylenia i czasu obróbki nie wykazały jednak istotnych statystycznie różnic. Chropowatość próbek w stanie surowym, *as-printed*, przekraczała zakres pomiarowy urządzenia (± 80 µm), stąd też brak punktów pomiarowych dla nachyleń poniżej 80° i powyżej 100°. Mimo to widoczny jest spadek parametru R_a wraz z czasem trwania procesu. Można przyjąć, że obróbka wibrościerna trwająca przez 32 godziny skutkuje obniżeniem chropowatości drukowanych elementów od 4 do 6 µm.



Rys. 60. Wpływ obróbki wibrościernej na parametr R_a ścianek o różnych nachyleniach drukowanych w technologii L-PBF ze stopu CuNi2SiCr. Słupki błędów przedstawiają przedział ufności dla p = 0,05

Niestety, można zauważyć, że obróbka wibrościerna nie ujednolica wartości chropowatości dla całego drukowanego elementu i nie zmniejsza pływu nachylenia ścianki na R_a, jak zaobserwowano w przypadku polerowania chemicznego. Aby lepiej zrozumieć wpływ obu rodzajów obróbek na powierzchnię drukowanych elementów, przyjrzano się dokładniej profilom zmierzonym za pomocą profilometru, które przedstawiono na Rys. 61. Mimo mniejszej liczby udanych pomiarów wykonanych dla najbardziej stromych ścianek (ze względu ograniczony zakres pomiarowy profilometru), zauważono ogólną tendencję: w przypadku obróbki wibrościernej wraz z upływem czasu, widoczne jest zaokrąglanie się szczytów profilu przy niewielkich zmianach kształtu dolin. W przypadku polerowania chemicznego połączonego z piaskowaniem, można postawić hipotezę, że nastąpiło szybkie usunięcie chropowatej warstwy wierzchniej, a następnie zarówno szczyty jak i doliny profilu zostały wystawione na działanie ciekłego medium trawiącego, ujednoradniając całą powierzchnię.

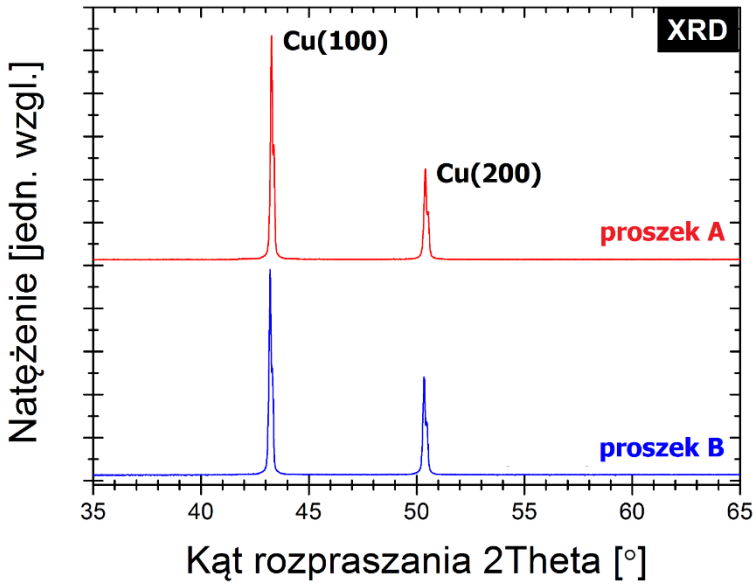


Rys. 61. Profile powierzchni dla próbek poddanych obróbce wibrościernej (górny rząd) oraz polerowaniu chemicznemu (dolny rząd) z podziałem na warstwę wierzchnią (*upskin*, kolumna lewa), pionową ściankę boczną (*border*, kolumna środkowa) oraz powierzchnię spodnią (*downskin*, kolumna prawa).

3.3.6. Ocena stabilności proszku

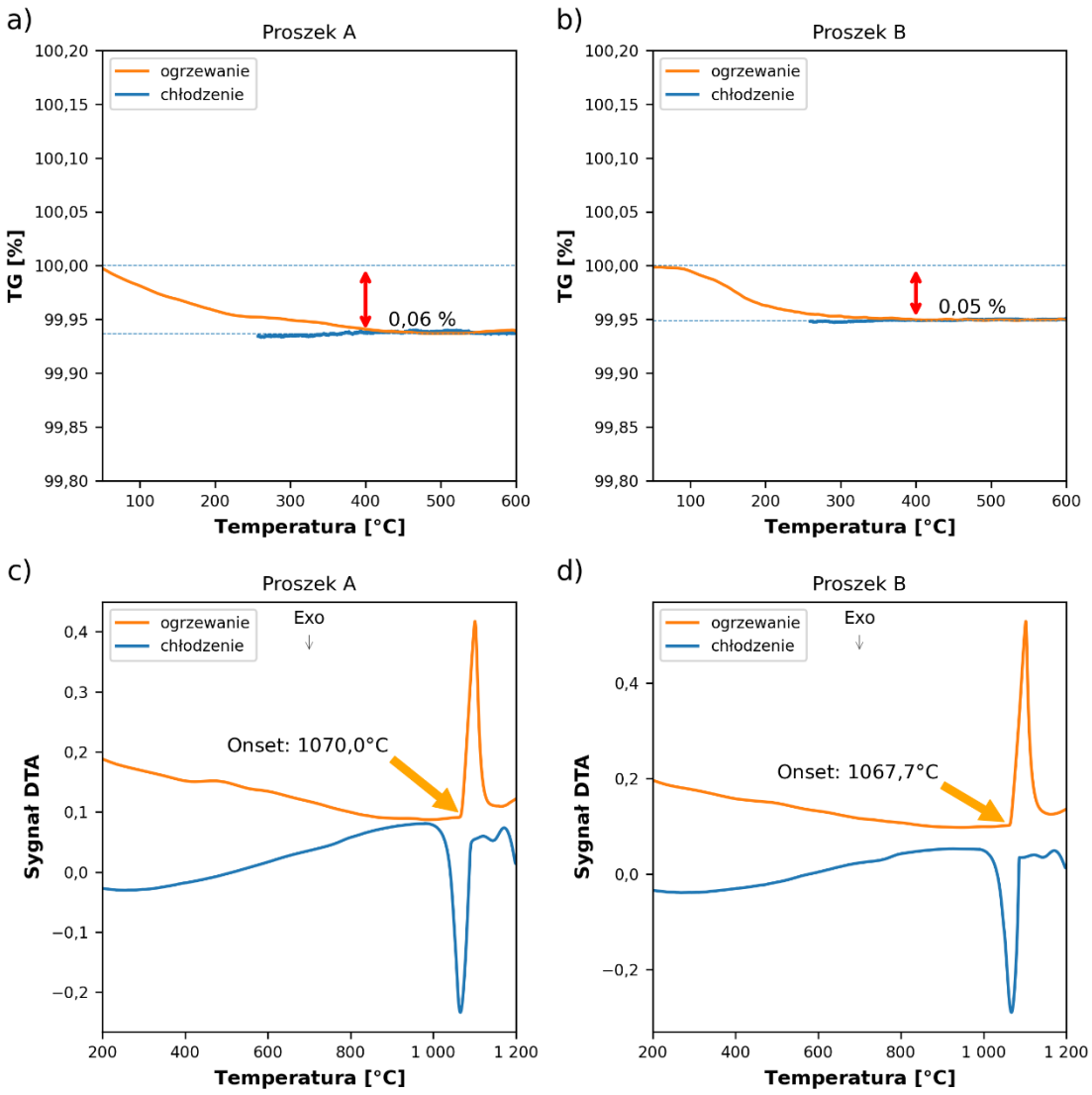
W ramach projektu zdecydowano ocenić stabilność surowca w postaci proszku po wielokrotnym recyklingu, a także przechowywanego w warunkach pracowni wytwarzania przyrostowego – tj. pomieszczenia klimatyzowanego, utrzymywanego w zakresie temperatur 18-24°C i o stosunkowo wysokiej wilgotności względnej 35-40%. W czasie prowadzenia prac projektowych, materiał proszkowy znajdował się w podajniku urządzenia zaopatrzonego w osuszacz powietrza, jednak proszek miał kontakt z powietrzem podczas odbierania gotowych wydruków oraz gdy urządzenie SLM 125 HL było wyłączone. Co 4-5 procesów, proszek był przesiewany w zamkniętym układzie przesiewarki PSM100 w atmosferze argonu. W czasie trwania innych projektów, proszek przechowywany był w zamkniętym pojemniku z pojedynczym pochłaniaczem wilgoci. Wraz z kolejnymi recyrkulacjami i okresami składowania, zauważono stopniowe ciemnienie surowca, dlatego po roku od zakupu proszku i wykonaniu ok. 40 procesów przyrostowych pobrano próbkę (proszek A) i wykonano analizę fazową metodą XRD, aby wykluczyć powstawanie tlenków na powierzchni proszku oraz analizę DTA/TG, aby ocenić zmianę masy oraz wykryć potencjalne przemiany fazowe zachodzące podczas ogrzewania proszku. Wyniki porównano z próbką pobraną z nowej partii surowca przechowywanej w pojemniku z pochłaniaczem wilgoci (proszek B).

Analiza XRD proszków A i B odbyła się w reprezentatywnym zakresie 35-65° z krokiem 0,01°, a jej wyniki przedstawiono na Rys. 62. Zidentyfikowano dwa refleksy dyfrakcyjne Cu(100) i Cu(200). Oba proszki miały strukturę jednofazową roztworu stałego miedzi, co jest zgodne z wcześniejszymi pomiarami dla proszków jak i wydruków. Z analizy wynika, że badana próbka i próbka porównawcza nie różnią się pod względem składu fazowego, a ewentualne produkty korozji są poniżej progu detekcji dla metody.



Rys. 62.Dyfraktogram rentgenowski próbki proszku recyrkulowanego (proszek A) i nowego, przechowywanego w pojemniku z pochłaniaczem (B)

W pierwszej kolejności wykonano analizę TG (względnej zmiany masy w funkcji temperatury) na próbkach A i B w zakresie do 600°C, aby stwierdzić, czy między proszkiem nowym i recyrkulowanym występują różnice, które można wytłumaczyć zawilgoceniem i odparowaniem wody podczas suszenia. Następnie przeprowadzono analizę DTA w zakresie 50-1200°C, aby wykluczyć wpływ potencjalnych tlenków na powierzchni proszku na temperaturę topnienia materiału (Rys. 63). Najważniejszy parametr – *onset* – czyli początek przemiany fazowej towarzyszącej topnieniu jak i krzepnięciu pomiędzy proszkami nie różnił się o więcej niż 2,5°C. Wyniki sugerują bardzo niewielkie różnice między próbkami. Proszki po doprowadzeniu do temperatury docelowej utraciły 0,05-0,06% masy początkowej, co mieści się na granicy błędu pomiarowego. Badania nad stabilnością proszku zakończyła analiza w zakresie temperatur 100°C - 1600°C w celu wykluczenia zachodzenia przemian fazowych wysokotopliwych tlenków. Nie wykazała ona żadnych efektów cieplnych mających miejsce po stopieniu próbki.



Rys. 63. Krzywe TG w zakresie 50-600°C dla proszku recyrkulowanego (a) oraz nowego (b) oraz krzywe DTA w zakresie 200-1200°C dla proszku recyrkulowanego (c) oraz nowego (d)

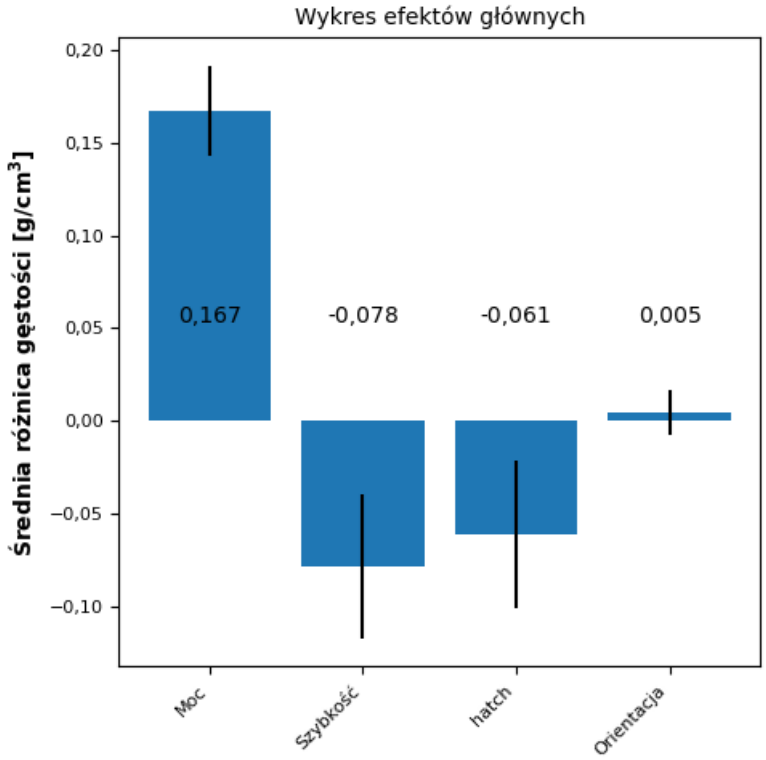
Można stwierdzić, że z punktu widzenia analizy XRD, DTA i TG nie ma znaczących różnic między próbkami i nie ma podstaw, by sądzić, że recyrkulacja proszku działa negatywnie na właściwości surowca, tak intensywnie jak ma to miejsce w stopach aluminium [182]. Wykrycie ewentualnych zmian w warstwie powierzchniowej wymagałoby sięgnięcia po bardziej czułe metody jak mikroskopia transmisyjna lub spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *XPS*). Wnioski wyciągnięte z powyższych analiz stanowią podwaliny pod ustandaryzowany proces kontroli jakości materiałów proszkowych, który będzie wdrażany w pracowni.

3.3.7. Optymalizacja parametrów druku dla stopu CuCr1Zr

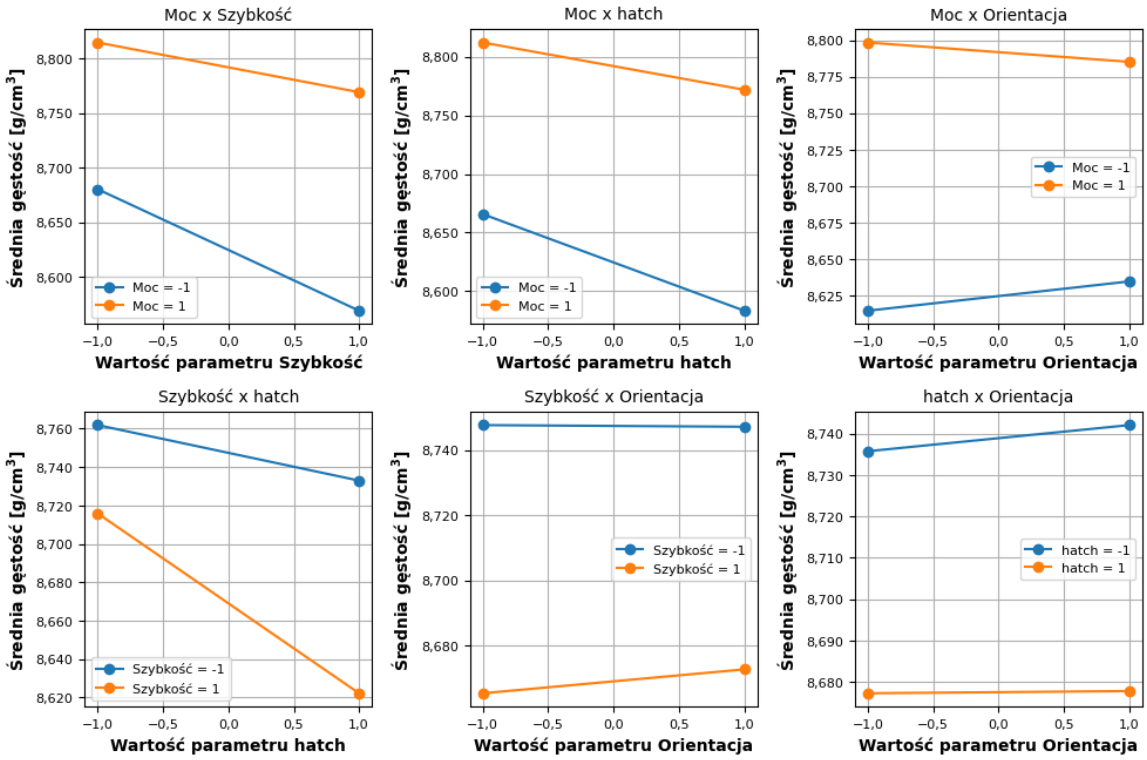
Ostatnim stopem badanym w ramach pracy był stop CuCr1Zr. Na proces optymalizacyjny złożyły się dwa eksperymenty oparte o *Central Composite Design*, z analizą statystyczną, implementacją metodyki *steepest ascent* oraz próbą wykonania modelu regresji liniowej, który opisałby wpływ parametrów procesowych na gęstość drukowanych obiektów. Wykorzystane metody zostały już po krótce opisane w rozdziale 3.2.2; poniżej zaś zostaną przedstawione otrzymane wyniki oraz proces decyzyjny.

Zbieranie danych rozpoczęto od pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną na zestawie 44 płytek drukowanych strategiami 1-22 w orientacji pionowej oraz poziomej opisanych w Tab. 4. Z wykresu efektów głównych na Rys. 64 wynika, że największy wpływ na gęstość miała moc wiązki: płytki drukowane skrajnymi wartościami mocy wykazały średnią różnicę w gęstości na poziomie 0,167 $g \cdot cm^{-3}$. Nieco mniejszy, ale wyraźny, negatywny wpływ wykazywały również szybkość skanowania i *hatch distance*: tutaj różnice wynosiły odpowiednio -0,078 oraz -0,061 $g \cdot cm^{-3}$. Wpływ orientacji płytki był zaś pomijalny, dlatego zrezygnowano z uwzględniania go w dalszych częściach eksperymentu. Z wykresu interakcji na Rys. 65 nie wynikają żadne wyraźne interakcje między poszczególnymi parametrami, jednak duże nachylenia na wykresie szybkość – hatch sugerują możliwość interakcji przy niższych wartościach *hatch distance*, dlatego podczas budowania modelu w dalszym etapie badań, dodano czynniki interakcji między szybkością i *hatch distance* oraz innymi parami i oceniono ich przełożenie na dopasowanie modelu.

Aby ocenić liczbowo aktualne położenie w przestrzeni parametrów procesowych względem poszukiwanego optimum gęstości, zdecydowano się na skorzystanie z metodyki *steepest ascent* polegającej na wyznaczeniu kierunku największego wzrostu gęstości za pomocą regresji prostej, tj. przybliżenia punktów pomiarowych za pomocą prostej o równaniu (14)



Rys. 64. Wykres efektów głównych: różnica w średniej gęstości dla dwóch skrajnych wartości danego parametru wraz z przedziałem ufności 95%



Rys. 65.Wykres interakcji – zmiany średniej gęstości dla skrajnych wartości parametrów procesowych (1/-1); wykresy równoległe sugerują brak interakcji, a przecinające się wskazują na interakcję między parametrami

$$\rho = \beta_1 P + \beta_2 V + \beta_3 h + \beta_4 \quad (14)$$

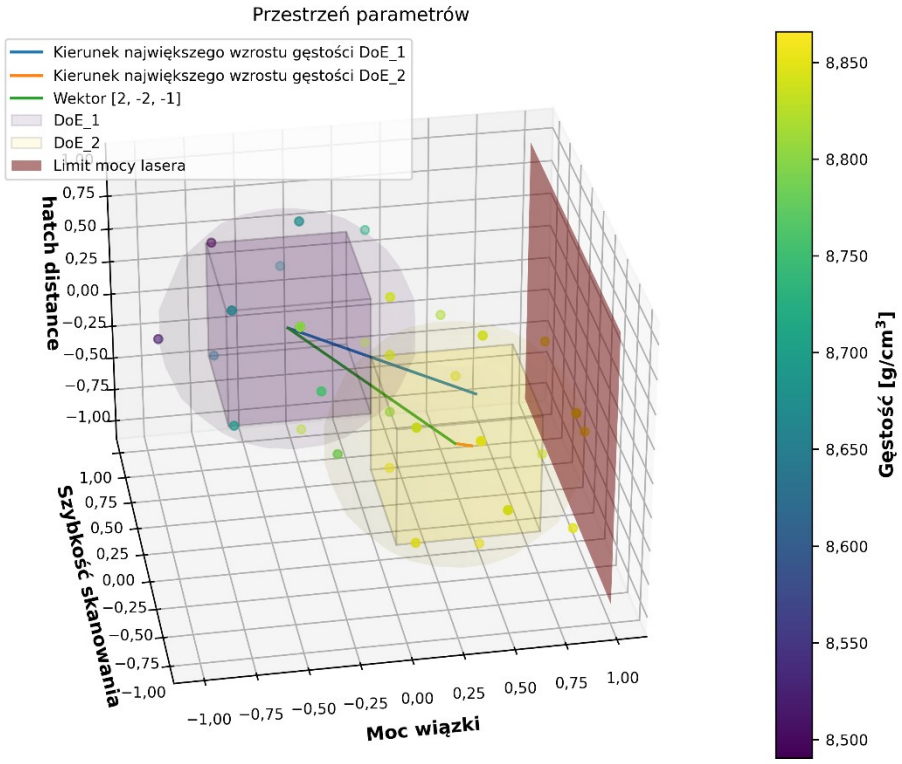
Gdzie: ρ – gęstość, P – moc wiązki, V – szybkość skanowania, h – *hatch distance*, β_1 - β_4 – współczynniki regresji liniowej wraz z wyrazem wolnym.

Wynikiem obliczeń był wektor jednostkowy, wskazujący w kierunku wyższych mocy oraz niższych wartości szybkości skanowania i *hatch distance*. Ułożenie kolejnego DoE tak, aby punkty centralne znajdowały się na przedłużeniu wektora jednostkowego, przy jednoczesnym nienakładaniu się przestrzeni obu eksperymentów okazało się niemożliwe ze względu na limit mocy drukarki SLM 125 HL. Postanowiono więc skompensować brakującą moc zmniejszeniem szybkości skanowania i centrum kolejnego DoE przesunięto o wektor (2, -2, -1), tj. dwa poziomy mocy, -2 poziomy szybkości skanowania i -1 poziom *hatch distance*. W ramach DoE_2 wygenerowano zestaw kolejnych 22 strategii, za pomocą których wydrukowano zestaw płytek do pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną. Pełna, zaktualizowana tabela strategii wraz z gęstościami została przedstawiona w Tab. 14. Ponowne obliczenie regresji prostej i wyznaczenie modułu wektora skonstruowanego ze współczynników regresji β_1, β_2 i β_3, dało wartość o 90% mniejszą w porównaniu z modułem wektora jednostkowego DoE_1, co sugeruje spłaszczenie powierzchni odpowiedzi w badanym regionie oraz bliskość punktu stacjonarnego. Powyższe działania oraz ich wynik przedstawiono na Rys. 66.

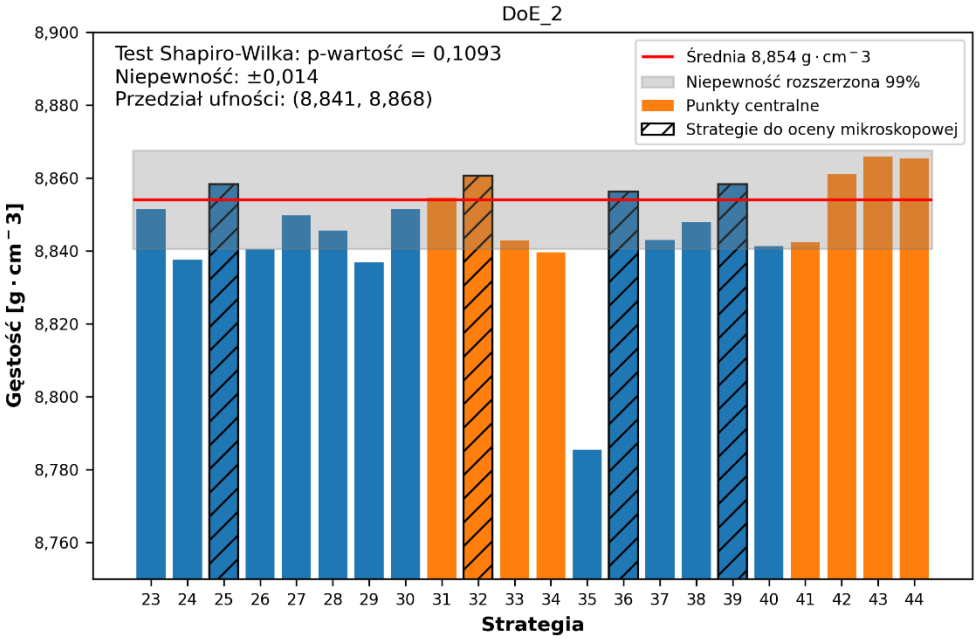
Kolejnym krokiem optymalizacji był wybór odpowiedniej strategii druku spośród 22 punktów DoE_2. W schemacie CCD wykorzystanym w pracy, o zmienności układu informują nas głównie celowo powtórzone punkty centralne. Strategie porównywano z obliczonym przedziałem ufności 99% dla tychże punktów, co przedstawiono na Rys. 67. Jako najlepiej rokujące strategie uznano numery 25, 36, 39 o gęstościach względnych wynoszących kolejno 99,44%, 99,42% i 99,44% oraz strategię centralną o średniej gęstości względnej równej 99,39%.

