Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym
Modern material technologies in aerospace industry

INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO

KONFERENCJA ROCZNA
Projektu Kluczowego
10-11 Grudnia 2012

ZB 11

Materiały lotnicze o zaawansowanej strukturze (monokryształ, krystalizacja kierunkowa)
Aeronautical materials of advanced structure (monocrystal, directional crystallization)

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Uniwersytet Rzeszowski

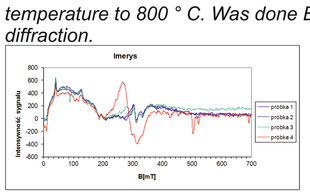
Wyniki badań
Results

Materiał do badań

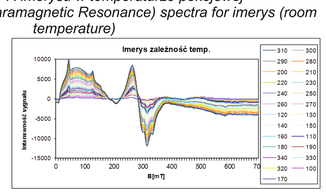
Metodą EPR badano proszki Al_2O_3 mulgrain, imerys i mulity pochodzące z różnych partii od różnych dostawców. Z każdej partii wybrano po 4 próbki o masie 0,02g. Badano także rdzenie ceramiczne otrzymywane metodą wtrysku wysokociśnieniowego.Rdzenie ceramiczne z trzech różnych tworzyw oraz mulity poddano wygrzewaniu w temperaturze do 800°C. Dokonano korelacji wyników EPR z wynikami uzyskanymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Material for investigations

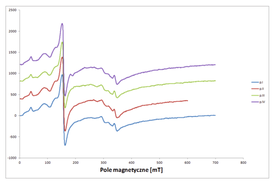
The powders Al_2O_3 mulgrain, imerys and mullite from different parties and different manufacturer were investigated. From each batches 4 samples with mass of 0.02 g for each were selected. The ceramic cores prepared by high-pressure injection method were also studied. Ceramic cores of the three different materials, and mullities subjected to annealing temperature to 800 ° C. Was done EPR correlation results with the results obtained by X-ray diffraction.



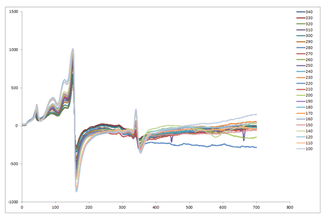
Rys. Widma EPR imerysu w temperaturze pokojowej
Fig. The EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectra for imerys (room temperature)



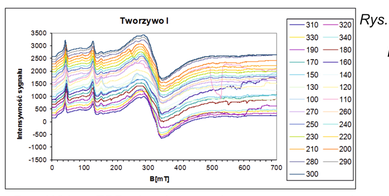
Rys. Zależności temperaturowe intensywności widm EPR dla imerysu
Fig. Temperature dependence of EPR spectra intensity for imerys



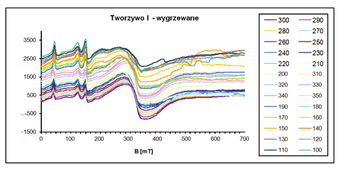
Rys. Widma EPR mulgrainu w temperaturze pokojowej
Fig. The EPR spectra for mulgrain (room temperature)



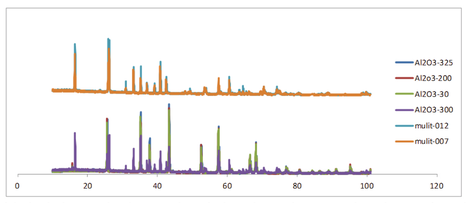
Rys. Zależności temperaturowe intensywności widm EPR dla mulgrainu
Fig. Temperature dependence of the EPR spectra intensity for mulgrain



Rys. Widma EPR rdzenia ceramicznego z tworzywa I w zależności od temperatury
Fig. The EPR spectra for Material I ceramic core temperature dependence

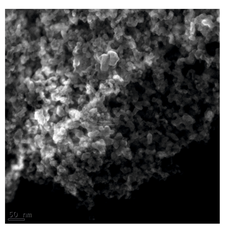


Rys. Widma EPR rdzenia ceramicznego z tworzywa I w zależności od temperatury – po wygrzewaniu
Fig. The EPR spectra for Material I ceramic core temperature dependence – after annealing

