



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Anno Accademico 2023-2024

Tesi di Laurea Magistrale

Giunzione di metalli dissimili mediante diffusion bonding

Relatori

Prof. Daniele Ugues

Prof. Emilio Bassini

Candidato

Nino Tringali

Ottobre 2024

A mamma e papà

Abstract

Lo scopo principale della tesi è quello di valutare la fattibilità di realizzare delle giunzioni tra metalli dissimili mediante le tecniche di *vacuum diffusion bonding* e *hot isostatic pressing (HIP) diffusion bonding*. A tal fine sono stati impiegati i seguenti materiali: l'acciaio inossidabile AISI 310 e la lega 353 MA, a base Fe-Ni e contenente piccole aggiunte di cerio. Le tecniche di giunzione sopracitate sono vantaggiose rispetto ai metodi tradizionali che comportano la fusione completa dei materiali, poiché operano in condizioni di diffusione allo stato solido, riducendo il rischio di formare fasi indesiderate e zone termicamente alterate. Ciò è particolarmente rilevante per garantire proprietà meccaniche simili a quelle dei materiali base, anche nei pressi dell'interfaccia di giunzione. Tali vantaggi rendono le tecniche di giunzione allo stato solido particolarmente interessanti per applicazioni in settori industriali esigenti, come quello aerospaziale, nucleare ed energetico. Nonostante i numerosi studi sulle giunzioni di leghe austenitiche, poche ricerche si sono concentrate sulla coppia AISI 310 e 353 MA, di potenziale interesse per i settori sopracitati.

La tesi non si limita ad analizzare le proprietà chimiche e microstrutturali dell'interfaccia, ma mira anche a valutare le procedure operative per ottenere giunzioni solide e con difetti minimi. Diversi approcci sono stati testati: inizialmente i metalli sono stati uniti in un forno a vuoto per evitare la formazione di ossidi, mentre i campioni successivi sono stati realizzati in HIP, applicando una pressione di 100 MPa mediante argon. È stata anche valutata una combinazione delle due tecniche, sfruttando il forno a vuoto per avviare il processo di sigillatura delle superfici, riducendo di conseguenza l'infiltrazione del gas durante l'unione finale in HIP, che avrebbe altrimenti reso impossibile l'ottenimento della giunzione. Una delle sfide è stata progettare una geometria dei campioni che prevenisse l'infiltrazione di argon, garantendo una buona tenuta grazie a strette tolleranze geometriche, senza ricorrere ai tradizionali metodi di incapsulamento o sigillatura. La geometria di accoppiamento è stata scelta in modo tale che i materiali stessi contribuissero a migliorare il contatto durante il riscaldamento grazie al diverso coefficiente di espansione termica (CTE). La temperatura di processo è stata variata tra 1100 °C e 1200 °C per studiarne l'effetto sulla microstruttura e ampiezza della zona di diffusione. Le giunzioni ottenute sono state caratterizzate mediante microscopia ottica ed elettronica, valutandone la microstruttura, mentre la diffusione degli elementi è stata analizzata tramite spettroscopia EDS. Per concludere, delle prove di microdurezza sono state condotte in prossimità dell'interfaccia.

I risultati mostrano che l'ampiezza della zona interdiffusiva aumenta con il diminuire della pressione, mentre la presenza di un layer di passivazione sulla superficie dei materiali ostacola la diffusione. L'effetto di questi due fattori sovrasta quello della temperatura che,

con riferimento all'intervallo adoperato, non mostra una diretta influenza sulla lunghezza di interdiffusione. L'accoppiamento meccanico iniziale risulta essere un fattore fondamentale per il successo della giunzione, in quanto, se ottenuto correttamente, massimizza il contatto diretto tra le superfici, favorendo la cinetica di diffusione e minimizzando i difetti residui. In presenza di un accoppiamento meccanico adeguatamente condotto, la giunzione è avvenuta con successo pur impiegando una temperatura di 1100 °C, che si è pertanto rivelata adatta allo scopo, favorendo i fenomeni di ricristallizzazione e migrazione dei bordi di grano all'interfaccia e garantendo, allo stesso tempo, un ottimo mantenimento delle proprietà microstrutturali. L'utilizzo di temperature sempre più elevate ha infatti comportato una crescita eccessiva dei grani. Le analisi EDS rilevano tracce di ossidi discontinui, lungo le diverse interfacce, che sono stati identificati come inclusioni preesistenti nel materiale. L'assenza di uno strato ossidato continuo viene confermata anche dalle prove di microdurezza che non hanno evidenziato sostanziali differenze tra i valori ottenuti sulla linea di giunzione e il materiale adiacente. Infine, un risultato di indubbio interesse riguarda l'essere riusciti a sfruttare il processo di HIP diffusion bonding senza la necessità di ricorrere alla sigillatura preventiva dei campioni. In tal senso, gli accorgimenti geometrici inerenti l'accoppiamento meccanico, l'utilizzo di materiali con coefficienti di espansione termica leggermente diversi e l'impiego di uno step a bassa pressione durante il ciclo di HIP diffusion bonding, hanno permesso di ottenere dei risultati promettenti.

Questi hanno dimostrato la possibilità di realizzare giunzioni allo stato solido tra i materiali selezionati, evitando la formazione di fasi infragilenti e preservando la microstruttura, soprattutto alle temperature di processo più basse. Tali risultati possono contribuire all'ottimizzazione delle tecniche di diffusion bonding e fornire una base per future caratterizzazioni meccaniche più avanzate.

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduzione | 9 |
| 1.1 | Diffusion bonding | 10 |
| 1.1.1 | Generalità e meccanismi coinvolti | 11 |
| 1.1.2 | Vacuum e HIP diffusion bonding | 15 |
| 1.1.3 | Effetto della finitura e chimica superficiale dei materiali | 21 |
| 1.2 | Diffusione allo stato solido | 23 |
| 1.2.1 | Modelli fisici | 26 |
| 1.2.2 | Parametri caratterizzanti la diffusione | 28 |
| 1.3 | Materiali tipici per diffusion bonding | 31 |
| 1.3.1 | AISI 310 | 33 |
| 1.3.2 | Lega 353 MA | 35 |
| 2 | Materiali e metodi | 39 |
| 2.1 | Realizzazione dei campioni | 39 |
| 2.1.1 | Accoppiamento meccanico | 39 |
| 2.1.2 | Trattamenti termici | 42 |
| 2.2 | Tecniche di analisi | 46 |
| 2.2.1 | Microscopia ottica | 46 |
| 2.2.2 | Microscopia elettronica | 47 |
| 2.2.3 | Prove di durezza | 47 |
| 3 | Analisi dei risultati | 49 |
| 3.1 | Analisi al microscopio ottico: morfologia e microstruttura | 49 |
| 3.1.1 | Materiali as received | 49 |
| 3.1.2 | Campioni realizzati | 51 |
| 3.2 | Analisi al microscopio elettronico e profili di diffusione | 67 |
| 3.2.1 | Valutazione delle interfacce | 69 |
| 3.3 | Risultati delle prove di durezza | 80 |
| 3.4 | Criticità riscontrate | 83 |
| 4 | Conclusioni | 85 |
| | Bibliografia | 89 |

Capitolo 1

Introduzione

Da diversi decenni lo sviluppo continuo di tecnologie sempre più avanzate ed efficienti nel settore energetico, nucleare e aerospaziale ha richiesto una graduale ottimizzazione dei materiali e dei relativi processi di lavorazione. In tal senso, particolare interesse è stato riservato al miglioramento dei vari metodi di giunzione esistenti, nonché alla ricerca e sviluppo di nuove tecniche, applicabili a una gamma più ampia di materiali, che potessero portare vantaggi sensibili rispetto a quelle più tradizionali. Difatti, da un punto di vista ingegneristico, una giunzione tra due materiali, siano essi i medesimi o non, rappresenta il più delle volte una zona critica durante la messa in opera del componente. Spesso la giunzione risulta essere un'area caratterizzata da proprietà meccaniche diverse e sovente inferiori rispetto ai materiali base, oltre che luogo preferenziale di innesco per cricche da fatica e fenomeni corrosivi.

I settori sopra citati, caratterizzati da normative molto stringenti in materia di sicurezza, richiedono che i componenti in uso garantiscano sempre le migliori prestazioni possibili anche per tempi molto prolungati, soprattutto in presenza di alte temperature e ambienti particolarmente aggressivi. Lo sviluppo di nuove tecnologie di giunzione permetterebbe non solo di innalzare le prestazioni e l'affidabilità di determinati componenti, ma anche di realizzare delle geometrie altrimenti difficilmente ottenibili.

Spesso la messa in opera di un singolo materiale può non soddisfare tutti i moderni requisiti ingegneristici, pertanto l'interesse verso le giunzioni realizzate in metalli dissimili è in continua crescita. Leghe dissimili sono in genere difficili da unire, soprattutto con le tradizionali tecniche di saldatura per fusione. Queste coinvolgono la completa fusione del materiale, il che si traduce in una drastica discontinuità chimica oltre che microstrutturale all'interno della zona fusa, generando spesso deformazioni e criccate a caldo. Non di rado si assiste anche alla precipitazione di fasi intermetalliche e infragilenti, deleterie per la messa in opera del componente. Il processo di solidificazione, simile a quello che avviene nei processi di colata, genera dei grani colonnari relativamente grandi, penalizzando localmente la resistenza del metallo. L'elevata temperatura richiesta può comportare la formazione di un'ampia *zona termicamente alterata* (ZTA), caratterizzata anch'essa da una variazione microstrutturale del materiale. Inoltre, la presenza di elevati gradienti di temperatura possono a loro volta generare tensioni residue, distorsioni evidenti o anche criccate nei pressi della giunzione [1].

Negli ultimi decenni lo sviluppo di diverse tecniche di saldatura allo stato solido hanno permesso di ottenere giunzioni in cui non è possibile rintracciare alcuna zona di fusione o zone termicamente alterate: in questo caso tutto il materiale è soggetto alle variazioni microstrutturali scaturite dal medesimo trattamento termico. Ciò comporta la realizzazione di saldature la cui resistenza è idealmente assimilabile a quella del materiale base, garantendo allo stesso tempo una composizione chimica molto più uniforme lungo tutta la lunghezza della giunzione. Eventuali variazioni locali nella composizione delle leghe sono rintracciabili solamente nei pressi dell'interfaccia, ed essendo queste variazioni legate solamente all'azione dei processi diffusivi, la loro presenza è limitata a piccole porzioni di materiale. In ogni caso la corretta ottimizzazione dei trattamenti termici, attuabili anche in seguito alla realizzazione della saldatura, consentirebbe di ottenere un'adeguata microstruttura e omogeneità chimica all'interno del componente.

Lo scopo principale della seguente tesi è quello di realizzare e, successivamente, caratterizzare delle giunzioni allo stato solido tra metalli dissimili, il che risulta essere di notevole interesse soprattutto nell'ambito nucleare. La necessità di fabbricare tubazioni e scambiatori di calore che operino a contatto con fluidi di natura diversa, rende chiara l'utilità di realizzare dei componenti bimetallici al fine di resistere ai fenomeni corrosivi ad alta temperatura, scaturiti dalla contemporanea esposizione ad atmosfere diverse. L'impiego di materiali adeguati a questo scopo, come gli acciai inossidabili e alcune leghe a base Fe-Ni, risulta pertanto necessario. A queste famiglie di materiali appartengono le leghe utilizzate nel presente lavoro di tesi, vale a dire l'AISI 310 e la lega 353 MA, entrambe molto simili a quelle attualmente adoperate nel settore nucleare. La possibilità di creare una giunzione tra questi materiali mediante processi allo stato solido, non ancora approfondita in letteratura, sarà qui considerata oggetto di studio propedeutico e di fattibilità.

In questo capitolo verranno illustrati alcuni dei più importanti processi di giunzione allo stato solido, presentandone le differenze e i principali vantaggi rispetto ai metodi tradizionali. I fenomeni fisici alla base di queste tecniche verranno anch'essi analizzati, con l'obiettivo di offrire una chiave interpretativa sull'influenza concreta esercitata dalle diverse variabili di processo. Particolare attenzione verrà anche dedicata alla presentazione dei materiali scelti per lo studio, riportandone le caratteristiche principali. L'utilizzo di concetti teorici ben radicati in letteratura, nonché l'analisi dei risultati ottenuti da altri ricercatori, permetteranno di comprendere al meglio l'intera procedura sperimentale presentata nei successivi capitoli.

1.1 Diffusion bonding

Come introduzione alle tecniche di giunzione allo stato solido successivamente adoperate, vale a dire il *vacuum* e *hot isostatic pressing* (HIP) *diffusion bonding*, si riporta di seguito una definizione generalmente accettata all'interno del panorama scientifico. Il diffusion bonding (DB) viene definito come un processo atto a realizzare una giunzione monolitica attraverso la formazione di nuovi legami atomici, derivanti dal ravvicinamento delle due superfici, dovuto all'azione contemporanea di deformazione plastica e temperature elevate che incentivano la diffusione degli elementi all'interfaccia. Gli atomi presenti sulla superficie hanno valenze libere e, di conseguenza, attirano qualsiasi atomo che si avvicini a una

distanza interatomica. L'unione che ne risulta avviene spontaneamente, poiché comporta una riduzione dell'energia del sistema. Tuttavia, per facilitare la diffusione, meccanismo di principale importanza nel processo di DB, è necessaria una notevole quantità di energia termica esterna e l'uso di tecniche specifiche per avvicinare le due superfici [2].

1.1.1 Generalità e meccanismi coinvolti

Molti metalli si differenziano per il loro coefficiente di espansione termica α (CTE), punto di fusione, densità, struttura e parametri reticolari [2, 3]. L'unione per diffusione è ideale per realizzare giunzioni tra metalli dissimili, poiché consente un controllo preciso delle variabili di processo, quali la temperatura, la pressione e il *dwell time* (tempo di applicazione) [4]. Si può affermare che il DB oggi permetta di unire con successo, a differenza di altre tecniche di giunzione più diffuse, metalli dissimili con proprietà fisiche e termiche molto diverse, come nickel, titanio, rame, le loro leghe e gli acciai inox [2–9]. Tra gli ulteriori vantaggi, rispetto ad altri metodi convenzionali, si evidenzia il mancato aumento di peso da parte del componente, il che si rivela fondamentale nei settori d'applicazione più esigenti, permettendo inoltre di omettere ulteriori step di machining [2]. In tabella 1.1 vengono riportate le principali differenze tra il DB e le più comuni tecniche di saldatura.

Tabella 1.1: Comparazione tra DB e altre tecniche di giunzione tradizionali [2]

| Particulars | Fusion welding | Diffusion bonding | Brazing |
|---|---|---|--|
| Contacting method | Autogenous fusion, autogenous fusion and pressure, pressure and autogenous fusion | Pressure (no fusion) | Contact fusion, contact fusion and pressure, pressure and contact fusion |
| Bonding | Cohesive | Adhesive, diffusion | Cohesive, adhesive |
| Heating | Local | Local, total | Local, total |
| Temperature | Melting point of parent metal | 0.5-0.7 of melting point of parent metal | Somewhat above melting point of solder |
| Surface preparation | Less exacting | Careful | Less exacting |
| Fit-up | Lenient | Precise | With capillary gap |
| Materials | Metals, alloys | Metals, alloys, nonmetals | Metals, alloys, nonmetals |
| Joint formation | Gradual | Simultaneous | Simultaneous, gradual |
| Edge preparation | Yes | No | Yes |
| Joining of dissimilar materials | Limited | Unlimited | Unlimited |
| Stepwise conduct of process | Limited | Unlimited | Unlimited |
| Susceptibility to solidification cracking | Strong | None | Weak |
| Porosity | Shrinkage, blowholes | None | Blowholes, shrinkage, diffusion |
| Overlapping with heat treatment | No | Unlimited | Limited |
| Warpage | Heavy | None | Light |
| Principal types of joint | Butt, lap | Flat (butt, lap, tapered plug in socket, between cylinders, spherical, curvilinear) | Butt, lap |
| Joining in hard-to-reach places | Limited | Unlimited | Limited |
| Product precision | Low | Fairly high | High |
| Disassembly of joint | No | No | Yes |
| Vibration survival | Low | Very high | High |
| Corrosion resistance | Satisfactory | Fairly high | Low |
| Strength | Close to that of parent metal | That of parent metal | That of solder |
| Air pollution and radiation emission | Yes | No | Yes |

Spesso è possibile utilizzare un terzo materiale come *interlayer*, in quanto, se adeguatamente selezionato, permette di limitare le tensioni residue causate dal differente CTE dei substrati e di evitare la precipitazione di fasi fragili indesiderate che potrebbero formarsi tra i due substrati originali, andando anche ad agire sulla cinetica di diffusione

attraverso l'interfaccia [1, 2, 5, 6, 8]. L'uso di un interlayer consentirebbe di unire tra loro metalli dalle proprietà molto diverse, interponendosi come strato cuscinetto tra le due superfici. Durante il DB è quindi importante considerare la compatibilità chimica dei materiali. Questi, come eventuali interlayer, devono possedere solubilità solida reciproca senza formazione di intermetalli fragili. Devono inoltre garantire un ampio intervallo di temperatura per il trattamento senza arrivare a fusione e devono mostrare compatibilità in termini di espansione termica e modulo di Young E . L'uso di interlayer duttili può aumentare la tenacità delle interfacce [1].

In figura 1.1 è possibile identificare le diverse tecniche di DB normalmente utilizzate.

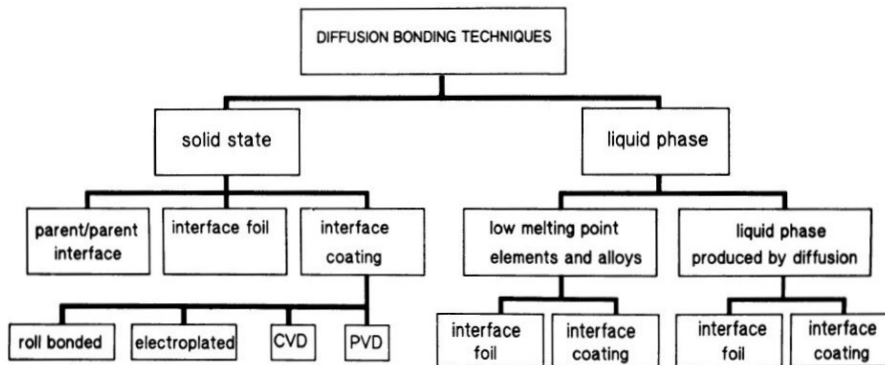


Figura 1.1: Elenco delle varie tecniche di DB disponibili [1]

Tra le varie combinazioni disponibili, che possono prevedere o meno l'utilizzo di interlayer o rivestimenti, si è qui scelto di operare con una giunzione diretta tra i due substrati. Il DB può anche essere condotto in presenza di una fase liquida che promuove l'adesione tra le due superfici. Se questa fase liquida cambia gradualmente composizione grazie ai processi diffusivi, solidificando in modo isoterma, si parla di *transient liquid phase* (TLP) diffusion bonding [1, 10]. In generale, tra tutte le tecniche di giunzione allo stato solido presenti, il DB non comporta deformazioni macroscopiche, ma queste risultano localizzate solamente in prossimità dell'interfaccia [11]. Processi allo stato solido che comportano deformazioni sensibili come il *friction welding*, il *roll bonding* e l'*explosive welding* non saranno qui oggetto di approfondimento.

Il DB, grazie alle sue peculiarità, può garantire una serie di aspetti [1]:

- Resistenza a corrosione pari a quella del metallo base o dell'interlayer selezionato.
- Bassi stress residui e ottimo controllo dimensionale.
- Resistenza della giunzione prossima o uguale a quella del bulk.
- Possibilità di unire tra loro sezioni spesse e sottili.
- Tempi di giunzione indipendenti dalle dimensioni delle interfacce o dal numero di componenti da realizzare.

Si riportano a questo punto i principali criteri da soddisfare affinché l'unione per diffusione possa essere ritenuta ottimale. In primo luogo, in modo comune a tutti i processi di giunzione, le proprietà meccaniche dei campioni saldati devono essere prossime a quelle del materiale base. In secondo luogo, il componente deve presentare una minima quantità di precipitati infragilenti. Il terzo requisito è che avvenga la ricristallizzazione e crescita dei grani attraverso il piano di giunzione. Per raggiungere questi obiettivi sono necessarie temperature elevate e pertanto il DB è sempre associato a un inevitabile ingrossamento del grano, a condizione che il materiale non presenti polimorfismo. In tal caso infatti, per i metalli che presentano delle transizioni di fase al raffreddamento, si verifica la formazione di una nuova microstruttura, caratterizzata da grani molto fini [12].

Il DB può essere condotto in vuoto o in atmosfera inerte a temperature comprese nel range $[0.5-0.8] T_m$ (dove T_m è la temperatura assoluta di fusione), tuttavia spesso il processo viene effettuato alle temperature più elevate di tale range affinché il coefficiente di diffusione sia sufficientemente elevato da permettere di ottenere la giunzione in tempi ragionevoli. Di norma, per ottenere una buona adesione, si applica una pressione esterna per uniformare la rugosità e portare le superfici al contatto atomico, favorendo la diffusione [12]. La deformazione totale che si registra durante i processi di vacuum e HIP DB è usualmente compresa tra 1% e 10%, accompagnata da una distorsione minima [1].

Durante il DB avvengono diversi processi fisico - meccanici, ognuno caratterizzato da una propria *energia di attivazione* Q , come la diffusione, ricristallizzazione, creep, formazione e movimento delle dislocazioni. Il contributo termico quindi non è il solo aspetto da valutare in questo caso, ma vi è anche una quota meccanica da considerare [2].

In figura 1.2 vengono riportati i principali step che si verificano durante il DB.

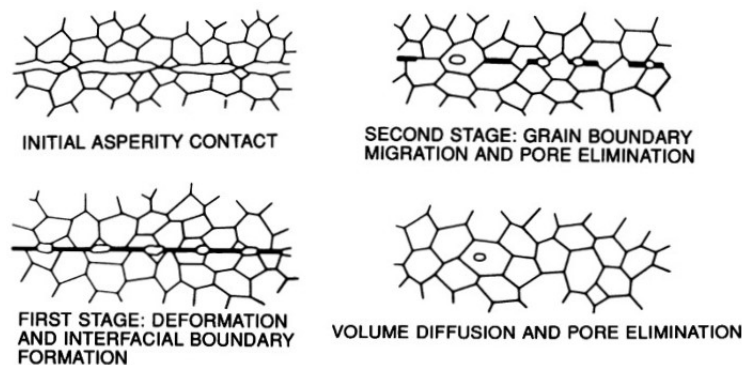


Figura 1.2: Schema dei principali step che avvengono durante il processo di DB [1]

Questi possono essere così classificati:

1. Deformazione plastica istantanea delle asperità superficiali sotto carico (stadio 1).
2. Deformazione del bulk guidata dal creep (stadio 1).
3. Diffusione attraverso l'interfaccia (stadio 2).
4. Migrazione dei bordi di grano attraverso l'interfaccia (stadio 2).

In particolare, lo stadio 1 prevede una deformazione istantanea al momento del carico, seguita dal *power law creep* (per climbing e gliding delle dislocazioni), che segue una legge del tipo:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (1.1)$$

dove la velocità di deformazione $\dot{\epsilon}$ (s^{-1}) è messa in relazione allo sforzo applicato σ , all'esponente di incrudimento n , all'energia di attivazione a creep Q_c e a un termine pre-esponenziale A . Alla fine della fase 1 l'interfaccia è composta da aree unite intervallate da piccole cavità. L'applicazione di una pressione isostatica può accelerare la chiusura delle porosità attraverso la deformazione plastica per cavità superiori a $20 \mu m$, mentre per pori più piccole la loro eliminazione è controllata unicamente dai fenomeni diffusivi. Una dimensione ridotta dei grani favorisce la diffusione rapida lungo i loro bordi [1]. La fase iniziale di deformazione plastica è istantanea e non consente ai meccanismi di diffusione o creep di contribuire all'adesione. In seguito, come mostrato in figura 1.3, uno o più dei sei meccanismi di diffusione e creep tempo-dipendenti contribuiscono all'adesione [13].

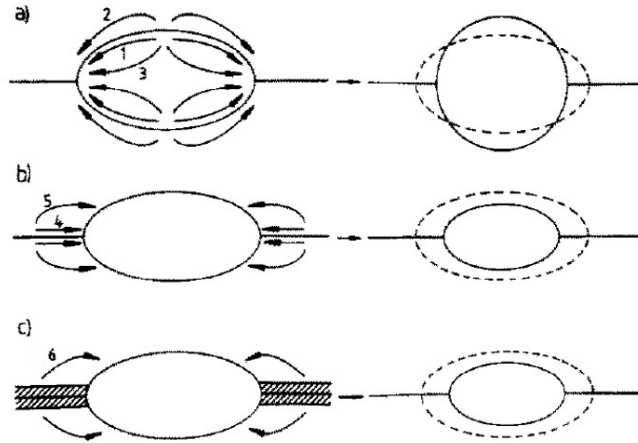


Figura 1.3: Pattern di trasferimento del materiale: 1) diffusione superficiale da una sorgente superficiale a un collo, 2) diffusione volumica da una sorgente superficiale a un collo, 3) evaporazione da una sorgente superficiale alla condensazione su un collo, 4) diffusione al bordo grano da una sorgente interfacciale a un collo, 5) diffusione volumica da una sorgente interfacciale a un collo, 6) power law creep [13]

Durante lo step di deformazione plastica, l'area di contatto delle asperità, anche se inizialmente piccola, cresce rapidamente fino a quando il carico applicato riesce a essere supportato, ovvero lo sforzo locale scende al di sotto del limite a snervamento del materiale. Si ipotizza durante questa fase l'assenza di incrudimento, un'approssimazione ragionevole a causa dell'elevata temperatura di processo e della piccola quantità di deformazione plastica che si verifica. La diffusione da sorgente superficiale verso il collo (meccanismi 1, 2 e 3) viene attivata dalle variazioni di curvatura della superficie libera. La materia viene trasferita dal punto di minor curvatura sino al punto di maggior curvatura, ovvero il collo. Le velocità di questi tre meccanismi tenderanno quindi a zero quando il rapporto di forma

del poro tende all'unità, cioè quando questo passa da una sezione ellittica a una circolare. Per i meccanismi di origine interfacciale (4 e 5) la velocità è determinata dal gradiente di potenziale chimico lungo l'interfaccia di giunzione, che a sua volta dipende dal raggio minimo di curvatura del poro e dalla forza applicata, nonché dall'orientazione della stessa. La forza motrice è massima quando il carico applicato e un particolare bordo di grano risultano essere perpendicolari. L'interfaccia può essere considerata come un normale bordo di grano ad alto angolo, ovvero, ad alta energia. Anche la deformazione plastica e il power law creep (meccanismo 6) sono guidati principalmente dalla pressione applicata, sebbene la prima cessi al di sopra di un'area di contatto critica. È lecito supporre che tutti i possibili meccanismi sopra elencati operino in modo tale che il loro contributo possa essere semplicemente sommato nell'ottenimento della giunzione finale [13].

La ricristallizzazione e la migrazione dei bordi grano, che avvengono verso fine del processo, consentono di ottenere giunzioni ad alta resistenza poiché eliminano la struttura planare dell'interfaccia che si svilupperebbe lungo i bordi di grano dei substrati [1].

1.1.2 Vacuum e HIP diffusion bonding

Come già anticipato, due varianti di DB saranno utilizzate nel produrre le giunzioni, vale a dire il vacuum e HIP DB. Il primo, come il nome suggerisce, viene condotto in vuoto e con la contemporanea applicazione meccanica di una pressione sul componente nell'ordine di poche decine di MPa [5, 14, 15]. In figura 1.4 viene riportata una semplice raffigurazione della strumentazione.

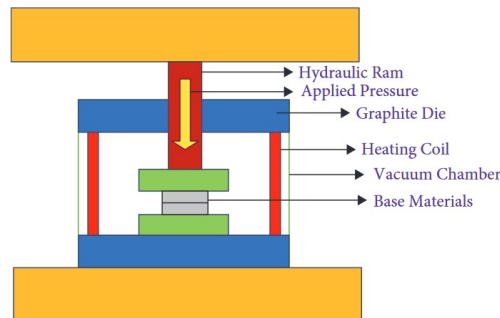


Figura 1.4: Schema esemplificativo di un'unità per vacuum DB [16]

Tra i vantaggi nell'operare in vuoto si rintracciano la protezione del materiale nei confronti dell'ossidazione, la possibilità di far dissociare eventuali ossidi poco stabili e di far desorbire i contaminanti superficiali [2]. L'HIP DB, d'altra parte, si differenzia sia per l'atmosfera di processo utilizzata, tipicamente argon, che per le pressioni isostatiche impartite dal gas stesso, di norma più elevate [1, 3, 4, 6].

I principali parametri di processo sono la temperatura, il dwell time e la pressione. Un'adeguata combinazione di queste grandezze, ed eventualmente l'adozione di un interlayer, è necessaria per ottenere delle giunzioni ad alta resistenza. Queste variabili, modificabili per volontà dell'operatore, dipendono in maniera diretta da altre che sono strettamente legate al materiale stesso. Queste ultime riguardano gli aspetti chimico-fisici del metallo e,

poiché il DB è un processo che coinvolge gli strati più esterni delle interfacce, la morfologia e la chimica superficiale del materiale rivestono un ruolo fondamentale. Nella tabella 1.2 vengono riportati alcuni andamenti indicativi dei principali parametri di giunzione per diversi materiali.

Tabella 1.2: Parametri generali che influenzano il processo di DB per diversi metalli. Nel caso di leghe austenitiche altolegiate, a causa del layer di passivazione particolarmente stabile, è necessario usare T più alte per incentivare la diffusione, favorendo quindi l'ingrossamento del grano [12]

| Property → Sort of Steel ↓ | Diffusion Coefficient | Bonding Temperature | Bonding Pressure | Deformation Behavior | Passivation Layer | Grain Growth |
|---|--------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------|
| 1. Mild Steel | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ | ↓ |
| 2. Austenitic Stainless Steel | ↓ | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ |
| 3. Other High-alloyed Austenitic Alloys (e.g., Heat-resistant SS, Ni-base Alloys) | ↓ | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ |
| 4. Ferritic Stainless Steel | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 5. Martensitic Stainless Steel | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑, less than 2. | ↓ |

Come anticipato in precedenza, dei tre fattori sopracitati, la temperatura riveste il ruolo più importante nel caratterizzare il DB, essendo questo un processo termicamente attivato. Deve essere sufficientemente alta per innescare i processi diffusivi e portarli a compimento in tempi ridotti, creando un'interfaccia priva di difetti, ma allo stesso tempo non troppo elevata per non alterare eccessivamente la microstruttura del materiale [5]. Per gli acciai inox austenitici, di norma, si usano temperature maggiori rispetto, per esempio, agli acciai ferritici a causa del coefficiente di diffusione più basso nel reticolo FCC. A causa di ciò si possono verificare sensibili ingrossamenti dei grani, non recuperabili con semplici trattamenti termici in quanto, alla stregua degli inox ferritici, non presentano polimorfismo. Eventuali trattamenti termo-meccanici successivi alla giunzione possono raffinare la microstruttura [12]. Solitamente si adotta come limite inferiore la temperatura alla quale può avvenire la ricristallizzazione, mentre oltre i 1200 °C si assiste alla dissoluzione dei rinforzanti in quasi tutte le leghe rafforzate per precipitazione, all'eccessiva crescita del grano e quindi alla diminuzione della resistenza. Velocità di diffusione troppo elevate possono anche causare vuoti e, nel caso di metalli dissimili, formare composti intermetallici fragili [2, 17]. A temperature di processo standard, di norma comprese tra i 1000 °C e 1200 °C per gli inox austenitici e superleghe a base Ni [5, 15], i tassi di diffusione sono comunque sufficientemente elevati da permettere ai grani di crescere e attraversare l'interfaccia. In condizioni ottimali questo processo porta alla formazione di un giunto che risulta indistinguibile dal metallo di base [11]. In genere per gli inox austenitici altolegati e per le leghe a base di nickel, sono richieste temperature elevate e tempi di giunzione più lunghi per garantire la diffusione attraverso lo strato di passivazione molto stabile [12].

Un aumento del tempo di applicazione concorre a migliorare la resistenza, consentendo la progressiva chiusura delle porosità, ma fino a un certo limite, oltre il quale si rischia di causare l'eccessivo ingrossamento del grano, comportando anche la diminuzione dell'allungamento massimo a rottura [2]. Bisogna evitare inoltre, soprattutto in fase di raffreddamento, di restare per un eccessivo periodo di tempo nell'intervallo di sensibilizzazione del materiale. Difatti, una successiva esposizione dello stesso ad atmosfere particolarmente aggressive, lo

potrebbe esporre a conseguente *corrosione intergranulare* [12]. In aggiunta, se la pressione iniziale applicata non è sufficiente a garantire un adeguato contatto tra le superfici, allora il tempo diventa il fattore limitante dell'intero processo, poiché la chiusura delle porosità diviene a carico solamente dei processi diffusivi e del creep [17]. Le elevate pressioni utilizzate in HIP permetterebbero quindi di limitare il più possibile tale fenomeno.

La pressione applicata agisce rompendo il sottile strato di ossido presente sulla superficie del metallo, migliorando quindi il contatto e l'interazione a livello atomico [2, 18]. Essa consente inoltre di indurre una microdeformazione plastica delle asperità superficiali, aumentando di conseguenza l'area di contatto e favorendo quindi l'interdiffusione. Con l'aumento della pressione la resistenza dell'interfaccia tende a incrementare sempre meno assieme all'innalzarsi della temperatura. Allo stesso modo, come mostrato in figura 1.5, la resistenza della giunzione ottenuta per vacuum DB a una temperatura specifica smette quasi di crescere una volta raggiunta una certa pressione.

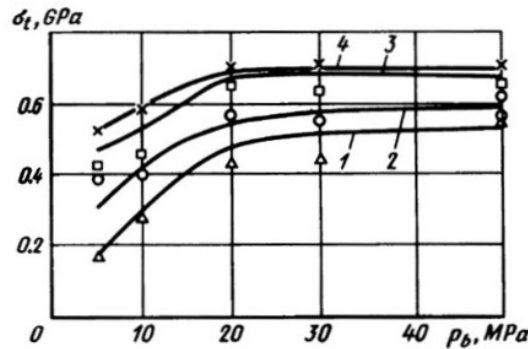


Figura 1.5: Resistenza dell'interfaccia in funzione della pressione utilizzata per diversi valori di temperatura ($t = 5$ min), (1) 1073 K, (2) 1173 K, (3) 1273 K, (4) 1373 K [2]

Nel vacuum DB si assiste pertanto al raggiungimento di una pressione limite oltre la quale non si ottengono miglioramenti sostanziali nella resistenza della saldatura. A causa delle pressioni utilizzate, di norma molto inferiori nei confronti di quelle adottate in HIP DB, ai campioni viene spesso richiesta una migliore finitura superficiale rispetto a quelli trattati in HIP, che si dimostra in tal senso più accomodante nei confronti della rugosità superficiale [7].

Come anticipato, il livello di vuoto è importante per incentivare il degasaggio della camera e del materiale e per la riduzione di ossidi superficiali, anche se nel caso di metalli contenenti Cr e altri alliganti formatori di ossidi stabili, la loro riduzione è particolarmente complessa da attuare. Già alla pressione di 1 mbar si ottiene un'atmosfera meno ossidante di quella fornita da argon commercialmente puro contenente lo 0.05% di ossigeno, mentre 10^{-1} mbar garantiscono una migliore protezione contro l'ossidazione rispetto all'argon a elevata purezza (0.003% di ossigeno) [2]. Bisogna riconoscere, tuttavia, che all'interno dei forni per vacuum DB, il vuoto non garantisce la completa protezione dall'ossidazione, in quanto si necessiterebbe, in tal caso, di vuoti molto spinti e conseguenti tempi di processo elevati, ma ne ritarda notevolmente la cinetica [2]. I livelli di vuoto comunemente utilizzati si attestano tra 10^{-2} mbar e 10^{-4} mbar [19–21].

L'hot isostatic pressing consiste nell'applicare un'elevata pressione, tipicamente nell'ordine dei 100 MPa o superiori [3, 7, 8, 22, 23], per mezzo di un gas inerte, oltre che alte temperature sui componenti desiderati, di norma realizzati per casting o additive manufacturing (AM), al fine di eliminare porosità e vuoti interni [3, 24]. Oltre a queste applicazioni, tale processo può essere efficacemente sfruttato nella realizzazione di giunzioni metalliche, anche con geometrie complesse da realizzare, come quelle cilindriche [24]. L'HIP permette inoltre di lavorare su diversi componenti in un unico ciclo, rendendolo un processo efficiente e conveniente in termini di tempo e costi [3].

La figura 1.6 mostra una tipica unità di HIP.

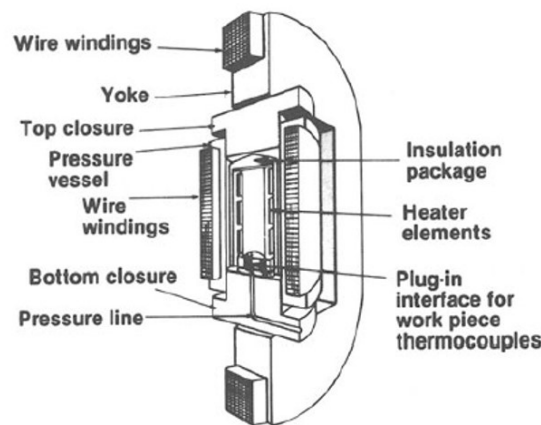


Figura 1.6: Vista in sezione di un'unità HIP [24]

Questa è costituita da un recipiente a pressione (*vessel*) che include un'unità di riscaldamento. Il forno, situato all'interno del vessel, è solitamente fatto di molibdeno e viene riscaldato elettricamente. Nei sistemi HIP il gas di pressurizzazione più comune è l'argon, scelto per la sua inerzia chimica e per la bassa solubilità nella maggior parte dei materiali. Presenta inoltre una buona conducibilità termica, aiutando quindi a raffreddare e scaldare efficacemente il pezzo [25]. È essenziale tuttavia che il gas sia di elevata purezza per prevenire contaminazioni e ossidazione [24].

Anche nel caso di HIP DB si verifica un microflusso plastico localizzato nelle aree dove le asperità superficiali si toccano, superando localmente il limite di snervamento. Successivamente, i meccanismi di creep e diffusione assicurano la completa chiusura dei pori e l'eliminazione dei difetti. Normalmente, il componente non subisce distorsioni, poiché la pressione viene applicata in modo uniforme (isostatico) in tutte le direzioni. Un cambiamento dimensionale limitato può verificarsi solo se la porosità è molto alta e localizzata, oppure se il componente da trattare è di grandi dimensioni. Tuttavia l'HIP non può eliminare la porosità superficiale, poiché il gas stesso, infiltrandosi nella cavità aperte, ne impedirebbe la chiusura. Questo problema può essere risolto rivestendo o incapsulando il componente [24]. Nel realizzare una giunzione per HIP DB, si possono valutare diverse opzioni al fine di isolare l'interfaccia dal gas: una saldatura diretta intorno al perimetro dell'area di contatto (spesso condotta in vuoto per evacuare eventuale gas intrappolato tra le parti), un manicotto posto direttamente sopra la linea di giunzione

oppure l'incapsulamento di parte o dell'intero componente [24]. Qualora queste tecniche non venissero applicate efficacemente, il gas ad alta pressione si infiltrerebbe all'interno dell'interfaccia, rendendone impossibile la saldatura [7]. A differenza della porosità da ritiro, i pori contenenti gas non possono essere completamente rimossi con un ciclo HIP standard. La pressione del gas interno ai pori può raggiungere valori molto elevati (dell'ordine dei GPa) quando questi raggiungono dimensioni inferiori ai $0.1\ \mu\text{m}$ e fornisce una resistenza significativa alla loro chiusura. Al contrario, per i pori di dimensioni maggiori (con raggio superiore a $0.1\ \mu\text{m}$), la resistenza offerta dal gas intrappolato è trascurabile [26]. In ogni caso, il trattamento HIP aiuta notevolmente nel ridurre il rapporto V/V_0 dei pori ottenendo, in accordo con alcuni ricercatori, una riduzione del volume della porosità fino a circa lo 0,02% del valore iniziale [27].

Tra i vantaggi del trattamento HIP si segnalano una maggiore integrità strutturale dovuta alla riduzione di vuoti e cavità, aumentando quindi la resistenza a trazione, l'allungamento a rottura e in particolare la vita a fatica [24]. Inoltre, a differenza di altre tecniche di saldatura allo stato solido, l'HIP DB permette di ottenere una giunzione a elevate proprietà meccaniche indipendentemente dalla grandezza e dalla geometria della superficie di contatto, in quanto il carico viene applicato in modo isostatico [4]. Il processo risulta meno dipendente dal livello di finitura superficiale poiché la deformazione plastica all'interfaccia è garantita dall'utilizzo di pressioni elevate [24]. Secondo H. S. Kim, durante il processo di HIP DB, il power law creep ha un'influenza maggiore rispetto al *creep diffusivo* (Coble e Nabarro-Herring), sempre a causa delle elevate pressioni adoperate [28].

Così come per il vacuum DB, anche in questo caso la giunzione generalmente migliora con l'aumento della temperatura e della pressione. In tabella 1.3 sono riportati alcuni valori di T tipicamente impiegati per alcune classi di materiali.

Tabella 1.3: Temperature tipiche di HIP per diverse famiglie di materiali [24]

| <i>Alloy type</i> | <i>HIP temperature(°C)</i> |
|--------------------|----------------------------|
| Superalloys | 1180–1230 |
| Steels | 1100–1180 |
| Nimonic | 1100–1150 |
| Titanium | 900–950 |
| Copper | 750–950 |
| Aluminium | 480–520 |
| Magnesium | 300–450 |
| Zinc | 250–350 |

Tuttavia, il tempo in cui il componente viene mantenuto a temperatura elevata deve essere ridotto al minimo, sia per ragioni economiche, sia per evitare la formazione di composti intermetallici fragili e un'eccessiva crescita dei grani [24].

Nella tecnologia HIP, temperatura e pressione sono parametri interdipendenti: i valori di pressione specificati vengono raggiunti anche grazie all'espansione termica del gas quando la temperatura aumenta. Se una compressione isostatica P viene applicata uniformemente

a un reticolo cristallino, la concentrazione delle vacanze sarà pari a:

$$c_p = c_0 \exp - \frac{P\Omega}{KT} \quad (1.2)$$

dove c_0 rappresenta la concentrazione all'equilibrio delle vacanze a $p = 0$, ω è il volume atomico e K è la costante di Boltzmann, mentre il simbolo " - " denota lo stato di compressione. In accordo con tale equazione, un aumento della P riduce la quantità di vacanze e, pertanto, variando la pressione, è possibile regolare la velocità di diffusione: aumentando la P oltre certi valori se ne riduce la cinetica, limitando di conseguenza la nucleazione e crescita di fasi indesiderate nella zona di contatto [2, 4]. In altri casi, invece, l'effetto della pressione sulla diffusione sembrerebbe irrilevante, non concorrendo a far variare in modo sensibile la concentrazione all'equilibrio delle vacanze [29, 30]. Si potrebbe concludere pertanto che tali effetti, difficili da valutare in senso assoluto, possano variare fortemente in base alla natura del materiale e all'insieme delle condizioni operative selezionate.

Si tratta in ogni caso di un aspetto dibattuto e, mentre alcuni ricercatori come S. Storchheim, J. L. Zambrow et al. hanno già da tempo indicato un chiaro effetto di P sulla diffusione a partire da circa 170 MPa nella coppia Ni - Al [31], G. Erdélyi, Z. Erdélyi et al. non hanno registrato una significativa variazione nella concentrazione di vacanze all'interno di B2 - NiTi fino a pressioni di 0.91 GPa [30]. Di certo, tuttavia, l'HIP aiuta a eliminare o ridurre fortemente l'effetto Kirkendall dovuto alla differente velocità di diffusione delle specie atomiche [3, 4].

È stato dimostrato che la formazione dei vuoti durante l'interdiffusione all'interno di reticoli FCC è un fenomeno che deriva dalla *sovrasaturazione* di vacanze $c' = c/c_v$. Considerando un singolo vuoto circolare di raggio R in un metallo con una concentrazione c di vacanze a una temperatura alla quale la concentrazione di equilibrio è c_v , il vuoto può essere mantenuto stabile a queste dimensioni da una pressione isostatica esterna P se:

$$P + \frac{2\gamma}{R} = KTN \ln \frac{c}{c_v} \quad (1.3)$$

dove γ è l'energia superficiale specifica del poro e N è la densità atomica. Se P è inferiore al valore di equilibrio, il poro crescerà acquisendo ulteriori vacanze e il termine $2\gamma/R$ diminuirà, portando a un successivo aumento delle dimensioni della cavità se la concentrazione di vacanze c rimane costante. Tuttavia, la velocità di crescita sarà limitata dalla rapidità con cui le vacanze possono raggiungere il poro. Al contrario, se P supera il valore di equilibrio, il poro tenderà a collassare. Ogni cavità è caratterizzata da un valore critico di P : un vuoto più grande avrà una pressione di equilibrio più alta. Le impurità possono facilitare la nucleazione, permettendo la formazione di vuoti anche in presenza di una minor quantità di vacanze. Anche in questo caso ogni dimensione del nucleo avrà una pressione critica P' al di sotto della quale il poro può crescere a una data c' . Questo conferma l'idea che un vuoto che può crescere continuerà a raccogliere vacanze fino al limite imposto dalla sovrasaturazione circostante e che la sua dimensione finale non dipende dalla pressione esterna applicata. La P isostatica applicata esternamente provoca il collasso dei pori generati dall'interdiffusione e contribuisce principalmente a ridurre il loro numero piuttosto che le loro dimensioni [29].

A prescindere da quelli che possono essere gli effetti della pressione sulla diffusione, adottando tempi di permanenza adeguati durante il processo di HIP DB, è possibile sviluppare un'ampia area di transizione nella zona di contatto, che può estendersi fino a diverse centinaia di micrometri. L'aumento dell'ampiezza di questa area può produrre effetti benefici nel momento in cui si vanno a unire metalli con coefficienti di espansione termica molto differenti, agendo come una sorta di strato cuscinetto [4].

1.1.3 Effetto della finitura e chimica superficiale dei materiali

Le superfici a contatto non sono perfette poiché possono presentare ossidi, contaminazioni e asperità che ostacolano la formazione di un legame metallico efficace. La preparazione della superficie prima del trattamento è essenziale per il successo della giunzione, soprattutto se realizzata attraverso tecniche di DB non assistite da HIP [3]. Anche quando un campione ha una bassa rugosità superficiale, la reale area di contatto iniziale calcolata sulle asperità rappresenta solo una piccola frazione della superficie totale. D'altro canto, le forze interatomiche si percepiscono solo a distanze molto ridotte, tra 10^{-4} μm e 5×10^{-4} μm . Di conseguenza, è necessario applicare una pressione per avvicinare i materiali e utilizzare elevate temperature per aumentare la mobilità delle specie atomiche.

L'azione combinata di pressione e temperatura permette il riarrangiamento delle superfici, consentendo quindi lo svolgimento di processi secondari come l'interdiffusione e la ricristallizzazione [2]. La rugosità superficiale influisce sulla qualità delle giunzioni poiché essa determina il tempo necessario per raggiungere il contatto completo tra le due superfici e, per elevati valori della stessa, si possono pregiudicare i valori di resistenza e allungamento a rottura [1, 32].

Una superficie metallica presenta generalmente asperità di piccola altezza e lunghezza d'onda, che concorrono a determinare la rugosità superficiale, come mostrato in figura 1.7.

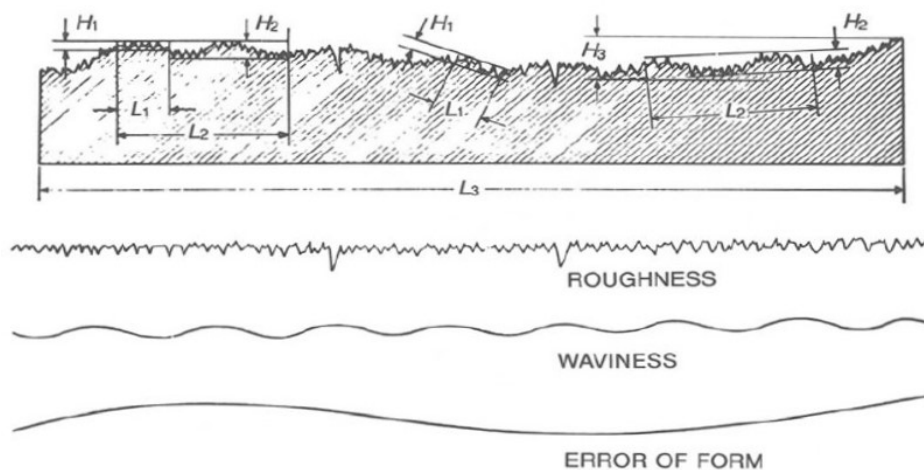


Figura 1.7: Rappresentazione di un profilo superficiale in cui vengono evidenziate la rugosità, l'ondulazione e l'errore di forma [1]

Queste si sovrappongono a ondulazioni di lunghezza maggiore, che definiscono la *waviness* e l'*errore di forma* di una determinata superficie.

Il processo di DB è quindi limitato dalla velocità con cui vengono eliminati i vuoti tra le superfici. Di norma queste devono essere preparate in modo da ridurre le asperità, minimizzando il trasferimento di massa necessario per eliminare i pori [33]. Una maggiore finitura delle superfici è quindi generalmente preferibile, ma in certe condizioni di processo le differenze dovute alla preparazione delle superfici possono diventare trascurabili, come nel caso dell'HIP DB, che riesce a portare in intimo contatto le due superfici per mezzo della pressione utilizzata [2, 23].

Molte applicazioni di DB utilizzano dei laminati a freddo (CR) senza necessità di ulteriore rifinitura superficiale. Di solito, questi laminati sono considerati sufficientemente lisci ($R_q = 0.4 \mu\text{m}$) e quindi possono essere uniti senza ulteriori operazioni di rettifica. Tuttavia, è stato dimostrato come il grado di adesione per dei campioni con superfici lucidate ($R_q \approx 0$) uniti per DB a dei campioni con superfici irregolari ($R_q > 0$), risulti inferiore se confrontato con il grado di adesione tra due superfici irregolari di pari grado. Questo perché è stato verificato come i picchi di una superficie possano andare a intercalarsi nelle valli dell'altra, riducendo sensibilmente l'altezza dei vuoti. Tale effetto viene a mancare quando si accoppiano superfici con rugosità molto diversa ma, in ogni caso, l'unione risulta favorita quando entrambi i metalli presentano bassi (e simili) valori di rugosità [33]. In quest'ultimo caso si assiste a un comportamento per il quale i processi di diffusione prevalgono sul power law creep [34].

Un aspetto che generalmente concorre a ostacolare la formazione della giunzione, è la presenza di strati di ossido che sfavoriscono i fenomeni diffusivi e la formazione del legame metallico su scala atomica. La rimozione del film passivante di ossido può essere incentivata sia mediante deformazione plastica, che ne promuove la rottura, che tramite decomposizione chimica e termica [18]. Alcuni elementi, come il rame e il titanio, presentano una notevole solubilità per i propri ossidi, il che li rende relativamente facili da unire tramite DB. Questo non vale per gli ossidi di cromo, che formano un film di passivazione con uno spessore compreso tra 1 nm e 5 nm in molte leghe utilizzate in ambienti aggressivi, come gli acciai inossidabili e diverse leghe di nickel [11]. Di conseguenza, a causa delle varie composizioni delle leghe e della natura degli strati di passivazione, è spesso necessario aumentare la temperatura di giunzione al fine di superare l'inibizione causata da questi ossidi [12]. L'ossido di nickel, d'altro canto, non è particolarmente stabile ad alte temperature, poiché l'ossigeno si dissolve facilmente nel nickel stesso. A temperature comprese tra 900 °C e 1200 °C, uno strato di NiO di 5 nm può dissolversi in pochi decimi di secondo. L'ossido di cromo, invece, rappresenta una sfida significativa poiché è difficile da dissociare anche a basse pressioni. Inoltre, nonostante vengano fratturati dalla deformazione plastica, questi layer di ossido possono rimanere aderenti alla superficie, ostacolando il processo di diffusione. Pertanto, potrebbe risultare necessario l'uso di sostanze riducenti che possano ridurre l'ossido in metallo, generando prodotti di reazione gassosi. Tra le sostanze utilizzabili vi sono il carbonio, idrocarburi, cloruri e fluoruri di ammonio [17].

Un altro problema è rappresentato dall'ossidazione selettiva di elementi come il silicio, cromo o manganese da parte dei gas residui intrappolati all'interfaccia. La presenza di queste particelle di ossido compromette le proprietà della saldatura, poiché impedisce la creazione di una linea di giunzione continua [22].

1.2 Diffusione allo stato solido

La diffusione è il meccanismo mediante il quale la materia viene trasportata attraverso altra materia. Nei solidi, rispetto agli altri stati di aggregazione, il movimento degli atomi è particolarmente lento a causa dei legami che li mantengono nelle loro posizioni di equilibrio. La maggior parte delle reazioni allo stato solido coinvolge movimenti atomici, come la precipitazione di una seconda fase dalla soluzione solida, la nucleazione e crescita di nuovi grani durante la ricristallizzazione, le trasformazioni polimorfiche e la sinterizzazione [35].

Il legame metallico è caratterizzato da un reticolo di ioni positivi circondati da una nuvola di elettroni liberi che si muovono entro definite bande di energia. La diffusione avviene gradualmente ogni volta che un atomo supera l'energia di attivazione Q_a , caratteristica di ogni pattern diffusivo i -esimo. Lo spostamento elementare che il singolo atomo può subire coincide con un passo reticolare, ovvero pochi Å [2]. In figura 1.8 vengono mostrati i diversi meccanismi di diffusione.

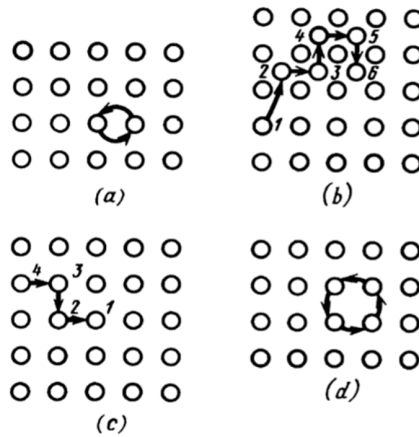


Figura 1.8: Schema dei quattro principali pattern di diffusione [2]

- Allo *scambio di posto* tra due atomi adiacenti è associato un alto dispendio in termini energetici, poiché ogni atomo si sposta di due diametri atomici, causando una significativa distorsione reticolare.
- Durante il *movimento di atomi interstiziali*, un atomo del reticolo si sposta negli interstizi. Questo meccanismo è anch'esso molto dispendioso per gli atomi occupanti i nominali siti reticolari della matrice, mentre è molto comune per quelli piccoli presenti in soluzione solida.
- Nella *diffusione per vacanze* si assiste al movimento della vacanza in direzione opposta a quella dell'atomo, che ne prende di conseguenza il posto. Si tratta di un meccanismo poco energivoro che influenza notevolmente il processo di diffusione.
- Nello *scambio circolare* di quattro atomi, questi si muovono e si scambiano in cerchio. È tipico nei reticoli compatti e presenta un'energia di attivazione superiore al meccanismo per vacanze.

Tra i vari meccanismi sopra citati, vi si possono riconoscere i due principali: quello *sostituzionale* (per vacanze) e quello *interstiziale*. Nel primo caso la velocità di diffusione è influenzata dalle differenze nelle dimensioni atomiche e dalle variazioni nell'energia di legame tra i diversi tipi di atomi. Questi possono muoversi nel reticolo cristallino da un sito atomico all'altro se la vibrazione termica consente di superare l'energia di attivazione e se ci sono vacanze o altri difetti nel reticolo. All'interno dei metalli e delle leghe, le vacanze sono difetti puntuali di equilibrio, ovvero il loro numero aumenta assieme alla temperatura [35]. Un determinato sistema è caratterizzato da una precisa energia termica e, con l'aumentare della temperatura, si innalza di conseguenza l'ampiezza di oscillazione e l'energia di collisione tra gli atomi. Gradualmente questi sono sempre più facilitati a lasciare il proprio sito reticolare, generando così una vacanza. Con l'aumento dell'energia termica un numero sempre più considerevole di atomi viene scalzato dai rispettivi siti reticolari, facendo così aumentare la concentrazione delle vacanze all'equilibrio c_v [15]. Tale valore dipende dalla temperatura secondo la seguente legge esponenziale:

$$c_v = \frac{n_v}{N} = C \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \quad (1.4)$$

dove n_v è il numero di vacanze all'equilibrio per m^3 di metallo, N è il numero di siti reticolari per m^3 di metallo, Q_f ($J mol^{-1}$) è l'energia di formazione associata alla vacanza, R ($8.31 J mol^{-1} K^{-1}$) è la costante dei gas e C è un termine costante prossimo all'unità [35]. Il valore di c_v varia normalmente tra i 10^{-12} a temperatura ambiente e 10^{-4} in prossimità della temperatura di fusione, il che significa una vacanza ogni 10^{12} o 10^4 siti reticolari [36].

Il processo di diffusione sostituzionale è mostrato in figura 1.9.

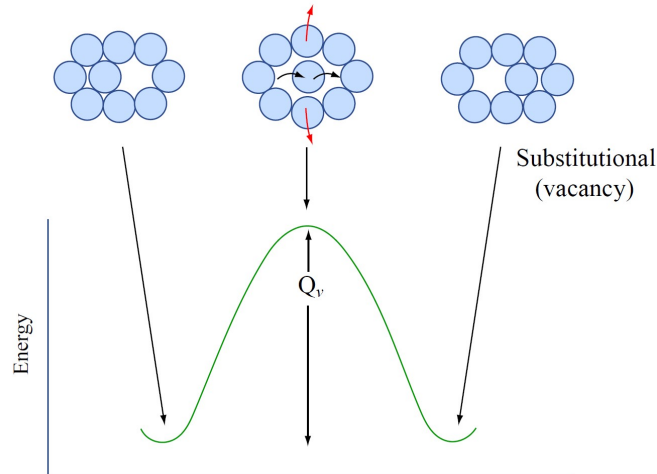


Figura 1.9: Processo di diffusione sostituzionale [37]

Se un atomo è vicino a una vacanza e ha sufficiente energia, può muoversi per diffusione nel sito adiacente. L'energia d'attivazione per la diffusione è pari alla somma dell'energia necessaria per creare una vacanza Q_f e quella per spostarla Q_v , sostituendola alla posizione precedente dell'atomo in movimento [2]. I materiali con temperature di fusione più elevate

sono in genere associati a forze di legame più forti e quindi a una maggiore energia di attivazione. Affinché diffondano, gli atomi devono rompere i legami esistenti e formarne di nuovi, un processo reso più semplice dalla presenza di vacanze che riducono l'energia di attivazione necessaria [35]. È importante notare, tuttavia, come nella realtà dei fatti la diffusione non avvenga solamente attraverso il bulk del materiale, ma anche anche lungo i bordi di grano o sulla superficie, con velocità maggiori.

Affinché la diffusione possa avvenire nelle leghe, devono essere rispettate le regole della solubilità solida. Nelle soluzioni solide sostituzionali, gli atomi del soluto sostituiscono quelli del solvente nel reticolo cristallino. Sebbene la struttura del solvente rimanga intatta, il reticolo può deformarsi se c'è una differenza significativa nei diametri atomici tra soluto e solvente. Le regole di *Hume - Rothery* per una solubilità solida elevata affermano che: i diametri atomici degli atomi di soluto e solvente non devono differire di oltre il 15%, le strutture cristalline degli elementi devono essere le medesime, le differenze di elettronegatività devono essere minime per evitare la formazione di composti e, infine, gli elementi devono avere la stessa valenza con una struttura elettronica simile. A causa delle differenze nei legami chimici e nella solubilità, nella realtà i dati di diffusione sostituzionale devono essere determinati sperimentalmente [35].

Una scoperta significativa in questo campo è rappresentata dall'effetto Kirkendall. L'omonimo scienziato dimostrò tramite l'utilizzo di alcuni marker inerti posti tra le superfici di due metalli diversi, che questi si muovevano in direzione opposta rispetto alla specie che diffondeva più velocemente nella coppia binaria. Tale fenomeno poteva essere spiegato solamente tramite il moto delle vacanze [35]. I vuoti di Kirkendall, derivanti dal flusso di vacanze e quindi dalla differente velocità di diffusione delle specie coinvolte, possono rappresentare un insidia durante i processi di DB.

Quando a diffondere sono atomi di soluto relativamente piccoli come ossigeno, azoto, idrogeno e carbonio, questi lo fanno senza spostare permanentemente gli atomi del reticolo della matrice ma, muovendosi da un sito interstiziale all'altro, danno vita a un fenomeno denominato diffusione interstiziale, schematizzato in figura 1.10.

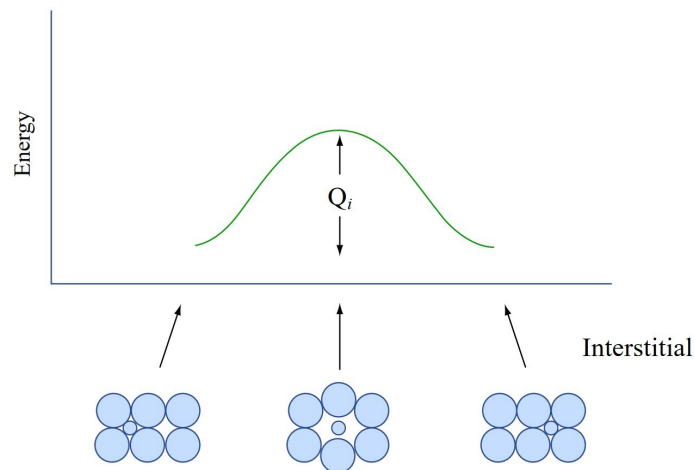


Figura 1.10: Processo di diffusione interstiziale [37]

Anche in questo caso gli atomi si muovono verso siti adiacenti e, per farlo, devono superare una determinata energia di attivazione Q_i [35]. In generale la diffusione interstiziale avviene molto più rapidamente rispetto alla diffusione per vacanze, poiché gli atomi interstiziali sono più piccoli e quindi più mobili. In tal senso l'energia di attivazione Q_i è generalmente inferiore a Q_v . Inoltre, il numero di posizioni interstiziali vuote è molto elevato e di conseguenza la probabilità di traslazione atomica tramite questa modalità è maggiore rispetto a quella della diffusione sostituzionale [38].

La presenza di elementi interstiziali in lega, soprattutto del carbonio e dell'azoto, gioca un ruolo fondamentale nel rafforzamento per soluzione solida [39–41]. Considerando una matrice ferrosa, il raggio interstiziale del Fe con struttura cubica a facce centrate (Fe- γ) è di 0.053 nm, mentre quello del carbonio interstiziale è di 0.075 nm. Questo implica che non tutto il carbonio possa entrare nella soluzione solida del Fe- γ , in quanto si raggiungerebbero delle distorsioni reticolari troppo elevate. La massima solubilità nella matrice austenitica, pari al 2.08%, si registra alla temperatura eutettica. Nel reticolo cubico a corpo centrato (Fe- α), che ha un raggio interstiziale ancora più piccolo, pari a 0.036 nm, il massimo contenuto di carbonio in soluzione è del 0.025% alla temperatura eutettoidica [35]. La capacità di una matrice metallica nel solubilizzare diversi elementi in lega dipende pertanto dal suo polimorfismo. Tale comportamento risulta essere essenziale durante i processi di rafforzamento per precipitazione.

1.2.1 Modelli fisici

Per introdurre dal punto di vista fisico il meccanismo di diffusione, sul quale si basa l'intero processo di diffusion bonding, si considera adesso il semplice caso della diffusione in condizioni stazionarie, nelle quali vale la *prima legge di Fick*:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.5)$$

dove J (atomi/m²s) rappresenta il flusso netto di atomi per unità di area e di tempo, D è il *coefficiente di diffusione* (o diffusività) (m²s⁻¹), mentre $\frac{dC}{dx}$ (atomi/m⁴) è il gradiente di concentrazione. Tale legge modella la diffusione di atomi lungo la direzione x , perpendicolare a due piani paralleli con concentrazioni di atomi di soluto fisse nel tempo, pari a C_1 e C_2 . Se non si considera alcuna reazione chimica tra gli atomi del solvente e quelli del soluto, si può osservare un flusso netto di atomi dalla regione con concentrazione più alta, C_1 , verso la regione con concentrazione più bassa, C_2 . Tale condizione si realizza spesso quando un gas ad alta pressione permea attraverso un sottile foglio metallico, ammettendo di mantenere costanti le pressioni (e quindi le concentrazioni) sulle due superfici [35]. Quando il flusso netto di atomi rimane costante nel tempo, ovvero il gradiente di concentrazione non subisce variazioni, allora si ricade nella condizione di diffusione stazionaria.

In figura 1.11 viene mostrato un semplice profilo di concentrazione lineare, dove la concentrazione C viene riportata in funzione della distanza x all'interno del solido. Il termine $\frac{dC}{dx}$ rappresenta la pendenza di tale retta ed è possibile scrivere:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} \quad (1.6)$$

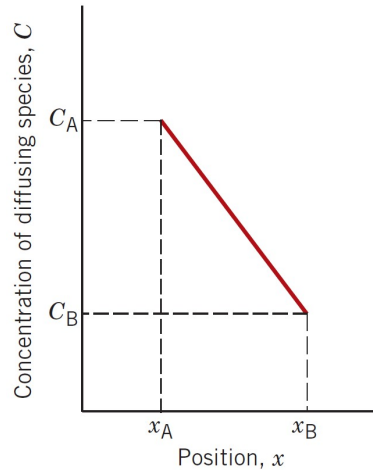


Figura 1.11: Andamento del profilo di concentrazione lineare all'interno di un solido [38]

Nella realtà il profilo di concentrazione può assumere diversi andamenti, più o meno lineari, e dipende da diversi fattori, relativi sia ai parametri di processo utilizzati che alle proprietà intrinseche dei materiali scelti. Il segno negativo nella formula (1.5) indica che la diffusione avviene dai punti con maggiore concentrazione verso quelli con minore concentrazione [38].