Tab. 14. Zaktualizowana lista strategii użytych w ramach DoE_1 i DoE_2 wraz z wynikami gęstości. Kolorem zielonym zaznaczono strategie wyselekcjonowane do oceny mikroskopowej, w tym kolorem ciemnozielonym oznaczono strategię uznaną za optymalną (nr 25)

Strategia	Moc	Szybkość	hatch	Moc źródłowa [W]	Szybkość źródłowa [mm·s^{-1}]	Hatch distance źródłowy [mm]	Gęstość [g·cm^{-3}]
1	-0,680	0,000	-0,215	270	700	0,10	8,688
2	-0,680	0,000	0,645	270	700	0,14	8,656
3	-0,680	0,708	-0,215	270	1000	0,10	8,624
4	-0,680	0,708	0,645	270	1000	0,14	8,490
5	0,095	0,000	-0,215	330	700	0,10	8,808
6	0,095	0,000	0,645	330	700	0,14	8,839
7	0,095	0,708	-0,215	330	1000	0,10	8,823
8	0,095	0,708	0,645	330	1000	0,14	8,724
9	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,820
10	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,805
11	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,800
12	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,768
13	-1,000	0,354	0,215	245	850	0,12	8,516
14	0,416	0,354	0,215	355	850	0,12	8,821
15	-0,292	-0,292	0,215	300	576	0,12	8,754
16	-0,292	1,000	0,215	300	1124	0,12	8,649
17	-0,292	0,354	-0,570	300	850	0,08	8,827
18	-0,292	0,354	1,000	300	850	0,16	8,674
19	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,796
20	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,762
21	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,706
22	-0,292	0,354	0,215	300	850	0,12	8,767
23	0,095	-0,708	-0,645	330	400	0,08	8,851
24	0,095	-0,708	0,215	330	400	0,12	8,838
25	0,095	0,000	-0,645	330	700	0,08	8,858
26	0,095	0,000	0,215	330	700	0,12	8,840
27	0,871	-0,708	-0,645	390	400	0,08	8,850
28	0,871	-0,708	0,215	390	400	0,12	8,846
29	0,871	0,000	-0,645	390	700	0,08	8,837
30	0,871	0,000	0,215	390	700	0,12	8,851
31	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,855
32	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,861
33	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,843
34	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,840
35	-0,225	-0,354	-0,215	305	550	0,10	8,785
36	1,000	-0,354	-0,215	400	550	0,10	8,856
37	0,483	-1,000	-0,215	360	276	0,10	8,843
38	0,483	0,292	-0,215	360	824	0,10	8,848
39	0,483	-0,354	-1,000	360	550	0,06	8,858
40	0,483	-0,354	0,570	360	550	0,14	8,841
41	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,842
42	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,861
43	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,866
44	0,483	-0,354	-0,215	360	550	0,10	8,865



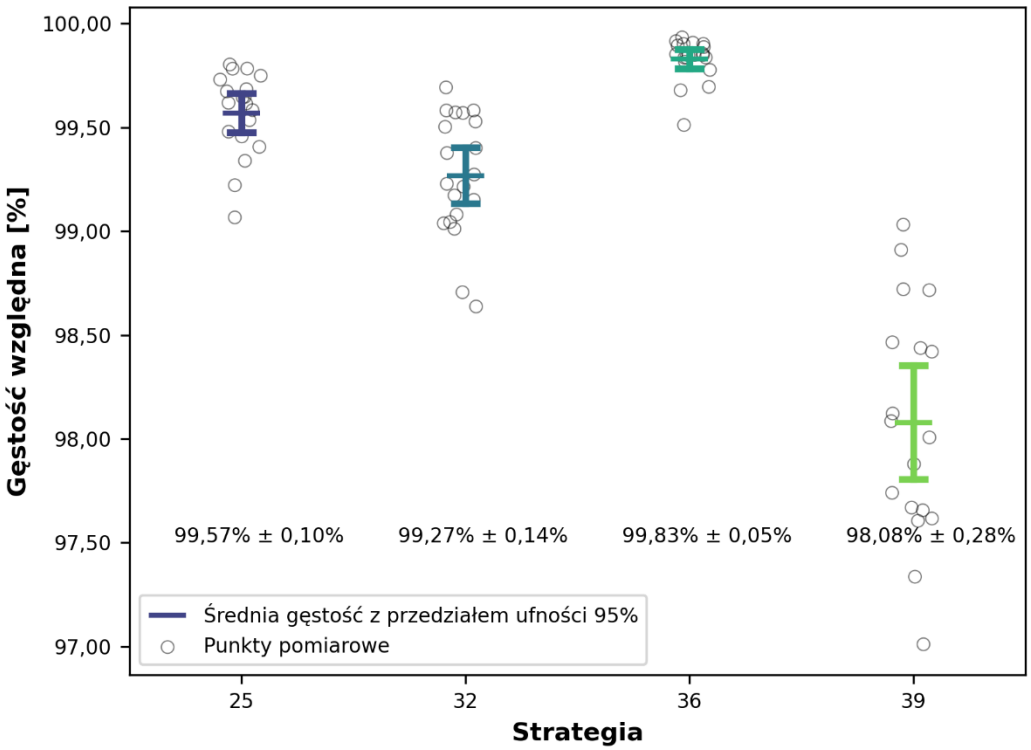
Rys. 66. Łączny schemat obu wykonanych DoE osadzonych w przestrzeni parametrycznej z zaznaczonym limitem mocy urządzenia SLM125HL, kierunkami największego wzrostu gęstości obliczonymi według metodyki *steepest ascent* oraz wektorem [2, -2, -1], o który przesunięto centrum DoE_2



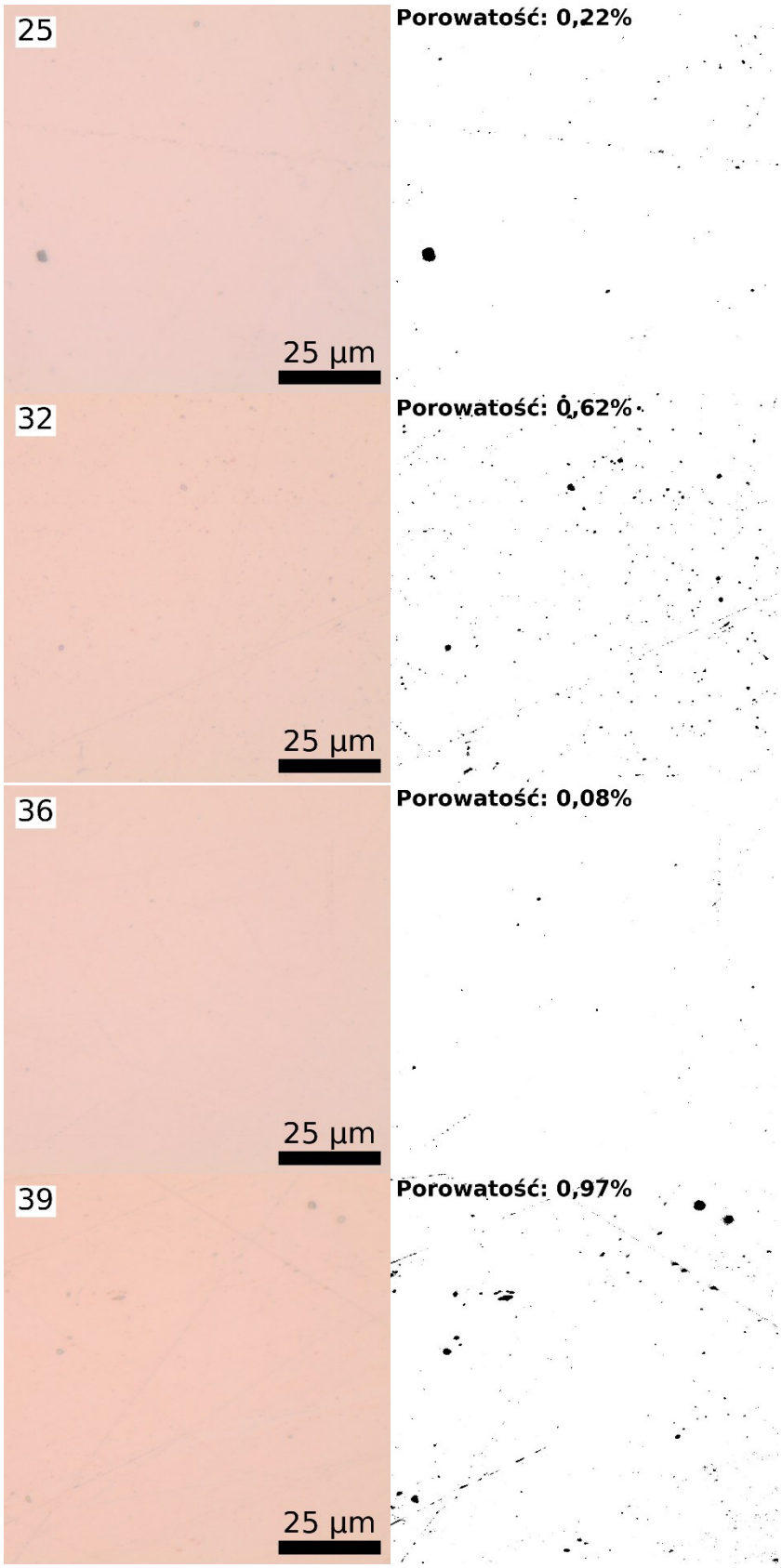
Rys. 67. Gęstość hydrostatyczna płytek drukowanych w ramach DoE_2 z wartością średnią i niepewnością pomiaru dla powtórzonych punktów centralnych

Jako wartość referencyjną gęstości teoretycznej stopu CuCr1Zr przyjęto 8,908 $g \cdot cm^{-3}$ z publikacji Salvana i in. [183]. Ze względu na brak informacji dotyczących niepewności standardowej tej wartości, przypisano jej niepewność typu B, przyjmując rozkład prostokątny. Za granicę przedziału niepewności przyjęto połowę jednostki ostatniego podanego miejsca dziesiętnego, co ostatecznie dało wartość $\frac{0{,}0005}{\sqrt{3}}$. Zakładając, że strategia centralna schematu CCD dobrze reprezentuje zmienność gęstości wszystkich strategii w DoE_2, przyjęto jako niepewność rozszerzoną dla wszystkich pomiarów wartość ± 0,09%.

Powyższe próbki poddano obserwacjom mikroskopowym, a następnie obliczono ich średnią gęstość wykorzystując metodykę binaryzacji i liczenia stosunku białych pikseli do rozmiaru obrazu już opisaną dla stopów CuSn10P i CuNi2SiCr. Na potrzeby pomiarów mikroskopowych, strategia centralna była reprezentowana przez próbkę nr 32. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 68 i Rys. 69.



Rys. 68. Wyniki pomiaru gęstość względnej na podstawie zdjęć mikroskopowych dla strategii wytypowanych w DoE_2



Rys. 69. Wybrane zdjęcia mikroskopowe próbek drukowanych strategiami 25, 32, 36 i 39 wykonanych w powiększeniu 50x wraz z odpowiadającym obrazem po binaryzacji z naniesioną wartością porowatości

Z wykresu na Rys. 68 wynika, że nieznacznie lepszą i bardziej powtarzalną strategią druku jest strategia nr 36 – 99,83% gęstości względnej przy niepewności rozszerzonej ± 0,05%. Jednakże pierwsze próby technologiczne, polegające na wydrukowaniu bardziej złożonych geometrycznie prototypów opisanych w rozdziale 3.3.8, wykazały, że gęstość energii doprowadzona do złoża proszkowego była zbyt wysoka. Proces przyrostowy był często przerywany przez wbudowany system wykrywania wad ze względu na wystające nad płaszczyznę złoża proszkowego krawędzie, będące wynikiem akumulacji ciepła w tych rejonach. Ostatecznie zdecydowano się więc na stosowanie strategii nr 25 ze względu na użytą w niej niższą moc wiązki: 330 W zamiast 400 W użytych w strategii 36. Próbki drukowane strategią nr 25 wykazały średnią gęstość względną na poziomie 99,57% przy niepewności rozszerzonej ± 0,10%. Ta decyzja ułatwiła pracę ze stopem, ale nie wyeliminowała konieczności korzystania ze wszystkich możliwych zabiegów ułatwiających odbieranie ciepła w celu bezawaryjnego zakończenia procesu, takich jak zagęszczanie rozstawienia elementów podporowych, czy przechylanie drukowanego elementu względem płaszczyzny platformy w celu zmniejszenia przekroju poprzecznego naświetlanego w obrębie jednej warstwy. Stop CuCr1Zr okazał się kompozycją wymagającą doprowadzenia najwyższej gęstości energii ze wszystkich stopów zbadanych w ramach pracy i sprawiającą największe trudności w przetwórstwie. Każda niewystarczająco dobrze podparta nachylona ścianka, zbyt duży przekrój poprzeczny lub nagła, skokowa zmiana tego przekroju skutkowały przerwaniem procesu, co wymagało wzmożonych wysiłków na etapie modelowania drukowanych elementów i generowania pliku wsadowego dla drukarki.

Opracowany zestaw danych dotyczących wpływu parametrów procesowych na gęstość otrzymywanych próbek został wykorzystany do zamodelowania zjawiska za pomocą biblioteki *statsmodels* i jej funkcji *formula.api.ols* (od ang. *Ordinary Least Squares*) służącej do przeprowadzania analizy regresji liniowej przy użyciu API i składni opartej na formułach.

W pierwszej kolejności dane z Tab. 14 połączono w jedną pulę z wynikami gęstości dla płytek drukowanych w orientacji pionowej ze względu na brak wyraźnych dowodów na wpływ orientacji widocznych na wykresie efektów głównych. Po drugie, zdecydowano się na wykorzystanie w modelu nie wartości

nominalnych, lecz wynikających z raportu serwisowego sporządzonego przez serwisanta Nikon SLM Solutions po naprawie urządzenia SLM 125 HL w 2025 r. W oparciu o 4 punkty pomiarowe dla 15, 25, 70 i 100% mocy nominalnej odpowiadających 60, 100, 280 i 400 W skonstruowano krzywą kalibracyjną opisaną równaniem (16), umożliwiającą konwersję mocy nominalnej (źródłowej) P_{nom} na moc po kalibracji P_{kal}.

$$P_{kal} = 1{,}0244 \cdot P_{nom} - 32{,}516 \tag{15}$$

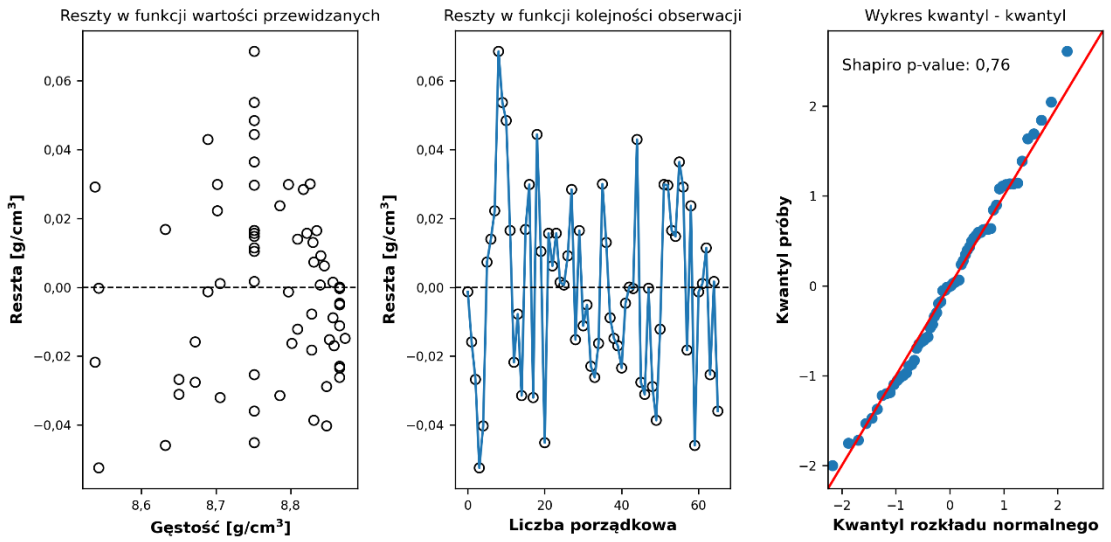
Parametry procesowe opatrzono nagłówkami *Power, Speed, hatch* i znormalizowano metodą min/max. Zmienną zależną, gęstość, opatrzono z kolei nagłówkiem *density*. Następnie zdefiniowano równanie regresji. Ze względu na bliskość punktu stacjonarnego w DoE_2, oprócz wyrazów regresji prostej użytych w metodyce *steepest ascent*, przetestowano wpływ wyrazów kwadratowych mocy i szybkości. Dodano również wyraz interakcji szybkości i *hatchu* zdefiniowany jako ich iloczyn, a w późniejszych etapach również wyrazy sześcienne mocy i szybkości. Siłę modelu testowano każdorazowo za pomocą analizy ANOVA typu II przeprowadzanej na modelu za pomocą funkcji *statsmodels.stats.anova.anova_lm*. Dodatkowo generowano szereg danych opisujących jakość modelu za pomocą metody *summary()* używanej na obiekcie zawierającym wyniki modelu.

W ostatecznym równaniu regresji zdecydowano się na pominięcie wyrazów sześciennych ze względu na brak stosownych podstaw fizycznych, a także większe ryzyko przefitowania – zwiększały one współczynnik R^2 o dodatkowe 0,03, jednak prawdopodobieństwo ich istotności zgłaszane przez narzędzie diagnostyczne znajdowało się powyżej progu istotności (p) 0,05. Poniżej przedstawiono ostateczną postać równania regresyjnego rozumianą przez API biblioteki *statsmodels* (16), a także równoważną postać matematyczną (17).

$$density \sim Power + Speed + hatch + I(Power ** 2) + I(Speed ** 2) + Speed{:}\,hatch + I(Speed ** 2){:}\,hatch \tag{16}$$

$$d = \beta_1 P + \beta_2 V + \beta_3 h + \beta_4 P^2 + \beta_5 V^2 + \beta_6 Vh + \beta_7 V^2 h + \beta_8 \tag{17}$$

Pierwszym sposobem ewaluacji modelu był test ANOVA typu II badający oddzielnie wpływ każdego czynnika. Typ II wybrano ze względu na większą moc statystyczną oraz nieczułość względem kolejności wybranych czynników. Aby wyniki testu ANOVA były wiarygodne, musi zostać spełnione założenie o jednorodności wariancji i normalności reszt modelu, co sprawdzono, wykonując wykresy z Rys. 70. Reszty są równomiernie rozłożone wokół wartości 0 w całej dziedzinie modelu. Nie zauważono żadnego dryfu wraz z rosnącą liczbą porządkową obserwacji, który mógłby pochodzić np. od zmieniającej się nieznacznie gęstości medium pomocniczego podczas pomiarów gęstości metodą Archimedesa. Wykres kwantyl – kwantyl wraz z testem Shapiro - Wilka wykonanym na resztach modelu wykazał z kolei, że spełniają one założenie o normalności, co pozwoliło przejść do analizy ANOVA.



Rys. 70. Wykresy diagnostyczne modelu regresyjnego: rozkład reszt w funkcji wartości przewidzianych i kolejności obserwacji oraz wykres kwantyl – kwantyl.

Wyniki ANOVA przedstawiono w Tab. 15. Suma kwadratów jest wielkością wyrażającą siłę z jaką czynnik tłumaczy wariancję w modelu. Statystyka F to stosunek sumy kwadratów danego czynnika podzielonej przez jego liczbę stopni swobody do sumy kwadratów reszt podzielonej przez liczbę stopni swobody reszt. O znaczących wynikach można mówić dla wartości F powyżej 2, jednak im statystyka jest wyższa, tym wyższe prawdopodobieństwo istotności. Z analizy

ANOVA wynika, że dominujący wpływ na wartość gęstości ma moc lasera, jednak wszystkie znajdujące się w równaniu wielkości mają statystycznie istotny wpływ na finalną wartość – dla każdego składnika osiągnięto wartość $p < 0,05$. Podobnego wyniku nie osiągnięto, kiedy do modelu spróbowano dodać wyrazy sześcienne.

Ostatnia partia danych diagnostycznych pochodzi z trzyczęściowej tabeli wygenerowanej przez bibliotekę statsmodels na otrzymanym modelu za pomocą metody summary(). Dane przedstawiono w Tab. 16, Tab. 17 i Tab. 18.

Tab. 15. Wyniki testu ANOVA typu II dla proponowanych predyktorów

Składnik regresji	Suma kwadratów	L. stopni swobody	Statystyka F	p
Power	0,149131	1,000000	189,843945	0,000000
Speed	0,004967	1,000000	6,323564	0,014709
hatch	0,015584	1,000000	19,838121	0,000039
I(Power ** 2)	0,063502	1,000000	80,838207	0,000000
I(Speed ** 2)	0,011106	1,000000	14,137454	0,000397
Speed:hatch	0,007564	1,000000	9,628443	0,002959
I(Speed ** 2):hatch	0,004616	1,000000	5,875763	0,018489
Reszty modelu	0,045562	58,000000	n/d	n/d

Do najbardziej interesujących wyników w Tab. 16 należą przede wszystkim stosunkowo wysokie wskaźniki R^2 i skorygowanego R^2, które świadczą o tym, że ponad 90% zmienności w modelu jest wytłumaczone przez wybrane zmienne. Hipoteza zerowa użytego testu F zakłada, że wszystkie współczynniki β modelu mają wartość 0. Bardzo niska wartość prawdopodobieństwa oznacza, że przynajmniej jeden z wybranych czynników ma wartość niezerową. W Tab. 17 przedstawiono wartości wszystkich współczynników wraz z błędami standardowymi. Następnie został podany *z-score*, czyli liczba błędów standardowych, o które wartość współczynnika jest oddalona od 0 oraz prawdopodobieństwo p na to, że dany predyktor ma wpływ na gęstość. Tabela kończy się przedziałami ufności współczynników dla $p = 0,05$. Wszystkie predyktory poza *hatch* okazały się istotne statystycznie. W poprzedniej iteracji modelu, która nie zawierała wyrazu interakcji

parametru *hatch* oraz kwadratu szybkości skanowania uzyskano gorsze parametry dopasowania, jednak samodzielny parametr *hatch* był wtedy bardziej istotny statystycznie. Powyższe dane sugerują, że odstęp pomiędzy ścieżkami lasera ma wpływ na gęstość otrzymywanych wydruków, ale jednocześnie jego oddziaływanie jest bardziej złożone i ściśle zależne od szybkości skanowania, a co za tym idzie czasu, w którym następuje przejście do sąsiedniej ścieżki. Zbudowany model podkreśla duży wpływ mocy, oddziaływań nieliniowych oraz interakcji między parametrami na przebieg procesu L-PBF.

Tab. 16. Dane ogólne modelu

Zmienna zależna	density	**R^2**	0,918
Model:	OLS	**Poprawiony R^2**	0,908
Metoda	Najmniejsze kwadraty	**Statystyka F**	74,74
Liczba obserwacji	66	**p(F)**	$1{,}15 \cdot 10^{-26}$
Stopnie swobody reszt	58	**Logarytm p**	146,62
Stopnie swobody modelu	7	**AIC:**	-277,2
Typ kowariancji	HC3	**BIC:**	-259,7

Tab. 17. Analiza błędu oraz istotności czynników modelu

Czynnik	Wartość	Błąd stand.	z	P>|z|	[0,025	0,975]
Intercept	8,833	0,006	1504,186	0,000	8,822	8,845
Power	0,126	0,009	13,742	0,000	0,108	0,143
Speed	-0,032	0,010	-3,155	0,002	-0,052	-0,012
hatch	-0,020	0,011	-1,773	0,076	-0,042	0,002
I(Power ** 2)	-0,136	0,015	-8,981	0,000	-0,166	-0,106
I(Speed ** 2)	-0,078	0,018	-4,278	0,000	-0,113	-0,042
Speed:hatch	-0,069	0,022	-3,123	0,002	-0,113	-0,026
I(Speed ** 2):hatch	-0,112	0,046	-2,431	0,015	-0,203	-0,022

Ostatni zestaw parametrów kontrolnych modelu został przedstawiony w Tab. 18. Znajdują się tu przede wszystkim wyniki testu Omnibus oraz testu Jarque-Bera na normalność reszt, które łączą wyniki skośności i kurtozy. Prawdopodobieństwa testów sugerują, że reszty spełniają założenia rozkładu normalnego. Wskaźnik Durbina-Watsona poniżej 2 sugeruje lekką, wartą wspomnienia autokorelację między pomiarami, na podstawie których wykonano model. Z kolei wskaźnik uwarunkowania informuje o braku liniowej zależności pomiędzy poszczególnymi czynnikami.

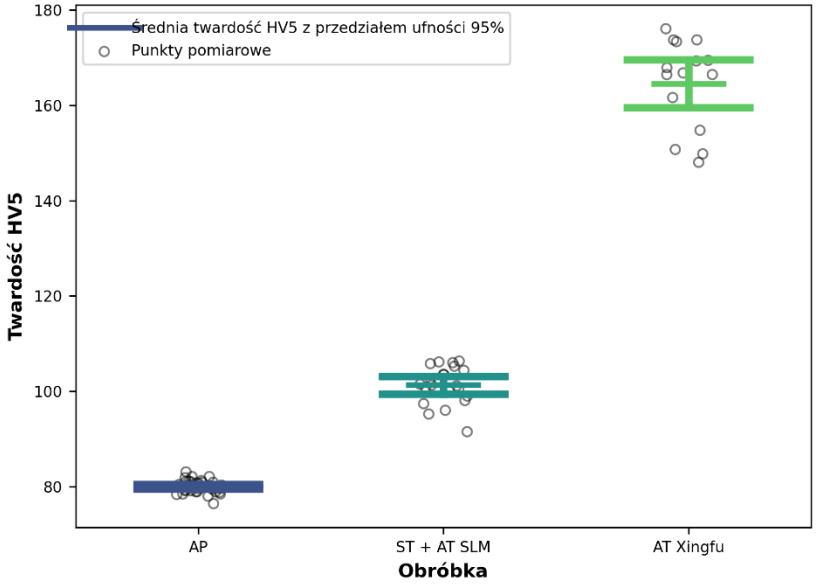
Tab. 18. Statystki dodatkowe modelu

Omnibus:	0,978	**Durbin-Watson:**	1,406
p(Omnibus):	0,613	**Jarque-Bera (JB):**	1,054
Skośność:	0,218	**p(JB):**	0,590
Kurtoza:	2,561	**Wskaźnik uwarunkowania**	15

Powyższe wyniki świadczą w dużej mierze o poprawności wykonania modelu. Ze względu na dynamikę procesu i współzależność wielu parametrów procesowych, w publikacjach dotyczących modelowania procesu L-PBF stosunkowo rzadko spotyka się wartości R^2 wyższe od 0,90. W publikacji Kekany i in. [184] w wyniku modelowania procesu *single melt track* dla stopu AlSi12, utworzono model w oparciu o moc wiązki P, szybkość skanowania V oraz czynnik interakcji PV. Osiągnięto R^2 równy 0,8402 i R^2 poprawiony równy 0,8003. Podobnie jak w przypadku powyższych badań, zauważono dominujący wpływ mocy na otrzymane właściwości materiałowe.

