

KOROZIJSKA POSTOJANOST PROIZVODA DOBIVENIH PRIMJENOM ADITIVNIH TEHNOLOGIJA

Peraić, Andrea

Graduate thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split / Sveučilište u Splitu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:228:377693>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of University Department of Professional Studies](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Stručni diplomski studij Strojarsvo

ANDREA PERAIĆ

DIPLOMSKI RAD

**KOROZIJSKA POSTOJANOST PROIZVODA
DOBIVENIH PRIMJENOM ADITIVNIH
TEHNOLOGIJA**

Split, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Stručni diplomski studij Strojarsvo

Predmet: Korozija i površinska zaštita

DIPLOMSKI RAD

Kandidat: Andrea Peraić

Naslov rada: Korozijska postojanost proizvoda dobivenih primjenom
aditivnih tehnologija

Mentor: Petar Ljumović

Komentor: Andrej Bašić

Split, lipanj 2024.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE U SPLITU
Sveučilišni odjel za stručne studije

Studij: Strojarstvo
Predmet: Korozija i površinska zaštita
Nastavnik: Petar Ljumović, v. pred.

ZADATAK

Kandidat: Andrea Peraić

Zadatak: Korozijska postojanost proizvoda dobivenih primjenom aditivnih tehnologija

U radu je potrebno:

- Objasniti i izvršiti podjelu korozijskih procesa;
- Dati uvod u aditivnu (*Additive Manufacturing*) tehnologiju - vrste i primjenu;
- Objasniti ponašanje i primjenu proizvoda dobivenih AM tehnologijama u korozivnim sredinama;
- Korozijska postojanost AM proizvoda – dati pregled dosadašnjih saznanja i iskustava;
- Izvršiti uvid u mogućnosti primjene aditivnih tehnologija u budućnosti s gledišta korozijske postojanosti;
- Izvesti zaključne odredbe i napomene.

Sažetak

U ovom diplomskom radu istražena je i obrazložena korozijska postojanost proizvoda dobivenih primjenom aditivnih tehnologija. Jedan od značajnih izazova za široku primjenu ovih tehnologija u zahtjevnim okruženjima je njihova otpornost na koroziju. U radu je izvršen pregled teorijskih osnova korozije i njenog utjecaja na materijale, koji se koriste u raznim industrijama. Naveden je detaljan pregled aditivnih tehnologija i materijala koji se koriste, a naglasak je stavljen na metale. Dosadašnja istraživanja ukazuju na značajne razlike u korozijskoj postojanosti među različitim aditivnim materijalima. Metali proizvedeni selektivnim laserskim taljenjem pokazali su poboljšanu otpornost na koroziju u usporedbi s onima proizvedenim metodom taloženja taline, dok su neki polimerni i kompozitni materijali pokazali određenu osjetljivost na korozijske procese. Zaključno je izvršen uvid u moguću primjenu različitih metala kroz aditivne tehnologije u budućnosti s gledišta korozijske postojanosti.

Ključne riječi: korozija, korozijska otpornost, aditivne tehnologije, aditivna proizvodnja

Summary (Corrosion resistance of products manufactured by additive technologies)

In this master's thesis, the corrosion resistance of products obtained using additive manufacturing technologies is investigated. Significant challenge for widespread adoption of these technologies in demanding environments is their corrosion resistance. In this thesis, a review of the theoretical foundations of corrosion and its impact on materials used across various industries is given. A detailed overview of additive manufacturing technologies and the materials employed is given next, with a focus on metals. Research findings to date indicate significant differences in corrosion resistance among various additive materials. It is noted that metals produced by selective laser melting have shown improved corrosion resistance compared to those produced by powder bed fusion methods, while certain polymer and composite materials exhibited provide notable sensitivity to corrosion effects. Finally, an insight regarding the possibilities of different metals usage for additive technologies in the future is given, based on corrosion resistance criteria.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, additive technologies, additive manufacturing

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| Sažetak | ii |
| Summary (Corrosion resistance of products manufactured by additive technologies)..... | ii |
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Aditivna tehnologija i njezina primjena | 9 |
| 2.1. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje..... | 12 |
| 2.1.1. Prednosti aditivne tehnologije | 12 |
| 2.1.2. Nedostaci aditivne tehnologije | 14 |
| 2.2. Sistematizacija aditivne tehnologije | 15 |
| 2.2.1. Fotopolimerizacija (stereolitografija, SLA) | 16 |
| 2.2.2. Trodimenzionalno tiskanje | 18 |
| 2.2.3. PolyJet postupak..... | 19 |
| 2.2.4. Taložno srašćivanje (FDM)..... | 20 |
| 2.2.5. Proizvodnja laminiranih objekata..... | 21 |
| 2.2.6. Selektivno lasersko srašćivanje | 23 |
| 2.2.7. Izravno taloženje metala..... | 24 |
| 2.3. Primjena aditivne tehnologije | 27 |
| 2.3.1. Primjena aditivne proizvodnje u medicini | 28 |
| 2.3.2. Primjena aditivne proizvodnje u energetske industriji..... | 32 |
| 2.3.3. Primjena aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji | 33 |
| 2.3.4. Primjena aditivne tehnologije u automobilske industriji | 36 |
| 3. Ponašanja proizvoda dobivenih aditivnim tehnologijama u korozivnim sredinama..... | 41 |
| 4. Dosadašnja iskustva | 43 |
| 4.1. Greške u metalnim sustavima uslijed aditivne tehnologije | 43 |
| 4.1.1. Klasifikacija i identifikacija | 45 |
| 4.2. Lagani metali i aditivna proizvodnja | 48 |
| 4.2.1. Aluminijske legure | 50 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2. Titanijeve legure..... | 50 |
| 4.3. Duplex nehrđajući čelici i aditivna proizvodnja..... | 53 |
| 4.3.1. Glavni procesi aditivne proizvodnje i povezani problemi | 54 |
| 4.4. Izrada novih materijala aditivnom tehnologijom..... | 61 |
| 4.5. Taniobis | 62 |
| 5. Uvid u mogućnost primjene aditivnih tehnologija u budućnosti s gledišta korozijske postojanosti..... | 65 |
| 5.1. Zrakoplovna industrija..... | 67 |
| 5.2. Kemijska industrija..... | 68 |
| 5.3. Energetska industrija | 69 |
| 5.4. Medicina | 69 |
| 5.5. Pomorska industrija | 70 |
| 5.6. Automobilska industrija | 71 |
| 5.7. Svemirska industrija | 71 |
| 6. Zaključak..... | 73 |
| Literatura | 75 |

Popis slika

| | |
|---|----|
| Slika 1. 1. - Korozija metala [1] | 1 |
| Slika 1. 2. - Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [1]..... | 2 |
| Slika 1. 3. – Prikaz Wagnerove teorije kemijske korozije [1]..... | 4 |
| Slika 1. 4. – Prikaz procesa koji prate elektrokemijsku koroziju [1] | 5 |
| Slika 1. 5. – Elementi potrebni za nastanak elektrokemijske korozije [1] | 6 |
| Slika 1. 6. – Zaštite od korozije [1] | 7 |
| | |
| Slika 2. 1. – Proces izrade sloj po sloj [2] | 9 |
| Slika 2. 2. – Razvoj aditivne tehnologije [3]..... | 10 |
| Slika 2. 3. – Područja primjene aditivne tehnologije [4]..... | 10 |
| Slika 2. 4. – Proizvodi dobiveni aditivnom tehnologijom [4]..... | 11 |
| Slika 2. 5. – Prvo načelo aditivne tehnologije [4] | 12 |
| Slika 2. 6. – Opravdanost primjene aditivne tehnologije te njezina usporedba s konvencionalnim postupcima [4]..... | 13 |
| Slika 2. 7. – Sistematizacija aditivne tehnologije [4]..... | 15 |
| Slika 2. 8. – Prikaz postupka stereolitografije [5]..... | 16 |
| Slika 2. 9. – Prikaz postupka „3D printing“ [7] | 18 |
| Slika 2. 10. – Princip PolyJet postupka [9] | 19 |
| Slika 2. 11. – Princip taložnog srašćivanja [11]..... | 21 |
| Slika 2. 12. – Princip proizvodnje laminiranih objekata [12] | 22 |
| Slika 2. 13. – Princip postupka selektivnog laserskog srašćivanja [14]..... | 24 |
| Slika 2. 14. – Princip rada izravnog taloženja metala [15] | 25 |
| Slika 2. 15. – Primjena aditivne tehnologije [4]..... | 27 |
| Slika 2. 16. – Modeli koju su nastali aditivnom tehnologijom, a primjenjuju se u medicini [4] | 28 |
| Slika 2. 17. – Zubna proteza nastala aditivnom tehnologijom [16] | 29 |
| Slika 2. 18. – 3D ispisana ruka [16] | 29 |
| Slika 2. 19. - Medicinska oprema nastala 3D ispisom [16]..... | 30 |
| Slika 2. 20. – 3D ispisana ruka [16] | 30 |
| Slika 2. 21. – Ortoza nastala 3D ispisom [16]..... | 31 |
| Slika 2. 22. – Mikrouređaj nastao 3D ispisom [16] | 31 |

| | |
|---|----|
| Slika 2. 23. – Primjena aditivne tehnologije u energetskej industriji [18]..... | 32 |
| Slika 2. 24. – Prikaz sektora proizvedenih materijala, komponenti i proizvoda [19, 20] | 33 |
| Slika 2. 25. – Prikaz dizajna zrakoplova [21] | 34 |
| Slika 2. 26. – Bugatti 3D ispis kočione čeljusti [23]..... | 38 |
| Slika 2. 27. – Kompleksan funkcionalan dizajn kanala otisnut u SLS najlonu [22]..... | 39 |
| Slika 2. 28. – Središnja konzola izrađena aditivnom tehnologijom [23] | 39 |
| Slika 2. 29. – Funkcionalni nosač alternatora tiskan pomoću SLS najlona [23]..... | 40 |
| | |
| Slika 4. 1. – Shematski prikaz materijala obrađenog aditivnom proizvodnjom (AM) i prisutnost nekoliko mikrostrukturnih nedostataka [32]..... | 44 |
| Slika 4. 2. - Brzine korozije Ti-Al legura s dodatkom metala iz platinske skupine u otopinama 5, 15 i 25% HCl [66]..... | 52 |
| Slika 4. 3. - Krom-nitridi u zoni utjecaja topline (HAZ) u SDSS 2507 super-dupleks čeliku (SDSS) kao potporne ploče (BM) i SDSS žice nakon postupka WAAM [76]..... | 56 |
| Slika 4. 4. – Vibenentni metali [95] | 62 |
| Slika 4. 5. – Taniobis [96]..... | 63 |

Popis tablica

| | |
|---|----|
| Tablica 5. 1. – Korištenje aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji [97] | 67 |
| Tablica 5. 2. – Korištenje aditivne tehnologije u kemijskoj industriji [98] | 68 |
| Tablica 5. 3. – Korištenje aditivne tehnologije u energetskej industriji [99]..... | 69 |
| Tablica 5. 4. – Korištenje aditivne tehnologije u medicini [100,101]..... | 70 |
| | |
| Tablica 1. 1. – Klasifikacija korozije [1]..... | 3 |
| Tablica 1. 2. – Metode zaštite od korozije [1]..... | 6 |
| | |
| Tablica 2. 1. – Prednosti aditivne tehnologije [4] | 13 |
| Tablica 2. 2. - Nedostatci aditivne tehnologije [4]..... | 14 |
| Tablica 2. 3. – Tijek postupka stereolitografije [5]..... | 17 |
| Tablica 2. 4. – Prednosti stereolitografije [5]..... | 17 |
| Tablica 2. 5. – Prednosti i nedostatci trodimenzionalnog tiskanja [6] | 19 |
| Tablica 2. 6. – Prednosti i nedostatci PolyJet postupka [9]..... | 20 |
| Tablica 2. 7. – Prednosti i nedostatci taložnog srašćivanja [10] | 21 |
| Tablica 2. 8. – Prednosti i nedostatci laminiranih objekata [12]..... | 23 |
| Tablica 2. 9. – Prednosti i nedostatci selektivno laserskog srašćivanja [13] | 24 |
| Tablica 2. 10. – Postupak rada izravnog izravnog taloženja metala (LENS postupak) [15] .. | 25 |
| Tablica 2. 11. – Prednosti i nedostatci postupka izravnog taloženja metala [15] | 26 |
| Tablica 2. 12. – Prednosti aditivne tehnologije u medicini [16] | 32 |
| Tablica 2. 13. – Prednosti aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji [21]..... | 35 |
| | |
| Tablica 4. 1. - Glavni nedostatci metalnih sustava nastalih aditivnom proizvodnjom [29]... 48 | |
| Tablica 4. 2. - Povezani problemi s metalnom aditivnom proizvodnjom (MAM) i njihova rješenja [55, 56, 57] | 49 |
| Tablica 4. 3. - Različite vrste dupleksnih nehrđajućih čelika (DSS) obrađene postupcima aditivne proizvodnje (AM) i toplinskim obradama koje pokazuju probleme povezane s otpornošću na koroziju [79, 81, 85, 86] | 60 |
| | |
| Tablica 5. 1. – Korištenje aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji [97] | 67 |

| | |
|--|----|
| Tablica 5. 2. – Korištenje aditivne tehnologije u kemijskoj industriji [98] | 68 |
| Tablica 5. 3. – Korištenje aditivne tehnologije u energetskej industriji [99]..... | 69 |
| Tablica 5. 4. – Korištenje aditivne tehnologije u medicini [100,101]..... | 70 |

Popis oznaka

| | |
|------|------------------------------------|
| AM | Additive Manufacturing |
| BM | Base Metal |
| CMT | Cold Metal Transfer |
| CNC | Computer Numerical Control |
| CT | Computed Tomography |
| DED | Direct Energy Deposition |
| DLD | Direct Laser Deposition |
| DSS | Duplex Stainless Steels |
| EBM | Electron Backscatter Diffraction |
| FC | Flux – Cored |
| FGM | Functionally Graded Materials |
| GMAW | Gas Metal Arc Welding |
| GP | Gas Porosity |
| HAZ | Heat – Affected Zone |
| HDSS | Hyperduplex Stainless Steels |
| HIP | Hot Isostatic Pressing |
| LMD | Laser Metal Deposition |
| LOF | Lack – of – Fusion |
| MAM | Metal additive manufacturing |
| MPB | Melt Pool Border |
| MPZ | Melt Pool Zone |
| NAB | Nickel – Aluminium – Bronze alloys |

| | |
|-------|---|
| PBF | Powder Bed Fusion |
| PBFAM | Powder bed fusion additive manufacturing |
| SDSS | Superduplex Stainless Steels |
| SLM | Selective Laser Melting |
| SLS | Selective Laser Sintering |
| VSCE | Electrode potential measured versus Saturated Calomel Electrode |
| WAAM | Wire Arc Additive Manufacturing |

1. Uvod

Korozija svoje korijene vuče još iz povijesti (srednji vijek), a izvodi se iz latinske riječi "corrodere," koja znači "nagrizati". Njeno djelovanje uzrokuje razaranje materijala zbog fizikalnih, kemijskih i bioloških čimbenika, što na kraju postaje vrlo skupo i opasno. Razaraju se metali i anorganski nemetali (beton), a sudjeluje i u oštećenju materijala poput polimera. Električni kontakti koji korodiraju mogu izazvati požare, dok korodirani implantati u medicini mogu dovesti do trovanja krvi. Onečišćenje zraka prouzročilo je korozivna oštećenja umjetničkih djela širom svijeta. Korozija predstavlja prijetnju čak i "sigurnom" odlaganju radioaktivnog otpada, koji mora biti pohranjen u spremnicima više tisuća godina [1].

Kada se spominje korozija bez preciziranja materijala, obično se misli na koroziju metala (Slika 1.1.). Ova vrsta korozije se razlikuje od razgradnje drugih materijala zbog visoke električne vodljivosti metala, što obično rezultira elektrokemijskom korozijom. Nasuprot tome, kemijsko propadanje električno nevodljivih materijala uzrokovano je drugim fizikalno-kemijskim procesima.

Iz navedenog razloga koroziji je potrebno posvetiti više pažnje ponajviše radi:

- povećane uporabe metala i legura u svim područjima tehnologije,
- uporabe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade višeg intenziteta,
- uporabe metala za specijalnu primjenu ili uporabe rijetkih i skupih metala ili legura čija zaštita zahtjeva posebne mjere opreza,
- pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog onečišćenja vode, tla i zraka [1].

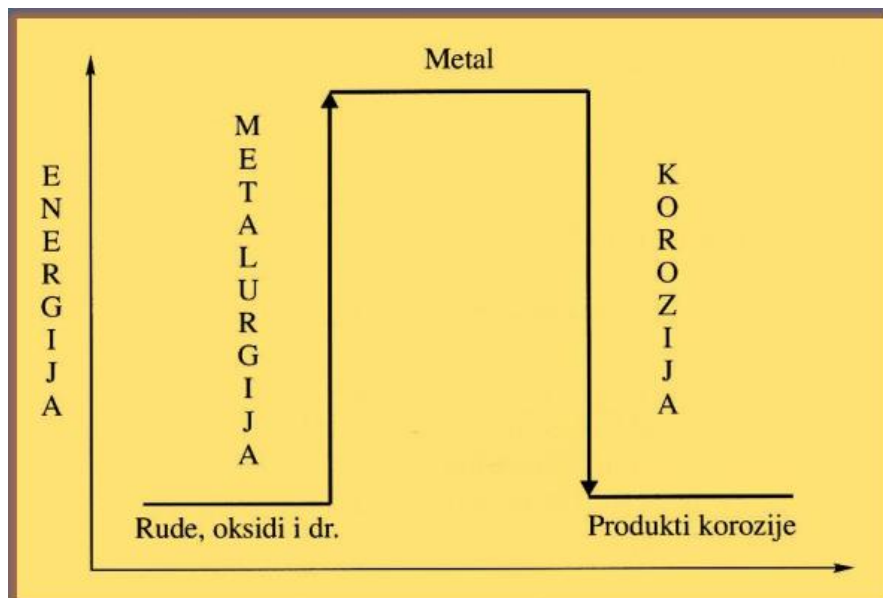


Slika 1. 1. - Korozija metala [1]

Osim toga, proučavanje korozije metala obuhvaća sljedeće činjenice :

- pronalaženje uzroka korozije u različitim uvjetima,
- traženje postupaka koji povećavaju otpornost metala na koroziju,
- proučavanje mehanizama korozijskih procesa.

Uz sve navedeno, treba istaknuti da je korozija spontani proces koji se ne može spriječiti, već samo usporiti. Prilikom prerade rude u metal, prirodni spojevi se podvrgavaju pirometalurškim procesima koji zahtijevaju dodatnu energiju (Slika 1.2.). Metalno stanje je ono koje sadrži visoku energiju. Budući da metali prirodno teže reagirati s drugim tvarima, oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije [1]. Smanjenje slobodne energije predstavlja pokretačku silu korozivnog procesa.



Slika 1. 2. - Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [1]

Važno je napomenuti da je korozija ireverzibilan proces, suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reagiraju s okolinom, prelazeći u stabilnije stanje spojeva iz kojih su dobiveni. Postoje metali koji ne korodiraju; to su metali niske energetske razine koji odolijevaju prirodnom okolišu bez promjene.

Kada govorimo o klasifikaciji korozije, postoji nekoliko različitih podjela koje su prikazane u Tablici 1.1.

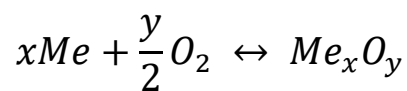
Tablica 1. 1. – Klasifikacija korozije [1]

| MEHANIZMU DJELOVANJA | KEMIJSKA | |
|----------------------------------|---|---------|
| | ELEKTROKEMIJSKA | |
| IZGLEDU KOROZIJSKOG NAPADA | JEDNOLIKA (NEJEDNOLIKA) KOROZIJA | OPĆA |
| | PJEGASTA KOROZIJA | LOKALNA |
| | JAMASTA KOROZIJA | |
| | RUPIČASTA ILI TOČKASTA KOROZIJA | |
| | POTPOVRŠINSKA KOROZIJA | |
| | SELEKTIVNA KOROZIJA | |
| | INTERKRISTALNA KOROZIJA | |
| KOROZIVNIM SREDINAMA | ATMOSFERSKA KOROZIJA | |
| | KOROZIJA U TLU | |
| | KOROZIJA U SUHIM PLINOVIMA | |
| | KOROZIJA U NEELEKTROLITIČKIM TEKUĆINAMA | |
| | KOROZIJA U ELEKTROLITIMA | |
| | KONTAKTNA KOROZIJA | |
| | KOROZIJA ZBOG LUTAJUĆIH STRUJA | |
| | KOROZIJA UZ NAPREZANJE | |
| | BIOKOROZIJA | |

Da bismo u potpunosti razumjeli korozijske procese i njihove učinke, potrebno je opisati kemijsku i elektrokemijsku genezu korozije.

Kemijska korozija zahvaća metale i vodljive nemetale u neelektrolitima (kao što su suhi plinovi i nevodljive tekućine) te nevodljive nemetale (poput polimernih materijala), u plinovima i tekućinama. Nastaje kada se metal spaja s kisikom iz vrućih plinova, što se često događa u uređajima koji rade na visokim temperaturama, ili kod izgaranja metala u suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve (kao što je ugljični dioksid), u vrućem zraku ili plinovima izgaranja (Slika 1.3.). U tim uvjetima nastaje oksid, koji može formirati sloj na površini metala ili se odvojiti od njega. Deblji sloj oksida usporava proces oksidacije, dok tanji slojevi omogućuju bržu oksidaciju. Čelik, posebno visokolegiran kromom i aluminijem, pokazuje visoku otpornost na koroziju, dok su metali poput magnezija i njegove slitine skloniji koroziji [1].

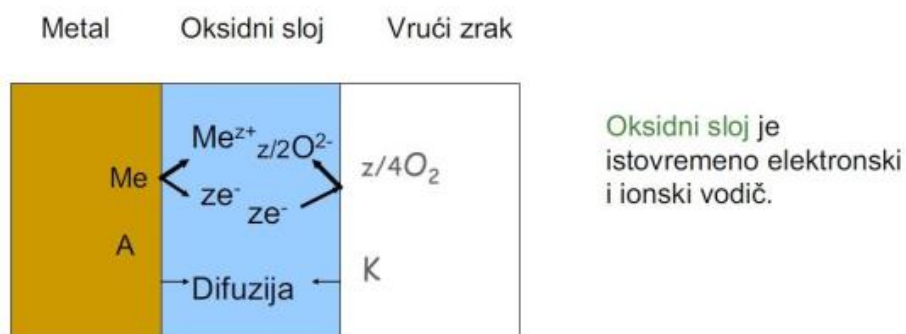
Primjer reakcije kemijske korozije (oksidacija metala kisikom) :



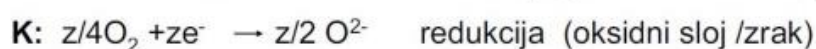
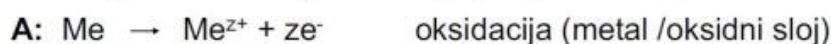
Ukoliko su brzine reakcija u oba smjera jednake, ravnoteža je postignuta (dinamička ravnoteža).

Wagnerova teorija kemijske korozije

Oksidacija metala u vrućem zraku



Oksidacija metala sastoji se od dvije parcijalne reakcije



Slika 1. 3. – Prikaz Wagnerove teorije kemijske korozije [1]

Tijekom kemijske korozije, otpori proizlaze iz niske energetske razine reaktanata i svojstava čvrstih korozijskih produkata. Energija aktivacije reaktanata mora biti dovoljna da prevlada aktivacijsku barijeru pri sudaru molekula kisika s atomom na površini metala. Povećanjem temperature se povećava brzina molekula plina, što odražava povezanost između brzine kemijske reakcije i temperature. Tijekom kemijske korozije, prijenos reaktanata do mjesta reakcije otežava deblji sloj korozijskih produkata. Molekule reaktanata difundiraju kroz taj sloj, usporavajući tijek korozijskog procesa. Važno je napomenuti da za većinu kemijskih korozijskih reakcija stvarni mehanizam reakcije nije potpuno poznat. Razlog za proučavanje brzina kemijskih reakcija je utvrđivanje reakcijskih mehanizama koji na kraju dovode do stvaranja korozijskih produkata.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Većina korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Posebno su osjetljivi metali i vodljivi nemetali u elektrolitima kao što su voda i vodene otopine, vlažno tlo, rastaljene soli i hidroksidi, te voda koja potječe iz vlažnog zraka ili drugih plinova u obliku filma ili kapljica. Elektrokemijske korozijske reakcije uključuju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije (Slika 1.4.), koje ne ovise jedna o drugoj, ali su međusobno povezane. Ove reakcije su oksidacija, pri kojoj se oslobađaju elektroni, i redukcija, pri kojoj se tvari vežu elektronima. Oba procesa rezultiraju formiranjem drugih tvari ili skupina tvari [1].

1. ANODNI PROCES (*oksidacija* ili *ionizacija metala*)

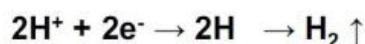
- otapanje metala

- stvaranje elektrona

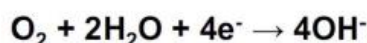


2. KATODNI PROCES (*redukcija* H^{+} ili *vodikova depolarizacija*)

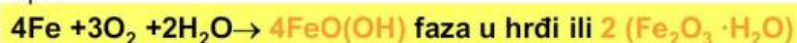
- trošenje elektrona



2. KATODNI PROCES (*redukcija* O_2 ili *kisikova depolarizacija*)



npr.



Slika 1. 4. – Prikaz procesa koji prate elektrokemijsku koroziju [1]

Elektrokemijsku koroziju uzrokuje formiranje korozivskih galvanskih članaka na površini metala izloženih elektrolitu. Manje plemeniti dijelovi površine djeluju kao anode, gdje se metal troši ionizacijom i otapanjem u elektrolitu, uz oslobađanje viška elektrona (elektrokemijska oksidacija). S druge strane, katode se formiraju na mjestima gdje se oksidansi iz okoline vežu (elektrokemijska redukcija), (Slika 1.5.).



Slika 1. 5. – Elementi potrebni za nastanak elektrokemijske korozije [1]

Uz sve navedeno bitno je spomenuti i zaštitu od korozije tj. korozivsku otpornost. Stoga se primjenjuju različite metode/tehnologije zaštite od korozije koje se mogu podijeliti u pet skupina (Tablica 1.2.), (Slika 1.6.).

Tablica 1. 2. – Metode zaštite od korozije [1]

| METODE / TEHNOLOGIJE ZAŠTITE OD KOROZIJE |
|--|
| 1. Zaštita od korozije nanošenjem prevlaka |
| 2. Primjena korozivski postojanih materijala |
| 3. Električne (elektrokemijske) metode zaštite |
| 4. Zaštita promjenom okolnosti (inhibitori korozije) |
| 5. Primjena konstrukcijsko – tehnoloških mjera |



Slika 1. 6. – Zaštite od korozije [1]

Zaštite od korozije koje su navedene u Tablici 1.2. često se međusobno kombiniraju radi učinkovitije zaštite. Osim što se kombiniraju, zasnivaju se na dva osnovna načela [1]:

1. smanjenje ili poništenje pokretne sili,
2. povećanje otpora pokretnoj sili.

Oba načela u praksi se mogu provesti na tri načina:

- I. svrhovita promjena unutarnjih čimbenika oštećivanja,
- II. svrhovita promjena vanjskih čimbenika oštećivanja,
- III. odvajanje konstrukcijskog materijala od medija spontano ili namjerno.

Od pet navedenih metoda/tehnologija zaštite od korozije, u daljnjem tekstu će biti istaknuta ona koja se najviše koristi, a to je zaštita od korozije nanošenjem prevlaka.

Ova tehnologija primjenjuje se za dugotrajnu zaštitu različitih konstrukcija u širokom spektru korozijski agresivnih okoliša, od atmosferskog izlaganja do najzahtjevnijih eksploatacijskih uvjeta u kemijskoj industriji. Zaštitne prevlake često čine mali dio ukupnog volumena konstrukcije, ali ključno je da održavaju njezin integritet i omogućuju neometanu eksploataciju. Glavni tehnički izazovi u očuvanju konstrukcija od korozije često se rješavaju nanošenjem površinskog zaštitnog sloja (zaštitne prevlake), koji odvaja osnovni materijal s dobrim mehaničkim svojstvima od korozivnog okoliša. Stoga se prevlake dijele u tri skupine :

- i. organske (boje, lakovi),
- ii. metalne (prevlake zlata, cinka, bakra, srebra, itd.),
- iii. anorganske nemetalne (keramičke prevlake, anodizacijske prevlake, itd.).

Primarna funkcija svih prevlaka je zaštita od korozije, dok sekundarne funkcije mogu uključivati postizanje određenih fizikalnih svojstava površine, zaštitu od mehaničkog trošenja, poboljšanje estetskog izgleda i mnoge druge svrhe. Važno je odabrati odgovarajuće sustave zaštite premazima za svaki specifični dio konstrukcije te ih često kombinirati s drugim metodama zaštite, kao što je prikazano na Slici 1.6.

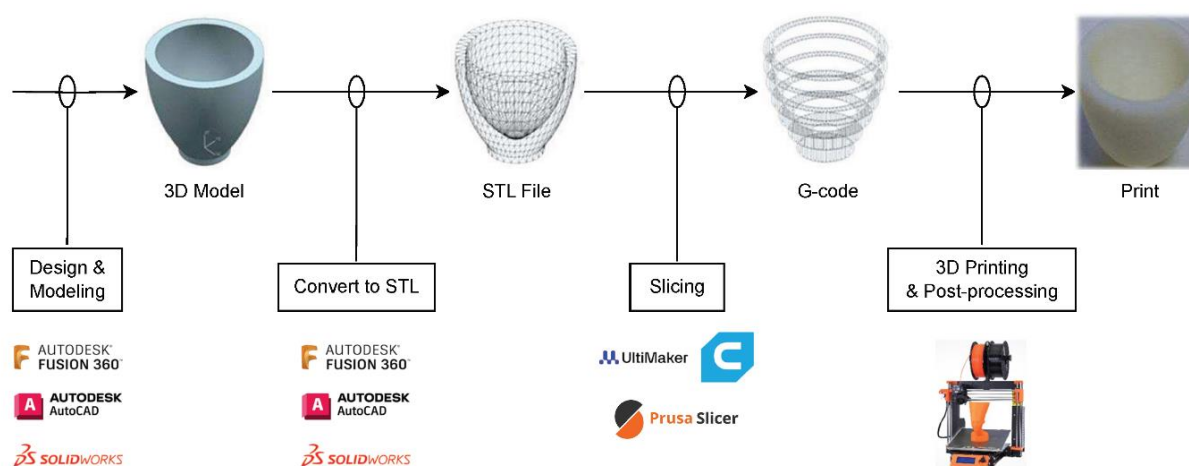
Ekonomske posljedice korozije očituju se kao direktni, ali i indirektni gubitci u gospodarstvu. Korozija čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika u korozivnoj industrijskoj atmosferi, korozija plovila i platformi u vodenom okruženju, korozija procesne opreme u kemijskim postrojenjima – stvaraju visoke materijalne troškove za održavanje i zaštitu procesne opreme, a često izazivaju i skupe posljedice uslijed propadanja i havarija. Korozija naftovoda u tlu može izazvati pucanje cjevovoda i izlivanje velike količine nafte u okoliš što predstavlja materijalne gubitke i ekološku katastrofu. Tu valja spomenuti i unutarnju koroziju cijevi do koje dolazi zbog potencijalne korozivnosti medija koji se transportira. Tomu treba dodati indirektno materijalne gubitke kao posljedicu zastoja u proizvodnji i sanacije korozijom izazvanih oštećenja kao i sanacije onečišćenog okoliša. U strojogradnji i metaloprerađivačkoj industriji zbog trošenja i zamora čeličnih materijala dolazi do oštećenja i propadanja različitih nosivih konstrukcija. U kemijskoj industriji korištenje agresivnih kemikalija može izazvati koroziju metalnih dijelova uređaja, razaranje betonskih podova i nosivih stupova što za posljedicu ima visoke materijalne gubitke i zastoje u proizvodnji. U građevinarstvu dolazi do propadanja konstrukcijskih materijala; korozija željeza u betonu, propadanja fasada zbog djelovanja agresivnih atmosferilija – što također dovodi do visokih troškova popravaka i održavanja [1].

Utvrđeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije, u visokoindustrijaliziranim zemljama iznose do 1000 US \$ po stanovniku. Prema podacima švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine trajanja analize propalo 44% ukupno proizvedenog željeza [1].

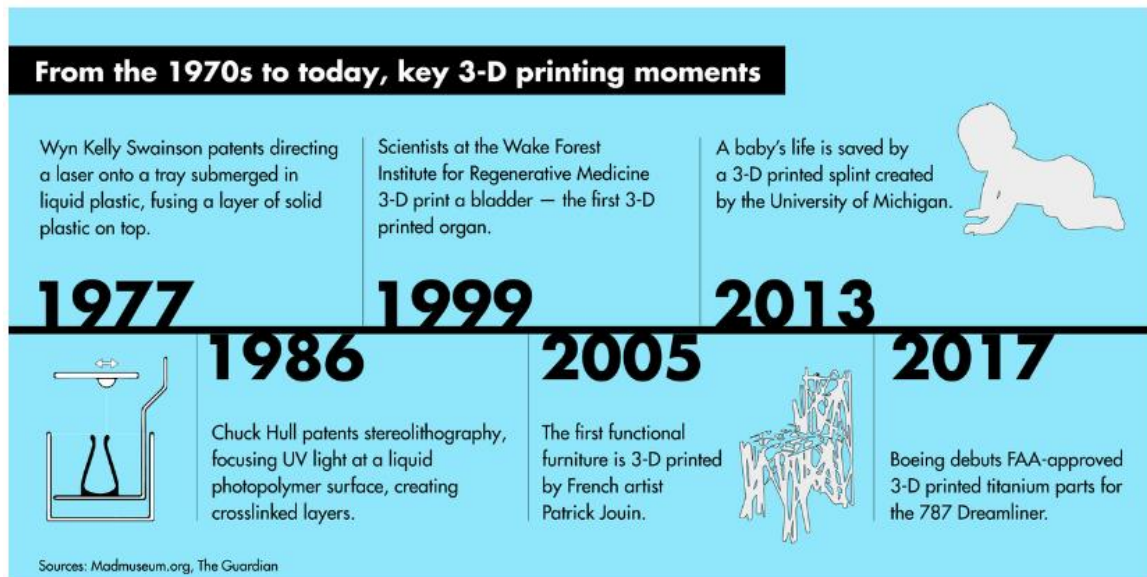
Sve navedeno upućuje na važnost i oprez pri izboru, kako tradicionalnih tako i novih materijala i tehnologija, kada je u pitanju otpornost konačnog proizvoda na koroziju u uvjetima eksploatacije.

2. Aditivna tehnologija i njezina primjena

Kao dio proizvodnog strojarstva, sve se više koristi aditivna tehnologija, poznata i kao "Additive manufacturing" (engl.), koja se bavi izradom predmeta primjenom tehnike nanošenja materijala u kontinuiranim tankim slojevima. Ova tehnologija prvi put se pojavila u SAD-u 1980-ih godina (Slika 2.2.) i prvotno je korištena za razvoj nefunkcionalnih objekata. Od tada je poznata kao brza izrada prototipova, omogućavajući brzo stvaranje modela konačnog objekta u određenom mjerilu [2]. Ova tehnologija je poznata kao 3D printanje i koristi materijale kao što su polimeri, keramike ili metali. Primjenjuje se u raznim industrijama poput arhitekture, medicine, automobilske industrije (Slika 2.3.), te modne industrije, a sve više se koristi i za proizvodnju hrane. Proces počinje konstruiranjem trodimenzionalnog modela u CAD programima ili digitalizacijom prostornog oblika postojećeg objekta pomoću trodimenzionalnih skenera (Slika 2.1.). Konstruirani model zatim se transformira u niz vodoravnih presjeka koje uređaj za nanošenje materijala aplicira sloj po sloj sve do konačnog proizvoda. [3].

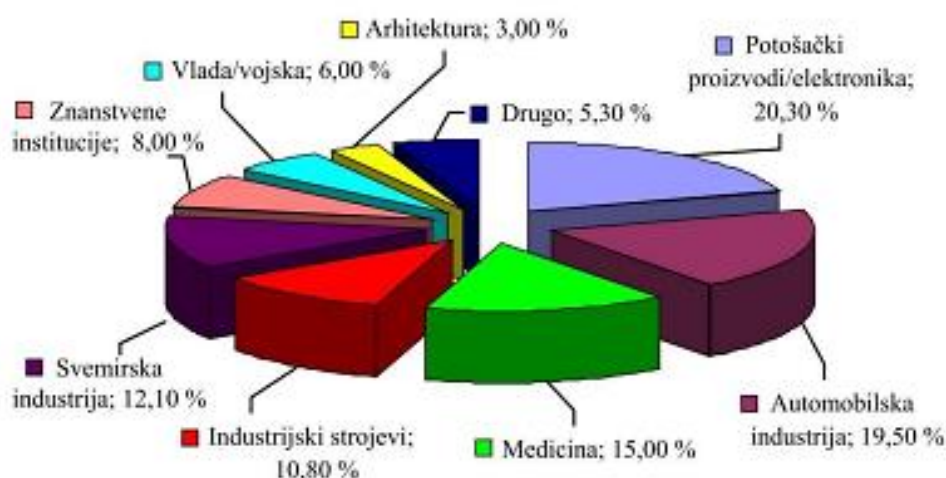


Slika 2. 1. – Proces izrade sloj po sloj [2]



Slika 2. 2. – Razvoj aditivne tehnologije [3]

Složeni proces aditivne tehnologije može se provesti na različite načine, pri čemu svaki može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana, ovisno o veličini objekta. Jedna uobičajena metoda uključuje upotrebu mlaznice za nanošenje uzastopnih slojeva materijala jedan na drugi; sve dok se ne stvori konačni proizvod. Druga metoda koristi prah, često izrađen od metala. Proces uključuje punjenje sloja prahom, pri čemu se dijelovi praha koji trebaju formirati čvrsti dio rastapaju između svakog sloja, dok se nepotrebni ostatci praha uklanjaju s gotovog dijela [3]. U ovakvim metodama često se koriste polimeri za spajanje slojeva praha, dok se u prvom slučaju mogu koristiti laseri ili elektromagnetske zrake. Konačno, dio se obično stavlja u peć gdje se polimer topi, a prah sinterira zajedno formirajući konačni proizvod.



Slika 2. 3. – Područja primjene aditivne tehnologije [4]

Osim toga, aditivna proizvodnja ne samo da smanjuje količinu potrebnih materijala, već i resurse potrebne za proizvodnju. Razlog tome je što aditivna tehnologija koristi samo materijale koji su nužni za stvaranje predmeta, čime se proizvodnja čini ekološki prihvatljivijom.

Poboljšanjem aditivne proizvodnje, njezina primjena se proširila na brzu izradu alata, koja se koristi za izradu kalupa za konačne proizvode. Na taj način omogućava se brže i jeftinije stvaranje prototipova, personaliziranih proizvoda te manjih serija. Jedna od ključnih prednosti aditivne tehnologije je visoka razina preciznosti i ponovljivosti u proizvodnji, što se postiže stvaranjem materijala sloj po sloj (Slika 2.4.), pružajući veliku kontrolu nad detaljima proizvodnog procesa [3]. Ova tehnologija suprotstavljena je klasičnoj proizvodnji gdje se predmet formira rezanjem čvrstog bloka materijala dok se ne dobije konačni proizvod.

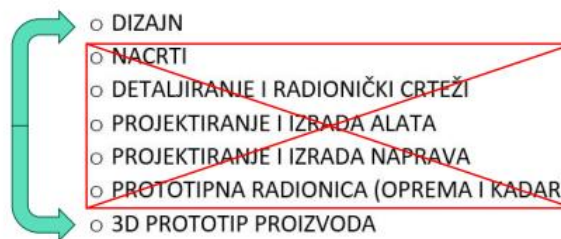


Slika 2. 4. – Proizvodi dobiveni aditivnom tehnologijom [4]

Negativne strane aditivne tehnologije uključuju visoke troškove proizvodnje u usporedbi s tradicionalnom proizvodnjom. Iako se ovaj tip tehnologije brzo razvija i cijene opreme te materijala padaju, još uvijek može biti skuplja u usporedbi s drugim metodama proizvodnje. Važno je napomenuti da aditivna tehnologija još nije dovoljno razvijena za masovnu proizvodnju, no to ne sprječava njezin veliki potencijal u budućnosti zbog sposobnosti brze i jeftine izrade personaliziranih proizvoda i prototipova. To čini ovu tehnologiju atraktivnom za

mnoge industrije. Sve to ukazuje na činjenicu da će se aditivna tehnologija s vremenom nastaviti razvijati, postajući sofisticiranija i ekonomičnija, što će joj omogućiti širu primjenu u industriji. Bitno je spomenuti i načela aditivne proizvodnje, a to su :

- 1) nema zahtjeva za izradom dokumentacije, alata i kalupa te iz tog razloga nema potrebe za velikoserijskom proizvodnjom kako bi se amortizirao trošak razvoja istih (Slika 2.5.),
- 2) aditivna proizvodnja (AP) omogućuje izradu kompleksnih geometrijskih oblika,
- 3) dodavanjem sloja materijala na prethodni sloj dolazi do formiranja konačnog proizvoda,
- 4) primjenom aditivne proizvodnje nastaje puno više škartta nego kod klasičnih postupaka te se kod većine postupaka aditivne proizvodnje neiskorišteni materijal može ponovno iskoristiti [4].



Slika 2. 5. – Prvo načelo aditivne tehnologije [4]

2.1. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje

2.1.1. Prednosti aditivne tehnologije

S obzirom na tradicionalnu proizvodnju kod koje cijeli opskrbeni lanac može potrajati mjesecima i zahtijevati velika ulaganja (ponekad milijune ili čak milijarde dolara), koja se mogu nadoknaditi samo proizvodnjom velikih količina, aditivna tehnologija uklanja sve međukorake koji se tu pojavljuju (Slika 2.6.). Osim toga, brzina kojom se može doći do jednog dijela puno je veća, budući da korisnici mogu poslati izrađeni dizajn izravno sa svog računala na 3D printer. Uz to, kao što je i u prethodnoj točki navedeno, omogućeno je stvaranje predmeta u slojevima materijala, a to znači da mogu imati različite materijale iznutra i izvana, što im omogućuje visoku vodljivost i otpornost na abraziju. Izvana se nalaze materijali otporni na abraziju, a iznutra su materijali poput metala. Postizanje nečeg ovako kompleksnog teško je izvesti s konvencionalnom proizvodnjom. Međutim, znanstvenici smatraju da je ipak najveća prednost aditivne proizvodnje stvaranje složenih geometrija i proizvoda malih serija. Ovom tehnologijom mogu se stvoriti 3D predmeti koji su mnogo složeniji i koji imaju različita

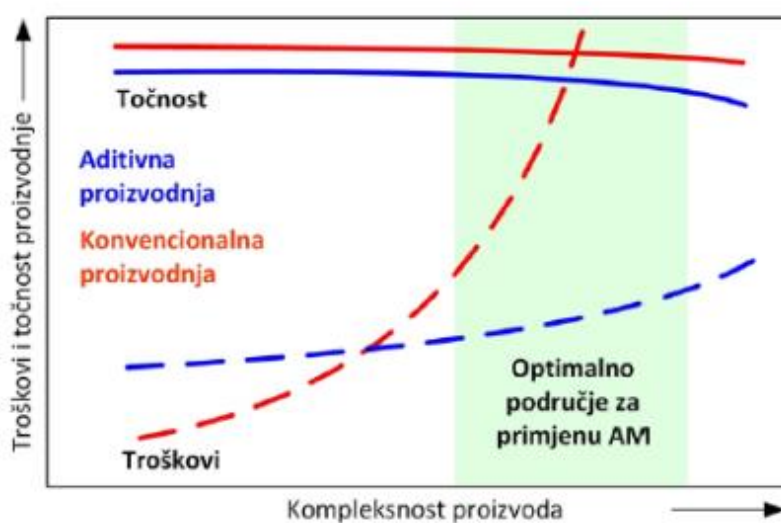
svojstva za razliku od tradicionalne proizvodnje, kod koje su predmeti premali ili imaju previše oštar kut da bi alat lako mogao pristupiti pri izradi.

Ovo je osobito važno u zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, gdje težina može utjecati na funkcionalnost konačnog proizvoda.

Da bi se lakše sistematizirale prednosti aditivne tehnologije, potrebno je pogledati Tablicu 2.1..

Tablica 2. 1. – Prednosti aditivne tehnologije [4]

| PREDNOSTI ADITIVNE TEHNOLOGIJE |
|---|
| Izrada geometrijski zahtjevnih predmeta |
| Smanjenje otpadnog materijala |
| Brza izrada prototipova |
| Fleksibilna proizvodnja |
| Ušteda energije |
| Mogućnost rada 24 h dnevno |
| Automatiziran proces |



Slika 2. 6. – Opravdanost primjene aditivne tehnologije te njezina usporedba s konvencionalnim postupcima [4]

2.1.2. Nedostatci aditivne tehnologije

Aditivna tehnologija za svoju proizvodnju koristi strojeve koji su skupi, a ponekad koštaju i stotine tisuća eura. Njihova uporaba za proizvodnju velikih serija traje duže nego kod tradicionalne proizvodnje. Mnogi predmeti koji su aditivno proizvedeni zahtijevaju naknadnu obradu kako bi se očistili i izravnali grubi rubovi. Upravo to i jest najbitnije za završni dio, kako bi imao što bolja svojstva. Kada se gleda iz perspektive znanosti, to je najveći izazov aditivne proizvodnje.

Znanstvenici koji istražuju kemiju metalnog praha smatraju da svojstva metala i procesi koji su korišteni za stvaranje predmeta mogu imati dobar učinak. U slučaju da se prašci ne sinteriraju zajedno, dolazi do nedostataka koji dovode do kvara, a osim toga može se pojaviti zaostalo naprezanje unutar metala te unutarnje naprezanje u materijalu koje može dovesti do toga da se dio ne može sastaviti. Sve greške u proizvedenim predmetima nisu svojstvene samo metalima. S obzirom na relativnu nosivost aditivne proizvodnje, istraživači još uvijek pokušavaju razumjeti mnoge različite aspekte toga; kako materijali rade zajedno te kako će se smanjiti udio nedostataka na završnim proizvodima [3]. Da bi se lakše sistematizirale prednosti aditivne tehnologije, potrebno je pogledati *Tablicu 2.2.*

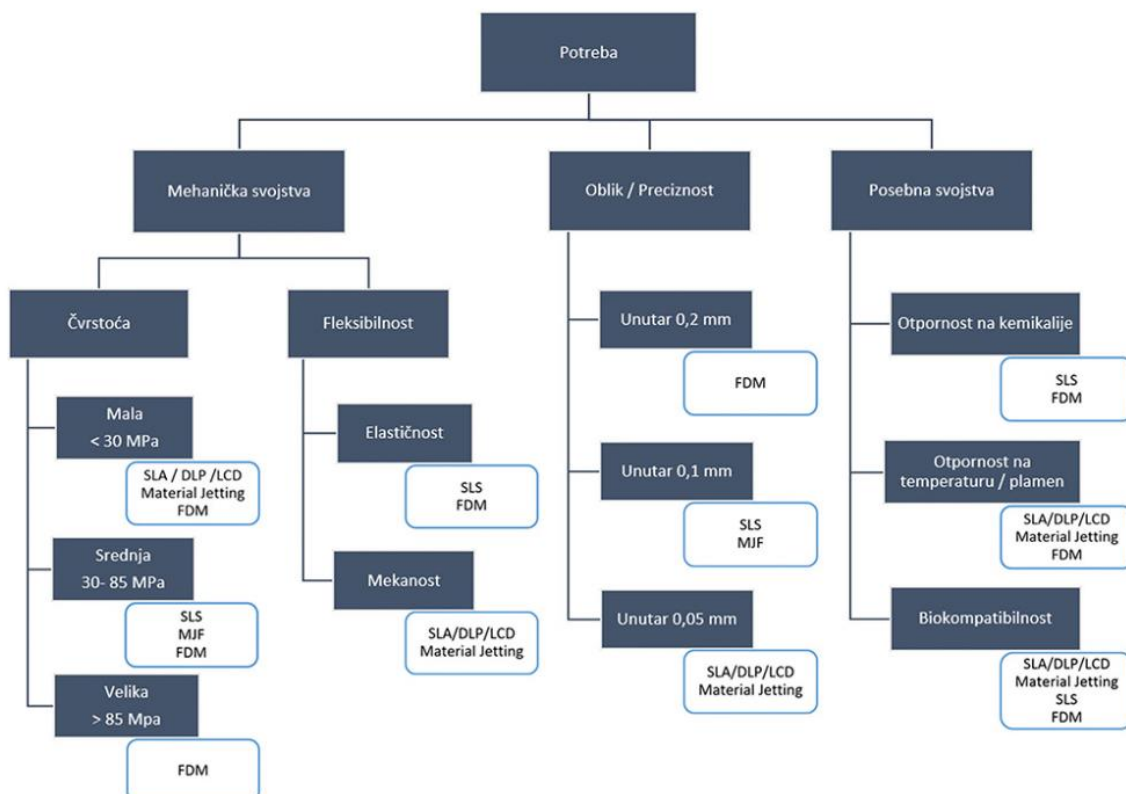
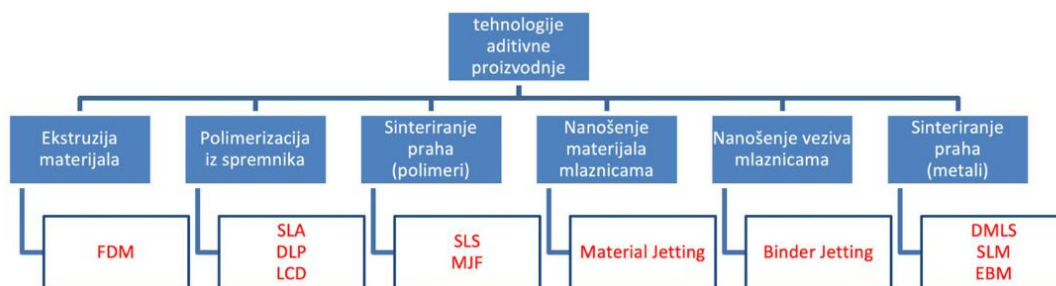
Tablica 2. 2. - Nedostatci aditivne tehnologije [4]

| NEDOSTATCI ADITIVNE TEHNOLOGIJE |
|------------------------------------|
| Limitiran izbor materijala |
| Loša kvaliteta površine proizvoda |
| Limitirana veličina predmeta |
| Potrebna naknadna obrada proizvoda |
| Netočnost dizajna |

2.2. Sistematizacija aditivne tehnologije

Aditivnu proizvodnju karakteriziraju njezine metode, a to su (Slika 2. 7.):

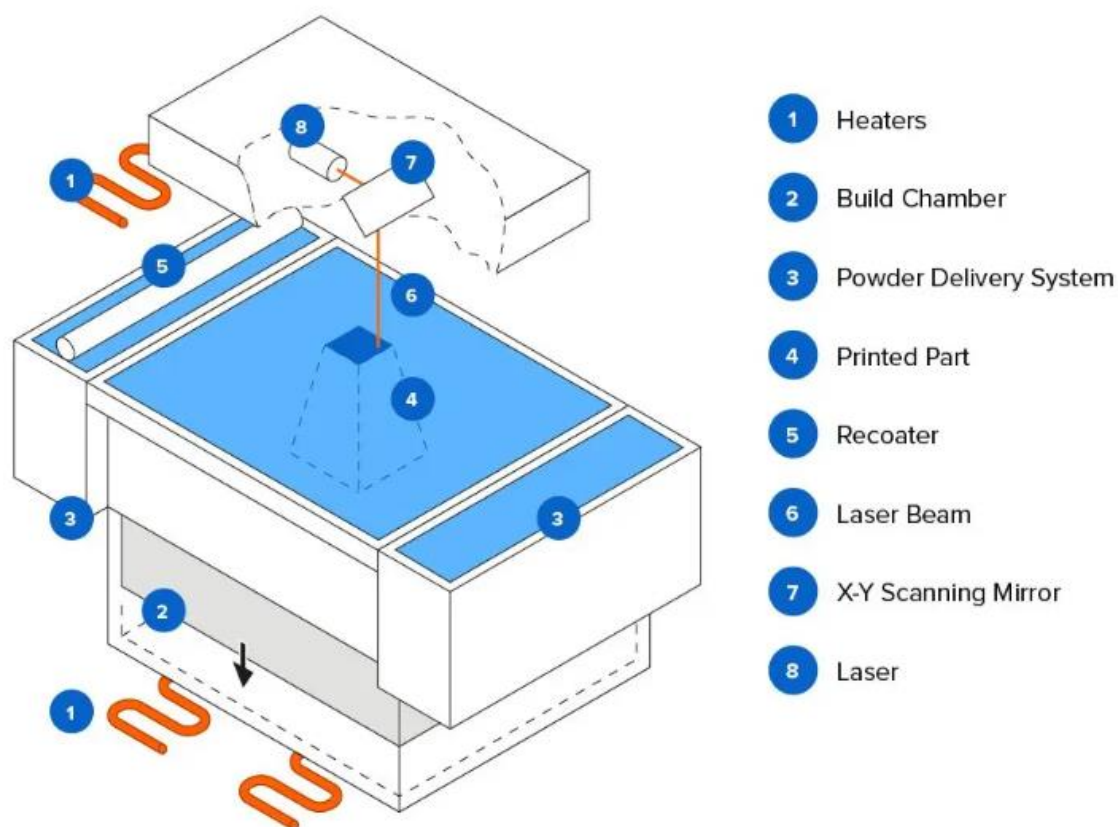
- ∇ Fotopolimerizacija (stereolitografija, SLA),
- ∇ Raspršivanje veziva (trodimenzionalni ispis),
- ∇ Raspršivanje materijala (PolyJet postupak),
- ∇ Ekstrudiranje materijala (taloženje srašćivanje, FDM),
- ∇ Laminiranje (proizvodnja laminiranih objekata, LOM),
- ∇ Stapanje praha (selektivno lasersko srašćivanje; SLS),
- ∇ Izravno taloženje materijala (LENS).



Slika 2. 7. – Sistematizacija aditivne tehnologije [4]

2.2.1. Fotopolimerizacija (stereolitografija, SLA)

Stereolitografija (SLA), poznata i kao precizna tehnologija 3D printanja, zauzima posebno mjesto u svijetu 3D tehnologija te predstavlja jednu od najinovativnijih i najpreciznijih metoda za stvaranje 3D objekata iz digitalnih modela. Proces se temelji na fotopolimerizaciji, gdje laser emitira ultraljubičasto svjetlo i stvrdnjava sloj tekućeg polimera (smole) iznad radne površine. Nakon toga, radna površina se spušta za debljinu sloja, laser ponovno oblikuje presjek objekta, a novi sloj se stvrdnjava na prethodnom. Kada se završi proces, gotov predmet se izvlači iz tekuće smole, a višak polimera se ispire otapalom (Slika 2.8) [5].



Slika 2. 8. – Prikaz postupka stereolitografije [5]

U Tablici 2.3. prikazan je tijek postupka stereolitografije.

Tablica 2. 3. – Tijek postupka stereolitografije [5]

| | | |
|----------|----------------------|--|
| 1. KORAK | Digitalni model | Stvaranje digitalnog modela predmeta koji se želi printati (pomoću CAD softvera) |
| 2. KORAK | Laserski snop | Printer koristi precizno fokusiran laserski snop kako bi iscrtavao sloj po sloj unutar bazena smole |
| 3. KORAK | Polimerizacija smole | Kada laser osvjetli određeni dio smole, fotopolimeri u smoli počinju polimerizirati (stvrđavaju se i povezuju) |
| 4. KORAK | Podizanje platforme | Kada je jedan sloj završen, platforma se podiže iz bazena smole kako bi omogućila stvaranje idućeg sloja (postupak se ponavlja do stvaranja konačnog oblika) |
| 5. KORAK | Završna obrada | Nakon završetka ispisa, predmet obično zahtjeva dodatnu obradu kako bi se uklonile potencijalne nepravilnosti. |

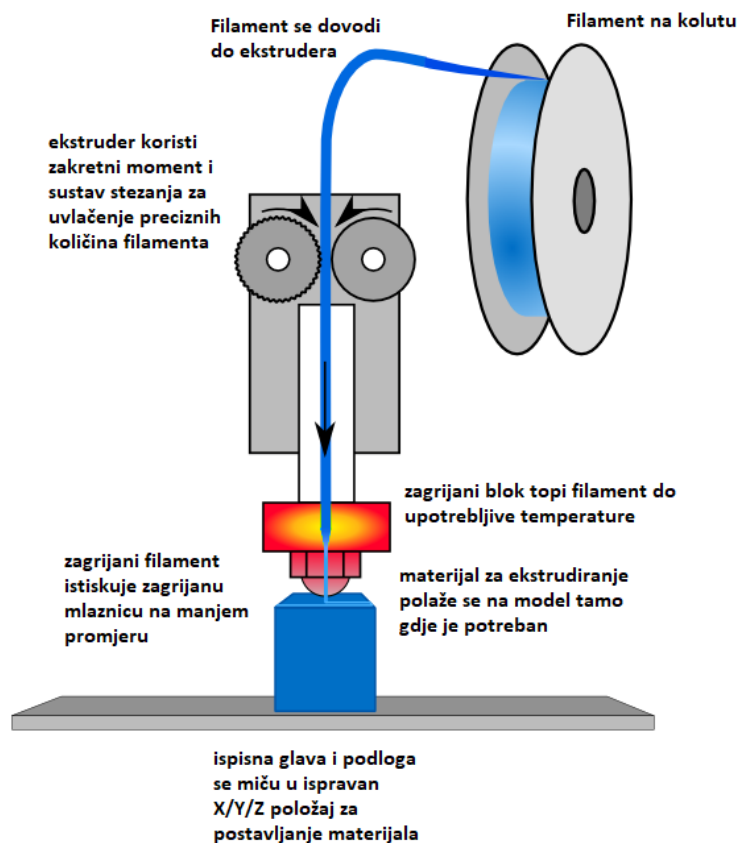
U Tablici 2.4. prikazane su prednosti stereolitografije.

Tablica 2. 4. – Prednosti stereolitografije [5]

| PREDNOSTI STEREOLITOGRAFIJE | |
|-----------------------------|---|
| Visoka preciznost | Printeri su poznati po svojoj iznimnoj preciznosti i sposobnosti stvaranja detaljnih objekata s glatkim površinama |
| Širok spektar materijala | SLA tehnologija podržava različite vrste fotoosjetljivih smola, uključujući i materijale s različitim svojstvima (čvrstoga, prozirnost, elastičnost, otpornost na visoke temperature) |
| Brzina ispisa | SLA printeri imaju bržu stopu ispisa |
| Prototipiranje i dizajn | SLA tehnologija idealna je za inženjere i dizajnere koji trebaju brzo prototipirati svoje projekte i brzo mijenjati dizajn |
| Medicinske primjene | SLA se koristi u medicini za izradu preciznih modela anatomskih struktura ili implantata |

2.2.2. Trodimenzionalno tiskanje

Trodimenzijsko tiskanje, poznato kao "3D printing" (3DP), je direktna digitalna proizvodnja koja omogućuje brzu izradu prototipova, kao i proizvodnju zamjenskih dijelova ili malih serija proizvoda [6]. Proces započinje stvaranjem fizičke strukture modela koji je prethodno dizajniran u CAD programu. Glava pisara kapljevito raspršuje vezivo na sloj praha (obično gips), sloj po sloj, oblikujući željeni presjek predmeta. Svaki sloj se stvrdnjava kako bi se osiguralo prijanjanje i formiranje željenog oblika. Nakon što se sloj postavi, radna površina se spušta za debljinu idućeg sloja, omogućujući novom sloju praha da se nanese. Kada se završi tiskanje, proizvod ostaje određeno vrijeme u komori s prahom kako bi postigao potrebnu čvrstoću (Slika 2.9.). Postupak se najviše koristi za izradu gotovih proizvoda složene geometrije.



Slika 2. 9. – Prikaz postupka „3D printing“ [7]

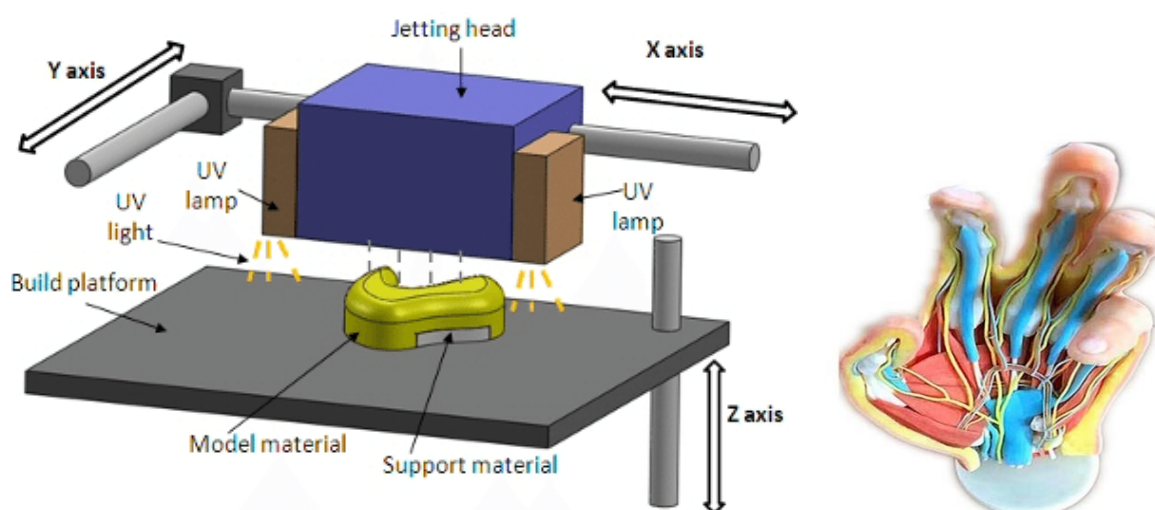
Prednosti i nedostaci trodimenzionalnog tiskanja prikazani su u *Tablici 2.5.*

Tablica 2. 5. – Prednosti i nedostaci trodimenzionalnog tiskanja [6]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|--|---|
| Ponovno korištenje suvišnog materijala | Loša kvaliteta površine proizvoda |
| Jeftin sirovi materijal | Ograničen je broj primjenjivih materijala |
| Kraće vrijeme izrade | Po završetku potrebno je čekati da se materijal stvrdne |

2.2.3. PolyJet postupak

PolyJet je hibridni postupak aditivne tehnologije gdje se sloj polimernog materijala nanosi kap po kap putem sapnica koje se kreću naprijed - natrag. Svaki sloj materijala se stvrdnjava ultraljubičastom svjetlošću i veže na prethodni sloj. Tijekom tiskanja formira se model zajedno s potpornom strukturom koja se nakon tiska uklanja vodom. Proces se detaljnije opisuje kao mreža sapnica koja nanosi sloj fotoosjetljivog polimernog materijala na radnu podlogu debljine 16 μm (1/5 stereolitografskog sloja) [8]. Nakon što se jedan sloj nanese, radna podloga se spušta za debljinu sljedećeg sloja, svaki sloj se odmah stvrdnjava nakon nanošenja, stvarajući potpuno umreženi prototip (Slika 2.10). Zbog svoje visoke preciznosti, ovaj postupak se primjenjuje u medicini za izradu medicinskih pomagala te u proizvodnji specijalizirane opreme [9].



Slika 2. 10. – Princip PolyJet postupka [9]

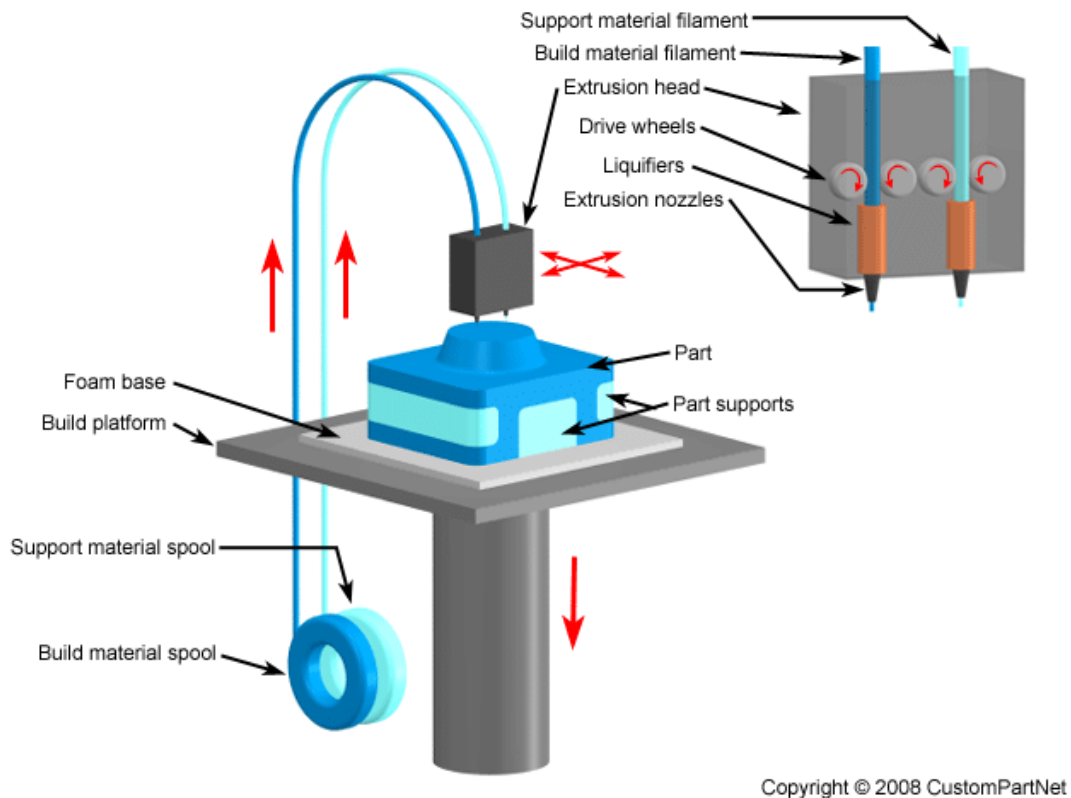
U Tablici 2.6. prikazane su prednosti i nedostaci PolyJet postupka.

Tablica 2. 6. – Prednosti i nedostatci PolyJet postupka [9]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|---|--|
| Dobra kvaliteta površine | Potreba za potpornom konstrukcijom |
| Modeli mogu biti od kombiniranih materijala | Potrebna peć za otapanje potporne konstrukcije |
| Postojanost dimenzija | |

2.2.4. Taložno srašćivanje (FDM)

Postupak se temelji na omekšavanju polimernog materijala koji prolazi kroz sapnicu na glavi uređaja u obliku niti. Nanosi se sloj po sloj, pri čemu se svaki sloj hladi i skrućuje pri sobnoj temperaturi te se povezuje s prethodnim slojem. Kod složenijih geometrija, koristi se potporna struktura kako bi se osigurala bolja završna površina tvorevine, često uz upotrebu više sapnica. Na primjer, ako se koriste samo dvije sapnice, jedna nanosi materijal za izradu proizvoda, dok druga služi za izradu potpora (Slika 2.11.). Materijali koji se često koriste u ovom postupku uključuju ABS (akrilonitril-butadien-stiren) za dobru čvrstoću, kao i polikarbonati i polisulfidi koji pružaju otpornost na visoke temperature. Ovaj tip aditivne proizvodnje primjenjuje se u izradi elastičnih komponenti, u automobilske industriji te ima široku primjenu u medicini [10].



Slika 2. 11. – Princip taložnog srašćivanja [11]

U Tablici 2.7. prikazane su prednosti i nedostaci taložnog srašćivanja.

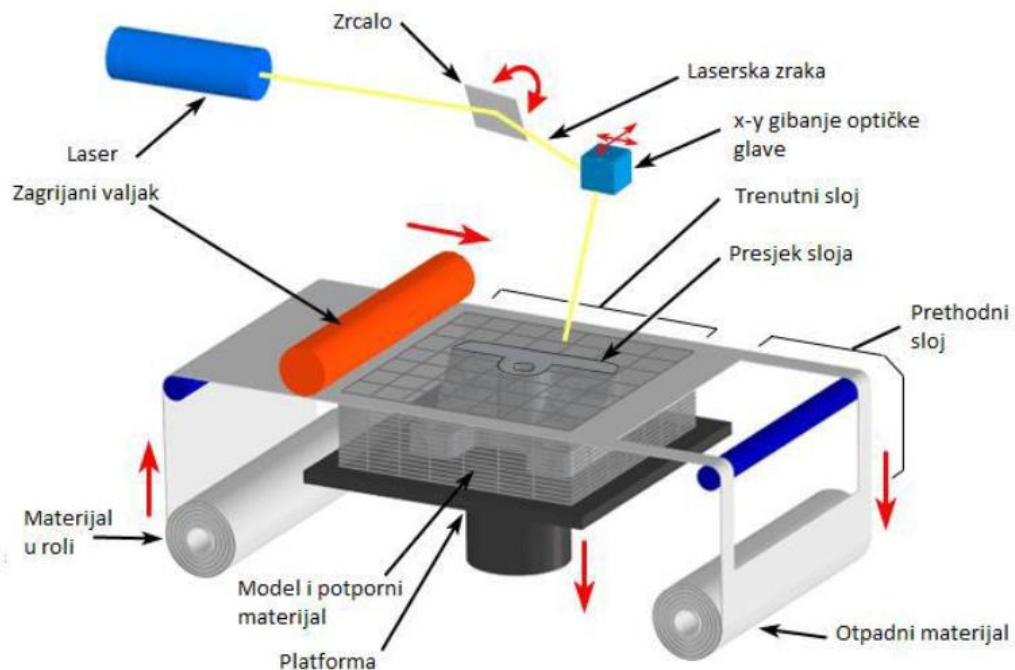
Tablica 2. 7. – Prednosti i nedostaci taložnog srašćivanja [10]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Manja potrošnja energije | Ograničen izbor materijala |
| Male izmjere uređaja | Potrebna naknadna obrada proizvoda |
| Nije potrebno hlađenje i ventilacija | Potrebna je izrada podupora |
| Niski troškovi ulaganja | Mala čvrstoća proizvoda |

2.2.5. Proizvodnja laminiranih objekata

Proces proizvodnje laminiranih objekata poznat je kao "Laminated Object Manufacturing" (LOM) (engleski), jedan je od najbržih i najpristupačnijih metoda aditivne tehnologije. U ovom

postupku laserskim snopom se izrezuje kontura objekta iz posebne folije namotane na valjak. Nakon toga, zagrijani valjak prelazi preko folije s vezivnim sredstvom s donje strane, što povezuje izrezani sloj s prethodnim. Na kraju procesa, višak materijala uklanja se s površine radi lakšeg odvajanja gotovog proizvoda od radne podloge (Slika 2.12.). Ova tehnika laminiranja koristi se za izradu funkcionalnih modela koji zahtijevaju visoku čvrstoću, otpornost na agresivne medije i visoke temperature [12].



Slika 2. 12. – Princip proizvodnje laminiranih objekata [12]

Materijali koje su koriste u ovom postupku su:

- papir,
- kompozitne folije,
- keramičke folije,
- metalne folije.

U Tablici 2.8. prikazane su prednosti i nedostaci proizvodnje laminiranih objekata

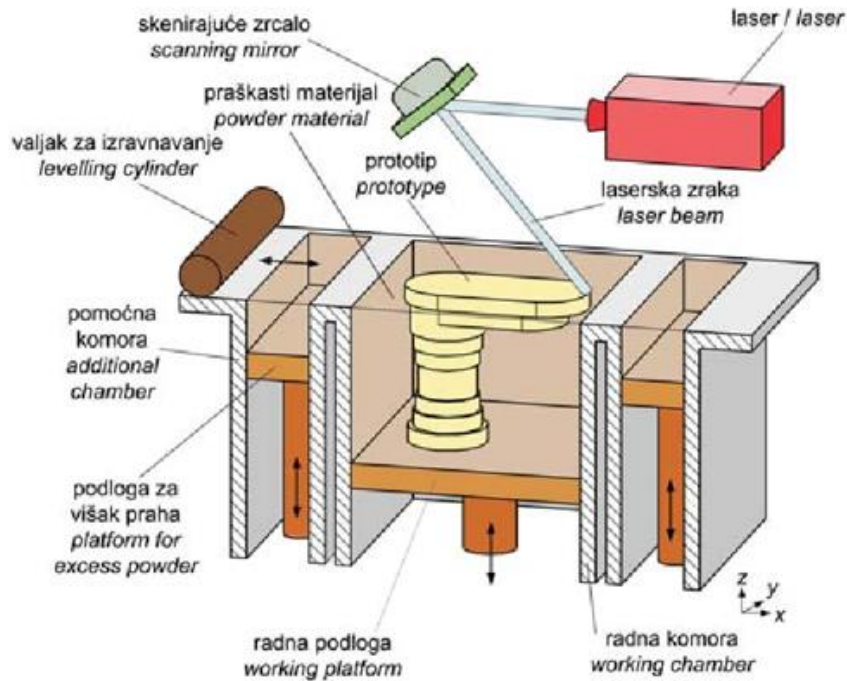
Tablica 2. 8. – Prednosti i nedostaci laminiranih objekata [12]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|------------------------------------|--|
| Niska cijena materijala za izradu | Veliki udio viška materijala |
| Nepostojanje zaostalih naprezanja | Šuplji proizvod izrađuje se kao dvodijelni |
| Mogućnost izrade velikih proizvoda | Mali izbor materijala |
| Relativno velike brzine izrade | Anizotropna svojstva |

2.2.6. Selektivno lasersko srašćivanje

Selektivno lasersko srašćivanje, poznato kao “Selective Laser Sintering“ (SLS) (engl.), je proces u kojem se radna podloga postavlja na visinu potrebnu za polaganje sloja praškastog materijala radi postizanja željene debljine sloja. Pod utjecajem visoke temperature lasera, zagrijane čestice materijala srašćuju se zajedno. Nakon toga, radna površina se spušta i nanosi se novi sloj praha, a postupak se ponavlja (Slika 2.13.). SLS ima široku primjenu u različitim industrijama, posebno za izradu vizualnih i funkcionalnih prototipova te kalupa za lijevanje [13].

Materijali koji se koriste u SLS postupku uključuju keramiku, vosak, metalne praškove te različite polimere poput PVC-a, PA (poliamid), elastomera i drugih [13]. Za izradu metalnih dijelova koriste se metalni prahovi s polimernim i metalnim vezivima, kao i jednokomponentni prahovi koji ne zahtijevaju dodatna veziva, a naknadnom obradom se postiže veća gustoća materijala.



Slika 2. 13. – Princip postupka selektivnog laserskog srašćivanja [14]

U Tablici 2.9. prikazane su prednosti i nedostaci selektivno laserskog srašćivanja.

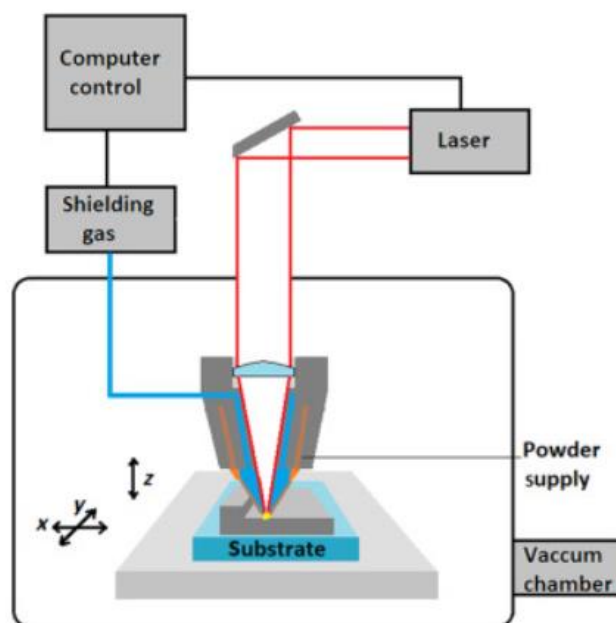
Tablica 2. 9. – Prednosti i nedostaci selektivno laserskog srašćivanja [13]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|--|---|
| Primjena većeg broja materijala | Loša kvaliteta površine proizvoda |
| Neiskorišteni materijal se može koristiti za druge proizvode | Pri uporabi određenih materijala potrebna je zaštitna atmosfera |
| Višak praha podupire proizvode | |

2.2.7. Izravno taloženje metala

Izravno taloženje materijala, poznato kao „Laser Engineering Net Shaping“ (LENS) (engl.), je tehnologija u kojoj se laserskom zrakom usmjerava toplina na usko definirano područje površine. U tom području se materijal lokalno rastapa, nakon čega se sapnicom dodaje precizno odmjerena količina novog praškastog materijala, stvarajući tako novi sloj tvorevine (Slika

2.14.). LENS je napredna tehnologija unutar aditivne proizvodnje koja omogućava izradu složenih metalnih dijelova s visokom preciznošću i pouzdanošću [15].



Slika 2. 14. – Princip rada izravnog taloženja metala [15]

U Tablici 2.10. prikazan je postupak rada izravnog taloženja metala, odnosno LENS postupak

Tablica 2. 10. – Postupak rada izravnog taloženja metala (LENS postupak) [15]

| POSTUPAK RADA IZRAVNOG TALOŽENJA METALA |
|---|
| 1. Metalni prah se transportira u fokusu laserskog snopa |
| 2. Visokoenergetski laser topi metalni prah dok se taloži na podlozi ili prethodnom sloju materijala |
| 3. Na taj način formira se metalni sloj željenog oblika |
| 4. Proces se ponavlja sloj po sloj, pri čemu se svaki sloj praha topi te se fiksira na prethodni sloj, sve dok se ne stvori željeni trodimenzionalni objekt |

Materijali koji se koriste u ovom postupku su metalni prahovi, uključujući još i legure titana (TANIOBIS – najnoviji element), aluminijska, nikla, čelika i drugih materijala. Ovisno o zahtjevima proizvoda, mogu se koristiti prahovi različitih veličina i kemijskog sastava kako bi se postigle određene mehaničke, termičke ili kemijske karakteristike konačnog proizvoda. Osim toga, ovaj tip postupka koristi se u različitim industrijama, uključujući zrakoplovstvo, automobilsku industriju, medicinu, energetska i obrambenu industriju. Primjene uključuju i izradu prototipova, popravak oštećenih dijelova, proizvodnju alata i komponenata te izradu kompleksnih geometrijskih struktura koje bi bile teško proizvedene tradicionalnim metodama.

Izazovi koje se javljaju u ovom postupku:

- kontrola toplinskog utjecaja i kvaliteta površine,
- potrebno je pažljivo upravljanje procesom kako bi se osigurala visoka kvaliteta i pouzdanost izrađenih dijelova.

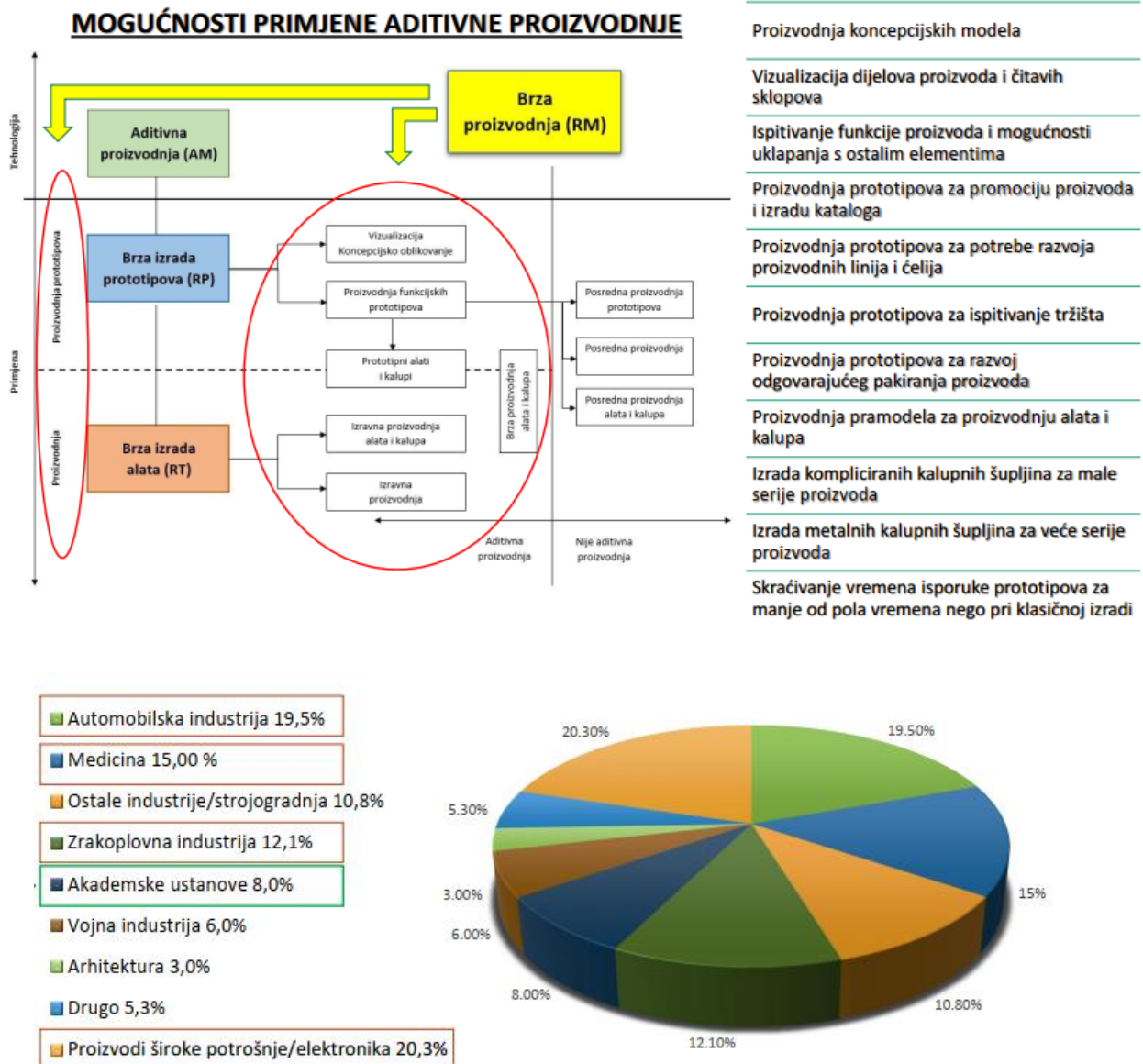
U Tablici 2.11. prikazane su prednosti postupka izravnog taloženja metala

Tablica 2. 11. – Prednosti i nedostaci postupka izravnog taloženja metala [15]

| PREDNOSTI | NEDOSTATCI |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| Brza proizvodnja | Visoki troškovi opreme |
| Fleksibilnost u materijalu | Ograničenje veličine dijelova |
| Visoka preciznost | Potreba za kontrolom okoliša |
| Manje otpadnog materijala | Toplinski učinak |
| Mogućnost popravka i obnove | Ograničenja materijala |
| Minimiziranje potpornih struktura | Složenost i kontrola procesa |
| Poboljšana mehanička svojstva | Održavanje tolerancija |
| Mogućnost integracije funkcionalnosti | Sigurnost |
| Prilagođena proizvodnja | Zagađenje okoliša |

2.3. Primjena aditivne tehnologije

Kao što je u prethodnom poglavlju navedeno, aditivna tehnologija ima široku primjenu u medicini, zrakoplovnoj te automobilskoj industriji, u novije vrijeme upotrebljava se čak i u vojne svrhe (Slika 2.15.).



Slika 2. 15. – Primjena aditivne tehnologije [4]

Mnoge velike organizacije i veliki proizvođači opreme prihvatili su 3D ispis kako bi zadovoljili svoje stroge standarde izvedbi i potreba. Tako su aditivnu proizvodnju koristi kao nadopunu konvencionalnoj proizvodnji. Iz toga razloga postoje točno četiri industrije u kojima je moguća primjena aditivne proizvodnje, a to su [4]:

I. medicina,

- II. energetska industrija,
- III. zrakoplovna industrija,
- IV. automobilska industrija.

2.3.1. Primjena aditivne proizvodnje u medicini

Brzo napredovanje medicine omogućilo je aditivnoj tehnologiji njezinu širu primjenu. Tako je aditivna proizvodnja počela biti primjenjiva i u toj grani, a time je stručnjacima, pacijentima i istraživačkim institucijama pružila neka nova otkriće. Proizvođači medicinskih alata ili pomagala koriste širok raspon visokočvrstih i biokompatibilnih materijala za 3D ispis, od nesavjetljivih do fleksibilnih ili čak i onih prozirnih, kako bi modificirali dizajn kao nikad prije. Od praktičnih prototipova i realističnih anatomskih modela do komponenti kirurške kvalitete, aditivna proizvodnja otvara put za nepredviđena poboljšanja i uređaje koji spašavaju živote. Neke primjene koje su nadogradile medicinsku industriju su ortopedski implantati, modeli prije operacije iz CT skeniranja, dentalni uređaji, kućišta i specijalizirani instrumenti (Slika 2.16.) [16].



Slika 2. 16. – Modeli koju su nastali aditivnom tehnologijom, a primjenjuju se u medicini [4]

Razvoj materijala dodatno je bitan u medicini, jer veća validacija biokompatibilnih materijala i metoda korištenih za proizvodnju dijelova mogli bi otvoriti vrata za prilagođenije implantate, uređaje za spašavanje života i kirurške alate koji povećavaju ishode preživljavanja pacijenata.

Najveće tržište za aditivnu proizvodnju u medicini, trenutno je stomatologija i srodna ortodoncija kao što su mostovi, krunice, te zubne proteze (Slika 2.17.) i aparatići. Digitalna stomatologija, odnosno ortodoncija, iznimno je napredovala. Ovaj proces započinje modelom koji se može skenirati ili otiskom koji se pretvara u 3D digitalne podatke [16]. Mnogi 3D ispisni dentalni aparati lako se prilagođavaju za precizno pristajanje, a istovremeno ih je moguće ispisati na različitim podlogama, od fleksibilnih polimera do krutog metala - titana.



Slika 2. 17. – Zubna proteza nastala aditivnom tehnologijom [16]

Postoje i specijalizirani pisari konfigurirani za korištenje softvera za skeniranje zuba s biokompatibilnim smolama. Nadalje, ljudsko tijelo je složeno, a ujedno je i jedinstveno. Kada liječnici trebaju razmotriti pojedinačne tretmane, od velike je pomoći vidjeti točan model predmeta (kost, organ, tumor ili ekstremitet) (Slika 2.18.).



Slika 2. 18. – 3D ispisana ruka [16]

Napravljen je veliki napredak u tehnologiji medicinskog snimanja, uključujući vrlo precizno 3D skeniranje u punoj boji sve do vaskularne razine. Koristeći te podatke, sa sofisticiranim softverom za topološko mapiranje, biomedicinski inženjeri mogu koristiti 3D pisare za izradu

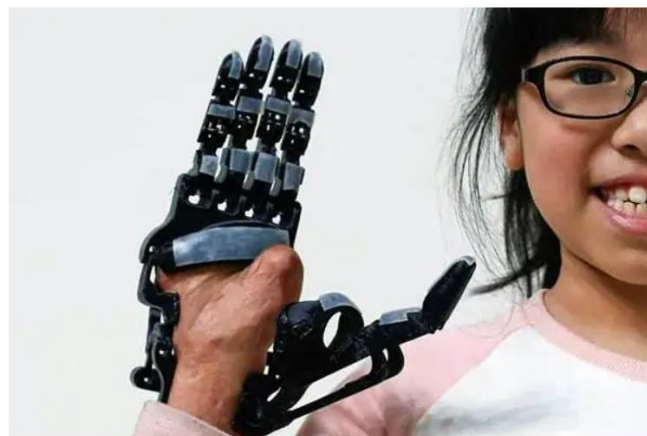
realističnih modela za analizu. Na temelju tih modela liječnici mogu osmisliti kirurške strategije poput mjesta na kojem će se napraviti rezovi. Također, modeli sastavljeni iz više dijelova mogu se rastaviti kako bi se otkrile unutarnje strukture koje bi inače bile neprihvatljive sa strane kirurga.

Oprema koja se koristi u medicini, iznimno je skupa i dugotrajna za razvoj u manjim količinama. U opremu spadaju stezaljke ili hvataljke dizajnirane za anatomiju pojedinog pacijenta koje pomažu za vrijeme pregleda, nekih tretmana ili u kirurškim zahvatima (Slika 2.19.).



Slika 2. 19. - Medicinska oprema nastala 3D ispisom [16]

Primjena aditivne tehnologije očita je i u mnogim zemljama u razvoju za dizajniranje nespecifičnih stezaljki, katetera i drugih priključaka koji se brzo i ekonomično proizvode. Osim toga, ima široku primjenu za proizvodnju ortopedskih pomagala [16]. Tako je jedna od pomagala, proteza korištena kako bi zamijenila dio tijela, bilo to iznutra (zglob kuka) ili izvana (ud koji nedostaje) (Slika 2.20.).



Slika 2. 20. – 3D ispisana ruka [16]

Tradicionalni (umjetni) udovi bili su neadekvatni u svojim mogućnostima prilagođavanja. Prije svega, bili su ili ograničeni u svojoj funkcionalnosti ili nevjerojatno skupi, zahtijevali su puno mjerenja i probnih ugradnji. Ortoze (Slika 2.21.), su također prilagođeni dijelovi, koji omogućuju oslanjanje kosti dodatnom potporom. Koristeći moderne polimere, 3D ispisani plastični ortotici jako su lagani, izdržljivi i savitljivi za dodatnu udobnost. Uz to, dodatno ublažavaju bolove u stopalima uzrokovanih stanjima kao što su dijabetes, artritis ili plantarni fascitis.



Slika 2. 21. – Ortoza nastala 3D ispisom [16]

Znanstvenici su razvili uređaj (Slika 2.22) za gutanje koji može ostati u želucu mjesec dana. Uređaj je samostalan te isporučuje diskretne količine lijekova za pacijente kojima je potrebna dugotrajna njega, uključujući one kojima je potrebno liječenje od raka ili HIV-a. Trenutno je u fazi testiranja, ali predstavlja pristup koji mnogi drugi istraživači pokušavaju poboljšati.



Slika 2. 22. – Mikrouređaj nastao 3D ispisom [16]

Takvi mikrouređaji uskoro će moći bežično prenositi podatke na vanjski medicinski nosivi uređaj za detaljno praćenje zdravlja. Drugi tiskani senzori mogu se ubrizgati u krvotok kako bi omogućili aktivno praćenje razine glukoze u krvi te oksigenacije krvi koje će liječnici koristiti kao brzu reakciju na zdravstveno stanje pacijenta.

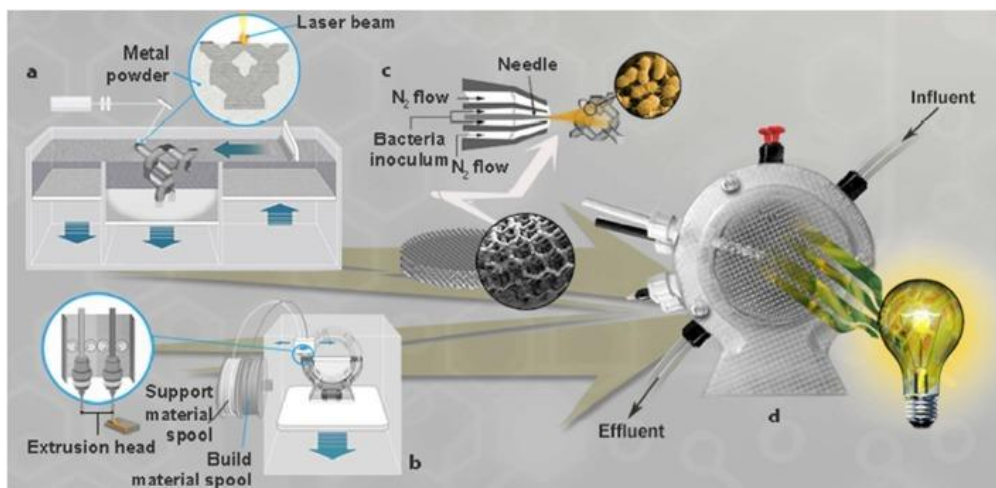
U Tablici 2.12. nalaze se prednosti aditivne tehnologije u medicini.

Tablica 2. 12. – Prednosti aditivne tehnologije u medicini [16]

| PREDNOSTI ADITIVNE TEHNOLOGIJE U MEDICINI |
|---|
| Personalizirana zdravstvena njega |
| Poboljšani medicinski uređaji |

2.3.2. Primjena aditivne proizvodnje u energetskej industriji

Aditivna tehnologija dovela je do značajnog smanjenja globalne potražnje za energijom (čak 27%). Posljednjih godina, sve se više primjenjuje u raznim energetskej sektorima kako bi poboljšala učinkovitost materijala i energetskej učinkovitost te se smatra jednim od rješenja sljedeće generacije za proizvodnju, pretvorbu i skladištenje energije (Slika 2.23.). U nuklearnim elektranama, aditivna tehnologija omogućuje izradu dijelova na terenu i ubrzava postavljanje komponenti nuklearne jezgre za trenutne flote reaktora i buduće napredne reaktore [17].



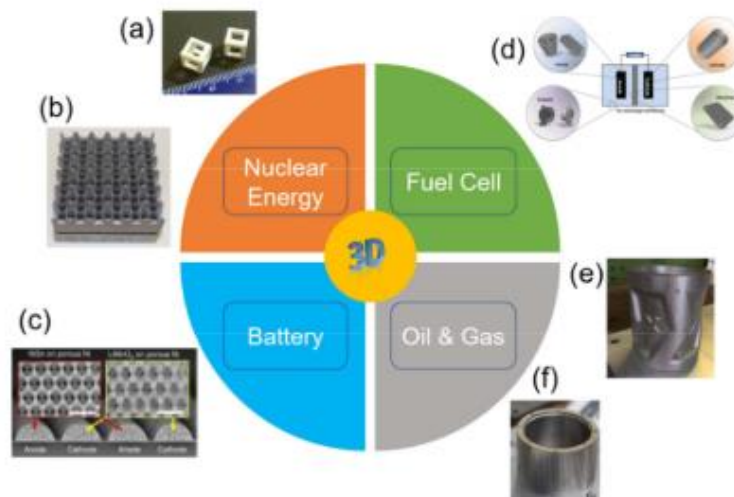
Slika 2. 23. – Primjena aditivne tehnologije u energetskej industriji [18]

Znanstvenici su implementirali tehnologiju fuzije praha u sloju u proizvodnji komponenti nuklearnih elektrana, te su se tako tiskali nehrđajući čelik i legure cinka kao komponente

nuklearnog reaktora. Osim toga, aditivna tehnologija također se može koristiti za izradu funkcionalnih kompozita za prilagođavanje elektrokemijskih svojstava gorivih ćelija [20].

Konzultantska tvrtka “GlobalData“ predviđa da će aditivna tehnologija u sektoru plina i nafte dosegnuti 60 milijardi dolara u cijelom svijetu do 2030. godine. Uz to, pokazalo se da je spajanjem elektronskim snopom sposobno popraviti površinska oštećenja monokristalnih lopatica izrađenih od super legure na bazi nikla, bez promjene mikrostrukture, otvarajući puteve za tiskanje velikih pojedinačnih kristala otpornih na puzanje [17]. Na Slici 2.24., prikazani su neki primjeri korištenja aditivne tehnologije u područjima nuklearne energije, baterija, gorivih ćelija, nafte i plina. Slika 2.24. predstavlja:

- a) torij-dioksidno nuklearno gorivo proizvedeno aditivnom tehnologijom – montažna donja mlaznica za filtriranje krhotina koju je ispisao 3D pišač,
- b) interdigitalne elektrode,
- c) membrana i anoda komponentne mikrobne gorivne ćelije,
- d) komponenta koja koristi metal aditivne tehnologije za uključivanje čišćenja naftnih i plinskih bušotina,
- e) dio upravljačkog ventila s posebnim konfiguracijama proizvedeni su metalnim laserskim sinteriranjem.



Slika 2. 24. – Prikaz sektora proizvedenih materijala, komponenti i proizvoda [19, 20]

2.3.3. Primjena aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji

Smatra se da je zrakoplovna industrija prva usvojila aditivnu tehnologiju. Inženjeri koji projektiraju i proizvode komercijalne i vojne zrakoplovne platforme trebali bi razmotriti

komponente primjerene za zrakoplovnu industriju [17]. Jedna inovacija koja je unaprijedila tradicionalne proizvodne procese unutar ove industrije je baš aditivna tehnologija koja je promijenila paradigmu u zrakoplovstvu, nudeći neviđene prednosti koje obuhvaćaju dizajn, performanse i materijale, između ostalog, postojane na koroziju (Slika 2.25.).



Slika 2. 25. – Prikaz dizajna zrakoplova [21]

Vidljiv je širok raspon inovativnog dizajna koji transformira proizvodnju zrakoplovnih dijelova. Neke od uobičajenih primjena uključuju kanale sustava kontrole okoliša, komponente raketnih motora, obloge komora za izgaranje, prilagođene kozmetičke komponente interijera zrakoplova, alate za kompozite, te spremnik ulja i goriva. Sve ovo, 3D ispis omogućuje - jer generira dijelove visoke čvrstoće, a materijal koji se koristi smanjuje ukupnu težinu, što je jedan od najvažnijih čimbenika u zrakoplovnoj industriji [21].

Prednosti zrakoplovne industrije prikazane su u Tablici 2.13.

Tablica 2. 13. – Prednosti aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji [21]

| PREDNOSTI ADITIVNE TEHNOLOGIJE U ZRAKOPLOVNOJ INDUSTRIJI | |
|--|---|
| i. Sloboda dizajna | Jedna od najvažnijih prednosti koja omogućuje zrakoplovnim dizajnerima izrađivanje komponenti optimalnog oblika s manje dijelova bez žrtvovanja strukturalnog integriteta. |
| ii. Niži troškovi | 3D ispis gradi komponente sloj po sloj, koristeći samo potrebne materijale, to znači da se smanjuju troškovi kroz smanjenu potrošnju materijala. |
| iii. Brza izrada prototipova | Inženjerima se omogućuje ponavljanje i testiranje dizajna, smanjujući vrijeme i troškove povezane s tradicionalnom izradom prototipova. Ova prednost je ključna u finom podešavanju zrakoplovnih komponenti kako bi zadovoljile stroge izvedbe i sigurnosne zahtjeve. |
| iv. Učinkovit lanac opskrbe | Aditivna tehnologija poboljšava učinkovitost opskrbnog lanca, smanjuje se potreba za opsežnim skladištenjem i dugim rokovima isporuke, a zrakoplovnim tvrtkama se omogućuje da brže odgovore na zahtjev tržišta i promjene u specifikacijama dizajna. |
| v. Mogućnost prilagodbe | Potencijal prilagodbe omogućava proizvođačima zrakoplova prilagodbu komponenti kako bi se zadovoljili specifični zahtjevi. |

Postoje četiri primjene aditivne proizvodnje u zrakoplovnoj industriji, a to su:

- i. Poboljšano hlađenje za komponente motora

3D ispis redefinirao je proizvodnju kritičnih dijelova kao što su mlaznice za gorivo i turbinske lopatice. Korištenjem složenih geometrija i materijala visoke čvrstoće, aditivna proizvodnja dovela je do značajnog napretka u učinkovitosti motora [21].

- ii. Lagani dijelovi motora

3D ispisani dijelovi motora često su lakši od svojih tradicionalno proizvedenih parova, a to doprinosi smanjenoj potrošnji goriva i emisijama, što je bitno za razmatranje u potrazi za održivim zrakoplovstvom. Na taj je način aditivna tehnologija postala pokretačka snaga razvoja vrhunskih pogonskih sustava, vodeći zrakoplovnu industriju prema većoj učinkovitosti i ekološkoj odgovornosti.

iii. Poboljšane strukturne komponente

Osim komponenti motora, aditivna tehnologija igra višestruku ulogu u zrakoplovstvu, te nudi neusporedivu svestranost u proizvodnji strukturnih dijelova, alata i prototipova. Strukturne komponente, kao što su nosači zrakoplova i unutarnja oprema imaju koristi od mogućnosti dizajniranja i ispisa složenih oblika koji optimiziraju omjer snage i težine [21].

iv. Bolja obrada alata putem aditivne tehnologije

Alati koji su ključni za procese proizvodnje i popravka, mogu se brzo i isplativo proizvesti putem 3D ispisa. To može uključivati učvršćenja koja drže komponente tijekom tradicionalnih proizvodnih metoda ili alata za sastavljanje ili rastavljanje dijelova komercijalnog mlaznog motora. Uz to, u popravcima i održavanju, 3D ispis se pokazao neprocjenjiv; omogućuje učinkovito stvaranje zamjenskih dijelova na licu mjesta, smanjujući vrijeme zastoja i troškove povezane s nabavom komponenti koje je teško pronaći [21].

2.3.4. Primjena aditivne tehnologije u automobilskoj industriji

Jedan od najkritičnijih aspekata u vezi s automobilskom industrijom je smanjenje težine komponenti. Automobilske aplikacije koriste napredne inženjerske materijale i složene geometrije kako bi smanjile težinu i poboljšale performanse vozila. Aditivna tehnologija je sposobna proizvesti dijelove od mnogih lakih polimera i metala koji su široko prihvaćeni u automobilskoj industriji [22].

Geometrija komponenata automobila značajno utječe na težinu, aerodinamiku i performanse vozila. Često su potrebni unutarnji kanali za hlađenje, skrivene značajke, tanke stijenke, fine mreže i složene zakrivljene površine. Aditivna tehnologija omogućuje proizvodnju vrlo složenih struktura koje mogu biti izuzetno lagane i istovremeno stabilne. Osim toga, pruža visok stupanj slobode dizajna, omogućava optimizaciju i integraciju funkcionalnih značajki, proizvodnju malih serija po razumnoj cijeni po komadu te visoku prilagodljivost proizvoda čak i u serijskoj proizvodnji.

Mnoge aplikacije u automobilskoj industriji zahtijevaju materijale koji su otporni na visoke temperature. Postoje aditivni procesi koji nude materijale sposobne podnijeti temperature znatno iznad prosječnih (105 °C), što je često trajna temperatura u motorima vozila. Materijali poput SLS najlona i određenih foto-stvrdnutih polimera prikladni su za takve primjene [22].

Jedna od glavnih prednosti aditivne proizvodnje je mogućnost naknadne obrade tiskanih dijelova kako bi se osigurala vodonepropusna barijera otporna na vlagu. Nadalje, mnogi materijali po svojoj prirodi pružaju prikladnost za upotrebu u vlažnim okruženjima.

Konsolidacija dijelova je značajan aspekt aditivne tehnologije koji omogućuje smanjenje broja komponenti u sklopu redizajniranjem. Ovaj pristup smanjuje težinu proizvoda i dugoročno gledano, smanjuje troškove proizvodnje. Smanjenjem broja dijelova također se smanjuju zalihe, a sklopovi se mogu zamijeniti jednim dijelom ako su potrebni popravci ili održavanje.

Aditivna tehnologija se sve više koristi u automobilskoj industriji za izradu prototipova. Primjerice, od vanjskih retrovizora u punoj veličini koji se brzo ispisuju jeftinim FDM-om, do detaljnih nadzornih ploča u boji, postoji prilagodljiva aditivna tehnologija koja odgovara svim potrebama za izradu prototipova. Neki inženjerski materijali omogućuju potpuno testiranje i provjeru valjanosti performansi prototipa.

S obzirom na visoke proizvodne količine u automobilskoj industriji (više od 100,000 dijelova godišnje), aditivna tehnologija se uglavnom koristi za izradu prototipova, a ne za serijsku proizvodnju krajnjih dijelova. Napretci u veličini industrijskih pisaa, brzini ispisivanja i dostupnosti materijala znače da je aditivna tehnologija sada održiva opcija za mnoge proizvodne serije srednje veličine, posebno za proizvođače luksuznih automobila koji ograničavaju proizvodne serije [22].

Aditivna tehnologija ima značajnu primjenu u proizvodnji jeftinih brzih alata za injekcijsko prešanje, termooblikovanje te šablone i učvršćenja, što je posebno važno u automobilskoj industriji za brzu i ekonomičnu proizvodnju malih do srednjih serija dijelova. Ova tehnologija omogućuje provjeru valjanosti i smanjuje rizik ulaganja u skupe alate tijekom faze proizvodnje. Iako je aditivna tehnologija prvotno prihvaćena kao alat za izradu prototipa, napredak u tehnologiji i materijalima omogućuje sve više proizvodnju krajnjih dijelova u malim i srednjim serijama.

Primjena aditivne tehnologije obuhvaća vanjske komponente kao i složene unutarnje dijelove poput mijeha, kanala za hlađenje, nosača za ugradnju te komponenata motora. Jedan značajan

primjer je Bugatti (Slika 2.26.), koji je ove godine uspješno proizveo potpuno funkcionalnu kočionu čeljust od titana koja je u potpunosti izrađena 3D ispisom. S ovakvim napretkom u proizvodnji krajnjih dijelova, 3D ispis će postati ključna tehnologija za ovu vrstu primjene [23]. Volkswagen Europa već primjenjuje aditivnu tehnologiju za proizvodnju opreme za alate umjesto tradicionalne nabave od dobavljača trećih strana. S 10-dnevnim vremenom obrade za pozicioniranje i montažu vijaka (u usporedbi s 56 dana korištenjem vanjskih izvora), aditivna tehnologija pokazuje se kao isplativo ulaganje u proizvodnju alata, unaprjeđujući cjelokupni proizvodni proces. Mogućnost brze izrade više iteracija dizajna u kratkom vremenu (uz minimalne dodatne troškove), čini 3D ispis učinkovitim alatom za razvoj proizvoda.

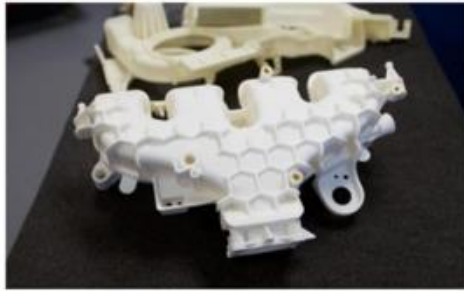
Naravno, dio mora proći kroz nekoliko ciklusa projektiranja prije nego što se dogovori konačni dizajn. Uz 3D ispis, ova se faza može dramatično ubrzati.



Slika 2. 26. – Bugatti 3D ispis kočione čeljusti [23]

Proizvođači automobila često znaju koristiti prednosti 3D ispisa za izradu rezervnih dijelova na zahtjev. Uz visoke troškove zaliha povezane sa skladištenjem rezervnih dijelova, 3D ispis pruža mogućnost proizvodnje potrebnih dijelova na vrijeme i na zahtjev, što dovodi do poboljšanog vremena isporuke, pojednostavljenog opskrbnog lanca i smanjenih troškova zaliha.

Upotrebom SLS-a za proizvodnju ne strukturalnih kanala malog volumena, kao što su sustavi kontrole okoliša (ECS) za zrakoplovne i trkaće performanse, mogu se dizajnirati visoko optimizirane i vrlo složene jednodijelne strukture (Slika 2.27.).



Slika 2. 27. – Kompleksan funkcionalan dizajn kanala otisnut u SLS najlonu [22]

Sa SLS-om je moguće proizvesti dijelove s promjenjivim debljinama stijenki i postići visok omjer čvrstoće i težine primjenom strukturno optimiziranih površinskih traka. Ova funkcionalnost je često vrlo skupa za ostvariti tradicionalnim metodama proizvodnje. Za SLS proces nema dodatnih troškova za kompleksnost, dijelovi se tiskaju bez potrebe za podrškom i s visokom razinom točnosti [22].

Za razliku od tradicionalnih metoda izrade prototipova, neki aditivni procesi mogu proizvesti višestruko bojane dizajne s kvalitetom završne obrade površine koja može parirati onoj postignutoj injekcijskim prešanjem. Aditivna tehnologija se također često koristi za proizvodnju automobilskih komponenti čiji je fokus estetika, a ne samo funkcionalnost, što uključuje proizvodnju dijelova poput bočnih retrovizora, kućišta svjetala, upravljača te cjelokupnog dizajna unutrašnje ploče s instrumentima. Brizganje materijala i SLA ispis su dvije najčešće korištene metode za estetske prototipove koji se izrađuju od foto-aktivirane smole (Slika 2.28.).



Slika 2. 28. – Središnja konzola izrađena aditivnom tehnologijom [23]

Mogućnost brze proizvodnje složenih, laganih nosača predstavlja ključnu prednost aditivne industrije. Ova tehnologija ne samo da omogućuje izradu organskih oblika i dizajna, već

zahtijeva minimalni angažman operatera, što znači da inženjeri mogu brzo prenijeti dizajn s računala na fizički proizvod u vrlo kratkom vremenu (Slika 2.29.). Ovo nije moguće postići tradicionalnim proizvodnim tehnikama poput CNC strojne obrade, gdje je potrebna visoka stručnost operatera stroja. Tehnologije kao što su SLS za najlon i metalni 3D ispis najprikladnije su za funkcionalne dijelove i nude širok spektar materijala, uključujući PA12 najlon i titan [23].



Slika 2. 29. – Funkcionalni nosač alternatora tiskan pomoću SLS najlona [23]

Dok proizvođači originalne opreme za automobile sve više uključuju aditivnu tehnologiju u razvoj i proizvodnju, jedan od problema za šire prihvaćanje ove tehnologije je veliki obujam proizvodnje. Samo u 2017. godini proizvedeno je više od 80 milijuna automobila, što jasno pokazuje da automobilska industrija snažno ovisi o masovnoj serijskoj proizvodnji. Stoga, 3D ispis ne treba gledati kao zamjenu za tradicionalne metode proizvodnje koje su dobro prilagođene masovnoj proizvodnji, već kao komplementarni alat posebno koristan za manje serije proizvoda.

3. Ponašanja proizvoda dobivenih aditivnim tehnologijama u korozivnim sredinama

Aditivna proizvodnja (AM) neprekidno raste i proširuje horizonte upotrebe materijala u proizvodnji. Dok su u početku termoplasti dominirali 3D printanjem, metalni sustavi su u posljednjem desetljeću napravili ključni korak naprijed, rješavajući osnovne probleme za inženjere i istraživače.

Aditivna tehnologija je otvorila široko polje istraživanja te potaknula razvoj legura i novih tehnika kako bi se optimizirao cijeli proces, počevši od svojstava sirovih materijala do konačne karakterizacije komponenti. Razlog su prednosti koje proces nudi u usporedbi s tradicionalnim metodama proizvodnje. Razvoj aditivne proizvodnje ubrzava prilagodbu troškova i povećava učinkovitost u proizvodnji raznovrsnih komponenti za različite svrhe. Smanjenje potrošnje energije do 25% i smanjenje otpada i troškova materijala do 90% su neki od značajnih postignuća, što čini aditivni proces izuzetno privlačnim.

Aditivna proizvodnja (AM) omogućava jednostavno oblikovanje različitih složenih oblika, što olakšava dobivanje specifičnih komponenti za biomedicinske primjene [24, 25] i zrakoplovnu industriju [26, 27]. U tim područjima, legure titana i aluminijske često su preferirane zbog svojih mehaničkih svojstava i relativno male mase, što je ključno za obje industrije. Materijali na bazi željeza, posebno nehrđajući čelici, često se koriste u aditivnoj tehnologiji kao alternativa u primjenama gdje je potrebna otpornost na koroziju u kombinaciji s mehaničkim svojstvima [28, 29].

Razumijevanje uvjeta procesa aditivne tehnologije, naknadne obrade i odnosa struktura i performanse nehrđajućih čelika važno je za stvaranje još otpornijih materijala.

Interes za korištenje aditivne proizvodnje (AM) u izradi nakita i komponenti luksuznih satova kontinuirano raste iz nekoliko razloga. Osim što AM omogućava dizajnerske inovacije, postoji i ekološka i ekonomska motivacija. Proces oporavka plemenitih metala kao što je zlato složen je i skup, no primjenom zlata kao legirajućeg elementa, taj se korak može zaobići [30]. Trenutno, platina i njene legure su najčešće korišteni plemeniti metali u AM-u za izradu visokokvalitetnih metalnih proizvoda.

Legure nikla i aluminijske bronce (NAB) intenzivno se koriste u pomorskoj industriji, a nedavno je porastao interes za njihovu aditivnu proizvodnju. Njihova mikrostruktura može

varirati u usporedbi s konvencionalno lijevanim NAB legurama, a neka istraživanja su pokazala poboljšanja u njihovim mehaničkim i korozijskim svojstvima [31].

Primjene poput ovih u pomorskoj industriji zahtijevaju visoku kontrolu kvalitete i specifična svojstva otpornosti na koroziju, uz istovremenu mehaničku izdržljivost. Utjecaj tradicionalnih tehnika na ta svojstva u metalnim komponentama proizvedenim aditivnom proizvodnjom (AM) temeljito je proučen. Ipak, primjećuje se nedostatak podataka o otpornosti na koroziju aditivnih metalnih materijala u usporedbi s tradicionalno izrađenim objektima. Stoga je glavni cilj budućih istraživanja steći uvid u najvažnije probleme vezane uz sve vrste nedostataka koji se mogu pojaviti tijekom i nakon glavnih aditivnih procesa te istražiti njihov utjecaj na otpornost na koroziju aditivnih metalnih dijelova u njihovom izvornom stanju.

4. Dosadašnja iskustva

Kontrola je u svim procesima obrade metala od iznimne važnosti, a isto vrijedi i za aditivne proizvodne procese, jer oni mogu značajno utjecati na mehanička svojstva materijala. Posebno je važno minimizirati ili spriječiti greške tijekom procesa obrade, pogotovo kada je riječ o otpornost na koroziju. Stoga će se u ovom poglavlju raspravljati o pojavi grešaka tijekom obrade metala, te njihov utjecaj na gubitak svojstava otpornosti na koroziju.

Unatoč značajnom napretku i poboljšanjima koje pružaju tehnike aditivne proizvodnje, pojava grešaka u izrađenim dijelovima može značajno narušiti fizikalno-kemijska svojstva komponenti, a time i njihovu funkcionalnost. Budući da nedostatak predstavlja diskontinuitet materijala koji negativno utječe na svojstva tog materijala, važno ga je izbjegavati tijekom obrade metalnih sustava. Ključno je definirati pojam nedostataka u materijalu obrađenom aditivnom proizvodnjom s obzirom na specifičnosti svakog procesa, kao što su kemijski sastav i geometrija materijala te varijable procesa poput temperature, brzine potencijalne oksidacije, brzine toplinskog toka, sustava vakuumiranja, itd.

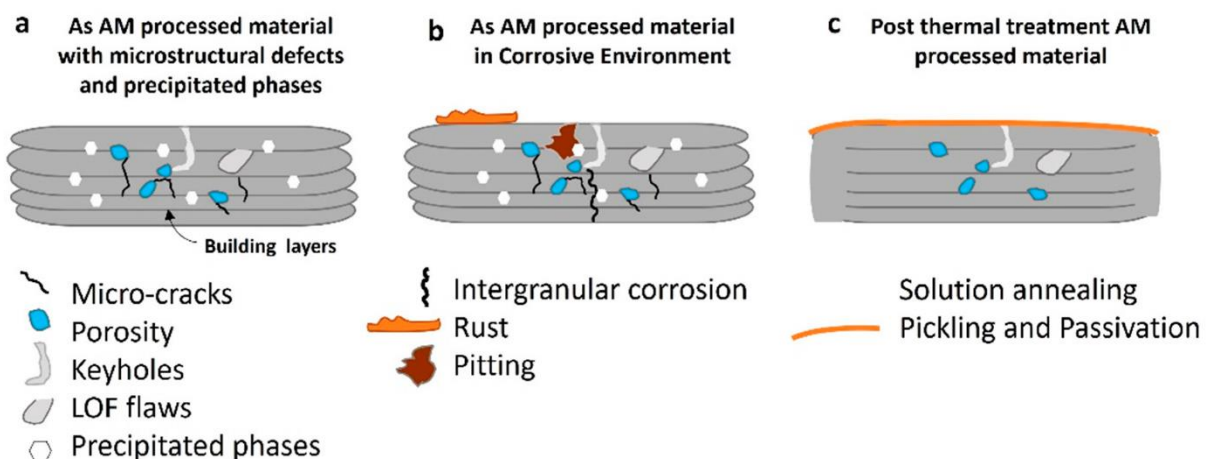
Greške predstavljaju uobičajen problem u svim područjima aditivne tehnologije, a često su identificirane u WAAM-u i SLM-u. Međutim, greške koje se javljaju tijekom WAAM-a su najviše istražene [32]. Parametri kao što su preostala naprezanja i deformacije mogu utjecati na ponašanje loma i otežati postizanje potrebnih tolerancija komponenti. Stoga je važno razumjeti da je najveći nedostatak diskontinuitet u materijalu, te da veći i heterogeno raspoređeni nedostaci obično imaju veći negativan utjecaj u usporedbi s drugim klasičnim metodama obrade. Najveći kriteriji za nedostatke, poput vrste, veličine, orijentacije i distribucije, od ključne su važnosti. Također je važno razumjeti svojstva aditivnih komponenti i povezane učinke grešaka, kao što su poroznost i pukotine, kako bi se razumio njihov utjecaj [33].

4.1. Greške u metalnim sustavima uslijed aditivne tehnologije

Kontrola korozije može se ostvariti putem praćenja greški koje nastaju tijekom procesa aditivne proizvodnje. Stoga je važno prepoznati greške u materijalu obrađenom aditivnom tehnologijom, te razumjeti njihov utjecaj na konačna svojstva. U ovom poglavlju opisat će se glavni nedostaci koji se spominju u literaturi i njihova izravna povezanost sa svojstvima različitih komponenti legura dobivenih procesom aditivne proizvodnje. Ti nedostaci nisu strogo kategorizirani po jedinstvenom tipu, ali najčešće se susreću pukotine, poroznost,

preostala naprezanja, nehomogena mikrostruktura, neuravnotežen kemijski sastav, pojava krhkih faza, anizotropna svojstva te mikrogalvanske ćelije. Neki od ovih nedostataka prikazani su u shematskom prikazu na Slici 4.1. pod:

- koja ilustrira njihovo formiranje tijekom sloj-po-sloj procesa izgradnje aditivne tehnologije, kao što su poroznost, nedostatak protoka materijala, mikropukotine, i formiranje intermetalnih faza koje nisu vidljive golim okom (nisu prikazane u shemi).
- koja detaljno opisuje pojavu dodatnih nedostataka zbog utjecaja korozivnog okoliša na komponente izrađene aditivnom tehnologijom. Na primjer, intergranularna korozija i korozija pitting-a mogu biti prisutne u mikrostrukturnim slojevima zajedno s nedostacima aditivnog procesa, uzrokujući značajnu mikrostrukturnu štetu.
- koja pruža opći prikaz komponente nakon postupaka obrade, kao što su tretmani žarenja u otopini na određenoj temperaturi i tijekom određenog vremena, te postupci pasivizacije površine, koji poboljšavaju homogenizaciju mikrostrukture i štite materijal od korozivnih okoliša, površinski i iznutra.



Slika 4. 1. – Shematski prikaz materijala obrađenog aditivnom proizvodnjom (AM) i prisutnost nekoliko mikrostrukturnih nedostataka [32]

Prikazan je pregled trenutačnog stanja fokusiran na greške prisutne u različitim legurama koje se koriste u WAAM postupku radi kontrole zahtjeva za poboljšanjem kvalitete u specifičnim industrijskim primjenama. Algoritam je optimiziran kako bi identificiralo odgovarajuće procesne parametre [34] te glavni nedostaci koji se generiraju tijekom WAAM postupka (poroznost, podrezivanje i ispupčenja). Definirani su mehanizmi za formiranje nedostataka i njihovu klasifikaciju u SLM-u za uobičajene greške poput poroznosti, nepotpune fuzije, pukotina, grubosti površine i delaminacije. Ipak, bitno je istaknuti da greške iznimno ovise i o

kemijskom sastavu materijala koji se obrađuje, što je očito na leguri $AlSi_{10}Mg$ korištenoj u SLM-u [35], gdje su nedostatak fuzije i poroznost identificirani kao najčešći nedostatci. Preostala naprezanja obično se induciraju u procesu SLM-a zbog visokih toplinskih gradijenata koji se javljaju u procesu, što također može uzrokovati pukotine i deformacije u obrađenom materijalu [36].

Provedeno je istraživanje koje povezuje kemijski sastav s korozivnim ponašanjem brojnih materijala u raznim nepovoljnim uvjetima. Istaknula se potreba dubljeg temeljnog razumijevanja MAM-a i ukazalo se na važnost standarda i standardiziranih testova, poput pripreme uzoraka [37]. Zapravo, ključno je postići jedinstveno razumijevanje složenih odnosa među svim varijablama uključenim u proces. Unatoč tome, sve je veći razvoj tehnika aditivne proizvodnje kao alternative konvencionalnoj obradi, koja utječe na nove metalne materijale, te zahtijeva sveobuhvatnu periodičnu reviziju.

4.1.1. Klasifikacija i identifikacija

Budući da različiti procesi mogu uzrokovati različite greške, nije lako uspostaviti preciznu klasifikaciju. Također, neki nedostatci koji se mogu pojaviti tijekom procesa aditivne proizvodnje, poput poroznosti, mogu se smatrati poželjnima radi proizvodnje lakših komponenti, iako smanjuju mehaničke osobine. U ovom radu razmatrane su greške koje imaju negativan utjecaj na mikrostrukturu i/ili makrostrukturu materijala. Glavni nedostatak koji se pojavljuje u određenim postupcima aditivne proizvodnje je formiranje "ključanica" [38]. U istraživanju provedenom od strane LLNL-a [39], otkrivena je dinamika unutar jednog od tih procesa, gdje se male čestice ili skupovi praha izbacuju iz staze lasera, te se ponovno talože na dijelovima, što može dovesti do greške.

Poroznost se odnosi na šupljine unutar zavarenog sloja, te se smatra greškom jer utječe na performanse zavara. Konkretno, prisutnost poroznosti smanjuje ukupnu gustoću dijelova i time smanjuje mehaničke osobine proizvedenih komponenti. Podrezivanje je povezano s konkavnošću zavarenog spoja, što kompromitira zahtjeve tolerancije, dok se izbočenje odnosi na neujednačeno taloženje materijala.

Nedostatci LOF rezultata su interakcije čestica prskanja materijala s laserskim snopom, a klasificirana su dva tipa poroznosti u dijelovima proizvedenim aditivnom tehnologijom, a to su:

- poroznost nedostatka fuzije (LOF), rezultat interakcije čestica prskanja materijala s laserskim snopom,
- plinska poroznost (GP).

LOF nužno ne proizlazi iz interakcije čestica prskanja, već može nastati i zbog nedovoljnog unosa energije koji ne otopi potpuno prah u sloju [40].

Razmotrene su različite vrste mikrostrukturnih nedostataka, te njihovi mehanizmi nastajanja, njihov utjecaj na svojstva materijala te sposobnost postojećih metoda karakterizacije za dijelove proizvedene postupcima aditivne proizvodnje (AM) s prahom [41]. Ističe se važnost pronalaska ovih grešaka pomoću neinvazivnih testova, gdje se otkrilo da greške u materijalima proizvedenim aditivnim postupcima značajno smanjuju otpornost na zamor [42]. Korištenjem metoda strojnog učenja, uspješno se razlikovati različite vrste nedostataka prema njihovoj geometriji i veličini; npr. plinsku poroznost i pore nastale ključanjem (relativno sferične, veličine oko 50 μm ili manje) te pore zbog nedostatka fuzije s nepravilnom morfologijom, koje su često znatno veće. Pokazalo se da se stohastički sudari događaju između čestica koje su gotovo istovremeno izbačene iz zone interakcije lasera i čestica izbačenih s udaljenih mjesta, što potvrđuje postojanje LOF greški [43]. Proučavan je i učinak izbačenog rastaljenog materijala i njegovog prskanja na uzorcima proizvedenim raznim postupcima, pri čemu su pukotine glavni nedostaci. Osim toga definirane su tri metode za provjeru poroznosti i utvrdio se značajan utjecaj ovog nedostatka na obrazac zamornih pukotina u SLM legurama Ti-6Al-4V [44].

Budući da je mikrostruktura prilično anizotropna u komponentama proizvedenim aditivnom proizvodnjom (AM), utvrđeno je da je moguće kontrolirati cjelokupnu mikrostrukturu nehrđajućeg čelika AlSi 316 i tako izbjeći potencijalne naknadne greške [45]. Modulacijom intenziteta lasera u stvarnom vremenu, specifične mikrostrukture i svojstva mogu se izravno oblikovati u dijelovima proizvedenim aditivnom proizvodnjom [46]. Poroznost je posebno kritična, osobito za aluminijske legure, koje su nedavno proučavali brojni autori [47, 48], što je omogućilo klasifikaciju malih i homogeno raspoređenih pora vodika te velikih i nehomogeno raspoređenih procesnih pora. Primijetilo se formiranje aluminijskog oksida pri čemu je izvor kisika i iz žice i iz podloge, koji se disocira u procesu temeljenom na luku i može ući u rastaljeni metal, uzrokujući veliki broj pora u aluminijskim legurama.

Poroznost igra važnu ulogu u niobijevim i tantalovim legurama koje se koriste za biomedicinske svrhe zbog njihovog korozijskog ponašanja. Naime, kako se poroznost povećava, oslobađa se

veća količina niobijevih iona u usporedbi s masivnim uzorcima niobij - tantalove (NiTi) legure. Međutim, količina oslobođenih iona ostaje unutar raspona vrijednosti za konvencionalno proizvedene NiTi legure [49]. Važno je napomenuti da je bilo nekoliko pokušaja smanjenja oslobađanja Ni iona iz konvencionalno proizvedenih NiTi dijelova.

Za poboljšanje mehaničkih svojstava legura proizvedenih WAAM postupkom preporučuje se odgovarajuća toplinska obrada otapajućeg žarenja, kao što je opaženo kod legure *Hastelloy C276*. Ova obrada uzrokuje očvršćivanje čvrste faze smanjujući udio krhkih faza pri PHT na 1177 °C [50]. Za pouzdan vijek trajanja pod zamorom, potrebno je ukloniti zaostala naprezanja (u ovom radu, zanemarena je uloga zaostalih naprezanja, jer je na svim uzorcima provedena toplinska obrada za ublažavanje naprezanja nakon proizvodnje).

Sigurnosne kritične aditivne komponente moraju se pregledati nakon proizvodnje kako bi bili sigurni da nema nedostataka, bilo da se radi o degradaciji materijala ili odstupanju od karakteristika. Najčešće korišteni test temelji se na neinvazivnim metodama, poput faznog ultrazvučnog testa za provjeru čelika korištenog u WAAM procesu, pri čemu istraživači generiraju greške kako bi se stvorio uzorak za pronalaženje nedostatka [51].

Kako bi se kontrolirala prisutnost i raspodjela nedostataka, predložila se provjera temeljena na akustičkim signalima u dijelovima proizvedenim SLM postupkom. U međuvremenu, predložila se rendgenska mikro-računalna tomografija (μ CT) i metalografska analiza za procjenu unutarnjih greški uzoraka $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$ legure, pokazujući da tomografija nudi bolju preciznost i niže troškove od metalografske analize pri istraživanju sličnih volumena materijala. Slično tome, provelo se ispitivanje poroznosti koristeći metalografiju i računalnu tomografiju kako bi proučavali uzorke AlSi_{12} legure [52].

Pokazalo se da postoji jasna razlika između dviju vrsta poroznosti u *LMD Inconel 718* leguri: nedostatak fuzije i plinska poroznost. Obje su posljedica različitih faktora koji su uglavnom povezani s parametrima procesa i dinamikom rastaljenog materijala, te je moguće optimizirati njihovu prisutnost na niskim vrijednostima. Također je zabilježeno da se poroznost i nepravilnosti, poput područja granice rastaljenog metala i kolumnarne strukture, mogu značajno smanjiti nakon primjene toplinskog izostatičkog pritiska i starenja nakon SLM procesa na leguri *Inconel 718* [53].

Također je važno napomenuti da nisu uočene greške na sučelju između ugljičnog manganskog čelika i dupleks čelika prilikom korištenja WAAM postupka, te je postignuta potpuna fuzija

između dva sloja [54]. Međutim, proučavala se i gradirana legura Ti-6Al-4V, gdje se primijetilo da ovaj spoj sadrži morfološke nedostatke, uključujući prelijevanje materijala i makroskopsko pucanje.

Stoga, glavni nedostaci otkriveni u konvencionalnim tehnikama obrade također se opažaju u komponentama proizvedenim aditivnom proizvodnjom. Ipak, neki nedostaci aditivnih legura mogu varirati u skali duljine u usporedbi s kovanim ili lijevanim legurama. Na primjer, poroznost ili pukotine mogu biti u rasponu od mikrona do milimetra, dok zaostala naprezanja mogu biti na skali od nekoliko metara [29]. Tablica 4.1. sadrži glavne nedostatke raznih metalnih sustava nastalih aditivnom proizvodnjom.

Tablica 4. 1. - Glavni nedostaci metalnih sustava nastalih aditivnom proizvodnjom [29]

| MATERIJAL | POSTUPAK | NEDOSTATAK |
|------------------|------------|---------------------------|
| Inconel | LMD | Plinska poroznost |
| Nehrđajući čelik | SLW, SLM | LOF, poroznost |
| CoCrMo legura | PBFAM | Nedostatak fuzije |
| Ti legure | SLM | Mane |
| Al legure | WAAM | Poroznost vodika, oksidi |
| Fe superlegure | WAAM, LPBF | Krhke faze, mikropukotine |

4.2. Lagani metali i aditivna proizvodnja

Aluminijeve i titanijeve legure su jedne od dvije najistraživanijih laganih legura zbog njihovih izvrsnih korozivnih svojstava, istovremeno nudeći relativno malu masu i dobre mehaničke karakteristike. U posljednjih pet godina, prema „Web of Science-u“, objavljeno je 4.549 članaka o titanu u aditivnoj proizvodnji. Međutim, samo je 1.389 članaka istraživalo utjecaj aditivnog procesiranja otpornosti na koroziju. S druge strane, objavljen je 1.141 članak, koji su proučavali aluminijske legure u aditivnoj proizvodnji.

Stoga su u ovom poglavlju obrađeni opći aspekti i problemi vezani uz aditivnom tehnologijom obrađene aluminijeve i titanijeve legure.

Među materijalima koji se mogu koristiti u tehnikama aditivne proizvodnje nalaze se lagani metali, uključujući berilij, čija primjena može biti iznimno značajna u sektoru nuklearne fuzije, zahvaljujući velikom opsegu kontrole koju omogućuju parametri aditivne proizvodnje. Ipak, glavni interes za korištenje laganih metala u aditivnoj proizvodnji potječe iz industrijskog sektora, posebno iz automobilske, zrakoplovne i medicinske industrije. To je posljedica navedenih prednosti aditivne proizvodnje, uz raznolike mogućnosti koje lagani metali pružaju omogućujući bolju kontrolu težine komponenti. No, upotreba laganih metala mora izdržati izazovne uvjete na koje su izloženi. Stoga se obično ne koriste u čistom obliku, već kao legure sposobne izdržati izuzetno teška mehanička opterećenja u kritičnim uvjetima tlaka, temperature ili korozivnih okoliša.

Stoga, razvoj parametara procesa aditivne proizvodnje za uspješno ispisivanje ovih legura može unaprijediti prihvaćanje aditivne tehnologije u različitim sektorima. Svi trenutni metodološki pristupi aditivnoj proizvodnji, uključuju, ali ne i ograničavaju fuziju praha pomoću laserskog/elektronskog snopa, postupke s puhanjem praha, tehnike povezane s žicom i lukom, vezivno špricanje te postupke trenja.

U Tablici 4.2. prikazani su povezani problemi s metalnom aditivnom proizvodnjom (MAM) i njihova rješenja.

Tablica 4. 2. - Povezani problemi s metalnom aditivnom proizvodnjom (MAM) i njihova rješenja [55, 56, 57]

| PROBLEM | UZROK | RJEŠENJE |
|-------------------|---|--|
| Hlađenje | Materijali nisu u stanju izdržati toplinu koja se stvara tijekom procesa aditivne proizvodnje | Dodaje se vanjski dio koji hladi opremu kao elektroničko kućište |
| Trošak materijala | Lakoća materijala otežava njihovo točno mjerenje sve dok nema dovoljno slojeva | Stvaranje različitih uređaja za rješavanje problema |
| Naglo taloženje | Kontrola taloženja nije precizna zbog nižeg tališta lakih metala | Potrebno je dodati međukomad na kojem se rastaljeni materijal akumulira prije taloženja ili proći laserom koji spaja materijal |

4.2.1. Aluminijske legure

Legure aluminijske su jedan od glavnih sustava u kojima se koristi aditivna proizvodnja, posebno u SLM procesu, te se mogu koristiti u različitim industrijama, od medicine do zrakoplovstva. Obrada ovih legura je zanimljiva zbog poteškoća povezanih s laserskim taljenjem aluminijske, gdje dijelovi mogu ukazati na različite greške [58]. Poroznost ili visoka površinska hrapavost, preostala naprezanja i preostali neotopljeni prah u ispisanim dijelovima neke su od greški koje se formiraju, a koje utječu na svojstva otpornosti na koroziju aluminijskih legura. Postoje razni parametri koji mogu utjecati na mikrostrukturna svojstva i površinsku hrapavost konačno ispisanih dijelova, pa se stoga post-aditivni tretmani mogu primijeniti kako bi se smanjila takva hrapavost. Još jedan primjer je primjena post-procesnih elektropoliranja (miješanja sa staklenim kuglicama), koji su pokazali bolju otpornost na koroziju u usporedbi s izravno ispisanim dijelovima ili uzorcima obrađenim sunčevom svjetlošću [59]. S druge strane, utjecaj legirajućih elemenata poput silicija i magnezija u legurama AlSi i AlSiMg pokazao je različito ponašanje prema koroziji. Neka istraživanja su pokazala da se bolje ponašanje prema koroziji nalazi u legurama s većim udjelom silicija, u usporedbi s legurama AlSiMg s većim udjelom magnezija. To je većinom zbog formiranja Mg_2Si precipitata koji utječu na stvaranje rupičaste korozije. Međutim, u komponentama aditivne proizvodnje u stanju u kojem su izgrađene, formiranje čestica Mg_2Si još nije potvrđeno [60].

Uz to, tijekom istraživanja provedena su ispitivanja na izgrađenim dijelovima putem SLM aditivnog procesa kako bi se usporedilo ponašanje korozije s neobrađenim dijelovima. Opazilo se da izloženost temperaturama između 300 °C i 550 °C tijekom dva sata, uz brzo hlađenje vodom, rezultira odvojenim silicijevim česticama u matrici, što dovodi do veće gustoće korozije i nižih korozivnih potencijala. Povećanje veličine silicijevih precipitata ograničava formiranje kompaktnog oksidnog sloja. Nadalje, legure aluminijske pokazuju izdužena zrna koja su poravnata s ekstruzijskim smjerom, što se značajno mijenja tretmanima koji rezultiraju visokoučinkovitom legurom s mikrostrukturom zrna [61, 62].

4.2.2. Titanjske legure

Postoje dva razloga zašto je upotreba titanjskih legura u aditivnoj proizvodnji relevantna. Prvi je činjenica da su ove legure biokompatibilne, stoga, ako postoji mogućnost stvaranja gotovo bilo kojeg oblika prilagođenog specifičnim potrebama, ova proizvodnja je bitna. S druge strane,

aktivnost titanijevih legura je smanjena zbog njihovih visokih troškova, što znači da je važno smanjiti otpad, što je još jedna prednost aditivne proizvodnje [63].

Općenito je potrebno pravilno karakterizirati mehanička svojstva svakog materijala koji se koristi. Brzo stvrdnjavanje tijekom aditivnog procesa dovodi do formiranja visoko napregnutih faza, što rezultira pogoršanjem mehaničkih svojstava i pojavom korozije na dijelovima. Osim toga, otkrile su se male nehomogenosti poput praznina ili pukotina čije su veličine ispod prostorne rezolucije optičke mikroskopije za Ti-6Al-4V dijelove proizvedene selektivnim laserskim taljenjem. Ovaj problem potvrđuje potrebu za korištenjem tehnika visoke rezolucije za kontrolu aditivnih objekata.

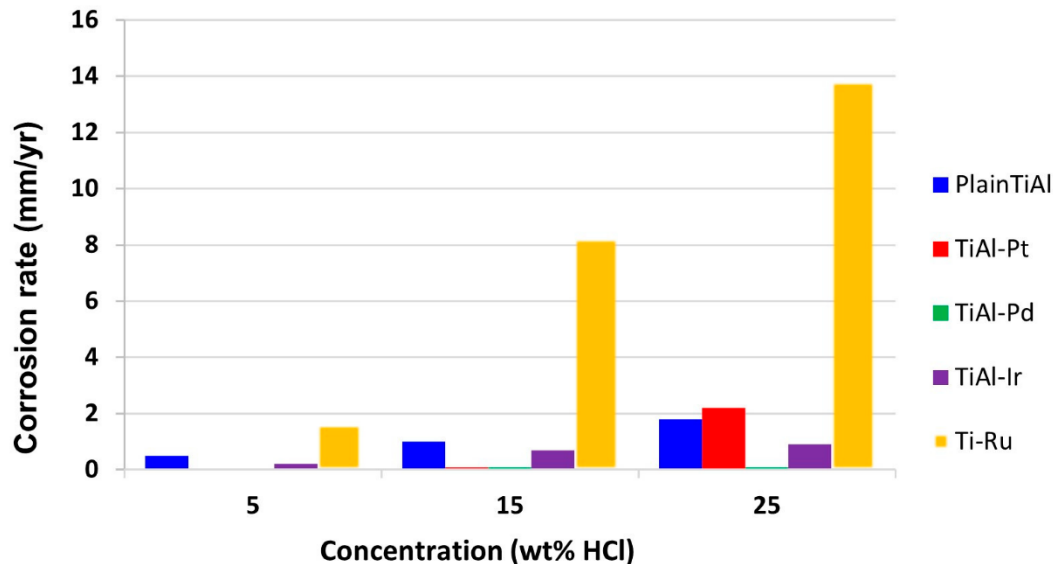
Predstavljen je prošireni pregled titanijevih legura proizvedenih postupkom EBM-a u kojem je objašnjeno nekoliko važnih pitanja koja su povezana s problemima unutar tehnike aditivne proizvodnje, nedostacima otkrivenim nakon toga te mehaničkim svojstvima u usporedbi s konvencionalno izrađenim komponentama. Međutim, malo je informacija o svojstvima otpornosti na koroziju titanijevih legura proizvedenih aditivnom proizvodnjom. Na primjer, prikazuju se rezultati legure Ti-6Al-4V izrađene postupkom EBM-a koja pokazuje transformaciju iz stabilne prije β faze u stabilnu α fazu. Poboljšanje otpornosti na koroziju opaženo je nakon većeg udjela β faze i fino lamelarne α/β faze s različitim ponašanjem u usporedbi s tradicionalno izrađenim legurama Ti-6Al-4V [64].

U čistim legurama titana, mikrostruktura uglavnom se sastoji od β zrna i kristalne strukture, a dodavanjem aluminijske i vanadijske, predstavlja se transformirana β faza, koja je različita α -morfologija. Međutim, vanadij radikalno mijenja mikrostrukturu Ti-Al, budući da uglavnom dovodi do vrlo fine igličaste α faze, a neke su obilježene intergranularnom β fazom [65].

Provela se usporedba otpornosti na koroziju legure Ti-6Al-4V koja je konvencionalno izrađena i L-PBF. Rezultati su pokazali slične vrijednosti Ecorr s malim poboljšanjem u leguri Ti izrađenoj AM-om. Izvođenje toplinske obrade prije konačne primjene izgrađenih AM dijelova viđeno je kao rješenje za poboljšanje korozivnog ponašanja. Utvrđeno je da je stopa korozije legura Ti izrađenih AM-om gotovo 16 puta gora od hladno valjanih komponenti Ti, uglavnom kao rezultat formiranja faza izvan ravnoteže tijekom AM procesa. Ako se toplinska obrada provede pravilno, ovo smanjenje korozivnih svojstava može se smanjiti ili čak eliminirati. Za leguru Ti-6Al-4V proizvedenu tehnikom aditivne proizvodnje temeljene na laserskom taljenju praha, idealan proces je postupak post-analizne toplinske obrade na 800 °C tijekom 2 sata, čime se postiže da korozivno ponašanje dijela može biti usporedivo s komercijalnim uzorcima, zbog

oslobađanja naprezanja martenzitne faze i formiranja β Ti-6Al-4V faze BCC strukture, koja ima veću otpornost na koroziju.

Kod legura Ti-Al, postoje tri glavna intermetalna spoja, gama Ti-Al, alfa 2-Ti₃Al i Ti-Al₃. Od ta tri, gama TiAl je dobio najviše interesa i primjene. Poseban način poboljšanja stabilnosti pasivnog sloja je dodavanje metala iz platinske skupine. Stoga se povećava otpornost na koroziju, i ne očekuje se da će ove legure biti izložene značajnom korozivnom učinku, budući da povećavaju korozivni potencijal na plemenitije vrijednosti. Dodatci metala iz platinske skupine olakšavaju katodnu depolarizaciju pružajući niske koncentracije vodika, što mijenja svojstva legure u pozitivnom smjeru, gdje je moguća pasivacija oksidnog sloja. Relativno male koncentracije određenih plemenitih metala dovoljne su za značajno povećavanje otpornost na koroziju titana u reducirajućim kiselim medijima. Vrlo jasan primjer kako to doprinosi poboljšanju korozije je uranjanje u 25% HCl otopinu (Slika 4.2.). Dodatak mijenja katodni proces u aktivno područje pojedinačne Ti-Al legure. Katodna modifikacija Ti-Al legure legirane s metalima iz platinske skupine dogodila se zbog tih metala koji se nakupljaju na površini Ti-Al legura, što istovremeno povećava učinkovitost evolucije vodika i inhibira otapanje metala [66].



Slika 4. 2. - Brzine korozije Ti-Al legura s dodatkom metala iz platinske skupine u otopinama 5, 15 i 25% HCl [66]

Lagani metalni sustavi poput titanijevih i aluminijevih legura su ključni u biomedicinskoj i zrakoplovnoj industriji. Komponente proizvedene aditivnom proizvodnjom zahtijevaju kontrolirani procesiranje kako bi se izbjeglo stvaranje faza izvan ravnoteže i spriječilo smanjenje otpornosti na koroziju. Potrebna su daljnja istraživanja kako bi se razumio utjecaj

određenih parametara AM procesa na otpornost na koroziju aluminijevih i titanovih komponenti, kao i njihovo poboljšanje u usporedbi s konvencionalno obrađenim dijelovima.

4.3. Duplex nehrđajući čelici i aditivna proizvodnja

Dupleks nehrđajući čelici (DSS) su naširoko istraživani zbog svojih mehaničkih i korozijskih svojstava, te zbog njihove otpornosti na koroziju. Stoga su u ovom poglavlju predstavljene glavne značajke AM proizvodnje i problemi vezani uz otpornost na koroziju dupleks nehrđajućih čelika (DSS), koji su najčešće izrađivani putem AM procesa među ovim vrstama čelika.

Dupleks nehrđajući čelici imaju široku primjenu kao konstrukcijski materijali u mnogim industrijama i različitim okruženjima, jer ovi čelici posjeduju visoka mehanička svojstva i otpornost na koroziju zahvaljujući svojoj dvofaznoj mikrostrukturi (ferit δ i austenit γ) [67]. Neke od njihovih primjena uključuju kemijsku, naftnu, plinsku, prehrambenu i pomorsku industriju, gdje njihova dobra izvedba i prihvatljivi ekonomski troškovi mogu zamijeniti alternativne materijale poput legura na bazi nikla. Ovi čelici mogu pokazivati taloženje nepoželjnih intermetalnih faza, karbida i nitrida pri različitim temperaturama. Osobito, u rasponu od 600 °C do 1000 °C, sigma faza (σ), chi-faza (χ), karbidi ($M_{23}C_6$, M_7C_3) ili nitridi (CrN , Cr_2N), mogu se taložiti i pogoršati njihova mehanička svojstva kao i smanjiti njihovu otpornost na koroziju [68, 69]. Nadalje, intermetalne faze sadrže veće količine željeza (Fe), kroma (Cr) i molibdena (Mo) te stoga mogu biti glavni faktori odgovorni za smanjenje žilavosti i korozije u obliku rupica. Zbog elemenata koji formiraju ferit (Fe, Cr i Mo), ove sekundarne faze se najvjerojatnije talože iz feritne faze i, u nekim slučajevima, mogu dovesti do njenog potpunog trošenja.

Kako bi se prikazala složenost mikrostrukture koja može nastati pri obradi dupleks nehrđajućih čelika (DSS) pomoću aditivne proizvodnje (AM), vrijedno je napomenuti da postoji određena kontroverza oko transformacije iz delta ferita tijekom toplinske obrade nakon konvencionalne obrade lijevanjem, koja je tek nedavno riješena [70].

Uobičajena mikrostruktura koja se opaža u tipičnoj obrađenoj mikrostrukturi sastoji se od ferita ($47 \pm 4\%$) i austenita ($53 \pm 4\%$).

Materijali dobiveni vrućim valjanjem pružaju brojne potencijalne šupljine, što ubrzava širenje pukotina duž granice između ferita i austenita, te to uzrokuje ozbiljno pucanje [71]. Istovremeno, zavareni materijal ima tipičnu mikrostrukturu s feritom ($42,1 \pm 3,0\%$) i

Widmanstätten austenitom ($57,9 \pm 3,0$)%, ovo je proučavano s masivnim pločama σ faze koje su precipitirane u feritnoj fazi [72].

Zbog dobrih svojstava feritno-austenitne mikrostrukture i, stoga, širokog raspona primjena koje DSS može pružiti, industrija sve više obrađuje DSS putem tehnika aditivne proizvodnje (AM). Takva obrada ne samo da omogućava dobivanje različitih oblika i gustih materijala, već može biti i alternativni proces konvencionalnim tehnikama. Međutim, neki od glavnih problema s tehnikama obrade odnose se na taloženje nepoželjnih sekundarnih faza i kontrolu ravnoteže dviju glavnih faza kako bi se održala poželjna mehanička svojstva i, što je još važnije, svojstva otpornosti na koroziju, zbog teških uvjeta u kojima se koriste. Stoga su u sljedećem poglavlju prikazani rezultati korozije za neke tipične razrede dupleks nehrđajućih čelika.

4.3.1. Glavni procesi aditivne proizvodnje i povezani problemi

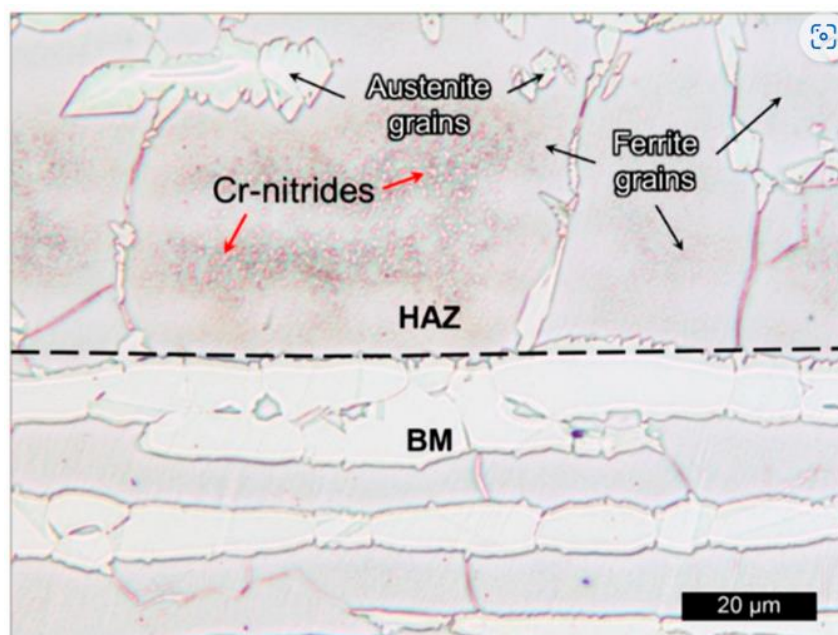
Aditivno proizvedeni čelici mogu biti osjetljiviji na koroziju zbog grešaka koje se mogu pojaviti tijekom procesiranja. Ne samo prisutnost intermetalnih faza, već i mikrostrukturne pogreške koje se pojavljuju nakon procesa poput poroznosti (zbog nepotpunog spajanja između uzastopnih topljenih slojeva ili lokalizirani greški), mogu biti važni aspekti kada se razmatra smanjenje otpornosti na koroziju. Međutim, u nekim slučajevima, (primjerice tijekom SLM procesiranja), poroznost je znatno smanjena [73, 74]. Može se postići fino zrnata mikrostruktura, čime se povećava otpornost na koroziju. Osim toga, veći broj granica zrna potiče difuziju elemenata koji bi mogli formirati stabilne pasivne slojeve. Istraživanja su pokazala da se različiti AM nehrđajući čelici bolje oblikuju u pogledu otpornosti na koroziju od istih deformiranih nehrđajućih čelika. Nadalje, kako je prikazano gore, većina AM procesa za nehrđajuće čelike zahtijeva kontrolirane brzine hlađenja i toplinske tretmane kako bi se postigla optimalna mikrostruktura i uravnoteženi omjer austenita i ferita kako bi se održala željena svojstva otpornosti na koroziju. Opće ponašanje i otpornost na koroziju nekih uobičajenih klasa dupleks nehrđajućih čelika nakon AM procesiranja prikazana je u nastavku.

i. Procesii aditivne proizvodnje sa žicom i lukom

Jedan od najčešće korištenih procesa s dupleks nehrđajućim čelicima (DSS) je proces aditivne proizvodnje koji koristi tehnologiju zavarivanja (WAAM), to je proces direktnog stvaranja energije, gdje metalna žica služi kao izvor zagrijavanja [75]. Ovaj proces je jeftiniji i lakše se primjenjuje u industriji, omogućujući istovremeno veću produktivnost. Međutim, kao što je već spomenuto, jedan od glavnih problema povezanih s njegovom učinkovitošću je održavanje

optimalne dvostruke feritno-austenitne mikrostrukture. Zbog kontinuiranog procesa ponovnog zagrijavanja formiranjem uzastopnih slojeva, od velike je važnosti kontrolirati unos toplinske energije, temperature između prolaza i visoke stope hlađenja kako bi se izbjegle neželjene intermetalne faze i održao balans između ferita i austenita.

Postoji nekoliko izvora koji opisuju materijalna svojstva i učinke procesa poput temperature na faznu precipitaciju, performanse i balans faza u dvostrukim nehrđajućim čelicima (DSS) nakon postupka WAAM. Primjerice, proučavao se učinak toplinske energije na mehanička svojstva super-dupleksnog nehrđajućeg čelika UNS S32507, uzimajući u obzir da se tijekom procesa mogu formirati štetne sekundarne faze. Pokazali su da se osnovni materijal sastojao od 48 vol% ferita i 52 vol% austenita. Međutim, tijekom zavarivanja, mikrostruktura se transformira u ferit. Nadalje, precipitacija austenita iz ferita tijekom hlađenja ovisi isključivo o brzini hlađenja. Zona utjecaja topline pokazala je veći udio ferita od zone zavara, između 49 vol% i 56 vol%, ovisno o toplinskoj energiji. Nadalje, najveći udio ferita pronađen je u gornjem sloju, budući da nije bilo naknadnog sloja, stoga ni ponovnog zagrijavanja [76]. Pažljivim raspoređivanjem toplinske energije i brzinom hlađenja moguće je postići obećavajuću mikrostrukturu bez precipitacije σ (sigma) sekundarnih faza i poboljšanih mehaničkih svojstava. Kasnije se pokazalo da je precipitacija krom-nitrida, CrN, uglavnom u zoni utjecaja topline (HAZ) umjesto u osnovnom materijalu (u istom super-dupleksnom nehrđajućem čeliku UNS S32507), kao što je prikazano na Slici 4.3.. Takva precipitacija nalazi se u feritnoj fazi nakon brzog hlađenja s visokih temperatura, zbog prezasićenosti dušikom u feritu. Stoga, krom-nitridi nisu pronađeni u izgrađenim dijelovima nakon WAAM postupka, zbog manjeg udjela feritne faze. Formirani slojevi materijala dobiveni su kroz WAAM postupak temeljen na procesu hladnog metalnog transfera (CMT) pod različitim toplinskim energijama u rasponu od 0,40 – 0,87 kJ/mm, a pojavila se i odsutnost intermetalnih faza pri niskoj toplinskoj energiji. Niža toplinska energija posljedica je recipročnih pokreta punila i kratkog spoja materijala, koji proizvode smanjenu iskru u usporedbi s konvencionalno nastalim lukom [69].



Slika 4. 3. - Krom-nitridi u zoni utjecaja topline (HAZ) u SDSS 2507 super-dupleks čeliku (SDSS) kao potporne ploče (BM) i SDSS žice nakon postupka WAAM [76]

Pokazalo se da kontrolirana brzina hlađenja potiče formiranje austenita u feritnoj matrici i sprječava formiranje intermetalnih faza tijekom procesa izrade dva različita dijela 2209 DSS koristeći WAAM postupak [77]. Međutim, zbog složenih termalnih ciklusa i brzina hlađenja, udio ferita nakon procesa pokazao je manju količinu u usporedbi s istim materijalom obrađenim konvencionalnom tehnikom. Zbog potrebne visoke brzine hlađenja u prvom sloju (kraći razmak između podloge i sloja), dobivena je finija mikrostruktura. Sigma (σ) faza i druge štetne intermetalne faze nisu primijećene u mikrostrukturi, a udio ferita u WAAM dijelovima niži je nego u osnovnom metalu proizvedenom konvencionalnim metodama.

Uspješnom se pokazala primjena CMT-WAAM (Cold Metal Transfer-WAAM) procesa za izgradnju geometrije s oštricom pomoću robota sloj po sloj koristeći dodatni materijal - žicu od 2209 dvostrukog nehrđajućeg čelika [78]. Nije pronađena poroznost niti štetne faze u prijelaznoj mikrostrukturi dvaju ispitivanih uzoraka, a udio δ -ferita od 26 vol%–29 vol% utvrđen je analizom EBSD-a. Stoga, mikrostruktura aditivno proizvedenog DSS-a usporediva je s konvencionalnim GMAW DSS zavarivanjem. EBSD je fazno mapirao feritnu (δ)/austenitnu (γ) mikrostrukturu materijala nakon procesa bez dodatne toplinske obrade.

WAAM postupak s jezgrom (FCWAAM) još je jedna tehnika za proizvodnju zavarenog metala od DSS-a, koja se sastoji od jezgrenih žica umjesto čvrstih žica [79]. Stoga postoji veća prilagodljivost u sastavu žice kako bi se bolje kontrolirala dobivena mikrostruktura izrađenog

materijala. Osim toga, otkriven je prekomjieran sadržaj austenita (oko 74% prosječnog omjera) u komponenti od DSS-a, koristeći komercijalnu 2009 DSS žicu za zavarivanje kao dodatni materijal u postupku FCWAAM s jezgrom. Iako su mehanička svojstva dobivene komponente poželjna, postoji razlika u svojstvima u donjim i gornjim slojevima u horizontalnom smjeru. Stoga je potrebno uložiti napore kako bi se potakla uravnotežena feritna (δ)/austenitna (γ) mikrostruktura. Na primjer, naknadno je provedena toplinska obrada na 1250 °C i 1300 °C kako bi postigao približno jednak omjer oba fazna austenita i ferita, postižući obećavajuću otpornost na koroziju koja je usporediva s vruće valjanim 2205 DSS pločama. Druga alternativa modifikacije omjera austenita je razvijanje specifičnih žica za postupak WAAM od DSS-a izmjenom sastava fluksa u jezgrenoj žici. Na primjer, sadržaj Cr-a je veći, a sadržaj Ni-a niži u novim komponentama FCWAAM DSS-a u usporedbi s komercijalnom žicom za zavarivanje.

Drugo istraživanje pokazalo je zadovoljavajuću otpornost na udarne korozije komponenti od WAAM DSS-a koje su podvrgnute toplinskoj obradi, usporedivo s izgrađenim WAAM DSS-om i vruće valjanom 2205 DSS-om [80]. Preporučena temperatura toplinske obrade nakon AM-a za WAAM DSS je 1300 °C. Osim toga, ponašanje korozije izgrađenih komponenti je lošije od vruće valjanog 2205 DSS-a, zbog različitog omjera austenita i krom-nitrida (Cr_2N) te kemijski različitog sastava austenita, pronađen je poznati sekundarni austenit (γ_2). Nedostatak krom-nitrida nakon toplinske obrade WAAM DSS-a na 1250 °C i 1300 °C pokazao je poželjnu otpornost na koroziju.

Provelo se još jedno istraživanje o ponašanju korozije na super - dupleks nehrđajući čelik 2705. Slično kao kod 2205 dvostrukog nehrđajućeg čelika, uravnotežena mikrostruktura ključna je za sprečavanje smanjenja udarne korozije. Primjerice, SDSS 2594 nakon procesa WAAM, pokazuje slično ponašanje tri različita dijela materijala, osnovni materijal, srednji dio i gornji sloj, te njihovu bolju otpornost na koroziju u usporedbi s istim sastavom obrađenim legiranim čelikom. Dobivena mikrostruktura nije pokazala tragove intermetalnih faza, što se odrazilo u izvrsnim svojstvima otpornosti na koroziju. Nadalje, slično ponašanje korozije tri različita dijela u slojeva pokazalo je homogeniziranu mikrostrukturu nakon procesa. Međutim, primijećeni su neki prijelazni, takva prijelazna korozija sukladna je sa srednjim slojem, za koji se očekivalo da će imati veći broj grešaka.

Greške poput LOF-a, poroznosti ili ostataka naprezanja mogu utjecati na otpornost na koroziju materijala. Stoga je optimizacija deponiranja slojeva uz kontrolu formiranja intermetalnih faza od presudne važnosti.

Općenito, može se sažeti da su postupci WAAM-a temeljeni na taloženju slojeva i tijekom procesa dolazi do kontinuiranog zagrijavanja, što zahtijeva dodatno visoke brzine hlađenja zbog rasipanja topline duž i okomito na smjer nanošenja [81, 82]. Nasuprot tome, kada se izvode sporije brzine hlađenja, postoji dovoljno vremena za transformaciju ferita u austenit, što rezultira prekomjernim omjerom austenita u konačnim slojevima. Dobivanje uravnotežene austenit/ferit mikrostrukture i dalje je problem u usporedbi s drugim procesima. Postoje alternativne tehnike poput CMT-WAAM procesa ili upotreba žice s jezgrom u FCWAAM-u, a zbog nižeg unosa topline ili upotrebe žica s jezgrom, prekomjerni omjer austenita može se modificirati, stoga su većinom potrebne naknadne toplinske obrade.

ii. Postupci selektivnog laserskog taljenja

Selektivno lasersko taljenje (SLM) još je jedna od tehnika spajanja praha koja se široko koristi kao AM obrada za dupleks nehrđajuće čelike. Nakon SLM obrade, izgrađena mikrostruktura DSS-a gotovo je feritna. Stoga je nakon toga potreban postupak popuštanja kako bi se postigla uravnotežena feritna/austenitna mikrostruktura [83, 84]. S druge strane, zbog promjena temperature, koje proizlaze iz brzih termalnih ciklusa grijanja i hlađenja, u izgrađenoj mikrostrukтури tijekom i nakon SLM obrade pojavljuje se visoki broj preostalih naprezanja. Takva preostala naprezanja mogu se ukloniti tijekom postupka popuštanja ili reduciranjem njihove prisutnosti smanjenjem gradijenta temperature na početnoj točki procesa, zagrijavanjem platforme za izgradnju [85].

Prikazane su mikrostrukturne karakteristike koje manifestiraju važnost postupka toplinskog popuštanja nakon primjene SLM-a [85]. Utvrđeno je da bi se postigla feritno-austenitna mikrostruktura, 2205 DSS treba biti rastaljen otopinom na temperaturi od 950 °C do 1100 °C nakon SLM procesa. Osim toga, materijal obrađen SLM-om u izgrađenom stanju pokazivao je gotovo potpuno feritnu mikrostrukturu (99%), a nakon odgovarajuće toplinske obrade postignut je sadržaj austenita od 40% – 46%. Materijal obrađen SLM-om u izgrađenom stanju uglavnom je bio oblikovan feritnom fazom, dok su uzorci obrađeni toplinskom obradom u različitim vremenima pokazivali povećanje udjela austenitne faze do 46%.

Koristeći EBSD, primijetilo se da su sekundarne faze, poput sigma (σ) faze, padale nakon SLM obrade na 2707 HDSS-u [86]. Međutim, nakon iste obrade i dodatnih postupaka popuštanja na različitim temperaturama, došlo je do uravnotežene feritno-austenitne mikrostrukture. Karakterizacija nakon popuštanja pokazala je da temperatura mora biti pažljivo odabrana, budući da je sigma (σ) faza još uvijek vidljiva, a većina mikrostrukture sadržavala je austenitnu

fazu. Ponašanje korozije evaluirano je, a određeni omjer α prema γ pokazao je bolju otpornost na koroziju. Stoga je raspored faza odgovoran za veću otpornost na udarne korozije u usporedbi s drugim uzorcima u kojima je došlo do pada intermetalne sigma faze. Stoga je varirao sadržaj feritne faze. Sigma (σ) faza se uglavnom nalazi na α/α , α/γ i γ/γ granicama faza, što je možda dovelo do osiromašenja područja Cr-a na takvim granicama faza, što je dalje rezultiralo smanjenom otpornošću na udarne korozije. S druge strane, proučavani su i pasivni slojevi te su pokazali bolju stabilnost unutar povećanja granica zrna zbog rafiniranja zrna. Stoga se poboljšani pasivni sloj formira zbog poboljšane distribucije kroma [87].

Istraživači su izvijestili o visokom udjelu feritne faze u 2705 SDSS-u nakon SLM procesa s nekim krom-nitridima [88]. Međutim, nakon toplinske obrade, omjer se ponovno promijenio. Visoka brzina hlađenja nakon procesa uglavnom ograničava nukleaciju austenitne faze, a gotovo potpuno feritna mikrostruktura opažena je u izgrađenom materijalu. Nakon odgovarajuće toplinske obrade, postiže se uravnotežena austenitno-feritna mikrostruktura, kao za materijal 1803 DSS nakon SLM procesa [89].

Tablica 4.3. prikazuje sažetak različitih ocjena dupleksnih nehrđajućih čelika obrađenih postupcima WAAM-a i SLM-a, primijenjenih post-aditivnih toplinskih obrada i potencijala za koroziju.

Tablica 4. 3. - Različite vrste dupleksnih nehrđajućih čelika (DSS) obrađene postupcima aditivne proizvodnje (AM) i toplinskim obradama koje pokazuju probleme povezane s otpornošću na koroziju [79, 81, 85, 86]

| MATERIJAL | GLAVNI PROCES | TEMPERATURA [°C] | KVALITATIVNI ASPEKTI KOROZIJE |
|-----------|---------------|------------------|---|
| 2205 DSS | WAAM | 1250 – 1350 | Uravnoteženi omjer ferit – austenit, poboljšana otpornost na rupičastu koroziju nakon toplinske obrade od 1300 °C |
| 2594 SDSS | WAAM | - | Stabilne mikropukotine u središnjem dijelu bez smanjenja otpornosti na koroziju |
| 2205 DSS | SLM | 950 – 1100 | Poboljšana otpornost na pitting nakon toplinske obrade |
| 2707 HDSS | SLM | 1050 - 1200 | Uravnoteženi omjer ferit – austenit, veća otpornost na rupičastu koroziju nakon žarenja u otopini |

Postupci aditivne proizvodnje obećavajuća su alternativna metoda za izradu dupleksnih nehrđajućih čelika, posebice kada su potrebne složene i nepravilne geometrije te gustoća materijala, u usporedbi s konvencionalnim tehnikama. Međutim, visoke brzine hlađenja i kontrola tijekom procesa od izuzetne su važnosti kako bi se izbjeglo stvaranje štetnih sekundarnih faza koje mogu utjecati na mehanička i korozijska svojstva otpornosti.

S druge strane, ključno je održavati uravnoteženu mikrostrukturu ferit/austenit. Stoga su većina pregledanih istraživanja pokušala modificirati omjer austenita kombiniranjem WAAM-a s drugim procesima, na primjer, korištenjem hladnog dovoda žice [82] ili korištenjem toplinskih obrada nakon postupka AM-a [90, 91]. Visoke brzine hlađenja i, većinom, dodatne obrade su ključne, primjerice, post-aditivne toplinske obrade potrebne su kako bi se izbalansirao omjer austenit/ferit i održala željena otpornost na udarne korozije dupleks nehrđajućih čelika.

Aditivni procesi poput SLM-a ili EBM-a imaju neke neželjene učinke ili ograničenja. Najnovija istraživanja dalje istražuju WAAM procese i njihov odnos prema otpornosti na koroziju [92], kao i nove i nedavno razvijene postupke aditivne proizvodnje s μ -plazma lukom [93].

Na kraju, aditivna proizvodnja je i dalje novo konceptualno područje proizvodnje s mnogim parametrima koji se uzimaju u obzir kako bi se dobio "savršeni" element. Međutim, s obzirom na najnovije trendove iz 2022. godine, raspravlja se o novom konceptu vezanom za otpornost na koroziju aditivnih legura. Primjerice, razmatrana je niska temperaturna infuzija eksperimentalno provedena na leguri visoke entropije (Alloy 22), kako bi se simulirao termokemijski tretman [94]. Naknadna obrada ovih dijelova provodi se putem novo razvijenog postupka LTNC-SRP (niskotemperaturna nitrokarburizacija pirozom čvrstog reagenta). Buduća istraživanja trebala bi se usredotočiti na definiciju odgovarajućih testova korozije kako bi se s preciznošću karakterizirala snažna veza između složenih mikrostruktura aditivnih procesa i otpornosti na koroziju. Trebalo bi uzeti u obzir ulogu svakog nedostatka, budući da svaki nedostatak može stvoriti lokalne elektrokemijske uvjete koji dovode do lokalnih stanica korozije. Kako bi se procijenila i razvila odgovarajuća ispitivanja u svrhu kvalifikacije, ključno je razumjeti dugoročne performanse aditivnih materijala u različitim okruženjima korozije i uskladiti ih s kratkoročnim laboratorijskim studijama [28].

4.4. Izrada novih materijala aditivnom tehnologijom

U suvremenoj metalurgiji, oksidacija predstavlja fenomen u razvoju naprednih materijala za aditivnu proizvodnju. Na primjer, NASA je razvila leguru GRCo-42, koja sadrži bakar, krom i niobij, s ciljem postizanja visoke toplinske vodljivosti i mehaničke čvrstoće [95]. Ova legura je posebno dizajnirana za primjenu u regenerativno hlađenim komorama za izgaranje i mlaznicama koje zahtijevaju iznimnu otpornost na oksidaciju. Stoga je kontrola oksidacijskih procesa presudna za osiguranje dugotrajnosti i pouzdanosti materijala u ekstremnim uvjetima rada.

Švedska tvrtka VBN Components razvila je seriju Vibenite metala (Slika 4.4.), koji se odlikuju visokim udjelom ugljika, čime postižu izvanrednu otpornost na trošenje. Visoki sadržaj ugljika čini ove materijale izuzetno teškima za obradu konvencionalnim metodama, ali zahvaljujući naprednim tehnikama 3D ispisa, moguće je proizvesti ove visokotvrde legure. Vibenite 290, sa svojom tvrdoćom od 72 HRc, trenutno se smatra najtvrđim čelikom na svijetu, a njegova svojstva su posljedica pažljivo kontroliranih oksidacijskih procesa tijekom proizvodnje [95].



Slika 4. 4. – Vibenentni metali [95]

Oksidacija nije samo izazov, već i prilika za inovaciju. Na primjer, visokootporni poliketon baziran na ugljikovom monoksidu, komercijaliziran je kao PK 5000, a pokazuje izuzetnu otpornost na abraziju i poboljšanu elastičnost u usporedbi s konvencionalnim najlonskim materijalima. Ta svojstva čine ga idealnim za primjene koje zahtijevaju visoku otpornost na trošenje, a kontrolirana oksidacija tijekom proizvodnje osigurava postizanje optimalnih performansi.

Ključ za razvoj novih materijala leži u dubokom razumijevanju oksidacijskih procesa i njihovog utjecaja na mikrostrukturu i makroskopska svojstva materijala. Inovativni pristupi i interdisciplinarna suradnja omogućuju dizajn materijala koji ne samo da zadovoljava trenutne industrijske zahtjeve, već i otvara mogućnost za nove primjene i tehnološke napretke. Kontrolom oksidacijskih mehanizama moguće je postići poboljšanu otpornost na koroziju, povećanu čvrstoću i dugotrajnost, čime se doprinosi razvoju održivih i visokoučinkovitih materijala za buduće generacije.

4.5. Taniobis

Na temelju više od 60 godina stručnosti u proizvodnji i razvoju vatrostalnih metala, razvijeni su AMtrinsic atomizirani sferični praškovi tantala i niobija te njihove legure za tehnologiju

aditivne proizvodnje. Sposobnost prilagodbe specifičnih svojstava materijala omogućava pomicanje granica u skladu sa zahtjevima primjene [96].

AMtrinsic sferični praškovi tantala i niobija (Slika 4.5.) pružaju izvanredne kombinacije materijalnih svojstava prilagođenih specifičnim primjenama. Usklađeni s tehnologijom 3D ispisa, AMtrinsic praškovi mogu pomoći u prevladavanju izazova u različitim visokotehnološkim industrijama. Visoka temperaturna stabilnost i izvrsna otpornost na koroziju tantalovih i niobijevih praškova i njihovih legura Ta-W, FS-B5 (Nb-28Ta-10W-1Zr) i C103 (Nb-10Hf-1Ti) čine ih idealnim za primjene u avioindustriji te u kemijskoj industriji.



Slika 4. 5. – Taniobis [96]

Uz standardni izbor materijala, na zahtjev kupaca mogu se razviti i proizvesti specifične legure visoke entropije otporne na visoke temperature. Nizak sadržaj kisika, sferični oblik i izvrsna protočnost AMtrinsic praškova omogućuju tiskanje visokoučinkovitih dijelova svim uobičajenim tehnologijama aditivne proizvodnje.

Oksidacija je ključan proces u razumijevanju i primjeni ovih materijala. Tantal i niobij, kao metali otporni su na oksidaciju, te nude izvrsnu otpornost u visokotemperaturnim okruženjima. Njihova sposobnost stvaranja stabilnih oksidnih slojeva štiti osnovni metal od daljnje korozije, čime se produžuje vijek trajanja dijelova izrađenih od ovih materijala. Na primjer, u zrakoplovstvu, dijelovi motora izloženi su ekstremnim temperaturama i oksidativnim uvjetima, gdje legure poput FS-B5 pružaju neophodnu zaštitu i pouzdanost.

U kemijskoj industriji, gdje su korozivni agensi česti, tantal i niobij te njihove legure igraju ključnu ulogu. Njihova otpornost na oksidaciju i koroziju omogućuje dugotrajnu stabilnost

reaktora i cjevovoda, smanjujući potrebu za čestim zamjenama i održavanjem. Na taj način, industrija može postići značajne uštede i povećati učinkovitost proizvodnih procesa.

Razvoj specifičnih legura prema potrebama kupaca omogućuje još veće prilagođavanje oksidacijskih svojstava. Primjerice, dodavanje elemenata poput cirkonija (Zr) u legure može poboljšati otpornost na oksidaciju, čineći materijal pogodnijim za ekstremno korozivna okruženja. Ovakva prilagodljivost materijala prema specifičnim zahtjevima primjene predstavlja značajnu prednost AMtrinsic tehnologije u modernim industrijskim primjenama.

5. Uvid u mogućnost primjene aditivnih tehnologija u budućnosti s gledišta korozijske postojanosti

Uvid u mogućnosti primjene aditivnih tehnologija u budućnosti s gledišta korozijske postojanosti pruža važan uvid u razvoj novih materijala i procesa koji će imati ključnu ulogu u različitim industrijama. Aditivne tehnologije, kao što su selektivno lasersko taljenje (SLM), aditivno oblikovanje (WAAM) i druge metode aditivne proizvodnje, postaju sve značajnije u proizvodnji komponenti koje zahtijevaju visoku razinu korozijske postojanosti.

Jedna od ključnih prednosti aditivnih tehnologija je mogućnost stvaranja složenih geometrija i komponenata s minimalnim gubicima materijala, što omogućuje optimizaciju dizajna za poboljšanu korozijsku postojanost. Osim toga, aditivne tehnologije omogućuju integraciju funkcionalnih karakteristika direktno u strukturu komponenti, što može dodatno poboljšati njihovu otpornost na koroziju.

Korozijska postojanost je ključni faktor u mnogim industrijama, uključujući pomorsku, naftnu i plinsku, medicinsku, automobilsku, i druge industrije gdje su komponente izložene agresivnim okolišnim uvjetima. Tradicionalni materijali, poput nehrđajućeg čelika ili legura titana, često su korišteni zbog svoje dobre otpornosti na koroziju. Međutim, aditivne tehnologije omogućuju izradu dijelova s kompleksnim oblicima i unaprijed definiranim mikrostrukturnim karakteristikama koje mogu poboljšati korozijsku postojanost.

Međutim, unatoč potencijalnim prednostima, postoje i problemi vezani uz korozijsku postojanost aditivno proizvedenih materijala. Na primjer, brze termalne promjene tijekom procesa aditivne proizvodnje mogu uzrokovati neravnotežu u mikrostrukтури i stvaranje neželjenih sekundarnih faza koje mogu smanjiti korozijsku otpornost. Stoga je važno razviti postupke obrade nakon aditivne proizvodnje koji će optimizirati korozijsku postojanost materijala.

U kontekstu korozijske postojanosti, ključno je razumijevanje utjecaja aditivnih procesa na mikrostrukturne karakteristike materijala i njihovu sposobnost odgovora na različite korozijske uvjete. Neki nedavni trendovi istraživanja usmjereni su na razvoj novih legura prilagođenih aditivnim procesima s ciljem poboljšanja korozijske postojanosti. Primjerice, eksperimentalni postupci (kao što je nisko temperaturna nitro-karbonizacija), mogu se primijeniti kako bi se poboljšala otpornost na koroziju aditivno proizvedenih komponenata.

Osim toga, istraživanja se također usredotočuju na razvoj preciznih metoda ispitivanja korozijske postojanosti aditivno proizvedenih materijala kako bi se osigurala njihova pouzdana primjena u stvarnim uvjetima rada. To uključuje razvoj standardiziranih testova i procjenu dugoročnih performansi materijala u različitim korozivnim okruženjima.

Jedan od ključnih trendova u razvoju korozijske postojanosti je razvoj visokoučinkovitih materijala koji pružaju izvanrednu otpornost na koroziju u agresivnim okolišima. To uključuje razvoj naprednih legura metala, polimera i kompozita koji su otporni na koroziju čak i u ekstremnim uvjetima, poput morske vode, kiselina i lužina, visokih temperatura i drugih ekstremnih uvjeta.

Napredne metode obrade površine, kao što su prevlake, modifikacije površinskih slojeva i nanostrukturne promjene, također će biti važne za poboljšanje korozijske postojanosti materijala. Ovi postupci mogu povećati otpornost na koroziju, smanjiti brzinu korozije i produljiti vijek trajanja komponenti u različitim okolišima.

Pored razvoja novih materijala i obradnih tehnika, važno je i razvijati napredne metode ispitivanja i praćenja korozijske postojanosti materijala. To uključuje razvoj sofisticiranih analitičkih tehnika i senzora koji mogu pratiti promjene u materijalu tijekom vremena i identificirati rane znakove korozije prije nego što dođe do ozbiljnih oštećenja.

Uzimajući u obzir rastuću važnost korozijske postojanosti u budućnosti, očekuje se da će istraživanje i razvoj u ovom području biti sve više usmjereni na pronalaženje inovativnih rješenja koja će omogućiti proizvodnju materijala s izuzetnom korozijskom otpornošću. Ovo će imati širok spektar primjena u različitim industrijama, uključujući pomorsku, naftnu i plinsku, medicinsku, automobilsku te druge sektore gdje je korozijska otpornost ključni parametar u performansama materijala.

U budućnosti se očekuje da će razvoj novih legura visokih performansi dodatno proširiti primjenu aditivnih tehnologija. Kombinacija tantala i niobija s drugim elementima, poput cirkonija, omogućit će stvaranje materijala s još boljim svojstvima otpornosti na koroziju i oksidaciju. Ovakve napredne legure mogle bi se koristiti u najzahtjevnijim okruženjima, uključujući svemirske misije, gdje su pouzdanost i dugotrajnost ključni.

5.1. Zrakoplovna industrija

Jedan od primarnih sektora gdje će aditivne tehnologije igrati ključnu ulogu je zrakoplovna industrija. Komponente zrakoplovnih motora, kao što su lopatice turbina, izložene su ekstremnim temperaturama i oksidacijskim uvjetima. Tradicionalno, ove komponente bile su izrađene od superlegura na bazi nikla. Međutim, upotrebom aditivnih tehnologija, legure tantala i niobija, kao što su Ta-W i C103 (Nb-10Hf-1Ti), sve više dolaze u fokus. Ove legure pružaju superiornu otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama, smanjujući potrebu za čestim zamjenama i održavanjem te povećanjem pouzdanosti motora.

U Tablici 5.1. prikazan je detaljniji opis korištenja aditivne tehnologiju u zrakoplovnoj industriji.

Tablica 5. 1. – Korištenje aditivne tehnologije u zrakoplovnoj industriji [97]

| | |
|------------------------|--|
| 1. Opis sektora | Zrakoplovna industrija zahtijeva materijale koji mogu izdržati ekstremne uvjete, uključujući visoke temperature, visoki tlak i korozivna okruženja. Komponente zrakoplovnih motora, poput lopatica turbina, izložene su ekstremnim uvjetima i moraju imati izvrsna mehanička svojstva i otpornost na oksidaciju i koroziju. |
| 2. Trenutni materijali | Superlegure na bazi nikla, kao što su Inconel i Hastelloy, trenutno se koriste zbog njihove otpornosti na visoke temperature i koroziju. |
| 3. Novi materijali | Legure tantala i niobija, poput Ta-W (tantala i volframa) i C103 (legura niobija s 10% hafnija i 1% titana), pružaju bolju otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama. Ove legure mogu zamijeniti superlegure na bazi nikla, smanjujući potrebu za čestim zamjenama i održavanjem te povećavajući pouzdanost motora. |
| 4. Primjer | Zamjena Inconel 718 legure s legurom Ta-W u lopaticama turbina može rezultirati boljom otpornosti na oksidaciju pri visokim temperaturama, produžujući vijek trajanja i smanjujući troškove održavanja. |

5.2. Kemijska industrija

Kemijska industrija također će značajno profitirati od aditivnih tehnologija. Reaktori i cjevovodi izloženi agresivnim kemijskim okruženjima zahtijevaju materijale s izuzetnom korozijskom postojanošću. Tradicionalni materijali, poput nehrđajućeg čelika, često ne mogu pružiti dovoljnu zaštitu u ekstremno korozivnim uvjetima. S druge strane, tantal i niobij, sa svojom sposobnošću stvaranja zaštitnih oksidnih slojeva, nude izvrsnu otpornost na širok spektar korozivnih agensa. Primjena legura poput FS-B5 (Nb-28Ta-10W-1Zr) može značajno produžiti vijek trajanja kemijskih reaktora, smanjujući troškove održavanja i povećavajući sigurnost procesa.

U Tablici 5.2. prikazan je detaljniji opis korištenja aditivne tehnologiju u kemijskoj industriji.

Tablica 5. 2. – Korištenje aditivne tehnologije u kemijskoj industriji [98]

| | |
|------------------------|---|
| 1. Opis sektora | Kemijska industrija zahtijeva materijale koji mogu izdržati agresivne kemijske okruženja, uključujući kiseline, baze i druge korozivne agense. Reaktori, cjevovodi i ventili moraju biti izrađeni od materijala visoke otpornosti na koroziju kako bi se osigurala dugotrajna stabilnost i sigurnost procesa. |
| 2. Trenutni materijali | Nehrđajući čelik, poput 316L i 904L, često se koristi, ali može pokazati ograničenu otpornost u vrlo korozivnim uvjetima. |
| 3. Novi materijali | Tantal i niobij te njihove legure, poput FS-B5 (Nb-28Ta-10W-1Zr), pružaju izvrsnu otpornost na širok spektar korozivnih agensa. Ovi materijali mogu zamijeniti nehrđajući čelik, omogućujući duži vijek trajanja opreme i smanjenje troškova održavanja. |
| 4. Primjer | Zamjena nehrđajućeg čelika 316L s legurom FS-B5 u kemijskim reaktorima može značajno produžiti vijek trajanja reaktora i smanjiti potrebu za čestim zamjenama i popravcima. |

5.3. Energetska industrija

Energetski sektor također će vidjeti promjene zahvaljujući aditivnim tehnologijama. Komponente korištene u proizvodnji energije, kao što su turbine u elektranama, izložene su visokoj temperaturi i korozivnim medijima. Primjena aditivno proizvedenih legura tantala i niobija omogućit će proizvodnju komponenti s poboljšanom korozivskom postojanošću, povećavajući učinkovitost i pouzdanost energetske sustava. Na primjer, zamjena konvencionalnih materijala u parnim turbinama s legurama kao što je Ta-W može rezultirati značajnim smanjenjem korozivskih oštećenja i povećanjem radnog vijeka komponenata.

U Tablici 5.3. prikazan je detaljniji opis korištenja aditivne tehnologiju u energetske industriji.

Tablica 5. 3. – Korištenje aditivne tehnologije u energetske industriji [99]

| | |
|------------------------|---|
| 1. Opis sektora | Energetski sektor uključuje proizvodnju električne energije i korištenje raznih vrsta turbina, kotlova i drugih komponenti izloženih visokim temperaturama i korozivnim uvjetima. Materijali korišteni u ovom sektoru moraju imati visoku otpornost na oksidaciju i koroziju kako bi se osigurala dugotrajna učinkovitost i pouzdanost. |
| 2. Trenutni materijali | Superlegure na bazi nikla, poput Inconel 625, i razne vrste nehrđajućeg čelika koriste se zbog njihove otpornosti na visoke temperature i koroziju. |
| 3. Novi materijali | Legure tantala i niobija, poput Ta-W, mogu pružiti superiornu otpornost na koroziju i oksidaciju pri visokim temperaturama, zamjenjujući superlegure na bazi nikla. |
| 4. Primjer | Zamjena Inconel 625 s legurom Ta-W u parnim turbinama može rezultirati boljom otpornosti na koroziju i oksidaciju, produžujući radni vijek komponenata i smanjujući troškove održavanja. |

5.4. Medicina

U medicinske industriji, aditivne tehnologije već pokazuju značajan potencijal, a očekuje se da će se primjena samo povećavati. Implantati i medicinski uređaji izrađeni od

biokompatibilnih materijala otpornih na koroziju, poput tantala, nude dugotrajna i pouzdana rješenja za korisnike. Tantal je poznat po svojoj biokompatibilnosti i otpornosti na tjelesne tekućine, čime smanjuju rizik od implantacijskih neuspjeha i infekcija. Upotreba aditivnih tehnologija omogućuje prilagodbu implantata prema specifičnim potrebama pacijenata, poboljšavajući rezultate liječenja.

U Tablici 5.4. prikazan je detaljniji opis korištenja aditivne tehnologiju u medicini.

Tablica 5. 4. – Korištenje aditivne tehnologije u medicini [100, 101]

| | |
|------------------------|---|
| 1. Opis sektora | Medicinska industrija zahtijeva materijale koji su biokompatibilni i otporni na koroziju, posebno za implantate i medicinske uređaje koji su u kontaktu s tjelesnim tekućinama. Ovi materijali moraju biti sigurni za dugotrajnu uporabu u tijelu i pružiti pouzdane performanse bez izazivanja štetnih reakcija. |
| 2. Trenutni materijali | Titan i njegove legure (poput Ti-6Al-4V) te nehrđajući čelik 316L često se koriste zbog svoje biokompatibilnosti i otpornosti na koroziju. |
| 3. Novi materijali | Tantal i njegove legure, poznate po izvrsnoj biokompatibilnosti i otpornosti na koroziju, mogu zamijeniti titan i nehrđajući čelik. Tantali su posebno pogodni za implantate zbog svoje sposobnosti stvaranja stabilnog oksidnog sloja koji sprječava reakcije s tjelesnim tekućinama. |
| 4. Primjer | Zamjena titanijskog implantata s implantatom od čistog tantala može smanjiti rizik od korozije i osigurati dugotrajniju stabilnost implantata, smanjujući potrebu za ponovnim operacijama. |

5.5. Pomorska industrija

Pomorska industrija, koja uključuje brodove, podmornice i platforme koje su konstantno izložene korozivnim uvjetima vode. Materijali korišteni u ovom sektoru moraju imati visoku otpornost na koroziju kako bi se osigurala dugotrajna stabilnost i sigurnost konstrukcija.

Aluminijske legure, bronca i nehrđajući čelik su materijali koji se često koriste zbog svoje otpornosti na koroziju u morskom okruženju.

Legure tantala i niobija, zbog svoje izuzetne otpornosti na koroziju, mogu zamijeniti tradicionalne materijale. Posebno su korisne u kritičnim komponentama koje zahtijevaju visoku pouzdanost i dugotrajnost.

Zamjena aluminijske legure u brodskim propelerima s legurom niobija može značajno povećati otpornost na koroziju, smanjujući učestalost zamjena i popravaka te povećavajući učinkovitost brodova.

5.6. Automobilska industrija

Automobilska industrija zahtijeva materijale s visokim mehaničkim svojstvima i otpornosti na koroziju, posebno za dijelove motora, ispušne sustave i druge komponente koje su izložene visokoj temperaturi i korozivnim uvjetima. Nehrđajući čelik, aluminij i titanske legure često se koriste zbog svoje otpornosti na koroziju i mehaničke čvrstoće.

Legure tantala i niobija mogu zamijeniti nehrđajući čelik i aluminij u kritičnim komponentama, pružajući bolju otpornost na visoke temperature i koroziju.

Zamjena ispušnog sustava od nehrđajućeg čelika s legurom tantala može značajno smanjiti koroziju uzrokovanu ispušnim plinovima, produžujući vijek trajanja sustava i poboljšavajući performanse vozila.

5.7. Svemirska industrija

Svemirski okoliš predstavlja jedinstvene izazove za materijale, uključujući visoke razine radijacije, vakuum, ekstremne temperaturne promjene i izlaganje različitim kemijskim spojevima. Materijali koji se koriste u svemirskoj industriji moraju izdržati ove uvjete bez gubitka strukturnog integriteta.

Korozijska postojanost postaje kritični parametar jer materijali podložni koroziji mogu uzrokovati kvarove opreme i ugroziti misije. Aditivni materijali, posebno metali i kompoziti, moraju se testirati i analizirati kako bi se osiguralo da zadovoljavaju stroge zahtjeve za izdržljivost.

NASA kontinuirano istražuje primjenu aditivnih tehnologija kroz različite projekte i inicijative, a njihova istraživanja uključuju:

- materijale i procese - istraživanje raznih aditivnih materijala, uključujući metale poput titana i aluminijskih, te ispitivanje njihovih korozivnih svojstava u simuliranim svemirskim uvjetima, a cilj je razviti materijale koji imaju poboljšanu otpornost na koroziju i dugotrajan vijek trajanja.
- površinske obrade i zaštitne slojeve - primjena različitih površinskih i zaštitnih premaza na aditivne materijale kako bi se njihova otpornost na koroziju poboljšala, a ove metode uključuju nanos legura, keramičkih premaza i naprednih polimernih filmova.
- simulacije i modeliranje - razvijanje naprednih simulacijskih modela koji predviđaju korozivno ponašanje aditivnih materijala pod različitim uvjetima u svemiru, a ovi modeli pomažu u optimizaciji dizajna i izbora materijala prije stvarne primjene u misijama.
- testiranja u svemirskim uvjetima - provođenje testiranja aditivnih komponenti u stvarnim svemirskim misijama ili u laboratorijima koji simuliraju svemirske uvjete, a ovo uključuje eksperimentalne misije na Međunarodnoj svemirskoj postaji (ISS) i korištenje vakuumske komore.

Primjena aditivnih tehnologija u svemirskoj industriji ima ogroman potencijal. U budućnosti se očekuje daljnji razvoj i optimizacija aditivnih materijala s poboljšanim korozivnim svojstvima. Također, integracija naprednih senzorskih tehnologija mogla bi omogućiti praćenje korozije u stvarnom vremenu, što bi značajno povećalo sigurnost i pouzdanost svemirskih misija.

U konačnici, sinergija između aditivnih tehnologija i naprednih istraživanja korozivne postojanosti može rezultirati inovativnim rješenjima koja će transformirati svemirsku industriju, omogućujući dugotrajnije i pouzdanije misije u svemir.

6. Zaključak

Aditivna proizvodnja predstavlja alternativnu tehniku za proizvodnju metalnih komponenti. Ova metoda omogućuje izradu proizvoda složenih oblika, s karakteristikama usporedivim s proizvodima dobivenim konvencionalnim metodama. U ovom diplomskom radu analizirani su različiti procesi aditivne proizvodnje, najčešće greške te otpornost na koroziju lakih metala, dupleks nehrđajućih čelika i drugih metalnih materijala dobivenih različitim procesima aditivne proizvodnje.

Mnogi istraživači su ukazali na mogućnost da lagani metali, poput legura titana (Ti) i aluminijska (Al), mogu predstavljati određene probleme tijekom procesa aditivne proizvodnje (AM), prvenstveno vezane uz temperaturu obrade koja potiče nastanak različitih intermetalnih faza ili oksida koji mogu djelovati kao inicijalna mjesta greški, utječući na korozivno ponašanje. Važno je napomenuti da su potrebna dodatna istraživanja korozivnog ponašanja materijala proizvedenih aditivnom proizvodnjom, osobito onih dobivenih selektivnim laserskim taljenjem (SLM), kako bi se razumjela otpornost na koroziju dijelova izrađenih ovom tehnikom, posebice u kontekstu biomedicinskih titanijskih legura.

Rezultati dodavanja metala iz platinske grupe drugim metalnim sustavima, uz poboljšanje njihove otpornosti na koroziju, pružaju poboljšanja korozivnih svojstava drugih kompozita, čak i pri primjeni aditivne proizvodnje (AM). Fazna precipitacija jedan je od glavnih problema povezanih s AM tehnikama za dupleks nehrđajuće čelike. Nadalje, održavanje dualne faze mikrostrukture od presudne je važnosti kako bi se osigurala usporediva mehanička svojstva i otpornost na koroziju s materijalima proizvedenim konvencionalnim metodama. U literaturi se navodi da aditivna proizvodnja može biti uspješan i učinkovit proces s obzirom na svojstva otpornosti na nagle procese korozije, pod uvjetom da se održava omjer austenita/ferita. Većina aditivnih procesa rezultira gotovo potpuno feritnom mikrostrukturom nakon izrade, stoga su potrebni post-aditivni toplinski tretmani kako bi se postigao ravnotežni omjer austenita.

Pri ispitivanju korozije komponenti proizvedenih aditivnom proizvodnjom (AM), neophodno je uzeti u obzir visoku anizotropiju svih vrsta nedostataka koji se mogu pojaviti u tim objektima, ovisno o korištenom procesu. Prilikom planiranja ispitivanja korozije, potrebno je pažljivo razmotriti odgovarajuće postupke brušenja i poliranja (koji ne mijenjaju morfologiju ili veličinu nedostataka, posebno površinske poroznosti), površinu nakon post-procesiranja (ako je primjenjivo), ispitivanje materijala u masi (površina okomita na smjer izgradnje - gdje je dubina

značajna, te površina paralelna sa smjerom izgradnje). Svi ovi varijabilni ispitni parametri možda neće biti relevantni za osjetljivost na koroziju u uvjetima eksploatacije, međutim, mogu pružiti vrijedne informacije o vrsti i distribuciji grešaka na i unutar materijala proizvedenog aditivnom tehnikom.

Naposljetku, važno je istaknuti potrebu za intenzivnim istraživanjem korozivnog ponašanja legura proizvedenih aditivnom proizvodnjom metala, budući da je trenutno dostupna literatura o tom području ograničena. Od 2015. do 2022. godine, objavljeno je preko 20.000 članaka koji se bave metalnim sustavima proizvedenim ovom tehnikom. Većina tih članaka fokusira se na mehanička svojstva, prvenstveno na ponašanje pod opterećenjem i dimenzijske probleme komponenti. Postojanje alternativnih metoda za analizu korozivnog ponašanja, poput linearne polarizacijske rezistencije (LRP), moglo bi biti početak razumijevanja međusobne povezanosti proizvodnih varijabli, mikrostrukture i otpornosti na koroziju. Implementacija odgovarajućih mjera za poboljšanje korozivne otpornosti i prevenciju degradacije proizvoda generiranih aditivnim tehnologijama, ključna je za izbjegavanje i prevenciju nepoželjnih situacija i nedostataka istih u eksploataciji.

Literatura

- [1] Ljumović P.: Korozija i površinska zaštita, predavanja, 2024.
- [2] Tofail, S.A.; Koumoulos, E.P.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.; O'Donoghue, L.; Charitidis, C. Additive manufacturing, Scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, 2018.
- [3] Linke R., Additive manufacturing, explained, MIT management, december 2017
- [4] Bašić A.: Aditivna tehnologija, predavanja, 2024.
- [5] <https://formlabs.com/eu/blog/what-is-selective-laser-sintering/> , Internet, travanj 2024.
- [6] <https://topomatika.hr/usluge/3d-printanje/> , Internet, travanj 2024.
- [7] <https://www.janosh.hr/3d-ispis/> , Internet, travanj 2024.
- [8] <https://mizaradditive.com/en/how-does-the-polyjet-manufacturing-process-work/> , Internet, travanj 2024.
- [9] <https://xometry.pro/en-eu/articles/3d-printing-polyjet-overview/> , Internet, travanj 2024.
- [10] <https://protosfera.hr/fused-deposition-modeling-fdm-revolucionarna-tehnologija-3d-printa/> , Internet, travanj 2024.
- [11] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-FDM-fabrication-process-source_fig2_269631461 , Internet, travanj 2024.
- [12] https://home.iitk.ac.in/~nsinha/Additive_Manufacturing%20II.pdf , Internet, travanj 2024.
- [13] <https://formlabs.com/eu/blog/what-is-selective-laser-sintering/> , Internet, travanj 2024.
- [14] Agarwala, M., Bourell, D., Beaman, J., Marcus, H., Barlow, J.: Direct selective laser sintering of metals, Rapid Prototyping Journal, (1995)
- [15] Miroslav Horvat, Završni rad, Pregled aditivni postupaka proizvodnje, Sveučilište Sjever, Odjel za proizvodno strojarstvo
- [16] <https://www.starrapid.com/blog/additive-manufacturing-for-medical-applications/> , Internet, travanj 2024.

- [17] <https://www.cnctimes.com/editorial/what-are-the-applications-of-additive-manufacturing>, Internet, travanj 2024.
- [18] F. Calignano, T. Tommasi, D. Manfredi, and A. Chiolerio, Additive manufacturing of a microbial fuel cell—a detailed study. *Scientific reports*, 2015.
- [19] A. Bergeron and J.B. Crigger, Early progress on additive manufacturing of nuclear fuel materials. *Journal of Nuclear Materials*, 2018.
- [20] J. You, R.J. Preen, L. Bull, J. Greenman, and I. Ieropoulos, 3D printed components of microbial fuel cells: Towards monolithic microbial fuel cell fabrication using additive layer manufacturing. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2017.
- [21] Froes, F., Boyer R.: *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, P.R. China, 2019.
- [22] D. Cooper, J. Thornby, N. Blundell, R. Henrys, M. A. Williams, and G. Gibbons, "Design and Manufacture of High Performance Hollow Engine Valves by Additive Layer Manufacturing," *Materials & Design*, 2015.
- [23] M. Cotteleer, M. Neier, and J. Crane, "3D Opportunity in Tooling: Additive Manufacturing Shapes the Future," Deloitte University Press 2014.
- [24] Culmone, C.; Smit, G.; Breedveld, P. Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review. *Addit. Manuf.* 2019.
- [25] Zhang, Q.; Guan, Y. Application of metal additive manufacturing in oral dentistry. *Curr. Opin. Biomed. Eng.* 2023.
- [26] Artaza, T.; Suárez, A.; Veiga, F.; Braceras, I.; Tabernero, I.; Larrañaga, O.; Lamikiz, A. Wire arc additive manufacturing Ti6Al4V aeronautical parts using plasma arc welding: Analysis of heat-treatment processes in different atmospheres. *J. Mater. Res. Technol.* 2020.
- [27] Madhavadas, V.; Srivastava, D.; Chadha, U.; Raj, S.A.; Sultan, M.T.H.; Shahar, F.S.; Shah, A.U.M. A review on metal additive manufacturing for intricately shaped aerospace components. *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.* 2022.

- [28] Schindelholz, E.J.; Melia, M.A.; Rodelas, J.M. Corrosion of Additively Manufactured Stainless Steels—Process, Structure, Performance: A Review. *Corrosion* 2021.
- [29] Sander, G.; Tan, J.; Balan, P.; Gharbi, O.; Feenstra, D.; Singer, L.; Thomas, S.; Kelly, R.; Scully, J.; Birbilis, N. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review. *Corrosion* 2018.
- [30] Praveena, B.A.; Lokesh, N.; Buradi, A.; Santhosh, N.; Praveena, B.L.; Vignesh, R. A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential. *Mater. Today Proc.* 2021.
- [31] Orzolek, S.M.; Semple, J.K.; Fisher, C.R. Influence of processing on the microstructure of nickel aluminum bronze (NAB). *Addit. Manuf.* 2022.
- [32] Wu, B.; Pan, Z.; Ding, D.; Cuiuri, D.; Li, H.; Xu, J.; Norrish, J. A review of the wire arc additive manufacturing of metals: Properties, defects and quality improvement. *J. Manuf. Process.* 2018.
- [33] Kim, F.H.; Moylan, S.P. *Literature Review of Metal Additive Manufacturing Defects*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, USA, 2018.
- [34] Busachi, A.; Erkoyuncu, J.; Colegrove, P.; Martina, F.; Ding, J. Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications. *Procedia* 2015.
- [35] Xu, Z.; Wang, Q.; Wang, X.; Tan, C.; Guo, M.; Gao, P. High cycle fatigue performance of AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting. *Mech.*, 2020.
- [36] Siddique, S.; Imran, M.; Rauer, M.; Kaloudis, M.; Wycisk, E.; Emmelmann, C.; Walther, F. Computed tomography for characterization of fatigue performance of selective laser melted parts., 2015.
- [37] Sander, G.; Thomas, S.; Cruz, V.; Jurg, M.; Birbilis, N.; Gao, X.; Brameld, M.; Hutchinson, C.R. On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting., 2017.
- [38] Rollett, A. Finding Keyholes in Metal Additive Manufacturing|2020-03-11|Industrial Heating. Available online: <https://www.industrialheating.com/articles/95529-finding-keyholes-in-metal-additive-manufacturing> (10 February 2022.).

- [39] Khairallah, S.A.; Martin, A.A.; Lee, J.R.I.; Guss, G.; Calta, N.P.; Hammons, J.A.; Nielsen, M.H.; Chaput, K.; Schwalbach, E.; Shah, M.N.; et al. Controlling interdependent meso-nanosecond dynamics and defect generation in metal 3D printing., 2020.
- [40] Zafer, Y.E.; Goel, S.; Ganvir, A.; Jansson, A.; Joshi, S. Encapsulation of Electron Beam Melting Produced Alloy 718 to Reduce Surface Connected Defects by Hot Isostatic Pressing. *Materials* 2020.
- [41] Collins, P.C.; Bond, L.J.; Taheri, H.; Bigelow, T.A.; Shoaib, M.R.B.M.; Koester, L.W. Powder-based additive manufacturing—A review of types of defects, generation mechanisms, detection, property evaluation and metrology. *Int. J. Addit. Subtractive Mater. Manuf.* 2017.
- [42] Snow, Z.; Diehl, B.; Reutzel, E.W.; Nassar, A. Toward in-situ flaw detection in laser powder bed fusion additive manufacturing through layerwise imagery and machine learning. *J. Manuf. Syst.* 2021.
- [43] Nassar, A.R.; Gundermann, M.A.; Reutzel, E.W.; Guerrier, P.; Krane, M.H.; Weldon, M.J. Formation processes for large ejecta and interactions with melt pool formation in powder bed fusion additive manufacturing. *Sci. Rep.* 2019.
- [44] Monzón Vivas, A. Thickness and Orientation Dependent Surface Roughness and Internal Defect Characterization of SLM Ti-6Al-4V. Available online: <https://riunet.upv.es/handle/10251/163329> (accessed on 10 February 2022.).
- [45] Blinn, B.; Klein, M.; Gläßner, C.; Smaga, M.; Aurich, J.C.; Beck, T. An Investigation of the Microstructure and Fatigue Behavior of Additively Manufactured AISI 316L Stainless Steel with Regard to the Influence of Heat Treatment. *Metals* 2018.
- [46] Roehling, T.T.; Wu, S.S.; Khairallah, S.A.; Roehling, J.D.; Soezeri, S.S.; Crumb, M.F.; Matthews, M.J. Modulating laser intensity profile ellipticity for microstructural control during metal additive manufacturing. *Acta Mater.* 2017.
- [47] Gu, J.; Ding, J.; Williams, S.W.; Gu, H.; Ma, P.; Zhai, Y. The effect of inter-layer cold working and post-deposition heat treatment on porosity in additively manufactured aluminum alloys. *J. Mater. Process. Technol.* 2016.
- [48] Derekar, K.; Lawrence, J.; Melton, J.; Addison, A.; Zhang, X.; Xu, L. Influence of interpass temperature on wire arc additive manufacturing (WAAM) of aluminium alloy components. In Proceedings of the IIW 2018.—International Conference on Advanced

- Welding and Smart Fabrication Technologies, Bali, Indonesia, 15–20 July 2018.; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2019; Volume 269
- [49] Ibrahim, H.; Jahadakbar, A.; Dehghan, A.; Moghaddam, N.S.; Amerinatanzi, A.; Elahinia, M. In Vitro Corrosion Assessment of Additively Manufactured Porous NiTi Structures for Bone Fixation Applications. *Metals* 2018.
- [50] Qiu, X. Microstructure and corrosion properties of Al₂CrFeCo CuNiTi high entropy alloys prepared by additive manufacturing. *J. Alloy. Compd.* 2021.
- [51] Javadi, Y.; MacLeod, C.N.; Pierce, S.G.; Gachagan, A.; Lines, D.; Mineo, C.; Ding, J.; Williams, S.; Vasilev, M.; Mohseni, E.; et al. Ultrasonic phased array inspection of a Wire+ Arc Additive Manufactured (WAAM) sample with intentionally embedded defects. *Addit. Manuf.* 2019., 29, 100806. Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486041930524X> (accessed on 11 February 2022.)
- [52] Ye, D.; Hong, G.S.; Zhang, Y.; Zhu, K.; Fuh, J.Y.H. Defect detection in selective laser melting technology by acoustic signals with deep belief networks. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2018.
- [53] Kang, Y.-J.; Yang, S.; Kim, Y.-K.; AlMangour, B.; Lee, K.-A. Effect of post-treatment on the microstructure and high-temperature oxidation behaviour of additively manufactured inconel 718 alloy. *Corros. Sci.* 2019.
- [54] Chandrasekaran, S.; Hari, S.; Amirthalingam, M. Wire arc additive manufacturing of functionally graded material for marine risers. *Mater. Sci. Eng. A* 2020.
- [55] Kim, J.H.; Anderson, J.; Hoden, B. Electronics Chassis with Oscillating Heat Pipe (OHP). U.S. Patent No. 11,112,840, 7 September 2021. Available online: <https://patents.google.com/patent/US11112840B2/en> (accessed on 14 February 2022.)
- [56] US11097487Patents|PatentGuru. Available online: <https://www.patentguru.com/search?q=US11097487> (accessed on 14 February 2022.).
- [57] US11097350Patents|PatentGuru. Available online: <https://www.patentguru.com/search?q=US11097350> (accessed on 14 February 2022.).
- [58] Monteiro, W.A. *Light Metal Alloys Applications*; Books on Demand GmbH: Norderstedt, Germany, 2014.
- [59] Aboulkhair, N.T.; Simonelli, M.; Parry, L.; Ashcroft, I.; Tuck, C.; Hague, R. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. *Prog. Mater. Sci.* 2019, 106, 100578. Available

- online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251930060X> (accessed on 14 February 2022.)
- [60] Fathi, P.; Mohammadi, M.; Duan, X.; Nasiri, A.M. Effects of Surface Finishing Procedures on Corrosion Behavior of DMLS- $\text{AlSi10Mg}_{200\text{C}}$ Alloy Versus Die-Cast A360.1 Aluminum. *JOM* 2019.
- [61] Gu, X.-H.; Zhang, J.-X.; Fan, X.-L.; Zhang, L.-C. Corrosion Behavior of Selective Laser Melted AlSi10Mg Alloy in NaCl Solution and Its Dependence on Heat Treatment. *Acta Met. Sin. Engl. Lett.* 2019.
- [62] Gu, X.; Zhang, J.; Fan, X.; Dai, N.; Xiao, Y.; Zhang, L.-C. Abnormal corrosion behavior of selective laser melted AlSi10Mg alloy induced by heat treatment at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. *J. Alloy. Compd.* 2019.
- [63] Liu, D.; Atkinson, H.V.; Kapranos, P.; Jirattiticharoean, W.; Jones, H. Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed high performance aluminium alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2003.
- [64] Bermingham, M.; McDonald, S.; Nogita, K.; John, D.S.; Dargusch, M. Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys. *Scr. Mater.* 2008.
- [65] Chiu, T.-M.; Mahmoudi, M.; Dai, W.; Elwany, A.; Liang, H.; Castaneda, H. Corrosion assessment of Ti-6Al-4V fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Electrochim. Acta* 2018.
- [66] Mwamba, I.A.; Cornish, L.A.; Van der Lingen, E. Effect of platinum group metal addition on microstructure and corrosion behaviour of Ti-47.5 at-\%Al . *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2014.
- [67] Lo, K.H.; Kwok, C.T.; Chan, W.K.; Kuan, H.C.; Lai, K.K.; Wang, K.Y. Duplex Stainless Steels. In *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016.
- [68] Lo, K.H.; Kwok, C.T.; Chan, W.K.; Kuan, H.C.; Lai, K.K.; Wang, K.Y. Duplex Stainless Steels. In *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016.

- [69] Alvarez-Armas, I.; Degallaix-Moreuil, S. *Duplex Stainless Steels*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 2009.
- [70] Biserova-Tahchieva, A.; Chatterjee, D.; van Helvoort, A.T.; Llorca-Isern, N.; Cabrera, J.M. Effect of the nanostructuring by high-pressure torsion process on the secondary phase precipitation in UNS S32750 Superduplex stainless steel. *Mater. Charact.* 2022.
- [71] Zhao, Y.; Wang, Y.; Tang, S.; Zhang, W.; Liu, Z. Edge cracking prevention in 2507 super duplex stainless steel by twin-roll strip casting and its microstructure and properties. *J. Mater. Process. Technol.* 2018.
- [72] Tavares, S.; Pardal, J.; Almeida, B.; Mendes, M.; Freire, J.; Vidal, A. Failure of superduplex stainless steel flange due to inadequate microstructure and fabrication process. *Eng. Fail. Anal.* 2018.
- [73] Sun, Z.J.; Tan, X.P.; Tor, S.B.; Yeong, W.Y. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates. *Mater. Des.* 2016.
- [74] Wang, G.; Liu, Q.; Rao, H.; Liu, H.; Qiu, C. Influence of porosity and microstructure on mechanical and corrosion properties of a selectively laser melted stainless steel. *J. Alloy. Compd.* 2020.
- [75] Eriksson, M.; Lervåg, M.; Sørensen, C.; Robertstad, A.; Brønstad, B.M.; Nyhus, B.; Aune, R.; Ren, X.; Akselsen, O. Additive manufacture of superduplex stainless steel using WAAM. *MATEC Web Conf.* 2018.
- [76] Lervåg, M.; Sørensen, C.; Robertstad, A.; Brønstad, B.M.; Nyhus, B.; Eriksson, M.; Aune, R.; Ren, X.; Akselsen, O.M.; Bunaziv, I. Additive Manufacturing with Superduplex Stainless Steel Wire by CMT Process. *Metals* 2020.
- [77] Hejripour, F.; Binesh, F.; Hebel, M.; Aidun, D.K. Thermal modeling and characterization of wire arc additive manufactured duplex stainless steel. *J. Mater. Process. Technol.* 2019.
- [78] Posch, G.; Chladil, K.; Chladil, H. Material properties of CMT—Metal additive manufactured duplex stainless steel blade-like geometries. *Weld. World* 2017.
- [79] Zhang, Y.; Cheng, F.; Wu, S. Improvement of pitting corrosion resistance of wire arc additive manufactured duplex stainless steel through post-manufacturing heat-treatment. *Mater. Charact.* 2020.

- [80] Tavares, S.; Pardal, J.; Lima, L.; Bastos, I.; Nascimento, A.; de Souza, J. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. *Mater. Charact.* 2007.
- [81] Kannan, A.R.; Shanmugam, N.S.; Rajkumar, V.; Vishnukumar, M. Insight into the microstructural features and corrosion properties of wire arc additive manufactured super duplex stainless steel (ER2594). *Mater. Lett.* 2020.
- [82] Stützer, J.; Totzauer, T.; Wittig, B.; Zinke, M.; Jüttner, S. GMAW Cold Wire Technology for Adjusting the Ferrite–Austenite Ratio of Wire and Arc Additive Manufactured Duplex Stainless Steel Components. *Metals* 2019.
- [83] Saeidi, K.; Kevetkova, L.; Lofaj, F.; Shen, Z. Novel ferritic stainless steel formed by laser melting from duplex stainless steel powder with advanced mechanical properties and high ductility. *Mater. Sci. Eng. A* 2016.
- [84] Wittig, B.; Zinke, M.; Jüttner, S. Influence of arc energy and filler metal composition on the microstructure in wire arc additive manufacturing of duplex stainless steels. *Weld. World* 2021.
- [85] Papula, S.; Song, M.; Pateras, A.; Chen, X.-B.; Brandt, M.; Easton, M.; Yagodzinsky, Y.; Virkkunen, I.; Hänninen, H. Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel 2205: Effect of Post-Processing Heat Treatment on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance. *Materials* 2019.
- [86] Shang, F.; Chen, X.; Wang, Z.; Ji, Z.; Ming, F.; Ren, S.; Qu, X. The Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of UNS S32707 Hyper-Duplex Stainless Steel Processed by Selective Laser Melting. *Metals* 2019.
- [87] Zheng, Z.; Gao, Y.; Gui, Y.; Zhu, M. Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing. *Corros. Sci.* 2012.
- [88] Davidson, K.; Singamneni, S. Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel Powders: An Investigation. *Mater. Manuf. Process.* 2016.
- [89] Hengsbach, F.; Koppa, P.; Duschik, K.; Holzweissig, M.J.; Burns, M.; Nellesen, J.; Tillmann, W.; Tröster, T.; Hoyer, K.-P.; Schaper, M. Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting—Microstructural and mechanical properties. *Mater. Des.* 2017.

- [90] Kim, S.-T.; Jang, S.-H.; Lee, I.-S.; Park, Y.-S. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* 2011.
- [91] Zhang, Z.; Zhao, H.; Zhang, H.; Hu, J.; Jin, J. Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment. *Corros. Sci.* 2017.
- [92] Nemani, A.V.; Ghaffari, M.; Salahi, S.; Nasiri, A. On the microstructural characteristics and corrosion performance of as-printed and heat-treated PH 13–8Mo martensitic stainless steel fabricated by wire arc additive manufacturing. *Mater. Today Commun.* 2023.
- [93] Kumar, P.; Jain, N.K.; Jaiswal, S.; Gupta, S. Development of Ti–Ta–Nb–Mo–Zr high entropy alloy by μ -plasma arc additive manufacturing process for knee implant applications and its biocompatibility evaluation. *J. Mater. Res. Technol.* 2023.
- [94] Illing, C.; Bestic, M.; Ernst, F. Additive Manufacturing: Corrosion Proofing by Infusion of Interstitial Solute—Exemplified for Alloy 22. *Metals* 2023.
- [95] TCT 3D Printing & Additive Manufacturing Intelligence Magazine, Volume 30, Issue 5, Rapid News Publications Ltd., United Kingdom, 2022.
- [96] TCT 3D Printing & Additive Manufacturing Intelligence Magazine, Volume 29, Issue 3, Rapid News Publications Ltd., United Kingdom, 2021.
- [97] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2023/8817006> , Internet, svibanj 2024.
- [98] <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-021-06362-7> , Internet, svibanj 2024.
- [99] https://blog.janus-engineering.com/en_en/details/article/additive-manufacturing-a-powerful-lever-for-the-energy-transition-1/ , Internet, svibanj 2024.
- [100] <https://www.ajol.info/index.php/bafm/article/view/182209> , Internet ,svibanj 2024.
- [101] <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37958733/> , Internet, svibanj 2024.