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







KONFERENCJA RADY PARTNERÓW CZT AERONET i PANELE EKSPERTÓW 23-24 czerwca 2014

Metaliczne materiały kompozytowe w aplikacjach lotniczych (w tym materiały typu Glare) Composite metallic materials in aviation application (including Glare-type materials)

Politechnika Śląska, Politechnika Lubelska, Politechnika Rzeszowska

Wyniki badań *Result*s

Nowym kierunkiem w projektowaniu i wytwarzaniu podzespołów pojazdów jest zastępowanie olejów smarowych smarami stałymi wbudowanymi w warstwy powierzchniowe tworzyw konstrukcyjnych. Wbudowanie smarów stałych pozwala zmniejszyć opory tarcia i zużycie współpracujących części oraz zmniejszyć ilość olejów smarowych niezbędnych do zapewnienia niezawodnej współpracy przy utrzymaniu dotychczasowej sprawności. Na Politechnice Śląskiej opracowano metodę wytwarzania kompozytu nowej generacji zawierającego wbudowany węgiel szklisty pełniący rolę smaru stałego. Nowością w opracowanej technologii jest to, że węgiel szklisty jest wytwarzany bezpośrednio w ceramice z uprzednio wprowadzonego prekursora. Takie rozwiązanie, w porównaniu z dotychczasowymi metodami polegającymi na mieszaniu preparowanych cząstek węgla ze stopem osnowy ma kilka zalet. Pierwszą z nich są mniejsze koszty wytwarzania, ponieważ nie wymaga kosztownego mieszania fazy zbrojącej ze stopioną osnową. Drugą jest równomierny rozkład węgla szklistego w całej objętości kompozytu, bez obaw o sedymentację lub grupowanie cząstek. Podobny efekt można osiągnąć w kompozytach z porowatą ceramiczną osnową nasączaną prekursorem węgla szklistego poddawanego pirolizie w obecności argonu. Obecność równomiernie rozłożonego węgla szklistego wywiera istotny wpływ na właściwości tribologiczne kompozytu. W prezentowanej pracy zostały opisane sposób wytwarzania i wybrane właściwości kompozytu nowej generacji, którego osnowę mogą stanowić stopy odlewnicze metali lekkich (Mg, AI), a hybrydową fazę zbrojącą ceramiczne pianki modyfikowane węglem szklistym pełniącym rolę smaru stałego. New trend in designing and manufacturing vehicle parts is based on replacing lubricating oils with solid lubricants embedded into the surface layers of engineering materials. This enables to reduce friction resistance and the wear of sliding parts as well as to decrease the amount of lubricating oils used to ensure faultless sliding. At the Silesian University of Technology the method of obtaining a new generation composite containing embedded glassy carbon which functions as a solid lubricant has been developed. The uniqueness of the elaborated technology is the fact that glassy carbon is generated directly in a ceramics from previously introduced precursor. The presented work describes the method of manufacturing new generation composite and its selected properties. The composite is characterized by the matrix of light metals casting alloys (Mg, Al), and hybrid reinforcing phase of ceramic foam modified with glassy carbon which acts as solid lubricant. This work presents a method of production metal matrix composites with aluminum oxide foam covered by glassy carbon used as reinforcement. The glassy carbon coating was formed for decreasing of friction coefficient and reducing the wear. The glassy carbon acts as solid lubricant in this case. In first step of technology liquid glassy carbon precursor is on ceramic foam deposited, subsequently cured and carbonated at elevated temperature. In this way ceramic foam is covered with glassy carbon coating with 2-8 µm of thickness. It provides desirable amount of glassy carbon in the structure of the material. In the next step, porous spheres with carbon coating are infiltrated by liquid matrix of Al-Si-Cu alloy. Thereby, equable distribution of glassy carbon in composite volume is achieved. Moreover, typical problems for composites reinforced by particles like sedimentation, agglomeration and clustering of particles are avoided. Tribological characteristics in friction in air conditions with cast iron as a counterpart were made. Produced composites with glassy carbon layer are characterised by friction coefficient between 0.08-0.15, thus meeting the typical conditions for solid lubricants.