Badania podstawowe nad stopem CuCr1Zr zakończono opracowaniem poprawnej obróbki cieplnej. Zdecydowano się na przetestowanie dwóch metod: zgodnego z dotychczasowymi wynikami bezpośredniego starzenia w 450°C przez 4 godziny opisywanego w publikacji Xingfu Chena [185] oraz zaproponowanego przez producenta proszku i opisanego w karcie wyrobu przesycania w 950°C przez 15 min ze starzeniem w 500°C przez 6 godzin [173]. Pomiary twardości przedstawione na Rys. 71 jednoznacznie wykazały większą skuteczność pierwszej z metod. Wartość twardości wzrosła dwukrotnie po bezpośrednim starzeniu z 80,0 ± 0,5 HV5 do 164,5 ± 5,2 HV5.

Dodatkowo wykonano pomiary przewodności elektrycznej analogicznie do opisanych w rozdziale 3.3.2. z tą różnicą, że zastąpiono niemiarodajną próbkę o przekroju 1x1 mm przekrojem 3x3 mm. Wyniki zostały przedstawione w Tab. 19. Przekroje 3x3 i 5x5 w tym samym stanie cechowały się znacznie bardziej zbliżonymi wartościami przewodności właściwej niż wcześniej mierzone przekroje 1x1 oraz 5x5. Jest to zachowanie pożądane, ponieważ przewodność właściwa z definicji uwzględnia pole przekroju i długość przewodnika, a rozbieżności w pomiarach muszą wynikać z niejednorodności materiału – w tym przypadku prawdopodobnie



Rys. 71. Wyniki pomiarów twardości HV5 na płytkach ze stopu CuCr1Zr przed i po obróbkach cieplnych

Tab. 19. Wyniki pomiarów przewodności próbek drukowanych ze stopu CuCr1Zr o dwóch różnych przekrojach; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$

Przekrój [mm]	**Obróbka**	**Przewodność właściwa [MSm^{-1}]**	**Względna niepewność rozszerzona [%]**	**IACS [%]**
3x3	450°C/240 min	42,31 ± 10,88	25	73 ± 18
5x5	450°C/240 min	41,61 ± 6,28	15	72 ± 10
3x3	As-printed	16,51 ± 4,16	25	28 ± 8
5x5	As-printed	15,36 ± 2,02	13	26 ± 4

spowodowanej większym udziałem porowatej warstwy wierzchniej przy mniejszym przekroju. Pomiar przewodności wymusił stosowanie natężenia powyżej 5 A, dlatego w przyszłości planowane jest opracowanie próbek stanowiących dłuższą drogę dla prądu, np. spiral, co umożliwi zmierzenie charakterystyki prądowej przy mniejszej wartości natężenia. Rozpatrywane jest również zaimplementowanie pomiaru przewodności metodą prądów wirowych ze względu na możliwość badania przewodności gotowych elementów o nieregularnych wymiarach. Niemniej, otrzymana wartość przewodności właściwej po obróbce cieplnej odpowiada doniesieniom literaturowym dotyczącym materiału, co świadczy o prawidłowo

zoptymalizowanym procesie przyrostowym oraz właściwie przeprowadzonej obróbce cieplnej.

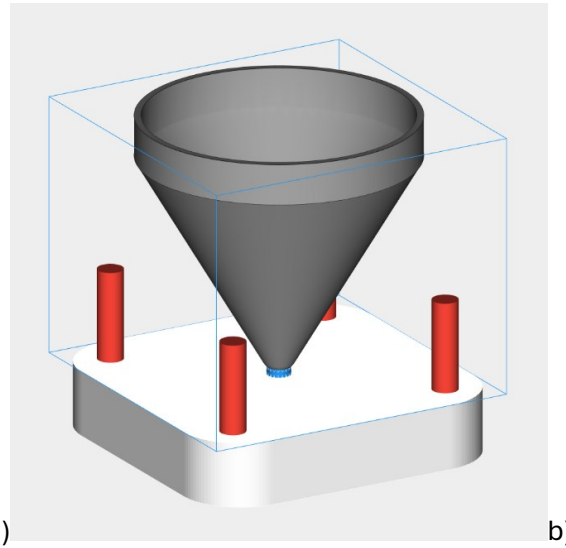
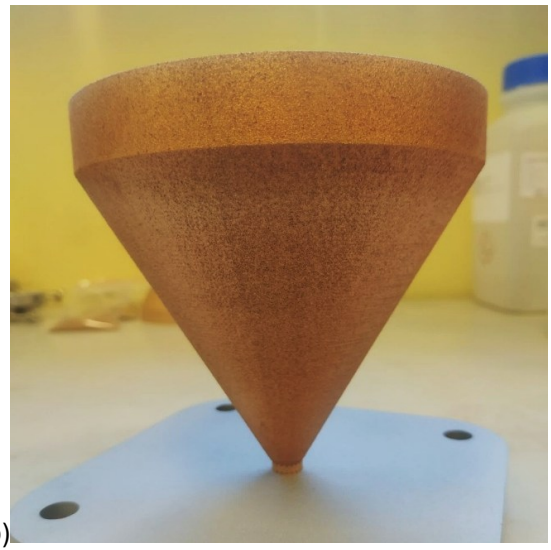
3.3.8. Walidacja opracowanych strategii druku w praktycznych zastosowaniach o wysokim TRL

W poniższym rozdziale zostaną przedstawione praktyczne aspekty prowadzonych badań nad optymalizacją parametrów druku ze stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr. Zoptymalizowane procesy L-PBF zostały wykorzystane do produkcji prototypów o wysokiej gęstości względnej w projektach badawczych kończących się poziomem gotowości technologicznej na stopniach 5 – 7.

Pierwszym istotnym osiągnięciem była realizacja wkładki kumulacyjnej ze stopu CuSn10P w ramach projektu TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017 o akronimie NMATDRILL. Celem projektu była produkcja ładunków kumulacyjnych nowej generacji na potrzeby górnictwa. Głównym elementem ładunku jest wkładka wykonywana zwykle z gęstego i plastycznego materiału, która pod wpływem materiału zapalnego odkształca się i formuje skoncentrowany na małej powierzchni strumień zdolny do przebijania pancerzy oraz kruszenia skał [186].

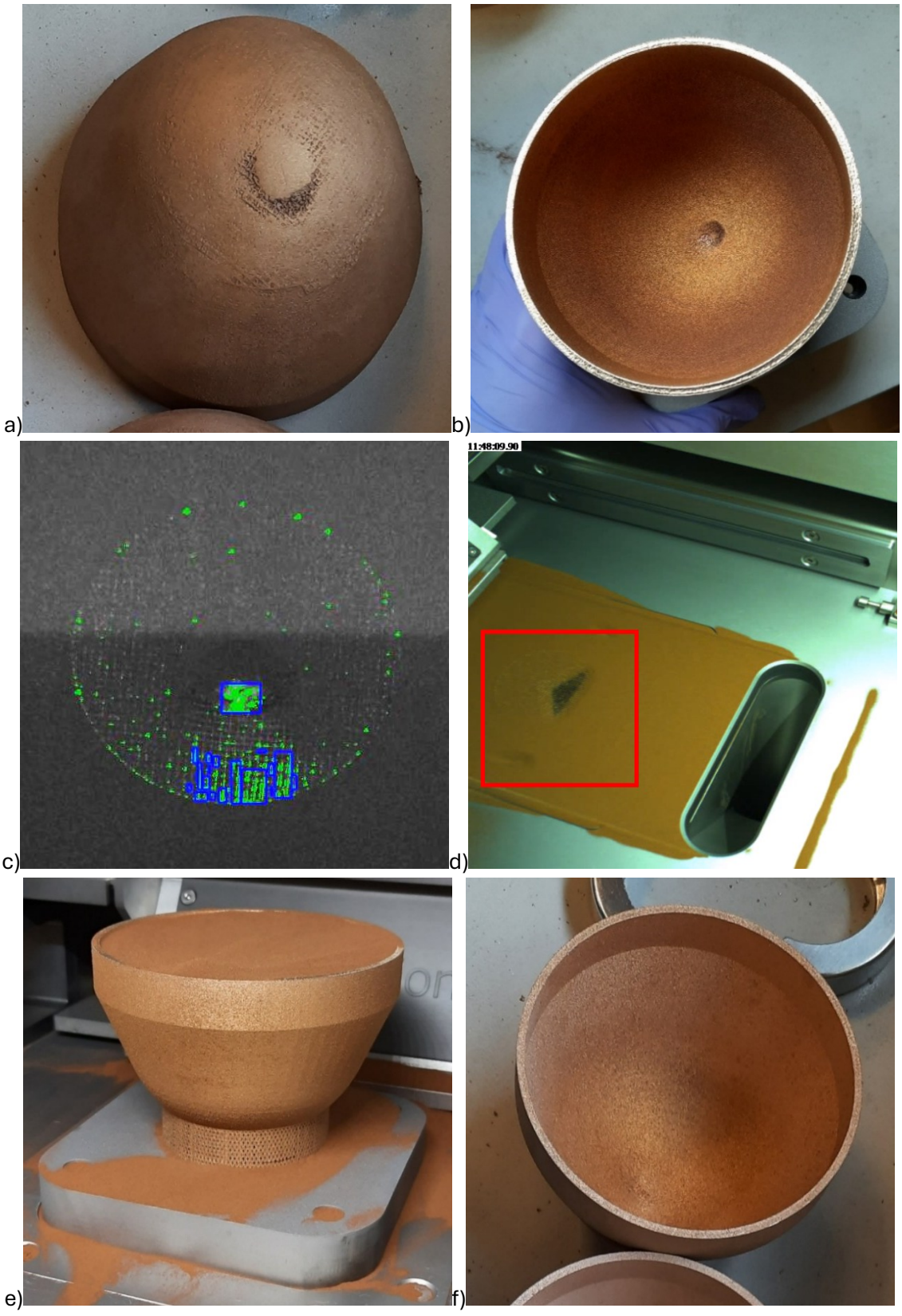
Ze względu na ograniczony rozmiar obszaru roboczego drukarki, w ramach badań przetestowano produkcję pojedynczych wkładek o geometrii stożkowej oraz sferycznej, charakteryzujących się odmiennymi przebiegami detonacji oraz sposobami formowania strumienia kumulacyjnego. Wkładka stożkowa okazała się szczególnie ciekawym kandydatem do produkcji seryjnej ze względu na jej odpowiednio nachylone ścianki nie wymagające dodatkowego podparcia. Odwrócenie wkładki czubkiem stożka w stronę platformy umożliwiło zastosowanie oszczędnej, szczątkowej podpory niezbędnej do utrzymania geometrii w miejscu podczas procesu, a odbiór gotowej struktury wymagał jedynie ręcznego odłamania wkładki od platformy, minimalizując w ten sposób czas potrzebny na obróbkę poprocesową. Wkładki sferyczne z kolei, ze względu na stosunkowo duży przekrój poprzeczny skoncentrowany na środku platformy w pobliżu czubka wkładki, stanowiły większe wyzwanie technologiczne. Drukowały się one z kolistą wadą w obrębie czubka. Dokładna analiza nagrania z procesu oraz zdjęć wykonanych

przez system wykrywania błędów pozwoliła na określenie momentu tworzenia się wady i wdrożenia działań zapobiegawczych, którymi w tym przypadku było zwiększenie podaży proszku w rejony objęte nierównomiernym pokryciem oraz skurczem. Rezultat działań dla wkładki stożkowej został przedstawiony na Rys. 72, a dla wkładki sferycznej na Rys. 73.

a)  b) 

Rys. 72. Wkładka kumulacyjna o geometrii stożkowej wydrukowana w technologii L-PBF w ramach projektu NMATDRILL; cyfrowy model (a) oraz gotowy wydruk (b)

W ramach badań nad praktycznymi zastosowaniami dla stopu CuNi2SiCr skoncentrowano się na realizacji projektu modułowych radiatorów. Pomysł ten został zainspirowany prezentacją na warsztatach AM Village organizowanych w Belgii przez Europejską Agencję Obrony, dotyczącą wyzwań, jakimi muszą sprostać pojazdy wojskowe na polu walki. Chłodnice znajdujące się na przedzie pojazdu, są podatne na wrogi ostrzał, a każde uszkodzenie w kanale transportującym medium chłodzące praktycznie unieszkodliwia pojazd. Stąd też pomysł na chłodnicę podzieloną na moduły, które można łączyć za pomocą szybkozłączy. Dodatkowo, aby w pełni wykorzystać ograniczony rozmiar roboczy platformy procesowej, zdecydowano się po raz pierwszy na budowanie elementu na elemencie, wykorzystując podpory jako swoiste przekładki, stanowiące jednocześnie miejsca cięcia modułów. Na osobne rozważania zasługiwała geometria wewnętrznych kanałów radiatora.

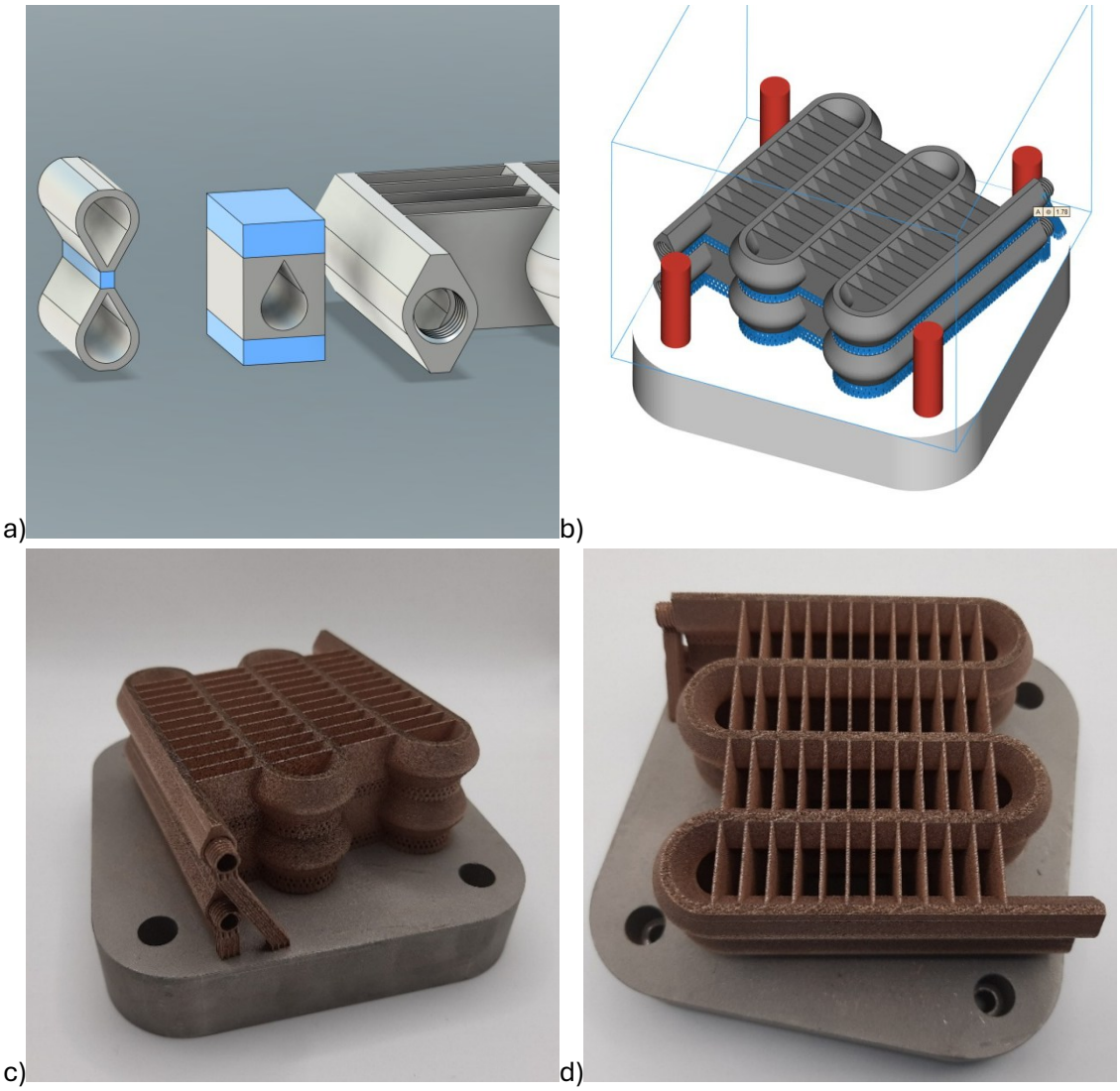


Rys. 73. Wkładka kumulacyjna o geometrii sferycznej wydrukowana w technologii L-PBF: kolista wada po stronie zewnętrznej i wewnętrznej (a, b); źródło wady uchwycone przez system rejestracji błędów (c) oraz kamerę (d); wkładka pozbawiona wady po działaniach naprawczych (e, f)

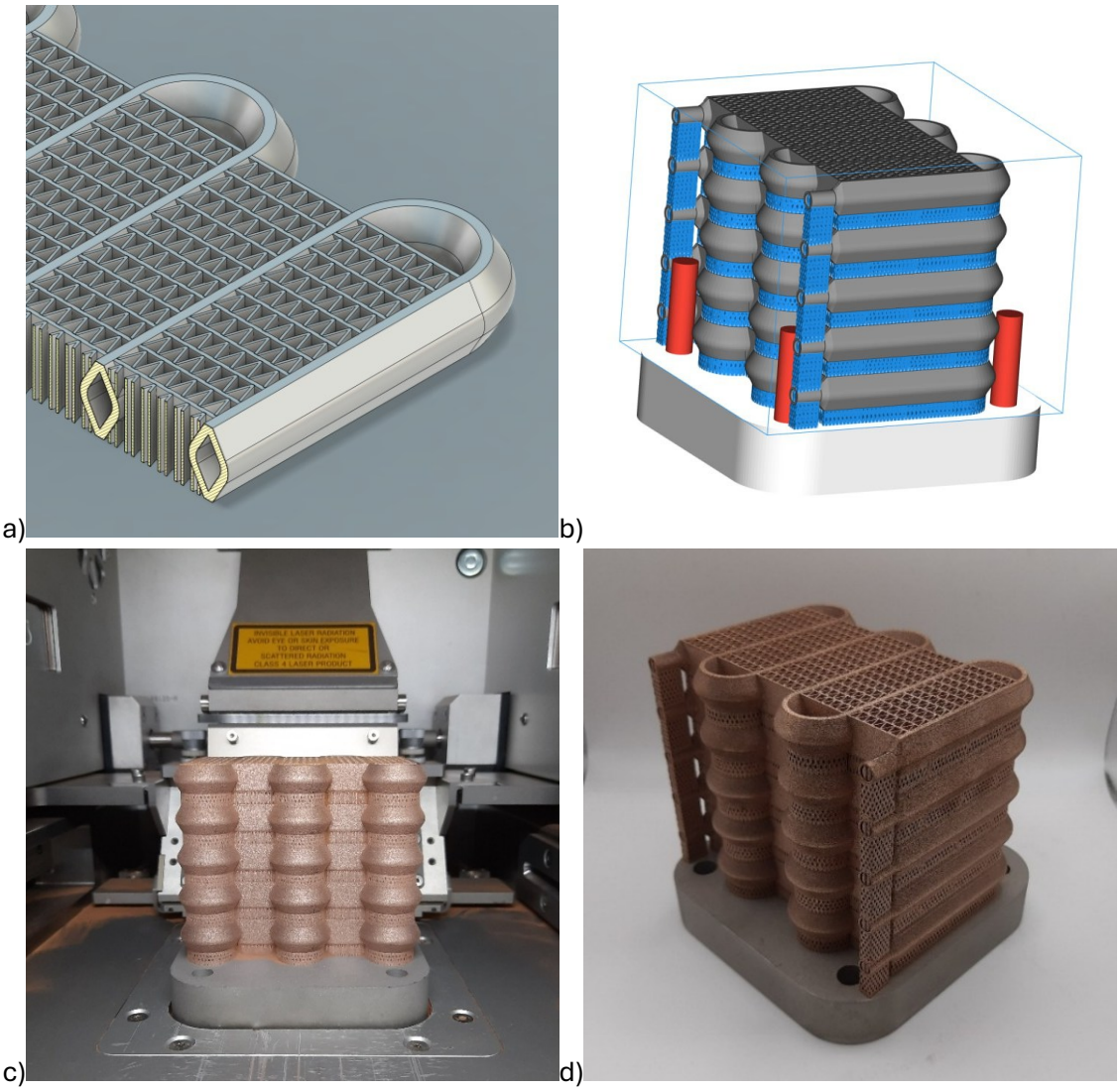
Każdy element o nachyleniu ścianki powyżej 40° wymaga wprowadzenia dodatkowych podpór, które w przypadku krętych kanałów wewnętrznych radiatora są niemożliwe do usunięcia konwencjonalnymi metodami i w znacznym stopniu wpływają na przepływ medium chłodniczego. Mając na uwadze powyższe, na etapie modelowania w środowisku CAD zdecydowano się na implementację kanałów romboidalnych o zaokrąglonych narożnikach i ścianach o niskim nachyleniu. Dzięki temu, jedynym miejscem wymagającym podparcia były krótkie odcinki o przekroju kolistym na wlocie i wylocie chłodnicy, gdzie możliwe było zastosowanie szybkiej separacji mechanicznej elementów podporowych. Ostateczny kształt radiatora zmieniał się wraz z kolejnymi iteracjami eksperymentu. Na początku przetestowano możliwość drukowania gwintów, jednak otrzymane struktury nie pozwalały na swobodny montaż w stanie surowym i wymagały wykorzystania przyrządów ślusarskich. Zmianie ulegały również liczba równoległych odcinków zwiększających całkowitą drogę przepływu medium chłodniczego, a także odległość między tymi odcinkami. Pod koniec modelowania regulowano zagęszczenie żeber zwiększających powierzchnię wymiany ciepła z powietrzem oraz ich grubość, która musiała być na tyle duża, aby nie doszło do odkształcenia podczas usuwania podpór. Pierwszy oraz ostatni prototyp stosu radiatorów przedstawiono na Rys. 74 i Rys. 75.

Badania nad zastosowaniem stopu CuNi2SiCr zamknął projekt dotyczący drukowanych podłoży o właściwościach katalitycznych, w ramach którego sięgnięto po zebraną wiedzę na temat drukowania złożonych, periodycznych struktur komórkowych za pomocą spiekania, a także wykorzystano zdolność miedzi do katalizowania niektórych reakcji chemicznych oraz jej przewodnictwo cieplne, pozwalające na odbiór ciepła w reakcjach egzotermicznych. Projektem drukowanych podłoży katalitycznych zainteresował się zespół badawczy z National Institute of Chemistry w Lublanie, który zbudował własny reaktor do badania przebiegu reakcji chemicznych w fazie gazowej. W ramach współpracy wykonany został zestaw 18 próbek katalizatorów przepływowych o 3 różnych morfologiach, dopasowanych do wymiarów reaktora. Złożone były one z cylindra, utworzonego za pomocą strategii 5.6 opisanej w rozdziale poświęconemu stopowi CuNi2SiCr, a także z różnych rodzajów wypełnienia. Skupiono się przede wszystkim na

strukturze diamentu, realizowanej przez spiekanie strategią XA4, oraz wypełnieniu w kształcie plastra miodu o różnych średnicach oczka, zapewniającemu w odpowiednich warunkach przepływ laminarny, i który drukowany był cienkościenną strategią 29.



Rys. 74. Pierwszy prototyp stosu radiatorów z gwintowanymi przyłączami: proces prototypowania przyłącza i geometrii kanału oraz wirtualna platforma procesowa (a, b); gotowy wydruk (c, d)



Rys. 75. Stos radiatorów modułowych wydrukowany w ramach pracy doktorskiej ze stopu CuNi2SiCr: widok przekroju kanału (a) wraz z wirtualną platformą procesową (b); ostateczna wersja o zagęszczonym ożebrowaniu i gładkich przyłączach (c, d)

Drukowane próbki przedstawiono na Rys. 76. Wstępne wyniki pokazują, że otrzymane struktury mogą zostać wykorzystane do reakcji konwersji CO_2 (np. *Reverse Water Gas Shift, RWGS*), odtleniania katalitycznego w instalacjach gazowych (ang. *deoxo process*) jako niezależne struktury lub zostać wykorzystane jako podłoże katalityczne przy syntezie amoniaku czy metanolu. Badania te są nadal kontynuowane w ramach współpracy naukowej.

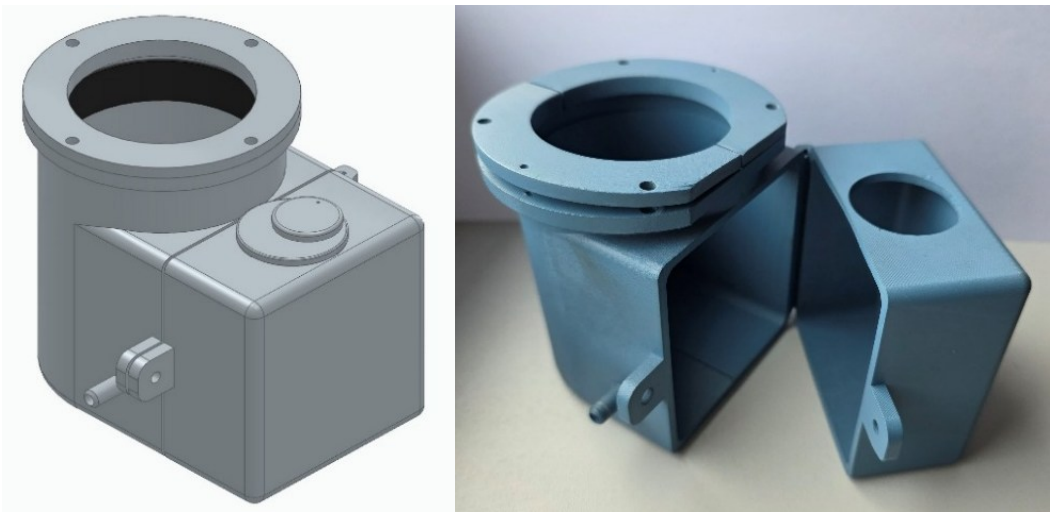
Badania nad zastosowaniem stopu CuCr1Zr w dużej mierze skupiły się wokół ochrony przed promieniowaniem elektromagnetycznym (ang. *EMI shielding*) ze względu na wysoką przewodność elektryczną oraz zdolność absorpcyjną miedzi - właściwości zachowanych w stopie dzięki minimalnemu domieszkowaniu.



Rys. 76. Próbki podłoży katalitycznych o wypełnieniu struktury diamentu i heksagonalnym, o wymiarach dopasowanych do reaktora pomiarowego; na zdjęciach widoczne są również pierwsze prototypy bloków absorberów EMI

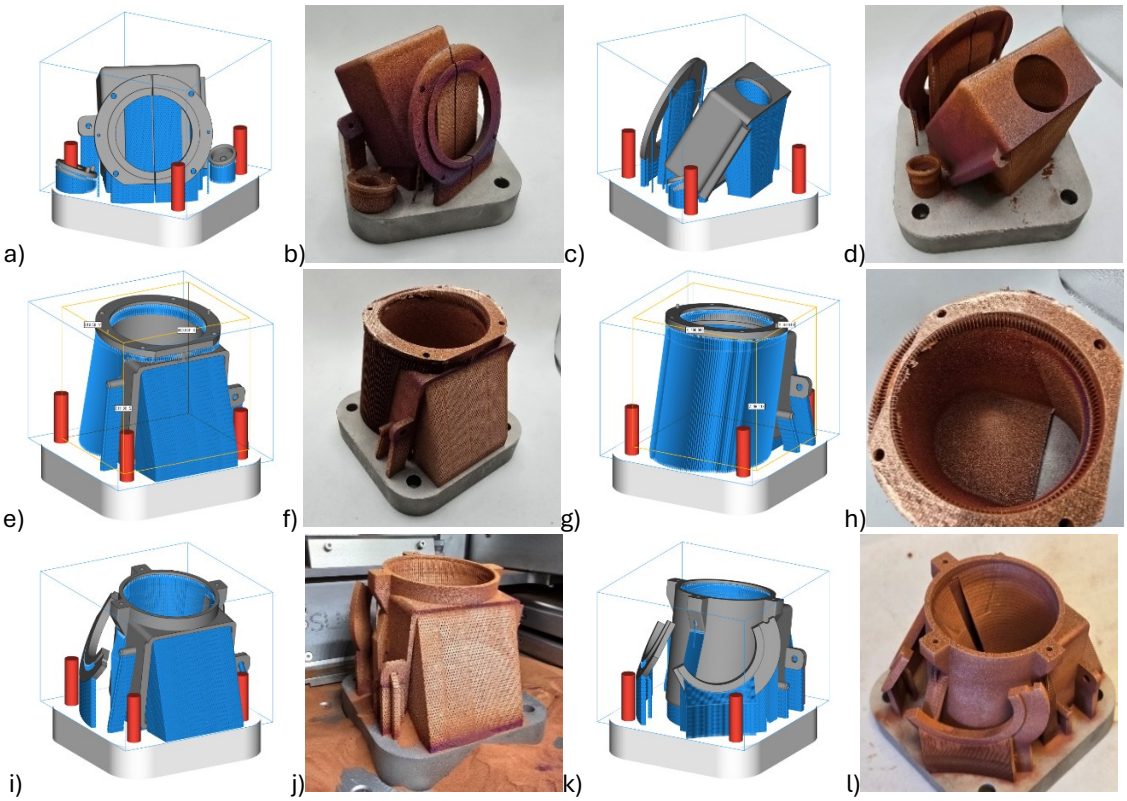
Optymalizacja parametrów druku opisana w rozdziale poświęconemu CuCr1Zr została w pierwszej kolejności wykorzystana do utworzenia prototypu celki pomiarowej do spektroskopu dielektrycznego. Główną motywacją do przeprowadzenia projektu była potrzeba rozszerzenia możliwości pomiarowych urządzenia zainstalowanego w przedsiębiorstwie. Poprawa jakości pomiarów miała zostać osiągnięta w dwójnasób: dzięki tłumieniu zakłóceń elektromagnetycznych pochodzących z zewnątrz, istotnie wpływających na bardziej precyzyjne pomiary, ale również przez dodanie do projektu celki wlotu i wylotu atmosfery ochronnej, a także miejsca na diodę laserową do badania odpowiedzi materiałów na naświetlenie. Pierwsza faza prototypowania odbyła się w oparciu o technologię SLA, czyli druku 3D z polimeru, polegającą na selektywnej polimeryzacji ciekłej żywicy przy pomocy lasera. Takie rozwiązanie pozwoliło na swobodne eksperymentowanie z konfiguracją celki i ułatwiło komunikację między specjalistami zaangażowanymi w projekt od strony konstrukcyjnej, wytwórczej i pomiarowej. Wynik działań przedstawiono na Rys. 77.

Po ustaleniu dokładnej geometrii celki i sposobu złożenia wszystkich współdziałających elementów, projekt wszedł w fazę prototypowania w technologii L - PBF. Modele w formacie STL zaimportowano do środowiska Materialise Magics

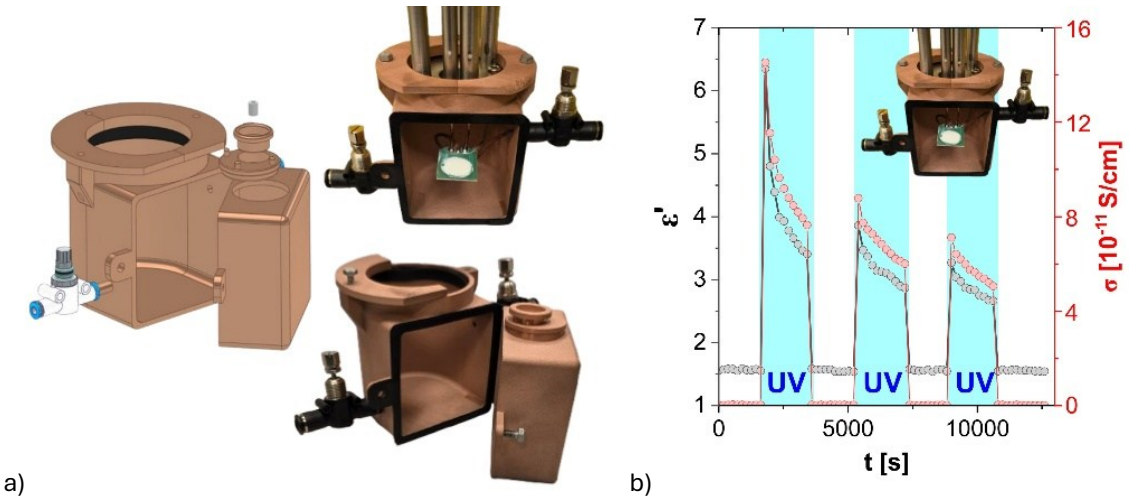


Rys. 77. Wynik prototypowania celki w technologii SLA

23.01 w celu rozmieszczenia na wirtualnej platformie procesowej oraz zadania elementów podporowych w krytycznych obszarach. Mimo dokładnego podparcia wszystkich elementów celki, proces L-PBF zakończył się pomyślnie tylko dla części elementów. Ze względu na skokową zmianę przekroju w rejonie kołnierza celki, pojawiła się wada uniemożliwiająca poprawny montaż urządzenia. W ramach działań zaradczych powrócono do etapu projektowania w środowisku CAD i zrezygnowano z problematycznego kołnierza na rzecz trzech sfazowań do montażu obręczy mocującej, dzięki czemu proces kończył się otrzymaniem poprawnie wydrukowanego elementu. Modele cyfrowe wraz z rezultatami pokazano na Rys. 78. Części celki zostały następnie odebrane z platformy procesowej i wypiaskowane. Elementy obrotowe, współpracujące ze sobą, zostały dodatkowo poddane toczeniu, aby umożliwić bezproblemowy ruch. Na koniec zamontowano szybkozłącza do przepływu gazu ochronnego oraz laser diodowy emitujący falę w zakresie UV a całość przymocowano do głowicy pomiarowej spektroskopu. W celu weryfikacji poprawnej pracy układu wykonano pomiar, stosując UV-czułą próbkę półprzewodnika BiOBr. Wykonany pomiar zmian przenikalności elektrycznej oraz przewodnictwa elektrycznego potwierdza możliwość zastosowania przystawki do precyzyjnych analiz właściwości elektrycznych. Zastosowanie modułowej obudowy wykonanej ze stopu miedzi umożliwiło zarówno zniwelowanie zakłóceń elektromagnetycznych jak i również odpowiednie uziemienie próbki. Gotową celkę oraz wyniki pomiaru testowego przedstawiono na Rys. 79.



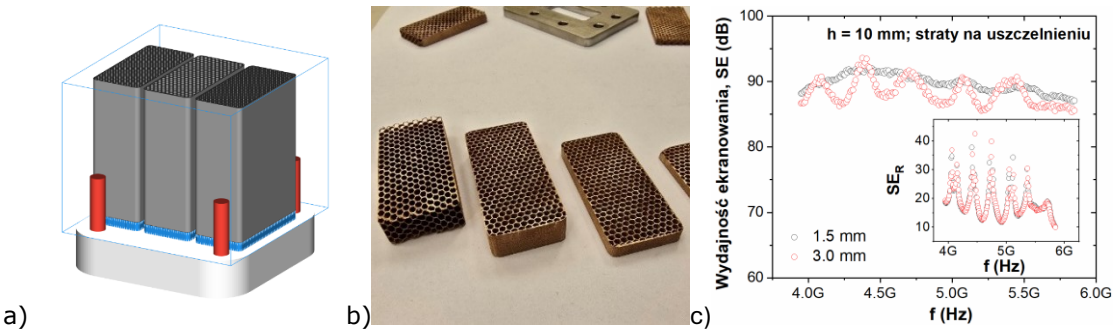
Rys. 78. Prototypowanie celki pomiarowej w technologii L-PBF: drzwiczki celki, obręcz mocująca oraz elementy pomocnicze (a – d); korpus celki z wadliwym kołnierzem (e – h); poprawiony korpus celki ze sfazowaniami zastępującymi kołnierz (i – l)



Rys. 79. a) Ostateczna wersja modelu przystawki ekranującej zakłócenia elektromagnetyczne wraz ze zdjęciami gotowej celki; b) rzeczywista część przenikalności elektrycznej oraz przewodnictwo elektryczne wyznaczone w funkcji czasu naświetlania próbki promieniowaniem UV zmierzone z zastosowaniem wydrukowanej w technologii SLM przystawki ekranującej zakłócenia elektromagnetyczne

Wysoka przewodność elektryczna stopu CuCr1Zr została wykorzystana także do prototypowania paneli EMI. Ponieważ był to nowy kierunek badawczy, a stosowany

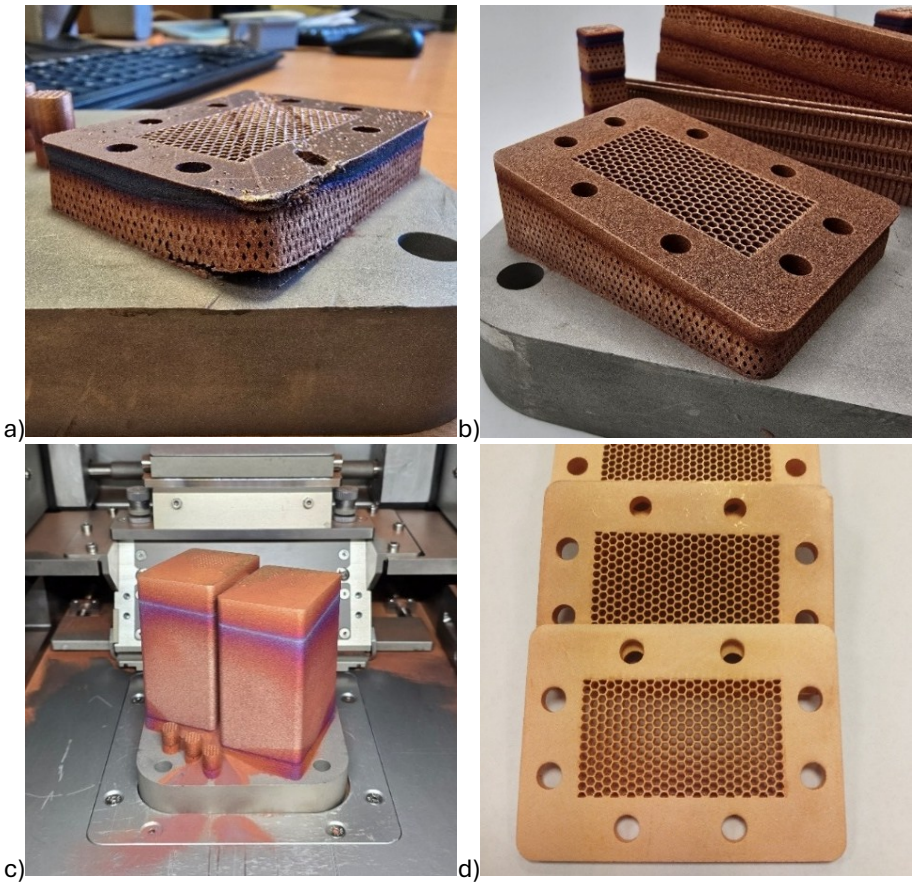
materiał odznaczał się trudnością w przetwórstwie w porównaniu z wcześniej używanymi stopami, postanowiono wykonać wstępne testy i dopracować metodykę, korzystając z proszku CuNi2SiCr. W ramach tych doświadczeń wydrukowano serię bloków o wymiarach dopasowanych do aparatury badawczej, o wypełnieniu heksagonalnym i nadających się do pocięcia na plastry o żądanej grubości za pomocą technologii *water jet*. Przedmiotem optymalizacji był rozmiar oczek siatki, kąt nachylenia kanałów i grubość plastra, które istotnie wpływały na mechanizm i intensywność ekranowania, ale również kluczowy okazał się sposób instalacji plastra w urządzeniu pomiarowym, a co za tym idzie obecność potencjalnych nieszczelności. Pewne wyzwanie stanowiło również dobranie odpowiednich parametrów cięcia w technologii *water jet*, które nie wpłynęłyby negatywnie na kształt panelu, jakość krawędzi czy jego mikrostrukturę. Proces testowania, od wykonania modelu po pomiar właściwości absorpcyjnych, został przedstawiony na Rys. 80. Problem nieszczelności na granicy panelu EMI i ramki urządzenia pomiarowego okazał się na tyle znaczący, że w dalszych iteracjach eksperymentu próbka była drukowana w sposób zintegrowany z ramką do montażu w aparaturze pomiarowej. Dodatkowo zdecydowano się na jeden rozmiar oczek o średnicy 2 mm i kanały biegnące prostopadle do platformy procesowej, jako kombinacja skutkująca najwyższą wartością wydajności ekranowania (ang. *shielding efficiency, SE*)



Rys. 80. Pierwsze próby technologiczne paneli EMI: a) próbki panelu o zwiększonym gabarycie; b) próbki po pocięciu; c) Wpływ strat związanych z przeciekami elektromagnetycznymi na wartość SE (widoczne oscylacje związane ze stratami na uszczelnieniu elektromagnetycznym)

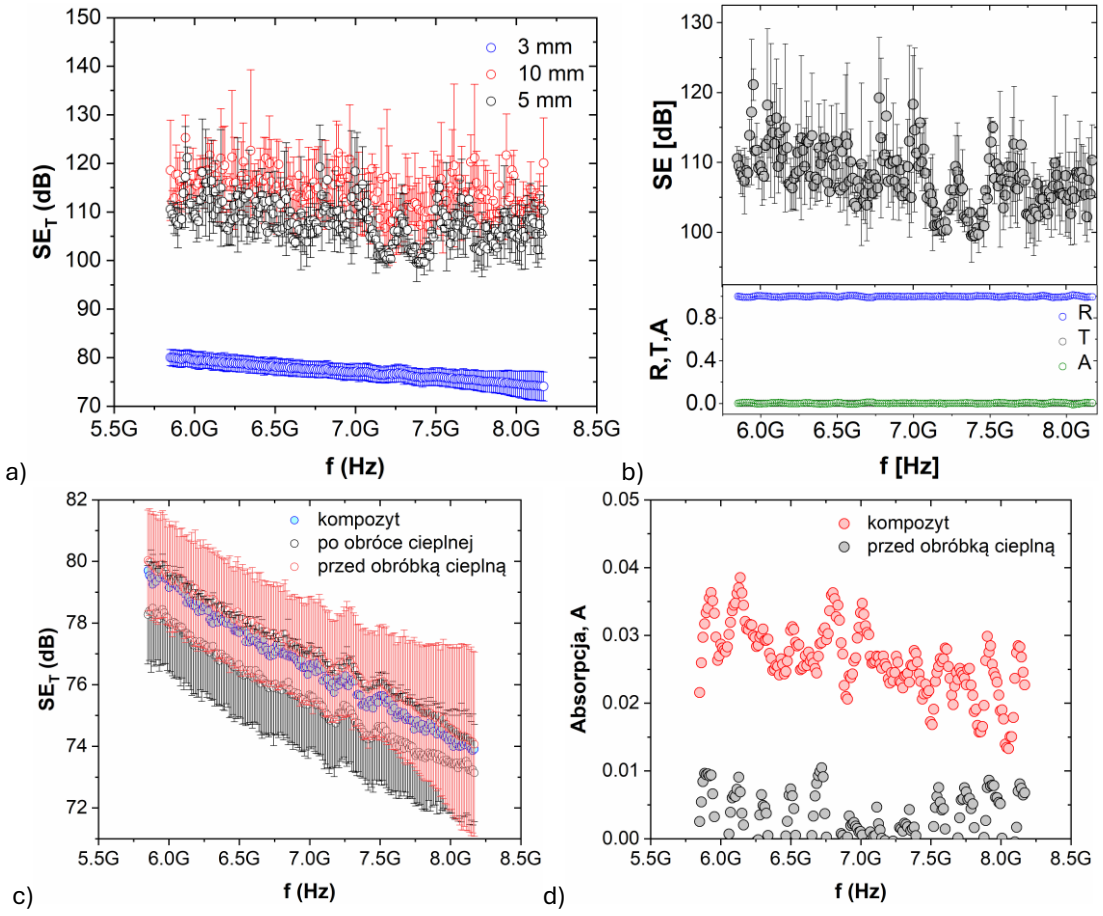
Zgodnie z przewidywaniami, przeniesienie technologii druku paneli ekranujących na stop CuCr1Zr nie było zadaniem trywialnym. Ze względu na wysoką gęstość

energii wymaganą do otrzymania litych elementów oraz stosunkowo duże przekroje poprzeczne, pierwsze próby druku skutkowały znacznymi odkształceniami, pękaniem podpór oraz podniesionymi krawędziami obiektów. Wady te zostały zniwelowane dzięki opisanej w rozdziale 3.3.7 zmianie strategii druku z nr 36 do nr 25, obniżającej VED z 251 J·mm^{-3} do 196 J·mm^{-3}, a także poprzez budowanie bloków paneli przy kilkustopniowym odchyleniu od osi pionowej platformy, co zmniejszało przekrój poprzeczny panelu oraz ilość energii dostarczaną podczas pojedynczego nałożenia warstwy. Proces ostatecznie został przeskalowany tak, aby w ramach jednego wydruku otrzymywać maksymalną objętość panelu w postaci bloku, który następnie był cięty na plastry o grubości 3, 5 i 10 mm przeznaczone do pomiaru właściwości elektromagnetycznych. Proces badawczy od pierwszych wadliwych wydruków po gotowe próbki absorberów został przedstawiony za pomocą zdjęć na Rys. 81.



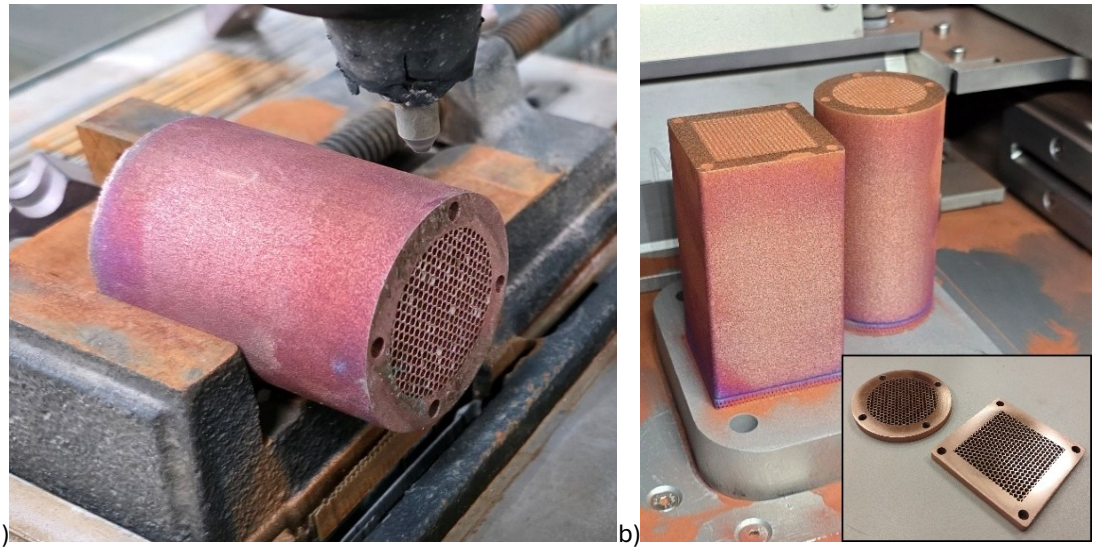
Rys. 81. Wydruki próbek paneli EMI ze stopu CuCr1Zr: a) Nieudana próba z użyciem strategii 36; b) Udana próba z użyciem strategii 25 i nachylenia względem platformy procesowej; c) Przeskalowanie modelu w celu pełnego wykorzystania objętości drukarki; d) Gotowe próbki

Gotowe elementy zostały poddane badaniom za pomocą analizatora VNA mierzącego amplitudę i fazę promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie częstotliwości, a wyniki z pomiarów przedstawiono na Rys. 82. Zaczęto od badania siły tłumienia w zakresie 5,85 – 8,17 GHz dla różnych grubości panelu. Z danych wynika, że plaster o grubości 3 mm charakteryzuje się dosyć stabilnym tłumieniem w badanym zakresie na poziomie 75-80 dB, jednak intensywność tłumienia rośnie wraz ze zwiększaniem grubości absorbera do 5 mm, gdzie przekracza 110 db. Dalsze zwiększanie grubości plastra do 10 mm nie przynosi już znaczącej korzyści – współczynnik tłumienia wzrasta już tylko o ok. 10 db.



Rys. 82.Wyniki pomiarów: a) Wydajność ekranowania EMI wyznaczona dla paneli wentylacyjnych EMC o zmiennej grubości w przedziale od 3 do 10 mm; b) Wydajność ekranowania EMI oraz odbicie, przepuszczalność i absorpcja promieniowania mikrofalowego wyznaczona dla 5 mm panelu przed obróbką cieplną; c) Wydajność ekranowania EMI wyznaczona dla 3 mm panelu przed oraz po obróbce cieplnej wraz z wydajnością ekranowania wyznaczoną dla struktury kompozytowej zawierającej nanocząstki Fe_3O_4; d) Absorpcja (A) wyznaczona dla 3 mm panelu przed obróbką cieplną oraz dla struktury kompozytowej zawierającej nanocząstki Fe_3O_4

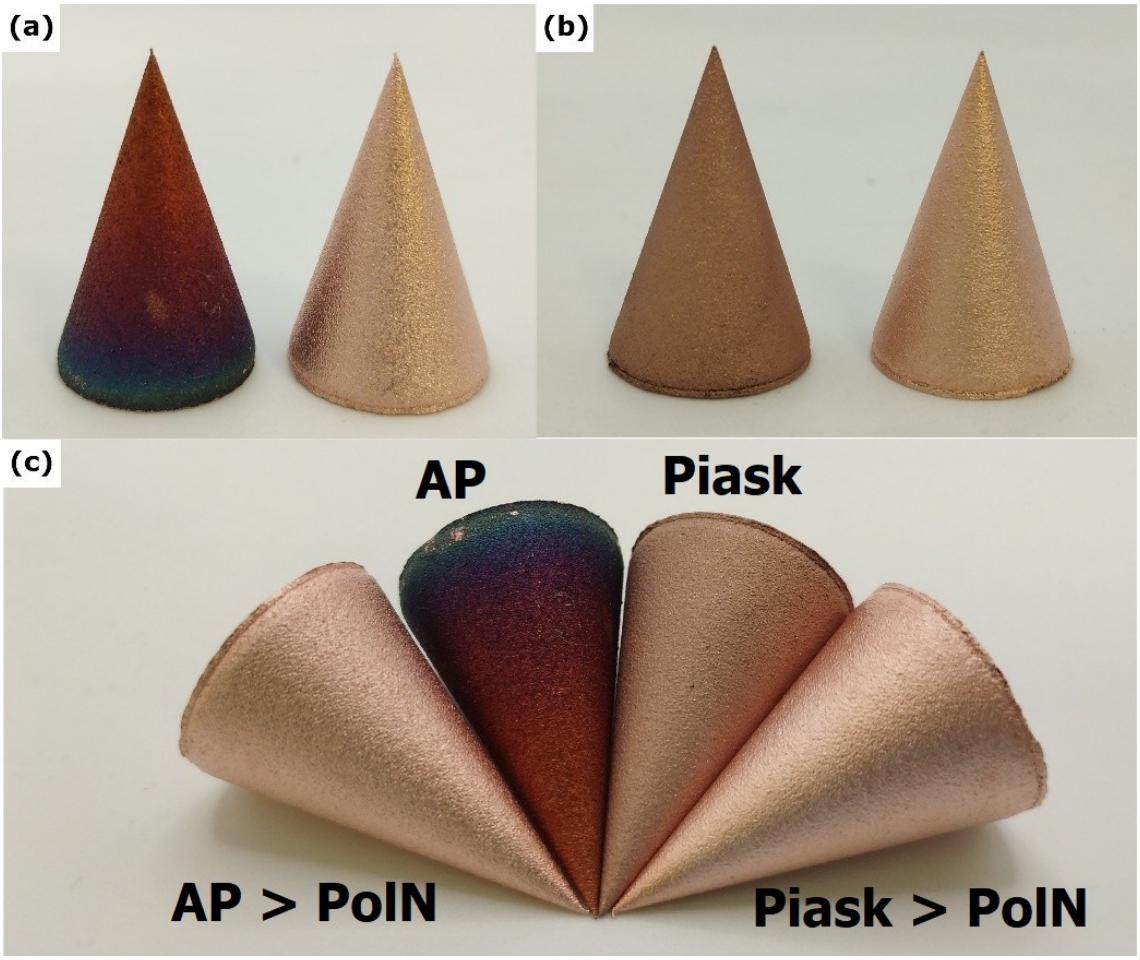
Kolejny pomiar wykonano w celu ustalenia mechanizmu ekranowania, którym w przeważającej części okazało się odbicie. Próby dalszego zwiększenia tłumienia poprzez obróbkę cieplną i wzrost przewodności elektrycznej lub wypełnienie przestrzeni absorbera nanocząstkami ferrytowymi przyniosło ograniczone rezultaty, jednak w przypadku nanocząstek zaobserwowano nieznaczny wzrost udziału absorpcji w mechanizmie ekranowania. Podsumowując, gotowy panel o grubości 5 mm ma właściwości ekranujące nadające się do zastosowań osłonowych również bez obróbki cieplnej, a zastosowanie technologii L-PBF umożliwia nadanie panelom dowolnych wymiarów i przekroju w zależności od potrzeb, co zademonstrowano na Rys. 83, tworząc kratki wentylacyjne na planie kwadratu i koła.



