

COMPORTAMENTO A FRATTURA DI UN REFRATTARIO A BASE DI ALLUMINA-MULLITE

E. Trentini^a, M. Labanti^a

^aENEA C.R. Faenza, via Ravegnana 186 – 48018 Faenza RA,
e-mail: e.trentini@faenza.enea.it; m.labanti@faenza.enea.it

SOMMARIO

In questo lavoro sono presentati i risultati della caratterizzazione termo-meccanica di un materiale refrattario di tipo commerciale, costituito da allumina e mullite. È stata effettuata la caratterizzazione standard, tramite prove di rottura per flessione a varie temperature, fino a 1200 °C e lo studio della resistenza agli shock termici. Sono state inoltre effettuate prove di creep in flessione (stress rupture test), alle temperature di 800 °C e 1000 °C e prove di propagazione subcritica di difetti (SCG) alla temperatura di 1000 °C che hanno messo in evidenza la presenza di meccanismi di danneggiamento dipendenti dal tempo.

ABSTRACT

This paper presents the results of the thermo-mechanical characterization of a commercial-grade alumina-mullite refractory. A standard characterization by means of flexural tests was carried out at various temperatures, up to 1200 °C, as well as the evaluation of the thermal shock resistance. In addition, tests were made to investigate the delayed fracture behaviour: creep tests (stress rupture tests) at 800 °C and 1000 °C, and slow crack growth tests at 1000 °C showed the presence of time-dependent damage phenomena.

1. INTRODUZIONE

L'allumina e la mullite da tempo sono utilizzate come costituenti di materiali refrattari. L'allumina offre elevata durezza, buona resistenza meccanica e rigidità anche a temperature elevate, eccellente inerzia chimica e stabilità termodinamica [1], [2]. La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ha limitata espansione termica e stabilità meccanica, che conferiscono resistenza al creep e agli shock termici [3], [4]. Per queste caratteristiche sono stati proposti materiali refrattari costituiti da miscele di allumina e mullite, allo scopo di combinare i pregi dei due materiali [5], [6], [7].

La conoscenza delle proprietà termomeccaniche dei refrattari a base di allumina-mullite è relativamente limitata: lavori pubblicati in letteratura presentano i risultati della caratterizzazione standard, ma sono rari gli studi sul comportamento in presenza di fenomeni dipendenti dal tempo come il creep o la fatica dinamica. La conoscenza di tali fenomeni è di grande importanza per i materiali refrattari, perché essi, in servizio, sono tipicamente soggetti a sollecitazioni costanti per una durata di tempo molto elevata; pertanto, una progettazione che garantisca prestazioni ottimali dei componenti, nel lungo periodo, richiede una caratterizzazione termo-meccanica approfondita, e la conoscenza dei parametri di danneggiamento tramite i quali è possibile stimare il tempo di vita di un componente.

Nei materiali refrattari, come nei ceramici avanzati, il cedimento per creep si può verificare per accumulo di danneggiamento dovuto alla nucleazione, crescita e coalescenza di microvuoti e cricche. Esso è strettamente legato alla microstruttura, dipende cioè dalle caratteristiche geometriche dei grani cristallini, dalla presenza di fase fluida alle temperature di prova, dalla porosità [8], [9].

In ambienti termo-chimicamente aggressivi, i difetti preesistenti nel materiale possono essere soggetti a propagazione subcritica. La sensibilità del materiale a questo fenomeno è valutabile tramite prove di rottura dinamiche condotte a diverse velocità di applicazione del carico e si manifesta con l'estensione

dei difetti fino al raggiungimento della criticità, anche se in prossimità dell'apice della cricca possono sovrapporsi fenomeni localizzati di danneggiamento da creep [10], [11].

In questo lavoro sono presentati i risultati relativi alla caratterizzazione termo-meccanica di un refrattario a base di allumina mullite di tipo commerciale. In particolare sono state effettuate prove di creep e di propagazione subcritica di difetti. Inoltre, è stata studiata la resistenza del materiale allo sbalzo termico, in considerazione del fatto che, in molte applicazioni, i refrattari sono soggetti a rapidi variazioni di temperatura che generano sollecitazioni meccaniche. In caso di sbalzi termici particolarmente severi, queste sollecitazioni possono provocare propagazione catastrofica di difetti nel materiale e conseguente rottura del componente. Nel caso di sbalzi termici più moderati ripetuti nel tempo, difetti preesistenti possono propagarsi lentamente in maniera subcritica; questa estensione dei difetti cumulativa può causare la formazione di schegge, calo di proprietà meccaniche come la rigidità e talvolta anche il cedimento [12], [13].

2. MATERIALE E PROCEDURE SPERIMENTALI

Il materiale in esame è un refrattario a grana grossolana di tipo commerciale, costituito da allumina per il 90.4 % e silice per il 9.2 %. Delle impurezze presenti, nessuna specie chimica è significativa per le proprietà del materiale. L'analisi delle fasi tramite diffrattometria a raggi X ha confermato che la SiO_2 è presente sotto forma di mullite, mentre non è stata riscontrata la fase silice.

I grani sono equiassici, di dimensione media elevata (500-600 μm), la microstruttura è eterogenea, accanto a grani di diametro considerevole, anche di 1-2 mm, sono presenti particelle di dimensioni nettamente più fini; come si può vedere nella fotografia di figura 1.

La densità è di 3.02 g/cm^3 , con una porosità del 16.5 %.

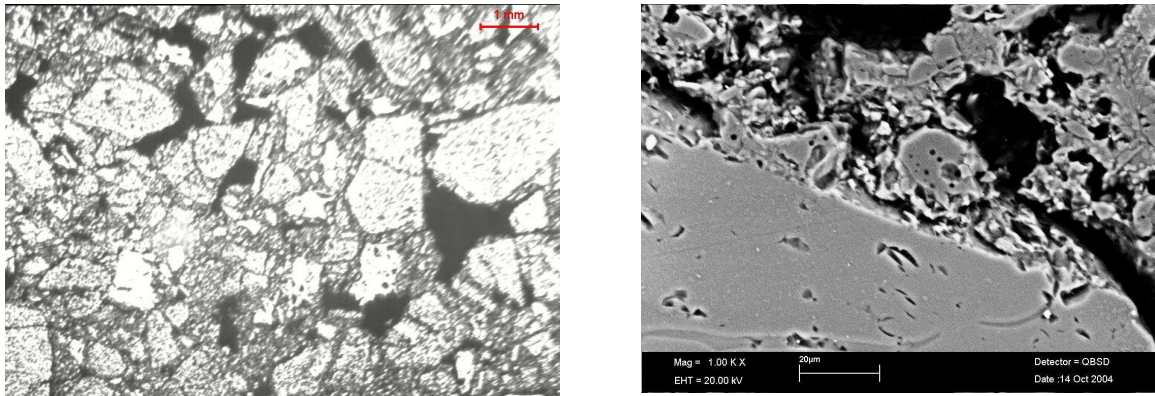


Fig. 1: microstruttura del materiale
a sinistra fotografia al microscopio ottico, a destra immagine ottenuta al SEM che mostra l'ingrandimento di una zona con un grano di dimensioni notevoli e altri grani più fini

Tutte le prove sono state eseguite su campioni di dimensioni ridotte rispetto agli standard per i materiali refrattari. I campioni sono stati preparati a partire da mattoni di dimensioni standard (230 x 114 x 64 mm^3), mantenendo costante l'orientazione dell'asse longitudinale barrette rispetto al mattone. Gli spigoli sono stati smussati, secondo le indicazioni delle normative per i materiali ceramici. I campioni sono stati sottoposti a prova senza ulteriori trattamenti termici, dopo che una prova preliminare di rottura su un campione tal quale e uno ricotto (30' a 900 °C) non ha mostrato variazioni significative delle proprietà meccaniche del materiale.

2.1 Prove meccaniche

Per la misura della sollecitazione di rottura, sono state eseguite prove di flessione in 4 punti, su campioni aventi dimensioni nominali 5 x 12 x 85 mm^3 .

Sono state effettuate anche due prove di rottura per flessione in 4 punti su campioni di dimensioni nominali 3 x 4 x 45 mm^3 , al fine di verificare valutare un eventuale effetto di scala.

2.2 Prove di creep

Le prove di creep sono state effettuate per flessione in 4 punti, a carico costante, su campioni di dimensioni nominali 3 x 4 x 45 mm^3 e 4 x 5 x 45 mm^3 , utilizzando macchine equipaggiate con tre trasduttori di spostamento, i cui dati hanno permesso di calcolare l'andamento della deformazione nel tempo. Sono state eseguite prove alle temperature di 800 °C e 1000 °C, con sollecitazioni comprese

tra 10 e 15 MPa. L'acquisizione dei dati è stata effettuata a intervalli di tempo crescenti da 1 minuto per la prima ora di prova, a 2 ore a partire dal secondo giorno di prova.

2.3 Prove di propagazione subcritica di difetti

Le prove sono state condotte utilizzando campioni a barretta di dimensioni nominali pari a $5 \times 12 \times 85 \text{ mm}^3$. Sono state effettuate prove di flessione in 4 punti alla temperatura di $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizzando velocità di applicazione del carico variabili tra $2 \cdot 10^{-2} \text{ N/s}$ e $2 \cdot 10^{-4} \text{ N/s}$, che corrispondono a velocità di applicazione della sollecitazione tra $5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa/s}$ e $5 \cdot 10^{-5} \text{ MPa/s}$.

2.4 Prove di shock termico

Le prove di shock termico sono state effettuate su campioni a barretta aventi dimensioni nominali pari a $5 \times 12 \times 85 \text{ mm}^3$. I campioni sono stati preventivamente trattati con liquidi penetranti e osservati anche al microscopio ottico, al fine di evidenziare eventuali difetti preesistenti. Le barrette sono state riscaldate in un forno tubolare verticale fino alla temperatura di prova, compresa tra $222 \text{ }^\circ\text{C}$ e $982 \text{ }^\circ\text{C}$ e ivi mantenute fino alla stabilizzazione termica. I campioni sono poi stati lasciati cadere in bagno di acqua termostata alla temperatura di $22 \text{ }^\circ\text{C}$ in modo che il raffreddamento avvenisse in un tempo inferiore al secondo. Dopo la prova i campioni sono stati trattati nuovamente con liquidi penetranti e osservati, al fine di evidenziare eventuali difetti formati o propagatisi durante il raffreddamento. Infine sono stati portati a rottura tramite flessione in 4 punti a temperatura ambiente.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Resistenza a frattura (MOR)

La resistenza a frattura misurata tramite prove di flessione in 4 punti a temperatura ambiente è di 16 MPa . A temperature comprese tra $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ il MOR è pressoché costante e leggermente superiore che a $22 \text{ }^\circ\text{C}$, con valori attorno compresi tra 19 e 23 MPa , oltre i $900 \text{ }^\circ\text{C}$ la sollecitazione di rottura decresce, fino a raggiungere 10 MPa a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2). Tali valori sono in linea con dati di letteratura riferiti a materiali analoghi [5]. La modalità di rottura dei campioni è fragile; anche se nella maggior parte dei campioni si osserva grain bridging, sono del tutto assenti fenomeni macroscopici di deformazione plastica, anche a temperatura elevata. Il leggero aumento del MOR alle temperature di $500\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ è tipico dei materiali contenenti mullite [4] ed è legato alla presenza di una minima quantità di fase vetrosa che consente l'arrotondamento dell'apice dei difetti e la redistribuzione delle sollecitazioni, diminuendo la sensibilità ai difetti del materiale. L'analisi frattografica, resa difficoltosa dall'eterogeneità del materiale, non ha fornito dati conclusivi per lo studio.

Il modulo di Young ha un valore medio di 27 GPa a temperatura ambiente, a temperatura elevata i valori sono nettamente maggiori, si arriva a un massimo di 63 GPa a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, si osserva tuttavia una decrescita del modulo di Young al crescere della temperatura, fino a raggiungere valori costanti di $36\text{-}37 \text{ GPa}$ tra $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2).

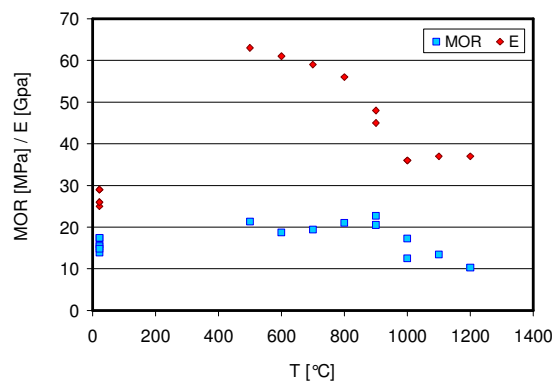


Fig. 2 – resistenza a frattura (MOR) e modulo di Young (E) al variare della temperatura di prova

A $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ le proprietà meccaniche dei campioni di dimensioni ridotte sono analoghe a quelle misurate sui campioni di dimensioni maggiori; a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, invece, i risultati sono apparentemente discordanti: il MOR è 14 MPa a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, contro i 21 MPa circa per i campioni di dimensioni $5 \times 12 \times 85 \text{ mm}^3$. È possibile che il ridotto valore di resistenza sia legato al fatto che le dimensioni della sezione del campione ($3 \times 4 \text{ mm}^2$) sono confrontabili con la dimensione media del grano cristallino ($0.5\text{-}0.6 \text{ mm}$).

3.2 Creep

Il materiale ha mostrato la presenza dei tre stadi di creep nella quasi totalità dei campioni: dopo una prima fase di deformazione del campione rapidamente crescente, si raggiunge un regime stazionario in cui la velocità di deformazione è costante. All'avvicinarsi del cedimento, infine, la velocità di deformazione torna ad aumentare rapidamente fino alla rottura. Solamente per i campioni soggetti a carico più elevato il cedimento è avvenuto subito dopo l'avvio della fase stazionaria.

Nella figura 3 si osservano, a titolo d'esempio, i grafici relativi a prove di creep a 800 °C, alle sollecitazioni di 10 MPa (tre fasi di creep) e 15 MPa (cedimento all'inizio dello stadio stazionario).

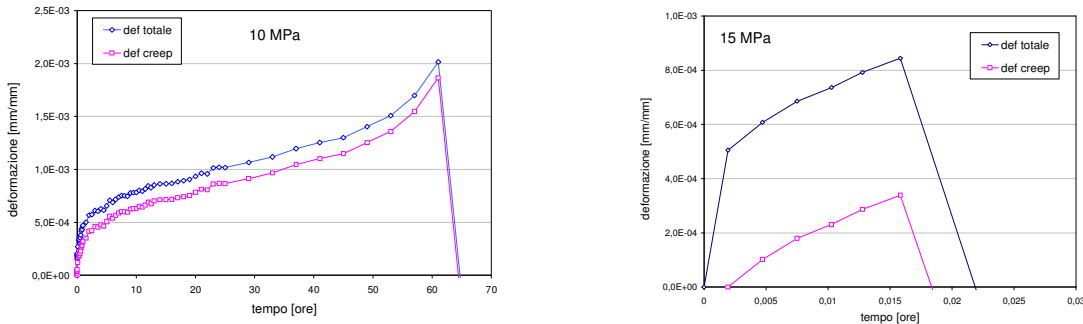


Fig. 3 – curve di creep ottenute a 800 °C, alle sollecitazioni di 10 MPa (tre fasi di creep) e 15 MPa (cedimento all'inizio della fase stazionaria)

La curva di creep relativa al campione sollecitato a 10 MPa alla temperatura di 1000 °C ha un particolare andamento a scalini; si suppone che in tal caso il cedimento sia avvenuto per la propagazione subcritica di un difetto macroscopico, la quale, a causa della granulometria grossolana del materiale, non avviene in maniera uniforme ma a stadi. Pertanto ognuno degli scalini della curva potrebbe corrispondere al cedimento di un singolo un grano o di un piccolo aggregato.

La tabella 1 riporta i dati relativi al tempo di vita, alla sollecitazione a rottura e, ove pertinente, la velocità di deformazione nella zona di creep stazionario.

Tabella 1 - risultati delle prove di creep: tempo di vita t_f in ore, velocità di deformazione $d\epsilon/dt$ in s^{-1} , deformazione a rottura ϵ_f (si considera la vita fino al primo cedimento)

sollecitazione [MPa]	800 °C			1000 °C		
	t_f	$d\epsilon/dt$	ϵ_f	t_f	$d\epsilon/dt$	ϵ_f
10	786	1,08E-10	3,80E-03	11	2,50E-09	2,45E-02
10	61	4,13E-09	2,02E-03			
12	61	3,43E-09	2,65E-03	0,6		6,34E-04
15	1		8,00E-04			

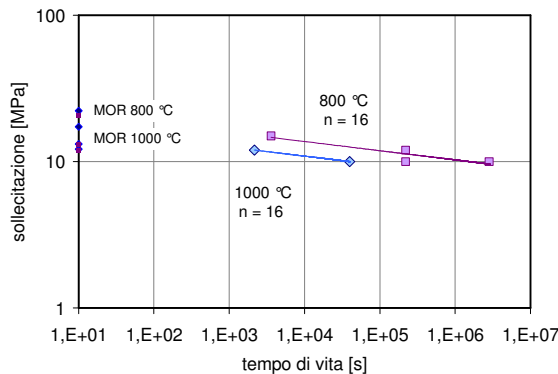


Fig. 4 – risultati delle prove di creep

Nel grafico di figura 4 è rappresentato l'andamento del tempo di vita dei campioni in funzione della sollecitazione applicata. A 800 °C e il tempo di vita dei campioni sembra dipendere dalla sollecitazione

secondo una legge di potenza del tipo $t = K \sigma^{-n}$, e il parametro di creep n è pari a 16. Alla temperatura di 1000 °C, una stima del parametro n , calcolato su due dati sperimentali, ha fornito lo stesso valore.

3.3 Propagazione subcritica di difetti (SCG)

I risultati delle prove di propagazione subcritica di difetti sono riportati nel grafico di figura 5, che raffigura l'andamento della sollecitazione di rottura, σ , al variare della velocità di applicazione della sollecitazione, $d\sigma/dt$. Si osserva che σ varia da circa 15 MPa in condizioni standard a 12 MPa nel caso di una velocità di sollecitazione pari a $5 \cdot 10^{-5}$ MPa/s.

Il comportamento del materiale può pertanto essere descritto da una legge di potenza del tipo $\sigma = K (d\sigma/dt)^{1/1+n}$. Il valore del parametro n è di 43, esso è più elevato di altri valori di letteratura ottenuti su materiali analoghi [10], questo indica che la sensibilità alla propagazione subcritica di difetti è relativamente modesta.

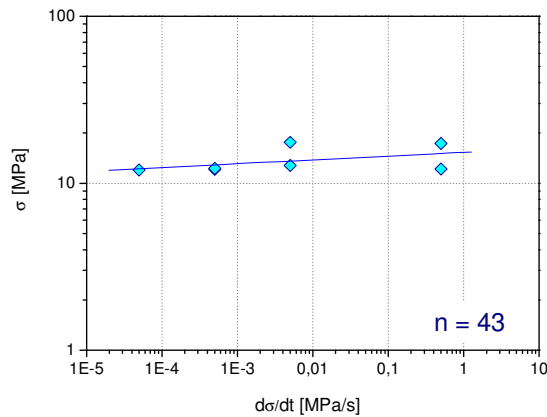


Fig. 5 – risultati delle prove di propagazione subcritica di difetti

3.4 Shock termico

I risultati delle prove di shock termico sono schematizzati nel grafico di Fig. 6, che riporta l'andamento delle caratteristiche meccaniche residue, riferito ai valori del materiale tal quale, al variare dell'intervallo di raffreddamento. Si osserva che la sollecitazione di rottura e il modulo di Young decrescono al crescere dell'intervallo di temperatura: un intervallo di raffreddamento di 800 °C provoca un calo di MOR del 30% circa; un intervallo di 960 °C determina un calo del MOR del 50 % e un calo del modulo di Young del 25 % circa.

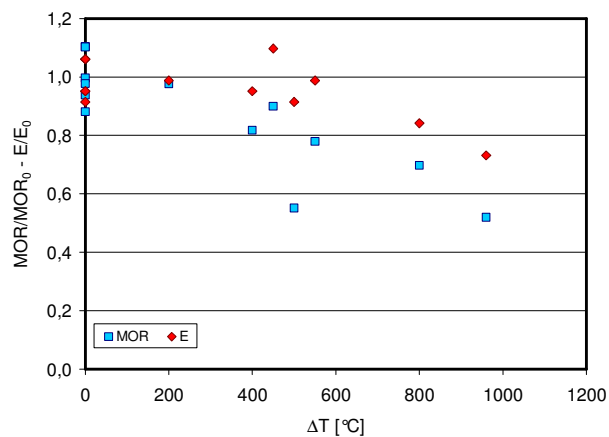


Fig. 6 – variazione delle proprietà meccaniche in seguito alla prova di shock termico

Il calo delle proprietà meccaniche nel materiale è presumibilmente dovuto all'aumento delle dimensioni dei difetti preesistenti [12], a causa delle sollecitazioni che si instaurano nei campioni nel corso del raffreddamento. Tuttavia, tramite l'osservazione visiva e al microscopio ottico dei campioni, prima e dopo la prova di shock termico, non è stato possibile documentare l'aumento della difettosità; il materiale, infatti, è molto poroso e ha struttura grossolana, la densità di difetti sui campioni tal quali è notevole e i liquidi penetranti colorano completamente il materiale, come si osserva in figura 7.

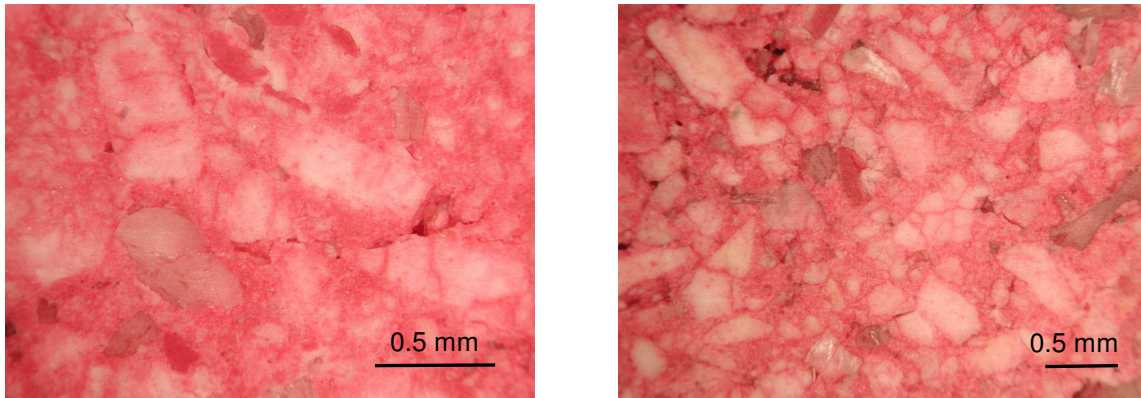


Fig. 7 esempi di difettosità dei campioni prima (a sinistra) e dopo (a destra) la prova di shock termico

4. CONCLUSIONI

stata effettuata la caratterizzazione termo-meccanica di un materiale refrattario a base di allumina-mullite. I valori di resistenza a temperatura elevata sono di circa 20 MPa tra 500 °C e 900°C, e decrescono fino a 12 MPa a 1200°C.

Le prove di creep tramite flessione in 4 punti hanno mostrato che nel materiale sono attivi fenomeni di danneggiamento dipendente dal tempo: i campioni cedono per accumulo di deformazione, e si osservano nettamente le tre fasi del creep. A 800 °C la relazione tra la sollecitazione e il tempo di vita segue una legge di potenza.

Il materiale sembra essere leggermente sensibile alla fatica dinamica: prove di propagazione subcritica di difetti hanno mostrato che al diminuire della velocità di applicazione della sollecitazione corrisponde mediamente una diminuzione dei valori di resistenza a rottura, si può individuare una dipendenza di σ da $d\sigma/dt$, secondo una legge di potenza, con un parametro n pari a 43.

Il materiale è molto resistente agli sbalzi termici: l'intervallo di raffreddamento a cui la resistenza residua cala del 30 % è di 800 °C.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D rre E, H bner, Alumina. Berlino: Springer-Ver lag 1984
- [2] Munro R G, Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. J Am. Ceram. Soc. 1997; 80: 1919-28
- [3] Aksay I A, Dabbs D M, Sarikaya M, Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications. J. Am. Ceram. Soc. 1991; 74: 2343-58
- [4] Torrecillas R, Fantozzi G, de Aza S, Moya J S, Thermomechanical Behaviour of Mullite. Acta Materialia 1997; 45: 897-906
- [5] Aksel C, The role of Fine Alumina and Mullite Particles on the Thermomechanical Behaviour of Alumina–Mullite Refractory Materials. Materials Letters 2002; 57: 708-714
- [6] Başpnar M S, Schulle W, Kara F, Fundamentals for Opti mization of Binding for High Refractory Mullite Products. Key Eng. Mater. 2004; 264-268: 1787-90
- [7] Nemets I I, Gvozd V S, Belik G, Structure an d Fracture of Corundum-Mullite Refractories, Refractories and Industrial Ceramics. 1987; 28: 555-8
- [8] Wilkinson D S, Creep Mechanisms in Multiphase Ceramic Materials. J. Am. Ceram. Soc, 1998; 81: 275-99
- [9] Bakunov V S, Belyakov A V, Creep in Ceramics and Refractories, Glass and Ceramics. 2003; 60: 326-331
- [10] Adams T E, Landini D J, Schumacher C A, Bradt R C, Micro- and Macrocrack Growth in Alumina Refractories. Ceram. Bull. 1981; 60: 730-5
- [11] Bradt R C, Elastic Moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories. Key Eng. Mater. 1993; 88: 165-192
- [12] Soboyeo W O, Mercer C, Schymanski J, van der Laan S R, Investigation of Thermal Shock in a High-Temperature Refractory Ceramic: a Fracture Mechanics Approach. J. Am. Ceram. Soc. 2001; 84: 1309-14
- [13] Aksel C C, The effect of Mullite on the Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviour of Alumina–Mullite Refractory Materials. Ceramics International 2003; 29: 183-188