

## Materiały lotnicze o zaawansowanej strukturze (monokryształ, krystalizacja kierunkowa)

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Uniwersytet Rzeszowski

### Wyniki badań

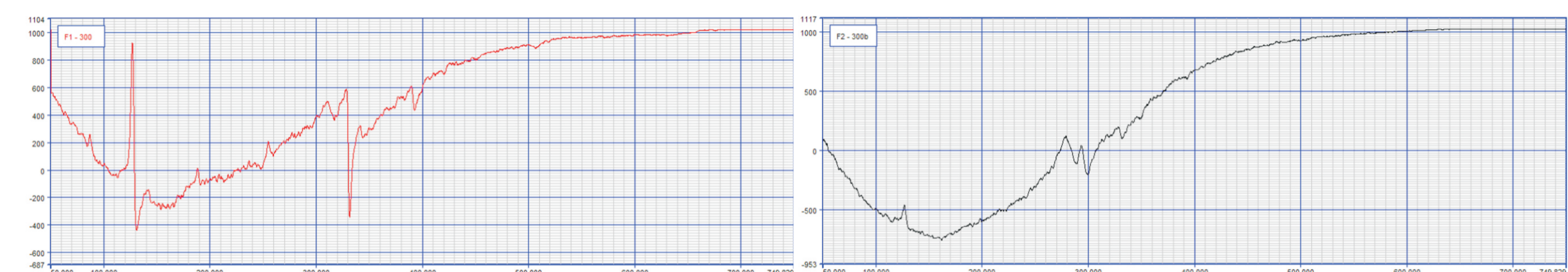
#### Materiał do badań

Metodą EPR badano materiały na rdzenie i formy metaliczne tj. woski: czerwony i zielony, płyny: imerys, EHT, ludox oraz proszki które zestawiono w tabeli 1.

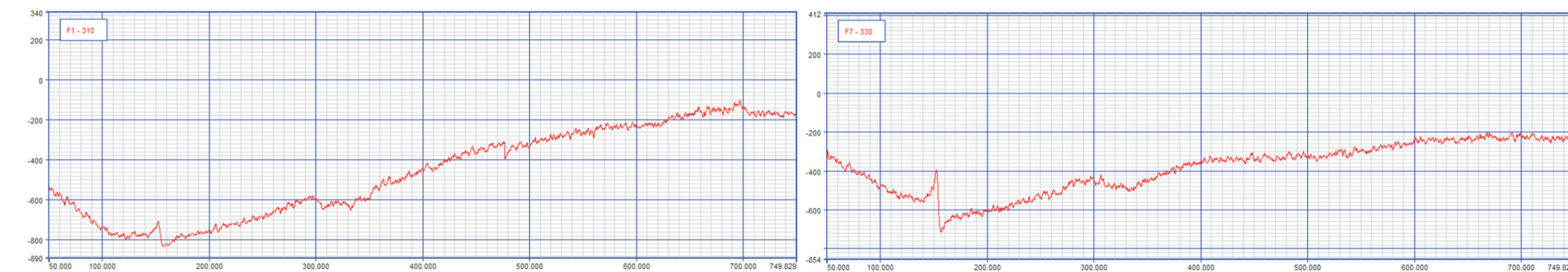
Tabela 1. Proszki badane metodą EPR

Prośka	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> #200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> #325	Mullit 0,07mm	Mullit 0,12mm	ZrO <sub>2</sub> #100	ZrO <sub>2</sub> #325	Imerys 0-30	Mulgrain # 200	Mulgrain # 325
Jakościowa analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej [%]	α Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 93,9 NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> – 6,1	α Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 95,5 β- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 SiO <sub>2</sub> 22,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75,04 SiO <sub>2</sub> 24,5	~100	~100	SiO <sub>2</sub> 46,90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 38,20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 SiO <sub>2</sub> 22,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 SiO <sub>2</sub> 22,8