Rys. 83. Zdjęcia makroskopowe przedstawiające: a) detal o przekroju cylindrycznym przygotowany do procesu przecinania metodą *water jet*; b) wydrukowane półprodukty oraz wycięte i wypolerowane panele wentylacyjne EMC

Ostatnim praktycznym zastosowaniem prowadzonych badań opisanym w ramach pracy jest rozszerzenie tematyki polerowania chemicznego opisanej już w rozdziale 3.3.5 na kolejny stop miedzi. Otrzymanie dodatkowych próbek z proszku CuCr1Zr pozwoliło na przeprowadzenie kolejnych testów już opracowanej receptury, które zakończyły się pomyślnie. Uzyskana mieszanina trawiąca w połączeniu z ultradźwiękami usuwała warstwę tlenków pojawiającą się w przypadku stosowania bardzo wysokich gęstości energii i nadawała połysk drukowanym elementom, co przedstawiono na Rys. 84. Niestety, mimo prób, nie

udało się osiągnąć podobnego rezultatu dla stopu CuSn10P ze względu na dużą domieszkę cyny przypuszczalnie wchodzącej w interakcje z czynnikiem kompleksującym. Niemniej, uzyskane dane dla dwóch stopów dały podstawę do złożenia zgłoszenia patentowego pt. *Sposób polerowania chemicznego oraz zabezpieczania przed utlenianiem powierzchni miedzi i jej stopów wytworzonych metodami addytywnymi*, którego przyjęcie w dniu 9 stycznia 2026 r. potwierdził Urząd Patentowy Rzeczpospolitej Polskiej, nadając mu numer P.454395 [WIPO ST 10/C PL454395].



Rys. 84. Demonstracja działania mieszaniny polerskiej na elementy drukowane ze stopu CuCr1Zr: a) polerowanie ze stanu *as-printed*: przed i po; b) polerowanie części piaskowanej: przed i po; c) porównanie części utlenionej (AP) i piaskowanej (Piask) z polerowanymi

4. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy podjęto się zbadania wpływu parametrów wytwarzania technologią SLM oraz obróbki poprocesowej na strukturę i właściwości aplikacyjne stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr. Dla każdego z materiałów opisanych w pracy, opracowana została strategia druku przeznaczona do bezawaryjnego wytwarzania przyrostowego elementów objętościowych o gęstości względnej powyżej 99,40% ich gęstości teoretycznej. W przypadku stopu CuNi2SiCr podjęto się dodatkowo optymalizacji pod kątem otrzymywania struktur mikrometrycznych o grubości ścianki sięgającej 100 µm, dzięki czemu przekroczono możliwości urządzenia SLM 125 HL deklarowane przez producenta[2], a opracowana w oparciu o analizę obrazu metodyka może zostać wykorzystana w przyszłości do eksperymentalnego wyznaczania parametru *hatch distance*. Dla stopu CuNi2SiCr opracowano ponadto strategię przeznaczoną do spiekania nadającą się do wytwarzania przyrostowego periodycznych struktur komórkowych o rozwiniętej powierzchni z przeznaczeniem na lekkie wypełnienia, podłoża katalityczne i radiatory. Kluczowe parametry strategii druku dla każdego stopu zostały przedstawione wraz z osiąganą gęstością względną (lub grubością ścianki) w Tab. 20. Strategie druku opracowane w ramach pracy mogą z powodzeniem zostać wykorzystane do wytworzenia prototypów w projektach badawczych celujących w wysokie poziomy gotowości technologicznej, będących trzonem działalności instytucji wdrażającej wyniki poniższej pracy. Potwierdzeniem tych słów są zastosowania opisane szczegółowo w rozdziale 3.3.8 i które podsumowano w postaci grafiki na Rys. 85.

Dla stopów przeznaczonych do utwardzania wydzieleniowego opracowano stosowne obróbki cieplne. W przypadku CuNi2SiCr pozwoliło to na zwiększenie twardości HV5 o 70% i przewodności elektrycznej o 185%. Dla stopu CuCr1Zr zaobserwowano z kolei wzrost twardości HV5 o 106% oraz wzrost przewodności o 171%. Dokładne wartości wraz z parametrami obróbki pokazano w Tab. 21. Z kolei

[2] Stwierdzono na podstawie parametru Minimum Feature Size równego 140 µm w broszurze urządzenia SLM 125 dostępnej na stronie polskiego dystrybutora urządzenia [187]

w Tab. 22 podsumowano obróbki wykańczające (chemiczne i mechaniczne) oraz ich wpływ na chropowatość.



Rys. 85. Prototypy wykonane w ramach pracy doktorskiej: a), b) Wkładki kumulacyjne ze stopu CuSn10P na potrzeby NMATDRILL drukowane strategią P1; c) Stos radiatorów modułowych z CuNi2SiCr drukowany strategią 5.6; d) Podłoża katalityczne ze stopu CuNi2SiCr drukowane strategią 5.6 (ramka) oraz XA4 (wypełnienie struktury diamentu) lub 29 (cienkościenne wypełnienie heksagonalne); e) Celka pomiarowa spektroskopu dielektrycznego ze stopu CuCr1Zr drukowana strategią 25, f) Próbki CuCr1Zr przed i po procesie opracowanego polerowania chemicznego będącego przedmiotem zgłoszenia patentowego, g), h) Kratki wentylacyjne o właściwościach ekranujących ze stopu CuCr1Zr drukowane strategią 25

Tab. 20. Zestawienie optymalnych parametrów procesowych dla badanych materiałów: moc wiązki P, szybkość skanowania V, *hatch distance* h, grubość warstwy d, objętościowa gęstość energii VED, gęstość względna (met. hydrostatyczna) $\rho_{wzgl.}$ z niepewnością dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$; średnia grubość ścianki w dla strategii liniowej z niepewnością rozszerzoną CI95%

Materiał	Strategia	P [W]	V [mm · s^{-1}]	h [mm]	d [mm]	VED [J · mm^{-3}]	$\rho_{wzgl.}$ [%]	w [µm]
CuSn10P	P1	320	800	0,12	0,03	111	99,88 ± 0,65	-
CuNi2SiCr	5.6	300	850	0,12	0,03	98	100,00 ± 0,10	-
	XA4	100	400	0,12	0,03	69	92,79 ± 0,20	-
	29	150	1100	-	0,03	-	-	98,50 ± 4,14
CuCr1Zr	25	330	700	0,08	0,03	196	99,44 ± 0,09	-

Tab. 21. Parametry obróbki cieplnej opracowanej dla wybranych stopów wraz z uzyskaną poprawą parametrów materiałowych: temperatura T, czas t, twardość Vickersa początkowa i po obróbce $HV5_0$, $HV5_{HT}$ oraz konduktywność początkowa i po obróbce σ_0, σ_{HT}; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k=2$

Materiał	T [°C]	t [h]	$HV5_0$	$HV5_{HT}$	σ_0 [MS · m^{-1}]	σ_{HT} [MS · m^{-1}]
CuNi2SiCr	550	3	112,5 ± 2,9	191,9 ± 8,8	8,38 ± 0,62	23,88 ± 2,08
CuCr1Zr	450	4	80,0 ± 0,5	164,5 ± 5,2	15,36 ± 2,02	41,61 ± 6,28

Tab. 22. Wpływ opracowanych obróbek wykańczających na chropowatość R_a stopu CuNi2SiCr; w przypadku polerowania przyjęto średnią wartość R_a spośród wszystkich nachyleń z zakresu 70-110° dla danej obróbki; dla obróbki ściernej podano średnią wartość z zakresu nachyleń 80-100°; dla wartości średnich podano CI95%

Obróbka	R_a [µm]
Polerowanie chemiczne (i piaskowanie)	
Stan surowy	11,06 ± 0,71
APPiask	7,34 ± 0,64
PolK	8,10 ± 0,44
PolKPiask	5,59 ± 0,33
PolN	9,54 ± 0,46
PolNPiask	7,68 ± 0,48
Obróbka wibrościerna	
Stan surowy	11,34 ± 0,37
2H	10,06 ± 0,33
8H	8,92 ± 0,25
16H	8,21 ± 0,25
32H	6,60 ± 0,26

Pozabadawcze efekty pracy

Jednym z pozabadawczych celów pracy było oparcie całego procesu optymalizacji strategii druku w jak największym stopniu o dostępny park maszynowy. Za podstawowe metody oceny jakości próbek przyjęto stosunkowo niedrogie, bezawaryjne i możliwe do wykonania w Centrum Materiałów Funkcjonalnych pomiary gęstości metodą hydrostatyczną, pomiary twardości Vickersa oraz obserwacje mikroskopowe. Jako nieobowiązkowe metody pomocnicze przyjęto również możliwe do wykonania w Centrum pomiary składu fazowego metodą XRD, pomiary kalorymetryczne TGA i DSC oraz techniczne pomiary przewodności elektrycznej. Do analiz możliwych do wykonania na terenie Łukasiewicz – IMN, ale już poza jednostką zatrudniającą doktoranta, należą pomiary dotyczące jakości używanych materiałów proszkowych, pomiary właściwości wytrzymałościowych oraz obserwacje z użyciem SEM i EDS. Tak opracowany proces optymalizacji strategii druku jest możliwy do wykonania w całości w instytucji implementującej wdrożenie i nie wymaga polegania na zewnętrznych usługodawcach.

Podczas prowadzenia badań opracowano szereg skryptów w języku Python, które stworzyły podwaliny pod ustandaryzowanie całego procesu optymalizacji strategii druku dla nowych materiałów, nie tylko na bazie miedzi, od stworzenia planu eksperymentu, przez obróbkę danych liczbowych i graficznych, po opracowania statystyczne i graficzną reprezentację wyników. Korzystanie z metod programistycznych wymusiło standaryzację formatów arkuszy z danymi pomiarowymi. Napisane skrypty zostały oparte w pełni o darmowe oprogramowanie nie wymagające do działania żadnych płatnych licencji. Powyższe działania ułatwią prowadzenie przyszłych projektów B+R oraz pisanie publikacji i raportów, co pozytywnie przełoży się na funkcjonowanie jednostki zatrudniającej doktoranta.

5. Wnioski

Wnioski wysunięte na podstawie przeprowadzonych badań zostaną opisane w formie odpowiedzi na postawioną tezę pracy oraz pytania badawcze.

1. Istnieje istotna zależność pomiędzy parametrami procesu L-PBF, w szczególności mocą lasera, szybkością skanowania oraz parametrem hatch distance, a gęstością, mikrostrukturą i właściwościami użytkowymi stopów CuSn10P, CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr.

W ramach pracy wykazano, że zmiany parametrów procesowych mają istotny statystycznie wpływ na gęstość, mikrostrukturę i właściwości użytkowe przetwarzanych stopów. W przypadku brązu CuSn10P zwiększenie mocy już o 30 W ponad optimum, przy tej samej gęstości energii VED, doprowadzało do wzrostu porowatości o 0,2%, co z kolei przełożyło się na spadek wytrzymałości na rozciąganie o 15 MPa i wydłużenia o 0,8%. W przypadku stopu CuNi2SiCr zaobserwowano podobną zależność. Statystycznie istotny spadek gęstości zaczęto obserwować przy przekroczeniu optymalnej mocy o 33 W i szybkości skanowania o 150 $mm \cdot s^{-1}$. Realizacja złożonego, dwuetapowego eksperymentu w oparciu o CCD i analizę ANOVA w środowisku Python pozwoliła finalnie opisać zależność między parametrami procesowymi oraz gęstością dla stopu CuCr1Zr ze współczynnikiem $R^2 = 0{,}918$. Na model regresyjny złożyło się 7 istotnie statystycznych składników zależnych od rozpatrywanych parametrów procesowych. Zaskakującym wynikiem analizy była niska istotność samodzielnego parametru *hatch distance* w porównaniu ze składnikami biorącymi pod uwagę jego interakcję z szybkością skanowania.

2. Zależność ta może zostać wykorzystana do opracowania zestawu parametrów procesowych zapewniających uzyskanie elementów o gęstości względnej przekraczającej 99 ± 1% przy zastosowaniu lasera podczerwonego o mocy poniżej 400 W.

Dowiedziony wpływ parametrów procesowych na mikrostrukturę został wykorzystany do otrzymania zestawu parametrów (strategii druku) skutkującego otrzymaniem próbek o średniej gęstości względnej przekraczającej 99,40% dla każdego z badanych stopów. W przypadku stopu CuCr1Zr trudności w przetwórstwie ostatecznie wymusiły zastosowanie strategii druku nr 25, której średnia gęstość mierzona metodą hydrostatyczną była niższa niż w przypadku strategii 36. Decyzja ta umożliwiła jednak bezawaryjne wytwarzanie złożonych geometrii, dając stabilne rezultaty mieszczące się powyżej zakładanego początkowo progu 99%. Mimo że zastosowanie schematu CCD oraz metodyki *steepest ascent* prowadziło w przypadku stopu CuCr1Zr poza dostępną przestrzeń parametrów procesowych, tj. powyżej mocy 400 W, brak zainstalowanej mocy był możliwy do skompensowania poprzez zmniejszenie szybkości wiązki, a ostateczna moc optymalnej strategii druku zmieściła się w wymaganym zakresie 400 W.

3. Ponadto, możliwe jest opracowanie zestawu obróbek poprocesowych umożliwiających kształtowanie właściwości użytkowych elementów wytwarzanych przyrostowo, w szczególności właściwości mechanicznych, przewodności elektrycznej oraz jakości powierzchni.

W ramach pracy zaproponowano zestaw parametrów obróbki cieplnej dla obu stopów przeznaczonych do utwardzania wydzieleniowego: CuNi2SiCr oraz CuCr1Zr. Dla każdej z obróbek zarejestrowano istotny wzrost twardości oraz przewodności elektrycznej. Ponadto opracowano dwie metody polerowania chemicznego oraz obróbkę wibrościerną w oparciu o dostępną aparaturę, która doprowadziła do nadania połysku oraz spadku chropowatości. Powyższe zabiegi dowiodły, że możliwe jest kształtowanie struktury i poprawa właściwości elementów wytwarzanych przyrostowo na drodze obróbki poprocesowej.

Jednocześnie znalezione zostały odpowiedzi na zadane pytania badawcze:

4. Jaki jest efekt mocy lasera, szybkości skanowania i parametru hatch distance na porowatość wydruków ze stopów CuSn10P, CuNi2SiCr i CuCr1Zr?

Wyniki modelowania przedstawione w rozdziale 3.3.7 poświęconemu CuCr1Zr wskazały na złożony wpływ parametrów wytwarzania przyrostowego w technologii SLM na porowatość wydruków. Zdecydowanie najważniejszym czynnikiem okazała się moc doprowadzana do złoża proszkowego. Istotny udział czynnika kwadratowego potwierdza, że po przekroczeniu optymalnej wartości mocy następuje spadek gęstości z powodu porowatości *keyhole*, niestabilności jeziorka ciekłego metalu i wrzenia stopu. Na uwagę zasługują również słabsze, ale nadal statystycznie istotne wpływy szybkości skanowania i odstępu *hatch distance*, a w szczególności ich wzajemna interakcja, która sugeruje konieczność rozważania w ramach przyszłych badań ewolucji lokalnych gradientów temperaturowych w czasie. Wykonany model jednocześnie pozwolił odpowiedzieć na drugie pytanie badawcze:

5. Czy możliwe jest opracowanie modelu statystycznego przewidującego gęstość wydruków?

Użycie narzędzi oferowanych przez bibliotekę *statsmodels* na uzyskanych danych pomiarowych pozwoliło na otrzymanie modelu regresyjnego o współczynniku R^2 na poziomie 0,918, co jest wynikiem dobrym na tle dostępnej literatury oraz biorąc pod uwagę złożony fizyczny charakter procesu. Poprawiony współczynnik R^2 równy 0,908 świadczy o dobrym stosunku skomplikowania modelu do jego zdolności tłumaczenia wariancji zmiennej zależnej. Dodatkową poprawę w jakości modelu uzyskano przez zastosowanie w obliczeniach dotąd nieznanych danych serwisowych zawierających informacje nt. rzeczywistej mocy wiązki. Opracowany model stanowi punkt wyjścia do dalszej eksploracji możliwości oferowanych przez biblioteki do analizy danych, dostępnych w obrębie języka Python, i bardziej zaawansowane techniki modelowania z zakresu uczenia maszynowego, takie jak *XGBoost* czy sieci neuronowe.

Należy dodatkowo zaznaczyć, że do otrzymania modelu dobrze opisującego badany zakres parametrów procesowych konieczne jest sporządzenie właściwej matrycy DoE. Retroaktywne zastosowanie zależności opracowanej dla stopu CuCr1Zr na historycznym zestawie danych pochodzących z pomiarów gęstości dla

CuNi2SiCr poskutkowało dopasowaniem na poziomie $R^2 = 0,71$. Schemat I etapu optymalizacji CuNi2SiCr pozbawiony był podjednostki cząstkowego schematu czynnikowego pozwalającej na skuteczne badanie interakcji między parametrami procesowymi. Z kolei II etap optymalizacji obejmował jedynie dwa z trzech parametrów procesowych przez co zmienność *hatch distance* była niedoreprezentowana. Prawidłowe i dokładne opisanie zależności między parametrami i gęstością dla CuNi2SiCr będzie wymagało przeprowadzenia nowego eksperymentu w oparciu o DoE i CCD.

6. Czy jest możliwe opracowanie strategii druku, która będzie nadawać się jednocześnie do drukowania elementów masywnych oraz elementów cienkościennych?

Badania zostały poprowadzone w sposób umożliwiający implementację wyników w obrębie jednej strategii druku: strategia wykorzystująca spiekanie dla stopu CuNi2SiCr została włączona do strategii objętościowej w formie spodniej warstwy *downskin* pełniącej charakter podporowy, ułatwiającej wytwarzanie elementów o dużym nachyleniu. Z kolei implementacja druku cienkościennego za pomocą grupy parametrów *blocked paths* umożliwia połączenie jej z parametrami objętościowymi zapisanymi w przypadku standardu firmy Nikon SLM Solutions w grupie parametrów *Volume (Outer Hull*). Dzięki połączeniu opracowanej metodyki dla elementów litych, spiekanych i cienkościennych można więc otrzymać jedną, uniwersalną strategię wytwarzania przyrostowego w technologii L-PBF.

7. Czy technologia wytworzenia elementu ma wpływ na przebieg przesycania i starzenia? Jaka obróbka doprowadzi do najwyższego wzrostu parametrów mechanicznych oraz przewodności elektrycznej?

Wykonane badania materiałowe na próbkach obrobionych cieplnie potwierdziły przesłanki literaturowe sugerujące konieczność opracowywania odrębnych obróbek cieplnych dla elementów wytwarzanych przyrostowo w stosunku do elementów wytwarzanych tradycyjnie. Wysokie tempo chłodzenia uzyskiwane

podczas krzepnięcia warstwy w ramach procesu SLM sprawia, że poddawane przetwórstwu stopy do utwardzania wydzieleniowego znajdują się w stanie przesyconym bezpośrednio po procesie. Umożliwia to ominięcie etapu wysokotemperaturowego przesycania i otrzymanie wysokich właściwości mechanicznych oraz przewodnictwa po wykonaniu jednostopniowego starzenia. Jak pokazano w Tab. 21, dzięki obróbce cieplnej w 550°C przez 180 min osiągnięto poprawę twardości i przewodności o odpowiednio 70% i 185% dla stopu CuNi2SiCr, a stosując temperaturę 450°C przez 240 min osiągnięto poprawę o odpowiednio 106% i 171% dla stopu CuCr1Zr.

8. Czy jest możliwe opracowanie obróbki chemicznej, która pozwoli na obniżenie chropowatości drukowanych elementów, również w trudnodostępnych miejscach jak kanały wewnętrzne?

Z danych w rozdziale 3.3.5 poświęconemu obróbkom powierzchniowym wynika, że chropowatość drukowanych elementów w stanie surowym jest niejednorodna i silnie zależy od nachylenia ścianki. W dostępnym zakresie pomiarowym parametr R_a wynosił od ok. 10 do 13 µm, jednak stromy charakter wykresu zależności $R_a(\theta)$ sugeruje, że przy większych wartościach θ, R_a może być jeszcze większe. Niektóre źródła badające wpływ nachylenia i grubości warstwy na chropowatość zgłaszają wartości R_a sięgające nawet 34,8 µm [188]. W ramach doktoratu opracowano trzy techniki obniżające chropowatość: wystawienie na działanie mieszanki silnych kwasów organicznych (PolK), zgłoszony do urzędu patentowego proces polerowania w oparciu o nietoksyczne odczynniki i wspomaganie ultradźwiękami (PolN), gwarantujący stabilny w czasie połysk, a także polerowanie wibrościerne. Jak zademonstrowano w Tab. 22, opracowana metoda PolK skutecznie obniżyła średnią wartość chropowatości R_a do 8,10 ± 0,44 µm. W przypadku PolN oddziaływanie było słabsze – obniżono średni parametr R_a do 9,54 ± 0,46 µm przy czym efekt był tym większy, im wyższa początkowa chropowatość i nachylenie ścianki. Trwające 32 h polerowanie wibrościerne pozwoliło z kolei obniżyć chropowatość powierzchni z 11,34 ± 0,37 do 6,60 ± 0,26 µm.

Najlepsze efekty osiągnięto, łącząc polerownie chemiczne poprzedzone piaskowaniem. Taka obróbka powierzchniowa w największym stopniu niwelowała wpływ nachylenia na chropowatość powierzchni, a wartość średniej chropowatości spadała wtedy do odpowiednio 5,59 ± 0,33 i 7,68 ± 0,48 μm dla PolK i PolN. Wykonane badania pokazują więc, że jak najbardziej możliwe jest opracowanie obróbki chemicznej umożliwiającej obniżenie chropowatości również w obszarach o ograniczonej dostępności, jednak najlepsze efekty uzyskiwane są z zastosowaniem dodatkowego piaskowania. Najnowsze doniesienia literaturowe sugerują jednak, że dalsze ulepszanie tej metody obróbki jest możliwe [152]. Należy przy tym pamiętać, że metody polerowania chemicznego są niezwykle czułe na zmiany składu, szczególnie w przypadku pierwiastków amfoterycznych jak cyna w stopie CuSn10P. W przypadku tego stopu nie udało się otrzymać pożądanego efektu i konieczne jest opracowanie stosownej obróbki chemicznej nacelowanej na ten konkretny skład, od podstaw.

6. Dorobek naukowy

Badania wykonane w czasie trwania projektu przyczyniły się do powstania szeregu publikacji, wystąpień konferencyjnych, prototypów na wysokim poziomie gotowości technologicznej oraz zgłoszenia patentowego, które zostały przedstawione poniżej.

Publikacje

- A. Kolano-Burian et al.; *Spiral-like geometry as an efficient way to minimize high-frequency losses in 3D printed FeSi6.5 toroidal cores using selective laser melting technology*, Materials Today Communications Vol. 45, 2025; https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112410
- M. Król et al.; *Hot deformation behavior of laser powder bed fusion newly developed MS400 grade maraging steel*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2024); https://doi.org/10.1007/s10973-024-13411-1
- B. Jóźwik et al., *Influence of SLM printing parameters and hot isostatic pressure treatment on the structure and properties of CuNi3Si1 alloy*, J. Alloys Compd., vol. 947, p. 169531, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.169531.
- T. Warski et al., *Magnetodielectric and low-frequency microwave absorption properties of entropy stabilised ferrites and 3D printed composites*, Compos. Part B Eng., vol. 243, p. 110126, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110126.

Konferencje

- B. Jozwik et al.; *Additive manufacturing and post-processing of CuNi2SiCr*, AMM 2025, Wrocław; wystąpienie ustne.
- B. Jozwik et al.; *Additive manufacturing of copper alloys*; BRAMAT 2024; Brasov, wystąpienie ustne.
- B. Jozwik et al.; *Optimisation, prototyping and production of metallic catalyst supports from CuNi2SiCr by Selective Laser Melting technology*; YUCOMAT 2023, Herceg Novi, poster.

- B. Jozwik et al.; *Production of Magnetically Soft Components from FeSi6.5 Alloy with Selective Laser Melting Technology - Optimisation, Prototyping and Post-processing*; CIMTEC 2022, 9th Forum on New Materials, Perugia, poster.
- B. Jozwik et al.; *Influence of stress-relieving methods on the structure and properties of 3D printed FeSi6.5*; SMM25, Grenoble, poster.

Zgłoszenie patentowe

- P.454395 [WIPO ST 10/C PL454395] *Sposób polerowania chemicznego oraz zabezpieczania przed utlenianiem powierzchni miedzi i jej stopów wytworzonych metodami addytywnymi*.

Udział w wybranych projektach badawczych

- Stypendysta i kluczowy personel badawczy w: **UMO-2022/47/B/ST8/02465 [HEA-DES]** Poprawa właściwości stopów o wysokiej entropii przez projektowanie składu chemicznego, modelowanie mikrostruktury oraz wytwarzanie struktur komórkowych z wykorzystaniem technologii przyrostowych
- **TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019 [EMAGMAT]** Nowoczesne technologie wytwarzania funkcjonalnych materiałów magnetycznych dla zastosowań elektromobilnych i medycznych.
- **TECHMATSTRATEG2/410049/12/NCBR/2019 [MAT4AMT]** Nowoczesne stopy na bazie żelaza i na bazie miedzi przeznaczone do wytwarzania wyrobów o projektowanej strukturze i właściwościach z zastosowaniem technologii przyrostowej.
- **TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017 [NMATDRILL]** „Materiały o strukturze nanokrystalicznej i amorficznej do konstrukcji wkładek kumulacyjnych do zastosowania w przemyśle wydobywczym”

Wkład własny doktoranta obejmował opracowanie koncepcji i metodyki badań, projektowanie modeli CAD próbek materiałowych oraz demonstratorów technologii, przygotowanie strategii procesu wytwarzania w środowisku Materialise

Magics oraz samodzielną obsługę urządzenia SLM 125 HL podczas realizacji eksperymentów. Doktorant odpowiadał za przygotowanie materiału do badań, obejmujące odbiór, preparatykę oraz realizację obróbek poprocesowych, a także za wykonanie badań materiałowych, w tym obserwacji mikroskopowych, pomiarów gęstości, twardości oraz analizę uzyskanych wyników.

Istotnym elementem pracy było również samodzielne opracowanie skryptów w języku Python wspomagających planowanie eksperymentów, analizę statystyczną danych, budowę modeli regresyjnych oraz graficzną prezentację wyników. Doktorant odpowiadał za interpretację wyników badań własnych oraz badań specjalistycznych realizowanych przez laboratoria zewnętrzne, integrując je z wynikami eksperymentów prowadzonych w ramach rozprawy. Brał także czynny udział w przygotowaniu manuskryptów publikacji naukowych oraz w ich późniejszym opracowaniu i korekcie.

W pracach realizowanych zespołowo w ramach projektów badawczo-rozwojowych prowadzonych w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Metali Nieżelaznych doktorant odpowiadał za część materiałową i technologiczną przedsięwzięć. W przypadku projektowania celki pomiarowej spektroskopu dielektrycznego współpracował z konstruktorem CAD w zakresie optymalizacji geometrii elementów pod kątem technologii L-PBF, natomiast przy opracowywaniu elementów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne współpracował ze specjalistami wykonującymi pomiary elektromagnetyczne, dostosowując geometrię próbek do wymagań metody badawczej.

Spis ilustracji

Rys. 1. Schemat przykładowych systemów *Powder Bed Fusion*;1 - dioda lasera; 2 - soczewki optyczne; 3 - źródło atmosfery ochronnej; 4 - wiązka lasera; 5 - podajnik proszku (ang. *recoater*); 6 - lampa elektronowa; 7 - soczewki magnetyczne; 8 - pompa wysokiej próżni; 9 - wiązka elektronów; 10 - selektywnie przetopiony / spieczony proszek; 11 - nieprzetopione złoże proszkowe; 12 - ruchoma platforma; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [10] 23

Rys. 2. Schemat przykładowych systemów *Sheet Lamination*; 1 - wiązka lasera; 2 - cięty arkusz; 3 - sklejony pakiet arkuszy; 4 - warstwa kleju; 5 - punktowe zgrzewanie za pomocą wiązki lasera / łuku elektrycznego / ultradźwięków; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [14] 24

Rys. 3. Schemat technologii *Binder Jetting*: 1 - podajnik proszku (ang. *recoater*), 2 - suwnica;3 - głowica; 4 - strumień ciekłego spoiwa; 5 - proszek selektywnie nasączony spoiwem; 6 - suche złoże proszku; 7 - platforma; 8 - część złożona z proszku połączonego usieciowanym spoiwem (ang. *green part*); 9 - gotowa, lita część; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [16]25

Rys. 4. Schemat przykładowych systemów *Direct Energy Deposition*; 1 - ramię robotyczne; 2 - podajnik drutu; 3 - drut; 4 - łuk elektryczny; 5 - atmosfera ochronna aplikowana miejscowo; 6 - przetopiony materiał; 7 - podłoże (może być ruchome), 8 - wiązka lasera; 9 - strumień proszku w gazie nośnym (ochronnym); 10 - głowica; 11 – suwnica; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [18] 26

Rys. 5. Udział poszczególnych krajów i regionów w światowym rynku wytwarzania przyrostowego w mln USD (a) oraz struktura procentowa trzech największych rynków wytwarzania przyrostowego (b); Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [23] oraz [24] 29

Rys. 6. Udział procentowy poszczególnych technologii w rynkach wytwarzania przyrostowego; Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [23] 31

Rys. 7. Ilustracja poglądowa przedstawiająca grupy parametrów, które można zmodyfikować podczas wytwarzania przyrostowego hipotetycznego elementu; Źródło: Opracowanie własne na podstawie instrukcji użytkownika programu Materialise Magics 23.01 36

Rys. 8. Główne grupy parametrów procesowych oraz ich relacja względem modelu cyfrowego; Źródło: Opracowanie własne na podstawie modeli i plików procesowych przygotowanych w Materialise Magics 23.01 w ramach pracy 36

Rys. 9. Modele CAD z naniesionymi ścieżkami lasera wygenerowanymi podczas preprocessingu dla: a) modelu zawierającego cienkie ścianki o grubości 0,2 mm drukowanego za pomocą pojedynczych *Blocked Paths*; b) objętościowego modelu próbki wytrzymałościowej o szerokości 10 mm wypełnionego *hatchingiem* 39

Rys. 10. Zachowanie wiązki idealnego lasera gaussowskiego w przestrzeni: tworzenie się przewężenia i dywergencja wiązki (góra); zmiana w intensywności wiązki w rzucie poprzecznym na wysokości ***z*** (środek); zależność irradiancji ***I(r, z)*** od odległości od osi lasera ***r*** na danej wysokości ***z*** (dół); Źródło: Opracowanie własne przy użyciu *matplotlib* na podstawie równań z [58]. 41

Rys. 11. Model przedstawiający interakcję ze złożem proszkowym wg Wang i in. – część promieniowania ulegającą serii odbić do momentu całkowitej wewnętrznej absorbcji energii oraz część ulegającą odbiciu poza złoże; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [63]. 42

Rys. 12. Schemat rzeczywistych zjawisk zachodzących w jeziorku tworzącym się podczas procesu L-PBF na podstawie publikacji T. Chena (a) zestawiony z wynikiem symulacji jeziorka (b) – kształtem, gradientem temperatur oraz polem prędkości (widoczne pionowe ruchy konwekcyjne) dla stali 316 z użyciem 210 W mocy oraz szybkości skanowania 12,7 $mm \cdot s^{-1}$; Źródło: Opracowanie własne na podstawie publikacji Chena i Manvatkara [67], [68] 44

Rys. 13. Schemat przedstawiający kształt i umiejscowienie zaznaczonej na czerwono porowatości: a) typu LOF w trybie przewodnictwa przy płytkim jeziorku oraz b) porowatości sferycznej w trybie

keyhole z głęboką penetracją lasera w złoże proszkowe i niższe warstwy druku; c) przykładowe rozmieszczenie porów typu *keyhole* wzdłuż ścieżki lasera na podstawie tomograficznej rekonstrukcji z publikacji W. E. Kinga; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [73], [74] 47

Rys. 14. Ilustracja źródeł chropowatości w technologii L-PBF: a) przybliżenie modelu CAD do stosu prostopadłościennych warstw o grubości d; b) przyspawane cząstki proszku pochodzące ze złoża o średnicach opisywanych przez znany rozkład wielkości; c) nieregularność kształtu przetopionych warstw wynikająca z dynamiki procesu opisanej we wcześniejszych rozdziałach; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [78], [79] 49

Rys. 15. Czynniki wpływające na powstawanie pęknięć w technologii L-PBF; Źródło: Opracowanie własne na podstawie [80], [81], [83], [84] 51

Rys. 16. Przekrój wzdłużny ładunku zawierającego wkładkę kumulacyjną o kącie rozwarcia stożka θ. Czerwoną strzałką zaznaczono kierunek deformacji stożka oraz tworzenia strumienia penetrującego cel; Źródło: [95] 54

Rys. 17. Liczba rekordów w wyszukiwarce Web of Science dla wybranych stopów metali w perspektywie lat, na podstawie zapytań z Tab. 1 59

Rys. 18. Schemat ogólnego postępowania podczas opracowywania technologii druku dla nowego stopu stosowany w niniejszej pracy badawczej wraz ze spisem wykonanych działań w ujęciu chronologicznym dla każdego z badanych stopów 70

Rys. 19. Zestaw do pomiaru sypkości od Nikon SLM Solutions wraz z rysunkiem technicznym; Źródło: Opracowanie własne 72

Rys. 20. Schematyczne przedstawienie badanej przestrzeni parametrów druku wraz z punktami rozpatrywanych strategii 75

Rys. 21. Próbki struktur komórkowych spiekanych za pomocą strategii XA4 76

Rys. 22. Strategie druku cienkościennego zaproponowane w ramach pracy wraz z ich umiejscowieniem w przestrzeni parametrów procesowych względem strategii objętościowych (a); Zaproponowany kształt próbek do optymalizacji strategii objętościowych (b) oraz strategii cienkościennych (c) 78

Rys. 23. Schemat CCD dla dwóch czynników; niebieskie punkty odpowiadają cząstkowemu schematowi czynnikowemu (ang. *Fractional Factorial Design*, FFD), gdzie parametry przybierają dwie wartości skrajne jednocześnie (np. 1, -1); czerwone punkty to dodatkowa podjednostka, w której zawsze tylko jeden parametr przybiera wartość skrajną ±(1+α), gdzie alfa zależy od liczby czynników i ich poziomów. Dla trzech czynników, schemat staje się trójwymiarowy i stanowi sześcian wpisany w kulę; Źródło: [156] 79

Rys. 24. CCD rzeczywistego eksperymentu wykonanego w ramach pracy dla stopu CuCr1Zr 82

Rys. 25. Platformy procesowa z próbkami do badań wytrzymałości na rozciąganie (a), chropowatości w funkcji nachylenia (graniastosłupy pochyłe) oraz przewodności elektrycznej (pręty) (b) 89

Rys. 26. Układ do pomiaru przewodności złożony z generatora prądu stałego, woltomierza oraz amperomierza 91

Rys. 27. Zdjęcie mikroskopowe proszku CuSn10P przy powiększeniu 100x w kontraście elektronów wtórnych SE wraz z dyfraktogramem 94

Rys. 28. Zdjęcia mikroskopowe płytek drukowanych strategiami P1 - P4 w orientacji pionowej (V) wraz z obrazami po binaryzacji, które posłużyły do obliczenia porowatości 95

Rys. 29. Dyfraktogramy rentgenowskie: dla próbek wydrukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej (H) i pionowej (V) (a) oraz szczegółowy dyfraktogram dla optymalnej strategii P1 (b). 98

Rys. 30. Analiza SEM i EDS próbki P1 H: zdjęcie w pow. 15000x z widocznymi niewielkimi segregacjami (punkt 2.) zawierającymi 16,61% wag cyny względem 11,53% wag. zaobserwowanych w otoczeniu (punkt 1.) (a); mapy rozkładu pierwiastków: zdjęcie źródłowe (b), Sn (c), Cu (d) 99

Rys. 31. Krzywe polaryzacji dla próbek stopu CuSn10P drukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej, H(a) i pionowej, V (b) wraz z panelami przedstawiającymi różnicę między orientacją H i V dla strategii P1 (c) oraz mikrostruktury badanych próbek: litej P1 (d) oraz porowatej P3 (e) 101

Rys. 32. Analiza materiałowa wyjściowego proszku CuNi2SiCr: dyfraktogram (a); zdjęcia SEM w kontraście masowym przy powiększeniu 150x (b) i 1000x (c) widmo EDS (d); mapy rozkładu pierwiastków: miedzi (e), niklu (f), chromu (g) oraz krzemu (h) 103

Rys. 33. Pomiary gęstości wykonane w ramach pierwszej fazy optymalizacji strategii druku dla stopu CuNi2SiCr z podziałem na orientację poziomą (H) i pionową (V); kolorem zielonym zaznaczono przedział 99,5 – 100,0% gęstości użytego proszku; słupki błędów stanowią wartość błędu standardowego pomnożoną przez współczynnik t-studenta dla prawdopodobieństwa testowego (p) 0,05 (CI95%) 104

Rys. 34. Zestawienie zdjęć mikroskopowych dla płytek w orientacji poziomej drukowanych strategiami 1-7 ze stopu CuNi2SiCr wraz ze schematycznym przedstawieniem zmian w parametrach między strategiami 106

Rys. 35. Zestawienie zdjęć mikroskopowych dla płytek w orientacji pionowej drukowanych strategiami 1-7 ze stopu CuNi2SiCr wraz ze schematycznym przedstawieniem zmian w parametrach między strategiami 107

Rys. 36. Zestawienie rzeczywistego obrazu mikroskopowego dla próbki drukowanej strategią 5 w orientacji poziomej oraz obrazu powstałego przez nałożenie i pomnożenie 4 kolejnych widoków warstw wyeksportowanych z oprogramowania do wizualizacji ścieżek lasera na podstawie pliku wsadowego; widoczna periodyczna siatka prostopadłych ścieżek o odstępie odpowiadającym użytemu parametrowi *hatch distance* 108

Rys. 37. Dyfraktogramy rentgenowskie dla pierwszego zestawu próbek drukowanych w orientacji poziomej i pionowej strategiami nr 1-7 109

Rys. 38. Wyniki pomiaru gęstości hydrostatycznej dla strategii 5.1 - 5.10 w ramach drugiej serii optymalizacji strategii druku; kolorem zielonym zaznaczono zakres 99,5-100% gęstości użytego proszku 109

Rys. 39. Pomiary twardości HV5 dla płytek drukowanych strategią 5.6 poddanych różnym obróbkom cieplnym opisanym w Tab. 5. 111

Rys. 40. Struktury periodyczne zbadane w ramach pracy wraz ze stopniem wypełnienia przestrzeni 115

Rys. 41. Wyniki pomiarów gęstości hydrostatycznej dla płytek drukowanych strategią XA4 po obróbkach cieplnych i cieplno-mechanicznych (AP – stan podstawowy (ang. *as printed*), HIP – prasowanie izostatyczne na gorąco, AT – starzenie, ST – przesycanie) 116

Rys. 42. Proces wyznaczania gęstości na podstawie zdjęć mikroskopowych w zależności od wybranej wartości progowej binaryzacji: zdjęcie bazowe w skali szarości > histogram przedstawiający liczność pikseli o danej jasności z zakresu 0 – 1 > zdjęcie po binaryzacji z wartością progową zaznaczoną na zielono > zdjęcie po binaryzacji z wartością progową zaznaczoną na zielono z odciętym szumem, którego próg zaznaczono na czerwono. 117

Rys. 43. Wyniki pomiaru gęstości metodą binaryzacji obrazu dla ujęcia makro oraz powiększenia 200x, dla płytki drukowanej w orientacji poziomej strategią XA4 118

Rys. 44. Wyniki pomiaru gęstości metodą binaryzacji obrazu dla ujęcia makro oraz powiększenia 200x, dla płytki drukowanej w orientacji pionowej strategią XA4 119

Rys. 45. Wykres twardości HV5 dla płytek drukowanych strategią XA4 po obróbkach cieplnych i cieplno-mechanicznych 120

Rys. 46. Wyniki próby ściskania w postaci funkcji obciążenia od przemieszczenia dla struktur periodycznych wydrukowanych strategią XA4 w stanie podstawowymi i po obróbkach (AP – stan *as printed*, AT – starzenie, HIP – *Hot Isostatic Pressing*). 123

Rys. 47. Wyniki próby ściskania w postaci funkcji naprężenia od odkształcenia procentowego dla struktur periodycznych wydrukowanych strategią XA4 w stanie podstawowymi i po obróbkach (AP – stan *as-printed*, AT – starzenie, HIP – *Hot Isostatic Pressing*). 124

Rys. 48. Wyniki prób ściskania dla struktur drukowanych strategią XA4 przed i po obróbkach cieplnych przedstawione w formie mapy właściwości: wytrzymałości właściwej oraz sztywności właściwej wraz z błędami standardowymi; niebieską linią zaznaczono ogólny liniowy trend dla danych 125

Rys. 49. Porównanie z wynikami Oropezy: osiągnięta porowatość materiałowa stopu CuNi2SiCr (niebieska gwiazdka) na tle badań Oropezy (a); osiągnięty moduł Younga na tle badań Oropezy po uwzględnieniu porowatości materiałowej jak i geometrycznej drukowanych komórek (niebieska gwiazdka);Źródło: Dane własne naniesione na badania Oropezy i in. [179] *Reproduced with permission from Springer Nature* 126

Rys. 50. Zdjęcie testowej platformy drukowanej przy użyciu strategii 5.6. po zastosowaniu poprawek na *downskin* ze strategii XA4. Widoczne otwory drukowane bez użycia podpór, zniekształcone w górnej części geometrii, z krawędziami bocznymi zapadniętymi do środka 128

Rys. 51. Próbki do badań nad optymalną strategią druku elementów cienkościennych: czerwonym obrysem zaznaczono 18 zestawów złożonych z trzech blaszek do pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną; czarnym obrysem zaznaczono 4 zintegrowane próbki zawierające 18 ścieżek drukowanych każdą z rozpatrywanych strategii 129

Rys. 52. Wyniki pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną dla próbek cienkościennych drukowanych strategiami 1 - 18 z materiału CuNi2SiCr; dołączony wynik nieparametrycznego testu Kruskala – Walisa wykazał brak statystycznie istotnych różnic w gęstości 130

Rys. 53. Schemat działania zastosowanego skryptu 131

Rys. 54. Wynik działania skryptu na pojedynczej ścieżce lasera: program wykrywa punkty krawędzi i oblicza na ich podstawie proste regresji; różnice w poziomej odległości między wykrytymi punktami i punktami prostej są uśredniane w celu policzenia chropowatości R_a; na oś centralną ścieżki nanoszona jest średnia szerokość (obszar czerwony) oraz średnia szerokość pomniejszona o dwa odchylenia standardowe (obszar zielony). 132

Rys. 55.Wyniki pomiarów szerokości ścianek oraz chropowatości lewej i prawej krawędzi dla przetestowanych strategii druku 132

Rys. 56. Ranking strategii druku pod względem statystyki procesowej *score* z pominięciem strategii skutkujących nieciągłością ścieżki 133

Rys. 57. Mapa cieplna obrazująca wpływ parametrów procesowych na szerokość drukowanych ścianek. W górnym lewym rogu komórek znajduje się numer użytej strategii dla wyniku opisanego kolorem białym; poniżej platforma procesowa z wydrukami testowymi – widoczne efekty strategii znajdującej się poniżej progu integralności 134

Rys. 58. Test roztworów polerskich na płytach ze stopu CuNi2SiCr (a), rezultat polerowania neutralnego dla struktur komórkowych badanych w ramach pracy (b) oraz przykładowego demonstratora (c) 137

Rys. 59. Wpływ obróbek powierzchniowych na parametr R_a ścianek o różnych nachyleniach drukowanych w technologii L-PBF ze stopu CuNi2SiCr. Słupki błędów przedstawiają przedział ufności dla p = 0,05 138

Rys. 60. Wpływ obróbki wibrościernej na parametr R_a ścianek o różnych nachyleniach drukowanych w technologii L-PBF ze stopu CuNi2SiCr. Słupki błędów przedstawiają przedział ufności dla p = 0,05 139

Rys. 61. Profile powierzchni dla próbek poddanych obróbce wibrościernej (górny rząd) oraz polerowaniu chemicznemu (dolny rząd) z podziałem na warstwę wierzchnią (*upskin*, kolumna lewa), pionową ściankę boczną (*border*, kolumna środkowa) oraz powierzchnię spodnią (*downskin*, kolumna prawa). 140

Rys. 62.Dyfraktogram rentgenowski próbki proszku recyrkulowanego (proszek A) i nowego, przechowywanego w pojemniku z pochłaniaczem (B) 142

Rys. 63. Krzywe TG w zakresie 50-600°C dla proszku recyrkulowanego (a) oraz nowego (b) oraz krzywe DTA w zakresie 200-1200°C dla proszku recyrkulowanego (c) oraz nowego (d) 143

Rys. 64. Wykres efektów głównych: różnica w średniej gęstości dla dwóch skrajnych wartości danego parametru wraz z przedziałem ufności 95% 145

Rys. 65.Wykres interakcji – zmiany średniej gęstości dla skrajnych wartości parametrów procesowych (1/-1); wykresy równoległe sugerują brak interakcji, a przecinające się wskazują na interakcję między parametrami 145

Rys. 66. Łączny schemat obu wykonanych DoE osadzonych w przestrzeni parametrycznej z zaznaczonym limitem mocy urządzenia SLM125HL, kierunkami największego wzrostu gęstości obliczonymi według metodyki *steepest ascent* oraz wektorem [2, -2, -1], o który przesunięto centrum DoE_2 148

Rys. 67. Gęstość hydrostatyczna płytek drukowanych w ramach DoE_2 z wartością średnią i niepewnością pomiaru dla powtórzonych punktów centralnych 148

Rys. 68. Wyniki pomiaru gęstość względnej na podstawie zdjęć mikroskopowych dla strategii wytypowanych w DoE_2 149

Rys. 69. Wybrane zdjęcia mikroskopowe próbek drukowanych strategiami 25, 32, 36 i 39 wykonanych w powiększeniu 50x wraz z odpowiadającym obrazem po binaryzacji z naniesioną wartością porowatości 150

Rys. 70. Wykresy diagnostyczne modelu regresyjnego: rozkład reszt w funkcji wartości przewidzianych i kolejności obserwacji oraz wykres kwantyl – kwantyl. 153

Rys. 71. Wyniki pomiarów twardości HV5 na płytkach ze stopu CuCr1Zr przed i po obróbkach cieplnych 157

Rys. 72. Wkładka kumulacyjna o geometrii stożkowej wydrukowana w technologii L-PBF w ramach projektu NMATDRILL; cyfrowy model (a) oraz gotowy wydruk (b) 159

Rys. 73. Wkładka kumulacyjna o geometrii sferycznej wydrukowana w technologii L-PBF: kolista wada po stronie zewnętrznej i wewnętrznej (a, b); źródło wady uchwycone przez system rejestracji błędów (c) oraz kamerę (d); wkładka pozbawiona wady po działaniach naprawczych (e, f) 160

Rys. 74. Pierwszy prototyp stosu radiatorów z gwintowanymi przyłączami: proces prototypowania przyłącza i geometrii kanału oraz wirtualna platforma procesowa (a, b); gotowy wydruk (c, d) 162

Rys. 75. Stos radiatorów modułowych wydrukowany w ramach pracy doktorskiej ze stopu CuNi2SiCr: widok przekroju kanału (a) wraz z wirtualną platformą procesową (b); ostateczna wersja o zagęszczonym ożebrowaniu i gładkich przyłączach (c, d) 163

Rys. 76. Próbki podłoży katalitycznych o wypełnieniu struktury diamentu i heksagonalnym, o wymiarach dopasowanych do reaktora pomiarowego; na zdjęciach widoczne są również pierwsze prototypy bloków absorberów EMI 164

Rys. 77. Wynik prototypowania celki w technologii SLA 165

Rys. 78. Prototypowanie celki pomiarowej w technologii L-PBF: drzwiczki celki, obręcz mocująca oraz elementy pomocnicze (a – d); korpus celki z wadliwym kołnierzem (e – h); poprawiony korpus celki ze sfazowaniami zastępującymi kołnierz (i – l) 166

Rys. 79. a) Ostateczna wersja modelu przystawki ekranującej zakłócenia elektromagnetyczne wraz ze zdjęciami gotowej celki; b) rzeczywista część przenikalności elektrycznej oraz przewodnictwo elektryczne wyznaczone w funkcji czasu naświetlania próbki promieniowaniem UV zmierzone z zastosowaniem wydrukowanej w technologii SLM przystawki ekranującej zakłócenia elektromagnetyczne 166

Rys. 80. Pierwsze próby technologiczne paneli EMI: a) próbki panelu o zwiększonym gabarycie; b) próbki po pocięciu; c) Wpływ strat związanych z przeciekami elektromagnetycznymi na wartość SE (widoczne oscylacje związane ze stratami na uszczelnieniu elektromagnetycznym) 167

Rys. 81. Wydruki próbek paneli EMI ze stopu CuCr1Zr: a) Nieudana próba z użyciem strategii 36; b) Udana próba z użyciem strategii 25 i nachylenia względem platformy procesowej; c) Przeskalowanie modelu w celu pełnego wykorzystania objętości drukarki; d) Gotowe próbki 168

Rys. 82.Wyniki pomiarów: a) Wydajność ekranowania EMI wyznaczona dla paneli wentylacyjnych EMC o zmiennej grubości w przedziale od 3 do 10 mm; b) Wydajność ekranowania EMI oraz odbicie, przepuszczalność i absorpcja promieniowania mikrofalowego wyznaczona dla 5 mm panelu przed obróbką cieplną; c) Wydajność ekranowania EMI wyznaczona dla 3 mm panelu przed oraz po obróbce cieplnej wraz z wydajnością ekranowania wyznaczoną dla struktury kompozytowej zawierającej nanocząstki Fe_3O_4; d) Absorpcja (A) wyznaczona dla 3 mm panelu przed obróbką cieplną oraz dla struktury kompozytowej zawierającej nanocząstki Fe_3O_4 169

Rys. 83. Zdjęcia makroskopowe przedstawiające: a) detal o przekroju cylindrycznym przygotowany do procesu przecinania metodą *water jet*; b) wydrukowane półprodukty oraz wycięte i wypolerowane panele wentylacyjne EMC 170

Rys. 84. Demonstracja działania mieszaniny polerskiej na elementy drukowane ze stopu CuCr1Zr: a) polerowanie ze stanu *as-printed*: przed i po; b) polerowanie części piaskowanej: przed i po; c) porównanie części utlenionej (AP) i piaskowanej (Piask) z polerowanymi 171

Rys. 85. Prototypy wykonane w ramach pracy doktorskiej: a), b) Wkładki kumulacyjne ze stopu CuSn10P na potrzeby NMATDRILL drukowane strategią P1; c) Stos radiatorów modułowych z CuNi2SiCr drukowany strategią 5.6; d) Podłoża katalityczne ze stopu CuNi2SiCr drukowane strategią 5.6 (ramka) oraz XA4 (wypełnienie struktury diamentu) lub 29 (cienkościenne wypełnienie heksagonalne); e) Celka pomiarowa spektroskopu dielektrycznego ze stopu CuCr1Zr drukowana strategią 25, f) Próbki CuCr1Zr przed i po procesie opracowanego polerowania chemicznego będącego przedmiotem zgłoszenia patentowego, g), h) Kratki wentylacyjne o właściwościach ekranujących ze stopu CuCr1Zr drukowane strategią 25 173

Spis tabel

Tab. 1. Lista zapytań wykonanych w Web of Science w dniu 11 lutego 2026 r. 59

Tab. 2. Zaproponowane strategie druku dla próbek do testów właściwości mechanicznych, porowatości oraz homogeniczności składu chemicznego dla stopu CuSn10P 74

Tab. 3. Zaproponowane strategie druku dla stopu CuNi2SiCr 76

Tab. 4. Wykaz próbek zbadanych w ramach I etapu DoE dla stopu CuCr1Zr 80

Tab. 5. Wykaz obróbek dla stopu CuNi2SiCr przetestowanych w ramach pracy 83

Tab. 6. Wyniki mechanicznej próby rozciągania próbek ASTM E8 drukowanych strategiami P1 – P4 w orientacji poziomej (H); R_m - wytrzymałość na zrywanie, A – wydłużenie procentowe 99

Tab. 7. Punkty charakterystyczne krzywych polaryzacji dla drukowanych próbek: E_{corr} – potencjał korozyjny; R_p – opór polaryzacyjny, j_{corr} – gęstość prądu korozji 101

Tab. 8. Wynik testu U Manna-Whitneya na istotność różnic między poziomą i pionową orientacją druku 105

Tab. 9. Wyniki testu Kruskala-Wallisa dla różnic w gęstości między strategiami druku z podziałem na orientacje próbek 105

Tab. 10. Wyniki opracowania statystycznego dla danych z pomiarów twardości obrobionych płytek 111

Tab. 11. Wyniki pomiarów przewodności próbek drukowanych ze stopu CuNi2SiCr o dwóch różnych przekrojach; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$ 112

Tab. 12. Średnie masy, objętości i gęstości struktur wraz z niepewnościami standardowymi oraz z rzeczywistą i teoretyczną gęstością względną 121

Tab. 13. Zagregowane, średnie wartości modułu Younga E, umownej granicy plastyczności $\sigma_{0,2}$ oraz wytrzymałości na ściskanie σ_{max} wraz z przedziałami ufności 95% dla drukowanych struktur komórkowych przed i po obróbkach 122

Tab. 14. Zaktualizowana lista strategii użytych w ramach DoE_1 i DoE_2 wraz z wynikami gęstości. Kolorem zielonym zaznaczono strategie wyselekcjonowane do oceny mikroskopowej, w tym kolorem ciemnozielonym oznaczono strategię uznaną za optymalną (nr 25) 147

Tab. 15. Wyniki testu ANOVA typu II dla proponowanych predyktorów 154

Tab. 16. Dane ogólne modelu 155

Tab. 17. Analiza błędu oraz istotności czynników modelu 155

Tab. 18. Statystki dodatkowe modelu 156

Tab. 19. Wyniki pomiarów przewodności próbek drukowanych ze stopu CuCr1Zr o dwóch różnych przekrojach; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$ 157

Tab. 20. Zestawienie optymalnych parametrów procesowych dla badanych materiałów: moc wiązki P, szybkość skanowania V, *hatch distance* h, grubość warstwy d, objętościowa gęstość energii VED, gęstość względna (met. hydrostatyczna) $\rho_{wzgl.}$z niepewnością rozszerzoną 95%, średnia grubość ścianki w dla strategii liniowej z niepewnością rozszerzoną 95% 174

Tab. 21. Parametry obróbki cieplnej opracowanej dla wybranych stopów wraz z uzyskaną poprawą parametrów materiałowych: temperatura T, czas t, twardość Vickersa początkowa i po obróbce $HV5_0$, $HV5_{HT}$ oraz konduktywność początkowa i po obróbce σ_0, σ_{HT}; niepewność rozszerzona ze współczynnikiem rozszerzenia $k=2$ 174

Tab. 22. Wpływ opracowanych obróbek wykańczających na chropowatość R_a stopu CuNi2SiCr; w przypadku polerowania przyjęto średnią wartość R_a spośród wszystkich nachyleń z zakresu 70-110° dla danej obróbki; dla obróbki ściernej podano średnią wartość z zakresu nachyleń 80-100°; dla wartości średnich podano CI95% 174

Bibliografia

[1] M. Panas, „Zastosowanie zrobotyzowanego napawania łukowego w tworzeniu modeli technikami przyrostowymi”, *Biul. Inst. Spaw. W Gliwicach*, t. 6, s. 59–62, 2017.

[2] S. Chowdhury *et al.*, „Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling”, *J. Mater. Res. Technol.*, t. 20, s. 2109–2172, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.121.

[3] T. Luomaranta i M. Martinsuo, „Supply chain innovations for additive manufacturing”, *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.*, t. 50, nr 1, s. 54–79, sty. 2020, doi: 10.1108/IJPDLM-10-2018-0337.

[4] S. D. Jadhav, L. R. Goossens, Y. Kinds, B. V. Hooreweder, i K. Vanmeensel, „Laser-based powder bed fusion additive manufacturing of pure copper”, *Addit. Manuf.*, t. 42, s. 101990, cze. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.101990.

[5] J. A. Estrada-Díaz, A. Elías-Zúñiga, O. Martínez-Romero, i D. Olvera-Trejo, „Enhanced Mathematical Model for Producing Highly Dense Metallic Components through Selective Laser Melting”, *Materials*, t. 14, nr 6, s. 1571, sty. 2021, doi: 10.3390/ma14061571.

[6] H. M. Yehia, A. Hamada, T. A. Sebaey, i W. Abd-Elaziem, „Selective Laser Sintering of Polymers: Process Parameters, Machine Learning Approaches, and Future Directions”, *J. Manuf. Mater. Process.*, t. 8, nr 5, s. 197, paź. 2024, doi: 10.3390/jmmp8050197.

[7] L.-C. Zhang, Y. Liu, S. Li, i Y. Hao, „Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review”, *Adv. Eng. Mater.*, t. 20, nr 5, s. 1700842, 2018, doi: 10.1002/adem.201700842.

[8] A. Kirchner, B. Klöden, J. Luft, T. Weißgärber, i B. Kieback, „Process window for electron beam melting of Ti-6Al-4V”, *Powder Metall.*, t. 58, nr 4, s. 246–249, 2015, doi: 10.1179/0032589915Z.000000000244.

[9] Z. Lin, S. Dabakhsh, i A. Rashid, „Developing processing windows for powder pre-heating in electron beam melting”, *J. Manuf. Process.*, t. 83, nr September, s. 180–191, 2022, doi: 10.1016/j.jmapro.2022.08.063.

[10] T. DebRoy *et al.*, „Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties”, *Prog. Mater. Sci.*, t. 92, s. 112–224, mar. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.

[11] A. Kumar, A. R. Dixit, i S. Sreenivasa, „Mechanical properties of additively manufactured polymeric composites using sheet lamination technique and fused deposition modeling: A review”, *Polym. Adv. Technol.*, t. 35, nr 4, s. e6396, 2024, doi: 10.1002/pat.6396.

[12] C. Buchanan i L. Gardner, „Metal 3D printing in construction : A review of methods , research , applications , opportunities and challenges”, *Eng. Struct.*, t. 180, nr March 2018, s. 332–348, 2019, doi: 10.1016/j.engstruct.2018.11.045.

[13] H. Sasahara, M. Tsutsumi, i M. Chino, „Development of a layered manufacturing system using sheet metal-polymer lamination for mechanical parts”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 27, nr 3, s. 268–273, grud. 2005, doi: 10.1007/s00170-004-2163-y.

[14] P. M. Bhatt, A. M. Kabir, M. Peralta, H. A. Bruck, i S. K. Gupta, „A robotic cell for performing sheet lamination-based additive manufacturing”, *Addit. Manuf.*, t. 27, s. 278–289, maja 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.02.002.

[15] A. Shad, R. Stache, i A. Rütjes, „Effects of fumed silica flow aids on flowability and packing of metal powders used in Binder-Jetting additive manufacturing process”, *Mater. Des.*, t. 212, s. 110253–110253, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110253.

[16] L. Wang, Z. Zhang, R. Zhang, Z. Tai, Z. Liu, i B. Lu, „Non-heat source forming technology of binder jetting metal powder and its post-treatment process”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 132, nr 3, s. 2077–2089, maja 2024, doi: 10.1007/s00170-024-13451-9.

[17] S. I. Evans, J. Wang, J. Qin, Y. He, P. Shepherd, i J. Ding, „A review of WAAM for steel construction – Manufacturing , material and geometric properties , design , and future directions”, *Structures*, t. 44, nr August, s. 1506–1522, 2022, doi: 10.1016/j.istruc.2022.08.084.

[18] D. Svetlizky *et al.*, „Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications”, *Mater. Today*, t. 49, s. 271–295, paź. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2021.03.020.

[19] „Metal Additive Manufacturing Market Size to Hit USD 23.58 Bn by 2035”. Dostęp: 23 lutego 2023. [Online]. Dostępne na: https://www.precedenceresearch.com/metal-additive-manufacturing-market

[20] M. Munsch, M. Schmidt-Lehr, E. Wycisk, i Et. Al, „AMPOWER Report 2021”, 2021. [Online]. Dostępne na: https://additive-manufacturing-report.com/

[21] „Additive Manufacturing Market Size Report, 2026-2033”. Dostęp: 10 lipca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/additive-manufacturing-market

[22] I. El-Thalji, „Green Spare Parts Evaluation for Hybrid Warehousing and On-Demand Manufacturing”, *Appl. Syst. Innov.*, t. 8, nr 1, s. 8, lut. 2025, doi: 10.3390/asi8010008.

[23] VPAResearch, „Metal Additive Manufacturing Market Research and Analysis, 2021 - Trends, Growth Opportunities and Forecasts to 2028”, 2021. [Online]. Dostępne na: https://www.vparesearch.com/

[24] Technavio, „Global Metal Additive Manufacturing Market 2020- 2024”, 2020.

[25] T. Saracyakupoglu, „The Qualification of the Additively Manufactured Parts in the Aviation Industry”, *Am. J. Aerosp. Eng.*, t. 6, nr 1, s. 1–1, 2019, doi: 10.11648/j.ajae.20190601.11.

[26] N. Zhao *et al.*, „Direct additive manufacturing of metal parts for automotive applications”, *J. Manuf. Syst.*, t. 68, s. 368–375, cze. 2023, doi: 10.1016/j.jmsy.2023.04.008.

[27] „Interview: FDA-approved 3D printed implants just the start as Osseus prepares to go international”, TCT Magazine. Dostęp: 10 lipca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.tctmagazine.com/fda-3d-printed-implants-osseus-international/

[28] „3D Printing for Craniomaxillofacial Surgery”, EOS GmbH. Dostęp: 10 lipca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.eos.info/industries/customer-success-stories/medical/3d-printer-implants-craniomaxillofacial-surgery

[29] Editor, „Egan Dental Laboratory AM RPDs”. Dostęp: 10 lipca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.dentalreview.news/technology/25-dental-3d-print/4496-egan-dental-laboratory-am-rpds

[30] E. E. Modic, E. D.-M. G. P. September 24, i 2018, „Additive manufacturing medical joints”, Today’s Medical Developments. Dostęp: 10 lipca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.todaysmedicaldevelopments.com/news/additive-manufacturing-ge-endocon-92418/

[31] L. John, D. Becker, S. Reuter, H.-C. Möhring, M. Doppelbauer, i L. F. Berg, „Resource Efficient Manufacturing of Complex Cooling Structures”, w *Advances in Automotive Production Technology – Towards Software-Defined Manufacturing and Resilient Supply Chains*, N. Kiefl, F. Wulle, C. Ackermann, i D. Holder, Red., Cham: Springer International Publishing, 2023, s. 307–313. doi: 10.1007/978-3-031-27933-1_28.

[32] A. Haleem i M. Javaid, „3D printed medical parts with different materials using additive manufacturing”, *Clin. Epidemiol. Glob. Health*, t. 8, nr 1, s. 215–223, mar. 2020, doi: 10.1016/j.cegh.2019.08.002.

[33] „Manufacturing Milestone: 30,000 Additive Fuel Nozzles | GE Aerospace News”. Dostęp: 28 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.geaerospace.com/news/articles/manufacturing/manufacturing-milestone-30000-additive-fuel-nozzles

[34] S. Madan *et al.*, „Reaching for rigor and relevance: better marketing research for a better world”, *Mark. Lett.*, t. 34, nr 1, s. 1–12, mar. 2023, doi: 10.1007/s11002-022-09648-1.

[35] M. M. Meyer, A. H. Glas, i M. Eßig, „Systematic review of sourcing and 3D printing: make-or-buy decisions in industrial buyer–supplier relationships”, *Manag. Rev. Q.*, t. 71, nr 4, s. 723–752, paź. 2021, doi: 10.1007/s11301-020-00198-2.

[36] A. Ronchini, A. M. Moretto, i F. Caniato, „Adoption of additive manufacturing technology: drivers, barriers and impacts on upstream supply chain design”, *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.*, t. 53, nr 4, s. 532–554, cze. 2023, doi: 10.1108/IJPDLM-12-2021-0541.

[37] B. M. Colosimo, Q. Huang, T. Dasgupta, i F. Tsung, „Opportunities and challenges of quality engineering for additive manufacturing”, *J. Qual. Technol.*, t. 50, nr 3, s. 233–252, lip. 2018, doi: 10.1080/00224065.2018.1487726.

[38] A. Chaudhuri, H. Rogers, P. Soberg, i K. S. Pawar, „The role of service providers in 3D printing adoption”, *Ind. Manag. Data Syst.*, t. 119, nr 6, s. 1189–1205, cze. 2019, doi: 10.1108/IMDS-08-2018-0339.

[39] L. Dowling, J. Kennedy, S. O'Shaughnessy, i D. Trimble, „A review of critical repeatability and reproducibility issues in powder bed fusion”, *Mater. Des.*, t. 186, s. 108346, sty. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108346.

[40] A. Martucci, A. Aversa, i M. Lombardi, „Ongoing Challenges of Laser-Based Powder Bed Fusion Processing of Al Alloys and Potential Solutions from the Literature—A Review”, *Materials*, t. 16, nr 3, s. 1084, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16031084.

[41] P. Yadav, O. Rigo, C. Arvieu, E. Le Guen, i E. Lacoste, „Data Treatment of In Situ Monitoring Systems in Selective Laser Melting Machines”, *Adv. Eng. Mater.*, t. 23, nr 5, s. 2001327, 2021, doi: 10.1002/adem.202001327.

[42] A. E. Alexander, N. Wake, L. Chepelev, P. Brantner, J. Ryan, i K. C. Wang, „A guideline for 3D printing terminology in biomedical research utilizing ISO/ASTM standards”, *3D Print. Med.*, t. 7, nr 1, s. 4–9, 2021, doi: 10.1186/s41205-021-00098-5.

[43] E. Pei i M. Lakomiec, „Standardisation efforts of ISO/TC 261 “additive manufacturing” 23rd plenary meeting of ISO/TC 261 “additive manufacturing””, *Prog. Addit. Manuf.*, t. 10, nr 1, s. 849–850, sty. 2025, doi: 10.1007/s40964-024-00676-z.

[44] R. Kawalkar, H. K. Dubey, i S. P. Lokhande, „A review for advancements in standardization for additive manufacturing”, *Mater. Today Proc.*, t. 50, s. 1983–1990, sty. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.333.

[45] „ISO/ASTM 52911-1:2019”, ISO. Dostęp: 8 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.iso.org/standard/72951.html

[46] W. Liu, P. Yao, i S. Yao, „Novel bisection-method laser scanning strategy for laser powder bed fusion”, *Mater. Manuf. Process.*, t. 40, nr 5, s. 713–722, 2025, doi: 10.1080/10426914.2025.2462843.

[47] „ISO/ASTM 52909:2024”, ISO. Dostęp: 9 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.iso.org/standard/87956.html

[48] W. C. Batalha, R. L. Batalha, K. Kosiba, C. S. Kiminami, i P. Gargarella, „Effect of scanning strategy on microstructure and mechanical properties of a biocompatible Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy processed by laser-powder bed fusion”, *J. Mater. Res.*, t. 38, nr 1, s. 154–164, sty. 2023, doi: 10.1557/s43578-022-00735-7.

[49] X. Yang *et al.*, „Scan strategy induced microstructure and consolidation variation in the laser-powder bed fusion (L-PBF) additive manufacturing of low alloy 20MnCr5 steel”, *Mater. Des.*, t. 232, s. 112160, sie. 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.112160.

[50] S. Dixit, S. Liu, P. M. Smith, i S. A. Pradeep, „Effects of scan rotation angle and build orientation on mechanical anisotropy in additive manufacturing 316L stainless steel”, *J. Manuf. Process.*, t. 129, s. 122–133, lis. 2024, doi: 10.1016/j.jmapro.2024.08.043.

[51] F. Jensch, A. Sviridov, S. Dubinin, F. Karabulut, S. Weiß, i S. Härtel, „Parameter optimization for low-porosity Ti-6Al-4V parts produced using accelerated PBF-LB process”, *Prog. Addit. Manuf.*, t. 11, nr 3, s. 3009–3025, mar. 2026, doi: 10.1007/s40964-025-01510-w.

[52] T. Shu i C. K. Chua, „Tailoring the microstructure through laser processing parameters for property optimization of a high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion”, *Eng. Sci. Addit. Manuf.*, t. 2, nr 3, s. 026310015, sie. 2026, doi: 10.36922/ESAM026310015.

[53] A. Kublińska *et al.*, „Laser Powder Bed Fusion of 25CrMo4 Steel: Effect of Process Parameters on Metallurgical and Mechanical Properties”, *Materials*, t. 18, nr 23, s. 5390, sty. 2025, doi: 10.3390/ma18235390.

[54] R. Petram *et al.*, „On the surface integrity resulting from laser powder bed fusion of Ti6Al4V: Improvements by cavitation abrasive surface finishing”, *Mater. Sci. Addit. Manuf.*, t. 5, nr 1, s. 025280062, lut. 2026, doi: 10.36922/MSAM025280062.

[55] J. M. Dias, M. Gasik, F. Bartolomeu, F. S. Silva, i G. Miranda, „Surface roughness and dimensional accuracy of titanium overhanging thin-walls via laser powder bed fusion”, *J. Manuf. Process.*, t. 153, s. 665–679, lis. 2025, doi: 10.1016/j.jmapro.2025.09.037.

[56] U. Scipioni Bertoli, A. J. Wolfer, M. J. Matthews, J.-P. R. Delplanque, i J. M. Schoenung, „On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting”, *Mater. Des.*, t. 113, s. 331–340, sty. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.037.

[57] P. Ferro, R. Meneghello, G. Savio, i F. Berto, „A modified volumetric energy density–based approach for porosity assessment in additive manufacturing process design”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 110, nr 7, s. 1911–1921, wrz. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05949-9.

[58] R. Paschotta, „Gaussian Beams”. RP Photonics AG, 2005. doi: 10.61835/mla.

[59] C. Roch, C. Tournier, i S. Lavernhe, „Process based modelling of power density for wire laser additive manufacturing using a coaxial head”, *Addit. Manuf.*, t. 73, s. 103648, lip. 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103648.

[60] Z. Wang, S. Drovs, A. Segref, T. Koenning, i R. Pandey, „Fiber coupled diode laser beam parameter product calculation and rules for optimized design”, SPIE, lut. 2011, s. 791809–791809. doi: 10.1117/12.875386.

[61] T. Sean. Ross, *Laser beam quality metrics*. SPIE Press, 2013, s. 178.

[62] M. Alsaddah, A. Khan, K. Groom, i K. Mumtaz, „Use of 450-808 nm diode lasers for efficient energy absorption during powder bed fusion of Ti6Al4V”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 113, nr 9, s. 2461–2480, kwi. 2021, doi: 10.1007/s00170-021-06774-4.

[63] X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, i L. Froyen, „Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation”, 2002.

[64] X. Wang *et al.*, „A review on the simulation of selective laser melting AlSi10Mg”, *Opt. Laser Technol.*, t. 174, lip. 2024, doi: 10.1016/j.optlastec.2023.110500.

[65] T. Mukherjee, J. S. Zuback, A. De, i T. DebRoy, „Printability of alloys for additive manufacturing”, *Sci. Rep.*, t. 6, sty. 2016, doi: 10.1038/srep19717.

[66] S. Afazov *et al.*, „Metal powder bed fusion process chains: an overview of modelling techniques”, *Prog. Addit. Manuf.*, t. 7, nr 2, s. 289–314, kwi. 2022, doi: 10.1007/s40964-021-00230-1.

[67] V. Manvatkar, A. De, i T. Debroy, „Heat transfer and material flow during laser assisted multi-layer additive manufacturing”, *J. Appl. Phys.*, t. 116, nr 12, wrz. 2014, doi: 10.1063/1.4896751.

[68] T. Chen *et al.*, „Powder dynamics and molten pool characteristics in laser powder bed fusion of a CuSn10 alloy revealed by multi-dimensional in situ observations”, *J. Mater. Res. Technol.*, t. 35, s. 7362–7370, mar. 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.03.081.

[69] X. He, T. DebRoy, i P. W. Fuerschbach, „Alloying element vaporization during laser spot welding of stainless steel”, *J. Phys. Appl.*, t. 36, s. 3079–3088, 2003.

[70] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, i R. E. Russo, „Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary CuZn Alloys", 1999.

[71] C. Brice, R. Shenoy, M. Kral, i K. Buchannan, „Precipitation behavior of aluminum alloy 2139 fabricated using additive manufacturing", *Mater. Sci. Eng. A*, t. 648, s. 9–14, lis. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.08.088.

[72] S. Patel i M. Vlasea, „Melting modes in laser powder bed fusion", *Materialia*, t. 9, mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100591.

[73] K. Darvish, Z. W. Chen, i T. Pasang, „Reducing lack of fusion during selective laser melting of CoCrMo alloy: Effect of laser power on geometrical features of tracks", *Mater. Des.*, t. 112, s. 357–366, grud. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.086.

[74] W. E. King *et al.*, „Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing", *J. Mater. Process. Technol.*, t. 214, nr 12, s. 2915–2925, 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005.

[75] S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, i W. E. King, „Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones", *Acta Mater.*, t. 108, s. 36–45, kwi. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.014.

[76] K. Chen *et al.*, „Multi-physics modeling of parallel-running melt pools during dual-laser powder bed fusion", *Opt. Laser Technol.*, t. 197, maja 2026, doi: 10.1016/j.optlastec.2026.114756.

[77] Y. Huang *et al.*, „Keyhole fluctuation and pore formation mechanisms during laser powder bed fusion additive manufacturing", *Nat. Commun.*, t. 13, nr 1, grud. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-28694-x.

[78] G. Strano, L. Hao, R. M. Everson, i K. E. Evans, „Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting", *J. Mater. Process. Technol.*, t. 213, nr 4, s. 589–597, 2013, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2012.11.011.

[79] S. Rahmati i E. Vahabli, „Evaluation of analytical modeling for improvement of surface roughness of FDM test part using measurement results", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 79, nr 5–8, s. 823–829, lip. 2015, doi: 10.1007/s00170-015-6879-7.

[80] X. Zhang, H. Zheng, i W. Yu, „A review on solidification cracks in high-strength aluminum alloys via laser powder bed fusion", Elsevier Ltd, sty. 2022, s. 465–469. doi: 10.1016/j.matpr.2022.09.366.

[81] K. Minet, A. Saharan, A. Loesser, i N. Raitanen, „Superalloys, powders, process monitoring in additive manufacturing", w *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*, Elsevier Inc., 2019, s. 163–185. doi: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00009-1.

[82] Ł. Rakoczy, A. Zielińska-Lipiec, L. Tuz, i T. Góral, „Pękanie likwacyjne powstałe w wyniku oddziaływania wiązki lasera Nd-YAG w wybranych nadstopach na osnowie niklu", *Biul. Inst. Spaw.*, t. 61, s. 42–46, sty. 2017.

[83] L. N. Carter, M. M. Attallah, i R. C. Reed, „Laser Powder Bed Fabrication of Nickel-Base Superalloys: Influence of Parameters; Characterisation, Quantification and Mitigation of Cracking", 2012.

[84] S. Mooraj *et al.*, „Crack mitigation in additively manufactured AlCrFe2Ni2 high-entropy alloys through engineering phase transformation pathway", *Commun. Mater.*, t. 5, nr 1, grud. 2024, doi: 10.1038/s43246-024-00542-z.

[85] J. Fu, H. Li, X. Song, i M. W. Fu, „Multi-scale defects in powder-based additively manufactured metals and alloys", *J. Mater. Sci. Technol.*, t. 122, s. 165–199, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2022.02.015.

[86] O. Adegoke, J. Andersson, H. Brodin, i R. Pederson, „Influence of laser powder bed fusion process parameters on voids, cracks, and microhardness of nickel-based superalloy alloy 247LC", *Materials*, t. 13, nr 17, wrz. 2020, doi: 10.3390/MA13173770.

[87] J. Hui, Z. Feng, W. Fan, i X. Yuan, „The influence of power spinning and annealing temperature on microstructures and properties of Cu-Sn alloy", *Mater. Charact.*, t. 144, s. 611–620, paź. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.08.015.

[88] I. Głazowska, F. Romankiewicz, E. Krasicka-Cydzik, i M. Michalski, „Structure of Phosphor Tin Bronze CuSn10P Modified with Mixture of Microadditives", *Arch. Foundry*, t. 5, nr 15, s. 94–99, 2005.

[89] D. Witasiak *et al.*, „Effect of Alloying Additives and Moulding Technology on Microstructure, Tightness, and Mechanical Properties of CuSn10 Bronze", *Materials*, t. 16, nr 24, s. 7593, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16247593.

[90] S. Rzadkosz, A. Garbacz-Klempka, J. Kozana, M. Piękoś, i M. Kranc, „Structure and Properties Research of Casts Made with Copper Alloys Matrix", *Arch. Metall. Mater.*, t. 59, nr 2, s. 775–778, cze. 2014, doi: 10.2478/amm-2014-0131.

[91] E. Afshari, M. Ghambari, i H. Abdolmalek, „Production of CuSn10 bronze powder from machining chips using jet milling", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 92, nr 1, s. 663–672, wrz. 2017, doi: 10.1007/s00170-017-0126-3.

[92] S. E. Susilowati, A. Fudholi, i D. Sumardiyanto, „Mechanical and microstructural characteristics of Cu–Sn–Zn/ Gr metal matrix composites processed by powder metallurgy for bearing materials", *Results Eng.*, t. 14, s. 100377, cze. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100377.

[93] A. Rudawska, J. Szabelski, M. Frigione, i V. Brunella, „Modification of Epoxides with Metallic Fillers—Mechanical Properties after Ageing in Aqueous Environments", *Materials*, t. 16, nr 22, s. 7181, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16227181.

[94] J. Sobota, K. Rodak, i M. Nowak, „Microstructure and properties of tin bronzes produced by the SPD method", *Arch. Metall. Mater.*, s. 95–102, mar. 2019, doi: 10.24425/amm.2019.126223.

[95] Z.-X. Zhang, „Chapter 25 - Special Blasting Techniques", w *Rock Fracture and Blasting*, Butterworth-Heinemann, 2016, s. 483–491. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802688-5.00025-7.

[96] G. Birkhoff, D. P. MacDougall, E. M. Pugh, i S. G. Taylor, „Explosives with Lined Cavities", *J. Appl. Phys.*, t. 19, nr 6, s. 563–582, cze. 1948, doi: 10.1063/1.1698173.

[97] L. E. Murr *et al.*, „Comparison of beginning and ending microstructures in metal shaped charges as a means to explore mechanisms for plastic deformation at high rates", *J. Mater. Sci.*, t. 30, nr 11, s. 2747–2758, cze. 1995, doi: 10.1007/BF00349640.

[98] J. Cao *et al.*, „Study on the effect of heat treatment on the microstructure and properties of C17300 beryllium copper alloy microwires", *J. Mater. Res. Technol.*, t. 25, s. 6578–6592, lip. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.06.274.

[99] X. Meng, G. Xie, W. Xue, Y. Fu, R. Wang, i X. Liu, „The Precipitation Behavior of a Cu-Ni-Si Alloy with Cr Addition Prepared by Heating-Cooling Combined Mold (HCCM) Continuous Casting", *Materials*, t. 15, nr 13, s. 4521, sty. 2022, doi: 10.3390/ma15134521.

[100] C.-H. Peng *et al.*, „Investigation of Microstructure and Wear Properties of Precipitates-Strengthened Cu-Ni-Si-Fe Alloy", *Materials*, t. 16, nr 3, s. 1193, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16031193.

[101] H. Wang, W. Wang, i Z. Chen, „Effect of Cr on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Ni-Si Alloys", *Materials*, t. 19, nr 7, s. 1353, sty. 2026, doi: 10.3390/ma19071353.

[102] S. Semboshi, M. Ishikuro, A. Iwase, i T. Takasugi, „Microstructural Subsequence and Phase Equilibria in an Age-Hardenable Cu-Ni-Si Alloy", *Mater. Trans.*, t. 59, nr 2, s. 182–187, 2018, doi: 10.2320/matertrans.MC201706.

[103] J. Zheng *et al.*, „Microstructure and properties of Cu–Ni–Si–Cr alloy fabricated by vacuum-assisted die casting via direct aging", *Mater. Sci. Eng. A*, t. 914, s. 147120, lis. 2024, doi: 10.1016/j.msea.2024.147120.

[104] H.-S. Wang, H.-G. Chen, J.-W. Gu, C.-E. Hsu, i C.-Y. Wu, „Improvement in strength and thermal conductivity of powder metallurgy produced Cu–Ni–Si–Cr alloy by adjusting Ni/Si weight ratio and hot forging”, *J. Alloys Compd.*, t. 633, s. 59–64, cze. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.024.

[105] S. Gao, H. Mo, J. Yao, S. Qu, J. Ding, i X. Song, „Numerical and experimental investigations of a twisted copper heat exchanger with triply periodic minimal surfaces”, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, t. 165, s. 109099, cze. 2025, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2025.109099.

[106] B.-R. Huang, S.-C. Hung, Y.-S. Ho, Y.-S. Chen, i W.-D. Yang, „The Efficiency Study of Graphene Synthesis on Copper Substrate via Chemical Vapor Deposition Method with Methanol Precursor”, *Nanomaterials*, t. 13, nr 6, s. 1136, sty. 2023, doi: 10.3390/nano13061136.

[107] D. Corona *et al.*, „3D printing copper – Graphene oxide nanocomposites”, *AIP Conf. Proc.*, t. 2416, nr 1, s. 020007, lis. 2021, doi: 10.1063/5.0070350.

[108] V. M. Tripathi, P. Sharma, i R. Tyagi, „Advancing 3D-Printed hierarchical porous copper electrodes: Enhancing performance through post-sintering parameters optimization”, *Mater. Chem. Phys.*, t. 344, s. 131181, paź. 2025, doi: 10.1016/j.matchemphys.2025.131181.

[109] L. Xue, Y. Qi, Z. Li, H. Yang, R. Liu, i B. Zhang, „Rational design of copper alloy electrocatalysts for electrocatalytic CO2 reduction”, *J. Energy Chem.*, t. 110, s. 88–108, lis. 2025, doi: 10.1016/j.jechem.2025.06.046.

[110] Y. Ma, H. Chen, H. Li, i S. Dang, „Influence Mechanism of Ageing Parameters of Cu-Cr-Zr Alloy on Its Structure and Properties”, *Materials*, t. 15, nr 21, s. 7605, sty. 2022, doi: 10.3390/ma15217605.

[111] J. Hughes, T. Toyama, M. Gorley, i E. Jimenez-Melero, „Full-stage precipitation during aging of Cu-0.55Cr-0.07Zr alloy for high heat flux fusion reactor technology”, *J. Mater. Res. Technol.*, t. 20, s. 801–810, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.113.

[112] P. Bajaj, J. Wright, I. Todd, i E. A. Jägle, „Predictive process parameter selection for Selective Laser Melting Manufacturing: Applications to high thermal conductivity alloys”, *Addit. Manuf.*, t. 27, s. 246–258, maja 2019, doi: 10.1016/j.addma.2018.12.003.

[113] S. Zhou *et al.*, „Recent advances in 3D printed structures for electromagnetic wave absorbing and shielding”, *Mater. Chem. Front.*, t. 6, nr 13, s. 1736–1751, 2022, doi: 10.1039/D2QM00223J.

[114] K. Shi, J. Su, K. Hu, i H. Liang, „High-performance copper mesh for optically transparent electromagnetic interference shielding”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, t. 31, nr 14, s. 11646–11653, lip. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03716-w.

[115] P. Doshi, H. Y. Wong, D. H. Gutierrez, A. Lopez, D. Nordlund, i R. P. Gandhiraman, „Printing of electromagnetic interference shielding materials”, *Flex. Print. Electron.*, t. 8, nr 2, kwi. 2023, doi: 10.1088/2058-8585/acc879.

[116] J. Sun, Y. Huang, F. Aslani, i G. Ma, „Electromagnetic wave absorbing performance of 3D printed wave-shape copper solid cementitious element”, *Cem. Concr. Compos.*, t. 114, s. 103789, lis. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103789.

[117] Y. Liu *et al.*, „Manufacturing of high strength and high conductivity copper with laser powder bed fusion”, *Nat. Commun.*, t. 15, s. 1283, lut. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-45732-y.

[118] A. Behjat *et al.*, „Laser powder bed fusion of copper-bearing AISI 316 L: Microstructure, biofunctional and corrosion performance”, *Mater. Charact.*, t. 229, s. 115614, lis. 2025, doi: 10.1016/j.matchar.2025.115614.

[119] R. Guschlbauer, S. Momeni, F. Osmanlic, i C. Körner, „Process development of 99.95% pure copper processed via selective electron beam melting and its mechanical and physical properties”, *Mater. Charact.*, t. 143, s. 163–170, wrz. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.04.009.

[120] M. Roccetti Campagnoli, M. Galati, i A. Saboori, „On the processability of copper components via powder-based additive manufacturing processes: Potentials, challenges and

feasible solutions", *J. Manuf. Process.*, t. 72, s. 320–337, grud. 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.10.038.

[121] Q. Jiang *et al.*, „A review on additive manufacturing of pure copper", *Coatings*, t. 11, nr 6, cze. 2021, doi: 10.3390/coatings11060740.

[122] W. E. Alphonso, M. Bayat, V. K. Nadimpalli, i J. H. Hattel, „A systematic comparison between green and infrared laser for laser powder bed fusion of pure copper through a benchmark artefact: 23rd International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology", *Eur. Soc. Precis. Eng. Nanotechnol. Conf. Proc.*, s. 137–140, 2023.

[123] „Industrial 3D Printers", EU - EOS Store. Dostęp: 7 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://store.eos.info/collections/industrial-3d-printers

[124] „All Machines | Nikon SLM Solutions". Dostęp: 7 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://nikon-slm-solutions.com/slm-systems/slm280-2-0/

[125] Scudino, Unterdörfer, Prashanth, Attar, i A. Et., „Additive manufacturing of Cu–10Sn bronze", *Mater. Lett.*, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.076.

[126] Gustmann, Neves, Kühn, Gargarella, i A. Et., „Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting", *Addit. Manuf.*, 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.04.003.

[127] Zhou, Zeng, Yang, i Wu, „Effect of crystallographic textures on thermal anisotropy of selective laser melted Cu-2.4Ni-0.7Si alloy", *J. Alloys Compd.*, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.335.

[128] Popovich, Sufiiarov, Polozov, Borisov, i A. Et., „Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy", *Mater. Lett.*, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.05.064.

[129] Zhang, Zhu, Zhang, i A. Et., „Microstructure and properties of high strength and high conductivity Cu-Cr alloy components fabricated by high power selective laser melting", *Mater. Lett.*, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.11.118.

[130] M. Laleh *et al.*, „Heat treatment for metal additive manufacturing", *Prog. Mater. Sci.*, t. 133, mar. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.101051.

[131] N. Rojas-Arias, F. G. Coury, K. Vanmeensel, S. T. Amancio-Filho, i P. Gargarella, „Heat treating additive-manufactured alloys: A comprehensive review", *J. Alloys Compd.*, t. 1005, lis. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176035.

[132] Rajan T. V., Sharma C. P., i Sharma A., *Heat Treatment, Third Edition: Principles and Techniques*, 3. wyd. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd, 2023.

[133] E. Mancini *et al.*, „High strain rate investigation on the mechanical anisotropy induced by SLM technology on a 3D printed steel", Association of American Publishers, 2024, s. 2220–2225. doi: 10.21741/9781644903131-244.

[134] Z. Xiao *et al.*, „Residual stress, microstructure and micro-hardness evolution of laser powder bed fusion Ti6Al4V: Effect of stress relief annealing", *J. Mater. Res. Technol.*, t. 37, s. 3815–3821, lip. 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.07.039.

[135] M. D. Sangid *et al.*, „Role of heat treatment and build orientation in the microstructure sensitive deformation characteristics of IN718 produced via SLM additive manufacturing", *Addit. Manuf.*, t. 22, s. 479–496, sie. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.032.

[136] C. H. Lim, H. Li, M. Krishnan, K. Chen, i J. Li, „Novel method of residual stress reduction for AlSi10Mg manufactured using selective laser melting without compromise of mechanical strength", *Virtual Phys. Prototyp.*, t. 18, nr 1, 2023, doi: 10.1080/17452759.2022.2131583.

[137] A. Mostafa, I. P. Rubio, V. Brailovski, M. Jahazi, i M. Medraj, „Structure, texture and phases in 3D printed IN718 alloy subjected to homogenization and HIP treatments", *Metals*, t. 7, nr 6, cze. 2017, doi: 10.3390/met7060196.

[138] Q. Wang, J. Song, W. Wang, Y. Zhang, K. Wang, i Z. Du, „The Influence of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Selective Laser Melting CuCrZr Alloy”, *Adv. Eng. Mater.*, t. 26, nr 6, mar. 2024, doi: 10.1002/adem.202301680.

[139] M. H. Bocanegra-Bernal, „Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics”, *J. Mater. Sci.*, t. 39, nr 21, s. 6399–6420, lis. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000044878.11441.90.

[140] H. V. Atkinson i S. Davies, „Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview”, *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.*, t. 31, nr 12, s. 2981–3000, 2000, doi: 10.1007/s11661-000-0078-2.

[141] K. P. K. Ajjarapu *et al.*, „Advancements in 3D printing and hot isostatic pressing of copper: Bridging the gap between green and sintered states for enhanced mechanical and electrical properties”, *Prog. Addit. Manuf.*, t. 9, nr 6, s. 2343–2350, grud. 2024, doi: 10.1007/s40964-024-00585-1.

[142] J. Li *et al.*, „Hot isostatic pressing of Cu–15Ni–8Sn alloy with suppressed Sn macro-segregation and enhanced mechanical properties”, *Mater. Sci. Eng. A*, t. 855, paź. 2022, doi: 10.1016/j.msea.2022.143866.

[143] B. Luo, D. Li, C. Zhao, Z. Wang, Z. Luo, i W. Zhang, „A low Sn content Cu-Ni-Sn alloy with high strength and good ductility”, *Mater. Sci. Eng. A*, t. 746, s. 154–161, lut. 2019, doi: 10.1016/J.MSEA.2018.12.120.

[144] R. J. Hebert, „Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing”, *J. Mater. Sci.*, t. 51, nr 3, s. 1165–1175, lut. 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9479-x.

[145] M. A. Obeidi *et al.*, „Laser surface polishing of Ti-6Al-4V parts manufactured by laser powder bed fusion”, *Surf. Coat. Technol.*, t. 434, s. 128179, mar. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128179.

[146] E. Manco, E. Cozzolino, i A. Astarita, „Laser polishing of additively manufactured metal parts: a review”, *Surf. Eng.*, t. 38, nr 3, s. 217–233, mar. 2022, doi: 10.1080/02670844.2022.2072080.

[147] T. M. Medibew, D. Zieliński, S. W. Agebo, i M. Deja, „Recent Research Progress in the Abrasive Machining and Finishing of Additively Manufactured Metal Parts”, *Materials*, t. 18, nr 6, s. 1249, sty. 2025, doi: 10.3390/ma18061249.

[148] M. Shen i F. Fang, „Advances in polishing of internal structures on parts made by laser-based powder bed fusion”, *Front. Mech. Eng.*, t. 18, nr 1, s. 8, mar. 2023, doi: 10.1007/s11465-022-0724-0.

[149] D. Lu, Z. Liu, X. Wei, C. Chen, i D. Wang, „Effect of post-processing methods on the surface quality of Ti6Al4V fabricated by laser powder bed fusion”, *Front. Mater.*, t. 10, s. 1126749, lut. 2023, doi: 10.3389/fmats.2023.1126749.

[150] F. Nazneen, P. Galvin, D. W. M. Arrigan, M. Thompson, P. Benvenuto, i G. Herzog, „Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing”, *J. Solid State Electrochem.*, t. 16, nr 4, s. 1389–1397, kwi. 2012, doi: 10.1007/s10008-011-1539-9.

[151] P. Tyagi, T. Goulet, C. Riso, i F. Garcia-Moreno, „Reducing surface roughness by chemical polishing of additively manufactured 3D printed 316 stainless steel components”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 100, nr 9–12, s. 2895–2900, lut. 2019, doi: 10.1007/s00170-018-2890-0.

[152] A. H. Seltzman i S. J. Wukitch, „Chemical and Chemical-Mechanical Polishing of Surface Roughness on L-PBF/GRCop-42 Cu-Cr-Nb Additive Manufactured 10-GHz RF Structures”, *Fusion Sci. Technol.*, t. 82, nr 1–2, s. 122–134, lut. 2026, doi: 10.1080/15361055.2025.2540224.

[153] M. Mehrabi, J. Gardy, F. A. Talebi, A. Farshchi, A. Hassanpour, i A. E. Bayly, „An investigation of the effect of powder flowability on the powder spreading in additive manufacturing”, *Powder Technol.*, t. 413, sty. 2023, doi: 10.1016/j.powtec.2022.117997.

[154] L. Gargalis *et al.*, „Determining processing behaviour of pure Cu in laser powder bed fusion using direct micro-calorimetry”, *J. Mater. Process. Technol.*, t. 294, s. 117130, sie. 2021, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117130.

[155] A. Domine, C. Verdy, C. Penaud, L. Vitu, N. Fenineche, i L. Dembinski, „Selective laser melting (SLM) of pure copper using 515-nm green laser: from single track analysis to mechanical and electrical characterization”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, wrz. 2023, doi: 10.1007/s00170-023-12338-5.

[156] „5.3.3.6.1. Central Composite Designs (CCD)”. Dostęp: 24 czerwca 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm

[157] M. Pagac *et al.*, „A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing”, *Polymers*, t. 13, nr 4, s. 598, sty. 2021, doi: 10.3390/polym13040598.

[158] Y. Natarajan, P. K. Murugesan, M. Mohan, i S. A. Liyakath Ali Khan, „Abrasive Water Jet Machining process: A state of art of review”, *J. Manuf. Process.*, t. 49, s. 271–322, sty. 2020, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.11.030.

[159] N. Wawrzyniak, P. R. Provencher, M. Brochu, i M. Brochu, „Tensile properties of SS316L produced by LPBF: Influence of specimen dimensions and surface condition”, *Mater. Charact.*, t. 203, s. 113117, wrz. 2023, doi: 10.1016/j.matchar.2023.113117.

[160] Z. Li *et al.*, „Tensile properties, strain rate sensitivity, and activation volume of additively manufactured 316L stainless steels”, *Int. J. Plast.*, t. 120, s. 395–410, wrz. 2019, doi: 10.1016/j.ijplas.2019.05.009.

[161] H. Xie *et al.*, „The Effect of Build Orientations on Mechanical and Thermal Properties on Cucrzr Alloys Fabricated by Laser Powder Bed Fusion”, 17 grudnia 2022, *Social Science Research Network, Rochester, NY*: 4305353. doi: 10.2139/ssrn.4305353.

[162] H. Xie *et al.*, „The effect of build orientations on mechanical and thermal properties on CuCrZr alloys fabricated by laser powder bed fusion”, *J. Mater. Res. Technol.*, t. 23, s. 3322–3336, mar. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.218.

[163] J. Chen, Y. Yang, C. Song, M. Zhang, S. Wu, i D. Wang, „Interfacial microstructure and mechanical properties of 316L /CuSn10 multi-material bimetallic structure fabricated by selective laser melting”, *Mater. Sci. Eng. A*, t. 752, s. 75–85, kwi. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.02.097.

[164] P. Yang *et al.*, „Effect of Printing Orientation on the Mechanical Properties of 3D-Printed Cu–10Sn Alloys by Laser Powder Bed Fusion Technology”, *Metals*, t. 14, nr 6, s. 660, cze. 2024, doi: 10.3390/met14060660.

[165] Q. Zhai, Y. Yang, J. Xu, i X. Guo, „Microstructural morphology and phase structure of rapidly solidified Cu-Sn alloy”, *Chin. J. NONFERROUS Met.*, t. 16, nr 8, s. 1374, 2006.

[166] R. Gu, X. Yao, D. Wang, H. Wang, M. Yan, i K. S. Wong, „Selective Laser Melting of Cu–10Sn–0.4P: Processing, Microstructure, Properties, and Brief Comparison with Additively Manufactured Cu–10Sn”, *Adv. Eng. Mater.*, t. 24, nr 2, s. 2100716, 2022, doi: 10.1002/adem.202100716.

[167] K. Chen, B. Lim, L. Zhang, B. X. Koo, S. P. Ringer, i K. Nomoto, „Formation mechanisms of Sn-rich δ phase and its role in strengthening Cu-10Sn manufactured by laser powder bed fusion”, *Addit. Manuf.*, t. 102, s. 104723, mar. 2025, doi: 10.1016/j.addma.2025.104723.

[168] J. R. Trelewicz, G. P. Halada, O. K. Donaldson, i G. Manogharan, „Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Additively Manufactured 316L Stainless Steel”, *JOM*, t. 68, nr 3, s. 850–859, mar. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-1822-4.

[169] B. Puga *et al.*, „Influence of laser powder bed fusion processing parameters on corrosion behaviour of 316L stainless steel in nitric acid”, *Metall. Res. Technol.*, t. 119, nr 5, s. 523, 2022, doi: 10.1051/metal/2022079.

[170] R. I. Revilla *et al.*, „Microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel prepared using different additive manufacturing methods: A comparative study bringing insights into the impact of microstructure on their passivity”, *Corros. Sci.*, t. 176, s. 108914, lis. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108914.

[171] G. Sander *et al.*, „Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review”, *Corrosion*, t. 74, nr 12, s. 1318–1350, grud. 2018, doi: 10.5006/2926.

[172] S. Wang, T. Zheng, M. Xie, Y. Chen, i J. Zhang, „Aging hardening characteristic and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr-Mo in situ composite”, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, t. 23, nr 6, s. 599–603, lis. 2016, doi: 10.1515/secm-2013-0313.

[173] Nikon SLM Solutions, „Material Data Sheet Cu-Alloy CuNi2SiCr”, s. 1–4, 2021.

[174] T. Ghaltaghchyan, A. Khachikyan, V. Nikoghosyan, A. Asatryan, i M. Aghayan, „Heat Treatment Effects on Laser Powder Bed Fused CuNi2.5SiCr Alloy: Microstructure, Hardness, Electrical, and Thermal Conductivity”, *Materials*, t. 19, nr 5, s. 883, lut. 2026, doi: 10.3390/ma19050883.

[175] E. Fereiduni *et al.*, „Synergy of laser powder bed fusion (LPBF) and heat treatment for CuNi2SiCr alloy enhancement”, *Mater. Des.*, t. 255, s. 114189, lip. 2025, doi: 10.1016/j.matdes.2025.114189.

[176] V. S. Deshpande, N. A. Fleck, i M. F. Ashby, „Effective properties of the octet-truss lattice material”, *J. Mech. Phys. Solids*, t. 49, nr 8, s. 1747–1769, sie. 2001, doi: 10.1016/S0022-5096(01)00010-2.

[177] L.-N. Zhang *et al.*, „Distinctive mechanical responses of strut-based and triply periodic minimal surface (TPMS) Ti-6Al-4V diamond lattice structures produced by electron beam melting”, *Met. Adv.*, t. 41, s. 45–54, mar. 2026, doi: 10.1016/j.metadv.2026.02.001.

[178] T. Cegan *et al.*, „Effect of Hot Isostatic Pressing on Porosity and Mechanical Properties of 316 L Stainless Steel Prepared by the Selective Laser Melting Method”, *Materials*, t. 13, nr 19, s. 4377, paź. 2020, doi: 10.3390/ma13194377.

[179] D. Oropeza *et al.*, „Porosity control of copper-based alloys via powder bed fusion additive manufacturing for spacecraft applications”, *J. Porous Mater.*, t. 31, nr 2, s. 779–791, kwi. 2024, doi: 10.1007/s10934-023-01544-x.

[180] X. Yang, Z. Zhang, F. Song, X. Xie, H. Qi, i C. Ding, „Investigating the Microstructural Behavior and Energy Absorption of Pure Copper Lattice Structures Fabricated by Selective Electron Beam Melting”, *Coatings*, t. 15, nr 3, s. 348, mar. 2025, doi: 10.3390/coatings15030348.

[181] Z. Wu, S. P. Narra, i A. Rollett, „Exploring the fabrication limits of thin-wall structures in a laser powder bed fusion process”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 110, nr 1–2, s. 191–207, wrz. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05827-4.

[182] T. Fedina *et al.*, „Influence of AlSi10Mg powder aging on the material degradation and its processing in laser powder bed fusion”, *Powder Technol.*, t. 412, s. 118024, lis. 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2022.118024.

[183] C. Salvan, L. Briottet, T. Baffie, L. Guetaz, i C. Flament, „CuCrZr alloy produced by laser powder bed fusion: Microstructure, nanoscale strengthening mechanisms, electrical and mechanical properties”, *Mater. Sci. Eng. A*, t. 826, s. 141915, paź. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141915.

[184] N. Kekana, M. B. Shongwe, K. Mpofu, i R. Muvunzi, „Investigation into Process Parameter Optimization of Selective Laser Melting for Producing AlSi12 Parts Using ANOVA”, *Appl. Sci.*, t. 14, nr 15, s. 6519, lip. 2024, doi: 10.3390/app14156519.

[185] X. Chen, P. Dong, Y. Zeng, H. Yao, i J. Chen, „Effect of heat treatment on the microstructure and properties of CuCrZr prepared by laser powder bed fusion”, *Mater. Charact.*, t. 214, s. 114103, sie. 2024, doi: 10.1016/j.matchar.2024.114103.

[186] J. Borkowski, Z. Wilk, P. Koslik, L. Szymanczyk, i B. Zygmunt, „Application of sintered liners for explosively formed projectile charges”, *Int. J. Impact Eng.*, t. 118, s. 91–97, sie. 2018, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2018.04.009.

[187] „SLM125 Versatile Selective Laser Melting. High power laser in a compact footprint for flexible manufacturing.” Nikon SLM Solutions. Dostęp: 18 sierpnia 2026. [Online]. Dostępne na: https://www.colmex.pl/static/upload/store/SLM/125/Versatile-Laser-Melting-SLM125.pdf

[188] A. Bauch, P. Kohlwes, i I. Kelbassa, „Surface Roughness Formation in Powder Bed Fusion of Copper Using Gaussian and Ring-Shaped Laser Beam Profiles”, *Lasers Manuf. Mater. Process.*, t. 12, nr 4, s. 829–876, grud. 2025, doi: 10.1007/s40516-025-00313-9.