# POROUS CERAMIC FOAM

Figure 1 shows the diagram of ceramic, porous spheres immersed in liquid precursor. Viscosity of carbon precursor should be adjusted to the size of pores in ceramic spheres and to the required thickness of a glassy carbon film covering their walls. Lower viscosity facilitates the penetration of the precursor. GLASSY CARBON LAYER

Porous preforms made of aluminum oxide or silicon carbide with high open porosity into which liquid carbon precursor is introduced e.g. furfuryl polyalcohol constitute the basis for a composite. Soaked porous ceramic sample is subjected to catalytic acting (e.g. hydrochloric acid) in temperature ranging from 200 to 90oC for monomer polymerization from furfuryl alcohol. This is then followed by precursor pyrolysis in argon atmosphere in the temperature of about 1000°C. The result is a thin film of glassy carbon covering the walls of ceramic spheres and filling the places of joint.

The last stage consists in pressure infiltration of pre-forms with liquid matrix alloy. The cast aluminum alloy AC-AICu3Mg1 used for manufacturing machine parts has been used. Porosity of ceramics can range from 85 to 95%, which means that the composite would contain 15 to 5% of ceramic reinforcing phase. Much more extensive porosity decreases compressive strength of a composite as well as its wear resistance. Stereological parameters of ceramic spheres determine both resistance and tribological properties of a composite. The shape and size as well as the presence of open pores in the walls of spheres condition their chance to be saturated with carbon precursor and to be infiltrated with a liquid matrix metal. Larger pores make it easier for the precursor and matrix metal to penetrate. They also shorten the time which the precursor needs to fill the spheres. In Fig. 5 could be the typical structure of the glassy carbon observed. The glassy carbon coating is not homogenous and laminar, what mitigate hers removing due to delaminating of single carbon layers. Those thin carbon layers influent the friction processes.



Jak wynika z przeprowadzonych badań jest możliwe wytworzenie hybrydowego kompozytu z osnową ze stopu aluminium zbrojonego ceramicznymi sferami pokrytymi węglem szklistym. Proces wytwarzania takich kompozytów składa się z trzech etapów, tj. wytwarzania spienionej ceramiki o porowatości do 90%, nasączania jej prekursorem węgla szklistego i pirolizy tego prekursora oraz ciśnieniowej infiltracji ciekłym stopem. Dzięki takiemu procesowi uzyskuje się kompozyt o równomiernym rozłożeniu węgla szklistego w całej objętości, co znacznie poprawia właściwości tribologiczne kompozytu. Dotychczasowe technologie wytwarzania kompozytów z węglem szklistym nie gwarantowały równomiernego rozłożenia węgla, co było ich istotnym mankamentem zwiększającym opory tarcia podczas współpracy ślizgowej np. z żeliwem ze względu na możliwość lokalnego sczepiania ze stopem osnowy.

The carried out investigations have shown that is possible to introduce the liquid glassy carbon precursor through the pores into the aluminum oxide spheres and have confirmed the possibility of production of hybrid composite including ceramic foam. During the process of precursor depositing and its pyrolysis can some pores decrease in diameter, what causes worsening of metal matrix infiltration into the ceramic spheres. Ceramic foam modified with glassy carbon layer (thickness 2-8  $\mu$ m) as a structural element of hybrid composite can be used as a solid lubricant. The glassy carbon in form of thin coating on the ceramic spheres is regularly distributed in whole composite, which results in better tribological properties ( $\mu$ =0.12) compared to composite including only ceramic spheres ( $\mu$ =0.32). High hardness, low shear strength and laminar structure of glassy carbon cause decreasing of friction forces.



Fig. 1. The model of filling ceramic structure with liquid carbon precursor (a) and macrographs of ceramic structure (b) (x70), 1- sphere wall,



Fig. 4. View from the composite reinforced ceramic foam coated glassy carbon after metal matrix infiltration (a), single ceramic sphere coated glassy carbon and filling metal (b), 1- metal matrix, 2- layer of glassy carbon, 3- ceramic foam.
 Rys. 4. Struktura kompozytu zbrojonego pianką ceramiczną pokrytą węglem szklistym po infiltracji metalem osnowy (a), pojedyncza sfera ceramiczna pokryta węglem szklistym i wypełniona metalem (b), 1- metal osnowy, 2- warstwa węgla szklistego, 3- ceramiczna pianka.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość wprowadzenia ciekłego prekursora węglowego w sfery wykonane z tlenku aluminum, które zostały wykorzystywane jako zbrojenie. Ciekły prekursor dobrze zwilża powierzchnie tlenku aluminium, co prowadzi do osadzania cienkiej warstwy węgla. Piroliza prekursora powoduje blokowanie niektórych porów o mniejszej średnicy (Rys. 2b). Na rysunkach 2a i 2b wykazano efektywność wprowadzenia ciekłego prekursora węglowego w porowate sfery oraz efekty pirolizy. Cienka warstwa węgla szklistego została wytworzona na ścianach sfer z tlenku aluminum oraz w miejscach styku tych sfer. Po infiltracji ciekłym metalem osnowy uzyskano materiały kompozytowe z homogeniczną strukturą oraz niemal jednorodnym rozmieszczeniem fazy zbrojącej - sfer ceramicznych oraz smaru stałego – węgla szklistego (Rys. 3, 4). Wstępne, porównawcze badania tribologiczne zostały przeprowadzone dla dwóch rodzajów kompozytów: zawierającego jedynie piankę z tlenku aluminum jako zbrojenie oraz zawierającego piankę z tlenku aluminum i dodatki węgla szklistego pełniącego funkcję smaru stałego. W badaniach wykorzystano kostki kompozytów 10x10x20 mm współpracujące z żeliwną prostopadłościenną przeciwpróbką o wymiarach 140x16x8 mm. Stosowane w badaniach żeliwo GJL-350 jest materiałem stosowanym na tuleje cylindrowej silników spalinowych. Przeprowadzone badania tribologiczne wykazały, że wprowadzenie węgla szklistego prowadzi do wzrostu właściwości tribologicznych kompozytu- obniżenia współczynnika tarcia i zużycia. Rysunek 6 pokazuje zmiany wartości współczynnika tarcia zmierzone podczas prób tribologicznych dla obu typów kompozytów. Współczynnik tarcia dla kompozytu zbrojonego jedynie ceramiczną pianką wynosił około 0,30. Podczas tarcia materiału ze zbrojeniem ze sfer ceramicznych oraz smarem stałym – węglem szklistym, wartość współczynnika tarcia wnosiła początkowo 0,06, a po 25 minutach współpracy osiągnął wartość 0,2. Wartość współczynnika tarcia w początkowym etapie tarcia była spowodowana obecnością węgla szklistego na powierzchni kompozytu. Podczas tarcia następowało oddzielenie drobnych fragmentów węgla szklistego z kompozytu, które stanowiły warstwę oddzielającą współpracujące powierzchnie i pełniły rolę smaru stałego. Doprowadziło to do ustabilizowania wartości współczynnika tarcia na poziomie 0,12 (Rys. 6b). Struktura powierzchni kompozytu (Rys. 7) oraz żeliwa (Rys. 8) po tarciu jest dowodem na zmianę mechanizmu zużycia z typowo ściernego na zużycie ze smarowaniem. Potwierdzeniem jest zmniejszenie się ilości obszarów bruzd po mikroskrawaniu w żeliwie współpracującym z kompozytem zawierającym węgiel szklisty. Obecność warstwy ślizgowej węgla szklistego zmniejsza intensywność zużycia oraz współczynnik tarcia pomiędzy materiałami pary trącej (kompozyt – żeliwo).





# 2- a pore in cross section, 3- view of a pore, 4- closed spaces, 5- joined sphere walls, ph- hydrostatic pressure of liquid precursor facilitating its penetration into porous spheres.

- Rys. 1. Model wypełnienia ceramicznej pianki ciekłym prekursorem (a) oraz makro obraz struktury ceramicznej (b) (x70), 1- ściany sfer,
- 2- sfery w przekroju poprzecznym, 3- pory, 4- zamknięta przestrzeń, 5- połączone ściany sfer, ph- ciśnienie hydrostatyczne cieczy prekursora ułatwiające jego penetrację do porowatych sfer.

# POROWATE PIANKI CERAMICZNE

Rysunek 1 przedstawia schemat ceramicznych porowatych pianek stanowiących szkielet fazy zbrojącej, do którego wprowadza się ciekły prekursor materiału węglowego. Lepkość prekursora węglowego powinna być odpowiednio dobrana do wielkości porów w sferach ceramicznych oraz do pożądanej grubości warstwy węgla szklistego otaczającego sfery. Niższa lepkość prekursora ułatwia jego wnikanie w pory i zachowanie porowatości otwartej szkieletu zbrojenia ceramicznego.

## WARSTWA WĘGLA SZKLISTEGO

Porowate pianki wytworzone z tlenku aluminium lub węglika krzemu o wysokiej porowatości otwartej zostają wprowadzone w ciekły węglowy prekursor. Zwilżona porowata ceramika zostaje poddawana działaniu katalitycznemu (np. w kwasie solnym) w temperaturze w zakresie od 20° do 90° C celem polimeryzacji monomeru z alkoholu furfurylowego. Następnie prekursor poddawany jest pirolizie w atmosferze argonu w temperaturze około 1000 ° C. W rezultacie otrzymuje się cienką warstwę węgla szklistego pokrywającą ściany sfer ceramicznych i wypełniającą miejsca styku sfer.

Ostatni etap polega na ciśnieniowej infiltracji preform ciekłym metalem. W procesie technologicznym do infiltracji wykorzystano odlewniczy stop aluminium AC-AICu3Mg1. Porowatość form ceramicznych mieściła się w zakresie od 85 do 95%, tym samym ceramiczna faza zbrojąca powinna stanowić od 5 do 15% objętości kompozytu. Zwiększona porowatość ułatwia procesy infiltracji, a jej obecność w kompozycie przyczynia się do zmniejszenia odporności na ściskanie oraz odporności na ścieranie. Parametry stereologiczne sfer ceramicznych determinują odporność na ścieranie oraz właściwości tribologiczne kompozytu. Zarówno kształt, rozmiar, jak i obecność porów otwartych w ścianach sfer stanowią podstawę do procesu nasycania prekursorem węglowym oraz do wypełnienia preformy ciekłym metalem osnowy. Większe pory ułatwiają penetrację ceramicznego zbrojenia ciekłym metalem oraz prowadzą również do skrócenia czasu wypełnienia sfer przez prekursor. Na rysunku 5 została przedstawiona typowa struktura kompozytu, w którym na porowatej piance osadzono warstewkę węgla szklistego. Warstwa węgla szklistego jest niehomogeniczna i nieciągła, co niweluje niekorzystne skutki jej usuwania w wyniku rozwarstwienia pojedynczych warstw węglowych. Obecność cienkich warstw węglowych korzystnie wpływa na procesy tarcia.







Fig. 7. View from the composite surface after sliding against cast iron GJL-350 (a) ceramic foam, (b) ceramic foam with glassy carbon (friction in air, p = 1 MPa, v=2,5 m/s, T=30 min).
Rys. 7. Powierzchnia kompozytu zbrojonego pianką ceramiczną (a) oraz pianką ceramiczną pokrytą węglem szklistym(b) po tarciu (partner tarcia: żeliwo odlewane GJL-350, p = 1 MPa, v=2,5 m/s, T=30 min).





Fig. 2. Ceramic foam before infiltration (a) and after saturation with precursor and pyrolysis (b): 1- pore with small diameter partially closed with glassy carbon layer.
Rys. 2. Pianka ceramiczna przed infiltracją (a) oraz po wypełnieniu prekursorem i pirolizie (b): 1- pory o malej średnicy, 2- pory o małej średnicy częściowo wypełnione warstwą węgla szklistego.



Fig. 3. View from the composite reinforced ceramic foam without carbon (a) and ceramic foam coated glassy carbon (b) after metal matrix infiltration.
 Rys. 3. Struktura kompozytu zbrojonego pianką ceramiczną bez węgla (a) oraz pianką ceramiczną pokrytą warstwą węgla szklistego (b) po infiltracji metalem osnowy.



Fig. 5. The ceramic sphere coated inside with glassy carbon having its characteristic laminar structure. Rys. 5. Ceramiczna sfera pokryta wewnątrz węglem szklistym o charakterystycznej strukturze warstwowej.

The carried out investigations have shown that is possible to introduce the liquid glassy carbon precursor through the pores into the aluminum oxide spheres (Fig. 1) used as reinforcing phase. The liquid precursor wets well the surface of aluminum oxide, what causes sedimentation of thin layer of carbon. Pyrolysis of precursor causes blocking of some pores with smaller diameter (Fig. 2b). Figures 2a and 2b show that the liquid carbon precursor introduced into porous spheres and its pyrolysis are effective. Thin film of glassy carbon has been developed upon the walls of Al2O3 spheres and in places of their joints. As the result of infiltration the composite with homogenous structure and with almost uniform distribution of reinforcing material i.e. ceramic spheres and solid lubricant (glassy carbon) has been obtained (Fig. 3, 4). The performed tribological research proves that the introduced glassy carbon improves the tribological properties of the composite. Preliminary, comparative tribological research have been carried out on two composite materials, it is: including only aluminum oxide spheres as reinforcement and additionally glassy carbon layer as solid lubricant. Segments cut out of the piston skirt (composite cube of 10 mm side) and of the cylinder liner (cast iron GJL-350 cuboid 140x16x8 mm) constitute the friction contact at the stand. Figure 6 shows lists the values of friction coefficient measured during the sliding of both composite.

The results are presented in Figures 6a and 6b. For comparison, tests on a composite which contained only ceramic spheres were done where friction coefficient of about 0.30 was obtained during the entire test time. During friction of the composite with spheres and solid lubricant the value of friction coefficient was initially 0.06 and 0.2 after 25 minutes the sliding was initiated. The initial value of friction coefficient was caused by glassy carbon film on the sliding surfaces. When the splitters have been disintegrated, friction was mitigated and stabilized on level 0.12 (Fig. 6b). The view of composite surface (Fig. 7) and cast iron (Fig. 8) after sliding is the evidence of soft friction and dominant abrasive wear which is proved by slight scratches along the direction of friction. The presence of sliding film from glassy carbon reduces the intensity of wear and friction coefficient in cast iron contact.

Fig. 8. View from cast iron surface after sliding against composite reinforced by ceramic foam (a) and ceramic foam with glassy carbon (b). Rys. 8. Powierzchnia żeliwa po próbie tarcia przeciwko kompozytowi zbrojonemu pianką ceramiczną (a) oraz kompozytowi zbrojonego pianką ceramiczną pokrytą węglem szklistym (b).

> Wkaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

### **Referaty:**

- 1. 11th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy", poster, od 21.06.2014 do 27.06.2014.
- Kompozyty 2014 XVIII "Teoria i Praktyka" : Wpływ procesu wyciskania na właściwości mechaniczne kompozytu na bazie aluminium przeznaczonego do przeróbki plastycznej, prezentacja, kwiecień 2014
- Kompozyty 2014 XVIII "Teoria i Praktyka": Wpływ struktury kompozytu hybrydowego na jego właściwościmtribologiczne, prezentacja, kwiecień
- Posmyk A., Myalski J., Hekner B.: Glassy carbon coating deposited on hybrid structure of composite materials. 41st Anniversary of The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2014)
- Posmyk A., Myalski J., Hekner B.: Composite coatings with ceramic matrix including nanomaterials as solid lubricants for oil-less automotive applications. 41st Anniversary of The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2014)
- 6. Miosga Martyna, praca inżynierska, Badania korozyjne stopów stosowanych przy wytwarzaniu odlewów szkieletowych, promotor dr inż. Marcin Kondracki,

#### Publikacje:

- 1. Wieczorek J.: Tribological properties and wear model of MMCp designed for metal forming, Metalurgia przyjęty do druku
- 2. Myalski J., Płachta A., Wieczorek J.: The influence of extrusion on the mechanical properties of the aluminum-based composite designed to for plastic working. Solid State Phenomena Vol ..., Light Metal and their Alloys ... w druku
- Myalski J., Wieczorek J., Płachta A.: The effect of metal forming direction on the tribological properties of MMCp composites. Solid State Phenomena ... w druku.
- Posmyk A., Myalski J.: Influence of hybrid composite's structure on its tribological properties, Composites, nr 1 2014, s.18-23

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO