www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 2, (2013), 151-155

Moduł Younga materiałów ogniotrwałych magnezjowo-chromitowych

Józef Wojsa*, Jacek Podwórny, Renata Suwak

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ul. Toszecka 99; 44-100 Gliwice
*e-mail: j.wojsa@icimb.pl

Streszczenie

Moduł Younga jest stałą materiałową, niezbędną do obliczeń inżynieryjnych związanych z projektowaniem wyłożeń ogniotrwałych i eksploatacją urządzeń cieplnych. Obliczanie naprężeń cieplnych, wyznaczanie dopuszczalnych szybkości rozgrzewania obmurzy, czy kryterialna ocena odporności na wstrząsy cieplne ceramiki to przykłady problemów technicznych, do rozwiązania których niezbędna jest znajomość wartości modułu E, wyznaczanego zwykle metodami statycznymi lub dynamicznymi. Często w obliczeniach stosuje się wartości E uzyskane w temperaturze pokojowej. Powstaje problem: czy słuszne jest przyjmowanie jednej wartości modułu w obliczeniach dotyczących szerokiego zakresu temperatur, czy materiały o zbliżonym składzie chemicznym i fazowym istotnie różnią się wartościami modułu E oraz czy wszystkie odmiany stosowanych obecnie metod wyznaczania modułu dają równie wiarygodne wyniki. Niniejszy artykuł stanowi próbę odpowiedzi na postawione wyżej pytania. Wykonano kompleksowe badania 5. odmian wyrobów magnezjowo-chromitowych o zbliżonej zawartości Cr_2O_3, metodą rezonansową wyznaczono zależność modułu Younga od temperatury w zakresie 20-1000 °C, zaś metodą statyczną wyznaczono wartości E w temperaturach 450, 700, 950 i 1200 °C. Wyniki porównano z wartościami wyznaczonymi metodą rezonansową w 20 °C. Podsumowano wyniki uzyskane na obecnym etapie badań.

Słowa kluczowe: moduł Younga, materiały ogniotrwałe, materiały magnezjowo-chromitowe

YOUNG'S MODULUS OF MAGNESIA-CHROME REFRACTORIES

Young's modulus is the material constant necessary for engineering calculations related to design of refractory linings and operation of thermal units. Calculation of thermal stresses, determination of allowable heating rates of furnace linings or criterion-referenced assessment of ceramics' resistance to thermal shocks are the examples of technical problems to be solved, requiring the knowledge of E modulus, which is usually determined by static or dynamic methods. In calculations the values of E modulus obtained at ambient temperature are frequently applied . This is where the problem arises: is it right to adopt one value of the modulus in calculations concerning a wide range of temperatures, do materials with a similar chemical and phase composition differ considerably in their E modulus values and do all the varieties of the currently applied methods for determining the modulus give equally reliable results? This article is an attempt to answer the above questions. Comprehensive investigations into 5 varieties of magnesia-chrome products having a similar content of Cr_2O_3 have been conducted, the dependence between Young's modulus and temperature ranging from 20-1000 °C has been established, E values at 450 °C, 700 °C, 950 °C and 1200 °C have been determined by the static method. The results have been compared to the values determined by the resonance method at 20 °C. The results obtained at the current stage of research have been summarized.

Keywords: Young's modulus, Refractories, Magnesia-chrome materials

1. Wprowadzenie

Cechą charakterystyczną obecnego stanu w dziedzinie stosowania materiałów ogniotrwałych jest coraz szersze korzystanie ze specjalistycznych programów służących do obliczeń inżynierskich. Wyznaczanie krzywych rozgrzewania lub chłodzenia obmurzy, programowanie krzywych wypalania, dobór kształtu wyrobów, czy określanie cieplnych przyczyn zużywania się materiałów ogniotrwałych to typowe obszary stosowania nowych technik. Do wykonania obliczeń naprężeń cieplnych niezbędna jest znajomość podstawowych własności mechanicznych i cieplnych materiałów, w tym modułu Younga, współczynnika Poissona, pracy pękania, przewodności cieplnej i współczynnika rozszerzalności cieplnej. Szczególnie dwie pierwsze z wymienionych własności budzą ciekawość badaczy, a stan rozpoznania metod oznaczania i objaśniania obserwowanych zjawisk należy uznać za etap początkowy. Jest to raczej faza gromadzenia faktów, niż ich objaśniania, niemniej literatura problemu jest dosyć bogata.

W badaniach monokryształu Al_2O_3 i polikrystalicznej ceramiki złożonej z MgO, Al_2O_3 i ThO_2 stwierdzono, że moduł Younga maleje liniowo z temperaturą [1, 2]. W przeglądowym artykule [3] Bradt prezentuje zależność modułu Younga od temperatury; w zakresie 20-1100 °C moduł maleje o ok. 8%, przy czym autor zastrzega, że nie jest to jedyna możliwa zależność. Całkiem odmienne zachowanie materiałów zasadowych i glinokrzemianowych dokumentują publikacje [4-7]. Słaby wzrost w zakresie 20-1000 °C, spadek lub nawet występowanie maksimów dowodzą raczej braku jakiejkolwiek prawidłowości.

Maksymalne temperatury pomiarów są bardzo zróżnicowane: od 800 °C do nawet 1500 °C, co wydaje się być dużą przesadą. Często w obliczeniach do celów porównawczych stosuje się wartości modułu Younga oznaczone w temperaturze pokojowej metodą dynamiczną, co w efekcie prowadzi do uzyskiwania nierealistycznie wysokich wartości naprężeń cieplnych. Metody dynamiczne, tj. ultradźwiękowa i rezonansowa, dają znacznie wyższe wartości modułu niż metody statyczne. Zarysowana wyżej sytuacja obliguje do poszukiwania odpowiedzi na szereg pytań o właściwą metodę oznaczania, temperaturowe granice poprawności oznaczenia czy też objaśnienie obserwowanych zjawisk w oparciu o wiedzę materiałową.

Celem artykułu jest przedstawienie wartości modułu Younga wyznaczonych metodami statycznymi i dynamicznymi oraz próba odniesienia się do zasygnalizowanych wyżej problemów.

2. Materiały i metody badań

Wykonano kompleksowe badania pięciu odmian dostępnych na rynku materiałów ogniotrwałych wytworzonych przez trzech liczących się europejskich producentów.

Skład chemiczny oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 12677:2005 (xRF); porowatość otwartą i gęstość pozorną wg PN-EN 993-1:1998; wytrzymałość na ściskanie wg PN-EN 993-5:2001; współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej wg PN-EN 993-19:2006, moduł Younga metodą rezonansową w temperaturze 20 °C wg ASTM C-1259-94, wykorzystując belki o wymiarach 150 mm × 25 mm × 25 mm.

Odporność na wstrząsy cieplne oznaczono stosując walce o wymiarach $\phi = h = 50$ mm wycięte z wyrobów ogrzewane i studzone w cyklach 950 °C/25 min. – woda o temperaturze pokojowej /3 min, aż do utraty 20% objętości próbki.

Moduł Younga przy ogrzewaniu od 20 °C do 1000 °C i chłodzeniu oznaczono metodą rezonansową przy użyciu urządzenia RFDA w laboratorium firmy IMCE, Genk, Belgia. Zastosowano próbki o wymiarach 25 mm × 25 mm × 150 mm, szybkość ogrzewania i chłodzenia 3 °C/min. i czas przetrzymania w 1000 °C wynoszący 30 min. Badano po 3 próbki z każdego materiału.

Statyczny moduł Younga (E_s^x) wyznaczono z wykresów siła (F) – odkształcenie (x) otrzymanych przy oznaczaniu pracy pękania. Zastosowano belki o wymiarach 150 mm × 25 mm × 25 mm z karbem o wymiarach 8 mm × 0,5 mm oraz belki bez karbu (E_s). Pomiary wykonano w temperaturach 450, 700, 950 i 1200 °C, przy szybkości przesuwu stempla 20 μm/min. Na lewej gałęzi krzywej $F(x)$ wyznaczono odcinek prostoliniowy, którego liniowość weryfikowano obliczając kwadrat współczynnika korelacji r. W obliczeniach uwzględniano odcinki prostych, dla których r^2 miało wartość większą lub równą 0,95. Moduł E_{St} wyznaczono z następującej zależności:

$$E_{St} = \frac{L^3 \cdot \Delta F}{4bh^3 \Delta x}, \qquad (1)$$

gdzie:
F – siła [N],
x – odkształcenie (ugięcie) [m],
h – wysokość próbki [m],
b – szerokość próbki [m],
L – odległość między podporami równa 0,125 m.

3. Oszacowanie niepewności oznaczeń

Szacując niepewność pomiarów uwzględniono dwa źródła odchyleń od wartości rzeczywistej: błąd wynikający z dokładności pomiarów wielkości wchodzących w skład wzoru na wyznaczaną cechę, szacowany metodą różniczki zupełnej (U_1) oraz błąd wynikający z rozrzutu własności w zbiorze próbek, szacowany przez stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej (U_2).

Względna niepewność całkowita wyznaczana ze wzoru

$$U = \left(U_1^2 + U_2^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

wyrażona jest w procentach wartości średniej badanej wielkości.

Dla poszczególnych oznaczeń uzyskano następujące wartości średniej względnej niepewności całkowitej:

- moduł E_s^*, metoda statyczna, belki z karbem: 21,3%
- moduł E, mierzony przy ogrzewaniu i chłodzeniu, metoda rezonansowa: 8,0%
- moduł E w 20 °C, metoda rezonansowa (RFDA): 20,4%
- moduł E_s w 450, 700, 950 i 1200 °C, belki bez karbu, metoda statyczna: 11,5%

We wszystkich przypadkach dominowała składowa U_2.

4. Wyniki badań i dyskusja

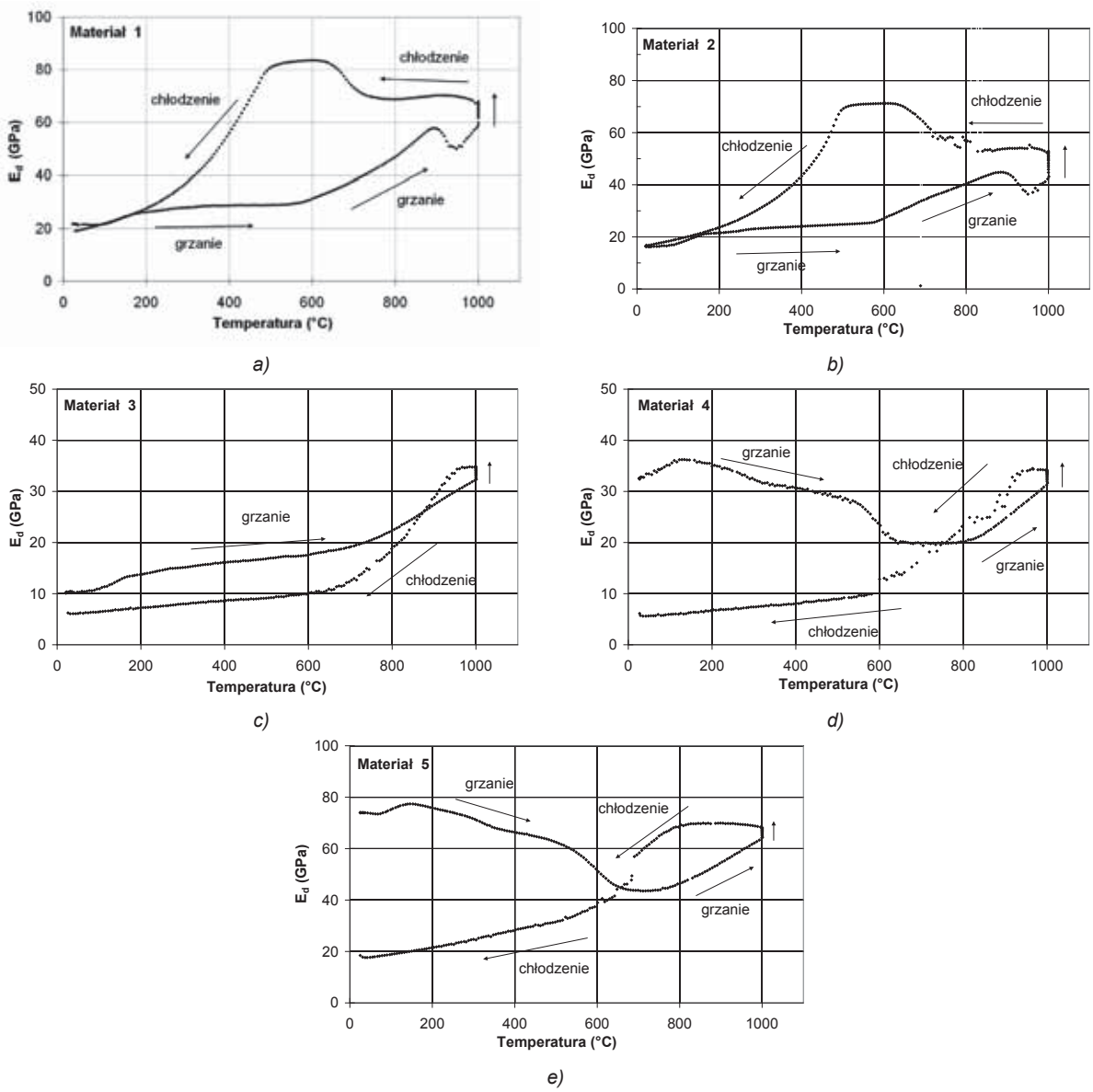
Podstawowe własności badanych materiałów przedstawiono w Tabeli 1. Zależność modułu Younga od temperatury w warunkach ogrzewania i chłodzenia obrazuje Rys. 1. Kierunek zmian temperatury określony jest przez zwrot strzałek umieszczonych na obydwu gałęziach krzywych. Należy zaznaczyć, że pomiar modułu E metodą RFDA (ang. *resonant frequency and damping analyzer*) charakteryzuje się bardzo dobrą powtarzalnością, a oznaczenie to tak znakomicie różnicuje badane materiały, że bez przesady można nazwać je „odciskiem palca". Kształt krzywych i wartości modułu E w wybranych temperaturach są charakterystyczną cechą każdego z badanych materiałów. W temperaturach od 500 °C do ok. 700 °C obserwuje się zmianę nachylenia krzywej $E(T)$, co wiązać można z przemianą fazową typu porządek-nieporządek w składowej spinelowej [8]. W temperaturze 1000 °C w każdym przypadku następuje wzrost wartości modułu, natomiast przy chłodzeniu moduł wzrasta i dopiero od temperatury ok. 500 °C maleje (materiały 1 i 2) lub maleje osiągając w temperaturze pokojowej wartości znacznie niższe niż na początku oznaczenia (materiały 3, 4). Zmianę nachylenia krzywej skomentowano powyżej; charakter zmian modułu ze wzrostem temperatury najprawdopodobniej związany jest ze strukturą składowej spinelowej i jest to przedmiotem badań prowadzonych aktualnie przez autorów. Zmiany modułu przy chłodzeniu próbek 3, 4, 5 dadzą się wyjaśnić otwieraniem się mikropęknięć i tworzeniem dodatkowych defektów, czego skutkiem jest znaczne zmniejszenie wartości modułu w stosunku do stanu początkowego. Zachowania materiałów 1 i 2 w analogicznych warunkach nie udało się dotąd wyjaśnić.

W Tabeli 2 przedstawiono porównanie wartości modułu sprężystości wyznaczonego metodą statyczną z zależności

Tabela 1. Podstawowe własności badanych materiałów.
Table 1. Basic properties of the examined products.

Oznaczenie materiału	Porowatość otwarta [%]	Gęstość pozorna [g/cm³]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	OWT* (liczba cykli)	α 10^{-6}** [K^{-1}]	Udział [% mas.]			
						MgO	Cr_2O_3	SiO_2	CaO
1	15,7	3,16	41,8	8,3	11,2	59,2	21,9	1,2	0,8
2	17,2	3,08	54,0	10,0	11,4	60,5	21,1	1,5	0,6
3	16,1	3,13	31,7	13,6	10,8	61,0	22,7	1,3	1,2
4	15,2	3,26	64,3	14,0	10,8	58,3	19,5	0,8	1,3
5	15,0	3,27	61,7	12,5	10,5	58,2	19,4	0,8	1,2

** odporność na wstrząsy cieplne (thermal shock resistance),*
*** współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej w 1400 °C (linear thermal expansion coefficient at 1400 °C)*



Rys. 1. Zależność modułu Younga E od temperatury w warunkach ogrzewania i chłodzenia (metoda RFDA): a) materiał 1, b) materiał 2, c) materiał 3, d) materiał 4 i e) materiał 5. Kierunek zmian temperatury ukazują strzałki.
Fig. 1. Young's modulus E vs. temperature during heating and cooling (RFDA method): a) material 1, b) material 2, c) material 3, d) material 4 and e) material 5. Heating and cooling cycles are marked by arrows.

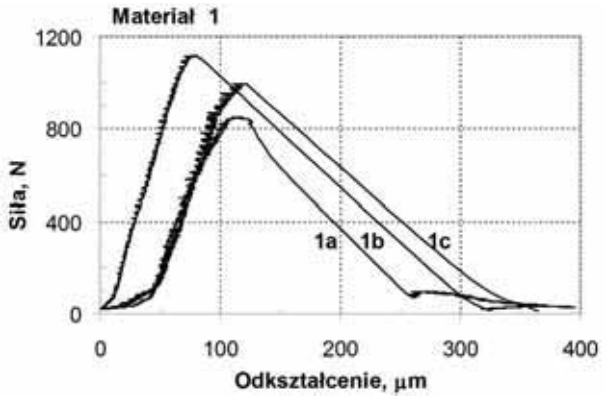
$F(x)$ przy oznaczaniu pracy pękania (E_s^*), a więc na próbkach z karbem oraz na pełnych belkach bez karbu (E_s). Pomiary wykonano w temperaturach 450, 700, 950 i 1200 °C.

Materiały 1 i 5 wybrano z uwagi na znaczne różnice charakterystyk $E(T)$ oraz odporności na wstrząsy cieplne.

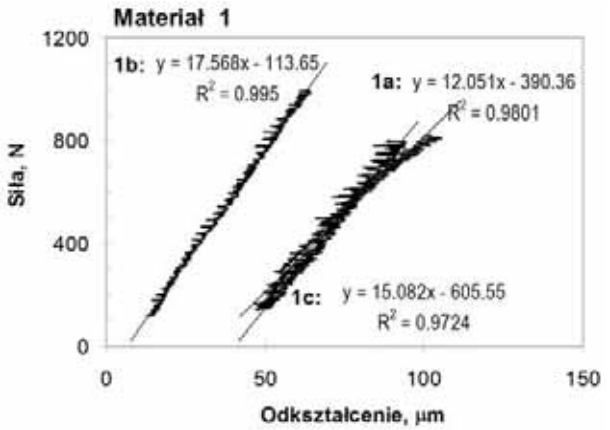
Przykład źródłowych danych umożliwiających wyznaczenie modułu przedstawiono na Rys. 2, którego część a) dotyczy zależności $F(x)$, a część b) kryteriów wyboru prostoliniowych odcinków do obliczeń wartości E_s.

Tabela 2. Zależność modułu sprężystości od temperatury – metoda statyczna.
Table 2. Elastic modulus vs. temperature – static method.

Oznaczenie materiału	E_s^* [GPa]				E_s [GPa]			
	Temperatura [°C]				Temperatura [°C]			
	450	700	950	1200	450	700	950	1200
1	14,7	35,6	21,5	14,0	18,6	14,7	32,6	5,3
5	30,0	13,9	18,6	19,4	–	–	–	–



a)



b)

Rys. 2. Wykres w układzie siła (F) – odkształcenie (x) dla materiału 1 w temperaturze 450 °C (a) oraz ilustracja kryteriów wyboru odcinków do obliczeń E_s (b).
Fig. 2. Force (F) – strain (x) relationship for material 1 at 450 °C (a), and illustration of linearity criteria for E_S calculations (b).

Oznaczono również moduł Younga metodą rezonansową, w temperaturze pokojowej, uzyskując następujące wyniki:

Materiał 1 - 39,1 GPa
Materiał 2 - 15,6 GPa
Materiał 3 - 7,5 GPa
Materiał 4 - 34,2 GPa
Materiał 5 - 47,1 GPa

Z wykresów zależności modułu *E* od temperatury (Rys. 1a-1e) odczytano wartości modułu w temperaturach 450, 700 i 950 °C i zestawiono je w Tabeli 3.

Materiał porównawczy jest skromny, obejmuje bowiem wyłącznie dane z Tabeli 2 i 3 dla tworzyw 1 i 5 i temperatur 450, 700 i 950 °C. Z tego względu wniosek musi być bardzo ostrożny: wartości modułu Younga wyznaczone metodą statyczną są wyraźnie niższe niż uzyskane w warunkach dynamicznych, czego zresztą można było oczekiwać. Z punktu widzenia wielkości naprężeń cieplnych możliwych do oszacowania, nawet te wartości wydają się zbyt wysokie i rozwiązania należałoby szukać w doskonaleniu metod wyznaczania. Oznaczenie modułu metodą statyczną jest trudne i wymaga żelaznej dyscypliny badawczej: uwzględnienie kierunku formowania wyrobów w związku z kierunkiem obciążania próbek, wymiary próbek, szybkość obciążania i prawidłowość wyznaczania odkształcenia wydają się być kluczowymi czynnikami warunkującymi poprawność oznaczenia.

Tabela 3. Zależność modułu sprężystości od temperatury – metoda rezonansowa.
Table 3. Elastic modulus vs. temperature – resonance method.

Oznaczenie materiału	E [GPa] - ogrzewanie			E [GPa] - chłodzenie		
	Temperatura [°C]			Temperatura [°C]		
	450	700	950	450	700	950
1	21	38	50	66	70	70
2	25	34	37	53	62	53
3	16	20	28	8	12	34
4	29	20	27	8	17	34
5	64	43	58	30	58	69

5. Podsumowanie

Stosowanie programów do obliczeń inżynierskich dotyczących konstrukcji i eksploatacji wyłożeń ogniotrwałych staje się coraz bardziej powszechne. W związku z tym nowego znaczenia nabiera potrzeba poprawnego wyznaczania własności mechanicznych i cieplnych materiałów ogniotrwałych, co w szczególności dotyczy modułu Younga.

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej wyniki pomiarów z całą pewnością posługiwanie się jedną wartością modułu *E* w szerokim zakresie temperatur nie jest poprawne. Właściwszym rozwiązaniem wydaje się wprowadzenie zależności funkcyjnej modułu od temperatury. Obecny etap rozpoznania problemu to zbieranie danych eksperymentalnych zarówno w odniesieniu do metod oznaczania, jak i badania zjawisk wpływających na zależność modułu od temperatury. Metoda rezonansowa wyznaczania zależności *E*(*T*) znakomicie różnicuje materiały, natomiast można mieć wątpliwość, co do przydatności otrzymywanych wartości modułu w obliczeniach inżynierskich. Bardziej przydatne powinny być metody statyczne, lecz ich opanowanie wymaga dalszych badań metodycznych.

Wyjaśnienie obserwowanych zjawisk możliwe jest wyłącznie w oparciu o wyniki pogłębionych badań strukturalnych.

Podziękowania

Badania, których wyniki zostały wykorzystane w niniejszej publikacji, wykonane zostały w ramach projektu INiTECH nr ZPB 68/65708/IT2/10 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

[1] Wachtman, J.B.: *Mechanical properties of ceramics*, John Wiley and Sons Inc., 1966, 34-37.
[2] Wachtman, J.B., Lam, D.G.: Young's modulus of various refractory materials as a function of temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 5, 1959, 254-260.
[3] Bradt, R.C., Scott, A.N.: Elastic properties of refractories: their roles in characterization, *Refractories Application and News*, 12, 3, May/June 2007, 11-12.
[4] Nakayama, J., Ishizuka, M.: Experimental evidence for thermal shock damage resistance, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 45, 7, 1966, 666-669.
[5] Chou, C.C., Cheng, J.L., Chen, K.J., Ko, Y.C.: Fracture energy and thermal stress resistance parameter of high alumina brick, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 7, 1986, 1042-1046.
[6] Buchebner, G., Molinari, T., Rumpf, D.: Developing basic high-performance products for furnaces in the nonferrous metals industries, *J. O. M.*, February 2000, 68-72.
[7] Malkmus, P., Flessner, G.: Correlation – approaches of the hot E-modulus of castables with hot properties, *Proceedings of UNITECR – 07'*, Dresden, 502-504.
[8] Podwórny, J., Wojsa, J., Pawluk, J., Piotrkowski, J.: Study on increased chemical reactivity of $MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ and $MgFe_2O_4$ spinels at elevated temperature; *Proceedings of UNITECR - 07'*, Dresden, 286-289.

♦

Otrzymano 5 września 2012, zaakceptowano 20 listopada 2012