

## CARATTERIZZAZIONE DELLA RESISTENZA A FRATTURA DI INTERFACCE METALLO-CERAMICO

Franco Carlin, Vincenzo M. Sglavo & Roberto Dal Maschio

*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Trento,  
via Mesiano 77, 38050 TRENTO*

### SOMMARIO

La caratterizzazione della resistenza a frattura di un'interfaccia metallo-ceramico costituisce l'oggetto di questo lavoro. Viene preso in considerazione il sistema costituito da un rivestimento di zirconia parzialmente stabilizzata depositato su un substrato in acciaio, con un bonding layer di superlega a base nichel, mediante la tecnica Plasma Spraying. Al fine di caratterizzare la tenacità interfacciale  $G_c$  in funzione dell'angolo di fase  $\psi$ , sono state prese in considerazione tecniche di misura differenti quali la prova "compact tension", l'indentazione e la flessione in quattro punti, le quali presentano valori di  $\psi$  variabili tra  $0^\circ$  e  $45^\circ$ .

### 1. INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE

I materiali ceramici non hanno finora avuto un grosso impatto nella realtà industriale italiana, almeno come componenti massivi. Completamente diverso è il discorso per i rivestimenti ceramici, sottili o spessi, su metalli. La tecnologia più adatta per ottenere rivestimenti ceramici ad elevato spessore è il Plasma Spray. Uno dei parametri principali che caratterizzano sistemi così ottenuti è l'adesione tra substrato e rivestimento.

Numerosi test tecnologici sono stati sviluppati per misurare l'adesione di rivestimenti ceramici su metallo sia sottili che spessi (1,2). Essi includono il "pull-off test", descritto nella norma ASTM C-633-79, lo "shear test", il "peel test", lo "scratch test", l'indentazione e metodi nei quali viene fatto uso di ultrasuoni o di riscaldamento mediante laser. Tali tecniche risultano utili se lo scopo è quello di confrontare tra loro differenti parametri di processo; tuttavia i risultati ottenuti attraverso metodi diversi risultano difficilmente confrontabili fra di loro. Inoltre, alcuni di essi sono sensibili alla presenza di difetti dato che lo stadio critico risulta essere l'inizio della frattura.

Negli ultimi anni è stata approfondita la meccanica della frattura di sistemi bi-materiali che ha permesso di dare una visione unitaria del problema della frattura interfacciale e una serie di test tipici dei mono-materiali è stata convertita alla caratterizzazione delle interfacce. Essi possono essere divisi sommariamente in geometrie "sandwich" e test di delaminazione. La caratteristica comune dei metodi appartenenti al primo gruppo è che il provino risulta essere simmetrico rispetto all'interfaccia e tutto costituito da uno dei due materiali; solo un sottile strato del secondo materiale si trova invece a cavallo dell'interfaccia stessa. Lo spessore di tale strato è tipicamente dell'ordine del centesimo o anche del millesimo della dimensione caratteristica del provino. Una cricca viene generata, prima della prova, lungo una delle due interfacce. A questo gruppo di test appartengono il "double cantilever beam" (3,4), il "single edge notch" (5,6), il "compact tension" (6), il "double torsion" (6), il "cracked Brazilian disk" (7) e il "four-point shear" (8). Mentre le ultime due tecniche non sono state ancora applicate nel campo dei rivestimenti ceramici su metallo, grandezze quali il  $K_{Ic}$  o il  $G_{Ic}$  sono state valutate attraverso l'uso delle altre metodologie tramite formulazioni usuali nella caratterizzazione di materiali omogenei.

