

CARATTERIZZAZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA DI RIPORTI
CERAMICI SU METALLO OTTENUTI MEDIANTE PLASMA SPRAYING

R. Dal Maschio, V.M. Sglavo.

Dipartimento di Ingegneria, Università di Trento,

38050 Mesiano di Povo, Trento, Italy.

ABSTRACT

Vengono prese in considerazione le più importanti tecniche utilizzate per la determinazione della resistenza meccanica dei rivestimenti ceramici ottenuti mediante Plasma Spraying. Sono poste in evidenza le caratteristiche fondamentali del TAT (Tensile Adhesion Test) e del DCB (Double Cantilever Beam Test), ponendo l'attenzione sulla moderna tecnica dell'indentazione che permette, in maniera relativamente semplice, di ottenere i valori del K_{IC} o del G_c dei riporti ceramici.

INTRODUZIONE

La tecnica della spruzzatura al plasma (Plasma Spraying, PS) è un sistema ampiamente utilizzato per rivestire i metalli con un materiale, metallico o ceramico, che garantisca al substrato una migliore resistenza all'usura, alla corrosione o alle elevate temperature. Nel caso particolare dei rivestimenti ceramici o, come si suole più comunemente definirli, delle barriere termiche, un elemento metallico viene ricoperto con uno strato di materiale ceramico che funge da isolante termico; sistemi di questo tipo trovano notevoli possibilità di sviluppo e applicazione in campo motoristico ed in particolare nelle camere di combustione e nelle turbine dei motori a reazione [1]. Generalmente le barriere termiche sono costituite da due strati di materiale diverso: il substrato metallico opportunamente sabbiato, viene innanzitutto rivestito di un sottile strato ($\approx 100\mu\text{m}$) di lega metallica del tipo MCrAlY (M = Co e/o Ni), detto bonding layer, sul quale poi si deposita uno spessore maggiore (500-1000 μm) di ceramico, in genere zirconia parzialmente stabilizzata (PSZ) [2,3]. Entrambi i rivestimenti sono comunemente ottenuti mediante un impianto di Plasma Spraying operante in aria: la polvere del materiale da depositare viene iniettata all'interno di un getto di plasma nel quale fonde e dal quale riceve la quantità di moto necessaria per essere spruzzata sul pezzo

da rivestire [4,5]. Il riporto così ottenuto presenta una caratteristica struttura lamellare a strati, derivante dallo schiacciamento delle goccioline di materiale fuso le une sulle altre.

Per un'ottimale progettazione delle barriere termiche e per la migliore conoscenza dell'affidabilità di questi sistemi, sono di fondamentale importanza le loro caratteristiche meccaniche ed in particolare la loro resistenza a frattura. Le tecniche utilizzate a tal fine sono diverse ma le più importanti possono essere raggruppate in due sistemi fondamentali, quello delle metodologie che definiamo convenzionali, facenti riferimento a test tipici della Meccanica della Frattura o di trazione, e quello della moderna tecnica dell'indentazione [6].

Nel seguito verranno considerate queste diverse tecniche, cercando di porre l'attenzione sull'indentazione che si è dimostrata essere un potente strumento per la determinazione delle fondamentali caratteristiche meccaniche dei rivestimenti ceramici.

TECNICHE CONVENZIONALI

E' possibile considerare appartenenti a questo gruppo le prove che trovano la propria origine fra le tecniche comunemente utilizzate per determinare le caratteristiche

meccaniche dei materiali metallici.

Il metodo di gran lunga più diffuso, nel campo della caratterizzazione meccanica dei rivestimenti ceramici, è il cosiddetto TAT, dall'inglese Tensile Adhesion Test, o più semplicemente, test di trazione [7,8]. I provini utilizzati sono del tipo rappresentato in Figura 1. Un primo cilindro in metallo, dalle dimensioni specificate da alcuni standard industriali, viene rivestito su una delle basi, mentre un secondo cilindro, uguale al primo, viene incollato mediante un adesivo strutturale al rivestimento stesso. Se si sottopone il provino così ottenuto a trazione fino a completa rottura, è possibile ottenere un diagramma sforzo-deformazione tipico del coating (Fig.2), una volta eliminati gli effetti del metallo e dell'adesivo, tramite prove in cui i due cilindri sono incollati fra loro senza che uno sia stato precedentemente rivestito. Come si può osservare dalla Figura 2, mentre risulta difficile un calcolo preciso e significativo del modulo elastico del rivestimento, dai suddetti diagrammi e dall'analisi dei provini dopo frattura, può essere messa in evidenza la resistenza intrinseca dei coating o la loro adesione col substrato. Si è infatti osservato che la frattura può avvenire secondo tre tipologie diverse, ovvero in maniera coesiva, se la superficie di frattura corre completamente all'interno del ceramico, adesiva, se la rottura avviene in corrispondenza dell'interfaccia metallo-ceramico, o mista, quando la stessa

risulta intermedia ai casi precedenti [7,8]. La resistenza risulta in genere maggiore nel caso di frattura adesiva rispetto a quella coesiva (Fig.2).

Da quanto detto, il TAT si presenta di semplice applicabilità e probabilmente continuerà ad essere utilizzato in campo industriale come strumento per il controllo qualità, anche se, dal punto di vista scientifico, presenta notevoli carenze. Innanzitutto è possibile affermare che questo metodo non riproduce lo stato di sforzo cui il rivestimento ceramico è soggetto in fase di esercizio. In secondo luogo esso non dà le necessarie informazioni sui meccanismi di frattura e non consente di collegare la resistenza adesiva o coesiva del coating a parametri tipici del materiale. In alcuni casi si è cercato di collegare la resistenza dei provini TAT con grandezze quali il fattore critico di intensità degli sforzi, definendo a priori una dimensione del difetto che ha scatenato la frattura [8]: non essendo però possibile la conoscenza precisa di tale difetto, anche i valori di K_{Ic} così ottenuti risultano di scarso interesse.

Un più appropriato approccio alla determinazione delle proprietà adesive e coesive dei rivestimenti ceramici ottenuti mediante Plasma Spraying, risiede nell'applicazione delle relazioni tipiche della Meccanica della Frattura. In questo modo possono essere ottenute, senza particolari artifici, alcune quantità intrinseche del materiale, quali

il fattore critico di intensificazione degli sforzi, K_{Ic} , e il G_c (critical strain energy release rate). Tra le varie tecniche utilizzate sicuramente la più comune è quella del DCB (Double Cantilever Beam Test) [9,10]. Uno schema tipico di prova è rappresentato in Figura 3; il provino è costituito di due elementi rettangolari in acciaio: uno dei due viene sabbiato e rivestito su una delle facce e quindi incollato con un adesivo epossidico all'altro. Quindi viene precriccato, mediante l'asportazione di una parte dell'adesivo, in modo da deviare l'intaglio all'interno del coating e da far propagare la cricca nello stesso e non in corrispondenza dell'adesivo. Sottoponendolo a successivi cicli di carico fino a frattura e successivo scarico (di norma dagli 8 ai 15 cicli per ogni provino), viene determinata la curva delle cedevolezza (C) in funzione della lunghezza della cricca (a), dalla quale è possibile calcolare la resistenza a frattura tramite l'equazione:

$$G_c = F_c^2 / (2B) \, dC/da \quad (1)$$

dove B rappresenta lo spessore del provino ed F_c il carico critico di rottura [9,10].

Prove effettuate su diversi rivestimenti hanno mostrato una generale dipendenza di G_c dalla lunghezza della cricca, a ; si è cercato di spiegare questo fatto mediante un fattore di forma geometrica, in modo da rendere possibile l'assegnazione di un unico valore di tenacità al

rivestimento testato [9].

Anche se non è stato posto ancora bene in evidenza, la tecnica del DCB, pur rappresentando una prova estremamente sofisticata che offre risultati maggiormente significativi del TAT, risulta di scarsa applicabilità nelle prove di routine, a causa dell'elaborata e costosa preparazione del provino e della macchinosità della prova. Tanto per fare un esempio, a causa della tendenza dell'adesivo ad assorbire acqua, il provino, prima del curing, va posto sotto vuoto a temperatura controllata, in modo da eliminare l'influenza sulla prova di un'ulteriore variabile. Non va inoltre tralasciato il fatto che l'adesivo, nel DCB, così come nel TAT, costituisce in ogni caso un elemento aggiuntivo non presente in fase di esercizio e comunque può modificare il comportamento meccanico del rivestimento ceramico.

LA TECNICA DELL'INDENTAZIONE

L'indentazione rappresenta una tecnica meno complicata delle precedenti; essa si è dimostrata utilissima nella caratterizzazione meccanica dei materiali dal comportamento fragile permettendo di determinare i valori di G_c o del K_{Ic} dall'analisi dello schema di deformazione e frattura generato da una semplice prova di durezza su dei piccoli campioni lucidati [11,12]. Mediante l'uso di una comune

macchina per prove di durezza è sufficiente caricare un penetratore standard sulla superficie del materiale ed osservare la risposta dello stesso a tale sollecitazione. Facendo riferimento ad una prova di durezza Vickers (nella quale si utilizza come indentatore una piramide di diamante a base quadrata con le facce opposte a 136° l'una rispetto all'altra), quello che si ottiene dopo le fasi di carico e scarico può essere rappresentato schematicamente nella Figura 4. Attorno all'impronta è presente una zona dalla forma sostanzialmente emisferica che ha subito una deformazione plastica irreversibile - z_p - [12,13], mentre dai vertici dell'impronta stessa partono delle cricche - mc - che si propagano all'interno del materiale con un fronte semicircolare e vengono definite, vista la loro forma, "median-radial half penny cracks" (cricche mediane-radiali). Un altro sistema di cricche è rappresentato da quelle cosiddette laterali - lc -; queste nascono alla base della zona plastica e si propagano parallelamente alla superficie del materiale [11]. Entrambi questi sistemi di cricche sono generati da un campo di sforzi residui agente nell'intorno dell'impronta; poichè la porzione di materiale attorno all'impronta non può annullare, durante la fase di scarico, le deformazioni plastiche che ha subito durante la fase di carico, si genera un campo di sforzi residui che presenta una componente netta agente verso l'esterno dell'impronta. Nel caso la dimensione delle cricche radiali

(c) sia almeno il doppio di quella dell'impronta (a), il sistema delle cricche radiali si può semplificare secondo il modello di Figura 5, ovvero immaginarle soggette ad una forza concentrata nel loro centro, P_r . Tenendo conto di ciò, e quindi del fattore di intensificazione degli sforzi, K_r , tabulato per una geometria di questo tipo, la determinazione della forza P_r , in funzione dei parametri geometrici della prova e delle caratteristiche del materiale [12], consente di arrivare ad una semplice relazione per il calcolo del K_{IC} del materiale in esame; Evans e Charles [14] hanno ricavato l'equazione:

$$K_{IC} = \alpha(a/c)^{3/2} (E/H)^n H\sqrt{a} \quad (2)$$

dove le costanti $\alpha=0.06673$ ed $n=0.4$ sono state ottenute confrontando i valori di K_{IC} calcolati mediante tecniche convenzionali per una vasta gamma di materiali ceramici, con quelli ricavati attraverso l'equazione 2 [15].

Prove di indentazione sono state effettuate da alcuni studiosi su rivestimenti ceramici in corrispondenza della sezione dei riporti [16]. Sono stati ottenuti tre schemi fondamentali di frattura (Fig.6) con una prevalenza del primo per carichi elevati. In tutti si ha un'assenza di cricche ortogonali alla superficie, fatto che va collegato con la già considerata anisotropia dei rivestimenti ottenuti mediante Plasma Spraying. Il profilo delle cricche all'interno del riporto, nel caso dello schema (1.a) di

Figura 6, è stato determinato asportando successivi strati di materiale (Fig.7): risulta chiaro che anche in questo caso il modello di riferimento può essere quello di Figura 5. Utilizzando l'equazione 2, tenendo conto del legame tra G_c e K_{IC} , è stato calcolato il valore del G_c per due diversi tipi di rivestimento: sono stati ottenuti valori attorno a 1J/m^2 per coating a base di allumina e di circa 3J/m^2 per rivestimenti di allumina contenente il 2.5wt% di ossido di titanio [16].

Da parte nostra sono state effettuate delle prove analoghe su barriere termiche a base di zirconia parzialmente stabilizzata (PSZ) ottenute mediante Plasma Spraying. Delle lastre in acciaio preventivamente sabbiate sono state rivestite inizialmente con uno strato di $\approx 130\mu\text{m}$ di bonding layer (dalla seguente composizione in peso: Ni 74%, Co 2.5%, Cr 17.5%, Al 5.5%, Y 0.5%) e successivamente con uno strato più spesso, di circa $500\mu\text{m}$, di zirconia parzialmente stabilizzata con ossido di cerio e ittrio (22-24wt% CeO_2 , 2-3wt% Y_2O_3).

Da prove di indentazione Vickers effettuate sulla superficie dei rivestimenti ceramici ed in corrispondenza della loro sezione, è stato possibile innanzitutto ottenere due diversi valori di durezza, 2.69GPa nel primo caso, 2.27GPa nel secondo, che possono essere messi in relazione con la diversa frazione volumetrica della porosità dei riporti se considerati in sezione o parallelamente alla loro

superficie.

Si è cercato quindi di determinare la resistenza alla frattura delle barriere termiche per sollecitazioni di trazione agenti parallelamente alla superficie. A tale scopo sono stati utilizzati i risultati ottenuti dalle prove effettuate per il calcolo della durezza, osservando che per valori del carico superiori ai 100N lo schema di deformazione e di frattura era analogo a quello considerato in precedenza. L'applicazione della relazione di Evans e Charles richiede la conoscenza del modulo elastico del materiale che si è ritenuto opportuno di calcolare, invece di utilizzare i valori proposti in letteratura, nella maggior parte dei casi ottenuti da prove TAT ed estremamente differenti l'uno dall'altro. Per far ciò si è ricorsi nuovamente alla tecnica dell'indentazione, in questo caso effettuando delle prove di tipo Knoop (in cui l'indentatore è costituito da una piramide a base rombica nella quale la diagonale maggiore è 7.11 volte più lunga di quella minore) in corrispondenza sia della superficie che della sezione dei rivestimenti. In questo caso, tenendo conto che durante una prova di durezza si ha la contemporaneità di deformazioni elastiche e plastiche, e che le prime vengono annullate nella fase di scarico a differenza delle seconde, è possibile arrivare alla determinazione del modulo di Young dall'analisi di questo cosiddetto recupero elastico. Durante una prova di durezza Knoop, esso si manifesta con una

riduzione della lunghezza della diagonale minore dell'impronta durante la fase di scarico ($b \rightarrow b_R$), mentre la diagonale maggiore (a), data la particolare conformazione geometrica dell'indentatore, rimane sostanzialmente inalterata (Fig.8). Marshall et al. sono riusciti a quantificare questo fenomeno nell'equazione:

$$b_R/a = b/a - \beta H/E \quad (3)$$

dove H rappresenta la durezza del materiale, E il modulo elastico e β una costante adimensionale, pari a 0.45, determinata dal confronto dei valori del modulo di Young ottenuti convenzionalmente per svariati materiali ceramici, con quelli calcolati mediante l'eq.3 [17]. Le altre grandezze contenute in tale equazione sono specificate nella Figura 8.

La conoscenza della durezza dei rivestimenti ceramici da noi considerati, ha consentito, in seguito a delle prove di durezza Knoop, il calcolo di due moduli elastici corrispondenti, rispettivamente, a deformazioni parallele (E_{\parallel}) e ortogonali (E_{\perp}) alla superficie. Nel primo caso si è ottenuto $E_{\parallel} = 41.85\text{GPa}$, mentre nel secondo $E_{\perp} = 35.93\text{GPa}$. Anche in questo caso la differenza tra i valori fra i moduli elastici così calcolati va messa in relazione con l'anisotropia delle barriere termiche.

La conoscenza del modulo E_{\parallel} ha reso possibile il calcolo del K_{IC} precedentemente considerato, mediante l'eq.

2. Si è ottenuto $K_{IC} = 1.25 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Tale valore risulta estremamente più piccolo rispetto a quello manifestato dalla PSZ in forma massiva ($7-15 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$); diverse possono essere le spiegazioni al riguardo. Innanzitutto va considerata la porosità del rivestimento ceramico, attorno al 12%, derivante proprio dal processo mediante il quale le barriere termiche vengono ottenute. Questo è anche causa, viste le elevatissime velocità di raffreddamento, della presenza nel coating di sforzi residui, nel caso in esame di trazione, che contribuiscono alla determinazione del basso valore del K_{IC} . Non meno importanti sono infine gli effetti del processo di spruzzatura sulla presenza di determinate fasi nel rivestimento ceramico; in effetti, proprio le elevate velocità di raffreddamento e di solidificazione, impediscono la formazione della cosiddetta fase tetragonale T, fondamentale nei processi di tenacizzazione della zirconia parzialmente stabilizzata, mentre si formano fasi diverse, le quali non partecipano in nessun modo a fenomeni di tenacizzazione.

Il fattore critico di intensità degli sforzi così calcolato, rappresenta la resistenza a frattura dei coating per una particolare geometria di applicazione dei carichi. Nel caso si voglia studiare l'adesione tra rivestimento e substrato, la grandezza così calcolata, non presenta alcun significato. Si è pensato perciò ad una prova di indentazione Vickers a cavallo dell'interfaccia PSZ-bonding

layer per arrivare alla determinazione della tenacità alla frattura dell'interfaccia. Un lavoro in questa direzione è in corso di svolgimento.

CONCLUSIONI

L'analisi delle principali metodologie utilizzate per la determinazione della resistenza meccanica di riporti ceramici ottenuti mediante Plasma Spraying, ha messo in luce le loro caratteristiche peculiari: il TAT (Tensile Adhesion Test), mentre si è mostrato carente nello spiegare gli effettivi meccanismi di frattura e quindi nel definire una resistenza intrinseca del coating in esame, ha mostrato una relativa semplicità di applicazione che lo rende tutt'ora indispensabile in campo industriale nel controllo qualità.

La tecnica del DCB (Double Cantilever Beam Test) risulta, a differenza della precedente, maggiormente raffinata e più significativa dal punto di vista scientifico, fornendo dei parametri, quali il G_c , intrinseci del materiale, ma la complicatezza e il costo della prova la rendono di scarsa importanza in operazioni di routine.

Per ultima la tecnica dell'indentazione sembra quasi racchiudere le caratteristiche positive delle due precedenti, mettendo in luce, nella sua semplicità, grandezze quali il K_{IC} o il G_c , tipici del rivestimento. In

particolare è risultata evidente la flessibilità di questa prova che permette la determinazione di caratteristiche meccaniche, non ultimo il modulo elastico, secondo diverse giaciture e su sistemi del tutto particolari quali sono le barriere termiche. Tutto ciò la rende proponibile come efficace strumento nel controllo qualità. Non va tuttavia messa da parte la necessità di ulteriori conferme e approfondimenti di questa tecnica nel campo delle barriere termiche, per poter arrivare a quantificare gli effetti degli sforzi residui, della porosità e dell'anisotropia sulla resistenza a frattura, e definire, mediante semplici prove, l'adesione tra rivestimento e substrato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.J.Lackey, D.P.Stinton, G.A.Cerny, A.C.Schaffauser and L.L.Fehrenbacker, *Adv.Ceram.Mat.*, 2 (1987) 24;
- [2] I.Kvernes, "Ceramic Coatings as Thermal Barrier in Diesel and Gas Turbine Engine Components", in *High Tech Ceramics*, Edited by P.Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988);
- [3] S.Stecura, *Adv.Ceram.Mat.*, 1 (1986) 68;
- [4] E.Pfender, *Surf.Coat.Technol.*, 34 (1988) 1;
- [5] R.McPherson, *Thin Solid Films*, 83 (1981) 297;
- [6] C.C.Berndt and P.Ostojic, "Strength Testing of Plasma

- Sprayed Coatings", in Proceedings of International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings, Osaka, Japan (1988);
- [7] C.C.Berndt, "Determination of Material Properties of Ceramic Coatings", in Advances in Thermal Spraying, Proceedings of the 11th International Thermal Spraying Conference, Montreal, Canada (1986);
- [8] C.C.Berndt and R.McPherson, Trans Inst.Eng.Aust., ME6 No.1 (1981) 53;
- [9] P.Ostojic and R.McPherson, J.Amer.Ceram.Soc., 71 (1988) 891;
- [10] G.N.Heintze and R.McPherson, Surf.Coat.Technol., 34 (1988) 15;
- [11] P.Ostojic and R.McPherson, Int.J.Frac., 33 (1987) 297;
- [12] B.R.Lawn, A.G.Evans and D.B.Marshall, J.Amer.Ceram.Soc., 63 (1980) 574;
- [13] S.S.Chiang, D.B.Marshall and A.G.Evans, J.Appl.Phys., 52 (1982) 312;
- [14] A.G.Evans and E.A.Charles, J.Amer.Ceram.Soc., 59 (1976) 371;
- [15] K.Niihara, R.Morena and D.P.M.Hasselmann, J.Mat.Sci.Lett., 1 (1982) 13;
- [16] P.Ostojic and R.McPherson, Materials Forum, 10 (1987) 247;
- [17] D.B.Marshall, T.Noma and A.G.Evans, J.Amer.Ceram.Soc., 65 (1982) C175.

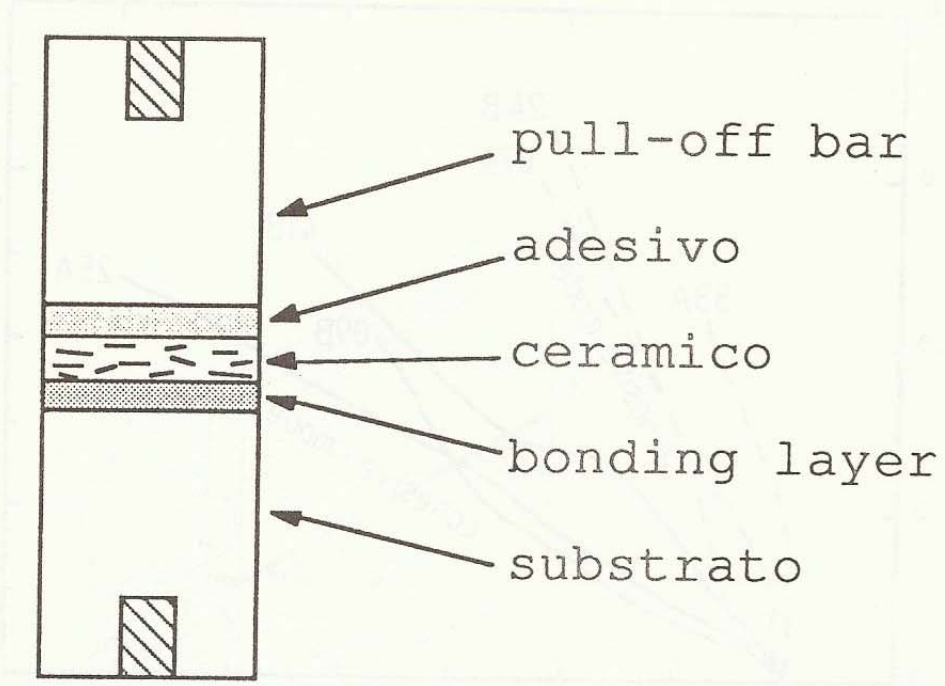


Figura 1: schema del provino utilizzato nella prova TAT.

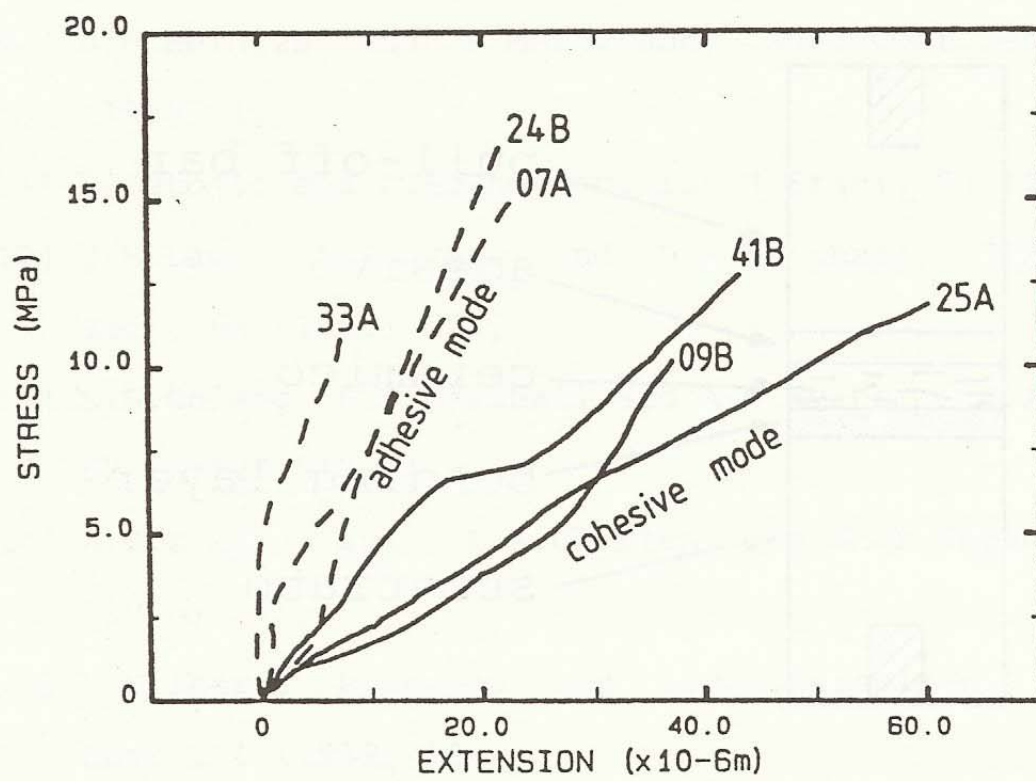


Figura 2: curve sforzo-deformazione di prove TAT.

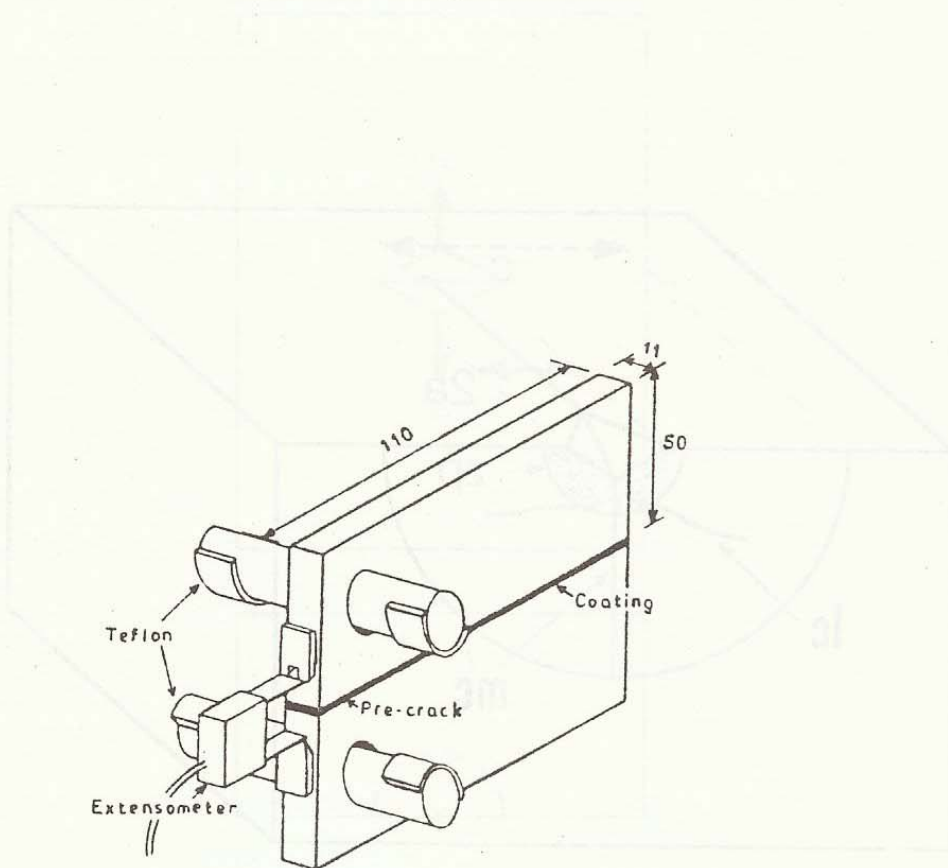


Figura 3: configurazione del provino DCB (le dimensioni sono espresse in millimetri).

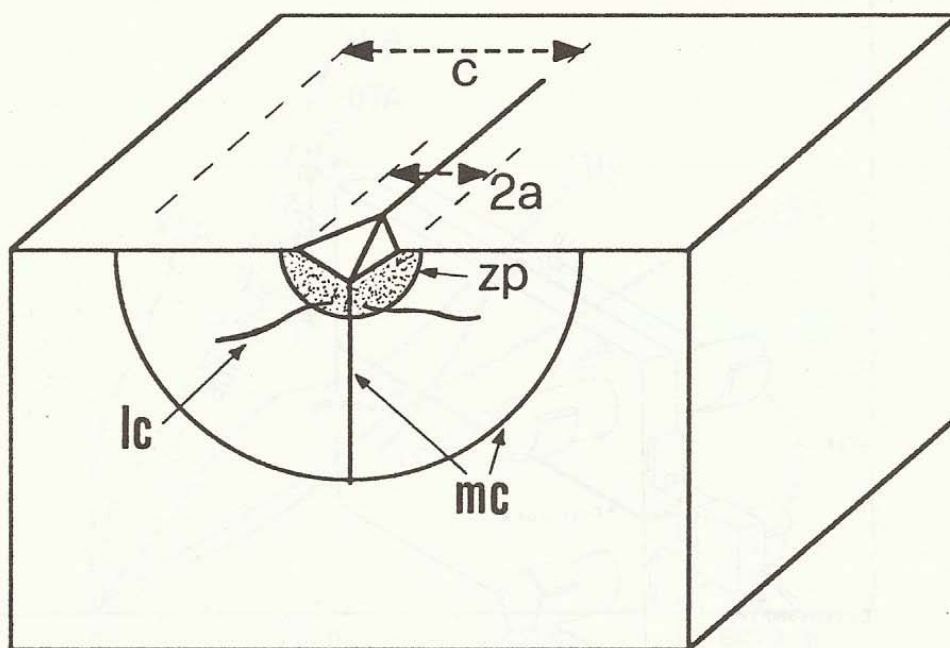


Figura 4: schema di deformazione e frattura dopo indentazione Vickers.

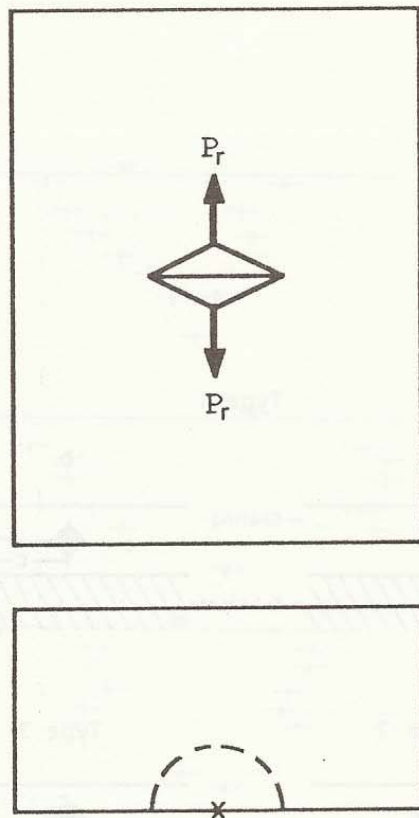


Figura 5: schema semplificato di una cricca mediana-radiale.

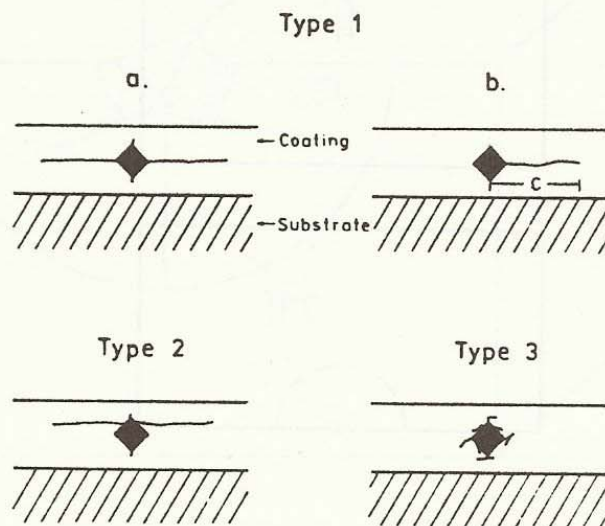


Figura 6: rappresentazione degli schemi di frattura derivanti da indentazione Vickers sulla sezione di rivestimenti ceramici.

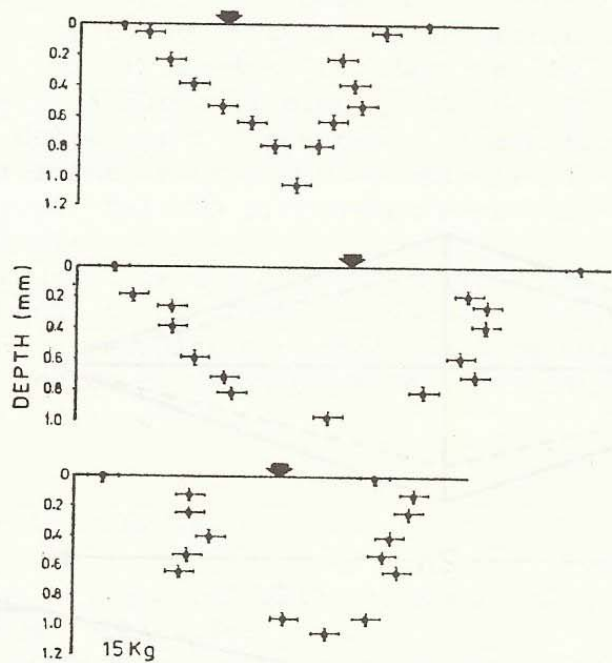


Figura 7: profili delle cricche all'interno dei coating;
il centro dell'impronta è segnato da una
freccia.

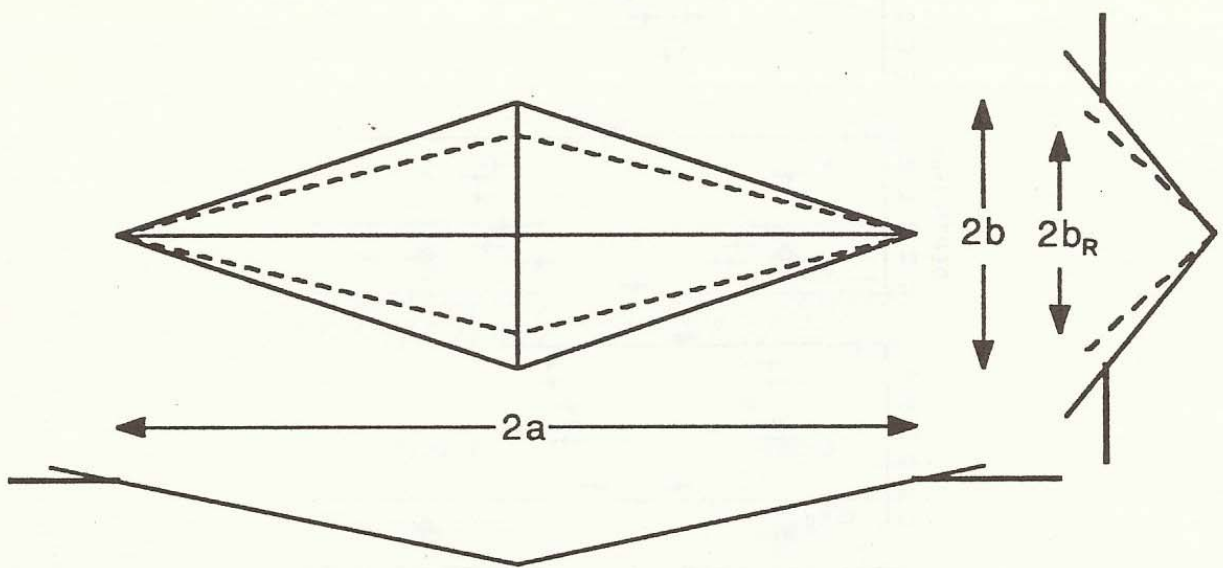


Figura 8: recupero elastico nella fase di scarico di una prova di durezza Knoop (le dimensioni non sono in proporzione).