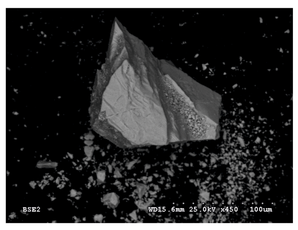


Rys. Widma XRD - Al2O3 i mulit
Fig. XRD spectra - Al2O3 and mullite

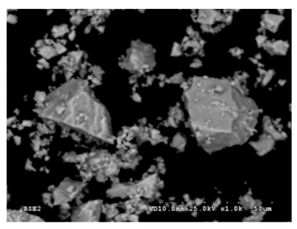
Największą jednorodnością charakteryzuje się mulgrain oraz nieco mniejszą imerys. Proszki Al2O3 i mulity charakteryzowały się dużą niejednorodnością.
Przeprowadzone wygrzewanie mulitu i rdzeni ceramicznych w temperaturze 800°C (poniżej temperatury krystalizacji mulitu), nie spowodowało zmian w widmie EPR dla mulitu, natomiast niewielkie zmiany zaobserwowano w przypadku rdzeni ceramicznych.
Dokonano korelacji wyników EPR z wynikami uzyskanymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Uzyskano dużą zgodność w określaniu faz i pierwiastków dla różnych proszków ceramicznych. Uzyskano wyraźne różnice w widmach między próbkami przy badaniach jednorodności materiału metodą EPR.
Kontynuacja prac nad wytworzeniem i badaniem właściwości mieszanek formierskich zawierających Y2O3 #200 – #325 przy założeniach:
- zawartość polimeru: 6, 10 % mas.
- objętość względna proszków #200 : #325 = 35:65, 50:50 i 65:35%



Rys. Spoiwo wodorozpuszczalne na bazie koloidalnego Al2O3 Evonik
Fig. Water-soluble binder based on colloidal Al2O3 by Evonik

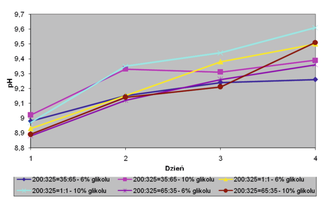


Rys. Proszek ceramiczny Y2O3 - #200
Fig. Ceramic powder Y2O3 - #200



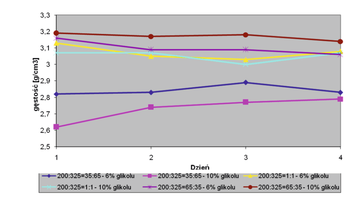
Rys. Proszek ceramiczny Y2O3 - #325
Fig. Ceramic powder Y2O3 - #325

Określono wpływ objętości względnej proszków Y2O3 o różnych rozmiarach cząstek na właściwości doświadczalnych mieszanek formierskich w badaniach:
- gęstości,
- pH,
- lepkości względnej,
- testu płyty,
- lepkości dynamicznej w wiskozymetrze rotacyjnym metodą cylindrów współosiowych.



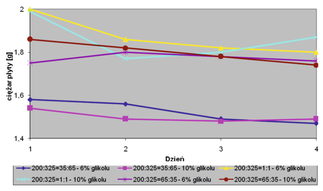
- Odczyn mieszanek jest zasadowy i większy niż spoiwa Evonik
- pH zawiesin zwiększa się podczas 4-dniowego cyklu pomiarowego

Rys. Zmiana pH mieszanek ceramicznych
Fig. Variation of ceramic mixtures pH



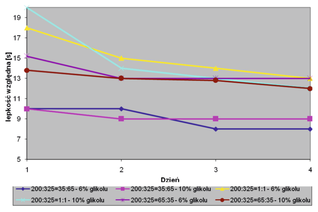
- Gęstość mieszanek jest stabilna w cyklu pomiarowym
- Największe różnice stwierdzono dla mieszanek z 10% glikolu i różnym stosunku proszków: #200: #325=35:65 (najmniejsza gęstość) i #200: #325=65:35 (największa gęstość)

Rys. Zmiana gęstości mieszanek ceramicznych
Fig. Variation of ceramic mixtures density

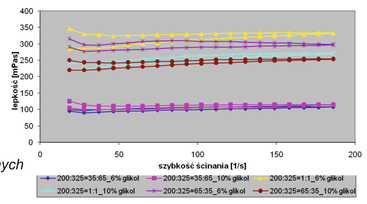


- Mieszanki charakteryzują się stałą masą po 2. dniu w teście płyty
- Najmniejszym ciężarem płyty i tym samym najcieńszą warstwę wytworzyły mieszanki z 6 i 10% wag dodatkiem glikolu i stosunkiem proszków #200: #325 = 35:65

Rys. Zmiana masy mieszanek ceramicznych w teście płyty
Fig. Variation of ceramic mixtures mass in the plate test



Rys. Zmiana lepkości względnej mieszanek ceramicznych
Fig. Variation of ceramic mixtures relative viscosity



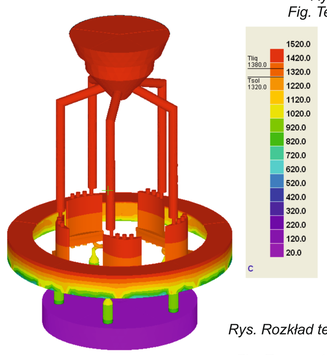
Rys. Zmiana lepkości dynamicznej mieszanek ceramicznych
Fig. Variation of ceramic mixtures dynamic viscosity

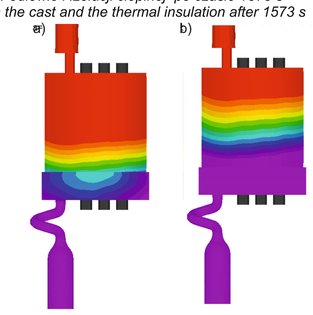
- Masy mają charakter płynów tiksotropowo- dylatancyjnych z niepełną pętlą histerezy.
- Najmniejsze lepkości posiadają zawiesiny #200: #325=35:65% z 6 i 10% mas. glikolu.
- Zmiana objętości względnej proszku ceramicznego wpływa na zwiększenie lepkości zawiesin ceramicznych.
- Zwiększenie zawartości glikolu z 6 do 10% mas. wpływa na obniżenie lepkości mas ceramicznych – glikol działa zarówno jako spoiwo jak i środek upłynniający. Wyjątkiem są masy #200: #325=35:65% z 6 i 10% mas. glikolu - zwiększenie zawartości glikolu powoduje wzrost lepkości. W tym przypadku glikol działa jak drugie spoiwo polimerowe.

Symulacja numeryczna krystalizacji rdzeniowanych łopatek monokrystalicznych

Symulację numeryczną krystalizacji wykonano w programie ProCast dla:
- temperatura stopu CMSX-4 - 1520ºC,
- prędkość wyciągania formy – 3-5 mm/min.

Rys. Rozkład temperatury w odlewie i izolacji cieplnej po czasie 1573 s
Fig. Temperature distribution in the cast and the thermal insulation after 1573 s





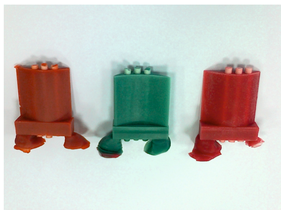
Rys. Rozkład temperatury i położenie frontu krystalizacji w łopatce po czasie: a) 1794, b) 2074 s
Fig. Temperature distribution and position of solidification front after a) 1794, b) 2074 s

Na podstawie wyników symulacji określono rozmieszczenie elementów woskowego zestawu modelowego oraz prędkość wyciągania formy z komory grzewczej pieca.
Based on the simulation results layout of the wax model assembly and solidification speed rate of the mould have been specified.

Wytwarzanie form ceramicznych

Wykonano 15 woskowych zestawów modelowych.

Rys. Woskowy zestaw modelowy
Fig. Wax model pattern



Rys. Modele woskowe łopatek z rdzeniem o przekroju okrągłym
Fig. Wax models of the cylindrical cored blades

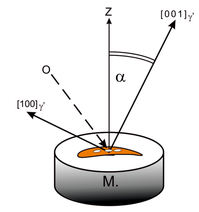
Odlewanie monokrystalicznych łopatek rdzeniowanych – wykonano 15 odlewów:
- stop – CMSX-4,
- temperatura zalewania – 1520 ºC,
- prędkość wyciągania formy – 3 - 5 mm/min.

Rys. Odlew rdzeniowanej łopatki monokrystalicznej
Fig. Cored single crystal blade cast

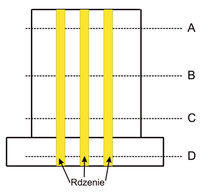
Nie stwierdzono wad makroskopowych w odlewach wytwarzanych z prędkością 3-5 mm/min.
In the casts manufactured with a velocity of 3-5 mm/min no macroscopic defects were detected.

Badanie doskonałości strukturalnej odlewów

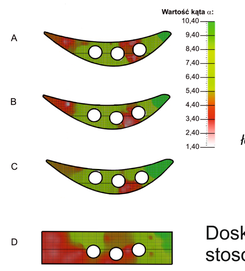
Doskonałość strukturalną rdzeniowanych monokrystalicznych łopatek ze stopu CMSX- 4 określono metodą dyfraktometryczną na specjalizowanym dyfraktometrze CA-FG.



Rys. Schemat wyznaczania orientacji krystalicznej: α – kąt odchylenia kierunku [001]γ' od osi Z wzrostu monokryształu, O – kierunek padania promieniowania rentgenowskiego, M – masa termoutwardzalna
Fig. Determining the crystal orientation scheme: α – angle toward the [001]γ' direction from the axis of the single crystal growth, O – the direction of incidence of X-rays, M – thermohardening mass



Rys. Schemat wycinania próbek do badań orientacji krystalicznej i ułożenie rdzeni w łopatce monokrystalicznej:
Fig. Cutting of specimens for crystal orientation investigation and positioning of the cores.



Rys. Mapy rozkładu wartości kąta α na przekrojach łopatek monokrystalicznych rdzeniowanych z nadstopu nikiu CMSX-4
Fig. α angle distribution map in the cross-sections of cored single crystal blades made of CMSX-4 alloy

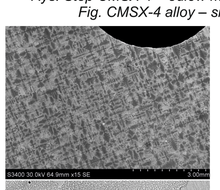
Doskonałość krystaliczna łopatek spełnia wymagania norm stosowanych w przemyśle lotniczym.

Badania makro- i mikrostruktury

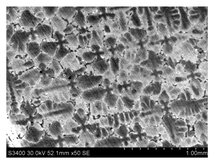
Obserwacje mikrostruktury wykonano metodą mikroskopii świetlnej i elektronowej mikroskopii skaningowej.

Rys. Stop CMSX-4 – odlew monokrystaliczny. Łopatka rdzeniowana – zamek
Fig. CMSX-4 alloy – single crystal cast. Cored blade – blade root

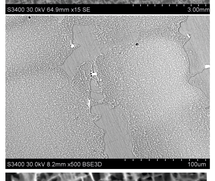
Rys. Stop CMSX-4 – odlew monokrystaliczny. Łopatka rdzeniowana – pióro
Fig. CMSX-4 alloy – single crystal cast. Cored blade – air foil



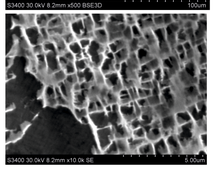
Rys. Stop CMSX4. Makrostruktura w obszarze zamka łopatki uporządkowanie osiowe dendrytów, pow. 15x (SEM)
Fig. CMSX-4 alloy. Microstructure in the root area – axial arrangement of dendrites, 15x mag. (SEM)



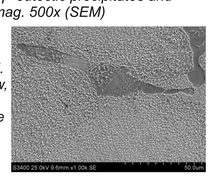
Rys. Stop CMSX4. Mikrostruktura w obszarze pióra łopatki uporządkowanie osiowe dendrytów, pow. 50x (SEM)
Fig. CMSX-4 alloy. Microstructure in the air foil area – axial arrangement of dendrites, 50x mag. (SEM)