Con tutte queste geometrie è possibile coprire un ampio spettro di proporzioni fra modo I e modo II di frattura all'apice della cricca, ovvero considerare situazioni di sollecitazione caratterizzate da diversi angoli di fase,  $\psi$ , ricordando come tale grandezza sia definita dalla relazione:

$$\psi = \tan^{-1} \frac{K_2}{K_1}$$

dove  $K_1$  e  $K_2$  rappresentano rispettivamente la parte reale e la parte immaginaria del fattore complesso di intensificazione degli sforzi. Queste due quantità giocano un ruolo simile alle grandezze  $K_I$  e  $K_{II}$  tipiche della meccanica della frattura applicata a materiali omogenei, essendo correlate alle sollecitazioni agenti rispettivamente in senso normale e tangenziale rispetto alla direzione di propagazione della fessura. Tuttavia, in un sistema bi-materiale, a causa della differenza nelle costanti elastiche dei materiali a cavallo dell'interfaccia, anche nel caso di simmetria nelle sollecitazioni esterne si deve far riferimento ad un modo misto di frattura. Perciò, poiché  $\psi$  influenza il valore misurato di  $G_c$ , una caratterizzazione completa di un'interfaccia deve sempre comprendere situazioni a differente angolo di fase (9).

Il più interessante test di delaminazione, già applicato su rivestimenti ceramici spessi (10), è il "four point bend test", sviluppato da Charalambides et al. (11,12). Howard e Clyne (10) hanno migliorato l'espressione proposta da Charalambides et al. per il calcolo del  $G_c$ : essi hanno tenuto conto del contributo degli sforzi residui proponendo un andamento degli stessi secondo quanto calcolato tramite una modellazione numerica (13).

Scopo di questo lavoro è la caratterizzazione, dal punto di vista della tenacità a frattura, di un'interfaccia metallo-ceramica relativamente al sistema zirconia parzialmente stabilizzata su acciaio AISI 316L con bonding layer di superlega NiCoCrAlY. Sono state utilizzate la tecnica "compact tension", l'indentazione interfacciale e la flessione in quattro punti. Tali metodologie hanno permesso di analizzare situazioni corrispondenti ad angoli di fase variabili tra  $0^\circ$  e  $45^\circ$ .

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Preparazione dei campioni

Le interfacce metallo-ceramico oggetto di questo studio sono state prodotte mediante la tecnica Air Plasma Spraying (APS).

Una lastra (100 mm x 150 mm x 5 mm) di AISI 304 è stata dapprima sabbiata e successivamente rivestita inizialmente con uno strato di circa 300  $\mu\text{m}$  di superlega NiCoCrAlY e quindi con 500  $\mu\text{m}$  di zirconia parzialmente

stabilizzata con ossido di ittrio ( $ZrO_2 - 8wt\% Y_2O_3$ ). La temperatura della lastra è stata mantenuta costante e pari a circa  $120^\circ C$  durante la spruzzatura mediante un raffreddamento a getto d'aria. Dalla lastra è stata ricavata una serie di campioni dalle dimensioni di  $5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ . Questi provini sono stati lucidati lateralmente con carte abrasive e paste diamantate; alcuni sono stati sottoposti ad indentazione interfacciale, gli altri a prove "four point bending".

Una procedura simile è stata utilizzata per preparare il campioni da utilizzare nella prova "compact tension". In questo caso è stata scelta una lastra dallo spessore di  $10\text{ mm}$ . Una volta ottenuti dei campioni rivestiti dalle dimensioni di  $10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ , il rivestimento ceramico degli stessi è stato incollato a dei campioni simili non rivestiti. Un intaglio è stato quindi prodotto in corrispondenza dell'interfaccia ceramico - bonding layer.

## 2.2 Metodologie di prova

Lo schema della prova di flessione in quattro punti, secondo la configurazione proposta da Charalambides et al. (11,12) è rappresentato in Fig. 1. Nel caso in esame gli appoggi interni ed esterni sono stati posti ad una distanza rispettivamente di  $20$  e  $40\text{ mm}$ . La velocità di avanzamento della traversa è stata impostata ad un valore di  $0.5\text{ mm/min}$ . L'intaglio nel rivestimento ceramico è stato prodotto mediante una sega a filo diamantato dal diametro di  $0.3\text{ mm}$ . Si è fatta molta attenzione nel portare tale intaglio esattamente fino all'interfaccia ceramico-bonding layer. Durante la flessione, fra gli appoggi interni, l'avanzamento della cricca è stabile e il "critical strain energy release rate",  $G_c$ , è dato da:

$$G_c = \gamma \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \left( \frac{l}{h} \right)^2 \frac{P^2}{b^3} \quad (1)$$

dove

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{\eta_2} - \frac{\lambda}{\eta_1 + \lambda \eta_2 + 3\lambda \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 + \lambda \eta_2}} \right) \quad (1.1)$$

$$\eta_j = \frac{h_j}{h} \quad j = 1, 2 \quad (1.2)$$

$$\lambda = \frac{(1 - \nu_1^2) E_2}{(1 - \nu_2^2) E_1} \quad (1.3)$$

$h$  ( $= h_1 + h_2$ ) e  $b$  rappresentano, rispettivamente, l'altezza totale e lo spessore del provino. I pedici 1 e 2 si riferiscono rispettivamente al substrato e al rivestimento.

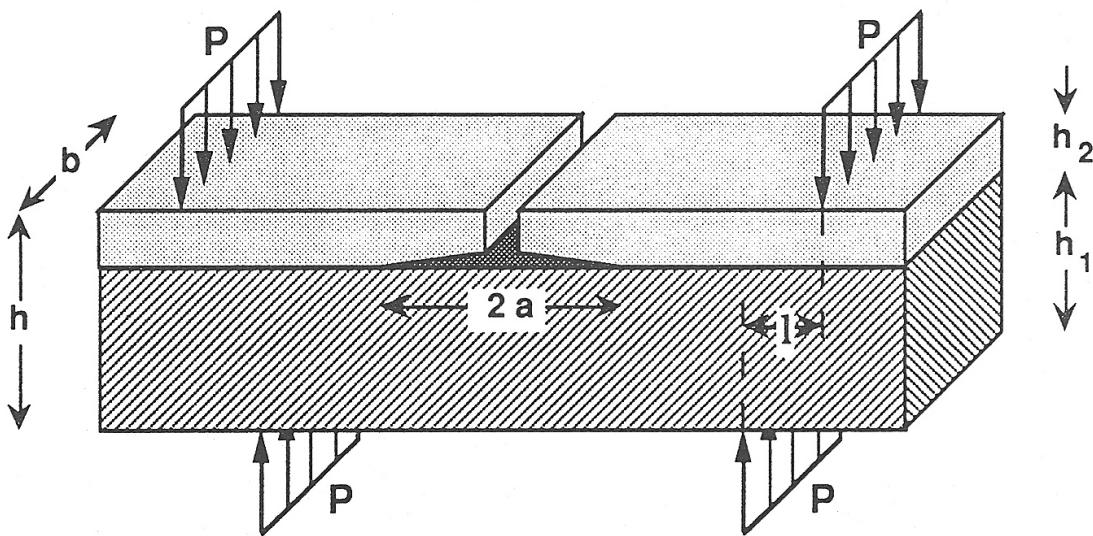


Figura 1. Schema della prova di flessione in quattro punti.

Essendo, nel caso in esame, il substrato costituito a sua volta da due strati di materiale differente (substrato vero e proprio -s- e bonding layer -b-), caratterizzati rispettivamente dalle proprietà elastiche  $E_s$ ,  $E_b$ ,  $\nu_s$ ,  $\nu_b$ , si può

utilizzare la precedente espressione a patto di fare riferimento alle grandezze elastiche equivalenti allo strato composito substrato - bonding layer. Queste possono essere calcolate applicando la teoria dei laminati compositi (14). La matrice di rigidezza per ciascuno dei componenti lo strato composito è:

$$[Q]_m = \begin{bmatrix} \frac{E_m}{2} & \frac{\nu_m E_m}{2} & 0 \\ 1 - \nu_m & 1 - \nu_m & \\ \frac{E_m}{2} & \frac{\nu_m E_m}{2} & 0 \\ 1 - \nu_m & 1 - \nu_m & \\ 0 & 0 & \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} \end{bmatrix} \quad m = s, b \quad (2)$$

La matrice di rigidezza del "laminato" substrato-bonding layer risulta essere:

$$[A] = [Q]_s h_s + [Q]_b h_b \quad (3)$$

Ricordando che, nel nostro caso, ciascuna lamina è isotropa e omogenea ( $A_{11} = A_{22}$ ), le proprietà elastiche equivalenti del "laminato" da utilizzare nell'eq. (1) risultano:

$$E_1 = \frac{A_{11}^2 - A_{12}^2}{A_{11}} \frac{1}{h_s + h_b} \quad (4)$$

$$\nu_1 = \frac{A_{12}}{A_{11}} \quad (5)$$

Lo schema di un'indentazione interfacciale è rappresentato in Fig. 2. Vengono prodotte delle indentazioni Vickers sull'interfaccia, cercando di allineare la diagonale dell'impronta con l'interfaccia stessa. Nel caso in esame sono stati utilizzati carichi di 50 e 100 N. La lunghezza delle cricche (2c) e delle diagonali (2a) delle impronte sono state misurate sia al

microscopio ottico che elettronico. L'adesione tra bonding layer e rivestimento ceramico, intesa come  $G_c$ , è stata determinata attraverso la relazione (15):

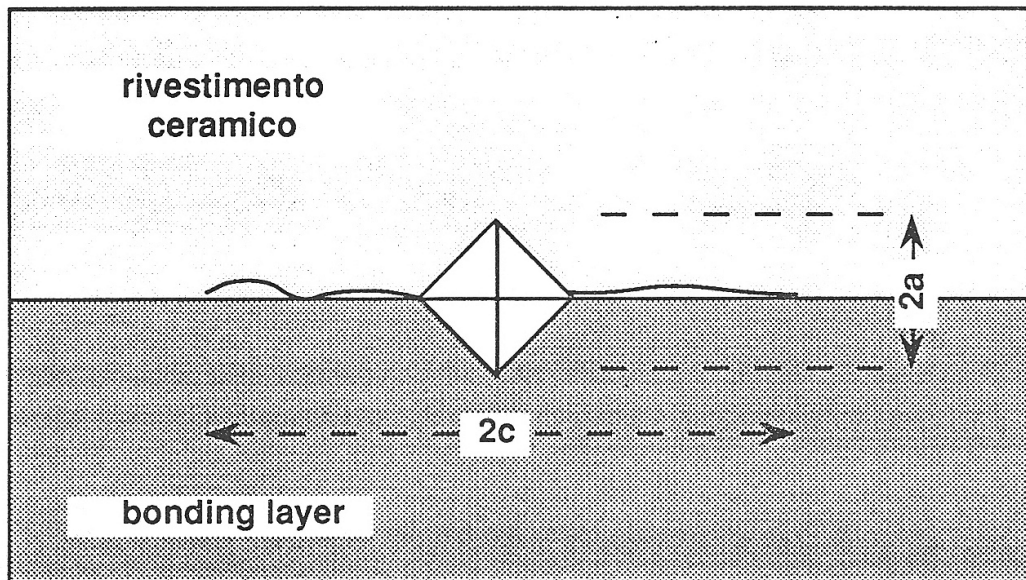


Figura 2. Schema di un'indentazione interfacciale.

$$G_c = \alpha \phi \psi \frac{a^4}{c^3} \quad (6)$$

dove

$$\psi = \frac{1}{\left(\frac{1}{E_b} + \frac{1}{E_2}\right)^2} \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{E_b}{H_b}} + \sqrt{\frac{E_2}{H_2}}\right)^2} \quad (6.1)$$

$$\phi = \left(\frac{(b^2 - d^2)}{b}\right) (1 + 4k^2) \quad (6.2)$$

ed essendo

$$b = \frac{(1 - \nu_b)}{2 \pi \Gamma_b} + \frac{(1 - \nu_2)}{2 \pi \Gamma_2} \quad (6.3)$$

$$d = \frac{(1 - 2\nu_b)}{4 \pi \Gamma_b} - \frac{(1 - 2\nu_2)}{4 \pi \Gamma_2} \quad (6.4)$$

$$k = \frac{1}{2 \pi} \ln \left( \frac{b + d}{b - d} \right) \quad (6.5)$$

dove  $\Gamma_{b,2}$  rappresenta il modulo elastico tangenziale,  $\nu_{b,2}$  il rapporto di Poisson. Il coefficiente  $\alpha$  è pari a 0.0197 (15). I pedici  $b$  e  $2$  corrispondono, come in precedenza, rispettivamente al bonding layer e al rivestimento ceramico.

Per quanto riguarda la prova "compact tension", lo schema è rappresentato in Fig. 3.

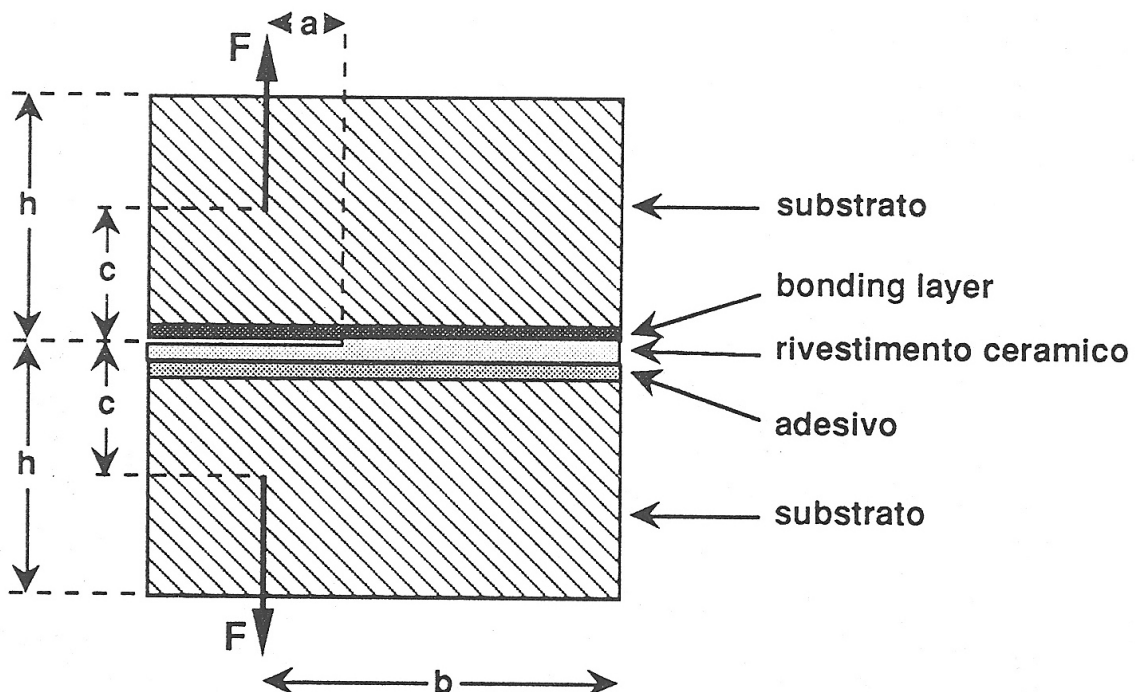


Figura 3. Schema della prova "compact tension".



In questo caso è stato determinato il fattore  $K_I$  secondo la relazione:

$$K_I = \frac{F \sqrt{\pi a}}{b t} \zeta\left(\frac{a}{b}\right) \quad (7)$$

dove

$$\zeta\left(\frac{a}{b}\right) = 16.7 - 104.7 \left(\frac{a}{b}\right) + 369.9 \left(\frac{a}{b}\right)^2 - 573.8 \left(\frac{a}{b}\right)^3 + 385.8 \left(\frac{a}{b}\right)^4 \quad (7.1)$$

essendo  $h = 0.6 b$ ,  $c = 0.275 b$ ,  $t = 0.5 b$  con la condizione  $0.3 < a/b < 0.7$ . Nel caso di elevate velocità di applicazione dello sforzo all'apice della cricca,  $K_I$  è equivalente alla tenacità a frattura  $K_{Ic}$ .

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Le prove di flessione in quattro punti hanno permesso di calcolare un valore di tenacità pari a  $G_c = 15.1 \pm 1.5 \text{ J/m}^2$ . Tale risultato rappresenta la media di 10 prove.

L'angolo di fase  $\psi$ , calcolato per questo tipo di prova, risulta essere pari a circa  $45^\circ$  (11). Per quanto riguarda l'influenza degli sforzi residui di natura termica che si generano durante la fabbricazione dei rivestimenti, e che sono dovuti ai diversi coefficienti di dilatazione termica dei materiali accoppiati, si può affermare che, in base ai risultati presentati da Charalambides et al. (12), essa sia del tutto trascurabile. Di conseguenza il valore di  $G_c$  misurato nella prova di flessione in quattro punti corrisponde alla sola sollecitazione esterna.

Dalle prove di indentazione interfacciale è stato determinato un valore di  $G_c$  pari a  $14.2 \pm 1.9 \text{ J/m}^2$ . Tale dato risulta essere la media di almeno dieci indentazioni effettuate su cinque campioni. L'angolo di fase per questo tipo di prova è stato misurato da Dal Maschio et al. (15) ed è risultato pari a circa  $15^\circ$ .

Le prove "compact tension", caratterizzate da un angolo di fase pari a circa  $0^\circ$ , hanno fornito un valore di  $K_{Ic}$  dell'interfaccia di  $1.6 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ,

equivalente ad un valore di  $G_{Ic}$  pari a  $11.5 \text{ J/m}^2$ . Essendo, in questo tipo di prova, lo spessore dei rivestimenti molto più piccolo delle dimensioni del campione, analogamente a quanto fatto da Hutchinson (16), si può considerare il provino come costituito esclusivamente dalle due componenti metalliche, mentre i due strati di rivestimento (ceramico e bonding layer) vengono intesi come "interfaccia". In questo caso si può ammettere che  $G_{Ic} \approx G_c$ .

---

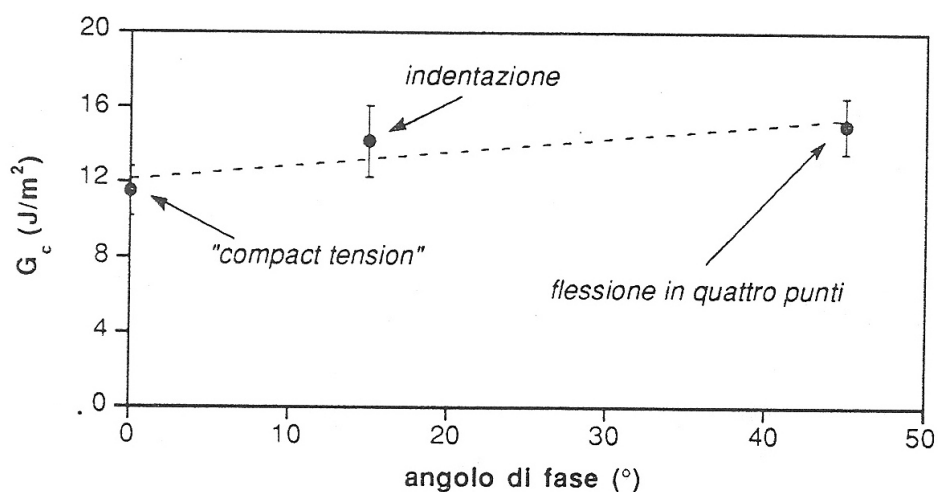


Figura 4. Diagramma della tenacità interfacciale in funzione dell'angolo di fase.

---

Dall'analisi dei lavori presentati da Wang e Suo (7) e da Cao ed Evans (9) emerge che l'andamento di  $G_c$  in funzione dell'angolo di fase  $\psi$  è di tipo lineare, almeno per valori di  $\psi$  compresi fra  $0^\circ$  e  $50^\circ$ . Il diagramma dei valori di tenacità misurati attraverso le tre diverse metodologie in funzione dell'angolo di fase mette in luce un andamento pressoché lineare (Fig. 4): questo testimonia la congruenza dei risultati ottenuti mediante le tre prove e l'importanza di un'analisi della tenacità in funzione dell'angolo di fase per sistemi bi-materiali.

#### 4. CONCLUSIONI.

E' stata misurata la tenacità interfacciale  $G_c$  di un accoppiamento metallo-ceramico. Il sistema preso in esame è costituito da due rivestimenti rispettivamente a base di zirconia parzialmente stabilizzata con ossido di ittrio e di una superlega a base nichel depositati su un substrato in acciaio inossidabile mediante la tecnica del Plasma Spraying. La tenacità è stata determinata mediante tre diverse tecniche: la prova "compact tension", l'indentazione interfacciale e la flessione in quattro punti. Un'analisi di questo tipo ha permesso di determinare i valori di  $G_c$  in funzione dell'angolo di fase  $\psi$ , per valori di quest'ultimo variabili tra  $0^\circ$  e  $45^\circ$ .

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. D.S. Rickerby, A Review of the Methods for the Measurement of Coating-Substrate Adhesion, *Surf. Coat. Techn.*, 36 (1988) 541-55.
2. H. Gruntzner, A Comparison of Different Adhesion Test Methods for Thermally Sprayed Coatings, *Proceedings of 2nd Plasma Technik Symposium*, Eds. P. Huber and H. Eschnauer, Lucerna (Svizzera), 1991, pp. 351-357.
3. P. Ostojsic and R. Mc Pherson, Determining the Critical Strain Energy Release Rate of Plasma-Sprayed Coatings using a Double Cantilever Beam Technique, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 17 (1988) 891-899.
4. G.N. Heintze and R. Mc Pherson, A Further Study of the Fracture Toughness of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings, *Surf. Coat. Techn.*, 36 (1988) 125-132.
5. T. Suga, I. Kvernes and G. Elssner, *Z. Werkstofftech.*, 15 (1989) 371-377.
6. G. Kleer, R. Schonholz, W. Doll, S. Sturlese and N. Zacchetti, Interface Crack Resistance of Zirconia Base Thermal Barrier Coatings, *7th CIMTEC World Ceramic Congress*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier, Montecatini (Italia), 1990, pp. 329-338.
7. J.S. Wang and Z.Suo, Experimental Determination of Interfacial Fracture Toughness Curves Using Brazil-Nut-Sandwiches, *Acta Met. et Mater.*, 38 (1990) 1279-1290.

8. M.Y. He, Mixed Mode Fracture: the Four Point Shear Specimen, *Acta Metallurgica*, 38 (1990) 839-846.
9. H.C. Cao and A.G. Evans, An Experimental Study of the Fracture Resistance of Bi-material Interfaces, *Mech. Mater.*, 7 (1989) 295-304.
10. S.J. Howard and T.W. Clyne, Interfacial Fracture Toughness of Vacuum-Plasma-Sprayed Coatings, *Surf. Coat. Techn.*, 45 (1990) 333-342.
11. P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans and R.M. Mc Meeking, A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bi-material Interfaces, *J. Appl. Mech. (Trans. ASME)*, 56 (1989) 77-82.
12. P.G. Charalambides, H.C. Cao, J. Lund and A.G. Evans, Development of a Test Method for Measuring the Mixed Mode Fracture Resistance of Bi-material Interfaces, *Mech. Mater.*, 8 (1990) 269-283.
13. S.C. Gill and T.W. Clyne, Stress Distributions and Material Response in Thermal Spraying of Metallic and Ceramic Deposits, *Metallurgical Transactions B*, 21B (1990) 377-385.
14. J.C. Halpin, *Primer on Composite Materials: Analysis*, vol. 1, Technomic Publishing Company Inc. ed., Lanchaster, Pennsylvania (USA), 1984.
15. R. Dal Maschio, V.M. Sglavo, L. Mattivi, L. Bertamini, S. Sturlese, Indentation Method for Fracture Resistance Determination of Metal-Ceramic Interfaces in Thick TBCs, inviato per pubbl. a *J. of Thermal Spray Technology*.
16. Z. Suo, J.W. Hutchinson, Sandwich Test Specimens for Measuring interface Crack Toughness, *Mat. Sci. Eng.*, A107 (1989) 135-143.