Nella realtà dei fatti, durante il processo di diffusion bonding, ci si aspetta di operare in condizioni non stazionarie. Questo è dovuto al fatto che la composizione del materiale, nei pressi della giunzione tra metalli diversi, varia continuamente con il procedere del trattamento, generando una zona di transizione in cui i profili di diffusione delle specie atomiche si modificano costantemente, fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio. A titolo d'esempio, in figura 1.12 viene riportato in modo schematico un possibile profilo di diffusione per la coppia Cu-Ni. Tale profilo è tuttavia riferito a un preciso istante temporale in quanto il suo andamento è dipendente dal tempo. Pertanto la geometria del profilo riportato si modifica man mano che la diffusione avviene, dando vita a un fenomeno non stazionario. Da ciò si intuisce come la concentrazione degli atomi diffondenti in ogni punto del materiale vari con il tempo [35]. In figura 1.13 viene mostrato tale andamento.

In condizioni non stazionarie vale la *seconda legge di Fick*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

la quale afferma che la velocità di variazione nella composizione è uguale alla diffusività per la velocità di variazione del gradiente di concentrazione. La diffusività D in (1.5) e (1.7) è da considerarsi indipendente dal tempo, nonché dalle variazioni locali di composizione e, quindi, costante [35]. I suoi valori possono essere tabulati in base ai materiali considerati e alla temperatura di esercizio. Soluzioni alla (1.7) possono essere trovate sotto specifiche condizioni al contorno.

Un altro esempio di caso industrialmente interessante riguarda la diffusione di un gas mantenuto a pressione costante sulla superficie di un componente da sottoporre, per esempio, a cementazione [38].

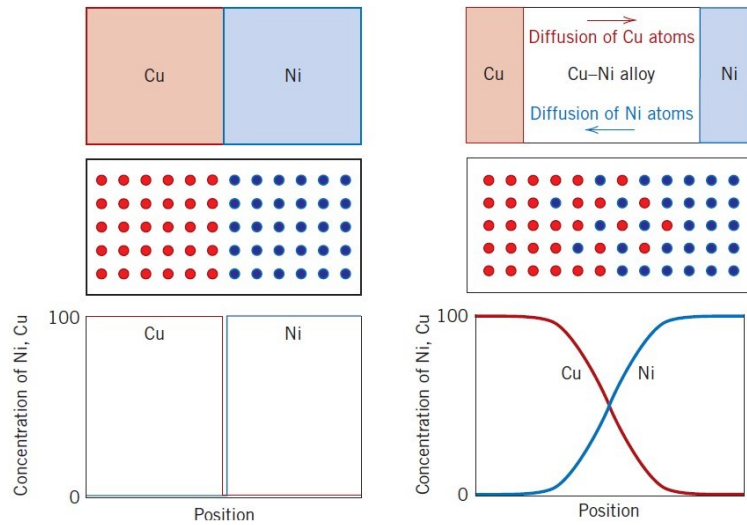


Figura 1.12: Rappresentazione schematica del processo di diffusione ad alta temperatura per la coppia Cu-Ni. Il profilo di diffusione, rappresentato a un determinato istante temporale, caratterizza l'andamento della diffusione per i due materiali scelti [38]

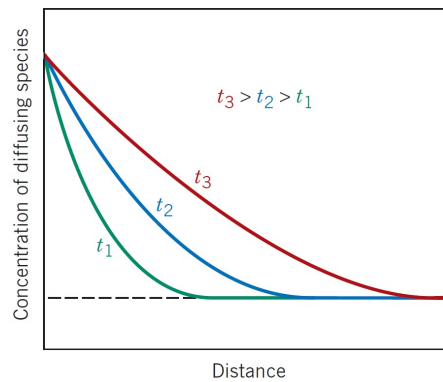


Figura 1.13: Evoluzione temporale del profilo di concentrazione. Man mano che il processo avanza si amplia la lunghezza di diffusione [38]

1.2.2 Parametri caratterizzanti la diffusione

Di fondamentale importanza risulta andare a rintracciare i parametri principali che caratterizzano la diffusione. Alla corretta scelta degli stessi seguirà infatti l'adeguata realizzazione delle giunzioni. La diffusività dipende da molte variabili, tra le più importanti:

- La temperatura: quando T cresce aumenta anche D con andamento esponenziale.
- Il tipo di meccanismo di diffusione: interstiziale o sostituzionale.
- Struttura cristallina della matrice: ad esempio se CCC o FCC.
- Difetti cristallini.

Essendo la diffusione un processo termicamente attivato, la sua cinetica è determinata dalla seguente legge esponenziale di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (1.8)$$

che sottolinea la dipendenza tra D , grandezza indicativa di quanto velocemente gli atomi diffondono, D_0 , ovvero un termine pre-esponenziale indipendente dalla temperatura, Q_d , ovvero l'energia di attivazione alla diffusione e la costante dei gas R . A un'elevata energia di attivazione e basse temperature di esercizio corrispondono piccoli valori di diffusività e viceversa [38], per cui generalmente a temperature inferiori a $0.4T_m$ la diffusione avviene molto lentamente risultando quasi trascurabile [37]. D_0 è una costante caratteristica di un dato sistema di diffusione e corrisponde al valore che assumerebbe D quando $1/T = 0$ [37]. In tabella 1.4 sono riportati i valori di D_0 e Q_d per alcune classi di materiali.

Tabella 1.4: Valori tabulati di D_0 e Q_d per diversi materiali e meccanismi di diffusione [42–44]

| <i>Diffusing Species</i> | <i>Host Metal</i> | D_0 (m ² /s) | Q_d (J/mol) |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Interstitial Diffusion | | | |
| C | Fe (α or BCC) | 1.1×10^{-6} | 87,400 |
| C | Fe (γ or FCC) | 2.3×10^{-5} | 148,000 |
| N | Fe (α or BCC) | 5.0×10^{-7} | 77,000 |
| N | Fe (γ or FCC) | 9.1×10^{-5} | 168,000 |
| Self-Diffusion | | | |
| Fe | Fe (α or BCC) | 2.8×10^{-4} | 251,000 |
| Fe | Fe (γ or FCC) | 5.0×10^{-5} | 284,000 |
| Cu | Cu (FCC) | 2.5×10^{-5} | 200,000 |
| Al | Al (FCC) | 2.3×10^{-4} | 144,000 |
| Mg | Mg (HCP) | 1.5×10^{-4} | 136,000 |
| Zn | Zn (HCP) | 1.5×10^{-5} | 94,000 |
| Mo | Mo (BCC) | 1.8×10^{-4} | 461,000 |
| Ni | Ni (FCC) | 1.9×10^{-4} | 285,000 |
| Interdiffusion (Vacancy) | | | |
| Zn | Cu (FCC) | 2.4×10^{-5} | 189,000 |
| Cu | Zn (HCP) | 2.1×10^{-4} | 124,000 |
| Cu | Al (FCC) | 6.5×10^{-5} | 136,000 |
| Mg | Al (FCC) | 1.2×10^{-4} | 130,000 |
| Cu | Ni (FCC) | 2.7×10^{-5} | 256,000 |
| Ni | Cu (FCC) | 1.9×10^{-4} | 230,000 |

In essa viene evidenziata la dipendenza di Q_d dal meccanismo di diffusione stesso. Come già anticipato, alla diffusione interstiziale sono solitamente associati i più bassi valori di Q_d . Tuttavia è importante notare come questo valore sia condizionato dal singolo sistema preso in esame.

Altro fattore che influenza in modo sensibile la diffusione è la struttura cristallina del materiale. Questa, nei materiali che presentano polimorfismo, può ulteriormente variare durante l'esposizione in temperatura. A titolo d'esempio si consideri la diffusione

interstiziale del C nel Fe- α e Fe- γ : la Q_d nel reticolo CCC è minore rispetto al reticolo FCC e questo è sostanzialmente dovuto al *fattore di compattazione atomica* pari a 0.68 nella cella CCC, inferiore a quello della FCC, pari a 0.74, garantendo maggiore libertà alla diffusione. Tuttavia bisogna anche evidenziare come il reticolo FCC garantisca una maggiore solubilità del C rispetto a CCC, poiché i vuoti interstiziali possiedono una maggiore dimensione. Questo fa sì che il valore tabulato D_0 sia maggiore nel caso del Fe- γ . Considerando invece il valore di autodiffusione (sostituzionale) del Fe nella matrice α e γ , risulta evidente come, confrontando i valori di Q_d e D_0 , il processo di diffusione sia più facilitato all'interno della matrice BCC [35]. L'intrinseca attitudine dei reticoli FCC a opporsi maggiormente alla diffusione fa sì che le principali leghe per alta temperatura e resistenti al creep posseggano una matrice austenitica [45]. In figura 1.14 è riportato l'andamento in scala logaritmica della (1.8) per diversi materiali.

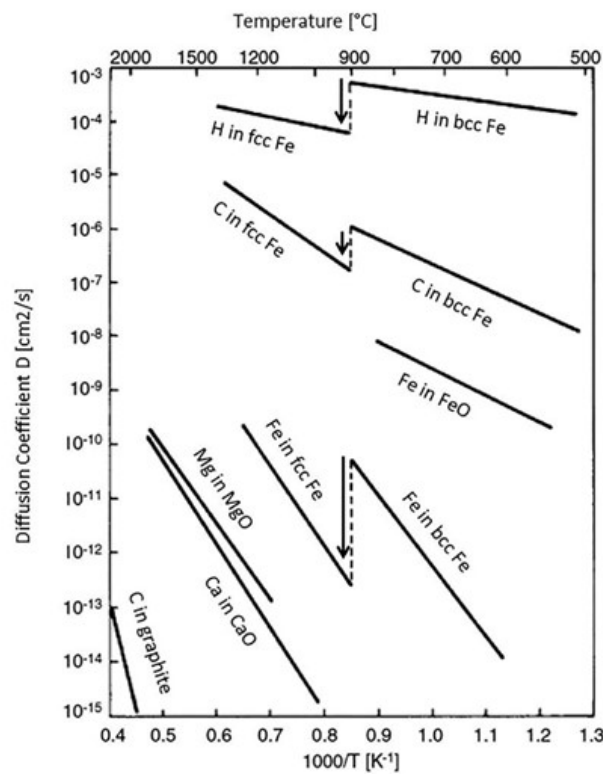


Figura 1.14: Andamento del coefficiente di diffusione rispetto alla temperatura assoluta. Una pendenza elevata suggerisce un elevato valore di Q_d [12]

Per finire, anche i difetti cristallini possono influenzare il processo di diffusione. In generale, le strutture meno compatte permettono agli atomi di diffondere più facilmente, abbassando l'energia d'attivazione necessaria e consentendo alla diffusione di avvenire più velocemente lungo i bordi di grano o sulla superficie che non attraverso il bulk [35]. Ad esempio, in un materiale policristallino con grani molto piccoli, la diffusione lungo i bordi di grano sarà quella predominante a causa dell'elevata area superficiale totale dei grani. In

figura 1.15 viene rappresentato l'andamento della D per i vari percorsi di diffusione interni a un campione di Fe- γ .

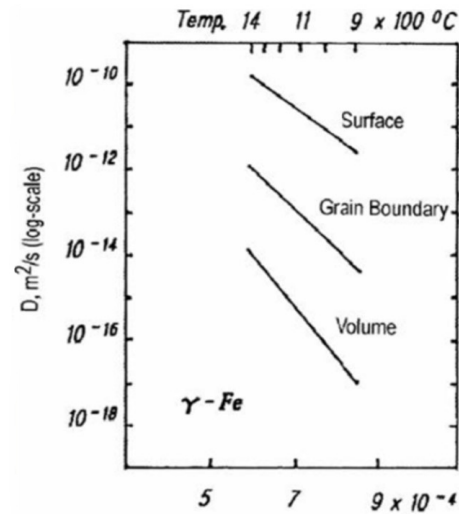


Figura 1.15: Andamento della D rispetto alla T al variare dei percorsi di diffusione possibili [25]

Concludendo, in base a quanto appena descritto, non si può prescindere dal notare come i meccanismi diffusivi siano fenomeni *strettamente* correlati alla temperatura operativa. In virtù di ciò, tale grandezza assume un ruolo centrale per tutti i vari processi di DB. I suoi effetti sulla microstruttura e diffusione delle specie atomiche saranno presi successivamente in considerazione durante lo studio delle giunzioni realizzate.

1.3 Materiali tipici per diffusion bonding

L'utilizzo di materiali ottimizzati per operare ad alte temperature, nonché resistenti alla corrosione e ossidazione in ambienti aggressivi, risulta essere pratica comune negli ambiti energetici, nucleari e aerospaziali. La possibilità di creare delle giunzioni bimetalliche attraverso il DB permette, inoltre, di sfruttare appieno le proprietà di due differenti leghe che, durante la messa in opera, possono essere esposte al contempo ad atmosfere diverse. In termini generali, tra i materiali più indicati per resistere ad ambienti ossidanti, corrosivi e alle alte temperature, con anche applicazione di carichi esterni, si possono citare gli acciai inossidabili austenitici e le leghe a base nickel. Gli strati di passivazione, dovuti all'elevato tenore di cromo solitamente contenuto in lega, la struttura austenitica (γ) tipica del Ni e di molti acciai alligati con Ni e Mn, la possibilità di rafforzamento tramite precipitazione di seconde fasi, carburi e intermetallici, consente a questa vasta famiglia di materiali di essere adeguatamente utilizzata per gli scopi sopra riportati.

Tra gli svantaggi, comuni a molti acciai austenitici, si riscontra una limitata resistenza alle cricche da *tensocorrosione* rispetto agli inox ferritici [39], un basso limite di snervamento e resistenza alla trazione, se confrontati ad esempio con gli inox martensitici o altre leghe rafforzate per precipitazione, oltre che l'impossibilità di essere induriti mediante

trattamento termico a causa dell'assenza di polimorfismo. Per ovviare a queste limitazioni, la loro microstruttura può essere ottimizzata attraverso trattamenti termomeccanici che combinano processi di formatura e riscaldamento, stimolando la ricristallizzazione del materiale e quindi la formazione di grani fini [46].

Le moderne tecniche di fusione e affinazione hanno permesso ai produttori di mantenere il contenuto degli elementi in lega entro intervalli ristretti e precisi, consentendo di produrre materiali microalligati (MA). Questa capacità, combinata con le esigenze del mercato di ottenere acciai inossidabili resistenti al calore che possano competere con le più costose superleghe di nickel, ha portato allo sviluppo di leghe come la 253MA negli anni '70 e, successivamente, della 353MA. La microalligazione con terre rare, come cerio e ittrio, migliora la resistenza all'ossidazione e al creep [47]. Tra la moltitudine di leghe a oggi disponibili, si è scelto di operare, per lo scopo portato avanti da questa tesi, con l'AISI 310, acciaio noto per la sua buona resistenza alla corrosione a caldo, e una lega a base Fe-Ni-Cr denominata 353MA, introdotta sul mercato da Avesta-Sheffield negli anni '80.

A temperatura ambiente tali leghe presentano una struttura austenitica dovuta principalmente all'effetto austenitizzante del nickel, che predomina su quello ferritizzante del cromo: elementi come nickel, manganese, carbonio e azoto espandono quindi il campo γ , rendendo tale fase stabile anche a basse temperature. Il nickel in particolare conferisce al materiale duttilità ed elevata tenacità. Il *diagramma di Schaeffler*, utilizzato per prevedere la struttura metallurgica degli acciai inossidabili a temperatura ambiente sulla base degli elementi presenti in lega, è mostrato in figura 1.16.

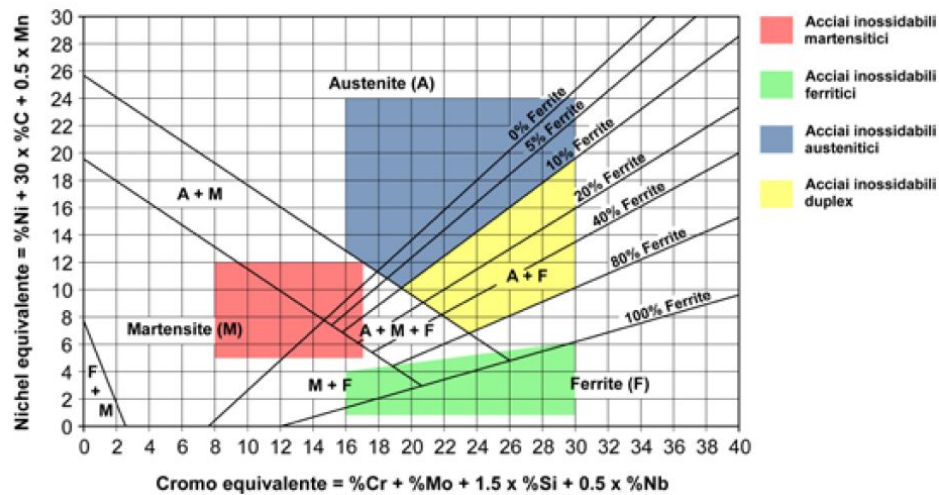


Figura 1.16: Diagramma di Schaeffler [48]

Per ottenere una struttura completamente austenitica è necessario aumentare il contenuto di nickel (almeno al 12%) e/o aggiungere altri elementi γ -stabilizzanti. In assenza di queste condizioni, l'acciaio potrebbe contenere una certa quantità di ferrite- δ . La posizione all'interno di tale diagramma dipende, quindi, dalla composizione chimica della lega. La porzione di materiale vicina all'interfaccia di giunzione, a causa degli effetti diffusivi, presenterà una composizione chimica variabile tra quelle dei due materiali base.

Ci si aspetta, pertanto, che regioni a diversa distanza dall'interfaccia si posizionino in punti differenti nel diagramma di Schaeffler.

Il carbonio presente in lega ha una forte affinità con il cromo e, pertanto, negli acciai inossidabili esposti a temperature comprese tra 550 °C e 850 °C, si assiste spesso alla formazione di carburi, come il Cr_{23}C_6 . Questi carburi sono problematici perché riducono il contenuto di cromo nella matrice, impoverendo localmente l'acciaio proprio dell'elemento che garantisce la resistenza alla corrosione. La precipitazione dei carburi di cromo (sensibilizzazione) avviene preferenzialmente lungo il bordo dei grani, causando una diminuzione di Cr in queste aree al di sotto del livello necessario per la passivazione (10.5%), il che può comportare, in caso di esposizione ad atmosfere aggressive, fenomeni di corrosione intergranulare. È importante quindi evitare l'esposizione del materiale a tali temperature per lunghi periodi di tempo, ponendo particolare attenzione alle velocità di raffreddamento a seguito dei trattamenti termici. Con un contenuto di carbonio dello 0.08%, il tempo di precipitazione dei carburi è di circa un minuto. Per gli inox austenitici, alcuni risultati hanno indicato che nelle strutture a grani più grandi la precipitazione dei carburi di cromo è significativamente ritardata. Questo è dovuto in parte all'aumentare dei bordi di grano a basso angolo a seguito dell'esposizione ad alta temperatura durante il DB. Tuttavia, un aumento della dimensione dei grani comporta una riduzione della duttilità del materiale. Trovare una dimensione dei grani ottimale rappresenta pertanto una sfida, cercando di migliorare la resistenza alla corrosione intergranulare senza compromettere le proprietà meccaniche [49].

La fase σ è uno dei composti intermetallici più frequentemente riscontrati negli acciai inossidabili [50]. Questa precipita quando gli acciai sono esposti a temperature comprese tra 600 °C e 900 °C. Essa è caratterizzata da un'elevata concentrazione di ferro e cromo e possiede una complessa struttura cristallina compatta TCP (*topologically close packed*). L'infragilimento associato a questa fase si manifesta generalmente dopo periodi prolungati di esposizione alle temperature sopra citate.

Presentati gli aspetti generali che accomunano la famiglia di materiali di nostro interesse, di seguito saranno analizzate, più nel dettaglio, le proprietà delle due leghe selezionate.

1.3.1 AISI 310

L'AISI 310 è un acciaio inossidabile austenitico, noto per la sua ottima resistenza alla corrosione e ossidazione a caldo, fino a 1 150 °C in servizio continuo e in ambiente ossidante [51]. Esso possiede inoltre una buona resistenza alla carburazione e solforazione, elevata tenacità e saldabilità. Tale materiale è progettato per essere utilizzato in applicazioni che richiedono resistenza sia a temperature estremamente basse che elevate [46, 52].

Con riferimento al diagramma di Schaeffler ci si aspetta di avere una struttura completamente austenitica o contenente piccolissime porzioni di ferrite- δ [48]. Quando questa è presente, la sua quantità si attesta comunque a pochi decimi percentuali [46].

In figura 1.17 è riportato l'andamento delle fasi presenti all'equilibrio nella lega. Da questa è possibile notare come i carburi M_{23}C_6 tendono a formarsi su un'ampia gamma di temperature di invecchiamento, fino a circa 1 000 °C, temperatura alla quale cominciano a solubilizzare. Questi tendono a precipitare preferenzialmente al bordo grano, soprattutto quelli ad alto angolo, a causa dell'elevata energia a essi associata. La microstruttura di

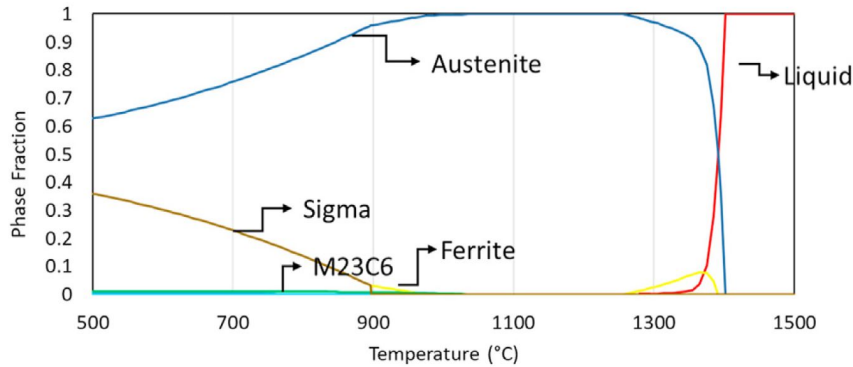


Figura 1.17: Rappresentazione delle fasi all'equilibrio presenti nell'AISI 310 in accordo col software Thermo-Calc [50]

questo acciaio, se raffreddato velocemente dopo il processo di laminazione a caldo, può non mostrare la presenza di carburi all'interno della matrice [52]. La stabilità termica della fase σ è anch'essa valutata in figura 1.17. La sua formazione è influenzata dalla presenza di ferrite- δ nel materiale, dalla quale si genera e precipita in tempi relativamente brevi. In assenza di ferrite, la fase σ si sviluppa direttamente dall'austenite e i tempi necessari per il completamento del processo possono variare da decine a centinaia di ore. Idealmente, se il metallo non ha subito un processo di invecchiamento, la fase σ non dovrebbe essere presente. Tuttavia, processi di produzione non perfettamente ottimizzati, possono condurre alla presenza indesiderata di questa fase [53, 54].

Per ottenere una struttura austenitica a grani fini, dalle migliori proprietà meccaniche, è necessario sottoporre il materiale a un processo termomeccanico di ricristallizzazione, per il quale si consigliano temperature di processo superiori ai 950 °C [46].

Tra le proprietà fisiche più importanti al fine della realizzazione della giunzione, vi è senza dubbio l'andamento del CTE rispetto alla temperatura, mostrato in tabella 1.5.

Tabella 1.5: Andamento del coefficiente di espansione termica medio $\bar{\alpha}$ in funzione della temperatura [55]

| T (°C) | $\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) |
|-----------|--|
| 20 - 200 | 15.5 |
| 20 - 400 | 17 |
| 20 - 600 | 17.5 |
| 20 - 800 | 18.5 |
| 20 - 1000 | 19 |

La sua importanza deriva dal fatto che, accoppiare metalli con CTE molto diverso, può comportare la generazione di stress residui durante il raffreddamento, con conseguente rischio di deformare il componente. È opportuno, pertanto, verificare di quanto tale grandezza differisca tra la coppia di materiali scelti, intervenendo eventualmente tramite

l'utilizzo di un interlayer adeguato. Tuttavia, come verrà precisato successivamente, il differente CTE dei due materiali può essere sfruttato per favorire la sigillatura della giunzione durante il DB e contrastare l'infiltrazione del gas all'interfaccia dentro l'HIP.

1.3.2 Lega 353 MA

La lega 353 MA possiede un contenuto di nickel simile a quello di altre leghe commerciali come Incoloy 330 e Incoloy 800 ma, attraverso la microallegazione, questa presenta proprietà paragonabili alle leghe di nickel come Inconel 600 e Inconel 601. Nella 353 MA i miglioramenti delle proprietà ad alta temperatura sono ottenuti tramite l'aggiunta di cerio, che aumenta la resistenza all'ossidazione e al creep, di silicio, che migliora la resistenza all'ossidazione e di azoto, che innalza ulteriormente la resistenza a creep.

Il significativo quantitativo di Ni la rende adatta a operare in atmosfere nitruranti e può essere anche utilizzata in ambienti dove la carburazione risulta essere un fattore critico [56]. Anche se la 353 MA contiene livelli piuttosto bassi di carbonio e azoto, l'aumento del contenuto di nickel riduce la solubilità di questi elementi, aumentando il rischio di far precipitare carburi e nitruri soprattutto per esposizione tra i 600 °C e 950 °C. Un'adeguata ricottura di solubilizzazione richiede temperature comprese tra 1100 °C e 1200 °C [57, 58].

L'effetto del cerio sulle proprietà a creep è probabilmente indiretto, poiché questo agisce riducendo il numero e modificando la morfologia di precipitati intermetallici dannosi. Esso si è dimostrato efficace anche come disossidante e desolforante, sfavorendo eventuali precipitazioni a bordo grano [47, 59]. Inoltre, è noto che l'aggiunta di piccole quantità di terre rare può migliorare il comportamento all'ossidazione dell'acciaio. Tra le varie spiegazioni a questo fenomeno vi è il potenziamento dell'ossidazione selettiva del cromo, la modifica della modalità di crescita di Cr_2O_3 e il miglioramento della sua adesione [60, 61].

Il silicio migliora la resistenza all'ossidazione poiché forma substrati continui e densi di silice sotto lo strato di ossido di cromo, come mostrato in figura 1.18, sfavorendo l'ulteriore diffusione verso la superficie delle specie atomiche [47, 60].

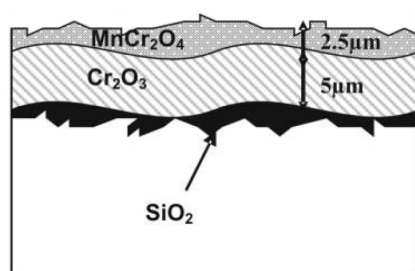


Figura 1.18: Campione di 353 MA trattato in aria secca a 800 °C per 100 h [62]

L'azoto, essendo un forte stabilizzante dell'austenite, modifica l'energia dei difetti di impilamento (*stacking fault*) e, di conseguenza, la struttura delle dislocazioni, migliorando la resistenza al creep [59]. Inoltre ritarda sia la formazione che il tasso di crescita dei carburi M_{23}C_6 perché riduce la diffusività del cromo e del carbonio [40]. L'aggiunta di Ce e N permette quindi alle leghe 235 MA e 353 MA di raggiungere livelli di resistenza

doppi rispetto agli acciai inossidabili tradizionali della serie 300. Di conseguenza, in molte applicazioni che in passato richiedevano leghe a base di nickel, queste possono ora essere sostituite da materiali meno costosi ma adeguatamente performanti [47].

A livello industriale l'ossidazione raramente rappresenta la causa principale dei guasti ad alta temperatura, tuttavia le prestazioni contro l'ossidazione sono di primaria importanza poiché le proprietà di qualsiasi ossido formato influenzeranno la resistenza contro gli altri elementi aggressivi nell'ambiente. L'aggiunta di terre rare e l'aumento del contenuto di silicio nella lega 353 MA permettono la formazione di un ossido sottile, duttile e aderente al substrato. Questo strato di ossido si forma rapidamente e cresce lentamente, riducendo l'impovertimento di cromo nella matrice e preservando la resistenza del materiale [57]. Come riportato in figura 1.19, la lega 353 MA ha mostrato un aumento di peso in atmosfera ossidante inferiore rispetto ad altre leghe simili per alta temperatura.

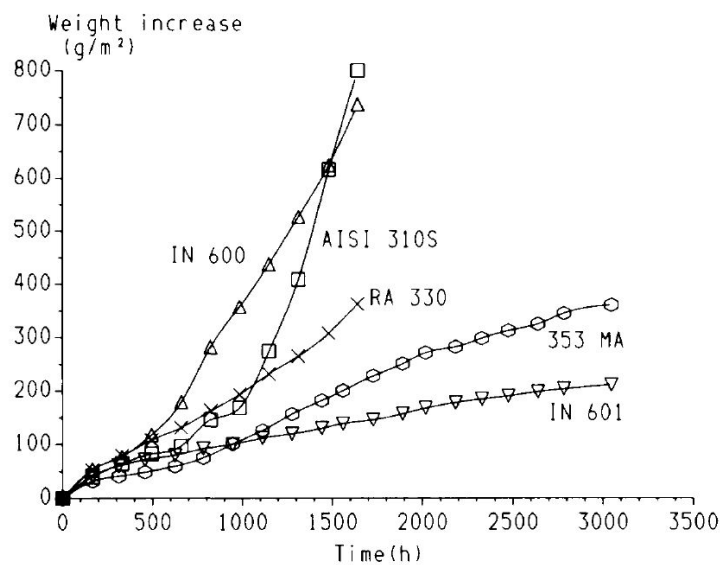


Figura 1.19: Resistenza all'ossidazione di 353 MA e altre leghe valutata in termini di aumento di peso [57]

Osservando il grafico in figura 1.20, le leghe 253 MA e 353 MA mostrano una buona resistenza a creep [47]. In entrambi i casi viene evidenziato un migliore comportamento rispetto all'altro materiale selezionato per questa tesi, ovvero l'AISI 310.

La lega 353 MA è stata sviluppata anche per rispondere alla necessità di una maggiore resistenza alla carburazione e nitrurazione. L'assorbimento di carbonio e azoto dall'ambiente porta alla formazione di carburi o nitruri, che possono infragilire il materiale e causare un impoverimento di cromo nella matrice. In atmosfere riducenti, il nickel e il silicio, presenti in quantità significative nella lega 353 MA, sono gli elementi più efficaci per ridurre l'assorbimento di C e N.

La presenza di zolfo nei combustibili fossili è una causa significativa di corrosione ad alta temperatura, per esempio all'interno degli scambiatori di calore e turbine a gas. In determinate condizioni vi è il rischio che si formino facilmente solfuri dai principali

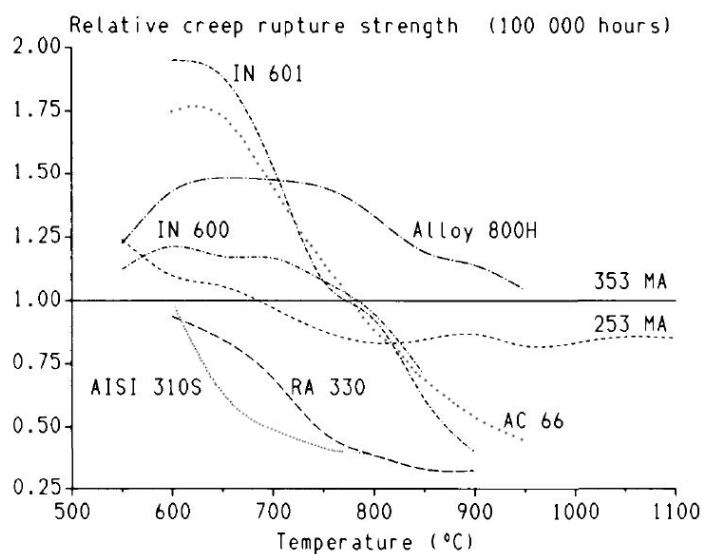


Figura 1.20: Resistenza al creep di diverse leghe: valori normalizzati rispetto a 353 MA [57]

componenti della lega. Alle basse pressioni parziali di ossigeno riscontrate in queste condizioni, la formazione dello strato protettivo di Cr_2O_3 diventa difficile, accelerando ulteriormente la degradazione. È stato ipotizzato che la solforazione avvenga perché i solfuri si formano molto più velocemente degli ossidi. Tuttavia, nella lega 353 MA, la presenza significativa di silicio consente di ottenere uno strato di ossido protettivo anche in tali condizioni [63].

In conclusione, nella tabella 1.6 viene riportato il coefficiente di espansione termica medio $\bar{\alpha}$ della lega 353 MA per differenti intervalli di temperatura.

Tabella 1.6: Andamento del coefficiente di espansione termica medio $\bar{\alpha}$ in funzione della temperatura [64]

| T (°C) | $\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) |
|-----------|--|
| 20 - 200 | 15.5 |
| 20 - 400 | 16.5 |
| 20 - 600 | 17 |
| 20 - 800 | 17.5 |
| 20 - 1000 | 18 |
| 20 - 1100 | 18.5 |

Confrontando i suoi valori con quelli di AISI 310, precedentemente riportati in tabella 1.5, è possibile affermare che questi differiscono solamente in minima parte. Tuttavia, un CTE più elevato, soprattutto alle alte temperature, viene riportato per l'AISI 310.

Capitolo 2

Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati nel dettaglio i vari passaggi che sono stati seguiti per ottenere le giunzioni, assieme alle metodologie utilizzate per la preparazione e la caratterizzazione dei diversi campioni. Lo stato metallurgico dei materiali, la scelta e realizzazione di una determinata geometria di accoppiamento, i trattamenti termici utilizzati, unitamente alle esigenze di natura tecnica che hanno condizionato l'avanzamento delle procedure sperimentali, saranno pertanto oggetto principale di discussione.

2.1 Realizzazione dei campioni

La produzione dei campioni si articola sostanzialmente in tre passaggi: l'ottenimento delle geometrie di accoppiamento a partire dai semilavorati, il loro calettamento meccanico e, conseguentemente, la loro unione permanente mediante due diverse tecniche di giunzione, ovvero il vacuum DB e HIP DB.

2.1.1 Accoppiamento meccanico

I materiali di base adoperati per realizzare la giunzione, per brevità denominati as received (AR), ovvero le leghe AISI 310 e 353 MA, sono stati rispettivamente forniti sotto forma di una billetta cilindrica e di una piastra laminata, entrambe allo stato ricotto. In tabella 2.1 viene fornita la loro composizione nominale, la quale sarà successivamente confermata dalla spettroscopia EDS.

In figura 2.1 viene mostrata la geometria impiegata nella realizzazione dei sei campioni da sottoporre successivamente a DB. Questa si compone di una base quadrata in 353 MA, con uno spessore di 5.5 mm, e di un cilindro in AISI 310, dal diametro di 10 mm, calettato all'interno di un foro della medesima dimensione. Per l'ottenimento delle due parti a partire dai semilavorati è stata utilizzata una fresa a controllo numerico Cortini M500 con un utensile da 4 mm. La decisione di adoperare l'AISI 310 per realizzare il cilindretto è dovuta sostanzialmente al suo coefficiente di espansione termica leggermente superiore a quello della lega 353 MA, come riportato in tabella 1.5 e in tabella 1.6. Questa scelta permette al cilindro di espandersi maggiormente rispetto alla piastra ad alte temperature, contribuendo

Tabella 2.1: Composizione nominale di AISI 310 (variante "S" a basso contenuto di C) e 353 MA [46, 64, 65]

| Lega | Elementi (% peso) | | | | | | | |
|------------|-------------------|------|---------------|---------------|------|------|------|------|
| | Fe | C | Ni | Cr | Mn | Si | N | Ce |
| AISI 310 | Bil. | 0.25 | 19.00 - 22.00 | 24.00 - 26.00 | 2.00 | 1.50 | - | - |
| AISI 310 S | Bil. | 0.08 | 19.00 - 22.00 | 24.00 - 26.00 | 2.00 | 1.50 | - | - |
| 353 MA | Bil. | 0.07 | 35.00 | 25.00 | 1.50 | 1.60 | 0.16 | 0.05 |

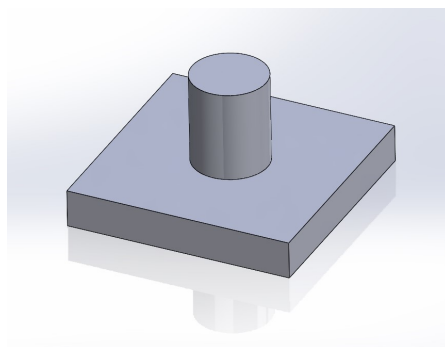


Figura 2.1: Geometria impiegata

sia a migliorare il contatto tra le due superfici d'accoppiamento che a sfavorire, nel caso di HIP DB, l'ingresso del gas ad alta pressione nell'interfaccia, che comprometterebbe la riuscita della giunzione.

La tabella 2.2 riporta, per tutti i campioni realizzati, i tipi di accoppiamento meccanico e introduce brevemente i successivi trattamenti termici di DB impiegati.

Un fattore geometrico da considerare riguarda il tipo di foro ricavato sulla piastra: in principio, la profondità dello stesso era stata fissata a 3 mm (campioni 1 e 2), realizzando di fatto un foro cieco, mentre in seguito si è optato per una geometria passante, al fine di verificare il corretto incastro delle parti, favorendo al tempo stesso la fuoriuscita dell'aria, la quale sarebbe rimasta intrappolata tra la base del cilindro e la sua sede.

La scelta di realizzare i primi due campioni prevedendo un accoppiamento per interferenza, realizzando un foro con un diametro di pochi centesimi di millimetro inferiore a quello del cilindro, è stata dettata da due ragioni: il voler massimizzare la superficie di contatto iniziale tra i due materiali e, relativamente al campione 2, ottenere una sigillatura efficace dell'interfaccia contro l'infiltrazione di argon durante l'HIP DB. In questo caso, l'accoppiamento per interferenza è stato impiegato come alternativa più semplice ai metodi di incapsulamento o saldatura, spesso di difficile applicazione per componenti dalla geometria particolarmente complessa. La sola sigillatura meccanica delle superfici è stata sfruttata per contrastare l'infiltrazione del gas ad alta pressione in HIP, che impedirebbe altrimenti la chiusura delle porosità. Nel caso di tutti gli altri campioni, si è deciso di procedere all'assemblaggio prevedendo non più un'interferenza, bensì una bassa tolleranza tra cilindro e foro, anche in questo caso dell'ordine di pochi centesimi di millimetro, al fine di facilitarne

Tabella 2.2: Elenco dei campioni realizzati con riportato il tipo di accoppiamento meccanico e il successivo trattamento termico impiegato

| Campione | Accoppiamento | Foro | Trattamento DB |
|------------|--------------------------|----------|--------------------|
| Campione 1 | A caldo con interferenza | Cieco | Vacuum DB |
| Campione 2 | A caldo con interferenza | Cieco | HIP DB |
| Campione 3 | A caldo con tolleranza | Passante | Vacuum DB + HIP DB |
| Campione 4 | A caldo con tolleranza | Passante | HIP DB |
| Campione 5 | A caldo con tolleranza | Passante | HIP DB |
| Campione 6 | A freddo + pressatura | Passante | HIP DB |

il calettamento. Per tutti i campioni questo è stato condotto "a caldo", ovvero facendo dilatare in temperatura la base in 353 MA prima di inserire a pressione il cilindretto, con eccezione del campione 6 che, come verrà descritto a breve, ha subito un procedimento diverso. Da un punto di vista industriale, qualora l'accoppiamento meccanico, ottenibile con vari metodi, dovesse riuscire a garantire un adeguato contatto tra le due superfici, si potrebbero realizzare in modo conveniente delle giunzioni sia tramite HIP DB, impedendo in questo modo l'infiltrazione di gas, che tramite vacuum DB, senza necessità di dovere applicare carichi esterni per promuovere ulteriormente il contatto tra le superfici.

In precedenza al calettamento meccanico, al fine di eliminare i contaminanti superficiali, tutte le parti hanno subito un lavaggio a ultrasuoni per 15 min in acetone. L'accoppiamento meccanico delle stesse è stato condotto per mezzo di una pressa ad azionamento manuale e, come accennato in precedenza, agevolato mediante riscaldamento preventivo della base a 450 °C in un forno ad aria Manfredi L2A. Il riscaldamento si è dimostrato necessario al fine di realizzare degli accoppiamenti con interferenza o comunque con delle tolleranze molto strette. Tale procedura è stata ripetuta per tutti i campioni, ad eccezione dell'ultimo realizzato, ovvero il campione 6.

In questo caso, infatti, si è proceduto andando a realizzare un foro passante di dimensioni maggiori, in modo tale da calettare manualmente e con facilità il cilindretto. Successivamente, per garantire il contatto tra le pareti laterali, è stata applicata una compressione uniassiale tramite una pressa a piatti piani sulle due basi del cilindro, causando una controllata espansione laterale dello stesso e assicurando il contatto tra le due superfici, inducendo meccanicamente, anche in questo caso, una sorta di interferenza meccanica. Pertanto, ci si aspetta che anche questo tipo di accoppiamento possa opporsi efficacemente all'infiltrazione del gas durante l'HIP DB.

Un altro fattore da considerare riguarda la rugosità delle superfici di giunzione. Questa è stata misurata per mezzo di un rugosimetro Hommelwerke hommel tester T1000: per la superficie laterale dei cilindretti è stata registrata una R_a media di 0.39 μm e una R_q media di 0.48 μm , risultati da considerarsi idonei per il processo di DB [33]. Tali valori sono da ritenersi speculari anche per la superficie laterale del foro sulla piastra, in quanto realizzato con il medesimo utensile.

In figura 2.2 vengono riportate alcune immagini esplicative della geometria, visibile durante i vari step di realizzazione dei campioni.

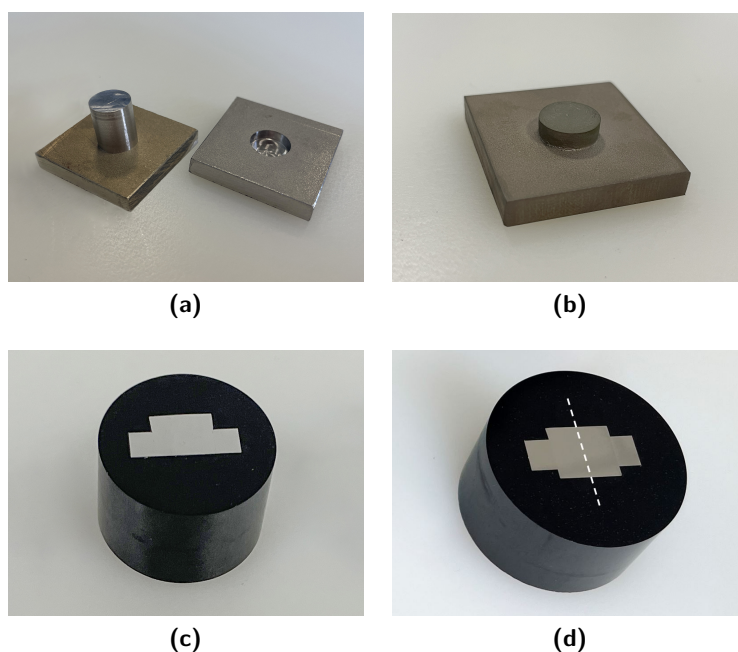


Figura 2.2: Step di realizzazione dei campioni: (a) piastra forata prima e dopo l'accoppiamento meccanico con il cilindretto, (b) campione dopo HIP DB, (c) sezione inglobata e lucidata del campione 3 dopo vacuum DB e HIP DB, (d) sezione inglobata e lucidata del campione 6 "pressed" dopo HIP DB

In particolare, in figura 2.2 (a) si può notare l'ossidazione della piastra accoppiata dopo che questa è stata soggetta a riscaldamento a 450 °C, mentre nella figura 2.2 (b), rappresentante un campione dopo l'HIP DB, è possibile osservare la formazione di uno strato d'ossido scuro dovuto alla presenza di ossigeno residuo nella camera e nel gas. In figura 2.2 (c) viene mostrata la sezione inglobata e lucidata del campione 3, che risulta essere simile, in termini di geometria, per i primi cinque campioni, mentre in (d) è riportata la sezione del campione 6 "pressed", con evidenziato l'asse di applicazione della forza durante l'accoppiamento meccanico. Come è possibile notare, il campione 6 propone, rispetto agli altri, una geometria leggermente differente, dovuta al calettamento del cilindro sulla base a circa metà della sua altezza, prima di essere soggetto a pressatura. Nei primi cinque campioni, invece, la geometria stabilita prevede l'arrivo in battuta del cilindro nella sede (campioni 1 e 2) oppure il calettamento del cilindro a filo con la superficie inferiore della piastra (campioni 3, 4 e 5).

2.1.2 Trattamenti termici

I trattamenti termici impiegati per realizzare la giunzione sono stati effettuati mediante un forno a vuoto TAV tipo MINIJET - HP e un'unità HIP Quintus QIH - 15L. Tali processi

vengono elencati schematicamente in tabella 2.3, riportando i principali parametri per i singoli campioni. L'analisi dettagliata di tali trattamenti sarà di seguito oggetto di studio.

Tabella 2.3: Trattamenti termici utilizzati per realizzare i vari campioni mediante DB

| Campione | Trattamento termico DB |
|------------|--|
| Campione 1 | Riscaldamento in forno a vuoto TAV e mantenimento a 1 200 °C per 120 min. |
| Campione 2 | Riscaldamento in HIP e mantenimento a 1 200 °C per 120 min e 100 MPa con step a bassa pressione. |
| Campione 3 | Pre-giunzione in TAV con mantenimento a 1 200 °C per 30 min. Giunzione definitiva in HIP con mantenimento a 1 200 °C per 90 min con rampa diretta a 100 MPa. |
| Campione 4 | Riscaldamento in HIP e mantenimento a 1 150 °C per 120 min e 100 MPa con step a bassa pressione. |
| Campione 5 | Riscaldamento in HIP e mantenimento a 1 100 °C per 120 min e 100 MPa con step a bassa pressione. |
| Campione 6 | Riscaldamento in HIP e mantenimento a 1 100 °C per 120 min e 100 MPa con step a bassa pressione. |

L'utilizzo del forno a vuoto risulta essere importante quando si desidera rallentare la cinetica di ossidazione dei materiali. Questo particolare modello, che può raggiungere temperature massime dell'ordine dei 1 300 °C, presenta degli elementi di riscaldamento in grafite e consente uno spegnimento in gas ad alta pressione. Utilizzando gas azoto a 3 bar si possono raggiungere delle velocità medie di raffreddamento, per campioni di dimensioni paragonabili a quelli impiegati, di diverse centinaia di gradi al minuto. Il livello di vuoto con cui opera il forno è prossimo ai 10^{-3} mbar.

Il grafico mostrato in figura 2.3 riporta il trattamento di vacuum DB impiegato per realizzare il campione 1. Si è utilizzata una rampa di temperatura di $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ fino al raggiungimento di 1 200 °C e un tempo di mantenimento (*dwell time*) di 120 min. È importante notare come il dwell time, calcolato a partire dal raggiungimento del target di temperatura, sia stato mantenuto costante in tutti i trattamenti termici realizzati. Il forno a vuoto è stato sfruttato anche per la realizzazione del campione 3, al fine di creare una pre-giunzione mediante vacuum DB, da consolidare successivamente all'interno dell'HIP. Il ciclo impiegato è sostanzialmente identico a quello utilizzato per il campione 1, con un tempo di permanenza ridotto a 30 min. L'utilizzo di un tempo di processo più breve è stato adottato al fine di creare una giunzione provvisoria, caratterizzata da porosità chiusa. Questa giunzione è stata ricercata al solo fine di sigillare in modo alternativo l'interfaccia prima di adoperare l'HIP.

Per quanto riguarda l'impianto di HIP, questo è stato equipaggiato con un'unità di riscaldamento proprietaria denominata URC[®] (*uniform rapid cooling*). Questa, realizzata in molibdeno, consente di ottenere un'elevata velocità di raffreddamento uniforme su

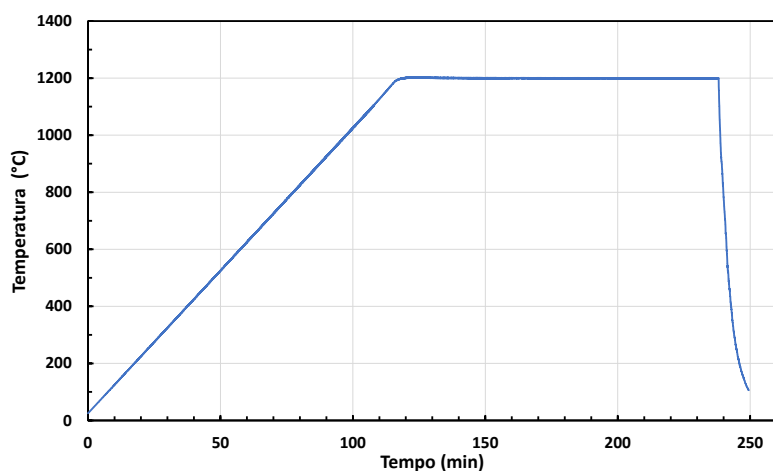


Figura 2.3: Trattamento di vacuum DB del campione 1

tutta la carica, fino a $250\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sfruttando l'insufflaggio forzato del gas. Inoltre, la temperatura massima raggiungibile con tale setup è di circa $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre la massima pressione utilizzabile si attesta a 207 MPa [66]. Diversi target di temperatura sono stati valutati in HIP al fine di valutare eventuali differenze nelle proprietà delle giunzioni. L'atmosfera di processo utilizzata, sebbene composta da argon a elevata purezza, contiene tracce di ossigeno che, assieme all'umidità adsorbita dalle pareti della camera, concorre a creare un ambiente leggermente ossidante. A causa di ciò, la pressione parziale dell'ossigeno contenuto in camera non consente di ridurre in modo efficace gli ossidi metallici.

La figura 2.4 mostra l'andamento di T e P all'interno del vessel durante il ciclo di HIP DB del campione 2. Durante i primi minuti di trattamento non si assiste a un incremento di tali parametri in quanto l'unità effettua dei cicli in leggero vuoto, insufflando anche argon, al fine di evacuare la camera dall'atmosfera presente. Al termine di tale step e a seguito dell'equalizzazione della camera, ha inizio il ciclo vero e proprio. Questo si compone di una rampa di temperatura di $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ fino a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un dwell time di 120 min . Dopo circa 275 min ha inizio il raffreddamento che mostra un andamento piuttosto lineare fino a circa $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, facendo registrare una velocità media di circa $150\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. L'andamento della pressione, a seguito dello step di equalizzazione, prevede una leggera rampa di salita fino a circa 20 MPa . La scelta di introdurre un plateau a pressione relativamente bassa è stata condotta al fine di evitare, per quanto possibile, l'infiltrazione di gas all'interfaccia, consentendo al materiale di iniziare il processo di giunzione, reso possibile dall'alta temperatura. Dopo circa 25 min la pressione aumenta fino al valore nominale di 100 MPa , mantenuto per circa 30 min . È importante quindi notare come il dwell time sia riferito al mantenimento dei valori nominali della temperatura piuttosto che della pressione. Durante il raffreddamento l'andamento di P è peculiare: essa diminuisce in modo immediato non appena questo ha inizio, dando vita a una decompressione con un andamento caratteristico fino a poco meno di 300 min . Dopodiché, la pressione riprende

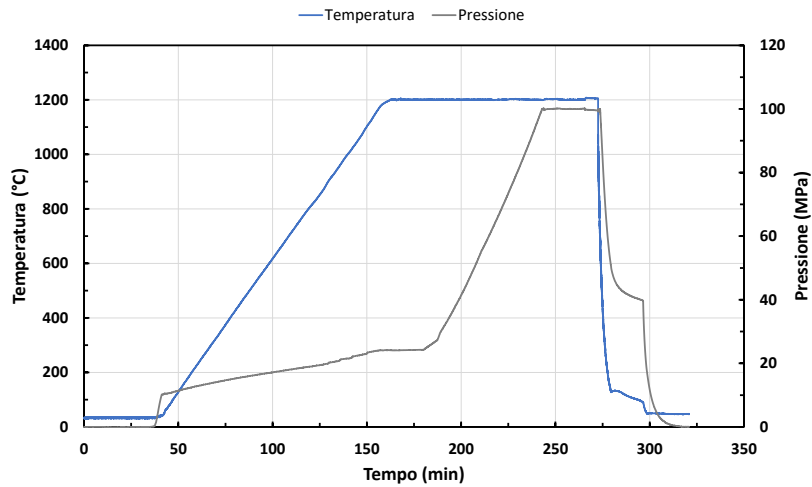


Figura 2.4: Trattamento di HIP DB del campione 2

a diminuire in modo brusco in seguito all'apertura di una specifica valvola che causa l'espansione adiabatica del gas, con conseguente raffreddamento. In merito al campione 3, una volta ottenuta la pre-giunzione, questo è stato sottoposto a un ciclo HIP leggermente diverso da tutti gli altri, come mostrato in figura 2.5.

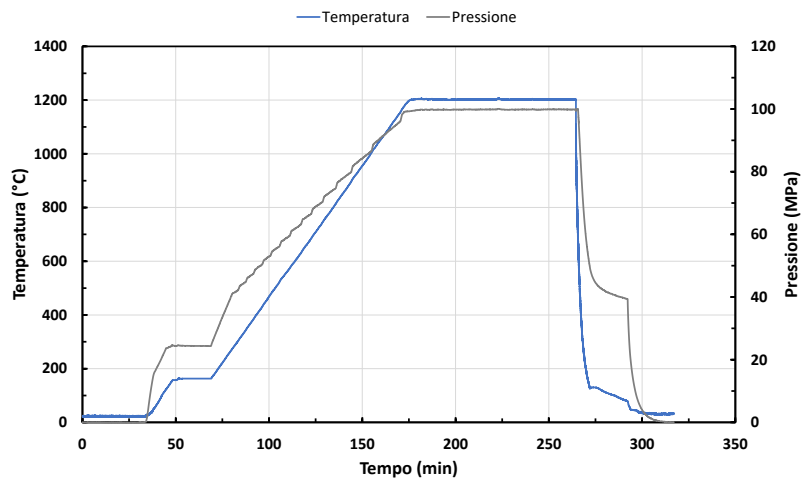


Figura 2.5: Trattamento di HIP DB del campione 3

In questo caso, infatti, l'andamento della pressione non prevede il plateau a circa 20 MPa, ma si è utilizzata una rampa di pressione diretta fino a 100 MPa, dal momento che la sigillatura stessa, realizzata nel forno a vuoto, impedisce all'argon ad alta pressione di infiltrarsi nell'interfaccia. La P è stata inoltre sostenuta al suo valore nominale per tutto il mantenimento in temperatura. La temperatura di 1200 °C, raggiunta anch'essa

tramite una rampa di $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, è stata mantenuta per 90 min, al fine di ottenere un dwell time totale di 120 min, tenendo conto anche del trattamento di vacuum DB. La velocità di raffreddamento media registrata da $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ è stata di circa $135\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Per quanto riguarda i cicli di HIP DB relativi ai campioni 4, 5 e 6, questi differiscono solamente per il target di temperatura impostato ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e sono sostanzialmente sovrapponibili fra di loro, ricalcando l'andamento del grafico in figura 2.4, relativo al campione 2. I campioni 5 e 6, inoltre, essendo stati realizzati in contemporanea, hanno subito il medesimo ciclo termico. Per tutti questi campioni, il raffreddamento ha fatto registrare una velocità media di circa $130\text{ - }140\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, partendo dalla temperatura target fino a circa $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2 Tecniche di analisi

I materiali sono stati dapprima caratterizzati nello stato as received e, in seguito, analizzati dopo il trattamento di diffusion bonding al fine di valutare la morfologia delle giunzioni, la microstruttura, e la diffusione delle specie atomiche. Per raggiungere questi risultati sono state utilizzate diverse procedure sperimentali, di seguito presentate.

2.2.1 Microscopia ottica

L'osservazione al microscopio ottico Leica MEF4M, con associato un dispositivo fotografico DFC295 e software Leica QWin, è stata resa possibile da un'adeguata preparazione metallografica, condotta in modo simile per tutti i materiali e campioni, e da un successivo attacco chimico o elettrolitico. La preparazione metallografica è stata condotta ricavando dei piccoli provini dai semilavorati, nel caso dei materiali as received, oppure sezionando i campioni post DB per mezzo di una troncatrice metallografica Hergon MT60, inglobandoli in seguito in resina fenolica tramite l'inglobatrice Hergon MI-30 e procedendo con l'utilizzo di una lucidatrice Hergon MP 200V. La lucidatura è stata eseguita manualmente, dapprima rettificando la superficie con carte abrasive a grana crescente, fino a 2400, per poi procedere alla lappatura con sospensioni diamantate fino alla dimensione di $1\text{ }\mu\text{m}$.

Per l'osservazione al microscopio ottico dei materiali as received, l'attacco chimico è stato condotto tramite il reagente Kalling 2 (CuCl_2 , HCl e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), depositato sulla superficie di 353 MA e lasciato agire per pochi secondi, mentre quello elettrolitico è stato condotto su AISI 310 con H_3PO_4 in soluzione acquosa al 20% e con l'applicazione di una tensione di 3 V, per circa una decina di secondi, tramite lo strumento Presi-ELLOPOL.

Per l'osservazione dei campioni post DB, sono stati impiegati solamente attacchi elettrolitici in quanto si è riscontrato come questi non causassero l'attacco irregolare della superficie. Inoltre, questo tipo di attacco, in cui il catodo e l'anodo vengono manualmente posizionati e mossi sulla superficie del campione, può essere condotto in modo preferenziale su alcune zone rispetto ad altre, producendo dei risultati omogenei nonostante la diversa natura dei materiali. La successiva analisi al microscopio ottico è stata condotta per osservare principalmente l'interfaccia tra i metalli, al fine di rintracciare nei pressi della stessa variazioni rilevanti a livello microstrutturale, ad esempio in termini di migrazione dei bordi di grano e ricristallizzazione.

Le misure effettuate per valutare la dimensione dei grani a partire dalle immagini acquisite al microscopio ottico sono state condotte, su tutti i materiali e campioni, in accordo con la normativa E112-13 ASTM [67], impiegando il metodo dell'intercetta e avvalendosi del software di elaborazione ImageJ.

I campioni soggetti a DB sono stati osservati anche nella condizione senza attacco metallografico (as polished) per valutare l'effettiva creazione di un interfaccia. Diverse immagini a basso ingrandimento ($50\times$) sono state acquisite per tutti i campioni e successivamente fuse tra di loro al fine di generare un'immagine panoramica della giunzione. Tali immagini, inoltre, così come quelle acquisite a ingrandimenti più elevati ($200\times$ e $500\times$), sono state analizzate mediante il software ImageJ al fine di individuare e valutare la porosità macroscopica e microscopica residua. In quest'ultimo caso, il numero delle immagini acquisite per ogni campione è stato fatto variare in base alla qualità dell'interfaccia formatasi. Di fronte a un'elevata quantità di pori, di dimensioni molto diverse e presenti in modo continuo su tutta la lunghezza della giunzione, è stato acquisito un numero conseguentemente maggiore di immagini. Per quei campioni in cui la porosità si è dimostrata molto contenuta, o comunque limitata a poche porzioni dell'interfaccia, come nel caso del campione 6, un numero inferiore di immagini è risultato essere sufficiente per caratterizzarla in modo completo. La valutazione della superficie media dei pori è stata condotta in modo automatico dal software, analizzando le immagini in modalità binaria.

2.2.2 Microscopia elettronica

I due materiali sono stati anche analizzati mediante microscopia elettronica e spettroscopia EDS. A tale scopo è stato impiegato un microscopio a scansione ZEISS EVO 15 equipaggiato con una sonda EDS Oxford Instruments Ultim Max e affiancato dai software AZtecLive e INCAEnergy per l'acquisizione degli spettri ed estrapolazione dei dati. Tali analisi sono state condotte al fine di caratterizzare con maggior dettaglio i materiali, sia dal punto di vista chimico che microstrutturale.

L'osservazione al microscopio elettronico e la conseguente analisi EDS dei campioni post DB sono state condotte al fine di caratterizzare la giunzione soprattutto in termini di ampiezza di diffusione, facendo sempre affidamento sui medesimi software per l'estrapolazione dei dati spettroscopici.

2.2.3 Prove di durezza

Sui materiali as received sono state effettuate delle prove di durezza Brinell tramite il durometro EMCO-TEST M4U 025, seguendo la normativa ASTM E10-15 [68]. Queste sono state condotte impiegando un indentatore sferico di 2.5 mm e un carico di 62.5 kgf. Utilizzando tali parametri si ricade nel fattore di carico HBW 10. Il valore della durezza Brinell viene calcolato secondo la seguente formula:

$$\text{HBW} = \frac{\text{Forza applicata}}{\text{Area di indentazione}} = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.1)$$

dove F , espressa in chilogrammi forza, è il carico applicato, D (mm) è il diametro dell'indentatore sferico e d (mm) è il diametro medio dell'impronta calcolato su n misurazioni.

Nel caso dei campioni post DB si è scelto di adoperare un microdurometro Leica VMHT con indentatore Vickers al fine di tracciare delle mappe di microdurezza in corrispondenza dell'area di giunzione. I test sono stati condotti in accordo con la normativa ASTM E92-17 [69], utilizzando un carico di 25 gf con un tempo di applicazione di 15 s, per un totale di 43 punti per singolo campione. In accordo con tale normativa, le distanze tra le diverse indentazioni sono state mantenute sufficientemente elevate affinché le misurazioni non si influenzassero a vicenda, garantendo in questo caso una distanza centro-centro non inferiore a tre volte la diagonale dell'impronta. Il valore della durezza Vickers viene calcolato secondo la seguente formula:

$$HV = \frac{\text{Forza applicata}}{\text{Area di indentazione}} = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

dove F , espressa in grammi forza, è il carico applicato, mentre d (mm) è il valore medio delle due diagonali misurate sull'impronta. In questo caso il valore della durezza sarà indicato in termini di HV 0.025, poiché il carico applicato è di 25 gf. La misura delle diagonali è stata condotta tramite acquisizione al SEM delle varie aree di indentazione e successiva valutazione mediante il software ImageJ.

In realtà, i risultati dei test di microdurezza ottenuti con carichi di indentazione particolarmente bassi, non rispecchiano in modo fedele i reali valori attribuibili al materiale. Questo aspetto, dipendente sia da fattori inerenti la meccanica di deformazione del materiale, che dalla natura statistica degli errori di misura, verrà in seguito analizzato più nel dettaglio. L'andamento della microdurezza "apparente" viene mostrato in figura 2.6.

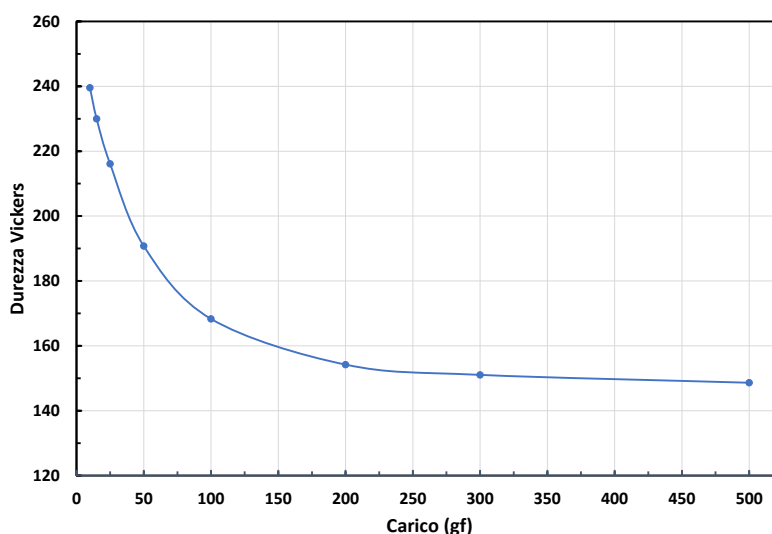


Figura 2.6: Valori di microdurezza ricavati sulla porzione in AISI 310 del campione 2

Questo è stato ricavato, a titolo d'esempio, per la porzione in AISI 310 del campione 2. L'errore commesso per carichi inferiori ai 200 gf aumenta considerevolmente al diminuire di F , facendo registrare dei valori di durezza sempre più elevati, mentre si mantiene pressoché costante per i valori di carico più alti.

Capitolo 3

Analisi dei risultati

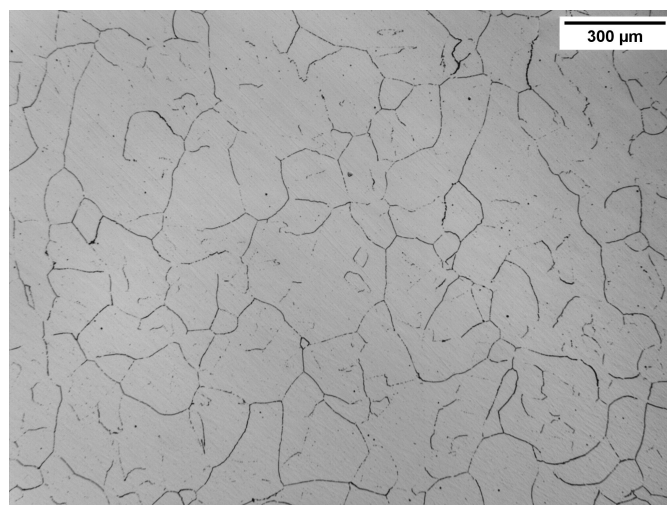
I risultati delle tecniche di caratterizzazione precedentemente introdotte saranno mostrati e commentati dettagliatamente in questo capitolo, mettendo in luce, tramite l'impiego di un'analisi critica, le implicazioni principali, le tendenze emerse e le eventuali anomalie riscontrate. Attraverso un'accurata valutazione dei dati si cercherà di trarre alcune conclusioni significative, andando a creare dei riscontri tra i risultati ottenuti e gli obiettivi prefissati. L'analisi morfologica e microstrutturale delle giunzioni, le prove di microdurezza, la caratterizzazione chimica al microscopio elettronico e la valutazione dei profili di diffusione rappresentano pertanto i principali punti di discussione.

3.1 Analisi al microscopio ottico: morfologia e microstruttura

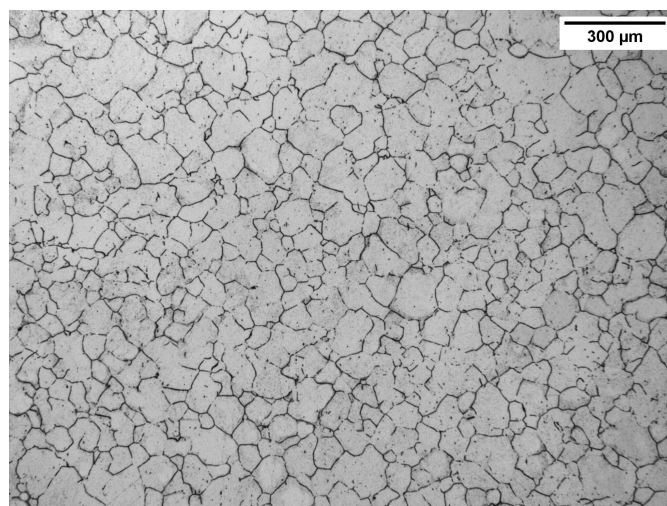
La microscopia ottica ha permesso di caratterizzare le giunzioni sia in termini morfologici, consentendo di verificare l'eventuale formazione di un'interfaccia e la presenza di porosità residua, sia in termini microstrutturali, evidenziando le variazioni a cui sono stati soggetti i grani a seguito del trattamento termico. Tale tecnica è stata convenientemente utilizzata anche per caratterizzare i materiali base, come mostrato di seguito.

3.1.1 Materiali as received

Le microstrutture di AISI 310 e 353MA sono mostrate in figura 3.1. La presenza di grani equiassici, privi di una specifica orientazione spaziale, indica che entrambi i semilavorati forniti sono stati soggetti a dei trattamenti di deformazione plastica massivi seguiti da una ricottura di ricristallizzazione. Entrambi gli attacchi mettono in evidenza la struttura austenitica delle due leghe, mostrando una dimensione media del grano superiore nell'AISI 310. In tabella 3.1 viene riportata la dimensione media dei grani relativa ai due materiali.



(a)



(b)

Figura 3.1: Microstrutture a un ingrandimento di 50×: (a) AISI 310 attaccato elettroliticamente con H_3PO_4 in H_2O al 20%, (b) 353 MA attaccato chimicamente con Kalling 2

Tabella 3.1: Dimensione dei grani per i materiali AR

| Lega | Dimensione grani (μm) | N. ASTM |
|----------|------------------------------|---------|
| AISI 310 | 143 ± 13 | 2.0-2.5 |
| 353 MA | 65 ± 4 | 4.5 |

3.1.2 Campioni realizzati

Il primo passo compiuto per valutare la corretta riuscita delle giunzioni è stato quello di osservare i campioni, sezionati lungo l'asse verticale, in condizioni as polished e anche successivamente all'attacco elettrolitico per studiarne la morfologia assieme alla porosità residua e alla microstruttura. In particolare, durante la valutazione microstrutturale di alcuni campioni, si è assistito alla presenza di due fenomeni indipendenti che contribuiscono all'efficace realizzazione della giunzione: la migrazione dei bordi di grano attraverso l'interfaccia e la ricristallizzazione. In letteratura questa è stata riscontrata anche in condizioni di basse deformazioni, caratteristiche dei processi di DB [70]. Entrambi i processi migliorano le proprietà meccaniche della giunzione in quanto ne eliminano la struttura planare, rendendola di fatto più simile al bulk del materiale. Nelle varie analisi condotte, la superficie di accoppiamento considerata, anche per i campioni 1 e 2 privi di foro passante, è esclusivamente quella laterale del cilindretto e della base.

Come verrà mostrato in seguito, in riferimento al campione 6, la giunzione è avvenuta con successo pur operando in HIP a 1100 °C, ovvero alla temperatura più bassa tra quelle impiegate. Ciò indica come l'accoppiamento iniziale delle parti sia, effettivamente, il fattore maggiormente limitante la corretta realizzazione dell'esperimento. L'obiettivo finale, pertanto, è stato quello di identificare sia una geometria che una tecnica di accoppiamento ottimale, capace di ridurre al minimo i difetti, sia un trattamento termico di giunzione efficace per ottenere i migliori risultati. Questi aspetti sono strettamente connessi tra loro e devono essere valutati insieme. Inoltre, la scelta di trattare i campioni a temperature non inferiori ai 1100 °C, è stata condotta al fine di operare oltre la soglia di solubilizzazione per entrambi i materiali, che si attesta attorno ai 1100 °C [52, 58].

In figura 3.2 è possibile visionare la giunzione realizzata tramite vacuum DB del campione 1. Il vuoto allungato e di grandi dimensioni è dovuto essenzialmente alla difficoltà riscontrata nell'accoppiare in modo perfettamente allineato le due parti. Un leggero disallineamento lungo l'asse verticale, durante l'operazione di pressatura, ha infatti comportato il non perfetto contatto tra le superfici, specialmente verso la base del componente, influenzando il processo di giunzione. La cavità presente sulla base è invece conseguenza del raggio di raccordo impartito dall'utensile alla piastrina di 353 MA, che ha impedito fisicamente l'arrivo in battuta del cilindretto. Al di là della presenza di questo tipo di difetti, strettamente dipendenti da considerazioni geometriche e dalle difficoltà riscontrate durante la fase di accoppiamento meccanico, un indice della corretta riuscita della giunzione è rappresentato dalla porosità residua all'interfaccia.

In questo caso, la presenza di porosità è intervallata da regioni in cui l'unione è avvenuta in modo completo. Ciò potrebbe suggerire, limitatamente a questo tipo di accoppiamento, la necessità di prolungare il trattamento in forno. Tuttavia, con molta probabilità, la presenza di porosità residua potrebbe essere causata dalla mancata applicazione di un carico diretto sulle superfici di giunzione, sfavorendo la deformazione plastica e l'accomodamento delle asperità. In questo campione il contatto tra le superfici è stato incentivato solamente dall'interferenza meccanica delle parti e dal differente CTE dei materiali durante il riscaldamento. Tali soluzioni, evidentemente, non sono state del tutto efficienti per il vacuum DB. Nel caso del campione 1 si registra una porosità macroscopica con dimensione media di 24.4 μm^2 . Questa si distribuisce lungo la verticale in modo piuttosto regolare



Figura 3.2: Giunzione del campione 1

(non considerando le due grossa cavità in prossimità della base). La microporosità presenta dimensioni medie di $0.84 \mu\text{m}^2$ e si distribuisce in modo semi-continuo lungo la verticale, intervallandosi regolarmente con aree in cui la giunzione è avvenuta in maniera completa.

In figura 3.3 è riportata l'interfaccia del campione 1 con evidenziata la microstruttura. La linea di giunzione, delimitata dall'orientamento verticale dei bordi grano, risulta chiaramente visibile, indicando una limitata migrazione dei grani stessi. Questo fenomeno è stato comunque riscontrato in alcune zone, come mostrato in figura 3.4. La presenza di grani di piccola dimensione sulla porzione in 353 MA, di estensione minore rispetto al valore medio registrato per il materiale AR e inferiori in dimensione anche a quelli lontani dall'interfaccia, può suggerire l'avvenuta ricristallizzazione locale del materiale. Eventuali tracce di ricristallizzazione si possono spiegare ricordando che, durante la creazione della giunzione, a causa delle strette tolleranze geometriche, i due materiali tendono a interagire tra di loro e non si esclude che si accumulino della deformazione plastica tra i due.

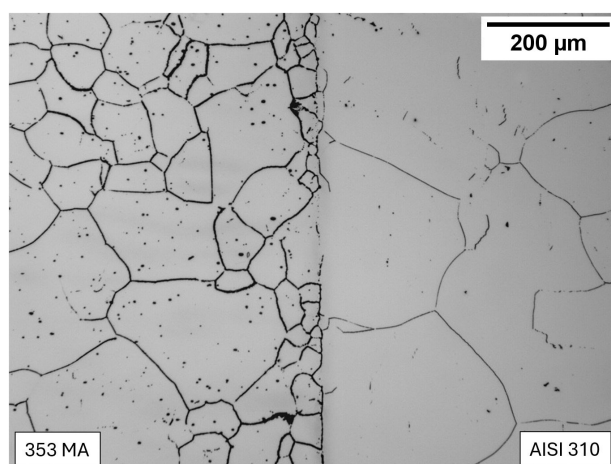


Figura 3.3: Interfaccia di giunzione del campione 1

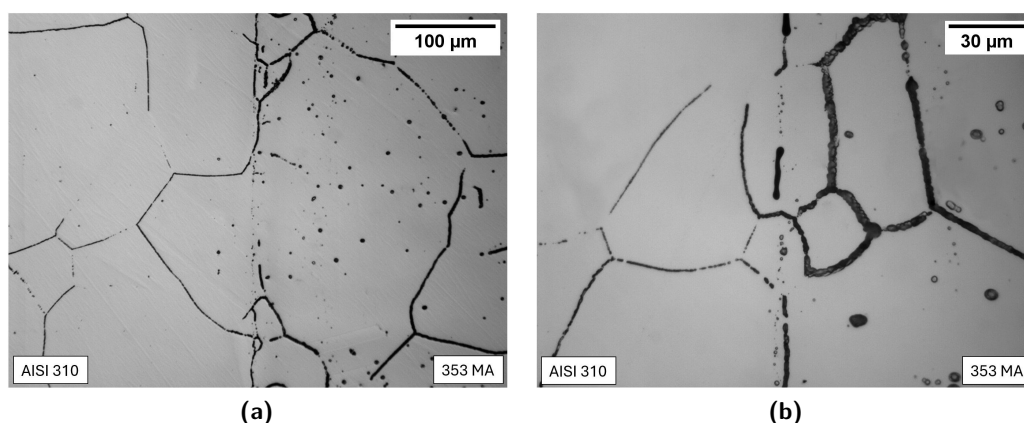


Figura 3.4: Dettaglio sulla migrazione dei bordi di grano nel campione 1: questi si muovono attraverso l'interfaccia lasciandosi dietro alcune microporosità, indicanti l'iniziale arrangiamento della giunzione

La figura 3.5 mostra la giunzione realizzata per il campione 2. Anch'esso è stato accoppiato per interferenza e mostra una superficie di giunzione molto omogenea, verosimilmente grazie all'utilizzo di alta pressione durante il ciclo di HIP DB. Questa ha operato in modo tale da diminuire, sin dai primi step di processo, la porosità all'interfaccia per mezzo della deformazione plastica localizzata. I processi diffusivi sono stati pertanto favoriti, al punto da ottenere, a parità di tempo e temperatura di mantenimento, una giunzione migliore rispetto al campione 1. Il difetto principale di tale campione, facilmente individuabile, risiede nella presenza di una grossa cavità alla base. Questa è dovuta sostanzialmente alla difficoltà riscontrata nel calettare per interferenza il cilindretto nella sede, pur facendo affidamento sulla dilatazione termica della base. Inoltre, la presenza di aria al suo interno ha verosimilmente impedito in modo ulteriore l'arrivo in battuta del cilindro. Ciononostante,



Figura 3.5: Giunzione del campione 2

tale inconveniente non ha pregiudicato in alcun modo la corretta riuscita dell'esperimento, che ha mostrato invece la quasi perfetta riuscita della giunzione.

La porosità macroscopica mostra una dimensione media di $21.2 \mu\text{m}^2$. Questa si concentra soprattutto nella zona centrale e inferiore dell'interfaccia. In questo caso, quindi, la sua presenza è localizzata in poche aree delimitate e rappresenta una piccola porzione della lunghezza totale di giunzione. La microporosità presenta una dimensione media di $0.46 \mu\text{m}^2$ e, anche in questo caso, si distribuisce in modo semi-continuo lungo l'interfaccia, intervallandosi regolarmente ad aree completamente unite. Su di esse non è stato possibile rintracciare alcuna porosità a un ingrandimento di $500\times$. A titolo d'esempio si riporta in figura 3.6 un'immagine relativa alla presenza di cavità microscopiche, assieme a una porzione in cui la giunzione non mostra alcun difetto. La presenza di microporosità, simile nei primi due campioni, potrebbe essere indice di una giunzione che, man mano, stava progredendo verso la completa realizzazione. Limitatamente al tipo di accoppiamento realizzato e alle condizioni operative impiegate, un aumento del tempo di processo avrebbe verosimilmente condotto a questo risultato. La porosità macroscopica, invece, è strettamente collegata all'accoppiamento meccanico iniziale non perfetto, che condiziona notevolmente la riuscita e la tempistica necessaria per ottenere una giunzione completamente densa.

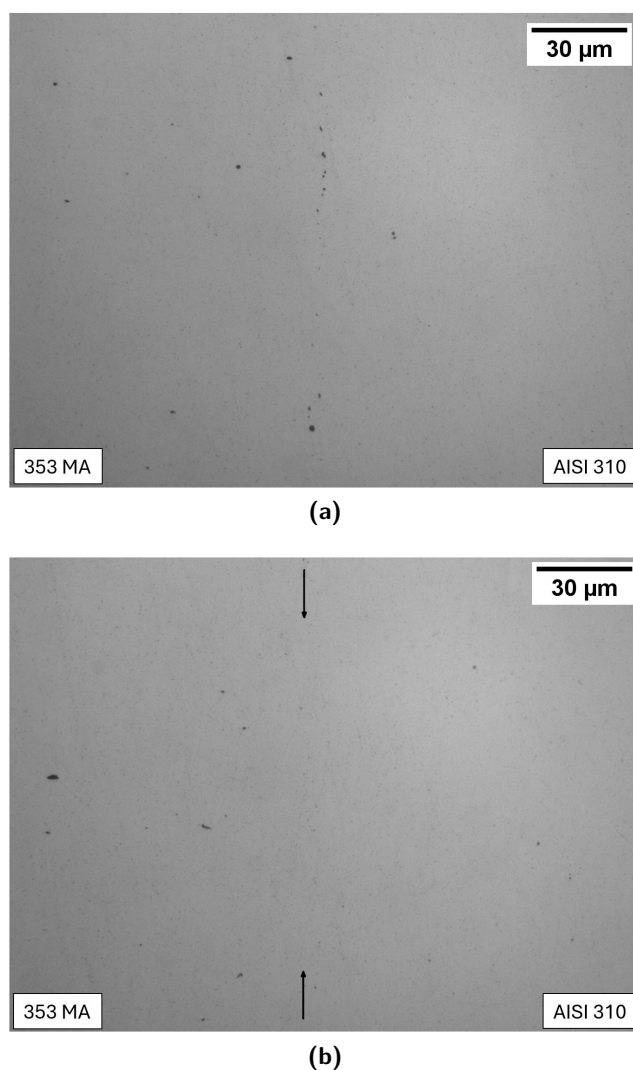


Figura 3.6: Dettaglio all'interfaccia del campione 2, acquisizione a 500 \times : (a) microporosità residua e (b) giunzione priva di difetti

La microstruttura della giunzione è riportata in figura 3.7. Anche in questo caso, nonostante la buona riuscita della giunzione dal punto di vista morfologico e la bassa porosità residua, i processi di ricristallizzazione e migrazione dei bordi grano sono comunque confinati a delle limitate porzioni d'interfaccia. Una possibile spiegazione al contenuto riarrangiamento dei grani può essere attribuita alla qualità dell'accoppiamento meccanico iniziale. Come già affermato, infatti, questo rappresenta un aspetto critico per la realizzazione del campione. Se questo non risulta essere perfettamente ottimizzato, è lecito aspettarsi un non perfetto contatto iniziale delle superfici, comportando quindi delle cinetiche di giunzione più lente. Un tempo maggiore sarà infatti speso per portare avanti le fasi iniziali del DB, riguardanti il collasso delle asperità e la formazione di porosità chiuse.

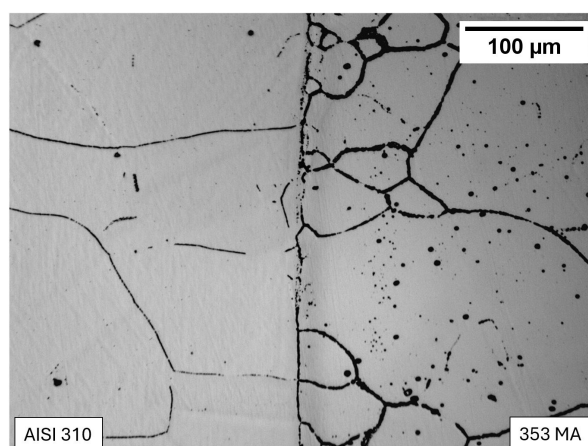


Figura 3.7: Interfaccia di giunzione del campione 2

Al contrario, la migrazione dei bordi di grano avviene principalmente nelle fasi finali del processo, in cui i meccanismi diffusivi all'interfaccia rivestono un ruolo preponderante.

In figura 3.8 è mostrata la sezione relativa al campione 3 dopo che questo è stato sottoposto al processo di vacuum DB e HIP DB. L'utilizzo di entrambe le tecniche è stato esplorato al fine di valutare la possibilità di creare una pre-giunzione all'interno del forno a vuoto che potesse, successivamente, sigillare l'interfaccia dall'infiltrazione di argon in HIP. La qualità finale della giunzione, tuttavia, si è dimostrata inferiore rispetto a quella dei campioni 1 e 2, pur operando alla medesima temperatura e sfruttando in aggiunta uno step intermedio di sigillatura. La porosità residua presenta dimensioni notevoli anche a seguito di un tempo di mantenimento di 120 min, indice di un non adeguato contatto iniziale delle superfici. L'intimo contatto tra queste, in precedenza al trattamento termico, si riscontra, allo stesso modo degli altri campioni, soprattutto nella porzione superiore dell'accoppiamento, poiché interessato da deformazioni plastiche. Questo aspetto concorre a sua volta a definire come fattore limitante, per la corretta riuscita dell'esperimento, l'accoppiamento meccanico iniziale, che necessita di essere condotto con altre modalità, come sarà mostrato per il campione 6. Ad eccezione della porzione inferiore del campione, la porosità residua è di tipo chiuso e non comunica con l'esterno, lasciando supporre che la sigillatura nel forno a vuoto sia avvenuta con un certo grado. Se così non fosse stato, l'argon, infiltrandosi nelle porosità aperte, ne avrebbe impedito completamente la chiusura. Una spiegazione a tale inconveniente può essere imputata a una non perfetta fresatura delle parti, dovuta ad esempio alle vibrazioni dell'utensile, così come a un leggero disallineamento lungo l'asse verticale durante il calettamento meccanico.

La porosità macroscopica del campione 3 si attesta a $51.7 \mu\text{m}^2$, valore decisamente più elevato rispetto ai campioni precedenti. Su di esso è presente una grossa cavità nella parte superiore, imputabile sicuramente a un difetto scaturito durante l'accoppiamento meccanico. In questo campione la porosità macroscopica si presenta in punti isolati dell'interfaccia, escludendo la cavità aperta alla base, mentre, a ingrandimento superiore, la microporosità ha fatto registrare dimensioni medie di $2.9 \mu\text{m}^2$. Si nota pertanto come molte cavità, in modo simile ai campioni 1 e 2, siano andate incontro alla chiusura quasi completa.



Figura 3.8: Giunzione del campione 3

Le medesime osservazioni, relative ai campioni precedenti e inerenti la microstruttura dell'interfaccia, possono essere applicate anche nel caso del campione 3, la cui giunzione, attaccata elettroliticamente, è mostrata in figura 3.9.

Anche per il campione 4, trattato in HIP a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e riportato in figura 3.10, si registra la presenza di porosità. Queste però, sebbene estese lungo tutta l'interfaccia, sono di tipo chiuso, indicando una efficace sigillatura durante lo step a bassa pressione in HIP. Ciononostante, la loro presenza dopo 120 min di trattamento, è comunque indice di un non perfetto accoppiamento iniziale, anche stavolta realizzato con tolleranza. L'utilizzo di una temperatura inferiore potrebbe avere anche sfavorito la chiusura di queste porosità.

La porosità macroscopica fa registrare una dimensione media di $111.6\text{ }\mu\text{m}^2$, risultando anche in questo caso molto più elevata rispetto ai campioni precedenti. Questa, inoltre, è presente lungo tutta la lunghezza di giunzione, dando vita a delle cavità piuttosto allungate, invece che sferiche, indicando che, pur dopo 120 min di trattamento, il processo di giunzione si era interrotto con largo anticipo. Anche in questo caso è presumibile pensare che la responsabilità dei difetti possa essere imputata alla geometria della giunzione. A ingrandimento maggiore, la porosità ha fatto registrare dimensioni medie di $34.1\text{ }\mu\text{m}^2$, per cui la dimensione caratteristica dei pori più piccoli rimane comunque molto elevata, suggerendo in questo caso una sigillatura meno efficace.

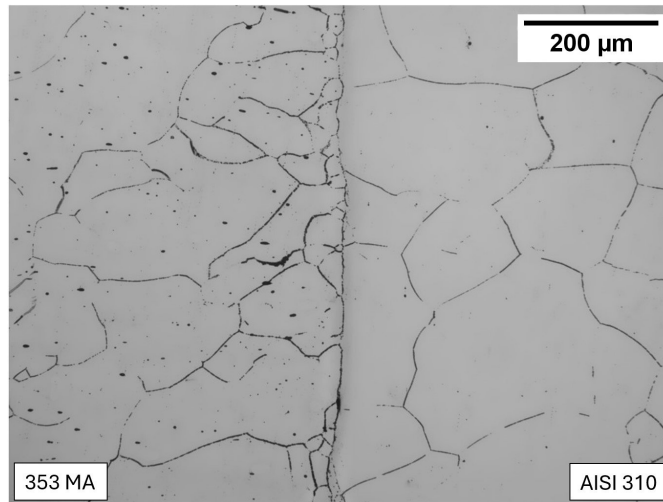
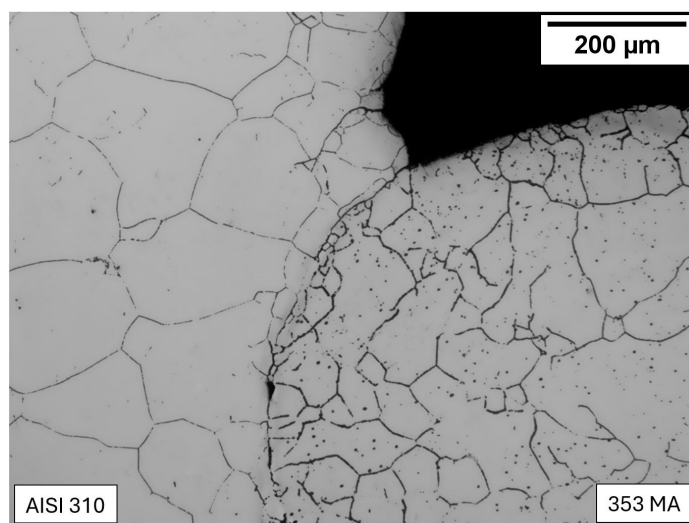


Figura 3.9: Interfaccia di giunzione del campione 3

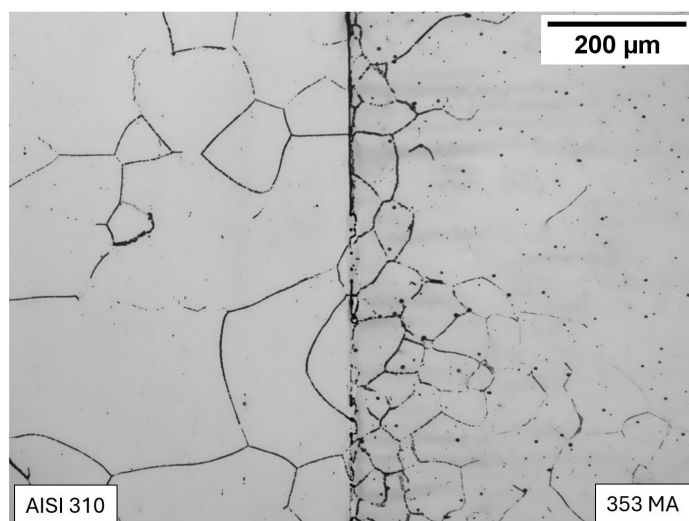


Figura 3.10: Giunzione del campione 4

In merito alla microstruttura dell'interfaccia del campione 4, mostrata in figura 3.11, si possono trarre conclusioni simili alle precedenti.



(a)



(b)

Figura 3.11: Interfaccia di giunzione del campione 4: (a) deformazione plastica nella porzione superiore del campione con visibili i grani di piccola dimensione, (b) porzione mediana della giunzione

In particolare, nell'immagine (b) si osserva, nella porzione inferiore, la riorganizzazione dei grani nei termini precedentemente descritti, mentre nella porzione superiore è ancora ben visibile la linea di giunzione verticale.

Il campione 5, riportato in figura 3.12 e trattato in HIP a 1100 °C, mostra evidenti limiti nella realizzazione.

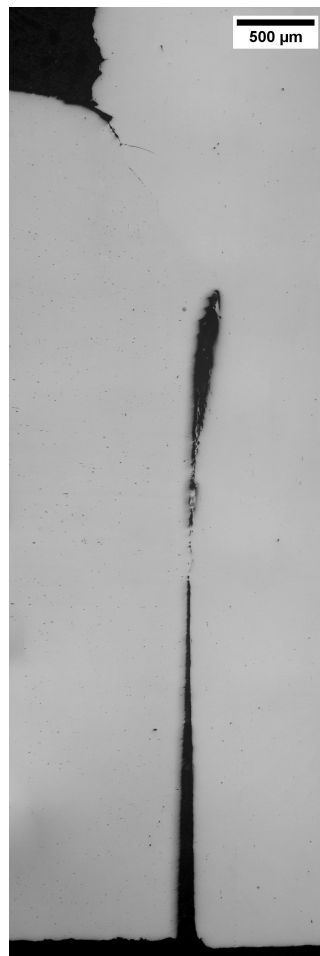


Figura 3.12: Giunzione del campione 5

Con eccezione della parte superiore in cui ha luogo l'intimo contatto delle superfici, scaturito dagli stress meccanici applicati durante la fase di accoppiamento, la giunzione è da ritenersi fallimentare su quasi tutta la lunghezza. Una serie di fattori, imputabili a complicazioni in opera di fresatura e a delle problematiche in fase di accoppiamento, hanno impedito di ottenere dei risultati accettabili. La giunzione mostra una grande difettosità, provocata dalla presenza di un difetto affiorante, comunicante con l'esterno. Questo ha permesso all'argon di infiltrarsi al suo interno, impedendo di fatto l'ottenimento della giunzione. Su tale campione non è stata quindi effettuata alcuna analisi in merito alla porosità residua.

La figura 3.13, relativa al campione 5, mostra anch'essa la presenza di grani molto fini all'interfaccia. In questa specifica sezione si osserva anche la presenza di una cricca separante le due metà della giunzione, che si dirama anche all'interno del cilindretto. Questo inconveniente risulta essere sempre riconducibile agli stress meccanici subiti dai materiali durante l'accoppiamento meccanico, a causa delle strette tolleranze adottate.

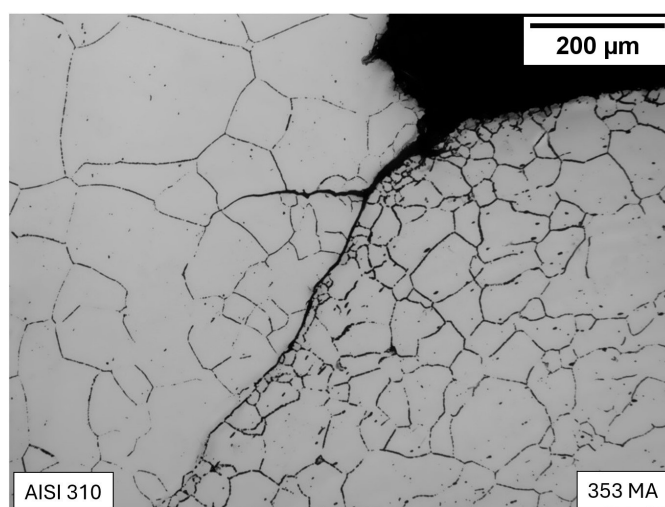


Figura 3.13: Interfaccia di giunzione del campione 5

Per eliminare qualsiasi problema in fase di accoppiamento, derivante dalla difficoltà nel calettare i due componenti per interferenza, oltre che per scongiurare la presenza di porosità residua dovuta al calettamento con tolleranza, una nuova strada è stata intrapresa per il campione 6. Come già anticipato, la pressione esercitata sulle facce piane del cilindro ne ha provocato la dilatazione all'interno del foro. Questa condizione, sfruttando l'elevata duttilità del cilindro, ha permesso di avvicinare ulteriormente le due superfici da unire.

La giunzione relativa al campione 6 è riportata in figura 3.14. L'area di contatto iniziale, molto estesa in questo caso, non solo ha scongiurato in modo efficace l'infiltrazione di argon durante il ciclo di HIP DB, ovvero il medesimo del campione 5, ma ha garantito la riuscita della giunzione con un livello di porosità quasi nullo. Utilizzando questa tecnica di accoppiamento, non solo l'integrità geometrica viene mantenuta, evitando lo scorrimento relativo tra le parti con conseguenti deformazioni, ma si ottiene una giunzione pressoché perfetta pur operando a temperatura inferiore e senza necessità di riscaldare la piastra di base per facilitare l'accoppiamento, evitando quindi di ossidarne la superficie interna.

Dei risultati ottimi sono stati raggiunti dal punto di vista della porosità. Nella sezione analizzata a basso ingrandimento non è stato possibile rintracciarne, mentre una porosità microscopica, con dimensione caratteristica di $1.9 \mu\text{m}^2$ è stata registrata. Questa, tuttavia, è stata rilevata solamente in pochissimi punti dell'interfaccia, lasciando quindi spazio a una giunzione continua e omogenea praticamente su tutta la sua lunghezza. Uno dei pochi punti in cui è stata individuata la presenza di cavità è riportato in figura 3.15. La compressione esercitata sulle superfici del cilindro ha permesso di portare a livelli minimi la porosità residua, pur operando a temperatura inferiore rispetto, per esempio, ai campioni 1 e 2. La dimensione leggermente superiore delle cavità rispetto a tali campioni può essere attribuita, molto probabilmente, a variazioni morfologiche locali. Senza ombra di dubbio, è possibile affermare che questa tipologia di accoppiamento si sia dimostrata efficace nel massimizzare il contatto iniziale tra le superfici, contrastando inoltre qualsiasi infiltrazione di argon ad alta pressione e garantendo la corretta riuscita della giunzione.



Figura 3.14: Giunzione del campione 6

In figura 3.16 viene invece raffigurata l'interfaccia di giunzione relativa al campione 6 in seguito all'attacco elettrolitico. Di notevole interesse risulta la nucleazione e crescita di numerosi grani lungo l'intera estensione dell'interfaccia. Questo aspetto, unitamente alla migrazione dei bordi di grano, contribuisce a incrementare la qualità della giunzione. Anche in questi termini la qualità di tale campione risulta essere la migliore. Una possibile spiegazione di questo fenomeno può essere ricondotta al migliore accoppiamento iniziale delle superfici. Questo avrebbe incentivato la migrazione dei bordi di grano e la ricristallizzazione lungo tutta la giunzione. Solamente una minima quantità di microporosità residua è presente all'interfaccia che, grazie alla migrazione e formazione dei nuovi grani, si localizza all'interno di essi. In conseguenza delle temperature di processo inferiori, inoltre, il fenomeno della coalescenza e ingrossamento dei grani è molto meno presente, come visionabile nella porzione in 353 MA. In tal senso, la microstruttura differisce poco da quella riportata precedentemente in figura 3.1, relativa ai materiali base. Sotto questo punto di vista, realizzare la giunzione a temperature inferiori contribuisce a non modificare eccessivamente la dimensione cristallografica dei materiali.

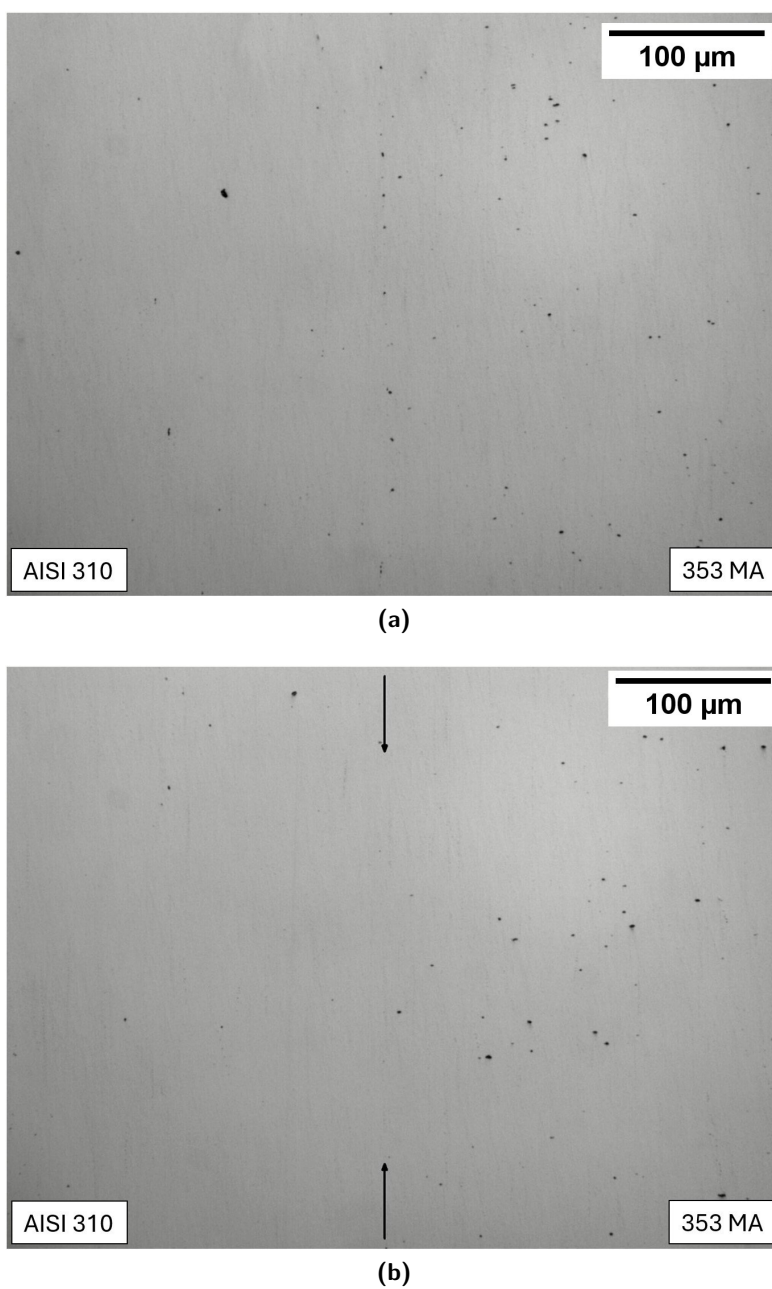
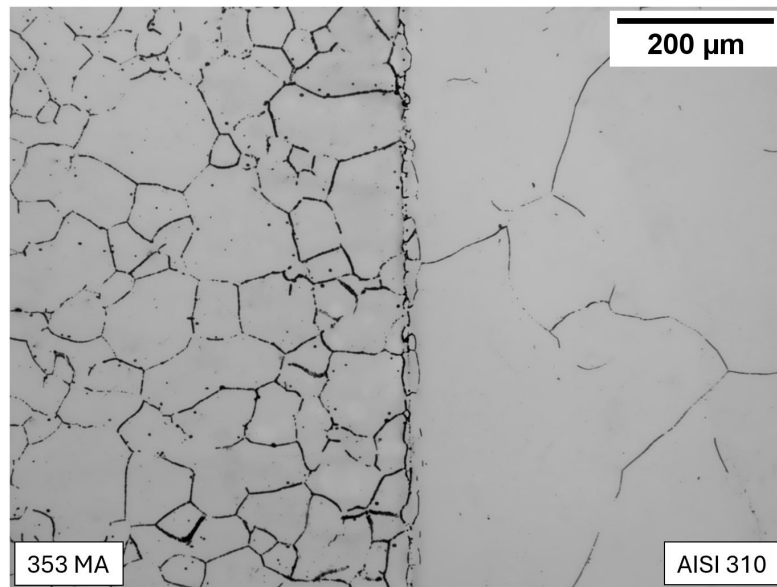
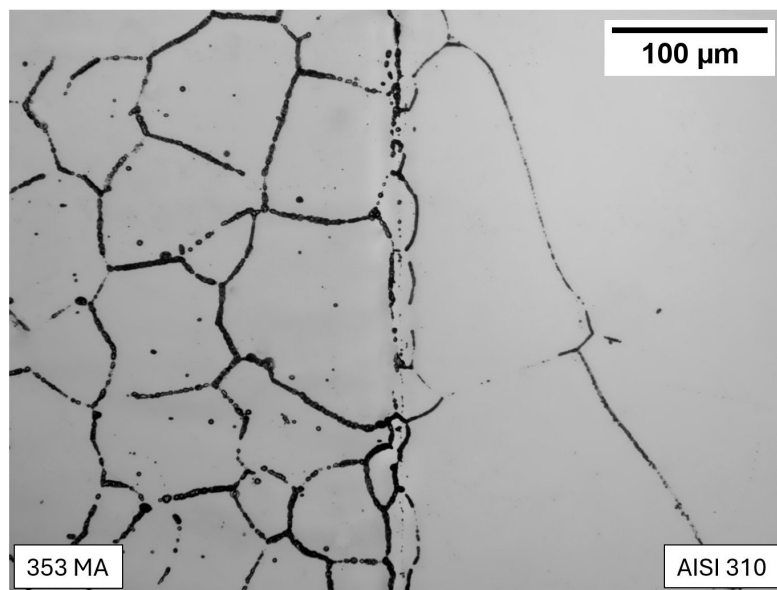


Figura 3.15: Dettaglio all'interfaccia del campione 6, acquisizione a 200×: (a) microporosità residua e (b) giunzione priva di difetti



(a)



(b)

Figura 3.16: Interfaccia di giunzione del campione 6: (a) grani di piccola dimensione che si dispongono lungo l'interfaccia, (b) microporosità visibile all'interno dei grani

In modo simile a quanto fatto per i materiali AR, anche nel caso dei campioni post DB si è proceduto andando a valutare la dimensione media dei grani. Questa viene riportata in tabella 3.2 in riferimento ai due materiali adoperati.

Tabella 3.2: Dimensione dei grani per i campioni post DB

| Campioni | Dimensione grani (μm) | | N. ASTM | |
|------------|------------------------------------|--------------|----------|---------|
| | AISI 310 | 353 MA | AISI 310 | 353 MA |
| Campione 1 | 182 ± 24 | 135 ± 19 | 1.5-2.0 | 2.0-3.0 |
| Campione 2 | 190 ± 28 | 129 ± 28 | 1.0-2.0 | 2.0-3.5 |
| Campione 3 | 156 ± 17 | 118 ± 29 | 2.0-2.5 | 2.0-3.5 |
| Campione 4 | 170 ± 26 | 94 ± 21 | 1.5-2.0 | 3.0-4.5 |
| Campione 5 | 160 ± 13 | 75 ± 10 | 2.0 | 4.0-4.5 |
| Campione 6 | 308 ± 58 | 83 ± 13 | 0-0.5 | 3.5-4.5 |

Confrontando tali risultati con quelli riportati precedentemente in tabella 3.1, relativi ai materiali AR, si osserva, come preventivato, un sensibile aumento della dimensione media del grano per entrambi i materiali.

Nel caso del campione 1, trattato per vacuum DB a 1200°C , la lega 353 MA subisce un ingrossamento del grano del 108% rispetto alla dimensione registrata nel materiale as received ($65 \mu\text{m}$), mentre la porzione in AISI 310 subisce una variazione del 27% rispetto al valore iniziale ($143 \mu\text{m}$). Questo andamento, che si registra anche negli altri campioni, consente di affermare che la lega 353 MA è maggiormente soggetta a *coarsening*. Tale effetto risulta evidente soprattutto alla temperatura di 1200°C , relativa ai primi tre campioni realizzati, mentre a temperatura inferiore, come ad esempio nel campione 5 ottenuto a 1100°C , la variazione dimensionale è molto più contenuta, assestandosi al 12% per la porzione in AISI 310 e al 15% per quella in 353 MA.

Con eccezione di alcune minori fluttuazioni, imputabili a piccole variazioni microstrutturali o a incertezze di misurazione, è possibile comunque affermare che i grani abbiamo subito, nel complesso, un ingrossamento tanto maggiore quanto più alta è stata la temperatura di processo. La porzione in AISI 310 del campione 6, tuttavia, risulta essere molto dissimile dalle altre. Questo è dovuto, con tutta probabilità, a una certa disomogeneità della microstruttura all'interno del semilavorato di partenza, piuttosto che al ciclo di DB.

In conclusione, sebbene l'ingrossamento dei grani sia avvenuto per entrambi i materiali, la dimensione media di quelli relativi ad AISI 310 si è mantenuta maggiore rispetto a quelli di 353 MA, in accordo con quanto già visto per i materiali AR. Tuttavia, la variazione percentuale della grandezza media dei grani, nei due materiali costituenti il medesimo campione, si è dimostrata diversa, ovvero maggiore nel 353 MA.

L'andamento della dimensione media dei grani al variare della temperatura, a parità di processo utilizzato (in questo caso HIP DB dei campioni 2, 4 e 5), viene riportato in figura 3.17. Limitatamente al range di temperatura considerato, i dati vengono adeguatamente interpolati da due rette, entrambe descritte da un'equazione caratteristica del tipo $y = mx + q$. La pendenza m della retta, prevista da questo semplice modello matematico, è indipendente dalla temperatura. Tuttavia, essendo questa un indice diretto della velocità

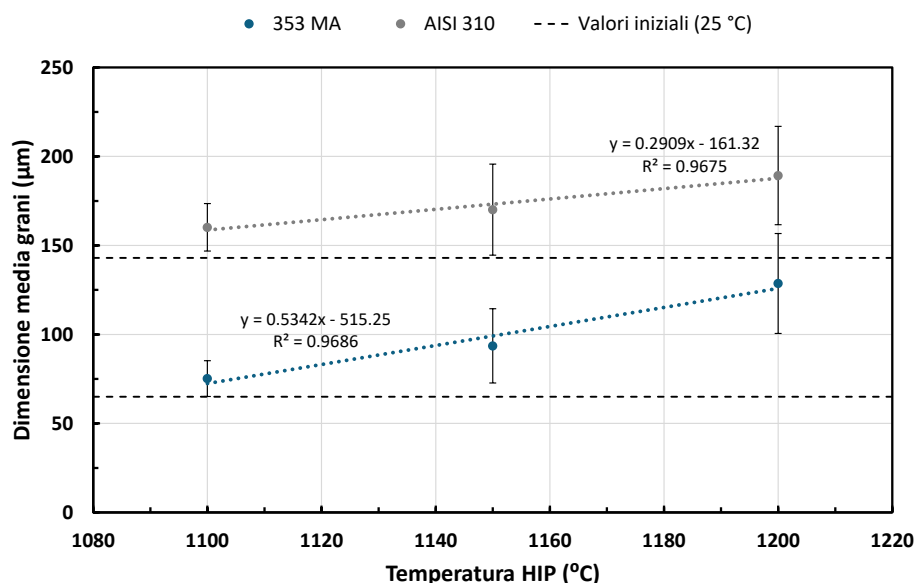


Figura 3.17: Variazione della dimensione media dei grani in funzione della T : valori ricavati in riferimento ai campioni 2, 4 e 5, realizzati per HIP DB

di ingrossamento del grano, è lecito supporre che possa essere strettamente legata ai parametri caratteristici del materiale, come l'energia d'attivazione per i processi diffusivi e la diffusività stessa, aumentando di conseguenza con essa. Con riferimento ai tempi di processo adottati, alla temperatura di 1100 °C si osserva una variazione dimensionale contenuta, indicando per entrambi i materiali un buon mantenimento delle proprietà microstrutturali e, quindi, meccaniche ad alta temperatura. È lecito supporre, dunque, che a temperature operative inferiori a quelle qui adottate, i materiali selezionati possano garantire mantenimento stabile della microstruttura.

Un altro fenomeno che è possibile osservare riguarda la formazione di grani di grandi dimensioni a seguito della coalescenza di quelli più piccoli, come mostrato in figura 3.18, relativa alla porzione in 353 MA del campione 2, la quale si caratterizza anche per la presenza di alcuni geminati. Questo fenomeno dà vita a una microstruttura sensibilmente diversa rispetto a quella dei materiali AR, precedentemente riportata in figura 3.1, mostrando la contemporanea presenza di grani con estensione molto dissimile. Questa considerazione risulta essere valida per entrambi i materiali costituenti, soprattutto, i campioni realizzati alla temperatura più elevata.

Per concludere, le analisi condotte al microscopio ottico hanno mostrato che i campioni 3, 4 e 5 sono stati quelli che hanno riportato il maggiore grado di difettosità. La mancata realizzazione di una giunzione continua lungo tutta l'interfaccia è, con tutta probabilità, da imputare alla leggera tolleranza impiegata per facilitare l'accoppiamento. Ciononostante, il processo di calettamento meccanico, attraverso un certo grado di deformazione plastica delle superfici, ha indirettamente contribuito a prevenire l'infiltrazione di argon all'interfaccia, generando delle porosità chiuse nei campioni 3 e 4. Al contrario, l'interferenza adottata per i primi due campioni ha mostrato, soprattutto per il campione 2 trattato in HIP, di poter

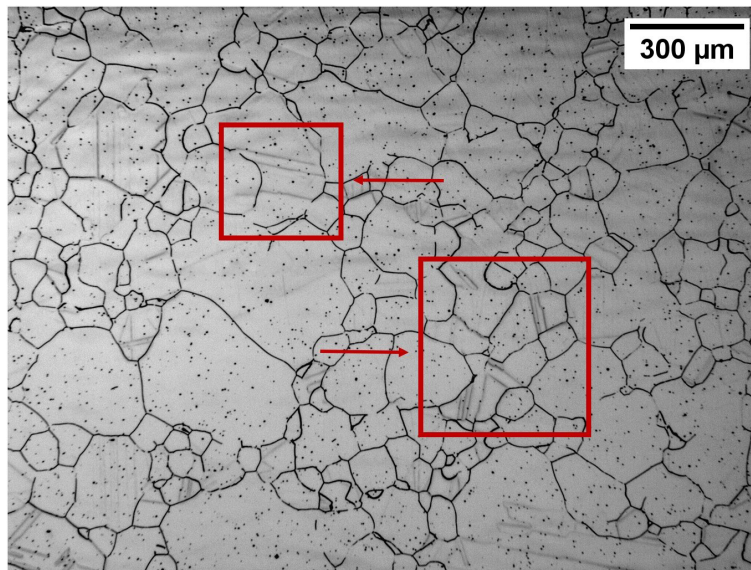


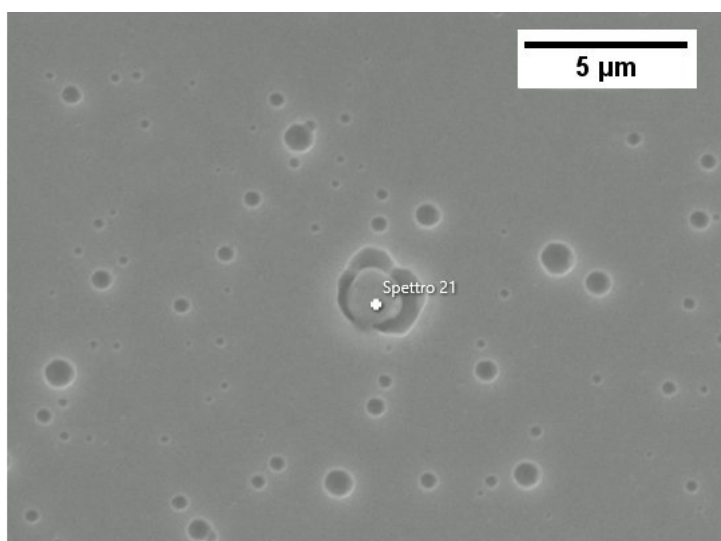
Figura 3.18: Porzione in 353 MA del campione 2: si osservano grani con dimensione molto diversa e alcuni geminati, tipici delle leghe austenitiche, evidenziati in rosso

generare delle interfacce migliori poiché contribuisce in modo sensibile a incrementare il contatto superficiale iniziale. Risulta chiaro come il perfetto accoppiamento delle superfici rivesta un ruolo di assoluta importanza durante il DB. Questo è particolarmente evidente nelle condizioni di processo qui adoperate, che non prevedono l'applicazione di carichi esterni durante il vacuum DB o la sigillatura del componente durante l'HIP DB, ma fanno solo affidamento sul contatto metallo-metallo garantito dall'accoppiamento per interferenza o dal differente CTE dei materiali. A riprova di ciò, solo nel caso del campione 2 e, soprattutto, 6 è stato possibile ottenere delle giunzioni quasi prive di difetti. In quest'ultimo caso, la giunzione ha mostrato a livello microstrutturale il più alto grado di ricristallizzazione e migrazione dei grani lungo l'interfaccia, garantendo potenzialmente delle migliori proprietà meccaniche, a loro volta incentivate dal limitato ingrossamento dei grani. In definitiva, il particolare tipo di calettamento impiegato su tale geometria rappresenta una valida alternativa alla sigillatura per incapsulamento o saldatura. Tali aspetti relativi all'ingegnerizzazione dell'accoppiamento meccanico appaiono promettenti e potrebbero, con ulteriori studi e approfondimenti, rappresentare una soluzione su cui fare affidamento.

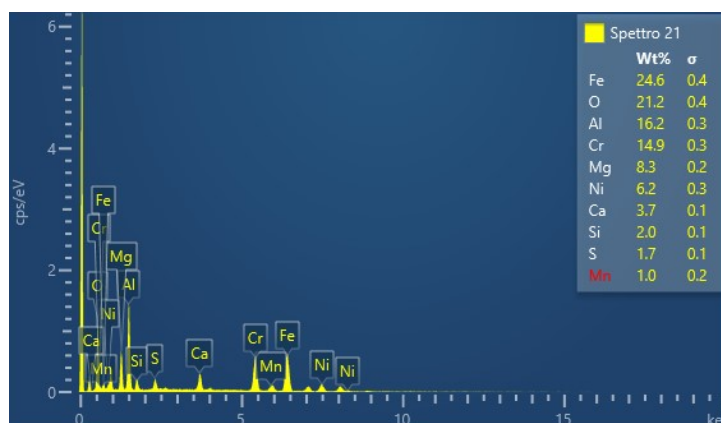
3.2 Analisi al microscopio elettronico e profili di diffusione

Il microscopio elettronico è stato adoperato anzitutto per caratterizzare i materiali base, confermandone la composizione chimica mediante spettroscopia EDS e valutando l'eventuale presenza di inclusioni e seconde fasi.

Lo spettro 21 in figura 3.19, relativo all'AISI 310, mostra la presenza di un'inclusione sferica all'interno della matrice metallica.



(a)

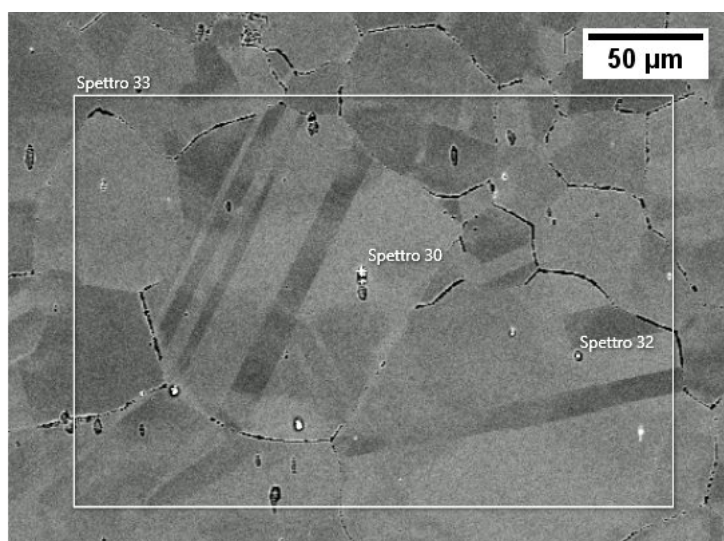


(b)

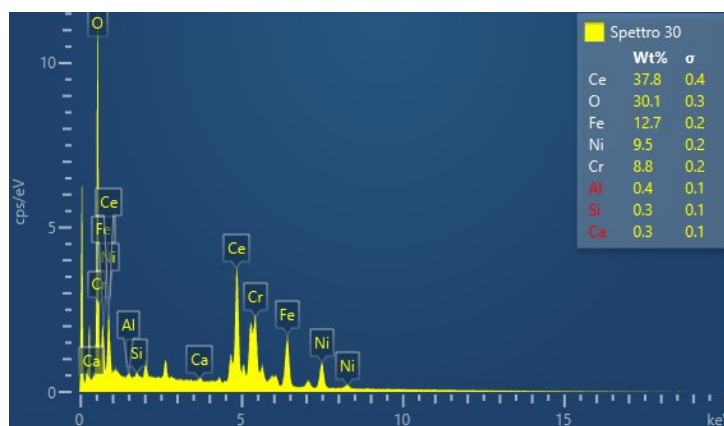
Figura 3.19: Acquisizione SEM di AISI 310, attacco Kalling 2: (a) inclusione sferica all'interno della matrice, (b) l'analisi EDS rileva la presenza di un ossido misto

La sua natura è riconducibile a quella di un ossido misto contenente Ca, Mg e Al. Verosimilmente, la presenza di tale ossido può essere imputata all'impiego di elementi disossidanti durante la colata del metallo. Analizzando la lega 353 MA, il cerio contenuto in soluzione solida può precipitare sotto forma di ossido, come mostrato in figura 3.20, ricoprendo anche il ruolo di agente disossidante [59].

Le composizioni chimiche reali di entrambi i materiali, valutate per mezzo della spettroscopia EDS, risultano essere del tutto sovrapponibili a quelle nominali riportate precedentemente in tabella 2.1.



(a)



(b)

Figura 3.20: Acquisizione SEM di 353 MA, attacco elettrolitico con H_3PO_4 al 20% in H_2O : (a) sito di acquisizione in elettroni retrodiffusi, (b) l'analisi EDS mostra la presenza di ossido di cerio

3.2.1 Valutazione delle interfacce

In riferimento ai campioni trattati per DB, l'utilizzo del microscopio elettronico ha permesso di valutare la microstruttura e, in particolare, tramite spettroscopia EDS, di rintracciare in modo qualitativo la presenza di seconde fasi come ossidi e inclusioni mediante analisi puntuali e mappe di acquisizione.

In figura 3.21 vengono riportate le mappe acquisite per il campione 1 nella porzione superiore della giunzione. Queste permettono di valutare visivamente la concentrazione degli elementi all'interno del materiale. Come ci si aspetterebbe, la porzione in 353 MA contiene una quantità di Ni superiore rispetto a quella in AISI 310, nella quale si rileva

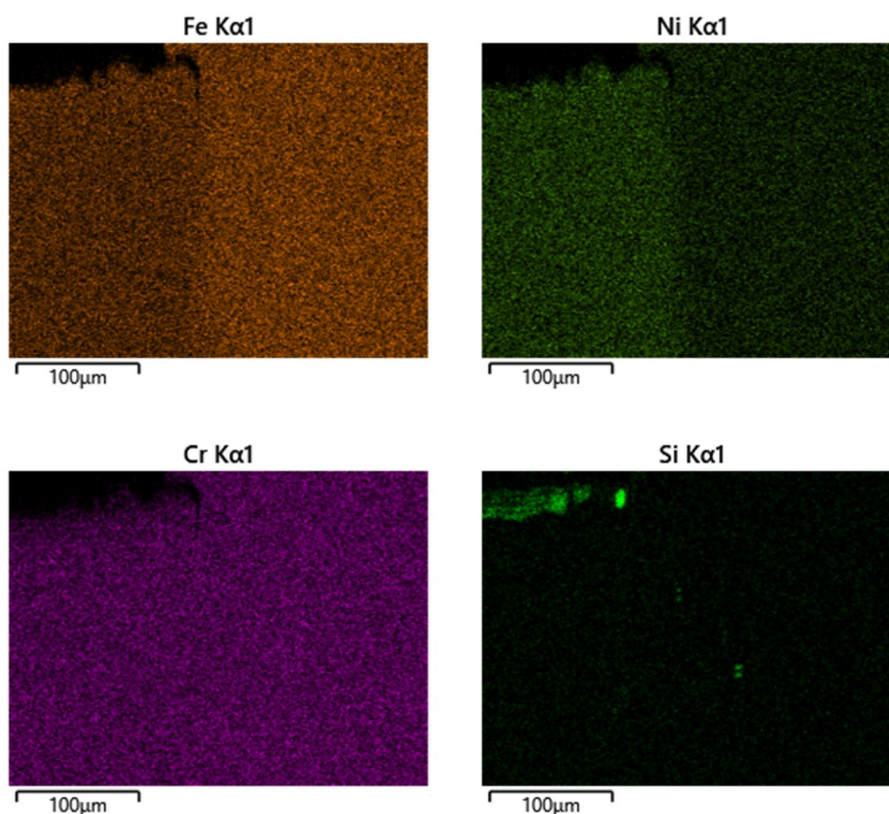


Figura 3.21: Mappe EDS del campione 1: lato sinistro in 353 MA, lato destro in AISI 310

invece una quantità maggiore di Fe. Il Cr contenuto è simile in entrambe le leghe e genera una mappa quasi priva di gradiente di concentrazione. La rilevazione del Si, elemento contenuto in entrambe le leghe e fortemente affine all'ossigeno, permette di identificare inclusioni di specie ossidiche all'interfaccia, all'interno o sulla superficie esterna del materiale. Tutte queste tre condizioni sono riportate in figura 3.21, dove l'osservazione di tali inclusioni all'interfaccia e sulla superficie del materiale può essere direttamente imputata all'ossidazione, scaturita durante il processo di DB, ma anche alla presenza di tali particelle nel materiale base.

Dati quantitativi sono stati ottenuti nei riguardi dei principali elementi in lega, per i quali si sono ricostruiti i vari profili di diffusione partendo da diverse analisi puntuali condotte attraverso l'interfaccia, come mostrato, a titolo d'esempio, in figura 3.22. In figura 3.23 viene riportato il profilo di diffusione dei principali alliganti all'interno del campione 1. L'ampiezza di diffusione viene stabilita sulla base delle variazioni di Fe e Ni, prendendo come limiti estremi d'intervallo i valori di distanza per i quali le concentrazioni degli elementi approssimano quelle nominali. In tal modo, per il campione 1, è stata misurata un'ampiezza di interdiffusione di circa 59 μm: tale valore sarà messo a confronto con quello dei campioni successivi. Come accennato in precedenza, il contenuto di Cr si

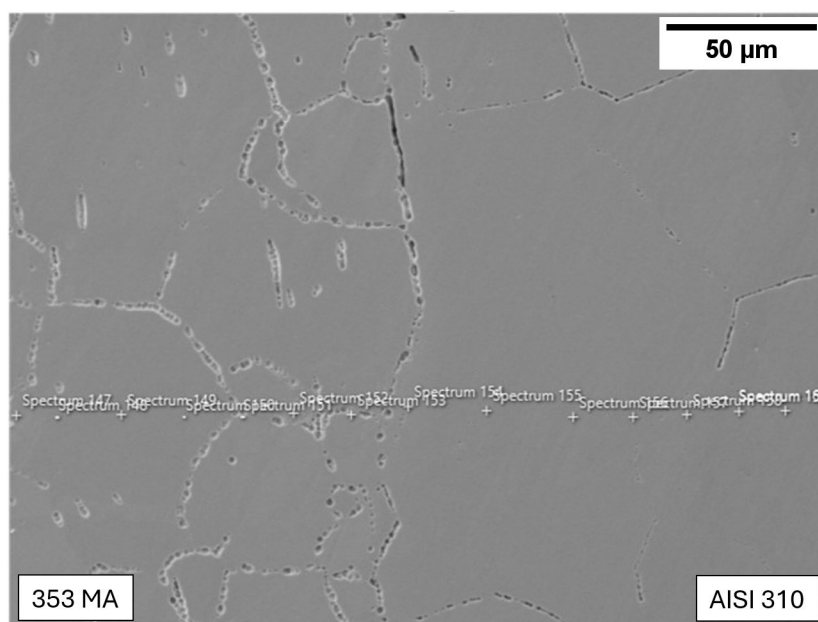


Figura 3.22: Pattern di acquisizione lineare degli spettri per un generico profilo di diffusione

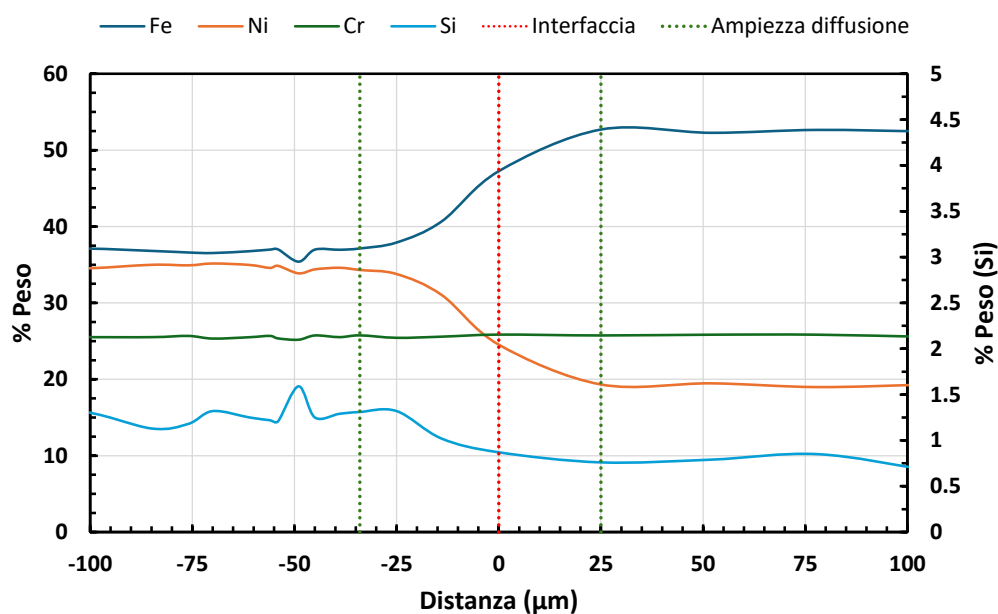
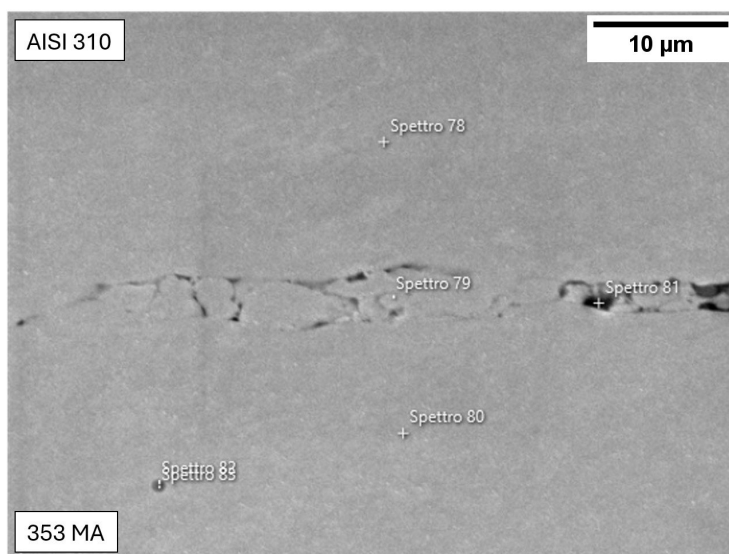


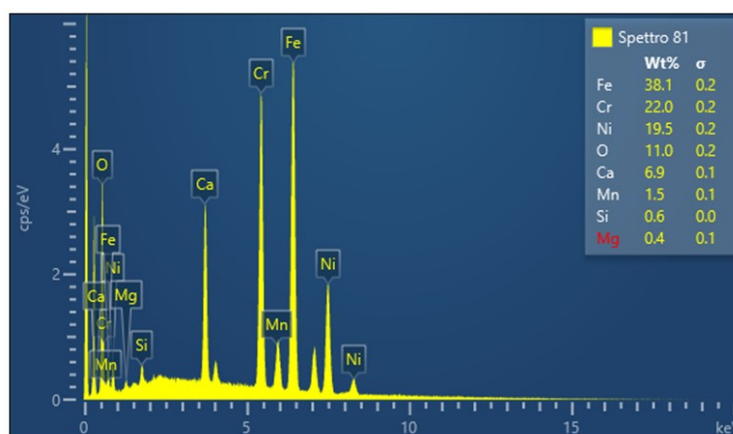
Figura 3.23: Profilo di diffusione del campione 1

mantiene praticamente costante attraverso tutta l'interfaccia, dato il contenuto simile nelle due leghe di partenza. Il Si presenta invece una serie di picchi che, con tutta probabilità, suggeriscono la presenza locale di specie ossidate ricche in silicio.

Come anticipato, l'inserimento in battuta del cilindretto non è avvenuto completamente, generando una sottile sacca d'aria al di sotto di esso, come visionabile in figura 3.24.



(a)



(b)

Figura 3.24: Analisi EDS puntuale effettuata sulla base del campione 1: (a) sito d'acquisizione, (b) spettro EDS che rileva la presenza di un ossido

L'ossigeno contenuto nell'aria intrappolata ha causato la formazione di alcuni ossidi, come quello evidenziato nella medesima figura. Gli spettri 82 e 83, acquisiti sulla base in 353 MA, confermano nuovamente la presenza di ossidi di cerio, ben visibili in figura 3.25, acquisita nelle immediate vicinanze.

Le mappe composizionali relative al campione 2 sono visibili in figura 3.26. Queste suggeriscono una distribuzione degli elementi simile a quella riportata in precedenza, con la presenza di alcuni ossidi di silicio nei pressi dell'interfaccia e nel bulk del materiale.

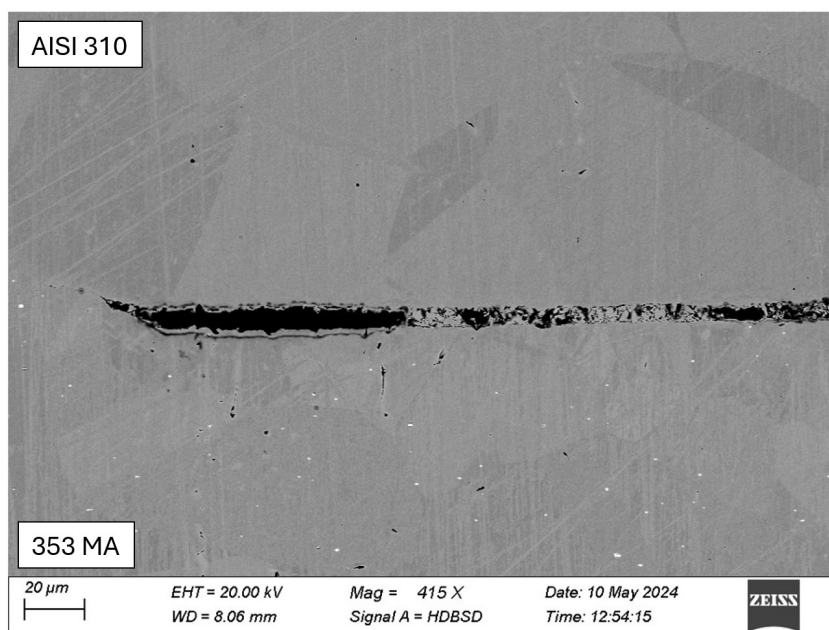


Figura 3.25: Acquisizione in elettroni retrodiffusi che rendono ben visibili (più chiari) gli ossidi di cerio contenuti nella base in 353 MA del campione 1

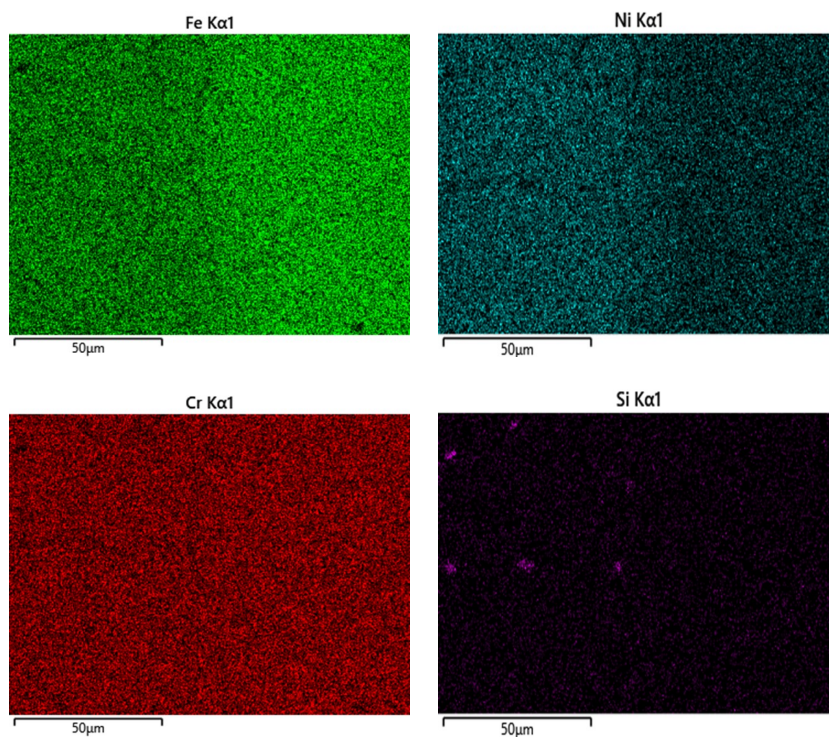


Figura 3.26: Mappe EDS del campione 2: lato sinistro in 353 MA, lato destro in AISI 310

È differente invece, rispetto al campione 1, la lunghezza di diffusione degli elementi, riportata in figura 3.27.

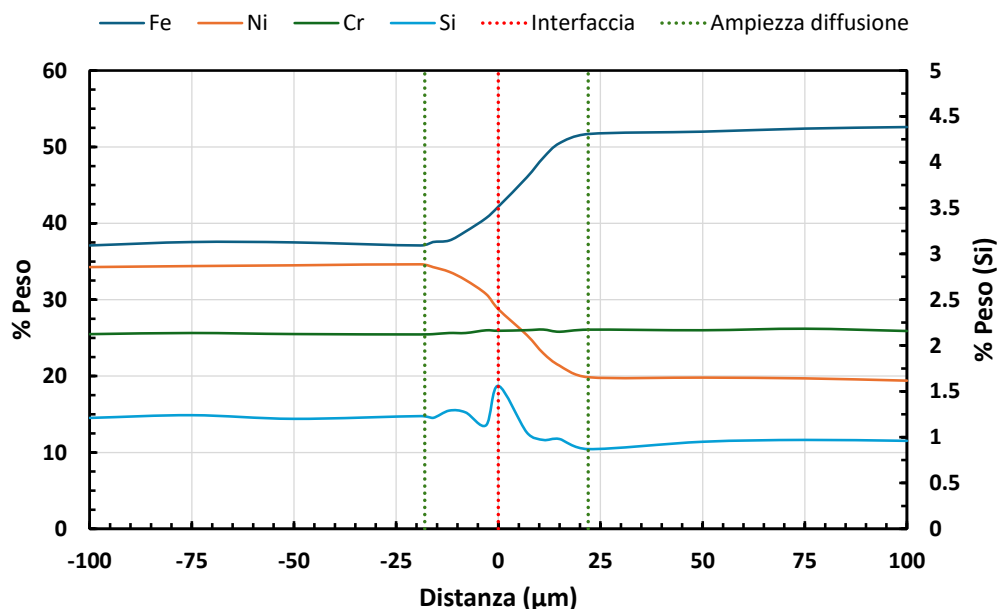


Figura 3.27: Profilo di diffusione del campione 2

Questa è stata stimata a $40\ \mu\text{m}$, quindi inferiore rispetto la precedente, nonostante si sia operato alla medesima temperatura di $1200\ ^\circ\text{C}$. Una spiegazione a questo fenomeno può essere fornita dall'utilizzo di una elevata pressione isostatica che contribuirebbe, come anticipato, a sfavorire la mobilità atomica. La lunghezza di diffusione misurata risulta essere sovrapponibile a quella dei campioni 4 e 5, realizzati anch'essi per HIP diffusion bonding, sebbene a temperature inferiori. Pertanto, l'effetto della pressione applicata e, quindi, la scelta del processo produttivo, sembrerebbe sovrastare quello impartito dalla temperatura. Anche per il campione 2 si registra un picco del Si, localizzato esattamente nei pressi dell'interfaccia, suggerendo la formazione locale di un ossido.

In modo simile si rileva la presenza di un altro ossido di silicio nei pressi dell'interfaccia, come mostrato in figura 3.28 per mezzo dello spettro 94. Questo presenta una forma allungata e si colloca all'interno del bordo di grano che originariamente delimitava l'interfaccia tra i due materiali e che ha subito migrazione durante il DB, decorandolo in modo continuo. In questo caso, tenendo conto della sua morfologia, continua e allungata, la formazione di tale ossido è imputabile a fenomeni ossidativi intercorsi durante il trattamento.

L'acquisizione SEM riportata in figura 3.29 è particolarmente interessante in quanto mostra, in modo evidente, la presenza di microporosità a seguito della migrazione dei bordi di grano attraverso l'interfaccia.

Anche le mappe composizionali del campione 3 non si discostano visivamente da quelle ottenute per gli altri campioni. Di maggiore interesse risulta andare a valutare l'ampiezza

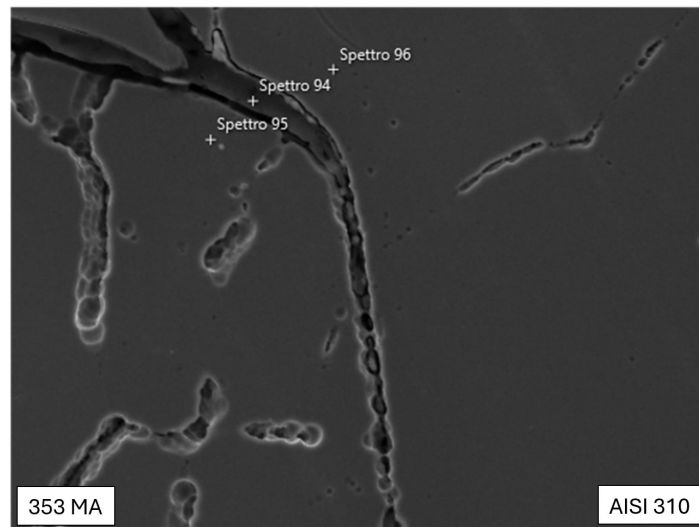


Figura 3.28: L'analisi EDS effettuata nei pressi dell'interfaccia del campione 2 rileva la presenza di un ossido continuo

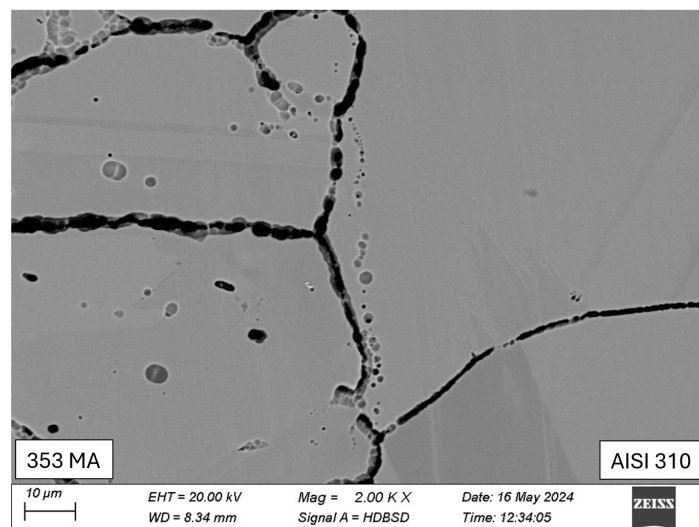


Figura 3.29: Dettaglio di giunzione del campione 2 in cui risulta ben visibile la microporosità

di diffusione degli elementi, la quale viene evidenziata in figura 3.30. Si riscontra in questo caso una lunghezza di interdiffusione di circa $51 \mu\text{m}$, ponendosi di fatto a metà tra il valore registrato per il campione 1 e il campione 2, realizzati tutti alla medesima temperatura, come a indicare una dipendenza dell'ampiezza di diffusione dal processo utilizzato, che in questo caso ha visto l'impiego sia del forno a vuoto che dell'HIP. A differenza dei profili precedenti, in questo caso non si rilevano dei veri e propri picchi nell'andamento del Si, il che scongiura la presenza dei relativi ossidi nella zona di analisi. Tuttavia, questi possono essere identificati nel sito di acquisizione mostrato in figura 3.31.

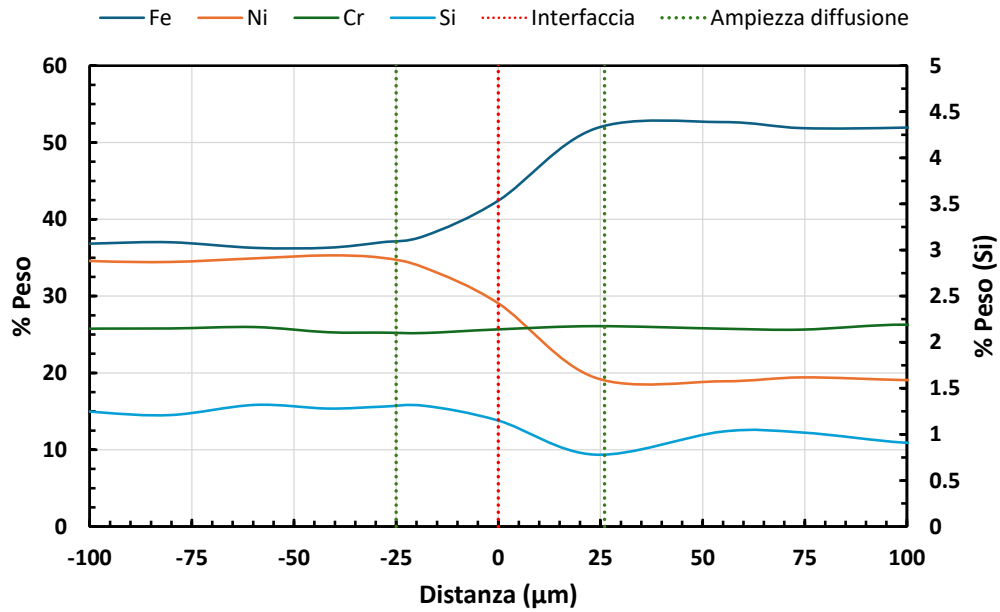


Figura 3.30: Profilo di diffusione del campione 3

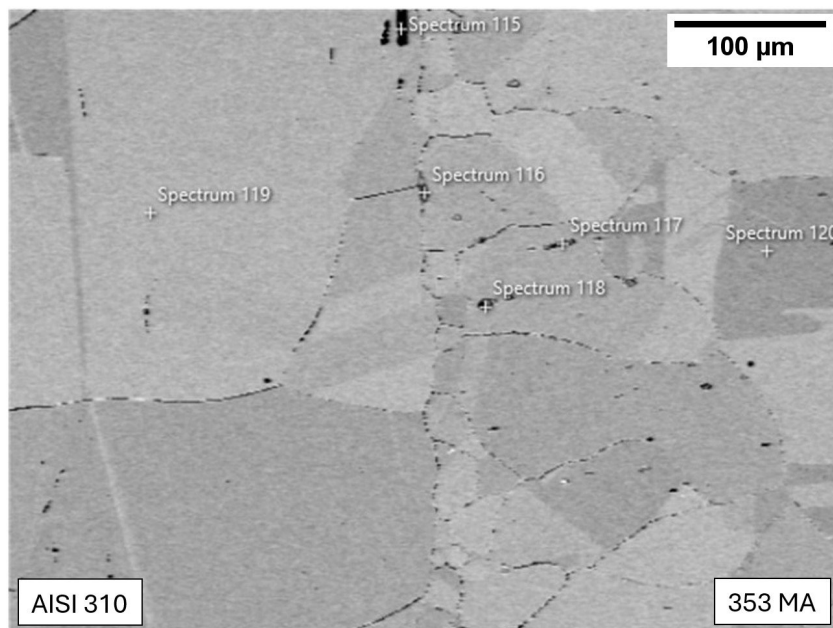


Figura 3.31: L'analisi EDS effettuata nei pressi dell'interfaccia del campione 3 rileva la presenza di un ossido

Lo spettro 115 individua la presenza di un ossido localizzato, anche in questo caso, in prossimità dell'interfaccia, mentre gli spettri 116, 117 e 118 non hanno fatto registrare alcuna variazione rispetto la composizione nominale di 353 MA. Alcune inclusioni di ossido di cerio sono visibili in figura 3.32, la quale riporta l'acquisizione in elettroni retrodiffusi di una porzione d'interfaccia del campione 3.

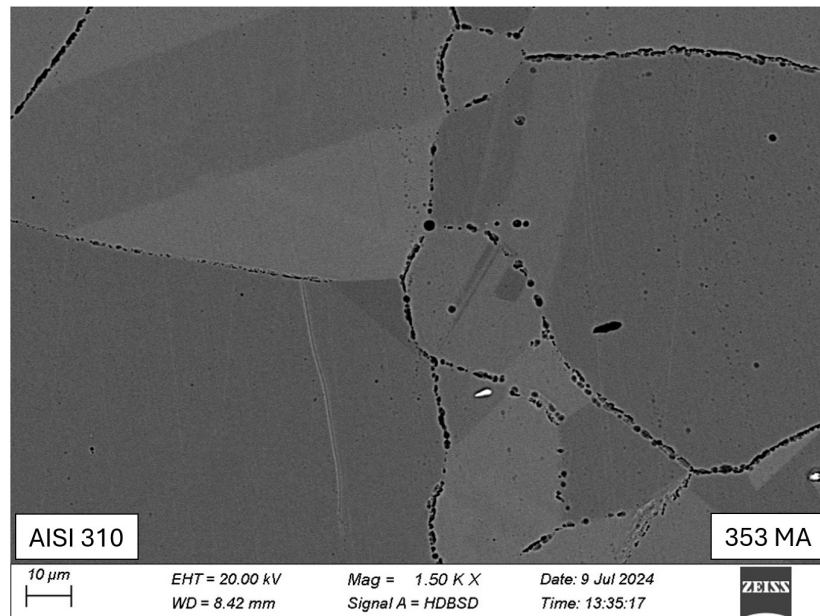


Figura 3.32: Dettaglio all'interfaccia del campione 3 con alcune particelle di ossido di cerio

Anche per quanto riguarda l'analisi chimica dei campioni 4 e 5 non si rintraccia alcuna differenza con quanto dapprima mostrato e, come già anticipato, la lunghezza di diffusione delle specie atomiche è sovrapponibile a quella del campione 2.

Le mappe acquisite per il campione 6 sono riportate in figura 3.33. La migrazione del bordo grano verso la destra della giunzione, visionabile a livello microstrutturale, risalta maggiormente osservando la mappa d'acquisizione del Fe e del Ni.

Anche in questo caso è stato valutato l'andamento di diffusione attraverso l'interfaccia, come mostrato in figura 3.34. Si registra una zona di transizione larga circa $60\ \mu\text{m}$, vale a dire il valore massimo rintracciato nel corso degli esperimenti. Nonostante l'utilizzo di una temperatura di processo di $1100\ ^\circ\text{C}$ e l'impiego di alta pressione, la diffusione delle specie atomiche sembra essere stata, contrariamente a quanto ci si aspetterebbe, favorita. Una possibile spiegazione a tale comportamento è da ricondursi alla procedura di accoppiamento impiegata: questa non ha previsto il riscaldamento della base a $450\ ^\circ\text{C}$ per facilitare il calettamento delle parti, non esponendo quindi il materiale a ossidazione. Il mancato ispessimento del layer di passivazione, che di norma possiede dimensioni nanometriche, sembrerebbe avere incentivato il processo diffusivo. Negli altri casi è ragionevole ritenere che l'effetto di tale layer ci sia, ma la sua diretta osservazione richiederebbe tecniche di analisi più raffinate.

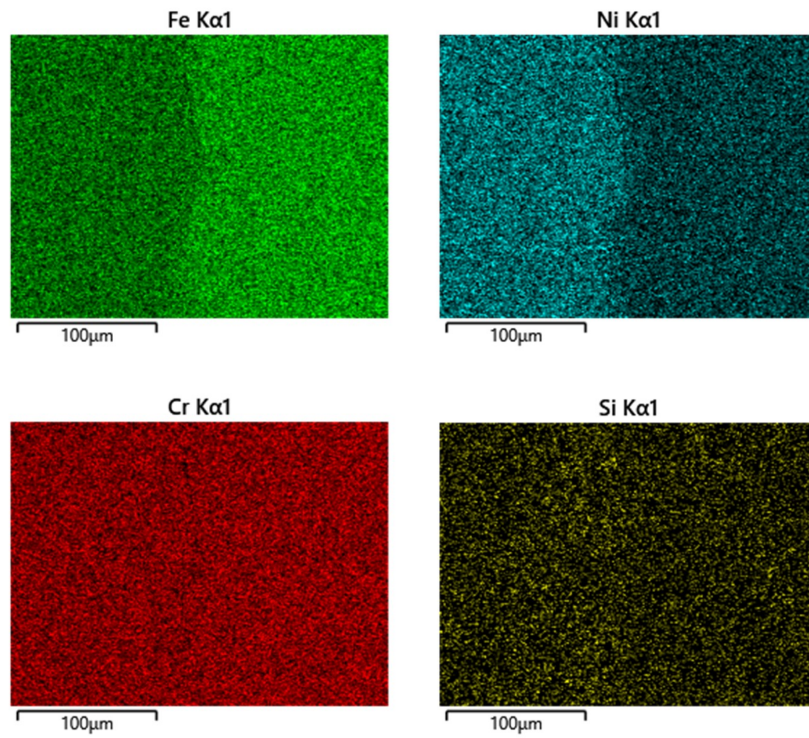


Figura 3.33: Mappe EDS del campione 6: lato sinistro in 353 MA, lato destro in AISI 310

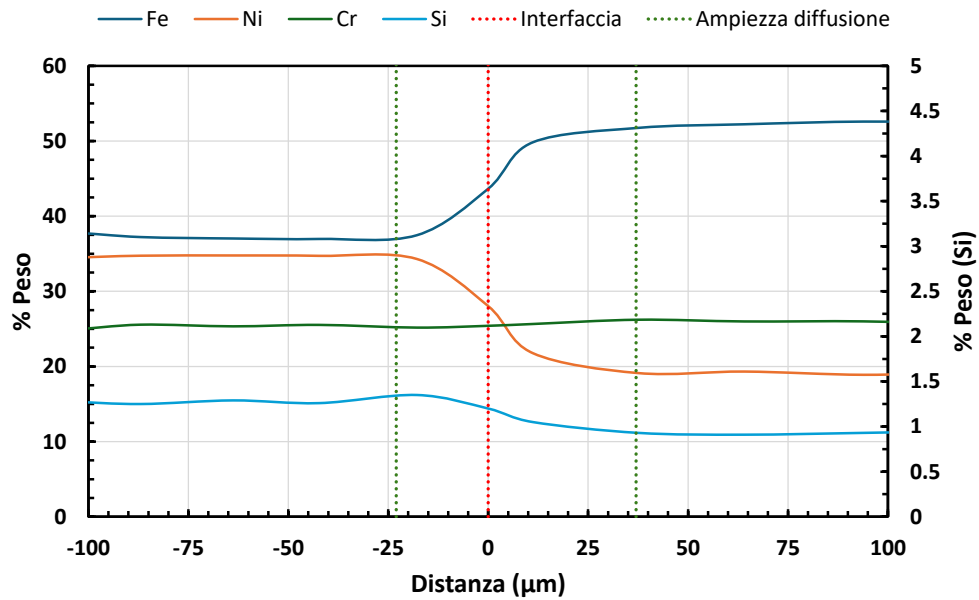


Figura 3.34: Profilo di diffusione del campione 6

La figura 3.35 mostra, a scopo riepilogativo, il confronto tra le varie tecniche di DB in termini di lunghezza di diffusione.

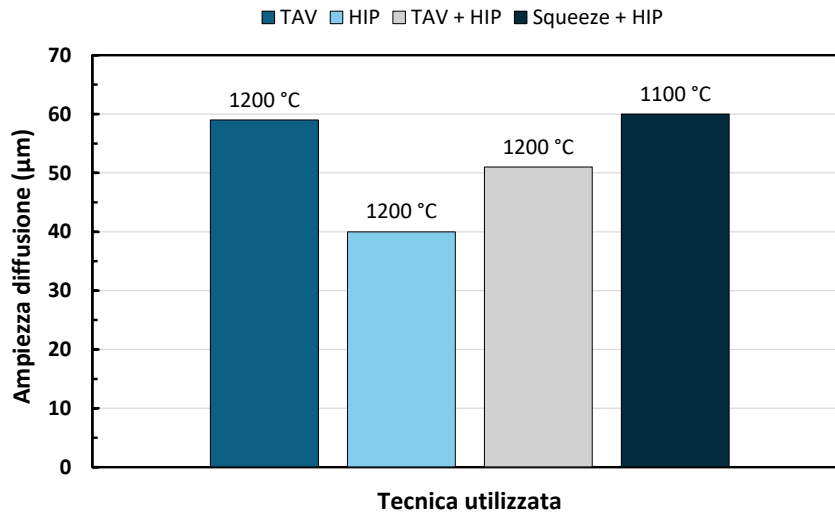


Figura 3.35: Confronto della lunghezza di diffusione tra le varie tecniche di giunzione adoperate

Questa, limitatamente al range di parametri esplorato durante gli esperimenti, sembrerebbe essere maggiormente influenzata dalla pressione applicata e dalla presenza di uno strato di passivazione più spesso, che non dalla temperatura utilizzata. I campioni 2, 4 e 5, realizzati per HIP diffusion bonding, hanno mostrato delle ampiezze di diffusione tra loro sovrapponibili e inferiori rispetto a tutti gli altri campioni. L'utilizzo esclusivo del forno a vuoto, per realizzare il campione 1, ha permesso di ottenere una giunzione più ampia, in accordo con l'effetto previsto della pressione. Il campione 3 ha fatto registrare dei valori di ampiezza di diffusione intermedi, verosimilmente derivanti dall'impiego di entrambe le tecniche di DB. Per concludere, il campione 6 mostra la più ampia zona di diffusione come conseguenza della mancata ulteriore passivazione delle pareti di giunzione durante il processo di calettamento meccanico.

Un ultimo aspetto che emerge dall'analisi SEM, condotta sull'interfaccia dei vari campioni, riguarda l'assenza quasi totale di precipitati lungo la linea di giunzione. Le seconde fasi rintracciate sono sostanzialmente ossidi e, in ogni caso, sono presenti in modo discontinuo solamente in aree delimitate dell'interfaccia. Con tutta probabilità, queste particelle erano già presenti, sotto forma di inclusioni, all'interno del materiale, come precedentemente suggerito dalla figura 3.26, che mostra la contemporanea presenza di specie ossidate di dimensione paragonabile sia nel bulk del metallo che in prossimità della superficie. Non sono stati rintracciati film continui di ossido, con eccezione di quello riportato in figura 3.28. In questo caso, la sua presenza può essere attribuita a fenomeni ossidativi scaturiti durante il processo di DB. Data la natura sostanzialmente simile delle due leghe impiegate, non è stata registrata la precipitazione di fasi infragilenti e intermetallici lungo la linea di giunzione. In tal caso l'utilizzo di specifici interlayer sarebbe risultato altrimenti necessario.

3.3 Risultati delle prove di durezza

La tabella 3.3 riporta i valori di durezza Brinell ricavati per i materiali base.

Tabella 3.3: Risultati dei test di durezza per i materiali AR

| Legna | Durezza Brinell (HBW 2.5/62.5) |
|----------|--------------------------------|
| AISI 310 | 110 |
| 353 MA | 150 |

Sui campioni trattati per DB sono state condotte diverse indentazioni a basso carico in prossimità della giunzione per valutare l'andamento della microdurezza. Le varie indentazioni eseguite su una porzione d'area sono riportate in figura 3.36.

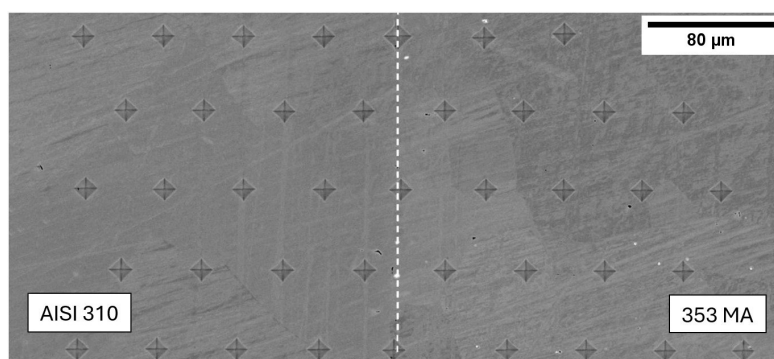


Figura 3.36: Immagine SEM delle indentazioni impiegate per creare una mappa di microdurezza

La misurazione delle diagonali di indentazione, condotta tramite il software ImageJ, ha permesso di ottenere diverse mappe di microdurezza, riportate in figura 3.37 e relative ai campioni 2, 4 e 6, trattati in HIP rispettivamente a 1 200 °C, 1 150 °C e 1 100 °C. I risultati mostrano un andamento della microdurezza piuttosto omogeneo all'interno dei singoli campioni. Eventuali variazioni sono imputabili alla presenza di porosità, che contribuiscono ad abbassarne localmente il valore, come nei campioni 2 e 4, e di inclusioni ossidiche che, al contrario, concorrono ad aumentarlo. Nel caso del campione 6 non si registrano aree a minore durezza, il che permette di escludere la presenza locale di porosità. Tenuto conto di ciò, non si evidenziano sostanziali differenze tra i valori ottenuti sulla linea di giunzione e il materiale adiacente. Anche per i campioni realizzati a temperature diverse i risultati sono tra di loro paragonabili, dal momento che la microdurezza si assesta mediamente in un range compreso tra i 210 HV e 230 HV. Valori leggermente più elevati sono stati registrati per il campione 2. Questa minima differenza, del tutto trascurabile, è imputabile verosimilmente alla non perfetta ripetibilità delle misurazioni condotte sui diversi campioni. Ad ogni modo, i valori di microdurezza riportati in queste mappe sovrastimano quelli reali di entrambi i materiali, come precedentemente anticipato nel paragrafo 2.2.3.

In generale, sebbene il valore di durezza Vickers sia da ritenersi costante a prescindere dal carico applicato, spesso questa condizione non è soddisfatta, soprattutto quando i

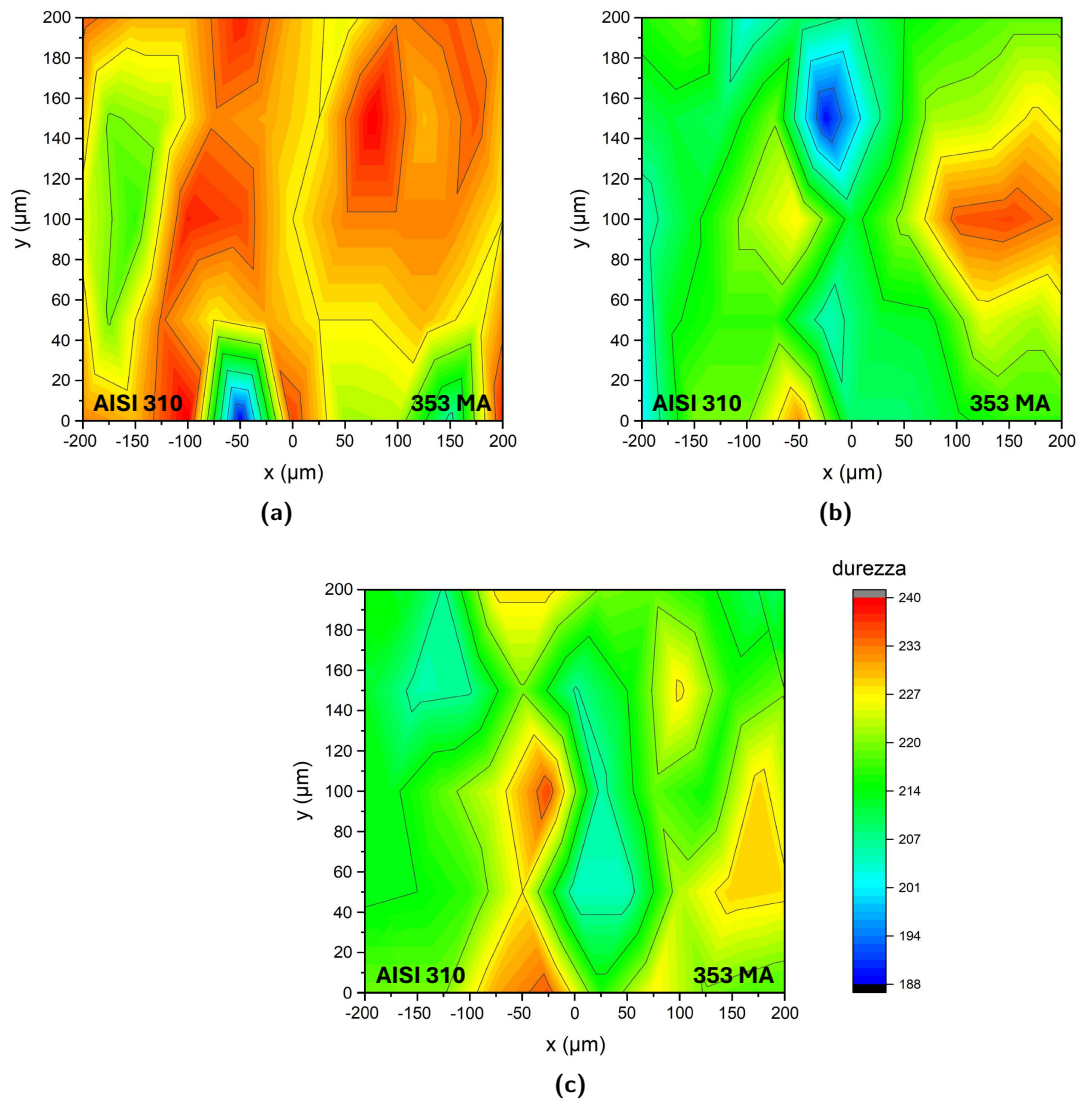


Figura 3.37: Mappe di microdurezza: (a) campione 2, (b) campione 4 e (c) campione 6

carichi utilizzati sono molto piccoli, come solitamente avviene nei test di microdurezza. In letteratura vengono riportati moltissimi casi in cui l'andamento della durezza Vickers varia rispetto F (soprattutto per valori inferiori a 100 gf) secondo diversi trend [71–75]:

- HV aumenta al crescere di F
- HV diminuisce al crescere di F
- HV è costante rispetto F
- HV presenta un massimo globale, ovvero cresce e poi decresce con l'aumentare di F

Tutti questi andamenti possono essere riscontrati anche per lo stesso campione, qualora questo venga a essere valutato da personale e strumentazioni diverse, portando a risultati tra di loro contraddittori [76].

Molti sono i fattori che possono influenzare la corretta misura della durezza, i quali includono sia la sensibilità dell'operatore durante la misura che diversi aspetti legati alla strumentazione o alla preparazione dei campioni: corretta applicazione del carico durante il test, variazioni indesiderate nella forma dell'indentatore, ingrandimento di osservazione, apertura focale dell'obiettivo, corretta messa a fuoco, distorsione ottica, scorretta preparazione metallografica e altro ancora [74].

In letteratura è ben radicato il concetto di ISE (*indentation size effect*), secondo il quale la durezza di un materiale tende ad aumentare con il diminuire del carico applicato [77]. A questo comportamento, di norma quello più comune e studiato, si può sovrapporre quello opposto (*reverse ISE*), presupponendo che il primo sia direttamente dipendente dalla risposta alla deformazione plastica del materiale, mentre il secondo è ritenuto essere causato da imprecisioni commesse durante le fasi di test e misurazione, quindi dipendente dalla strumentazione e dall'operatore [78]. La causa principale di tale fenomeno è da rintracciarsi nella presenza delle cosiddette *geometrically necessary dislocations* (GND), rappresentate in figura 3.38 [78, 79].

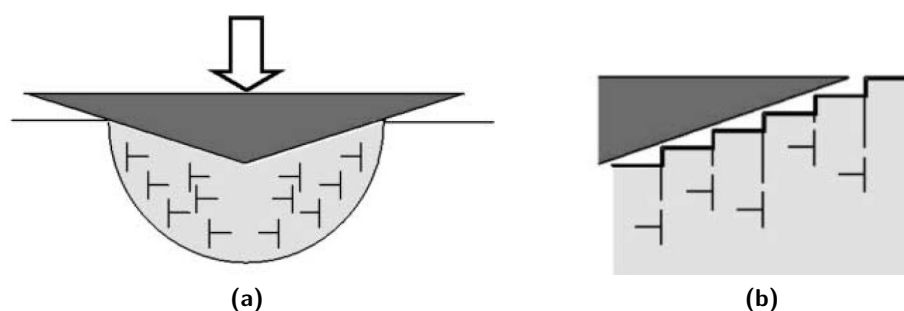


Figura 3.38: Rappresentazione schematica delle GND presenti al di sotto dell'indentatore: (a) il materiale che originariamente occupava la regione deformata è stato spinto verso il bulk e immagazzinato sotto forma di difetti extra, (b) visione schematica delle GND "iniettate" al di sotto dell'indentazione [79]

Le GND si differenziano dalle *statistically stored dislocations* (SSD), prodotte normalmente durante la deformazione uniforme di tutto il continuo, poiché in questo caso la formazione delle dislocazioni è localizzata in una piccola porzione di materiale, caratterizzata da alti gradienti di deformazione. Le GND, a differenza delle SSD, possono essere rappresentate come l'ulteriore accumulo di dislocazioni richieste per adattarsi alla curvatura del reticolo ogni qual volta si verifichi una deformazione plastica non uniforme [78, 79]. Se questa deformazione diminuisce, ovvero la profondità dell'indentazione decresce, la densità delle GND aumenta notevolmente, andando a influenzare sensibilmente la prova di durezza [78].

L'effetto di ISE comporta che le proprietà di microdurezza dei materiali debbano essere confrontate solo quando queste siano misurate sotto lo stesso carico di indentazione. Anche in questo caso, i risultati misurati non rappresentano fedelmente la durezza reale di un

materiale, a causa dell'influenza sconosciuta di ISE [80]. In virtù di ciò, può essere utile tracciare un grafico come quello precedentemente riportato in figura 2.6, il quale, fungendo da curva di taratura, permette di rintracciare il valore reale della durezza.

Detto ciò, è possibile comunque affermare che la fonte principale di errore nel determinare la durezza a basso carico sia determinata dall'efficacia dell'operatore. In generale, l'accuratezza massima raggiungibile da una persona, quando si misura l'indentazione, è di circa $0.5\ \mu\text{m}$. Questa incertezza, se rapportata con le dimensioni tipiche delle impronte realizzate a bassissimo carico, che possono avere diagonali inferiori ai $10\ \mu\text{m}$, può determinare un errore non indifferente, tenuto conto soprattutto della dipendenza quadratica della durezza Vickers da d [74]. In tal senso, l'utilizzo di specifici software di manipolazione d'immagine, come ImageJ, può contribuire ad aumentare la precisione di misura delle diagonali [74].

3.4 Criticità riscontrate

Una delle più grosse sfide affrontate durante il corso delle sperimentazioni, è stata quella di realizzare un particolare accoppiamento che permettesse di trattare i vari campioni in HIP senza ricorrere ai tradizionali metodi di sigillatura. In generale, per contrastare l'ingresso dell'argon durante il trattamento termico, sono stati attuati diversi accorgimenti che hanno coinvolto: l'utilizzo di materiali con CTE leggermente diverso, l'impiego di uno step a bassa pressione durante il trattamento e, per l'appunto, l'utilizzo di una specifica geometria che potesse evitare l'infiltrazione di gas al suo interno sfruttando degli accoppiamenti per interferenza o, comunque, caratterizzati da bassissime tolleranze.

La necessità di dover creare degli accoppiamenti meccanici con tali proprietà si è rivelata un'operazione tutt'altro che banale. Nonostante il riscaldamento preventivo della base, il calettamento delle parti, anche nei casi in cui era prevista una minima tolleranza, è risultato problematico, soprattutto considerando come questo influenzasse notevolmente la qualità della giunzione finale. In particolare, anche il minimo disallineamento del cilindro dentro la sede causava l'impossibilità di ottenere un risultato finale accettabile. Tipicamente, quando il disallineamento risultava eccessivo, diventava comune trovare aree in cui i due metalli non erano in contatto, oppure zone fortemente deformate a causa dell'eccessivo sfregamento delle due superfici. Un esempio di accoppiamento "problematico", precedente al trattamento di DB, viene mostrato in figura 3.39.

Come si può notare, il cilindro non attraversa l'intera sezione della piastra per via di un leggero disallineamento. A causa di ciò, esso resta bloccato a una certa profondità, non garantendo pertanto un adeguato contatto tra le superfici. Il blocco meccanico riscontrato ha quindi causato l'espansione laterale del cilindro nella parte superiore dello stesso, impedendone in modo definitivo lo scorrimento e modificandone in modo sensibile la geometria. La deformazione plastica, in alcuni casi, ha agito favorevolmente nel sigillare l'interfaccia, poiché ha contribuito a creare una maggiore area di contatto tra le superfici. Il campione 6, ad esempio, sfruttando l'espansione controllata del cilindro, non è stato soggetto a infiltrazioni di gas durante l'HIP DB e ha dimostrato possedere la migliore qualità di giunzione.

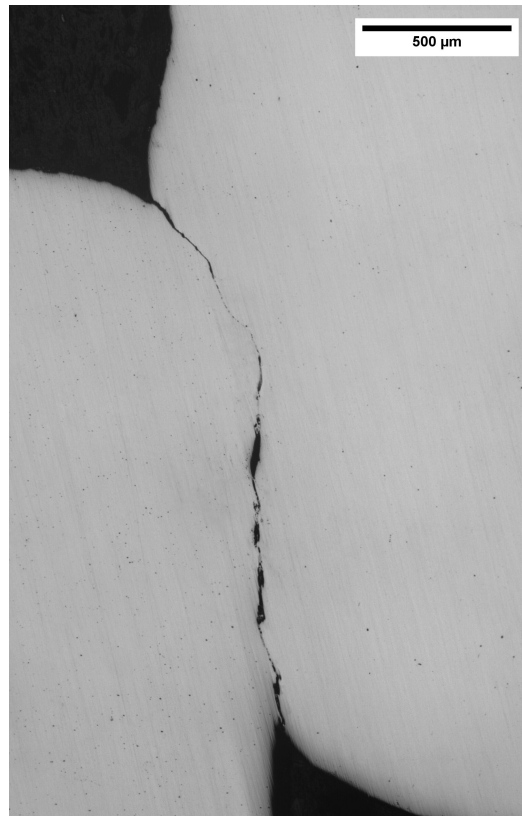


Figura 3.39: Campione osservato in seguito a un accoppiamento meccanico incompleto

In definitiva, nonostante alcuni inconvenienti riscontrati durante la realizzazione pratica di certi campioni, è stato comunque possibile estrapolare delle informazioni di indubbio interesse, ottenendo dei risultati molto promettenti per lo studio di fattibilità qui condotto.

Capitolo 4

Conclusioni

La tesi ha focalizzato l'attenzione sullo studio e l'ottimizzazione di tecniche di giunzione per metalli dissimili, in particolare l'acciaio inossidabile AISI 310 e la lega 353 MA, materiali di interesse in settori strategici come quello aerospaziale, nucleare ed energetico, grazie alla loro elevata resistenza alla corrosione e stabilità alle alte temperature. In questo contesto, la tesi ha analizzato l'applicabilità delle tecniche di giunzione allo stato solido, come il vacuum diffusion bonding e l'hot isostatic pressing diffusion bonding, ottimizzando i parametri di processo al fine di realizzare giunzioni solide e prive di difetti, offrendo un'alternativa vantaggiosa rispetto ai tradizionali metodi di saldatura poiché evitano la fusione completa del materiale e riducono la formazione di zone termicamente alterate.

Oltre a valutare la fattibilità nel creare una giunzione mediante le tecniche sopracitate tra la coppia di metalli scelta, un ulteriore aspetto è stato oggetto di analisi e sperimentazione, ovvero la messa a punto di una particolare geometria di accoppiamento tra le parti che permettesse di sfruttare la tecnologia HIP senza ricorrere ai tradizionali metodi di incapsulamento o saldatura dell'interfaccia. In particolare, si è indagato l'uso di accoppiamenti caratterizzati da interferenza o tolleranze estremamente basse tra le superfici, per verificare se un accoppiamento di natura puramente meccanica potesse consentire di sigillare efficacemente l'interfaccia dal gas durante il processo di HIP DB. Questo approccio potrebbe avere un impatto significativo a livello industriale, permettendo di ottenere giunzioni di alta qualità senza dover ricorrere ai classici metodi di sigillatura, spesso di difficile applicazione nei riguardi di componenti particolarmente complessi.

Diversi campioni sono stati realizzati per valutare l'impatto delle tecniche di accoppiamento e delle variabili di processo adottate. Il range di temperatura impiegato nelle varie tecniche, variabile tra i 1100 °C e i 1200 °C e quindi superiore alla temperatura di solubilizzazione di entrambi i materiali, si è rivelato adatto alla realizzazione delle giunzioni. Queste sono state analizzate in termini microstrutturali e chimici, valutandone la qualità in base alla presenza di un'interfaccia continua, bassa porosità residua e migrazione dei bordi di grano. In tal senso, anche alla temperatura inferiore del range indicato è stato possibile ottenere una giunzione con ottime proprietà. Pertanto, la temperatura adoperata non è stato un fattore critico nel garantire o meno la corretta riuscita della giunzione. Più rilevante si è dimostrata la qualità dell'accoppiamento meccanico iniziale, poiché un buon contatto tra le superfici favorisce la diffusione attraverso l'interfaccia.

In virtù di ciò, i campioni 2 e 6, realizzati per HIP DB, sono quelli che hanno mostrato i migliori risultati a livello di qualità della giunzione. Nel caso del campione 2, l'interferenza adottata ha permesso di ottenere un buon contatto metallo-metallo tra le due superfici, favorendo di conseguenza i fenomeni diffusivi durante il trattamento in HIP a 1200 °C e impedendo in modo efficace l'infiltrazione di argon. Il particolare tipo di accoppiamento adottato nel campione 6, ha consentito di realizzare una giunzione quasi priva di porosità residua, garantendo, anche in questo caso, un'adeguata sigillatura dell'interfaccia nei confronti del gas in pressione, mentre l'elevata area di contatto iniziale tra le due superfici ha permesso di ottenere una giunzione solida pur operando alla temperatura di 1100 °C.

Sperimentalmente, alle temperature di processo più elevate è stata associata, inevitabilmente, una maggior crescita del grano, soprattutto per la lega 353 MA, che si è dimostrata maggiormente soggetta a tale effetto. A 1200 °C tale lega presentava, rispetto al materiale base, un ingrossamento del 108%, mentre l'AISI 310 del 33%, mostrando quindi una non trascurabile variazione in termini microstrutturali ad alta temperatura. Le giunzioni realizzate a 1100 °C, invece, hanno fatto registrare dei minimi cambiamenti a livello della dimensione dei grani, consentendo ai materiali di mantenere, in modo quasi inalterato, le loro proprietà meccaniche.

I risultati ottenuti mediante l'HIP DB si sono rivelati superiori rispetto a quelli conseguiti con il forno a bassa pressione. Questo miglioramento è principalmente attribuibile all'effetto del gas, che ha permesso di massimizzare il contatto superficiale e quindi di sigillare efficacemente le porosità. Risultati simili possono essere raggiunti anche con il vacuum DB, ma questo richiede temperature più elevate e, generalmente, l'applicazione di carichi esterni per favorire il flusso plastico del materiale. Quest'ultimo accorgimento, tuttavia, non è stato adottato poiché uno degli obiettivi principali era individuare geometrie e metodi di accoppiamento in grado di ottimizzare autonomamente il contatto tra i materiali. Nel caso del forno a bassa pressione, tale effetto si è dimostrato meno efficace, mentre l'uso di gas ad alta pressione nel processo HIP ha facilitato la realizzazione della giunzione.

L'effetto della pressione, la quale sfavorisce la mobilità delle specie atomiche attraverso l'interfaccia, si è manifestato andando a influenzare l'ampiezza della zona interd diffusiva. Questa, nel caso dei campioni realizzati in HIP, ha mostrato un'estensione inferiore rispetto al campione 1, realizzato nella fornace in bassa pressione, o al campione 3, realizzato sfruttando entrambi i processi di diffusion bonding. Pertanto risulta evidente che la pressione sfavorisce la diffusione durante il processo. L'unica eccezione a tale tendenza è rappresentata dal campione 6. Questo, infatti, pur essendo stato prodotto per HIP DB, ha mostrato la maggiore lunghezza di diffusione, pari a 60 µm. Questo risultato è stato attribuito al ridotto ispessimento dello strato di ossido nanometrico che agisce come strato passivante nelle leghe resistenti alla corrosione come la 353 MA. Ad ogni modo, sebbene sia ragionevole supporre che la pressione e la presenza dello strato passivante impattino in modo sensibile sui processi diffusivi, per quantificare il contributo dei singoli effetti sono richiesti ulteriori studi più approfonditi.

Le osservazioni microstrutturali hanno dimostrato come, soprattutto nel campione 6, si sia raggiunta un'ottima qualità di giunzione, dal momento che sia i meccanismi di migrazione dei grani e ricristallizzazione sono avvenuti lungo tutta l'estensione dell'interfaccia. La presenza di grani che hanno rimpiazzato l'originaria linea di giunzione, permette di ottenere migliori proprietà meccaniche poiché concorre a eliminare la planarità dell'interfaccia.

Le analisi EDS hanno rilevato tracce di ossidi lungo le diverse interfacce, presenti, ad ogni modo, in maniera non continua e sono stati identificati come inclusioni preesistenti nel materiale di partenza. Le analisi condotte hanno sostanzialmente scongiurato la presenza di uno strato ossidato continuo lungo l'intera linea di giunzione, il che ne favorisce la resistenza meccanica e la tenacità. Anche le prove di microdurezza, condotte in prossimità dell'interfaccia, confermano questo aspetto, in quanto non hanno evidenziato sostanziali differenze tra i valori ottenuti sulla linea di giunzione e il materiale adiacente, né la formazione di cricche a seguito dell'applicazione del carico.

I risultati dimostrano la fattibilità nel poter realizzare delle giunzioni allo stato solido tra la coppia di materiali selezionata, scongiurando il pericolo di far precipitare fasi infragilenti e senza modificarne eccessivamente la microstruttura, soprattutto alle minori temperature di processo. Tuttavia, il maggior obiettivo raggiunto da tale lavoro di ricerca riguarda l'essere riusciti a sfruttare il processo di HIP DB senza la necessità di dovere ricorrere alla sigillatura preventiva dei campioni. Gli accorgimenti geometrici inerenti l'accoppiamento meccanico, l'utilizzo di materiali con CTE leggermente diverso e l'impiego di uno step a bassa pressione durante il ciclo di HIP DB, hanno permesso di ottenere dei risultati di indubbio interesse, come dimostrato dal campione 2 e, in particolare, dal campione 6. Da un punto di vista industriale, l'utilizzo di particolari accoppiamenti meccanici, pensati e realizzati appositamente per il componente da produrre, possono garantire potenziali risparmi in termini di tempo e costi, semplificando di fatto la linea produttiva.

Quanto ottenuto rappresenta un passo in avanti nella comprensione dei processi di giunzione allo stato solido e offre una solida base per studi futuri. Sebbene siano state riscontrate alcune criticità, inerenti soprattutto la procedura di accoppiamento meccanico, queste possono essere superate, a livello industriale, attraverso delle ottimizzazioni geometriche mirate. Le implicazioni pratiche di questi risultati sono molteplici e le prospettive di applicazione ampie, specialmente in contesti industriali dove la resistenza alla corrosione e la stabilità termica sono cruciali. Nel settore nucleare, per esempio, l'utilizzo di giunzioni tra materiali dissimili, come acciai inossidabili e leghe a base ferro-nickel, è fondamentale per la fabbricazione di componenti che devono operare in condizioni estreme, come tubazioni e scambiatori di calore soggetti a temperature elevate e ambienti corrosivi. Proseguendo con studi più approfonditi, sarà possibile non solo migliorare la qualità delle giunzioni ottenute, ma anche estendere l'applicabilità di queste tecniche a una gamma sempre più ampia di materiali.

Bibliografia

- [1] P. G. Partridge e A. Wisbey. «Joining advanced materials by diffusion bonding». In: *High Performance Materials in Aerospace*. A cura di H. M. Flower. Springer, 1995, pp. 283–315.
- [2] N. F. Kazakov. *Diffusion bonding of materials*. A cura di N. F. Kazakov. Pergamon, 1985, pp. 10–170.
- [3] S. Dineshraj, S. K. Manwatkar, R. K. Gupta e G. Bajargan. «Development of Hot Isostatic Pressing technology for joining multiple joints of dissimilar materials of stainless steels with IN 718 and Ti–6Al–4V». In: *Transactions of the Indian Institute of Metals* (2024).
- [4] V. Butrim, A. Beresnev, V. Denisov, A. Klyatskin, D. Medvedev e D. Makhina. «Experience in HIP diffusion welding of dissimilar metals and alloys». In: *Materials Research Proceedings*. Vol. 10. Materials Research Forum LLC, mar. 2019, pp. 65–72.
- [5] J. R. de O. Leo e M. E. Fitzpatrick. «Development of a diffusion bonding route for joining oxide-dispersion-strengthened (ODS) steels for nuclear applications». In: *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 55 (2024), pp. 827–838.
- [6] I. E. Locci, C. L. Bowman e T. P. Gabb. «Development of high temperature dissimilar joint technology for fission surface power systems». In: *Proceedings of the 4th international brazing and soldering conference*. 2009, pp. 165–175.
- [7] K. H. Hammelmann, H. P. Buchkremer e D. Stover. «HIP diffusion bonding of ODS-materials by use of plasma sprayed encapsulation». In: *Diffusion Bonding 2*. A cura di D. J. Stephenson. Elsevier, 1991, pp. 250–260.
- [8] Y. Wang, S. Chen, X. Lei, J. Yang, J. Huang, S. Chen, Z. Ye e Y. Zhao. «Interfacial structure and formation mechanism of tungsten/steel HIP diffusion bonding joints using Ni interlayer». In: *Journal of Manufacturing Processes* 52 (apr. 2020), pp. 235–246.
- [9] Z. Li, Z. Guo, J. Li, W. Guo e J. Xiong. «Microstructure and mechanical properties of dissimilar diffusion bonded joints of Haynes 230 and Haynes 188 superalloys». In: *Journal of Materials Research and Technology* 29 (mar. 2024), pp. 1971–1982.

-
- [10] M. Yang, Y. Wang, R. Ding, Q. Guo, C. Liu e Y. Liu. «Precipitates evolution and fracture mechanism of the isothermally solidified TLP bonding joints between 316 LN stainless steel and IN 718 Ni-based alloy». In: *Materials Science and Engineering: A* 881 (ago. 2023).
- [11] P. Sabharwall, D. E. Clark, R. E. Mizia, M. V. Glazoff e M. G. McKellar. «Diffusion-welded microchannel heat exchanger for industrial processes». In: *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 5 (1 2013).
- [12] T. Gietzelt, V. Toth e A. Huell. «Challenges of diffusion bonding of different classes of stainless steels». In: *Advanced Engineering Materials* 20 (2 feb. 2018).
- [13] A. Hill e E. R. Wallach. «Modelling solid-state diffusion bonding». In: *Acta metalurgica* 37 (9 1989), pp. 2425–2431.
- [14] T. An, G. O. Subramanian e C. Jang. «Effect of post-bond heat treatment on the diffusion bonding properties of Alloy 800 H with Ni-foil interlayer». In: *Transactions of the Korean Nuclear Society Virtual Autumn Meeting*. 2021.
- [15] T. Gietzelt, V. Toth e A. Huell. «Diffusion bonding: influence of process parameters and material microstructure». In: *Joining Technologies*. InTech, set. 2016.
- [16] A. Arun Negemiya, A. N. Shankar, B. Guruprasad, B. Prakash, S. Dineshkumar, A. Batu e S. Rajakumar. «Investigation on processing maps of diffusion bonding process parameters for Ti-6Al-4V/AISI 304 dissimilar joints». In: *Advances in Materials Science and Engineering* (2021).
- [17] V. F. Kvasnitsky e N. A. Mashkova. «Bonding of high-temperature alloys, nickel and nickel alloys». In: *Diffusion bonding of materials*. A cura di N. F. Kazakov. Pergamon, 1985, pp. 186–215.
- [18] A. A. Shirzadi, H. Assadi e E. R. Wallach. «Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films». In: *Surface and Interface Analysis* 31 (2001), pp. 609–618.
- [19] C. Wang, J. Chen, W. Shao e S. Liang. «Investigation on interface of CuW/Al composite using Ni interlayer by vacuum hot-pressing diffusion bonding». In: *Metals* 13 (6 giu. 2023).
- [20] R. R. Kumar, R. K. Gupta, A. Sarkar e M. J. N. V. Prasad. «Vacuum diffusion bonding of α -titanium alloy to stainless steel for aerospace applications: Interfacial microstructure and mechanical characteristics». In: *Materials Characterization* 183 (gen. 2022).
- [21] A. A. Akbar, A. Akbar, A. Sami, S. Ajeel e S. Hassoni. «Optimization of diffusion bonding of pure copper (OFHC) with stainless steel 304L». In: *Al-Khwarizmi Engineering Journal* 14 (giu. 2018).
- [22] M. A. Ashworth, M. H. Jacobs e S. Davies. «Basic mechanisms and interface reactions in HIP diffusion bonding». In: *Materials and Design* 21 (2000), pp. 351–358.
- [23] C. Li, Q. Huang e P. Zhang. «Effect of surface preparation on CLAM/CLAM Hot Isostatic Pressing diffusion bonding joints». In: *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (C apr. 2009), pp. 550–552.

- [24] B. A. Rickinson e S. Andrews. «Hot isostatic processing». In: *High Performance Materials in Aerospace*. A cura di H. M. Flower. Springer, 1995, pp. 357–372.
- [25] M. Actis Grande. *Corso di metal forming technologies*. Politecnico di Torino, 2023.
- [26] M. R. G. Prasad, S. Gao, N. Vajragupta e A. Hartmaier. «Influence of trapped gas on pore healing under hot isostatic pressing in nickel - base superalloys». In: *Crystals* 10 (12 dic. 2020).
- [27] Q. Xu, W. Li, Y. Yin e J. Zhou. «Closure behavior of the artificial gas pore inside the as-cast Ti-6Al-4V alloy during HIP: constitutive modeling and numerical simulation». In: *Metals* 11 (10 ott. 2021).
- [28] H. S. Kim. «Densification mechanisms during hot isostatic pressing of stainless steel powder compacts». In: *Journal of Materials Processing Technology* 123 (2002), pp. 319–322.
- [29] R. S. Barnes e D. J. Mazeyt. «The effect of pressure upon void formation in diffusion couples». In: *Acta Metallurgica* 6 (1958).
- [30] G. Erdélyi, Z. Erdélyi, D. L. Beke, J. Bernardini e C. Lexcellent. «Pressure dependence of Ni self-diffusion in NiTi». In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 62 (17 nov. 2000), pp. 11284–11287.
- [31] S. Storchheim, J. L. Zambrow e H. H. Hausner. «Solid State Bonding of Aluminum and Nickel». In: *Trans. AIME* 200 200 (1954), pp. 269–274.
- [32] G. Sharma e D. K. Dwivedi. «Role of surface roughness in impulse pressure diffusion bonding of dissimilar steels using copper interlayer». In: *Materials Today: Proceedings* 64 (gen. 2022), pp. 1384–1391.
- [33] V. R. Saranam, B. Mullany, A. Tabei, S. Srenevas, C. Evans e B. K. Paul. «Surface topographical effects in the diffusion bonding of 316 stainless steel». In: *Journal of Materials Processing Technology* 296 (ott. 2021).
- [34] B. Ferguson e M. Ramulu. «Surface tracking of diffusion bonding void closure and its application to titanium alloys». In: *International Journal of Material Forming* 13 (4 lug. 2020), pp. 517–531.
- [35] W. F. Smith e J. Hashemi. *Scienza e tecnologia dei materiali*. 4^a ed. McGraw-Hill Education, 2016, pp. 94–133.
- [36] H. J. Bargel e G. Schulze. *Werkstoffkunde*. 11^a ed. Springer Vieweg, 2012, p. 6.
- [37] D. R. Askeland. *The science and engineering of materials*. 2^a ed. PWS Kent, 1989.
- [38] W. D. Callister e D. G. Rethwisch. *Materials science and engineering*. 10^a ed. Wiley, 2018.
- [39] B. K. Choudhary. «Influence of strain rate and temperature on tensile deformation and fracture behavior of type 316 LN austenitic stainless steel». In: *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 45 (1 gen. 2014), pp. 302–316.

- [40] A. Poonguzhali, M. G. Pujar e U. Kamachi Mudali. «Effect of nitrogen and sensitization on the microstructure and pitting corrosion behavior of AISI type 316 LN stainless steels». In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 22 (4 apr. 2013), pp. 1170–1178.
- [41] V. Ganesan, C. Praveen, J. Christopher, G. V. Prasad Reddy e M. Vasudevan. «Creep behavior of nuclear grade 316 LN austenitic stainless steel at 873 K and 923 K». In: *Mechanics of Time - Dependent Materials* 26 (3 set. 2022), pp. 593–610.
- [42] Y. Adda e J. Philibert. *Diffusion dans les solides*. Universitaires de France, 1966.
- [43] E. A. Brandes e G. B. Brook. *Smithells metals reference book*. 7^a ed. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [44] J. Askill. *Tracer diffusion data for metals, alloys, and simple oxides*. IFI/Plenum, 1970.
- [45] D. Ugues. *Corso di strategie di sviluppo dei materiali*. Politecnico di Torino, 2022.
- [46] R. B. Heidari, M. Eskandari e M. Yeganeh. «Microstructure and texture evolutions of 310S austenitic stainless steel after cryogenic rolling and subsequent annealing: X-ray and electron backscatter diffraction studies». In: *Journal of Central South University* 30 (3 mar. 2023), pp. 763–785.
- [47] J. D. Wilson, T. J. Carney e J. C. Kelly. «Micro-alloying improves resistance to high temperature environments». In: *Corrosion*. NACE International, 2005.
- [48] M. Boniardi e A. Casaroli. *Gli acciai inossidabili*. Gruppo Lucefin, 2014.
- [49] S. X. Li, Y. N. He, S. R. Yu e P. Y. Zhang. «Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316 L stainless steel». In: *Corrosion Science* 66 (gen. 2013), pp. 211–216.
- [50] J. M. Garcia, A. C. A. Monteiro, A. de M. B. Casanova, N. R. Checca Huaman, S. N. Monteiro e L. P. Brandao. «Microstructural analysis of phase precipitation during high temperature creep in AISI 310 stainless steel». In: *Journal of Materials Research and Technology* 23 (mar. 2023), pp. 5953–5966.
- [51] P. D. Harvey. *Engineering Properties of Steels*. ASM International, 1982, pp. 288–289.
- [52] H. Naffakh, M. Shamanian e F. Ashrafizadeh. «Microstructural evolutions in dissimilar welds between AISI 310 austenitic stainless steel and Inconel 657». In: *Journal of Materials Science* 45 (10 mag. 2010), pp. 2564–2573.
- [53] A. V. Kington e F. W. Noble. «Sigma phase embrittlement of a type 310 stainless steel». In: *Materials Science and Engineering A138* (1991), pp. 259–266.
- [54] A. Lescur, E. Stergar, J. Lim, S. Hertelé e R. H. Petrov. «Microstructural investigation and identification of intermetallic sigma phase in solution annealed 316 L-type austenitic stainless steel». In: *Materials Characterization* 182 (2021).
- [55] Thyssenkrupp Materials (UK) Ltd. *AISI 310S datasheet*. Giu. 2017. URL: <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-310-14845.html>.

- [56] P. Kangas. «High temperature corrosion problems in refineries, chemical process industries and petrochemical plants». In: *High Temperature Corrosion*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2016.
- [57] M. Segerbäck, B. Ivarsson e R. Johansson. *Avesta Sheffield 353 MA - a material for very high temperatures and harsh environments*. 1995.
- [58] Aesteiron Steels LLP. *Aesteiron 353 MA datasheet*. URL: <https://www.aesteiron.com/stainless-steel.html>.
- [59] S. A. Lawal e O. Adedipe. «An overview of advancement in the application of heat-resistant alloys». In: *Handbook of Ecomaterials*. Springer International Publishing, 2018, pp. 1–17.
- [60] T. Jonsson, S. Canovic, F. Liu, H. Asteman, J. E. Svensson, L. G. Johansson e M. Halvarsson. «Microstructural investigation of the effect of water vapour on the oxidation of alloy 353 MA in oxygen at 700 °C and 900 °C». In: *Materials at High Temperatures* 22 (3-4 2005), pp. 231–243.
- [61] H. Asteman, J. E. Svensson e L. G. Johansson. «Effect of water - vapor - induced Cr vaporization on the oxidation of austenitic stainless steels at 700 °C and 900 °C». In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (3 2004), B141.
- [62] M. J. Garcia-Vargas, L. Lelait, V. Kolarik, H. Fietzek e M. D. M. Juez-Lorenzo. «Oxidation of potential SOFC interconnect materials, Crofer 22 APU and Avesta 353 MA, in dry and humid air studied in situ by X-ray diffraction». In: *Materials at High Temperatures* 22 (3-4 2005), pp. 245–251.
- [63] K. Tjokro, D. J. Young, R. Johansson e B. Ivarsson. «Temperature sulfidation-oxidation of stainless steels». In: *Journal de Physique IV* 3 (1993), pp. 357–364.
- [64] Alleima. *Alleima 353 MA datasheet*. Gen. 2024. URL: <https://www.alleima.com/en/technical-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/alleima-353-ma/>.
- [65] Ansys Inc. *Granta EduPack 2021 R2*. 2021.
- [66] Quintus Technologies. *Compact HIP Systems: Features and Benefits*. 2022. URL: https://www2.quintustechnologies.com/1/228122/2022-12-23/47trjb/228122/1671791936nZAte9q1/Compact_HIP_Systems_English.pdf.
- [67] ASTM International. *Designation E112-13: standard test methods for determining average grain size*. 2021.
- [68] ASTM International. *Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*. Gen. 2016.
- [69] ASTM International. *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. 2017.
- [70] Y. Peng, S. Li, F. Jin, Y. Chen, W. Guo, J. Xiong e J. Li. «Quasi - in - situ Observation of Interfacial Behaviours: Recrystallization and Grain Recombination during Micro-deformed Diffusion Bonding Process». In: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 36 (12 dic. 2023), pp. 2031–2044.

- [71] J. M. C. Azevedo, A. C. Serrenho e J. M. Allwood. «The deformation of metal powder particles: hardness and microstructure». In: *Procedia Engineering*. Vol. 207. Elsevier, 2017, pp. 1200–1205.
- [72] Z. Ding, C. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, Y. Yang, Y. Song, X. Liu e F. Xue. «Post-irradiation annealing behavior of irradiation hardening of China low - Cu RPV steel». In: *Nuclear Materials and Energy* 22 (gen. 2020).
- [73] K. D. Bouzakis, M. Pappa, M. Pappa e N. Michailidis. «Application in macro-indentation fem - models of material strength properties, determined by nanoindentations». In: *International Conference on Manufacturing Engineering*. 2008, pp. 937–946.
- [74] G. Strnad e L. Jakab-Farkas. «Improving the Accuracy of Low - load Vickers Microhardness Testing of Hard Thin Films». In: *Procedia Technology* 12 (2014), pp. 289–294.
- [75] V. Malau e L. Arifudin. «Vickers Microhardness Dependence Load and Determining of Tensile Strength of HQ 705 Steel from Microhardness Curves». In: *Applied Mechanics and Materials* 842 (giu. 2016), pp. 43–52.
- [76] G. F. Vander Voort e R. Fowler. «Low - Load Vickers Microindentation». In: *Advanced Materials and Processes* (apr. 2012).
- [77] J. Wang, T. Volz, S. M. Weygand e R. Schwaiger. «The indentation size effect of single - crystalline tungsten revisited». In: *Journal of Materials Research* 36 (11 giu. 2021), pp. 2166–2175.
- [78] G. M. Pharr, E. G. Herbert e Y. Gao. «The indentation size effect: a critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations». In: *Annual Review of Materials Research* 40 (2010), pp. 271–292.
- [79] H. Gao e Y. Huang. «Geometrically necessary dislocation and size-dependent plasticity». In: *Scripta Materialia* 48 (2003), pp. 113–118.
- [80] L. Quanshun e K. Matthew. «Microhardness, Indentation Size Effect and Real Hardness of Plastically Deformed Austenitic Hadfield Steel». In: *Materials* 16.3 (2023).