

Streszczenie

W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się technologiom przyrostowym, do których zaliczana jest technologia laserowej mikrometalurgii proszków (L-PBF, ang. Laser Powder Bed Fusion). W technologii tej z powodzeniem wytwarzane są części maszyn z materiałów komercyjnych, znajdując zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Blisko dekadę temu zapoczątkowano wytwarzanie szkieł metalicznych w technologii L-PBF, które dotychczas możliwe było jedynie z wykorzystaniem specyficznych metod, opracowanych dla tego typu materiałów. Do głównych technik konwencjonalnych wytwarzania szkieł metalicznych zaliczane są: metoda wirującego bębna (ang. melt-spinning method) oraz odlewanie do form miedzianych (ang. copper mold casting).

Kluczowym dla otrzymywania szkieł metalicznych jest uzyskiwanie wysokich przechłodeń fazy ciekłej. Krytyczna szybkość chłodzenia, umożliwiająca powstanie struktury amorficznej, jest wartością zmienną i zależy od składu chemicznego wytwarzanego stopu. W technologii melt-spinning wytwarzane są taśmy o grubości około 20 μm , osiągając szybkości chłodzenia rzędu 10^4 - 10^6 K/s. Metoda ta stosowana jest głównie dla szkieł metalicznych o niskiej zdolności do zeszklenia (ang. glass-forming ability, GFA), przez wzgląd na uzyskiwane wyższe od krytycznych szybkości chłodzenia, umożliwiające tworzenie się struktury amorficznej. Termin „zdolność do zeszklenia” odnosi się do podatności stopu do tworzenia w trakcie chłodzenia z fazy ciekłej struktury amorficznej. Miarą zdolności do zeszklenia są szybkość chłodzenia oraz minimalny wymiar przekroju elementu dla którego otrzymana została jedynie struktura amorficzna. Wartościami zdolności do zeszklenia są zatem grubość taśm wytwarzanych w metodzie melt-spinning oraz grubość płytek lub średnica prętów otrzymywanych w technice odlewania do form miedzianych. W metodzie odlewania do form miedzianych wytwarzane są zazwyczaj pręty o średnicy powyżej 1 mm, osiągając szybkości chłodzenia nie przekraczające 10^3 K/s. Stopy wytwarzane w tej technologii posiadają wysoką zdolność do zeszklenia i nazywane są masywnymi szklami metalicznymi (ang. bulk metallic glass, BMG). Dotychczas dla szkieł metalicznych na bazie żelaza wytworzony został pręt o średnicy krytycznej 18 mm. W technologii laserowej mikrometalurgii proszków uzyskiwane są szybkości chłodzenia rzędu 10^3 - 10^8 K/s, które determinowane są wielkością ciekłego jeziora, zależnego od dostarczonej mocy lasera oraz szybkości skanowania. Uzyskiwany w technologii L-PBF szeroki zakres szybkości chłodzenia umożliwia wytwarzanie szkieł metalicznych, co w połączeniu z dowolnością kształtu wytwarzanych elementów w tej

metodzie, wynikającą z warstwowego charakteru procesu, stanowi przewagę nad technikami konwencjonalnymi, preferowanymi dla tej grupy materiałów.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest ocena możliwości wytwarzania metodą L-PBF dwóch gatunków szkieł metalicznych na bazie żelaza o różnej zdolności do zeszklenia oraz określenie wpływu wybranych parametrów procesu L-PBF na mikrostrukturę, skłonność do powstawania defektów oraz twardość. W wyniku przeprowadzonej analizy literatury wybrano dwa stopy różniące się składem chemicznym. Stop $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_6\text{Si}_{14}\text{Cu}_1$, o niskiej zdolności do uzyskiwania struktury amorficznej, wytwarzany dotychczas w postaci cienkich taśm, charakteryzuje się właściwościami cechującymi materiały magnetycznie miękkie. Stosowany jest na rdzenie induktorów, aktuatory liniowe oraz sensory. Z kolei stop $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2\text{Ni}_3$ osiąga wysoki poziom własności wytrzymałościowych i twardości. Z powodu znacznie wyższej zdolności do tworzenia struktury amorficznej stop ten umożliwia wytwarzanie prętów o średnicy 3 mm w technologiach konwencjonalnych.

W pracy przedstawiono metodę doboru parametrów procesu L-PBF dla obydwu gatunków szkieł metalicznych według kryterium minimalizacji defektów. Wytworzone próbki stopów poddano badaniom mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej (LM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz strukturalnej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania te pozwoliły na identyfikację występujących faz oraz defektów w postaci porów i pęknięć.

W strukturze stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_6\text{Si}_{14}\text{Cu}_1$ wytworzonego w procesie L-PBF stwierdzono występowanie faz krystalicznych, głównie roztworu stałego $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ oraz fazy międzymetalicznej $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Ponadto, zaobserwowano wzrost udziału fazy $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ w miarę wzrostu objętościowej gęstości energii lasera wskutek wzrostu mocy lasera. Przeprowadzone badania TEM natomiast wykazały występowanie struktury amorficznej w charakterystycznej strefie przy linii wtopienia ściegów. W strefie tej, w osnowie fazy amorficznej zidentyfikowano nanometryczne wydzielenia fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. W wytworzonych próbkach zaobserwowano dwa rodzaje porowatości – technologiczną i metalurgiczną. Porowatość technologiczna charakteryzowała się rozbudowanym kształtem i występowaniem cząstek proszku wewnątrz porów, co spowodowane było niedostatecznym przetopieniem warstwy proszku oraz poprzednich warstw na skutek zbyt niskich wartości dostarczonej energii wiązki lasera. Tego rodzaju porowatość została wyeliminowana poprzez zwiększenie objętościowej gęstości energii poprzez wzrost mocy lasera i zmniejszenie prędkości skanowania. Porowatość metalurgiczną charakteryzowały sferyczne pory gazowe, których udział nie przekraczał 1%. Obecność, indukowanych podczas procesu naprężeń

własnych, ujawniła się pojawieniem mikropęknięć po upływie trzech tygodni od chwili zakończenia procesu wytwarzania próbek. Charakter pęknięć wskazywał na pękanie na zimno i był związany z naprężeniami cieplnymi powstałymi w trakcie procesu wskutek objętościowego skurczu oraz liniowej rozszerzalności cieplnej.

W przypadku drugiego stopu $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2\text{Ni}_3$ wytworzonego metodą L-PBF możliwe było wytworzenie struktury amorficznej w szerokim zakresie mocy lasera (80-160 W). Przy niskich mocach lasera, w zakresie 80-120 W, oraz prędkościach skanowania, w zakresie 333-500 mm/s, otrzymano strukturę amorficzną o porowatości w przedziale od 2,78% do 8,55%. Wzrost mocy lasera do 160 W i 180 W oraz wzrost prędkości skanowania do 700-1000 mm/s, spowodował obniżenie porowatości do 1,26%. Wartościami granicznymi mocy lasera oraz prędkości skanowania, dla których otrzymano strukturę całkowicie amorficzną, były odpowiednio 160 W i 1000 mm/s. Dalsze zwiększanie mocy oraz obniżanie prędkości skanowania powodowało krystalizację fazy $(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{C,B})_6$. Głównym rodzajem porowatości występującym w tym gatunku materiału była porowatość gazowa. Ponadto, podczas procesu L-PBF powstawały mikropęknięcia na gorąco, które propagowały w kierunku zgodnym z kierunkiem przetapiania ściegów. Charakter pęknięć wskazywał na pęknięcia likwacyjne związane z lokalnym nadtopieniem oraz naprężeniami cieplnymi powstałymi w trakcie procesu.

Dla obydwu stopów wytworzonych w technologii L-PBF przeprowadzono pomiary twardości. Dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_6\text{Si}_{14}\text{Cu}_1$ osiągnięto najwyższą twardość na poziomie 953 HV1 dla mocy lasera 120 W oraz szybkości skanowania 900 mm/s. W przypadku stopu $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2\text{Ni}_3$ dla niskich mocy lasera (80-120 W) i niskich prędkości skanowania (333-500 mm/s) wytworzone próbki charakteryzowały się twardością na poziomie 1105-1196 HV1. Z kolei próbki wytworzone z mocami lasera 160 i 180 W posiadały twardość na poziomie 1141-1196 HV1, a ponowne przetopienie powodowało wzrost twardości osiągając maksymalną wartość 1279 HV1.

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników sformułowano wnioski dotyczące podatności szkieł metalicznych na bazie żelaza na przetwarzanie w technologii laserowej mikrometalurgii proszków. Stwierdzono, że zdolność do zeszklenia odgrywa kluczową rolę w otrzymywaniu struktury amorficznej. W przypadku stopów o niskiej zdolności do zeszklenia przetwarzanych w technologii L-PBF dochodzi do częściowej krystalizacji, przez wzgląd na osiągnięte szybkości chłodzenia niższe od krytycznej szybkości chłodzenia, gwarantującej utworzenie struktury amorficznej. Z kolei stopy o wysokiej zdolności do zeszklenia w szerokich zakresach mocy lasera i szybkości skanowania

umożliwiają otrzymanie struktury amorficznej. Zarówno w przypadku stopu o niskiej, jak i wysokiej zdolności do zeszklenia wzrost mocy lasera i obniżenie szybkości skanowania prowadzi do redukcji porowatości, będącej jednym z kryteriów stosowności materiału w technologii L-PBF. Wytwarzanie szkieł metalicznych w metodzie laserowej mikrometalurgii proszków stanowi duże wyzwanie technologiczne przez wzgląd na ich niską plastyczność. Podczas przetwarzania dochodzi do powstawania naprężeń cieplnych, które prowadzą do powstawania mikropęknięć. W pracy potwierdzono możliwość otrzymywania struktur amorficznych dla szkieł metalicznych w technologii L-PBF. Nie mniej jednak dalszy kierunek badań powinien obejmować zagadnienia redukcji mikropęknięć, poprzez zastosowanie podgrzewania platformy roboczej lub selektywnego podgrzewania dodatkową wiązką lasera oraz przeprowadzoną poprocesową obróbką cieplną.