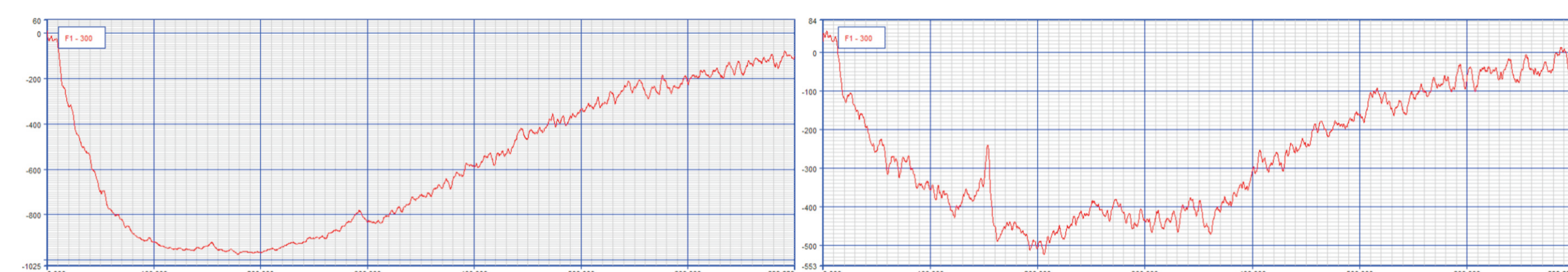
#### Widma EPR badanych proszków



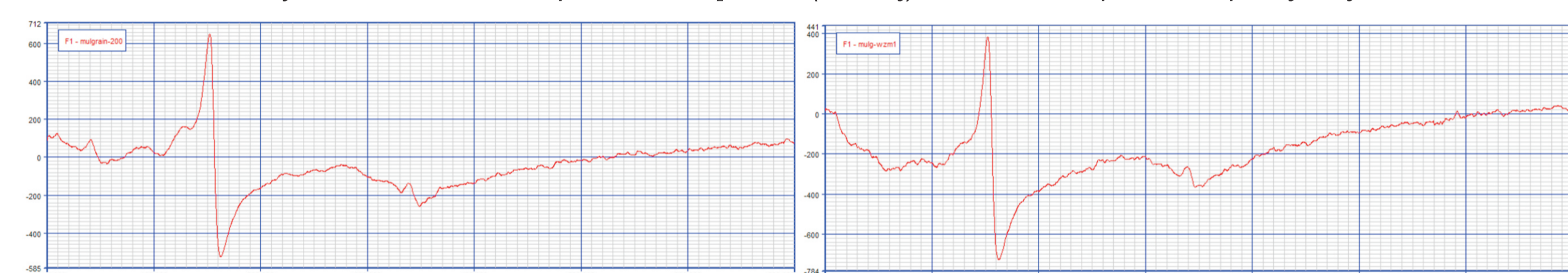
Rys.1. Widmo EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> #200 (z lewej) i #325 w temperaturze pokojowej



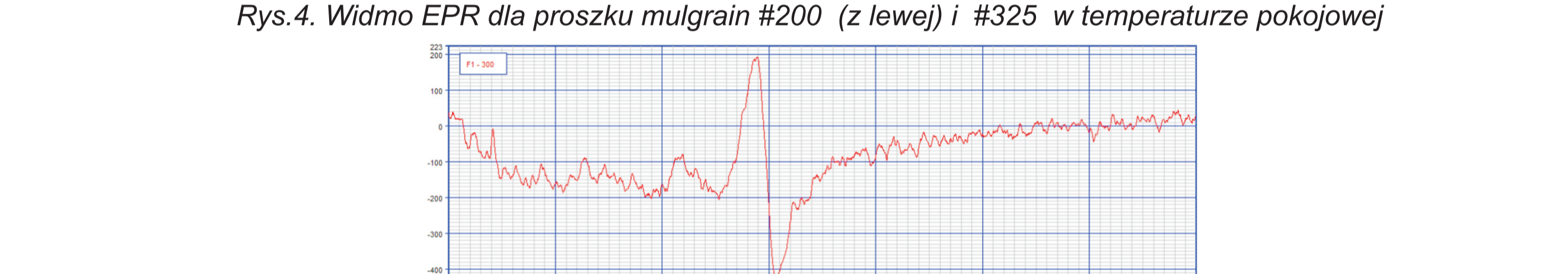
Rys.2. Widmo EPR dla mullitu 0,07 (z lewej) i 0,12 w temperaturze pokojowej



Rys.3. Widmo EPR dla proszku ZrO<sub>2</sub> #100 (z lewej) i #325 w temperaturze pokojowej



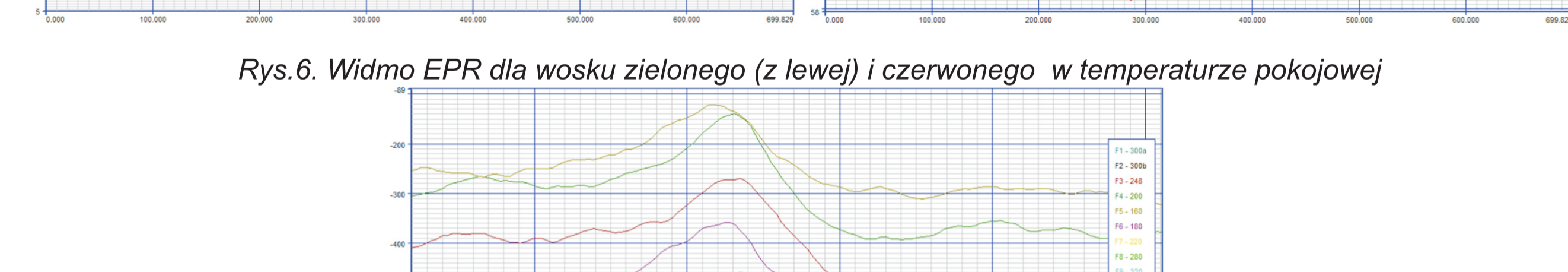
Rys.4. Widmo EPR dla proszku mulgrain #200 (z lewej) i #325 w temperaturze pokojowej



Rys.5. Widmo EPR dla proszku imerys 0-30 w temperaturze pokojowej



Rys.6. Widmo EPR dla wosku zielonego (z lewej) i czerwonego w temperaturze pokojowej



Rys.7. Widmo EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w funkcji temperatury

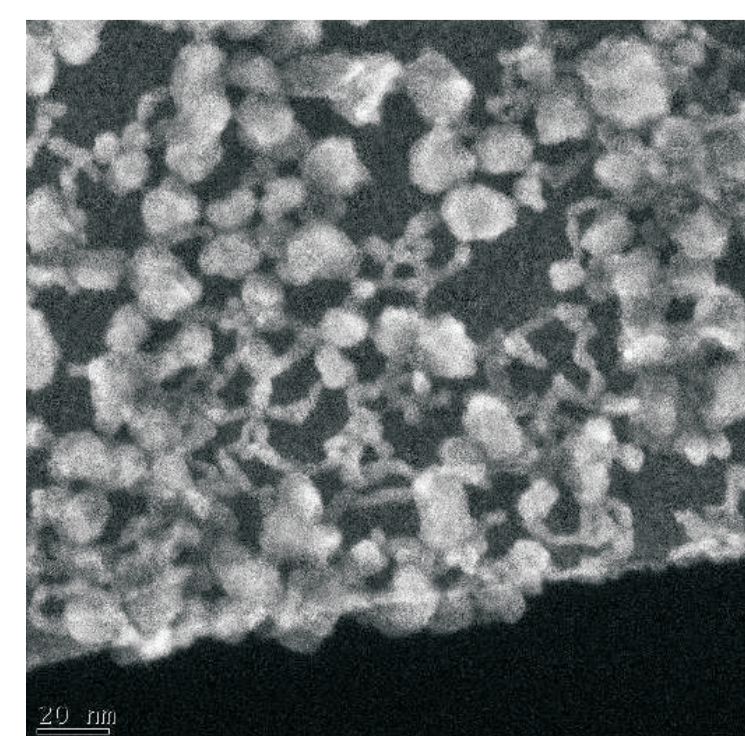
### Wnioski

- Otrzymano widma EPR dla wszystkich proszków, przeprowadzono obliczenia czynnika g dla wszystkich linii EPR i w wyniku przeprowadzonej analizy powiązano je z jonami trójwartościowego żelaza Fe<sup>3+</sup> oraz chromu Cr<sup>3+</sup> w położeniu oktaedrycznym. Natomiast dla płynów EHT i ludox nie uzyskano widma EPR ze względu na silne tłumienie sygnału.
- Pomimo że zawsze do badań używano proszków w takiej samej ilości to w widmach EPR zaobserwowano wyraźne różnice w intensywności poszczególnych linii dla próbek o różnej ziarnistości, co może być spowodowane wpływem efektów powierzchniowych związanych z wielkością ziaren.
- Dla proszków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o różnej ziarnistości dokonano analizy widm EPR oraz identyfikacji występujących kompleksów paramagnetycznych. Powiązano obserwowane zmiany w widmie EPR ze zmianami w zawartości żelaza trójwartościowego Fe<sup>3+</sup> w badanej próbce. Wyniki te zostały opublikowane w czasopiśmie Current Topics in Biophysics 2010, vol. 33 (suppl A), 227-230.
- Wykonana analiza zależności temperatury szerokości linii EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyraźnie wskazuje na typowe poszerzenie linii powiązane z boltzmanowskim obsadzeniem poziomów energetycznych.
- Z przeprowadzonych pomiarów wynika duża skuteczność metody EPR w wykrywaniu subtelnych różnic w zawartości określonych faz w badanym materiale a które mogą mieć wpływ na procesy pęknięcia i wytrzymałość form odlewniczych.

### Wyniki badań

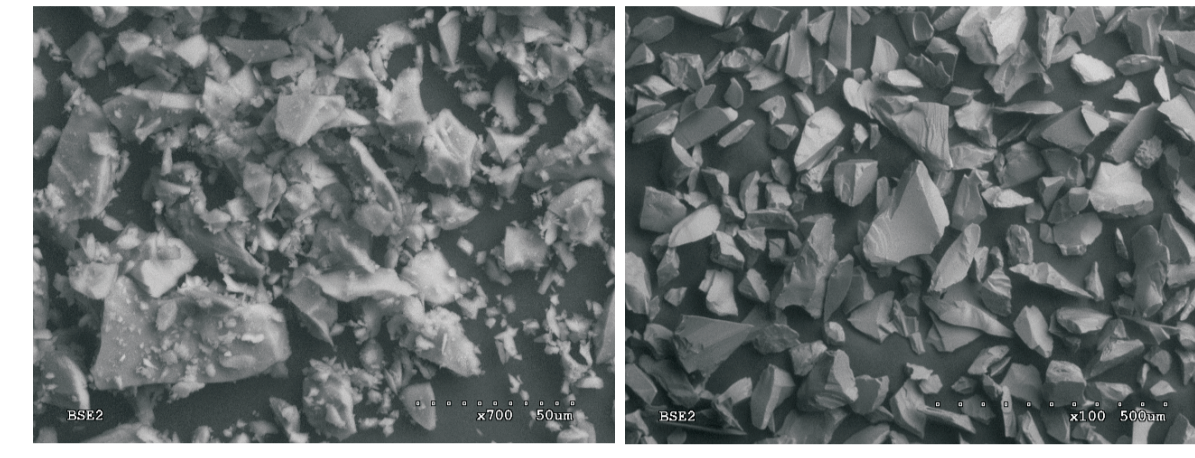
#### Materiały lotnicze o zaawansowanej strukturze (monokryształ, krystalizacja kierunkowa)

Badania właściwości materiałów stosowanych na jednorazowe formy ceramiczne:  
1. Spoiwo wodnorozpuszczalne na bazie krzemionki koloidalnej EHT (Ranson and Randolph); pH = 10,2; gęstość = 1,226g/cm<sup>3</sup>; lepkość 5,58 s (kubek Zahna 4#); stężenie SiO<sub>2</sub> = 40%

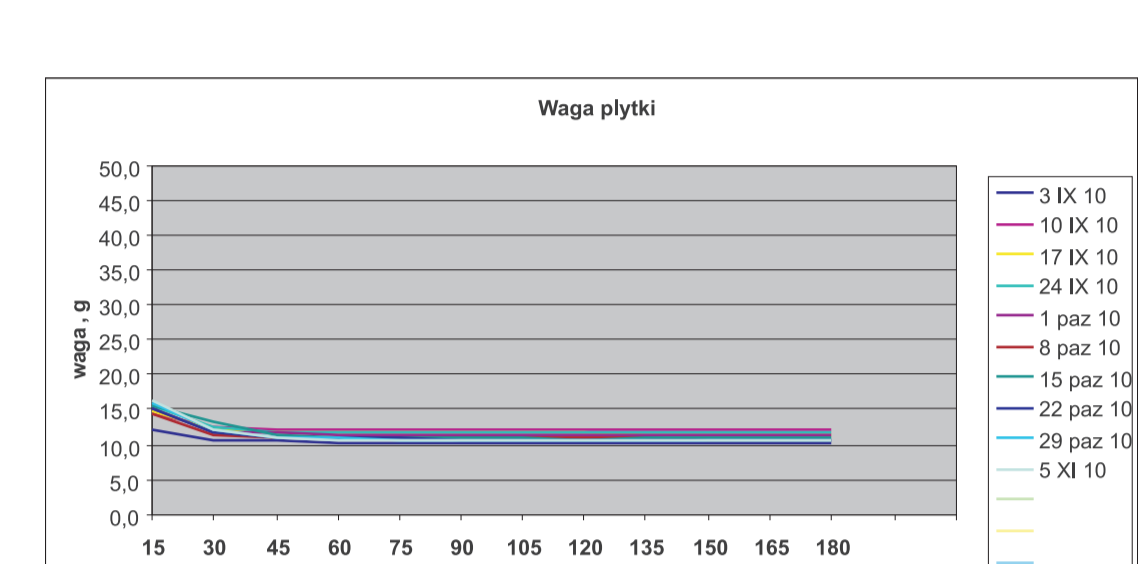


Rys. Spoiwo cemiczne EHT

#### 2. Topione proszki mullitowe



Rys. Mullit o ziarnistości 0,07 μm a. 0-0,12 μm



Rys. Wyniki testu płyty opracowanej mieszanki ceramicznej (mieszanka stabilna)

#### Badania właściwości mechanicznych wytworzonych mas ceramicznych

- 3-punktowe zginanie belek (40 sztuk) o przekroju prostokąta o wymiarach (hxb) ok. 5x20mm
- Stacyjna maszyna wytrzymałościowa Q-TEST MTS
- Rozstaw podpór L = 25mm.
- szybkość obciążania 1mm/min Czujnik siły 1kN
- Ekstensometr elektromechaniczny o bazie 25mm i zakresie pomiarowym +100%.

$$F - \text{siła}$$

$$\sigma - \text{naprężenie}$$

$$\varepsilon - \text{odkształcenie}$$

$$b - \text{szerokość próbki}$$

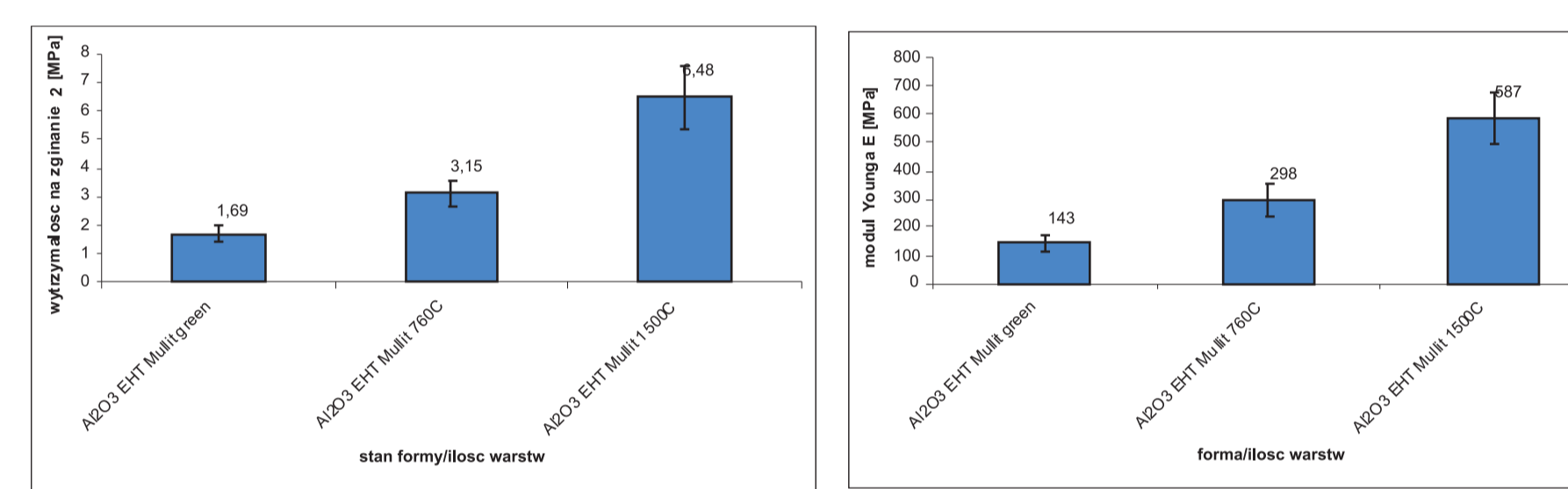
$$h - \text{wysokość próbki}$$

$$\sigma = E\varepsilon$$

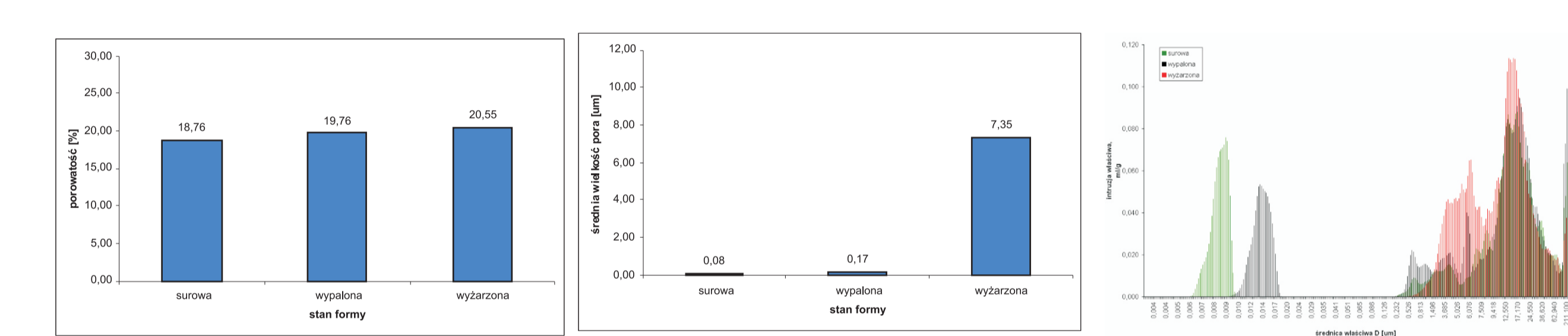
$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$$

$$\varepsilon = \frac{6fh}{L^2}$$

E- moduł Younga wg. ASTM D790



#### Wyniki badań porowatości mas ceramicznych



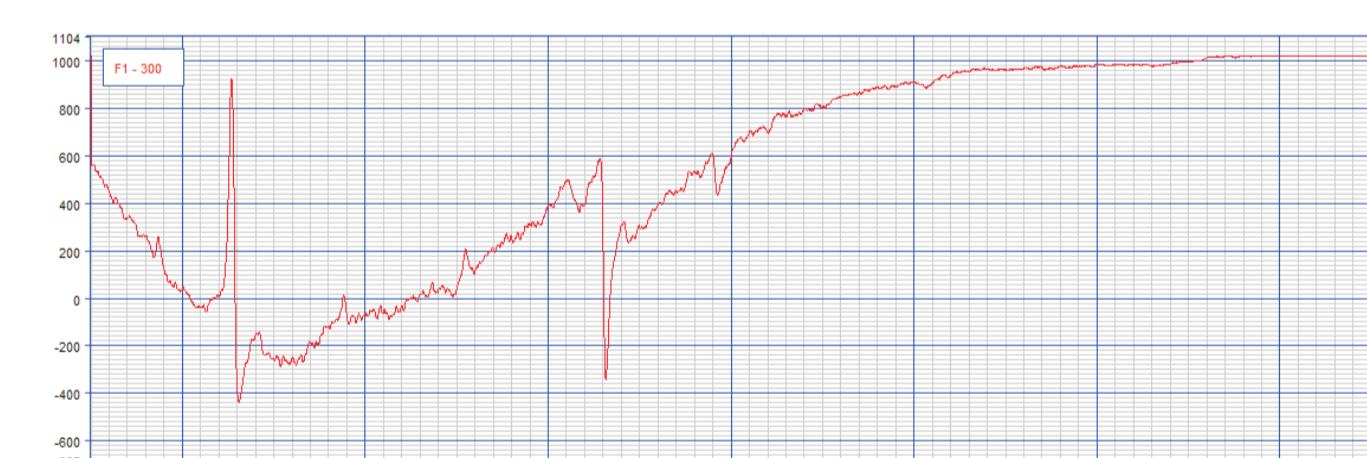
- Porowatość wynosi 19 -21%
- Wrzaz ze wzrostem temperatury OC form wzrasta średnia wielkość poru
- Zachodzi spiekanie drobnej frakcji proszków ceramicznych - zanik drobnych porów oraz zwiększenie koalescencji, duże pory rozrastają się kosztem małych w procesie wyżarzania

#### Badania materiałów metodą EPR

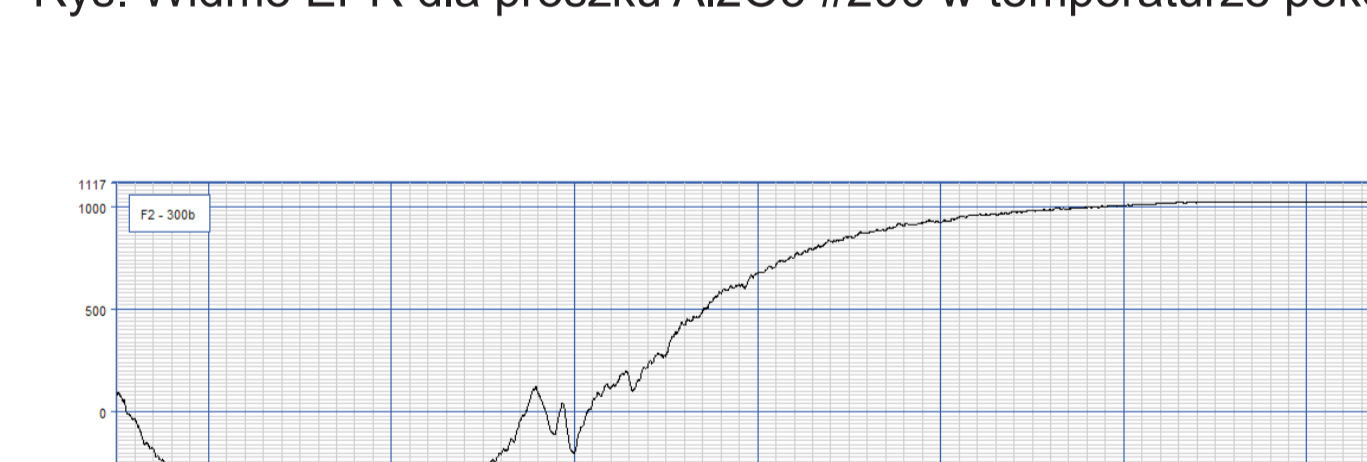
Wykonano badania widm EPR materiałów o różnej ziarnistości: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, mullit, mulgrain oraz wosków i płynów wchodzących w skład mieszank formierskich. Pomiar wykonano na spektrometrze EPR na pasmo X w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury w zakresie od 90K do 500K. Do pomiarów temperatury użyto cyfrowego systemu kontroli temperatury (BRUKER ER 4131VT) który pozwala uzyskać zakres temperatur od 90K do 500K.

Tabela 1. Zestawienie badanych proszków (uwzględniono tylko fazy o większej koncentracji)

Lp	Prośka	Niektóre analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> #200	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 93,90 [1%] NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> - β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,10 [1%]
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> #325	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 95,50 [1%] NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> - β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,50 [1%]
3	Mullit 0,07mm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 [1%] SiO <sub>2</sub> 22,8 [1%]
4	Mullit 0,12mm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75,04 [1%] SiO <sub>2</sub> 24,5 [1%]
5	ZrO <sub>2</sub> #100	~100 [1%]
6	ZrO <sub>2</sub> #325	~100 [1%]
7	Imerys 0-30 μm	SiO <sub>2</sub> 46,90 [1%] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 38,20 [1%]
8	Mulgrain # 200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 [1%] SiO <sub>2</sub> 22,8 [1%]
9	Mulgrain # 325	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76,86 [1%] SiO <sub>2</sub> 22,8 [1%]



Rys. Widmo EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> #200 w temperaturze pokojowej



Rys. Widmo EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> #325 w temperaturze pokojowej

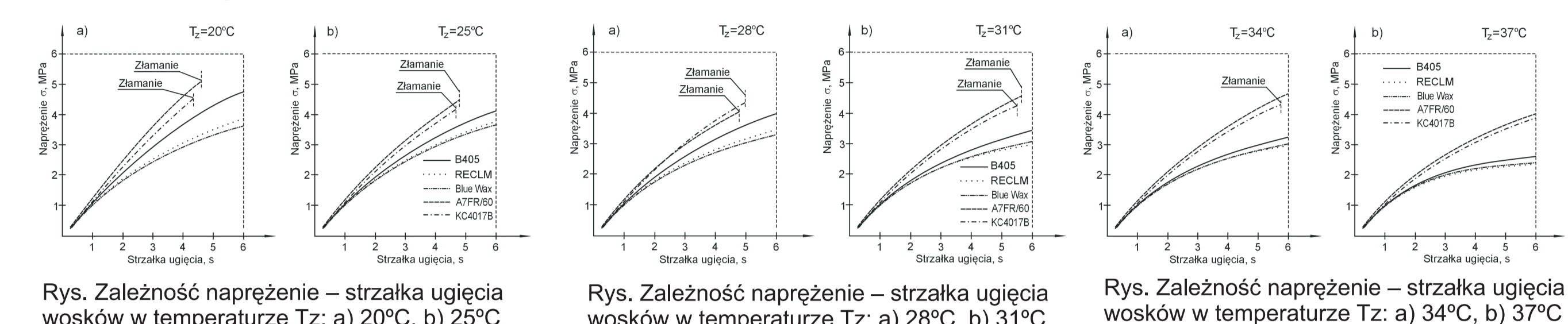


Rys. Widmo EPR jonu Cr<sup>3+</sup> w proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w funkcji temperatury

#### Wnioski

Otrzymano widma EPR dla wszystkich proszków, przeprowadzono obliczenia czynnika g dla wszystkich linii EPR i w wyniku przeprowadzonej analizy powiązano je z jonami trójwartościowego żelaza Fe<sup>3+</sup> oraz chromu Cr<sup>3+</sup> w położeniu oktaedrycznym. Natomiast dla płynów EHT i ludox nie uzyskano widma EPR ze względu na silne tłumienie sygnału. Zaobserwowano wyraźne różnice w intensywności poszczególnych linii dla próbek o różnej ziarnistości, co może być spowodowane wpływem efektów powierzchniowych związanych z wielkością ziaren. Dla proszków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o różnej ziarnistości dokonano analizy widm EPR oraz identyfikacji występujących kompleksów paramagnetycznych. Powiązano obserwowane zmiany w widmie EPR ze zmianami w zawartości żelaza trójwartościowego Fe<sup>3+</sup> w badanej próbce. Wyniki te zostały opublikowane w czasopiśmie Current Topics in Biophysics 2010, vol. 33 (suppl A), 227-230.

Wykonana analiza zależności temperatury szerokości linii EPR dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyraźnie wskazuje na typowe poszerzenie linii powiązane z boltzmanowskim obsadzeniem poziomów energetycznych. Z przeprowadzonych pomiarów wynika duża skuteczność metody EPR w wykrywaniu subtelnych różnic w zawartości określonych faz w badanym materiale a które mogą mieć wpływ na procesy pęknięcia i wytrzymałość form odlewniczych.



Rys. Zależność naprężenia – strzałka ugięcia wosków w temperaturze Tz: a) 20°C, b) 25°C

Rys. Zależność naprężenia – strzałka ugięcia wosków w temperaturze Tz: a) 28°C, b) 31°C

Rys. Zależność naprężenia – strzałka ugięcia wosków w temperaturze Tz: a) 34°C, b) 37°C

Wytwarzanie rdzeni ceramicznych metodą wtrysku niskociśnieniowego. Zaprojektowano rdzeń ceramiczny o nowym kształcie umożliwiającym jego łatwy oraz stabilny montaż w formie do odlewania stopów monokryształowych. Na podstawie kształtu rdzenia wykonano matrycę do wtrysku niskociśnieniowego.



Rys. 1. Schemat rdzenia ceramicznego oraz forma przeznaczona

Tab. Wyniki badań gęstości pozornej, porowatości otwartej oraz nasiąkliwości rdzeni wykonanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego i wypalonych

Skład/ Temperatura/ Czas	Nasiąkliwość wodą [%]	Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	Porowatość otwarta [%]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
III 1350°C/1h	26,92	1,53	40,51	6,05
III 1350°C/2h	26,02	1,56	40,59	6,50
III 1380°C/2h	26,10	1,56	40,79	3,04

Do wytworzenia rdzeni użyto wtryskarki wysokociśnieniowej firmy BOY model: BOY XS.

Skład III: SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> (120 mesh) – 37,7% mas. SiO<sub>2</sub> (mieszony) – 37,7% mas. ZrSiO<sub>4</sub> (300 mesh) – 13% mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh) – 11,6% mas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SiO