Rys. Stop CMSX4. Mikrostruktura w obszarze zamka łopatki. Widoczne wydzielenia eutektyki γγ´ oraz węglików typu MC na granicach dendrytów, pow. 500x (SEM)
Fig. CMSX-4 alloy. Microstructure in the root area. Visible γγ´ eutectic precipitates and MC type carbides on the dendrites boundaries, mag. 500x (SEM)



Rys. Stop CMSX4. Mikrostruktura w obszarze pióra łopatki. Widoczne wydzielenia eutektyki γγ´ na granicach dendrytów, pow. 1000x (SEM)
Fig. CMSX-4 alloy. Microstructure in the air foil area. Visible γγ´ eutectic precipitates on the dendrites boundaries, mag. 1000x (SEM)



Rys. Stop CMSX4. Mikrostruktura w obszarze zamka łopatki. Faza γ´ w obszarze międzydendrytycznym, pow. 10000x (SEM)
Fig. CMSX-4 alloy. Microstructure in the root area. γ´ phase visible in the interdendritic area. Mag. 10000x (SEM)

Badania właściwości mechanicznych

Warunki próby pełzania:
- Temperatura - 982 ºC,
- Naprężenie – 248 MPa

Czas do zerwania stopu CMSX-4 w stanie lanym wynosi 92,5 h, wydłużenie 23,5%

Tab. Właściwości mechaniczne stopu CMSX-4 w stanie lanym.

Temperatura badania C°	Wytrzymałość na rozciąganie R_m, MPa	Granica plastyczności $R_{p_{0,2}}$ MPa	Przewężenie Z,%	Wydłużenie A_5, %
20	923,0	852,0	14,9	9,1
800	1198,0	1033,0	19,8	21,1
850	1018,0	1002,0	25,1	22,13
900	1003,0	946,0	15,9	13,7

Wnioski
Conclusions

Przeprowadzono identyfikację centrów paramagnetycznych występujących w badanych materiałach uwzględniając położenie i kształt linii EPR.
Dokonano analizy proszków Al_2O_3, mulitów, mulgrainu i imerysu pod względem jednorodności materiału uzyskując najlepszą jednorodność dla mulgrainu trochę gorszą dla imerysu, natomiast proszki Al_2O_3 i mulity charakteryzowały się dużą niejednorodnością.
Przeprowadzone wygrzewanie mulitu i rdzeni ceramicznych w temperaturze 800°C (poniżej krystalizacji mulitu), nie spowodowało zmian w widmie EPR dla mulitu, natomiast zaobserwowano niewielkie zmiany w przypadku rdzeni ceramicznych.
Dokonano korelacji wyników EPR z wynikami uzyskanymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej w wyniku której uzyskano dużą zgodność między wynikami dla różnych proszków. Natomiast tylko metodą EPR uzyskano wyraźne różnice w widmach między próbkami przy badaniach jednorodności materiału.

Identification of the paramagnetic centres based on the analysis of the EPR line shapes as well as the line positions in magnetic field was performed.
The analysis of powders, Al2O3, mullite, imerys and mulgrain in terms of homogeneity of the material to give the best uniformity for mulgrain little worse for imerys, and Al2O3 powders and mulites characterized by a high heterogeneity.
Annealing performed mullite and ceramic cores at 800 ° C (below the mullite crystallization), did not result in changes in the EPR spectrum for the mullite, and the minor changes observed in the case of ceramic cores.
Was done EPR correlation results with the results obtained by X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained as a result of the high compliance in determining the content of the various phases and elements for different powders. However, only the EPR method obtained significant differences in the spectra between samples when testing the homogeneity of the material.

Przykłady współpracy z przemysłem lotniczym
Collaboration with aviation industry

- współpraca z Wydziałem Odlewni Precyzyjnej W-50 WSK „PZL-Rzeszów" S. A. w zakresie wytwarzania monokrystalicznych łopatek turbin silników lotniczych.
- współpraca z Instytutem Energetyki CEREL –Boguchwała w zakresie wytwarzania rdzeni ceramicznych

Wskaźniki realizacji celów projektu
Indicators of the project

Referaty

1. Stefaniuk Ireneusz and Potera Piotr, ***Measurements of EPR spectra for the powders used in ceramic cores and forms in the aerospace industry,*** 159-162, International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH, 26.-29.09.2012, Rijeka
2. Stefaniuk Ireneusz, Potera Piotr and Rogalska Iwona, ***The EPR measurements of the ceramics cores used in aircraft industry obtained by high pressure injection method,*** 163-166, 159-162, International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH, 26.-29.09.2012, Rijeka
3. Rokicki P. , Budzik G., Kubiak K., Bernaczek J., Magniszewski M., Nowotnik A., Sieniawski J., Matysiak H., Trojan A., Cygan R: ***Rapid prototyping in manufacturing of core models of aircraft engine blades.*** Mat. Konf. AEAT, Frankfurt 2012
4. Szeliga D., Kubiak K., Jarczyk G., Burbelko A. ***Symulacja numeryczna procesu krystalizacji kierunkowej odlewów wytwarzanych z nadstopu niklu CMSX-4 metodą Bridgmana*** —: XII Konferencja Naukowo-Techniczna Techniki Komputerowe w Inżynierii: Słok k. Bełchatowa, 18–21 października 2012 :

Publikacje

1. Szeliga D., Kubiak K., Jarczyk G., Burbelko A. ***Symulacja numeryczna procesu krystalizacji kierunkowej odlewów wytwarzanych z nadstopu niklu CMSX-4 metodą Bridgmana***. Mat. XII Konf. Nauk.-techn. Słok k. Bełchatowa, 18–21 października 2012 : streszczenia / red. nauk. M. Klasztorny, J. Małachowski, W. Barnat. —Wojskowa Akademia Techniczna 2012. — S. 257–258. — Bibliogr. s. 258,
2. Szeliga D., Kubiak K., Suchy J. S., Jarczyk G.. ***Rozkład wartości temperatury w monokrystalicznym odlewie z nadstopu niklu CMSX-4 wytwarzanym metodą Bridgmana***. Inżynieria Materiałowa (w druku)
3. Chmiela B., Szeliga D., Sozańska M., Jarczyk G., Cwajna J.: ***Analysis of stray grain formation in single crystal CMSX-4 superalloy***. Solid State Phenomena (w druku)
4. Szeliga D., Kubiak K., Jarczyk G.. ***The Influence of the Radiation Baffle on Predicted Temperature Gradient in Single Crystal CMSX-4 Castings*** (przygotowany do publikacji)
5. I. Stefaniuk, I. Rogalska, P. Potera, D. Wróbel, ***The EPR measurements of the ceramics cores used in aircraft industry, Nukleonika***, (w przygotowaniu)

Prace mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie obronione:

Prace magisterskie obronione:
- Karolina Socha - ***Badanie centrów paramagnetycznych metodą EPR w materiałach wejściowych oraz w formach ceramicznych stosowanych w przemyśle lotniczym***.
  Promotor: dr Ireneusz Stefaniuk, praca obroniona – 28.06.2012.
- Tomasz Rzeźnikiewicz- ***Badanie metodą EPR proszków ZrO2 i innych stosowanych na formy ceramiczne***.
  Promotor: dr Ireneusz Stefaniuk, praca obroniona -28.06.2012.

Prace inżynierskie planowane
- Justyna Czuba: ***Wpływ prędkości wyciągania odlewów monokrystalicznych z nadstopów niklu na gradient temperatury oraz prędkość krystalizacji i chłodzenia –***
  promotor: dr hab. inż. K. Kubiak (PRz)
- Artur Ząbek: ***Wpływ prędkości wyciągania odlewów monokrystalicznych z nadstopów niklu na ich mikrostrukturę komórkowo-dendrytyczną*** - promotor: dr hab. inż. K. Kubiak (PRz)

Prace magisterskie planowane
- Agnieszka Zuba – ***Zastosowanie techniki impulsowej EPR w badaniach nanocząstek*** - promotor: dr I. Stefaniuk (URZ),planowana obrona -06.2013.

Zgłoszenia patentowe

- „Metoda badania doskonałości struktury monokryształów" – przyjęte

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO