

CARATTERIZZAZIONE TERMOMECCANICA DI MATERIALI CERAMICI E COMPOSITI PER IMPIEGHI STRUTTURALI

Martino Labanti, G. Loris Minoccarì
ENEA - CRNM - via Granarolo, 62 - Faenza (RA)

SOMMARIO

Il Centro ENEA di Faenza è impegnato nello sviluppo e caratterizzazione di materiali e componenti ceramici per applicazioni strutturali.

La industrializzazione di materiali ceramici innovativi sia monolitici che compositi (CMC) richiede una vasta caratterizzazione termomeccanica per definirne le proprietà, di breve e lungo periodo, in condizioni simili a quelle reali di esercizio.

L'analisi microstrutturale e frattografica sui campioni provati contribuisce alla comprensione del comportamento del materiale.

Viene presentata una breve descrizione delle principali prove di caratterizzazione effettuate su materiali commerciali ed in fase di sviluppo, per applicazioni in tubi per scambiatori di calore per alte temperature e per inserti per utensili.

Vengono inoltre descritti e commentati i principali risultati ottenuti.

1. INTRODUZIONE

Il Centro ENEA di Faenza, CRNM, è direttamente impegnato nello sviluppo e caratterizzazione di materiali ceramici, polveri e componenti per applicazioni industriali. E' inoltre impegnato in progetti nazionali ed europei, sia con il ruolo di produttore di polveri e componenti (es. basati su materiali in PSZ o SiC) che, in generale, con il ruolo di caratterizzatore termomeccanico e microstrutturale di materiali e componenti.

La attività di caratterizzazione viene sviluppata sia a supporto delle fasi preliminari di messa a punto dei processi di fabbricazione che, principalmente, per la determinazione del complesso delle proprietà meccaniche e comportamentali dei materiali e componenti ceramici sviluppati.

I materiali caratterizzati sono, in generale, candidati per applicazioni industriali, principalmente nel campo degli impianti per produzione di energia o dell'industria manifatturiera meccanica o biomedicale.

Al fine di descrivere le competenze nel campo della caratterizzazione termomeccanica e microstrutturale del Centro ENEA di Faenza, sono stati scelte, come esempio, due attività, entrambe su materiali ceramici o CMC, in stadi di sviluppo relativamente avanzati. La prima attività è relativa a materiali con base SiC per tubi per scambiatori di calore per alte temperature, mentre la seconda è relativa ad inserti per utensili, in composito a base Al_2O_3 , per la lavorazione meccanica di superleghe di Ni.

Viene di seguito effettuata una breve presentazione delle principali prove termomeccaniche eseguite assieme ad una descrizione e discussione dei principali risultati ottenuti, per entrambe le attività indicate.

2. MATERIALI A BASE SiC

Le compagnie produttrici di energia e le industrie collegate per la fabbricazione di impianti ad alta temperatura, sono particolarmente interessate allo sviluppo di scambiatori di calore ad alta temperatura (es. fino a 1400 °C o sopra), resistenti alla ossidazione e corrosione.

Gli scambiatori di calore per altissime temperature possono essere usati per applicazioni innovative, come per il ciclo esterno di combustione per impianti a turbine a gas, in cicli combinati di gasificazione integrata, e nell'industria manifatturiera di produzione di metalli, vetri, ceramica.

I materiali a base SiC sono naturali candidati per queste applicazioni, sia nella forma monolitica che composita, per le buone proprietà di resistenza meccanica ed alla corrosione ed ossidazione che per le buone proprietà termofisiche, come l'elevato coefficiente di scambio termico.

La scelta del materiale corretto per ciascuna nuova applicazione dipende da numerose variabili, come la resistenza, l'affidabilità, le proprietà a corrosione ed ossidazione, e da aspetti economici come i costi, la possibilità di scale-up degli impianti di produzione, etc. Sono stati caratterizzati, in forma preliminare, un ampio set di materiali basati su SiC, sviluppati nell'ambito di progetti nazionali ed europei, confrontandone i risultati anche con quelli ottenuti su materiali commerciali. In particolare:

- RB-SiC ottenuto per estrusione di una miscela di polveri di SiC, C e legante plastico, eliminazione del legante e successiva infiltrazione reattiva di Si liquido,
- RB-SiC ottenuto per pressatura isostatica a freddo di una miscela simile, lavorazione meccanica del verde, eliminazione del legante e successiva infiltrazione reattiva di Si liquido,
- SiC commerciale completamente sinterizzato, 4% di porosità, protetto contro l'ossidazione da un rivestimento esterno, per CVD, di AlN,
- composito C-SiC, ottenuto per formatura con differenti strati di fibre lunghe di C, in forma di feltro e rinforzo unidirezionale, infiltrazione di C attivo per CVI, infiltrazioni di Si per CVI, protetto contro l'ossidazione da un rivestimento esterno, per CVD, di AlN.

Questi materiali, in differenti stadi di sviluppo, sono stati caratterizzati da un punto di vista termomeccanico e microstrutturale per valutarne il livello di messa a punto del processo di fabbricazione e per valutarne le possibili utilizzazioni per le applicazioni innovative sopra citate.

Le prove termomeccaniche sono state effettuate su campioni per prove a flessione, di geometria B (normativa CEN, 4x3x45 mm³) ricavati da campioni in forma di piastra o tubo, e su C-Rings tagliati da tubi.

2.1. Resistenza a flessione

Tutti i materiali sono stati caratterizzati mediante prove di resistenza a flessione fino a 1400 °C, in accordo con le normative CEN per le prove a temperatura ambiente [1] e ad elevata temperatura [2].

In Fig. 1, ad esempio, sono riportati, per tre materiali, i risultati di resistenza in funzione della temperatura di prova.

I valori più elevati di resistenza sono stati ottenuti per il RB-SiC estruso (con valori 400÷450 MPa) e per il SiC sinterizzato senza protezione esterna, principalmente ad alta temperatura.

Il RB-SiC isopressato presenta valori di resistenza di $\approx 50\%$ inferiori di quelli dello stesso materiale estruso, mentre sia il SiC rivestito che il C-SiC presentano valori inferiori a 250 MPa. La presenza di difetti relativamente grandi (es. come in Fig. 2) nel RB-SiC isopressato può spiegare il comportamento a resistenza nettamente inferiore al materiale estruso. Per i materiali monolitici, il Modulo di Young è nel campo 350÷380 GPa, eccetto il SiC con riporto, che presenta valori apparenti inferiori. La causa dei bassi valori di resistenza e di Modulo di Young per il SiC con protezione esterna, è stata individuata nel rilevante numero di cricche sotto il riporto. Le cricche sono state probabilmente determinate dal ritiro del riporto, durante il raffreddamento del campione, dopo il processo di deposizione.

La maggior dispersione, associata a valori di resistenza più bassi (40÷220 MPa) trovati per il composito C-SiC sono prevalentemente determinati da infiltrazioni irregolari di Si nei diversi strati e dalla presenza di numerose cricche e vuoti. Anche il Modulo di Young del CMC è molto disperso, con valori di 20÷60 GPa, molto inferiore a quelli dei ceramici monolitici. Nonostante questo il composito C-SiC presenta una tipologia di curva tensione-deformazione non lineare, con modalità di frattura tenace tipica di questi materiali, probabilmente determinata da un non trascurabile rinforzo delle fibre lunghe per effetto di pull-out, come indicato in Fig. 3

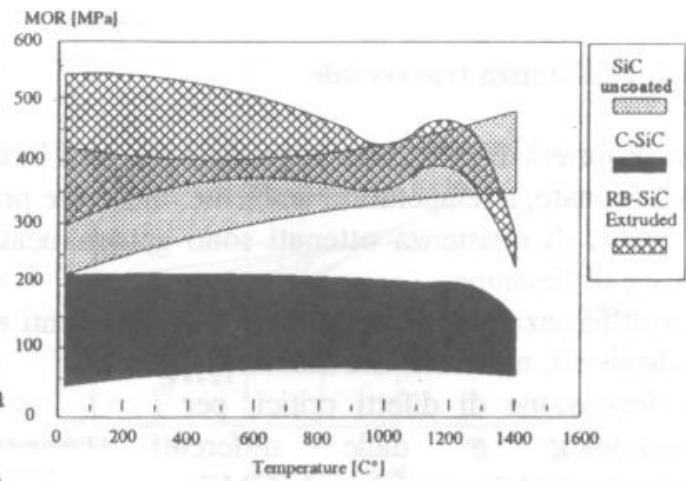


Fig. 1 - Bande di dispersione del MOR in funzione della temperatura su materiali a base SiC

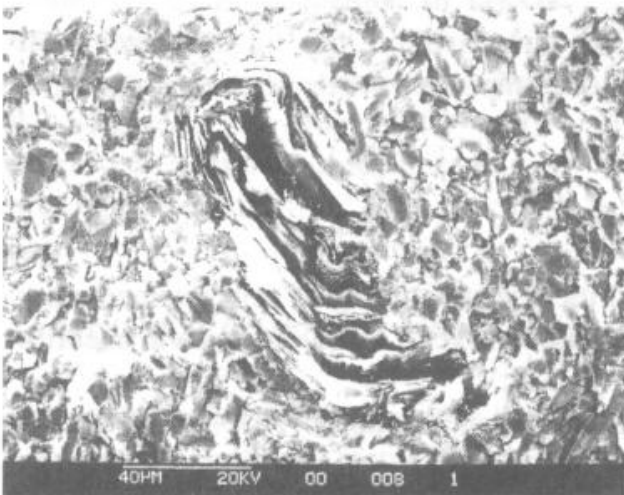


Fig. 2 - Struttura lamellare di una cavità (RB-SiC isopressato)

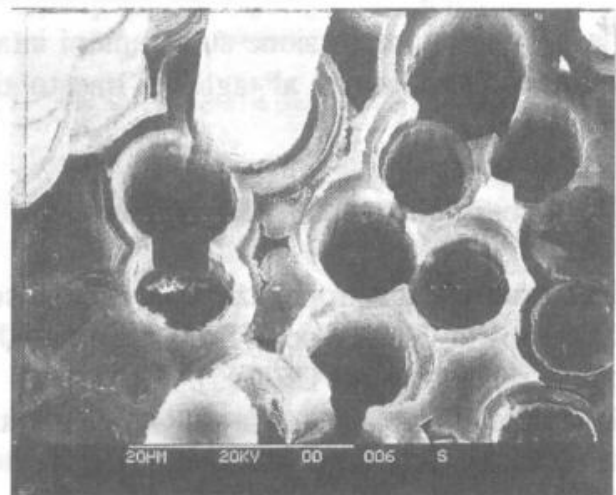


Fig. 3 - Rinforzo delle fibre per effetto pull-out (C-SiC)

2.2. Resistenza trasversale

Le proprietà di resistenza trasversale per tutti i materiali dei campioni tubolari, sono state determinate, a temperatura ambiente, mediante prove di compressione su C-Rings .

I valori di resistenza ottenuti sono generalmente inferiori a quelli rilevati mediante le prove di flessione.

La differenza può dipendere sia dalle differenti modalità di prova (es. differenti volumi sollecitati), ma anche dai differenti tipi e dimensione di difetti critici, per i monolitici, e dalle differenti morfologie del materiale per i CMC.

In Fig. 4, ad esempio, vengono confrontati i diagrammi di Weibull per i valori di resistenza a flessione, longitudinale, e trasversale, a temperatura ambiente, per il RB-SiC estruso e per il composito C-SiC.

I calcoli del modulo di Weibull sono stati effettuati in accordo con la relativa normativa CEN [3] basata sul metodo della massima verosimiglianza.

I moduli di Weibull sono generalmente

inferiori a 10, confermando gli elevati livelli di dispersione trovati su tutte le prove di resistenza.

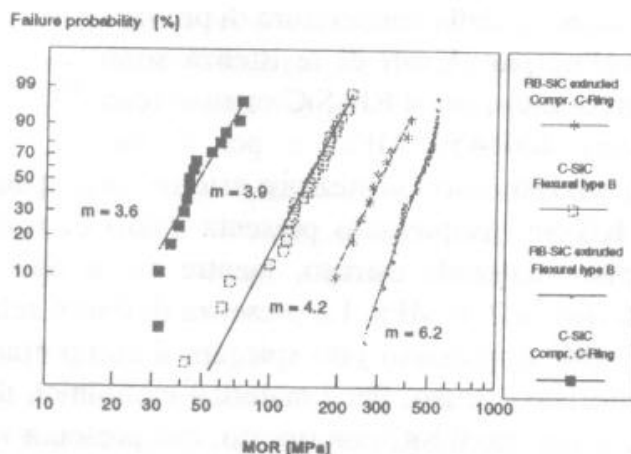


Fig. 4 - Diagrammi di Weibull per RB-SiC estruso e C-SiC

2.3. Resistenza al taglio interlaminare

Sono state effettuate una serie di prove di taglio sul composito C-SiC mediante il metodo della flessione 3PB su campioni con limitata base di appoggio, in accordo con la relativa norma CEN [4].

Il modo di frattura rilevato è misto taglio-flessione anche per valori molto bassi del rapporto base di appoggio/spessore del campione ($2 \div 4$), con possibili resistenze al taglio di $10 \div 35$ MPa.

La prova di compressione su campioni intagliati, può costituire una migliore scelta per valutare la resistenza al taglio di questo tipo di composito, anche se sicuramente più costosa.

2.4. Crescita di cricche subcritiche

La sensibilità alla propagazione di cricche subcritiche è stata indagata principalmente per il composito C-SiC e per il SiC sinterizzato, mediante prove di fatica dinamica in accordo con la relativa norma CEN [5].

E' stata effettuata una serie di prove con stressing rate nel campo $5 \cdot 10^{-4} \div 5$ MPa/sec a temperature nel campo $800 \div 1400$ °C.

I risultati sono presentati in Fig. 5, assieme ad alcuni risultati preliminari ottenuti sul RB-SiC a 1050 °C.

Tutti i materiali provati si dimostrano sensibili alla propagazione di cricche subcritiche o, in ogni caso, agli effetti combinati della temperatura e dell'ossidazione.

I valori trovati per il coefficiente n sono piuttosto bassi (<10 , inferiore per le temperature inferiori) per il C-SiC, e ≈ 26 per il RB-SiC.

Il massimo tempo a rottura riscontrato è 41 ore per CMC e 14 ore per il RB-SiC. Il materiale composito presenta una dispersione elevata dei risultati, principalmente agli stressing rates superiori, analogamente alle prove di resistenza di breve durata.

2.5. Creep a flessione

Il comportamento a creep viene analizzato prevalentemente per il composito C-SiC e per il SiC sinterizzato, mediante prove a flessione 4PB con misure di spostamento sotto gli appoggi interni e nella sezione centrale.

Sul RB-SiC estruso sono state effettuate solo alcune prove preliminari a 1050 °C, riportate in Fig. 6.

Sia sul RB-SiC che sul composito (Fig. 7) si riscontrano spesso rotture nella fase di creep secondario, indice di una possibile contemporanea presenza del fenomeno di propagazione di cricche subcritiche.

Le velocità di creep riscontrate, per il RB-SiC, sono nel campo $7 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-4}$ 1/ora, con tempi di rottura fino a 30 ore, mentre per il C-SiC sono nel campo $6 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ 1/ora, con tempi di rottura fino a 9 ore.

3. Al₂O₃ RINFORZATA CON WHISKERS

Sono stati sviluppati e commercializzati degli inserti ceramici specifici per la lavorazione meccanica di materiali metallici particolarmente difficili da lavorare anche con gli utensili convenzionali in WC.

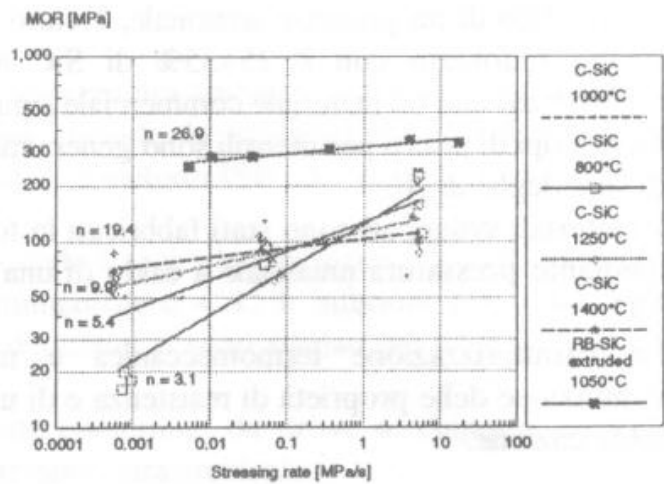


Fig. 5 - Risultati preliminari di prove di fatica dinamica su materiali a base SiC

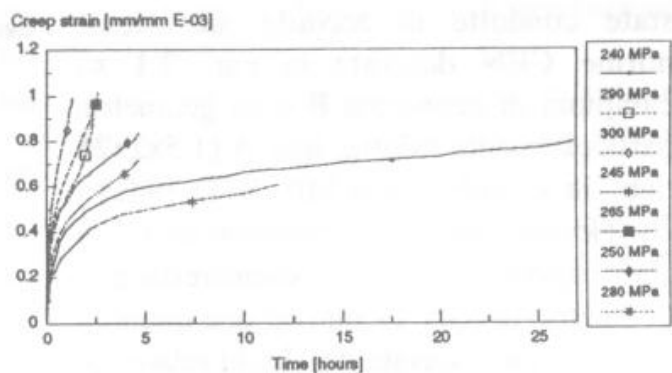


Fig. 6 - Risultati preliminari di prove di creep a flessione su RB-SiC estruso

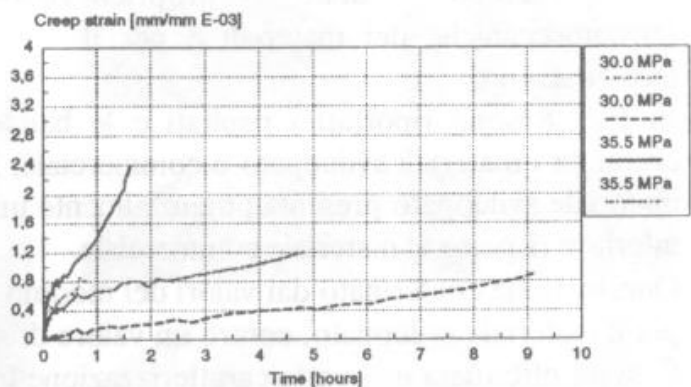


Fig. 7 - Risultati preliminari di prove di creep a flessione su C-SiC

Nell'ambito di un progetto nazionale, è stato sviluppato un materiale composito a base Al_2O_3 , rinforzato con il 25÷35% di SiC in whiskers, ed è stato caratterizzato e confrontato con un materiale commerciale simile.

Questi tipi di inserti per utensili sono generalmente utilizzati per la lavorazione meccanica di superleghe di Ni.

I materiali sviluppati sono stati fabbricati in forma di dischi ϕ 50 mm, spessore 10 mm, mediante pressatura uniassiale a caldo di una miscela di polvere di Al_2O_3 e di whiskers SiC.

La caratterizzazione termomeccanica e microstrutturale è stata indirizzata alla valutazione delle proprietà di resistenza e di usura assieme all'affidabilità del processo di fabbricazione.

3.1. Resistenza a flessione

le prove di resistenza a flessione sono state condotte in accordo alle stesse norme CEN descritte in par. 2.1 su campioni di geometria B e su geometria particolarmente ridotta, tipo A ($1.5 \times 2 \times 25$ mm³, in accordo con la MIL-STD-1942). Un elevato numero di campioni tipo A è stato ricavato da inserti commerciali con geometria SNGN 19 mm ed una quantità simile è stata ricavata dai dischi relativi al materiale sviluppato per la determinazione delle proprietà termomeccaniche dei materiali e per il loro confronto.

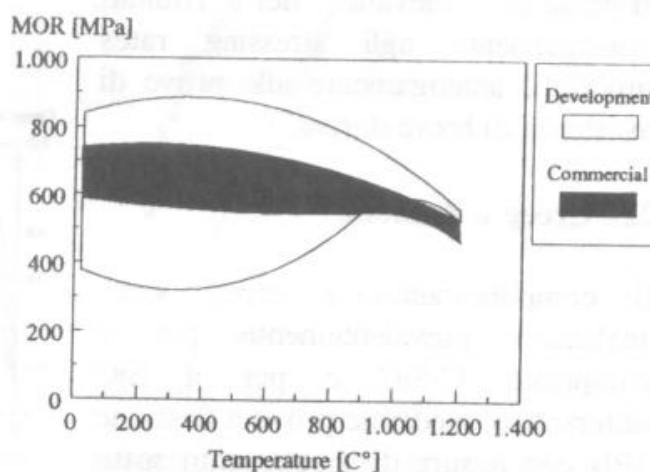


Fig. 8 - Bande di dispersione del MOR in funzione della temperatura su Al_2O_3 rinforzata con whiskers

In Fig. 8 sono riportati i risultati e le bande di dispersione delle prove relative ad entrambi i materiali sviluppato e commerciale, in funzione della temperatura di prova. Il materiale sviluppato presenta potenzialmente una resistenza superiore, ma una affidabilità inferiore rispetto al materiale commerciale.

Questo viene confermato dai valori del modulo di Weibull a temperatura ambiente di ≈ 6 per il materiale sviluppato, contro un valore di ≈ 18 per quello commerciale.

E' stata effettuata una vasta caratterizzazione frattografica sui campioni provati al fine di identificare, dimensionare e confrontare i difetti critici sui due materiali.

Sono stati riscontrati approssimativamente gli stessi tipi di difetto, ma alcuni tipi di difetti per il materiale sviluppato, come gli agglomerati di whiskers, erano caratterizzati da una maggiore dispersione e dimensioni fino a 180 μ m.

Calcoli ad elementi finiti hanno dimostrato che solo un piccolo volume dell'inserto, in zona vicino al tagliente, è soggetto a sollecitazioni di trazione, in esercizio, mentre le sollecitazioni maggiori sono di compressione.

Per completare la caratterizzazione della resistenza meccanica, è stata effettuata una serie limitata di prove di compressione, a temperatura ambiente, su cilindri ϕ 6.35 mm, alti 9.5 mm, ottenendo, per entrambi i materiali, resistenze molto elevate, 3500÷3700 MPa.

3.2. Tenacità

Sono state effettuate misure di tenacità, a temperatura ambiente, sui materiali sviluppato e commerciale. Sono stati confrontati due metodi, la indentation con l'elaborazione secondo le equazioni di Evans e Laugier [6] ed il metodo ISB con precricatura mediante indentation, su campioni di tipo A.

I metodi ISB ed indentation con calcoli secondo Laugier hanno fornito risultati simili con valori $\approx 4.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ per il materiale commerciale e $\approx 15\%$ inferiore per il materiale sviluppato. I risultati relativi al metodo indentation si sono rivelati più dispersi di quelli del metodo ISB.

I risultati descritti sono stati indirettamente confermati da prove di chipping eseguite presso NPL (UK), sugli stessi materiali, a temperatura ambiente.

3.3. Usura mediante tornitura

E' stata effettuata una vasta serie di prove di usura in condizioni reali di lavorazione meccanica, sugli inserti commerciali e sviluppati.

E' stato realizzato un lotto significativo di inserti, mediante taglio dei dischi relativi al materiale sviluppato e successiva lavorazione meccanica ed affilatura, alla stessa geometria SNGN 12 mm degli inserti commerciali.

Le prove di usura sono state effettuate su un tornio universale equipaggiato con un sensore al quarzo a tre assi per registrare le forze di taglio durante le operazioni di tornitura, come indicato nella fotografia di Fig. 9.

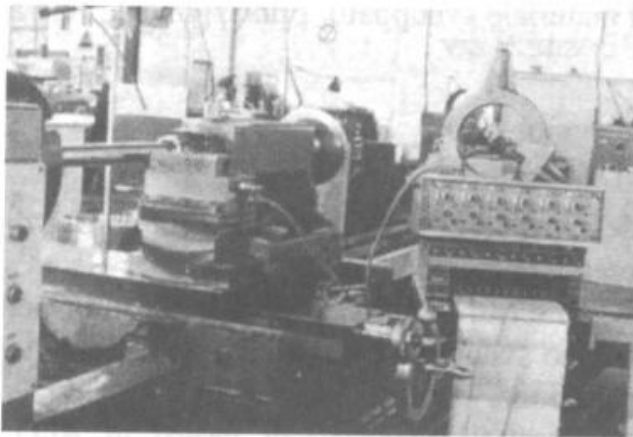


Fig. 9 - Attrezzatura per prove di usura sugli utensili ceramici

Sono state effettuate lavorazioni meccaniche, con gli inserti sviluppati e commerciali, su due superleghe di Ni, il NIMONIC 105 e l'INCONEL 718.

Il campo dei parametri di taglio provati erano velocità di taglio $100\div 350 \text{ m/min}$, avanzamento 0.225 mm/giro , e profondità di taglio $0.15\div 1 \text{ mm}$.

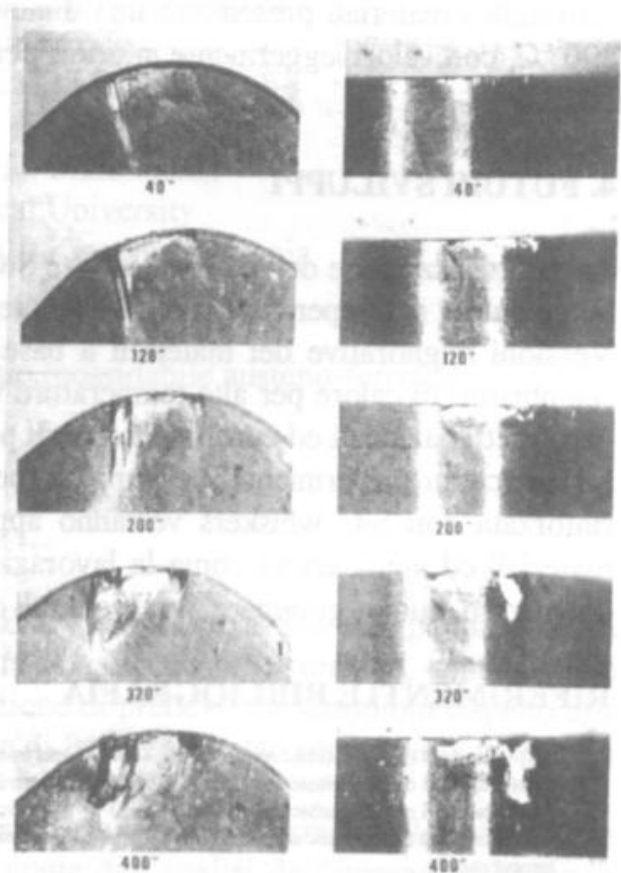


Fig. 10 - Usura sul fianco e sul fronte dell'utensile in funzione del tempo di lavorazione su INCONEL 718

Durante le operazioni di tornitura sono state registrate le forze di taglio, lo sviluppo delle vibrazioni indotte, ed è stata misurato lo sviluppo dell'usura sul fianco e sul fronte dell'utensile, mediante microscopia ottica assistita da analisi di immagine computerizzata, come indicato in fig.10.

In generale è risultato difficile definire un vero e proprio collasso, per usura, dell'inserto, in quanto il progredire dell'usura del tagliente era spesso indicato da un aumento delle forze di taglio e delle vibrazioni, ma senza il chipping del tagliente o il collasso della capacità di lavorazione meccanica.

I risultati delle prove di usura ottenuti sono abbastanza dispersi, ma, generalmente, si sono rivelati inferiori per gli utensili commerciali e, per entrambi i tipi di inserto, superiori per la lavorazione meccanica del NIMONIC 105.

Come esempio, in Fig. 11, sono riportati i risultati delle prove di usura alla velocità di taglio di 100 m/min ed alla profondità di taglio di 1 mm, per entrambi gli inserti sviluppati e commerciali.

Sono state inoltre effettuate misure di durezza ad alta temperatura, presso NPL (UK), su entrambi i materiali degli inserti, per fornire un ulteriore contributo alla comprensione delle differenze riscontrate sul loro comportamento ad usura.

Entrambi i materiali presentano una diminuzione della durezza HV1 di $\approx 50\%$ fino ad 800 °C, con valori leggermente inferiori per il materiale sviluppato, principalmente fino a 300°C.

4. FUTURI SVILUPPI

La caratterizzazione dei materiali a base SiC descritti verrà completata mediante prove di lunga durata in temperatura, principalmente creep a flessione.

Versioni migliorative dei materiali a base SiC descritti e nuovi materiali per tubi per scambiatori di calore per alte temperature verranno sviluppati e caratterizzati nell'ambito di progetti nazionali ed europei, in fase di preparazione.

Le procedure sperimentali sviluppate per la caratterizzazione di inserti in Al_2O_3 rinforzata con SiC whiskers verranno applicate, con le opportune modifiche, a nuovi materiali ed applicazioni come la lavorazione del legno con elevata produttività, taglio del marmo, cuoio, gomma o altri materiali di interesse industriale.

RIFERIMENTI E BIBLIOGRAFIA

- [1] CEN Standard for monolithic ceramics EN 843-1 "Determination of flexural strength at room temperature"
- [2] CEN Standard or monolithic ceramics ENV 820-1 "Determination of short term flexural strength at elevated temperature"
- [3] CEN Standard or monolithic ceramics ENV 843-5 "Statistical analysis"
- [4] CEN Standard for ceramic composites ENV 658-5 "Determination of shear strength by short span three point bending test at room temperature"
- [5] CEN Standard for monolithic ceramics ENV 843-3 "Determination of subcritical crack growth parameters at room temperature"
- [6] M. Lianf, G. Orange, G. Fantozzi, "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", J. Mat. Sc. 25 (90)

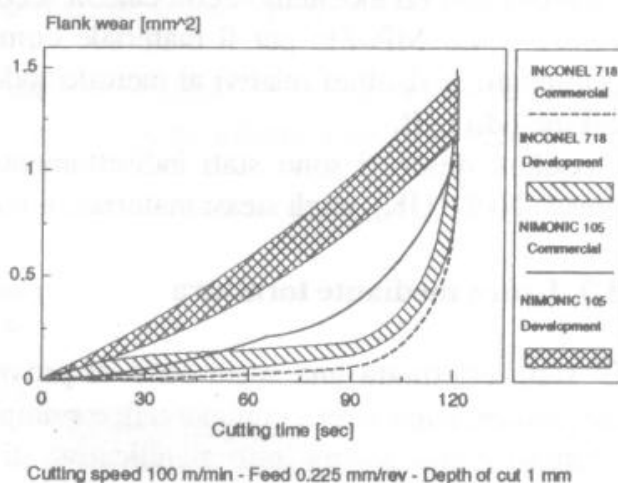


Fig. 11 - Usura sul fianco in funzione del tempo di lavorazione e del materiale lavorato di diversi utensili