



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Mecànica

**CARACTERITZACIÓ DE L'ANISOTROPIA DELS ACERS
INOXIDABLES DÚPLEX MITJANÇANT ASSAIGS
MICROMECAÑICS**



Memòria

Autor: Xavier Gil López
Director: Gemma Fargas Ribas
Co-Director: Joan Josep Roa Rovira
Ponent: -
Convocatòria: Octubre 2017

Resum

Els acers inoxidable dúplex posseeixen una microestructura bifàsica composta de ferrita i austenita, presents en proporcions similars. El seu interès industrial rau en el bon compromís entre propietats mecàniques i resistència a la corrosió que ofereixen, presentant un comportament general que ni els acers inoxidable ferrítics ni els austenítics poden igualar. Per aquest motiu el seu ús s'ha estès, esdevenint un material molt emprat en components de plantes de dessalinització, intercanviadors de calor i plantes petroquímiques.

La necessitat de caracteritzar les propietats mecàniques dels materials a escales locals ha anat en augment i ha motivat el desenvolupament d'equips de nanoindentació instrumentada, els quals mesuren la duresa i el mòdul d'elasticitat a mesura que la profunditat d'indentació augmenta.

En aquest Treball Final de Grau, tal com indica el seu títol, es pretén caracteritzar la microestructura i l'anisotropia mecànica de cadascuna de les fases constituents dels acers inoxidable dúplex mitjançant la tècnica de difracció d'electrons retrodispersats i la nanoindentació, respectivament, amb l'objectiu de poder-les correlacionar.

S'ha pogut observar com l'acer dúplex presenta una forta textura a causa del procés de laminació així com una elevada anisotropia mecànica tant en termes de duresa com de mòdul d'elasticitat. La majoria dels grans de ferrita es troben orientats segons el pla (001) mentre que per als grans d'austenita és el pla (111). El valor de duresa, així com el mòdul d'elasticitat, augmenta per a ambdues fases a mesura que els grans s'orienten en el pla (111).

Resumen

Los aceros inoxidable dúplex poseen una microestructura bifásica compuesta de ferrita y austenita, presentes en proporciones similares. Su interés industrial radica en el buen compromiso entre propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que estos ofrecen, presentando un comportamiento general que no pueden igualar ni los aceros inoxidable ferríticos ni los austeníticos. Es este el motivo por el cual su uso se ha extendido, convirtiéndolo en un material muy utilizado en componentes de plantas de desalinización, intercambiadores de calor y plantas petroquímicas.

La necesidad de caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales a escalas locales ha ido en alza y ha motivado el desarrollo de equipos de nanoindentación instrumentada, los cuales miden de manera continua la dureza y el módulo de elasticidad de los materiales.

El objetivo del presente Trabajo Final de Grado, tal y como sugiere su título, es caracterizar la microestructura y su anisotropía mecánica para cada una de las fases que constituyen los aceros inoxidable dúplex mediante la técnica de difracción de electrones por retrodispersión y mediante la técnica de nanoindentación, respectivamente, y poderlas correlacionar.

Se ha podido observar como el acero dúplex presenta una fuerte textura debido al proceso de laminación así como una elevada anisotropía mecánica, tanto en términos de dureza como módulo de elasticidad. La mayoría de granos de ferrita se encuentran orientados según el plano (001) mientras que para los granos de austenita es el plano (111). El valor de dureza, así como el módulo de elasticidad, aumenta para ambas fases a medida que los granos se orientan en el plano (111).

Abstract

Duplex stainless steels have a biphasic microstructure composed by ferrite and austenite in similar proportion. Its interests in the industry are caused by the good balance between mechanical properties and corrosion resistance that this material can offer, neither austenitic nor ferritic stainless steels can beat its exceptional behaviour, making of it a commonly used material in components of desalination plants, heat exchangers and offshore industries.

The rising need to characterize the mechanical properties of materials has motivated the development of instrumented nanoindentation equipment that can continuously measure the hardness and elastic modulus as a function of the displacement into surface.

The objective of this Bachelor's Thesis, as its title suggests, is to characterize the anisotropy of a hot rolled duplex steel sample microstructurally and mechanically by means of the Electron Backscattered Diffraction and nanoindentation technique, respectively.

It has been observed how the material presents a strong texture mainly influenced by the rolling process. Furthermore, duplex stainless steels present a strong hardness and elastic modulus anisotropy. Ferrite grains are mainly oriented according to the plane (001) while for austenite grains the plain is (111). Not only hardness but also elastic modulus increase as long as grains are oriented to the plane (111).

Agraïments

Agraeixo en primer lloc a la meva directora del TFG Gemma Fargas Ribas, l'oportunitat de realitzar aquest treball i la contribució amb la seva tesi doctoral⁽¹¹⁾ al desenvolupament d'aquest. Agraeixo també al codirector Joan Josep Roa Rovira el suport continu que m'ha ofert al llarg d'aquests mesos, la seva aportació de coneixements en el camp, la seva amabilitat, dedicació i paciència.

També m'agradaria dedicar els agraïments al tècnic d'EBSID Isaac López Insa pel seu temps dedicat i al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) per facilitar-me tots els equips i materials necessaris per realitzar el treball.

Per últim vull agrair als meus pares per la confiança que han dipositat en mi i el suport incondicional que m'han brindat al llarg de tots aquests anys.

Glossari

A_r, A_c	Àrea residual i àrea de contacte de la petjada.
AFM	Atomic Force Microscopy (microscòpia de forces atòmiques).
AISI	American Iron and Steel Institute (institut americà del ferro i l'acer).
ASTM	American Society for Testing and Materials (societat americana d'assaigs i materials).
B, m	Constants de la llei potencial.
BCC	Body Centered Cubic (cúbica centrada en el cos).
$C_1, C_2, C_3, \dots, C_8$	Constants que descriuen les desviacions de la geometria Berkovich a causa de l'arrodoniment de la punta.
CDF	Cumulative Distribution Function (funció de distribució acumulativa).
CSM	Continuous Stiffness Measurment (mesurament continu de rigidesa).
E	Mòdul d'elasticitat.
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (difracció d'electrons retrodisperats).
f_i	Fracció relativa que ocupa cada fase.
FCC	Face Centered Cubic (cúbica centrada en les cares).
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp).
FIB	Focused Ion Beam (feix d'ions localitzats).
h	Desplaçament de l'indentador.
H	Hardness (duresa).
hkl	Índexs de Miller.
IIT	Instrumented Indentation Testing (assaigs d'indentació instrumentada).

IPF	Inverse Pole Figure (figura de pol inversa).
ISE	Indentation Size Effect (efecte de la mida d'indentació).
O.P.	Orientation Parameter (paràmetre d'orientació).
P	Càrrega aplicada.
PF	Pole Figure (figura de pol).
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number (nombre equivalent de resistència a les picadures).
QI	Quality Image (imatge de qualitat).
S	Stiffness (Rigidesa de contacte).
SEM	Scanning Electron Microscopy (microscòpia electrònica de rastreig).
SPM	Scanning Probe Microscopy (microscòpia de sonda de rastreig).
STM	Scanning Tunneling Microscopy (microscòpia d'efecte túnel).
TEM	Transmission Electron Microscopy (microscòpia electrònica de transmissió).
β	Factor corrector de la geometria de l'indentador.
ε	Deformació.
ϵ	Constant que depèn de la geometria de l'indentador.
σ	Tensió.
σ_i	Desviacions estàndard de la duresa.
$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	Angles d'Euler.

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	IV
GLOSSARI	V
1. INTRODUCCIÓ	9
1.1. Motivació	9
1.2. Objectius del treball	9
1.3. Abast del treball	10
2. MARC TEÒRIC	11
2.1. Anisotropia dels materials	11
2.2. Els acers	12
2.2.1. Els Acers inoxidables	15
2.3. Acers inoxidables dúplex	16
2.3.1. Història	16
2.3.2. Procés industrial	17
2.3.3. Composició química	18
2.3.4. Propietats mecàniques i físiques	21
2.4. Nanoindentació	24
2.4.1. Propietats mecàniques	24
2.4.2. Avantatges i inconvenients	25
2.4.3. Evolució del mètode	26
2.5. Tècniques de caracterització microestructural	32
2.5.1. Microscòpia de forces atòmiques	32
2.5.2. Microscòpia electrònica de rastreig	34
2.5.3. Difracció d'electrons retrodispersats	35
3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	39
3.1. Origen de la mostra	39
3.2. Preparació de la mostra	40
3.2.1. Embotició	40
3.2.2. Preparació metal·logràfica: poliment	41

3.2.3. Neteja de la mostra.....	42
3.3. Caracterització microestructural.....	42
3.3.1. AFM.....	42
3.3.2. EBSD.....	43
3.3.3. FESEM.....	44
3.4. Caracterització mecànica.....	44
3.4.1. Indentacions massives.....	44
3.4.2. Mètode estadístic.....	46
3.4.3. Validació del mètode.....	47
3.5. Anisotropia mecànica a causa de l'orientació cristal·lina.....	48
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	49
4.1. AFM.....	49
4.2. EBSD.....	50
4.2.1. Morfologia dels grans.....	50
4.2.2. Fases presents.....	52
4.2.3. Orientació cristal·lina.....	53
4.3. Propietats mecàniques: nanoindentació.....	58
4.3.1. Tractament estadístic.....	58
4.3.2. Validació del mètode.....	60
4.3.3. Observació de la matriu d'indentacions.....	61
4.4. Anisotropia mecànica a causa de l'orientació cristal·lina.....	63
5. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	69
6. CONCLUSIONS	71
7. PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA	73
BIBLIOGRAFIA	75

1. Introducció

1.1. Motivació

Els acers inoxidable dúplex presenten la peculiaritat de posseir una microestructura bifàsica formada per ferrita i austenita, beneficiant-se, per tant, dels avantatges de cadascuna de les fases. Però existeix l'inconvenient que se solen fabricar mitjançant processos de laminació, causant que la seva microestructura esdevingui anisòtropa a l'alinejar-se les fases amb la direcció de laminació.

Gràcies al perfeccionament de les tècniques per caracteritzar els materials, avui dia és possible saber amb una resolució d'uns pocs nanòmetres com és un material, és a dir, quines són les seves propietats físiques, químiques i estructurals. El fet de disposar de tanta informació com sigui possible sobre un material és de vital importància de cara a la indústria, en constant evolució, ja que ens permet preveure amb més exactitud el seu comportament en múltiples escenaris, però també ho és de cara a la investigació, pel fet que aquestes tècniques a més d'ajudar-nos a preveure el comportament d'un material, ens permeten entendre el perquè d'aquest comportament.

La tècnica de la nanoindentació ens permet conèixer amb molta precisió les propietats mecàniques d'un material sense haver d'emprar una gran quantitat de provetes, la qual cosa implica un estalvi econòmic important en comparació amb altres mètodes més convencionals. Però aquest mètode no ens proporciona una informació completa sense la caracterització microestructural prèvia o posterior del material. És per això que el present treball se centrarà tant en la caracterització de la microestructura com en l'avaluació de les propietats mecàniques a escala local d'acers dúplex.

1.2. Objectius del treball

Aquest treball parteix amb l'objectiu d'entendre el comportament mecànic d'una mostra d'acer inoxidable dúplex proporcionada per la Universitat a través de la caracterització de la seva microestructura i de les seves propietats mecàniques a escala nanomètrica.

Es pretén comprovar que es tracta d'un material mecànicament i microestructuralment anisòtrop, verificant que les seves propietats mecàniques varien al llarg de la seva microestructura i en funció de la direcció en què aquestes siguin observades.

1.3. Abast del treball

El present treball s'emmarca dins de l'àmbit de la ciència i tecnologia dels materials i els mètodes tractats van més enllà dels coneixements adquirits durant el grau en Enginyeria Mecànica.

Per complir amb els objectius proposats es realitzarà un estudi microestructural que consistirà a buscar si existeix alguna influència evident de la direcció en què ha estat laminat l'acer de la mostra sobre la seva microestructura. S'obtidran les propietats mecàniques (duresa i mòdul d'elasticitat) mitjançant una matriu de nanoindentacions, que quedaran compreses en una àrea de dimensions inapreciables a l'ull humà. Posteriorment es procedirà a relacionar les propietats mecàniques obtingudes amb els constituents principals de l'acer dúplex (ferrita i austenita) i amb les diferents orientacions cristal·lines dels grans de la mostra.

Per tal de caracteritzar la microestructura de la mostra a la regió d'interès serà necessari emprar la tècnica de la difracció d'electrons retrodispersats, més coneguda com a EBSD (*Electron backscatter diffraction*) fent servir la microscòpia electrònica de rastreig o SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Abans d'entrar en detall amb la part pràctica i de tractament de dades, es presentarà el marc teòric del treball amb la intenció de fer servir en tot moment un llenguatge clar per tal d'arribar a un públic divers que pugui entendre el que s'explica sense necessitat de tindre coneixements específics del tema tractat.

2. Marc Teòric

2.1. Anisotropia dels materials

En alguns materials, les propietats físiques com ara el mòdul elàstic, la conductivitat elèctrica o l'índex de refracció poden variar en funció de la direcció en què són examinats. Aquesta direccionalitat de les propietats és el que es defineix com anisotropia i està relacionada amb la variació de la distància atòmica o iònica segons la direcció cristal·logràfica⁽¹⁾. Altrament, els materials en què les propietats no depenen de la direcció en què s'observa són materials isotròpics.

L'anisotropia en les estructures cristal·lines asimètriques és major que en aquelles que presenten major simetria.

Mentre que els materials monocristal·lins són essencialment anisòtrops, els materials policristal·lins es comporten de manera isotròpica. Això succeeix a causa de l'orientació cristal·logràfica dels seus grans, la qual està fortament lligada a l'atzar, i encara que els seus grans siguin anisòtrops, el conjunt dels grans presenta un comportament isotròpic. Aquest fenomen es denomina isotropia per compensació.

D'altra banda, quan un material monocristal·lí se sotmet a un esforç de tracció o compressió fins a arribar a causar deformació plàstica, els seus grans es reorienten respecte a l'eix d'esforç buscant orientacions determinades. En un material policristal·lí, cadascun dels grans no deixa de ser un monocristall, de manera que aquests es reorientaran sota l'esforç aplicat. Això vol dir que quan un monocristal·lí es deforma plàsticament, aquest adquireix una textura a causa del fet que els grans adopten orientacions preferencials i a més la seva geometria varia, allargant-se segons l'eix de deformació, i per tant esdevindrà anisòtrop⁽²⁾, tal com es mostra a la **Figura 1**.

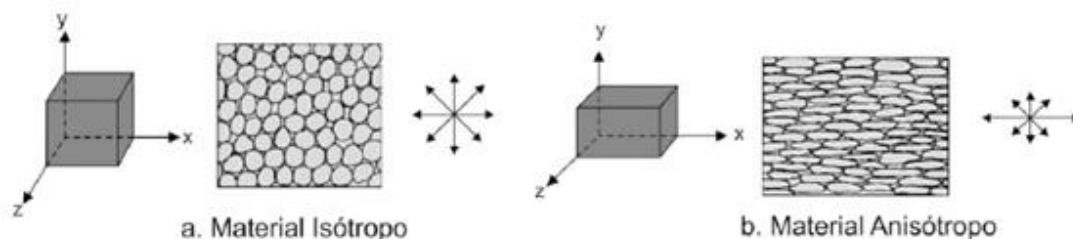


Figura 1. Representació gràfica de l'anisotropia ⁽³⁾.

2.2. Els acers

Els acers són, conjuntament amb les foses, el material estructural per excel·lència en totes les cultures tecnològicament avançades. Aquest està molt present en la nostra vida quotidiana en tota mena d'utensilis, eines, elements de màquines i mecanismes, estructures d'edificis, etc. Aquest ús generalitzat es deu a diversos factors entre els quals destaquen l'abundància de compostos fèrrics a l'escorça terrestre, que la seva fabricació és relativament econòmica i la seva gran versatilitat, ja que poden adquirir diferents propietats físiques i mecàniques en funció del seu ús ⁽¹⁾.

Durant milers d'anys, els humans han estat perfeccionant les tècniques per extraure i treballar el ferro, el qual es coneix com a siderúrgia, tot i que fins al segle XIX no es va començar a produir acer a gran escala ⁽⁴⁾.

L'acer està constituït principalment de ferro i carboni entre altres elements d'aliatge, essent aquest el sistema d'aliatge binari més rellevant.

A continuació es mostra el diagrama de fases Fe-Fe₃C (ferro i cementita o carbur de ferro, vegeu **Figura 2**).

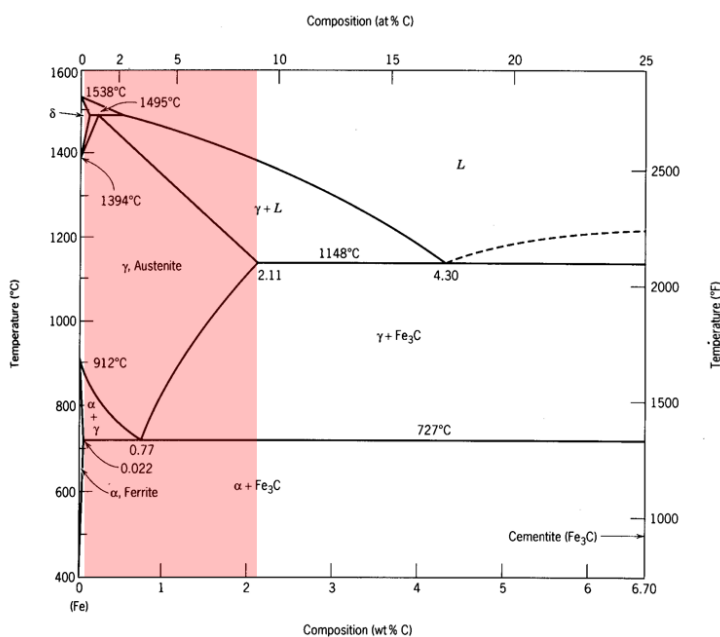


Figura 2. Diagrama Fe-Fe₃C ⁽⁵⁾.

Es consideren acers tots aquells aliatges amb un contingut en massa de carboni entre el 0,02 i el 2,11% (zona assenyalada en vermell a la **Figura 2**), ja que amb menys del 0,02% de carboni es considera ferro i amb més del 2,11% es considera fosa.

Les fases que podem diferenciar al diagrama Fe-Fe₃C són les següents ^(1,6):

- Ferro α o **ferrita**: estructura cristal·lina BCC (cúbica centrada en el cos). És la forma estable a temperatura ambient, presenta propietats magnètiques per sota dels 770°C, però no és magnètica entre els 770°C i 912°C. No acostuma a formar macles (vegeu **Figura 3**).
- Ferro γ o **austenita**: estructura cristal·lina FCC (cúbica centrada en les cares). Transformació polimòrfica de la ferrita a 912°C que persisteix fins a 1394°C. Té tendència a formar macles (vegeu **Figura 3**). No magnètica.
- **Ferrita δ** : estructura cristal·lina BCC. Des de 1394°C fins que fon a 1538°C. No magnètica.
- Fe₃C o **cementita**: es tracta d'un compost dur i fràgil amb un 6,7% de contingut en carboni, la seva presència augmenta la resistència d'alguns acers.
- **Perlita**: no es tracta d'una fase sinó d'una barreja de ferrita i cementita en forma de làmines, la qual produeix quan es refreda austenita amb un 0,77% de contingut en carboni (reacció eutectoide).
- **Ledeburita**: igual que la perlita, no és una fase. Es produeix en refredar la mescla d'austenita i cementita amb un 4,3% de contingut en carboni (reacció eutèctica).

Existeix una altra fase anomenada **martensita**, la qual s'obté quan un acer austenitzat es refreda ràpidament fins a temperatura ambient (tractament tèrmic dels acers que es coneix com a tremp). La seva estructura cristal·lina passa de ser FCC a BCT (tetragonal centrada en el cos). La martensita dota als acers de major duresa i resistència però també major fragilitat.

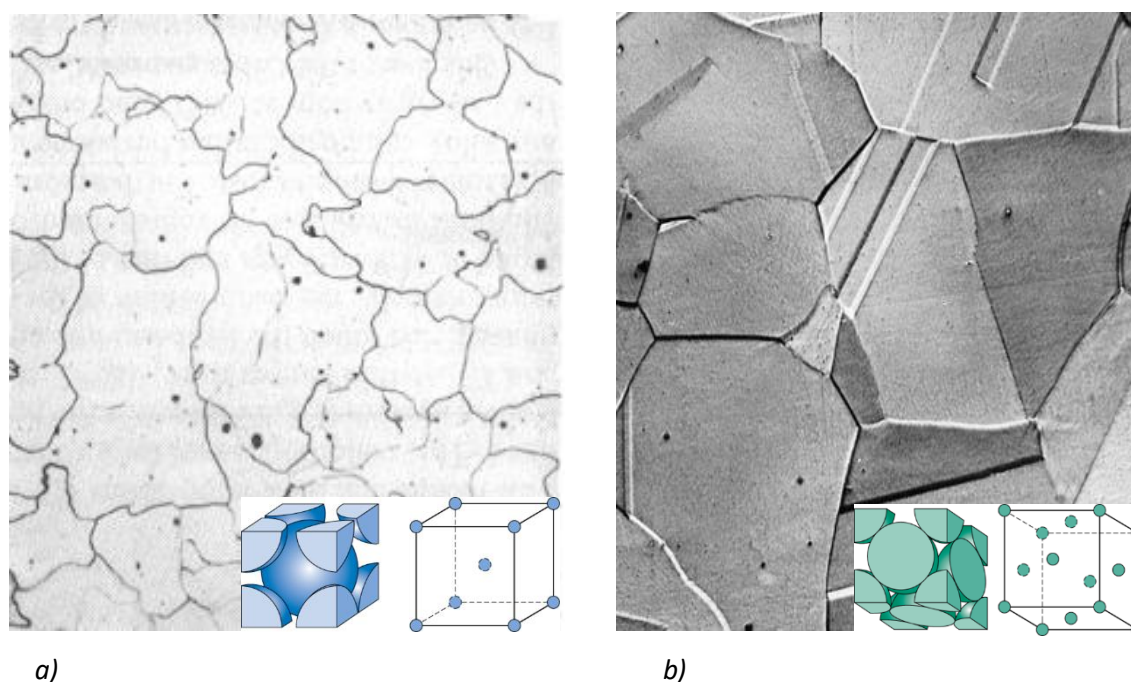


Figura 3. Micrografies de ferrita (a) i austenita (b) ⁽¹⁾.

Podem classificar els acers en dos grans grups: acers al carboni i acers d'aliatge.

Els acers al carboni representen aproximadament un 90% sobre la producció total d'acer⁽⁴⁾. Aquests tipus d'acers només contenen concentracions molt reduïdes d'impureses diferents del carboni (no s'afegeixen intencionadament)⁽¹⁾.

Segons l'Institut Americà del Ferro i l'Acer (American Iron and Steel Institute, AISI), un acer es considera acer al carboni quan no requereix o especifica cap contingut mínim de crom, cobalt, niobi, molibdè, níquel, titani, tungstè, vanadi, zirconi o qualsevol altre element d'aliatge per tal d'obtenir un efecte desitjat; quan el contingut mínim de coure especificat no supera el 0,40%; o quan el contingut màxim especificat de qualsevol dels següents elements no excedeix els percentatges indicats: manganès 1,65%, silici 0,60%, coure 0,60% ⁽⁷⁾.

Se solen classificar pel seu contingut en carboni, ja que és aquest el principal implicat en la seva duresa i resistència.

Els acers, tot i conservar les propietats del ferro en estat pur, molts cops necessiten l'adició tant d'altres elements metàl·lics com no metàl·lics per tal de millorar les seves propietats físiques i químiques. És per això que els acers d'aliatge han evolucionat molt: existeixen els acers de baix aliatge (fins a 6% de contingut en crom, níquel, etc.), els acers inoxidable (amb un contingut normalment de 18% en crom i 8% en níquel) i els acers d'eines (amb crom, molibdè, tungstè, vanadi i cobalt)⁽⁴⁾.

2.2.1. Els Acers inoxidables

El principal inconvenient que presenten els acers és la seva susceptibilitat a la corrosió.

Entenem com a corrosió aquella reacció química o electroquímica entre un material i el medi la qual provoca el deteriorament i la pèrdua de propietats d'un material.

El ferro, igual que la majoria de metalls que coneixem, es troba en forma d'òxid a la natura i per tant té tendència a abandonar el seu estat sòlid i retornar a l'estat iònic en reaccionar amb l'oxigen (vegeu **Figura 4**), de manera que es tracta d'un procés completament natural.

Els acers inoxidables es caracteritzen pel seu comportament passiu enfront de la corrosió. L'òxid que es forma a la seva superfície s'adhereix a aquesta actuant com a capa de protecció contra la corrosió (vegeu **Figura 4**).

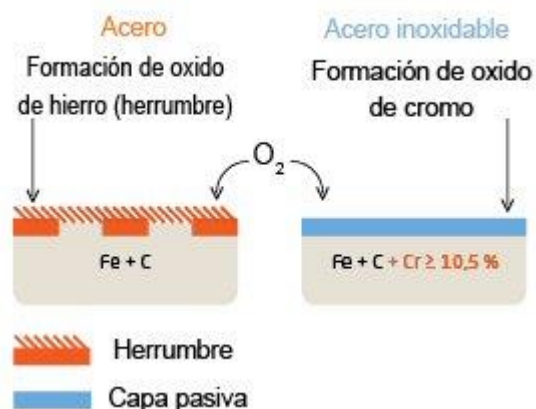


Figura 4. Procés d'oxidació en acers normals i acers inoxidables ⁽⁹⁾.

Aquest comportament passiu es deu a l'addició de crom com a principal element d'aliatge amb una concentració mínima en massa de l'11% ⁽⁸⁾. La resistència a la corrosió millora afegint-hi níquel i molibdè⁽¹⁾.

La capa passiva dels acers inoxidables té la propietat de regenerar-se quan la superfície del material és atacada, ja que el crom present a l'acer reacciona ràpidament amb l'oxigen formant de nou aquesta fina capa d'òxid protectora.

És gràcies a tots aquests avantatges que en l'actualitat hi ha una gran demanda d'aquest tipus d'acers en diferents àmbits com l'arquitectura, l'art, la medicina, l'automoció, l'aviació, etc.

Els acers inoxidable es classifiquen segons la seva microestructura, la qual pot ser martensítica, ferrítica o austenítica. També existeixen un tipus d'acers inoxidable denominats dúplex, els quals combinen una microestructura ferrítica i austenítica.

2.3. Acers inoxidable dúplex

Els acers inoxidable dúplex reben aquesta denominació a causa de posseir una microestructura bifàsica que està composta per ferrita i austenita, tal com s'aprecia a la micrografia de la **Figura 5**. Es caracteritzen per oferir un bon compromís entre propietats mecàniques i resistència a la corrosió i és per això que el seu ús s'ha estès, esdevenint un material molt emprat en components de plantes de dessalinització, intercanviadors de calor i plantes petroquímiques ^(10, 11).

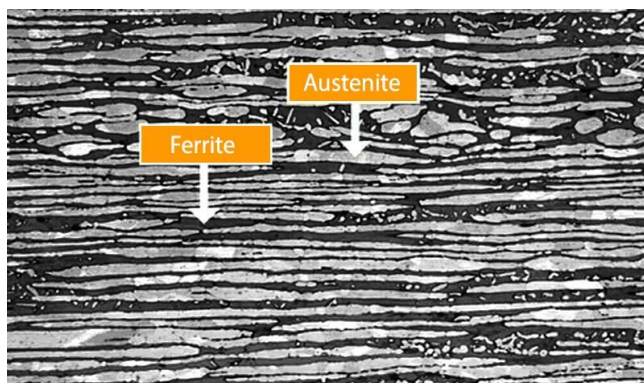


Figura 5. Micrografia d'una mostra d'acer dúplex ⁽¹²⁾.

2.3.1. Història

Les primeres aparicions dels acers dúplex daten de l'any 1930 a Suècia i Finlàndia i 1936 a França. Es tractava d'aliatges de crom, níquel i molibdè ideats amb la finalitat de reduir la corrosió intergranular dels primers acers inoxidable austenítics amb alt contingut en carboni. Els **acers inoxidable dúplex de primera generació** presentaven unes propietats atractives, però existien certes limitacions a l'hora de soldar-los, ja que l'excés de ferrita reduïa la tenacitat i la resistència a la corrosió en les zones de soldadura respecte al material base. En aquella època els processos metal·lúrgics no permetien controlar amb precisió el balanç d'austenita i ferrita que el formaven. A més, els primers acers dúplex presentaven un contingut en carboni molt elevat mentre que els processos de descarburació no estaven a l'altura. Va ser per aquests motius que el seu ús es va veure limitat a unes poques aplicacions molt específiques. Un exemple és l'acer AISI 329 (EN 1.4460), que es va utilitzar àmpliament després de la Segona Guerra Mundial per a la fabricació de tubs d'intercanviadors de calor amb àcid nítric.

A finals dels anys 60 i principis dels 70, es van donar una sèrie de factors que van impulsar la producció d'acers dúplex. En primer lloc, l'aparició de noves tècniques VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*) i AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) van permetre fabricar acers dúplex amb un baix contingut en carboni conjuntament amb alts continguts de crom i níquel, a més d'aconseguir un balanç favorable de ferrita i austenita en la seva composició química. A més, el procés AOD va permetre afegir deliberadament Nitrogen com a element d'aliatge, la qual cosa va afavorir que tant la tenacitat com la resistència a la corrosió a les unions soldades fossin similars a les del material base. Aquesta inclusió de nitrogen deliberada va ser la principal característica dels anomenats **acers inoxidables dúplex de segona generació**, els quals arran dels avenços tecnològics esmentats, oferien bona resistència a la corrosió, alta resistència mecànica i bona soldabilitat.

D'altra banda, la indústria petroquímica estava en expansió i creixia la demanda d'acers inoxidables resistents a medis agressius, fàcils de fabricar i amb una alta resistència mecànica. Tot i que els acers inoxidables austenítics eren aptes per treballar en aquestes condicions, l'escassetat de níquel d'aquella època va elevar-ne el preu i va causar que aquest sector de la indústria apostés fortament pels acers inoxidables dúplex.

D'aquesta segona generació en destaca el 2205 (EN 1.4462 / AISI S31803), el qual va ser àmpliament utilitzat en conduccions de recol·lecció de gas i processos en plataformes marines ja que la seva alta resistència permetia reduir considerablement el seu gruix i consegüentment el pes. Avui dia continua sent l'acer dúplex més utilitzat, ja que proporciona una resistència a la corrosió superior als acers inoxidables austenítics AISI 304 (EN 1.4301) i AISI 316 (EN 1.4401) i es presenta com una alternativa a l'AISI 316L (EN 1.4404), el qual, tot i ser més dúctil presenta valors inferiors de límit elàstic, resistència màxima i resistència a la corrosió^(10, 13).

2.3.2. Procés industrial

Tot comença fonent en un forn d'arc elèctric la matèria primera constituïda normalment per ferralla, aliatges fèrrics (Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mo) i níquel. El metall, un cop fos, se sotmet a un procés de descarburació mitjançant les tècniques VOD i AOD. Es procedeix a corregir la seva composició química en funció dels requeriments. A continuació s'aboca el metall fos als motlles mitjançant un procés de colada contínua⁽¹¹⁾. Després de la colada contínua, l'acer passa per successives etapes de laminació en calent, on el material, després de passar per uns rodets, experimenta una reducció de gruix i un consegüent allargament, ja que el volum es manté constant. Posteriorment, es realitza un recuit per tal de recuperar la ductilitat, la qual cosa li permet passar per un procés de laminació fins que adquireix el gruix desitjat. El procés culmina amb un recuit final, el qual elimina les tensions internes i garanteix que el producte esdevingui apte per a futures aplicacions⁽³²⁾. A la **Figura 6** es pot observar un esquema del procés industrial descrit.

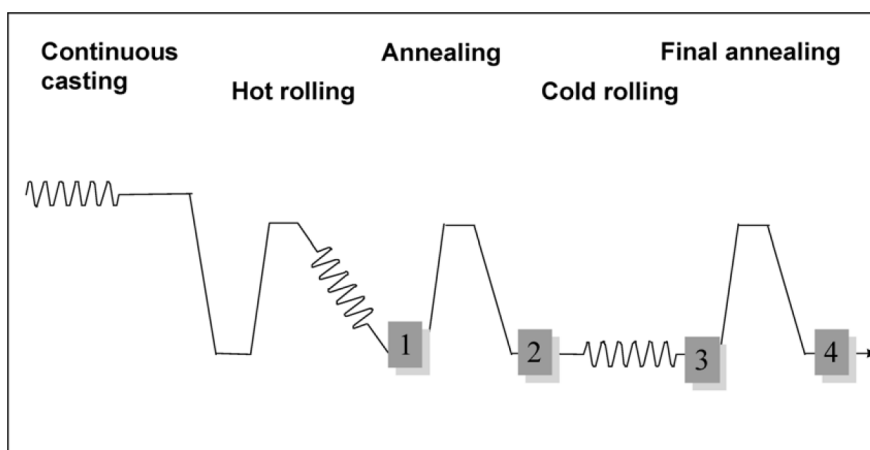


Figura 6. Esquema del procés industrial dels acers inoxidables dúplex ⁽³²⁾.

Durant aquest procés industrial, l'acer pateix un seguit de canvis microestructurals que afecten les seves propietats mecàniques. Els successius passos de laminació causen una alineació de les fases presents amb la direcció de laminació, de forma que la microestructura esdevé morfològicament anisòtropa, inclús pot aparèixer una orientació cristal·logràfica preferencial, el qual es denomina textura. El resultat és un material que presenta unes propietats mecàniques que varien en funció de la direcció en que són observades. Resulta convenient estudiar com evoluciona aquesta textura en cadascun dels processos de fabricació per tal d'entendre el comportament mecànic del producte final⁽³²⁾.

2.3.3. Composició química

La resistència a la corrosió en els acers dúplex, d'igual forma que en els austenítics, ve determinada pel seu contingut d'elements d'aliatge. En l'actualitat aquests es poden classificar en 5 grups⁽¹⁰⁾:

- **Dúplex de baix aliatge:** EN 1.4362 (2304), no se li afegeix molibdè.
- **Dúplex estàndard:** EN 1.4462 (2205), sent el més utilitzat amb un ús superior al 80% de l'ús d'acers dúplex.
- **Dúplex amb 25% Cr:** Aliatge 255, PREN* inferior a 40.
- **Súper dúplex (PREN de 40-45):** 25-26% de Cr, més Mo i N que els dúplex amb 25% Cr. Exemple: EN 1.4410 (2507).
- **Híper dúplex o d'alt aliatge (PREN > 45).**

* PREN: Nombre equivalent de Resistència a les Picadures⁽¹⁰⁾.

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad (\text{Eq. 1})$$

S'avalua la resistència a la corrosió per picadures (*pitting corrosion*), ja que és un tipus de corrosió que es presenta de manera molt localitzada en forma de petits punts o picadures en el metall i es dona en ambients molt agressius rics en clorurs, precisament allà on destaquen els acers dúplex. A continuació

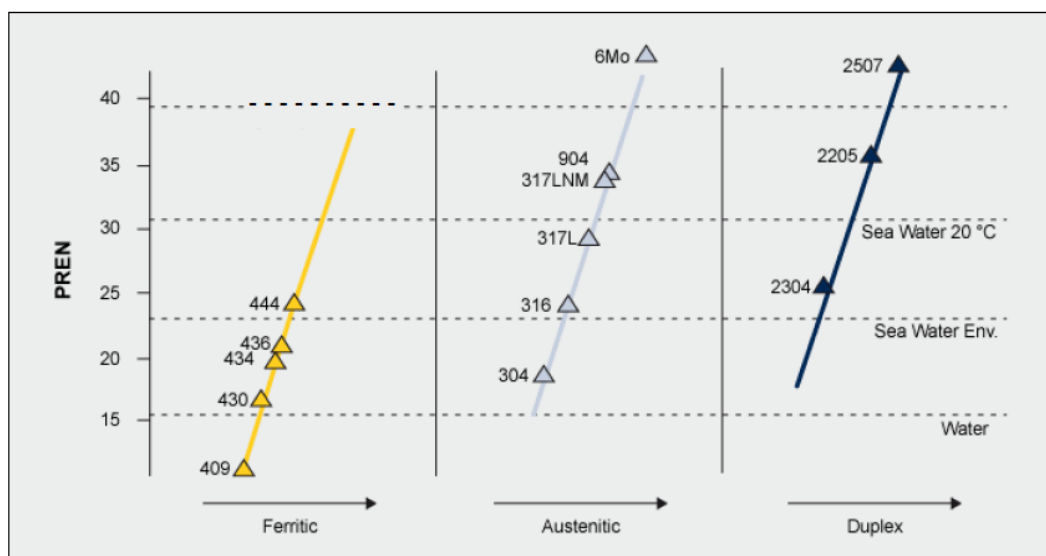


Figura 7. Valors PREN d'alguns acers ⁽¹⁴⁾.

podem observar els valors PREN per a alguns acers (vegeu **Figura 7**).

A la **Figura 7** podem apreciar que els acers dúplex posseeixen una excel·lent resistència a la corrosió per picadures. Si comparem l'acer dúplex 2205 amb acers austenítics tan coneguts com l'AISI 304 o 316, podem veure com en el cas del dúplex la seva resistència a aquest tipus de corrosió és molt superior.

És habitual considerar que els acers inoxidable dúplex presenten quantitats iguals de ferrita i austenita, afavorint en l'actualitat la quantitat d'austenita per millorar la tenacitat i característiques del processat. Per obtenir una estructura dúplex amb una bona resposta al processat i fabricació, s'ha de cuidar meticulosament l'obtenció dels nivells correctes d'elements d'aliatge.

A la **Taula 1** es comparen les composicions químiques d'alguns acers dúplex laminats amb alguns acers inoxidable austenítics laminats.

Un problema a tenir en compte és la formació de fases intermetàl·liques perjudicials a temperatures elevades tals com les fases sigma i chi, propenses a precipitar-se a la ferrita quan els continguts de crom i molibdè són elevats mentre que el nitrogen contribueix a retardar la seva formació.

Taula 1. Composició química d'alguns acers inoxidable dúplex i austenítics laminats⁽¹⁰⁾.

Tipus d'acer	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Acers inoxidable dúplex laminats										
Acer dúplex de primera generació										
329	S32900	1.4460	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	-	1,00	-	-
Acer dúplex de segona generació										
Baix aliatge										
2304	S32304	1.4362	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,6	0,05-0,20	2,50	0,05-0,60	-
Estàndard										
2205	S31803	1.4462	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	2,00	-	-
25 Cr										
255	S32550	1.4507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,10-0,25	1,50	1,5-2,5	-
Superdúplex										
2507	S32750	1.4410	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	1,20	0,5	-
Hiperdúplex										
	S32707		0,03	26,0-29,0	5,5-9,5	4,0-5,0	0,30-0,50	1,50	1,00	-
Acers inoxidable austenítics laminats										
304L	S30403	1.4307	0,03	17,5-19,5	8,0-12,0	-	0,10	2,00	-	-
316L	S31603	1.4404	0,03	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	0,10	2,00	-	-

Tot i que el contingut mínim de **crom** per protegir un acer contra la corrosió és del 10,5%, aquest acostuma a ser un 20% en acers dúplex. El crom, a part d'augmentar la resistència a la corrosió contribueix a formar ferrita, de forma que en augmentar el contingut d'aquest, és necessari afegir més níquel per formar austenita i mantenir l'equilibri de l'estructura dúplex.

El **molibdè** contribueix amb el crom a l'augment de la resistència a la corrosió per picadures. Però també contribueix a formar ferrita i fases intermetàl·liques perjudicials. Normalment es redueix a menys d'un 4% en inoxidable dúplex.

El **nitrogen** juntament amb el **níquel** contribueixen a la formació d'austenita (vegeu **Figura 8**), els dúplex solen tenir una quantitat de níquel entre l'1,5% i el 7%⁽¹⁰⁾.

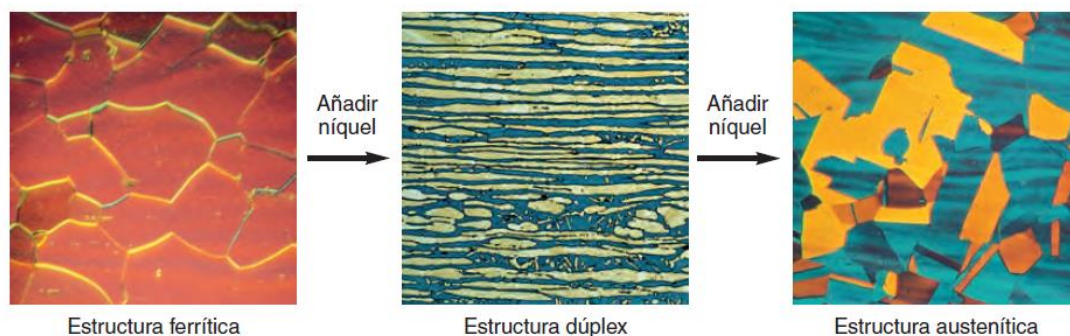


Figura 8. Canvi de microestructura ferrítica a austenítica, passant per dúplex al augmentar el contingut de níquel⁽¹⁰⁾.

Per tant, els formadors de ferrita, crom i molibdè, s'equilibren amb els formadors d'austenita, níquel i nitrogen per formar l'estructura dúplex.

2.3.4. Propietats mecàniques i físiques

Els acers inoxidable dúplex posseeixen unes propietats mecàniques extraordinàries, però tanmateix, anisòtropes. Aquesta anisotropia en els acers dúplex es deu als seus grans de forma allargada i a la seva textura cristal·logràfica, resultants dels processos de laminació.

Tant la resistència com la tenacitat a l'impacte són majors en la direcció perpendicular a la direcció de laminació.

El límit elàstic dels acers dúplex pot arribar a ser més del doble del que presenten els inoxidable austenític convencionals i això permet reduir el seu gruix en certes aplicacions. A la **Figura 9** es comparen els límits elàstics típics de diversos inoxidable dúplex amb l'inoxidable austenític EN 1.4404 (AISI 316L) entre la temperatura ambient i 300 °C.

Els acers dúplex combinen una alta resistència amb una bona ductilitat i tenacitat, tot i que els inoxidable austenític solen ser més dúctils i tenaços.

El fet de ser menys dúctils (**Taula 2**) fa que siguin necessaris diversos cicles de recuita durant el conformat o doblat. D'altra banda, el fet de ser més durs i endurir més ràpidament per deformació complica el seu mecanitzat, requerint-ne més temps en comparació amb els austenític.

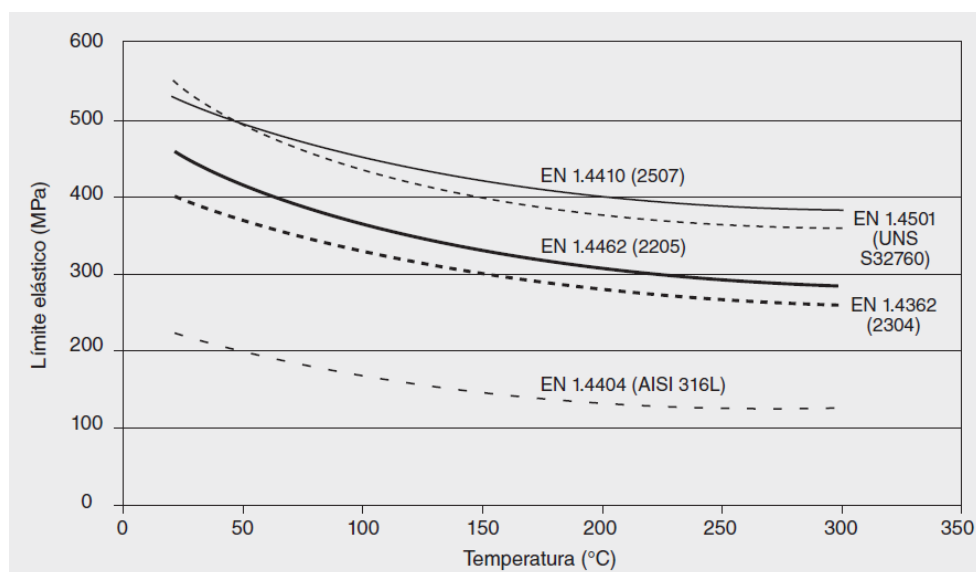


Figura 9. Comparació del límit elàstic entre acers dúplex i l'acer austenític EN 1.4404 ⁽¹⁰⁾.

Taula 2. Comparació de la ductilitat entre acers inoxidables dúplex i austenítics d'acord amb els requisits ASTM A 240 i EN 10088-2 ⁽¹⁰⁾.

ASTM A 240			EN 10088-2			
UNS No.	Tipus	Allargament, min. (%)	EN No.	Allargament, min. (%)*		
				P	H	C
S32205	2205	25	1.4462	25	25	20
S32750	2507	15	1.4410	20	15	15
S30403	304L	40	1.4307	45	45	45
S31603	316L	40	1.4404	45	40	40

P = xapa gruixuda laminada en calent

H = bobina laminada en calent

C = xapa i bobina laminades en fred

*Direcció transversal

Taula 3. Propietats físiques a temperatura ambient d'acers al carboni, inoxidable dúplex i austenítics⁽¹⁰⁾.

UNS No.	Tipus	Densitat	Calor específic	Resistivitat elèctrica	Mòdul de Young
		g/cm ³	J/kg K	μΩ m	GPa
G10200	Acers al carboni	7,64	447	0,10	207
S30400	EN 1.4301 (AISI 304)	7,98	502	0,73	193
S31600	EN 1.4401 (AISI 316)	7,98	502	0,75	193
S32205	EN 1.4462 (2205)	7,80	500	0,80	200
S32750	EN 1.4410 (2507)	7,79	485	0,80	200

Observant els valors de la **Taula 3**, no hi ha grans diferències entre les propietats físiques dels acers comparats (tret de la baixa resistivitat elèctrica dels acers al carboni).

2.4. Nanoindentació

2.4.1. Propietats mecàniques

Les propietats mecàniques estudiades en aquest treball han estat la **duresa** i el **mòdul d'elasticitat**.

La duresa mesura la resistència d'un material a la deformació plàstica localitzada com pot ser un bony o una ratllada⁽¹⁾. Aquesta propietat s'ha mesurat, tradicionalment, comparant la capacitat d'un material a ratllar un altre de més tou.

Per tal de mesurar la duresa es realitzen assaigs de macro, micro i nanoindentació mitjançant els aparells que coneixem com a duròmetres, el principi de funcionament dels quals consisteix a fer penetrar una punta d'un material de propietats conegudes, anomenada indentador, en una mostra de material les propietats del qual a priori desconeixem⁽¹⁶⁾, tot aplicant una càrrega que augmenta progressivament. L'assaig finalitza un cop s'assoleix un valor de càrrega o profunditat màxima preestablert per l'usuari.

Per poder realitzar l'assaig, com és evident, el material que constitueix l'indentador ha de ser més dur que el de la mostra i el més habitual és fer servir puntes de materials molt durs tals com acer o diamant.

La duresa (H), tradicionalment s'obté com a resultat de la següent expressió:

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \quad (\text{Eq. 2})$$

On P_{max} representa la càrrega màxima i A_r l'àrea residual de la petjada.

Trobar un valor que s'apropi amb precisió al valor real d'aquesta àrea pot ser en determinades ocasions un problema per culpa de la gran varietat de geometries emprades en els indentadors. Molts cops aquesta es determina mitjançant l'observació amb microscòpia òptica.

Rockwell, Brinell (macroduresa) i Vickers (microduresa)⁽¹⁾ són els tres mètodes per excel·lència que relacionen valors de duresa amb l'àrea de la petjada.

El mòdul d'elasticitat, també conegut com a mòdul de Young, descriu la rigidesa (resistència a la deformació elàstica) d'un material elàstic sotmès a una tensió uniaxial. En els metalls més comuns, aquest compren uns valors entre $4,5 \cdot 10^4$ MPa en el cas del magnesi i $40,7 \cdot 10^4$ MPa en el cas del tungstè⁽¹⁾.

El mòdul d'elasticitat (E) es pot expressar com el quocient entre la tensió σ i la deformació ε (Eq. 3).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 3})$$

2.4.2. Avantatges i inconvenients

En comparació amb els assaigs de macro i microindentació, la nanoindentació ens proporciona molts avantatges. La més evident és precisament que en assajar a escala nanomètrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) obtenim molta més informació sobre les propietats mecàniques del material. Els equips d'assaig són molt més avançats i ens proporcionen una alta resolució espacial, fet que junt amb les precises geometries dels indentadors, ens permet realitzar les indentacions exactament on volem. D'aquesta manera podem arribar a relacionar les propietats mecàniques amb factors que a escala macroscòpica no es tenen en compte, com poden ser l'orientació cristal·lina o les diferents fases que conformen un material. A tot això hem d'afegir l'avantatge que suposa tindre equips instrumentats, els quals ens permeten fixar valors màxims de càrrega o desplaçament i controlar i monitoritzar contínuament aquests paràmetres en funció del temps, generant així les corbes càrrega-desplaçament ($P-h$, vegeu **Figura 10**) a partir de les quals s'obtenen els valors de duresa (H) i mòdul d'elasticitat (E) per a cadascuna de les indentacions efectuades.

Tot i que es poden arribar a aplicar càrregues tan petites com 1 nN i es poden mesurar desplaçaments de $0,1 \text{ nm}$ (1 \AA)⁽¹⁷⁾, un nanoindentador també es pot fer servir per obtenir microdureses només augmentant la profunditat de les indentacions a escala micromètrica.

La nanoindentació, però, també presenta un seguit d'inconvenients, i és que per garantir uns resultats precisos és necessari contemplar factors com el grau d'acabat de la superfície de la mostra, la temperatura, les vibracions ambientals, l'apilament que es produeix al voltant de la petjada a causa de la deformació plàstica⁽¹⁷⁾ o l'arrodoniment de la punta a causa del desgast⁽¹⁵⁾. Altrament, determinar l'àrea de la petjada mitjançant mètodes òptics es complica força per culpa de les seves reduïdes dimensions, fent necessari el desenvolupament de mètodes alternatius que relacionen aquesta àrea amb la profunditat d'indentació.

2.4.3. Evolució del mètode

Va ser a principis dels anys 70', quan va començar a créixer l'interès en els assaigs d'indentació instrumentada (Instrumented Indentation Technique, IIT). Investigadors com Bulychev, Alekhin i Shorshorov van fer servir equips IIT per tal d'obtenir valors de càrrega (P)-desplaçament (h)⁽¹⁵⁾.

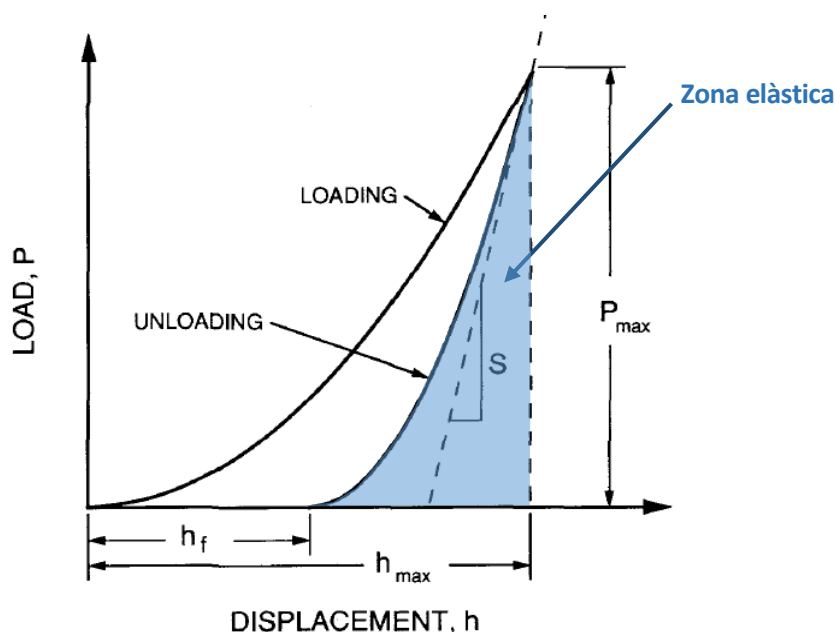


Figura 10. Diagrama càrrega-desplaçament o corba P - h ⁽¹⁵⁾.

Com es pot apreciar a la **Figura 10**, P augmenta a mesura que l'indentador penetra en el material. Un cop assolida la càrrega/profunditat màxima desitjada comença la descàrrega, i durant aquesta es produeix la recuperació elàstica del material causant que la profunditat resultant de la petjada o profunditat final (h_f) sigui menor a la profunditat màxima (h_{max}) assolida per l'indentador. La zona acolorida delimitada per la corba de descàrrega és per tant la zona elàstica, on el pendent de la corba en el tram lineal ens indica la rigidesa del contacte S (Stiffness)⁽¹⁵⁾. Aquest paràmetre es pot determinar a partir de la següent expressió:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (\text{Eq. 4})$$

Essent A l'àrea projectada del contacte elàstic i E_{eff} el mòdul d'elasticitat efectiu⁽¹⁵⁾, el qual es deu a la utilització d'indentadors no rígids i que es defineix segons la següent equació:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

On ν és el coeficient de Poisson, els valors sense subíndex corresponen a l'espècimen i els valors amb subíndex i corresponen a l'indentador. Per a indentadors de diamant, com és el Berkovich, normalment s'agafen com a valors per les constants elàstiques $E_i = 1141$ GPa i $\nu_i = 0,07$ ^(15, 17).

Mentre que en un principi l'equació 4 només contemplava indentadors de forma cònica, Bulychev, Alekhin i Shorshorov van afirmar que també es podia aplicar a indentadors esfèrics i cilíndrics i van especular que podria servir per a altres geometries, fet que Pharr, Oliver i Brotzen van corroborar dient que es podia aplicar a qualsevol indentador, la geometria del qual es pogués descriure com a cos de revolució. Posteriorment es va demostrar que per a puntes planes de seccions quadrades i triangulars, la desviació respecte l'equació 4 era només d'un 1,2% i 3,4% respectivament.

A la dècada dels 80, Oliver, Hutchings, i Pethica van adonar-se que en indentacions molt petites, determinar l'àrea observant la petjada podia resultar un procés llarg i complicat. Per això van proposar un nou mètode per calcular l'àrea a través de relacionar la geometria coneguda de l'indentador amb la profunditat final (h_f) aprofitant que disposaven dels valors de desplaçament. L'any 1986, Doerner i Nix⁽¹⁸⁾ encara van anar més enllà proposant extrapolar la porció lineal inicial de la recta de descàrrega fins a zero i fer servir la profunditat extrapolada per calcular l'àrea de contacte.

El mètode més estès i utilitzat avui dia és el proposat per **Oliver i Pharr**⁽¹⁵⁾ l'any 1992, els quals, després d'anys d'investigació, van determinar que no era correcte aplicar l'extrapolació anteriorment mencionada per determinar l'àrea, ja que van observar que la corba de descàrrega mai era del tot lineal, ni tan sols al començament i a més, durant la descàrrega, la rigidesa de contacte variava contínuament, i per tant l'àrea de contacte també.

Els experiments els van realitzar amb un nanoindentador (l'esquema del qual es mostra a la **Figura 12**) emprant una punta de tipus Berkovich (**Figura 11**). L'indentador Berkovich és el més emprat en assaigs de nanoindentació, aquest té forma tetraèdrica i la mateixa funció àrea-profunditat que un indentador Vickers. Aquesta punta permet determinar, amb l'ajuda del mètode proposat per Oliver i Pharr⁽¹⁵⁾, la duresa i el mòdul d'elasticitat.

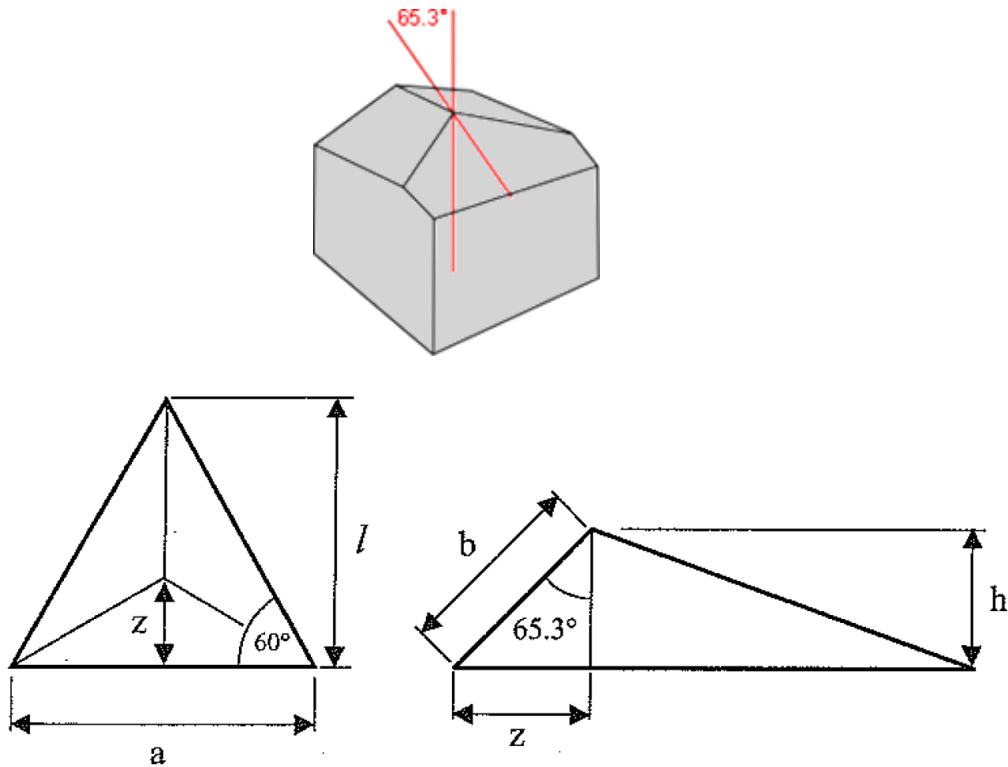


Figura 11. Geometria d'un indentador tipus Berkovich^(16,33).

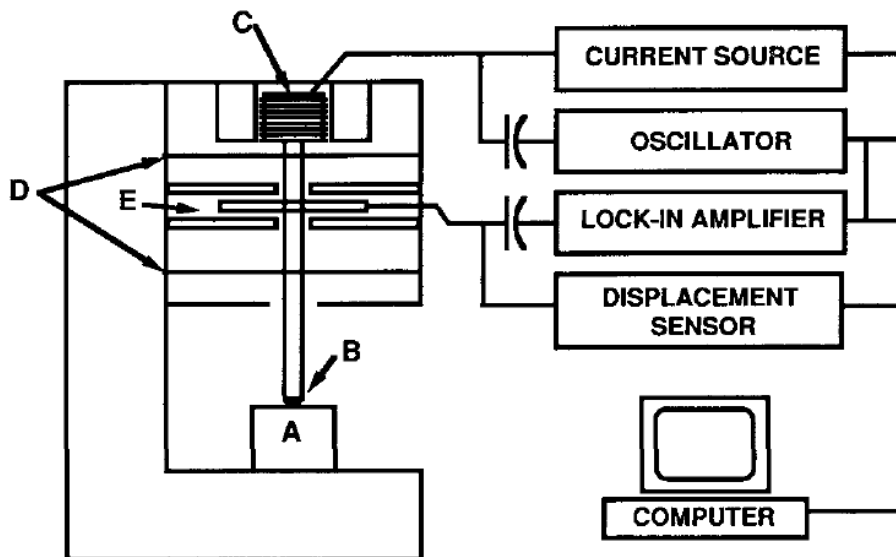


Figura 12. Esquema de l'equip utilitzat per Oliver i Pharr, on (A) és la mostra, (B) l'indentador, (C) la bobina que aplica la càrrega, (D) les guies de la columna d'indentació i (E) el sensor capacitiu de desplaçament⁽¹⁵⁾.

Per calcular la duresa (H) es fa servir la següent equació:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (\text{Eq. 6})$$

La qual difereix de l'equació 2 en el fet que l'àrea A_c no és l'àrea residual sinó directament l'àrea de contacte quan la càrrega aplicada és P_{max} .

El mètode proposat per Oliver i Pharr comença reescrivint l'equació 4 com a:

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq. 7})$$

On β és el paràmetre de geometria de l'indentador. Al mètode original aquest paràmetre es va considerar com a unitat ($\beta=1$), que és el valor que pren per a indentadors axisimètrics. En indentadors amb secció transversal quadrada com un Vickers, $\beta=1,012$ i en indentadors amb la secció transversal triangular com és el cas del Berkovich, $\beta=1,034$.

El mòdul d'elasticitat (E) de la mostra, s'obté a partir de l'equació 5.

Per determinar l'àrea de contacte a càrrega màxima es defineix la profunditat de contacte (h_c), la qual representa la profunditat en què tota la punta està en contacte real amb el material. Es pot observar un esquema a la **Figura 13**.

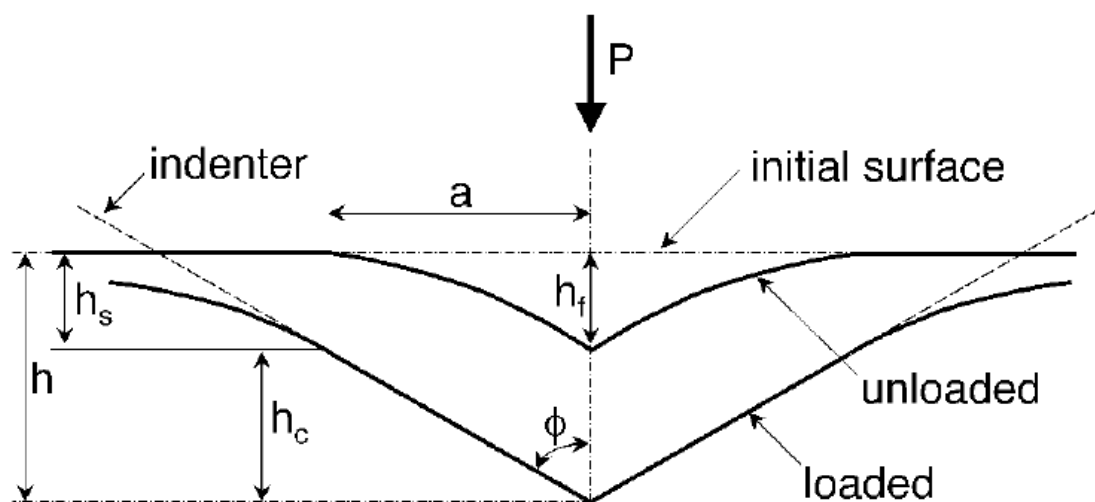


Figura 13. Esquema de del procés de descàrrega durant una indentació ⁽¹⁵⁾.

De la **Figura 13** es pot deduir la següent relació:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (\text{Eq. 8})$$

Suposant que els efectes deguts a l'apilament són negligibles, h_s ve donada per la següent equació:

$$h_s = \epsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{Eq. 9})$$

On ϵ és una constant que depèn de la geometria de l'indentador. Els valors típics són de 0,72 per a indentadors cònics, de 0,75 per a paraboloides de revolució, i 1 per a indentadors plans.

Si ajuntem les equacions 7 i 8 obtenim que h_c és:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{Eq. 10})$$

El procediment adoptat per Oliver i Pharr es basa en l'observació del fet que la corba de descàrrega es pot definir per una llei potencial. La relació que estableixen per descriure la descàrrega i poder mesurar la rigidesa S és:

$$P = B \cdot A_c \cdot (h - h_f)^m \quad (\text{Eq. 11})$$

On B i m són constants de la llei potencial que es determinen, juntament amb h_f , realitzant un ajust de corbes. La S s'obté com a resultat de derivar l'equació 11 respecte de la profunditat i avaluar els resultats a la profunditat màxima d'indentació, $h = h_{max}$ (Eq. 12).

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} = B \cdot m \cdot (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

Quan S ha estat calculada amb l'equació 11, és prudent ajustar només la part superior de la corba de descàrrega, a més de comprovar el valor obtingut amb les dades. Acostuma a ser suficient amb ajustar només del 25% al 50% de les dades superiors⁽¹⁷⁾.

Coneixent S es pot calcular h_c i amb aquesta, trobar l'àrea A_c . Només cal aplicar la funció $A_c = f(h_c)$ adequada per a cada indentador.

A continuació (vegeu **Taula 4**) es mostra una relació dels diferents tipus d'indentadors i la seva respectiva àrea en funció de la profunditat:

Taula 4. Àrees en funció de la profunditat i altres paràmetres per a diferents indentadors ⁽¹⁶⁾.

Tipus d'indentador	Àrea projectada	Semiangle θ	Angle de con efectiu α	Factor d'intercepció ε	Factor corrector de geometria β
Esfera	$A \approx \pi 2R h_p$	N/A	N/A	0,75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta$	65,27°	70,3°	0,75	1,034
Vickers	$A = 4h_p^2 \tan^2 \theta$	68°	70,3°	0,75	1,012
Knoop	$A = 2h_p^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1 = 86,25^\circ$ $\theta_2 = 65^\circ$	77,64°	0,75	1,012
Vèrtex de cub	$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta$	35,26°	42,28°	0,75	1,034
Con	$A = \pi h_p^2 \tan^2 \alpha$	A	α	0,727	1

La funció d'àrea per a un indentador Berkovich perfecte és:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

On el 24,5 resulta de fer servir la funció indicada a la **Taula 4** amb l'angle $\vartheta = 65,27^\circ$. Però la funció d'àrea completa (Eq. 14) inclou un seguit de constants (de C_1 a C_8) que descriuen les desviacions de la geometria Berkovich a causa de l'arrodoniment de la punta:

$$A = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (\text{Eq. 14})$$

2.5. Tècniques de caracterització microestructural

La microestructura que constitueix un material és molt important, ja que és aquesta la que determina moltes de les seves propietats físiques.

Avui dia disposem d'una àmplia varietat de tècniques per dur a terme la caracterització microestructural tals com: microscòpia òptica, microscòpia làser confocal, microscòpia electrònica de rastreig (Scanning Electron Microscopy, SEM), microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM), difracció d'electrons retrodispersats (Electron Backscatter Diffraction, EBSD), microscòpia electrònica de transmissió (Transmission Electron Microscopy, TEM), microscòpia de forces atòmiques (Atomic Force Microscopy, AFM), microscopi de feix d'ions localitzats (Focused Ion Beam, FIB), Difracció de raigs X, etc. L'ús adequat d'una o diverses tècniques resulta indispensable per a obtenir una informació fiable i precisa en l'àmbit microestructural.

En aquest apartat s'explicaran les bases teòriques de cadascuna de les tècniques emprades durant el treball final de grau.

2.5.1. Microscòpia de forces atòmiques

Al llarg dels anys 80' es va desenvolupar una nova família de tècniques de microscòpia anomenada microscòpia de sonda de rastreig (Scanning Probe Microscopy, SPM). Les tècniques SPM es caracteritzen per fer ús d'una sonda que interactua amb la superfície en comptes d'utilitzar lents òptiques. D'aquest conjunt de tècniques en destaquen la microscòpia d'efecte túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) i la microscòpia de forces atòmiques (Atomic Force Microscopy, AFM), essent aquesta última la més rellevant.

Mentre que amb STM només podem observar materials conductors, l'AFM ens permet a més a més observar tot tipus de materials que no condueixen electricitat, tals com polímers, ceràmics, vidres i fins i tot teixits biològics.

Les tècniques SPM han adquirit molta popularitat ja que permeten a l'usuari obtenir imatges tridimensionals de molta resolució a escala micromètrica i nanomètrica.

El microscopi de forces atòmiques rastreja la superfície de la mostra amb una punta d'unes 2 μm de micres de longitud amb un diàmetre habitualment d'uns 20 nm. Aquesta punta es troba ubicada al final d'una palanca de 100 a 200 μm de llarg, que oscil·la quan la punta estableix contacte amb la superfície. Aquestes oscil·lacions o desviacions de la micropalanca són efecte de la interacció de diverses forces entre les quals en destaquen les de Van der Waals. Un fotodetector rep el reflex d'un

làser que incideix sobre la micropalanca i mesura aquestes oscil·lacions, que un cop traduïdes mitjançant l'equip electrònic acoblat a l'AFM, fan possible que un ordinador generi un mapa topogràfic de la superfície ⁽²³⁾. Tot això es tradueix en l'obtenció d'una imatge que pot arribar a tenir una resolució subnanomètrica.

A la **Figura 14** es representa un senzill esquema dels principals components que constitueixen un AFM.

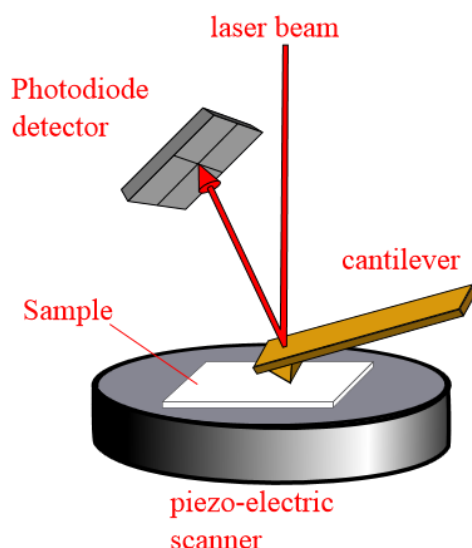


Figura 14. Esquema d'un microscopi de forces atòmiques ⁽²⁴⁾.

Un AFM disposa normalment de tres règims diferents de treball:

- **Mode de contacte (contact mode):** la sonda es manté gairebé tocant a la superfície i s'experimenten forces interatòmiques de repulsió entre la mostra i la palanca, provocant una deflexió sobre la palanca que es manté constant mentre es rastreja la superfície. El moviment aleshores el crea l'escàner piezoelèctric que es troba sota la mostra. Aquest mode permet un escaneig ràpid però pot arribar a produir deformació en mostres molt toves⁽²³⁾.
- **Mode de ressonància (tapping mode):** en aquest mode, es fa oscil·lar la palanca a la seva freqüència de ressonància. Mantenint una amplitud d'oscil·lació constant podem mantenir constant la interacció entre la mostra i la punta i així obtenir la imatge de la superfície. A diferència del "contact mode", el "tapping mode" minimitza els danys produïts sobre la mostra i la punta, però la resolució d'imatge és inferior a causa que el contacte és intermitent⁽²³⁾.
- **Mode de no contacte (non-contact mode):** en aquest mode també es fa oscil·lar la palanca sobre la superfície però amb una separació considerable de manera que no hi ha cap contacte entre la punta i aquesta. Les forces de Van der Waals són molt petites i per tant s'evita

qualsevol possible dany tant a la punta com a la mostra, el qual resulta idoni per a l'estudi de mostres molt toves o elàstiques⁽²³⁾.

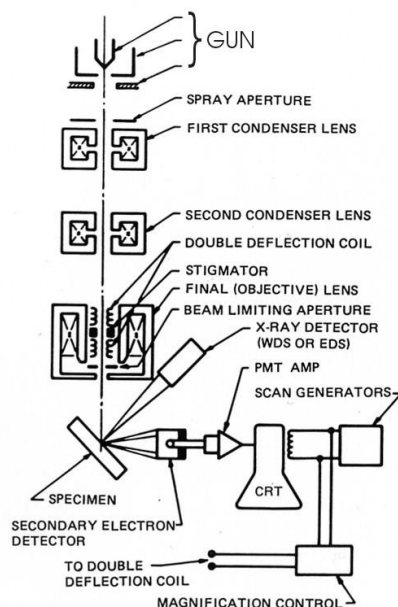
2.5.2. Microscòpia electrònica de rastreig

La tècnica de microscòpia electrònica de rastreig, més coneguda com a SEM de l'anglès "*Scanning Electron Microscopy*", utilitza un feix localitzat d'electrons d'alta energia per escanejar tota la superfície i generar una imatge d'alta resolució. Els electrons projectats interactuen amb la superfície d'espècimens sòlids generant un seguit de senyals que són captats i ens revelen tota mena d'informació de la mostra. Aquesta informació inclou la morfologia externa, composició química, microestructura i orientació cristal·lina.

La tecnologia SEM ens permet analitzar regions molt locals de la superfície, el qual resulta especialment útil per a la determinació de la microestructura, orientació cristal·lina i composició química mitjançant anàlisis qualitatiu o semiquantitatiu.

Quan els electrons es projecten sobre la superfície, tota l'energia cinètica implicada en la seva acceleració es dissipa en forma de diversos senyals. Aquests senyals inclouen electrons secundaris, electrons retrodispersats, electrons retrodispersats difractats, fotons, llum visible i calor. Els electrons secundaris ens mostren la morfologia i topografia mentre que els retrodispersats ens proporcionen contrast sobre la composició en materials multifase⁽²⁵⁾.

A la **Figura 15** es mostra un esquema del funcionament d'un SEM.



Els electrons són emesos termoionícament des d'una font, habitualment constituïda per un filament o punta de tungstè (W), hexaborur de lantà (LaB₆) o hexaborur de ceri (CeB₆). Aquests electrons són accelerats a un voltatge entre 10 i 40 kV i després de passar per un seguit de lents, concentrats tot formant un prim feix d'electrons que s'utilitza per a l'obtenció d'imatges i la realització d'anàlisis⁽²⁶⁾.

Figura 15. Esquema d'un equip SEM⁽²⁵⁾.

2.5.3. Difracció d'electrons retrodispersats

La difracció d'electrons retrodispersats (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) és una tècnica àmpliament utilitzada en la microscòpia electrònica de rastreig per a l'obtenció d'informació cristal·logràfica de mostres.

Mitjançant un SEM o un microscopi òptic podem arribar a observar els grans i límits de gra d'una mostra correctament polida i atacada químicament, però aquestes tècniques per si soles no ens revelen gaire informació. Aquí és on entra en joc l'EBSD, el qual ens mostra inequívocament la posició de tots els grans i límits de gra⁽²⁷⁾.

La mostra, prèviament preparada, s'introdueix dins del SEM i s'inclina 70° respecte de la horitzontal, aquesta inclinació permet que la majoria d'electrons del feix, després d'incidir amb la mostra siguin dispersats i captats per un detector. Aquest detector es compon d'una càmera i una pantalla de fòsfor que captura les imatges digitalment⁽²⁸⁾ tal com s'observa a la **Figura 16**.

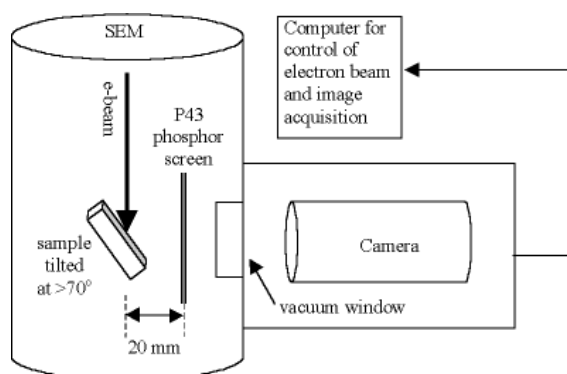


Figura 16. Esquema d'un equip SEM amb EBSD ⁽²⁸⁾.

El principi de l'EBSD es basa a detectar els patrons que generen els electrons retrodispersats difractats del feix principal d'un SEM a l'impactar contra la pantalla de fòsfor. Aquests patrons són unes línies visibles anomenades bandes o línies de Kikuchi o patrons d'electrons retrodispersats (Electron Backscatter Patterns, EBSP), les quals ens proporcionen una lectura de com és l'estructura cristal·lina i l'orientació cristal·logràfica del gra a partir del qual s'originen, vegeu **Figura 17**. La informació obtinguda s'avalua fent servir una base de dades amb la informació cristal·logràfica de les fases d'interès i un software adequat per processar cadascuna de les bandes de Kikuchi captades⁽²⁸⁾.

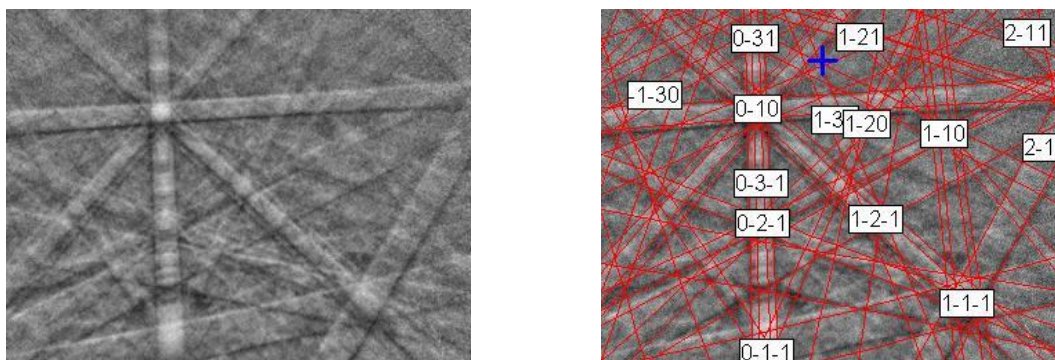


Figura 17. Patrons projectats (esquerra) i un cop obtingudes les línies de Kikuchi (dreta) ⁽²⁸⁾.

La disposició geomètrica en què es mostren les bandes de Kikuchi és funció de l'orientació de la xarxa cristal·lina de difracció, de manera que: (a) la simetria de la xarxa cristal·lina es reflecteix al patró, (b) l'amplada i intensitat de les bandes està directament relacionada a la distància entre àtoms al pla cristal·logràfic i (c) els angles entre les bandes està directament relacionat amb els angles entre els plans cristal·logràfics ⁽²⁹⁾.

El primer pas per a l'obtenció de l'orientació cristal·lina és detectar les bandes de Kikuchi, per fer-ho es fa servir la transformada de Hough, convertint les línies detectades en punts i localitzant aquells pics de més intensitat. Aquest procés es realitza automàticament per a cadascun dels patrons enregistrats ⁽²⁹⁾.

En segon lloc, es realitza el procés d'indexat. Es fa servir la base de dades del software per comparar els valors teòrics amb els angles i distàncies interplanars que s'han obtingut respectivament dels angles i amplades de les bandes de Kikuchi. Els angles formats per la intersecció de tres bandes es calculen i comparen amb les dades de la taula per tal d'identificar-los, amb una tolerància habitualment d'1 a 2 graus. Com és possible obtenir més d'una solució per a qualsevol trio de bandes, s'utilitza un paràmetre anomenat índex de confiança (IC), el qual ens indica la qualitat de la indexació, considerant que aquesta és adequada si $IC > 0,1$. En aquest procediment es consideren tots els conjunts de tres bandes possibles i la solució es basa en la indexació més probable, que és una funció de tolerància entre els angles interplanars mesurats i els teòrics ⁽²⁹⁾.

La detecció automàtica de línies i la indexació acostumen a ser fiables i robustes, tanmateix, per a algunes estructures de simetria baixa, pot ser necessària la intervenció de l'usuari per tal d'escollir la solució correcta o bé indexar el patró de forma manual ⁽²⁹⁾.

En el tercer pas, es realitza el càlcul de l'orientació cristal·lina respecte al marc de referència. Sovint s'utilitza un marc de referència de la mostra i s'aplica una seqüència de rotacions per tal que el marc de les mostres coincideixi amb el marc de la xarxa cristal·lina. L'orientació cristal·lina és la definida pels tres angles d'Euler (φ_1 , Φ , φ_2) (Figura 19), que representen els tres angles de rotació dels eixos del pla respecte els eixos principals⁽²⁹⁾. Una altra forma sovint utilitzada per representar-la és utilitzant els índexs de Miller (hkl), els quals són els valors recíprocs de les interseccions del pla amb els eixos x , y , z respectivament (Figura 18).

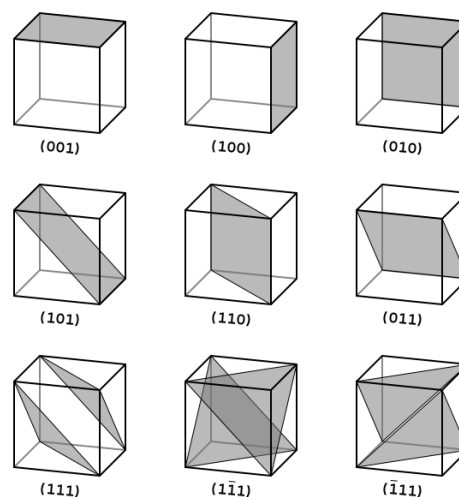


Figura 18. Exemples de plans cristal·logràfics i els seus índexs de Miller per a una estructura cúbica⁽³⁰⁾.

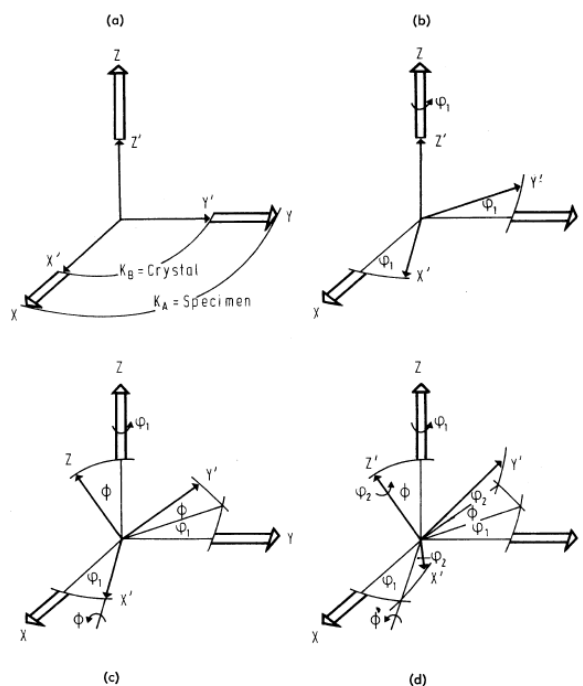


Figura 19. Definició i seqüència de rotació a través dels angles d'Euler (φ_1 , Φ , φ_2)⁽²¹⁾.

L'EBSD també és una tècnica àmpliament utilitzada per identificar de les fases constituents d'un material. Gràcies al fet que els patrons d'EBSD contenen molta informació sobre la microestructura, es poden utilitzar per determinar amb gran precisió la simetria dels cristalls i les mides de la cel·la unitat⁽²⁹⁾.

Gràcies al software d'anàlisi, podem convertir tota la informació de l'EBSD a dades del nostre interès. Aquest software posa al nostre abast tot un seguit d'eines per tal de representar les dades, entre aquestes eines en destaquen:

- **Mapes de qualitat (Quality Image, QI):** representen la qualitat dels electrons una vegada interaccionen amb la superfície de la mostra en forma d'escala de grisos. Ens permeten observar amb claredat els diferents grans així com la seva morfologia, límits de gra i danys superficials.
- **Mapes de fases:** ens permeten diferenciar per colors sobre un mateix mapa les diferents fases que constitueixen un material. La detecció de fases s'obté interpretant la informació que contenen els patrons EBSD.
- **Mapa de figures inverses de pol (Inverse Pole Figures, IPF map):** ens permet observar sobre la regió analitzada les orientacions cristal·logràfiques (hkl) del cadascun dels grans, les quals podem identificar gràcies a una llegenda de colors.
- **Figures de pol i figures inverses de pol (Pole Figures, PF; Inverse Pole Figures, IPF):** es tracta de dos mètodes emprats per representar la textura cristal·logràfica. Ens mostren les projeccions estereogràfiques de les direccions cristal·logràfiques dels grans. En el cas de les IPF ens indiquen quan aquestes són paral·leles a la direcció normal, direcció de laminació i direcció transversal a la mostra.

3. Procediment experimental

3.1. Origen de la mostra

La mostra estudiada en aquest treball va ser subministrada per l'empresa Ugine-ALZ de Zelzate, Bèlgica. Es tracta d'un acer dúplex laminat en calent de segona generació EN. 14462 segons la normativa europea, comercialment conegut com a 2205. La seva composició química es mostra a la

Taula 5:

Taula 5. Composició química (% en massa) de l'acer estudiat.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,023	1,55	0,026	0,006	0,45	22,62	5,92	3,02	0,158

Es pot comprovar que la seva composició s'ajusta a la descrita a la **Taula 1** per als acers dúplex 2205.

L'acer en un principi va ser subministrat en forma de planxes rectangulars amb una secció de 6 mm de gruix per 300 mm de longitud respecte a la direcció de laminació i una amplada de 400 mm. No obstant la mostra estudiada presenta unes dimensions de 2 cm (aprox.) de llarg respecte a la direcció de laminació per 1 cm (aprox.) d'amplada, ja que la mateixa ha estat objecte d'estudi d'una tesi doctoral amb anterioritat⁽¹¹⁾ i, per tant, no ha estat necessari tallar la mostra ni realitzar cap procés de desbast previ al poliment.

3.2. Preparació de la mostra

3.2.1. Embotició

Per tal de facilitar la manipulació de la mostra durant el procés de poliment i obtenir una superfície plano-paral·lela, la mostra ha estat embotida en calent fent servir una premsa hidràulica d'embotició "Struers LaboPress-3" i resina fenòlica "Struers PolyFast" (vegeu **Figura 20**).

Les condicions del procés han estat les següents:

- Càrrega aplicada: 30 kN.
- Temperatura: 180 °C.
- Temps d'escalfament: 6 min.
- Temps de refredament: 3 min.



Figura 20. Equip i material emprats per embotir la mostra.

3.2.2. Preparació metal·logràfica: poliment

El procés de poliment és un pas crític que precedeix a l'observació de la mostra. El fet d'emprar tècniques d'observació de molt alta resolució i sensibilitat com la microscòpia electrònica de rastreig requereix una superfície molt ben preparada per tal d'obtenir uns resultats acceptables. És per tant essencial emprar un bon mètode que s'adeqüi al material d'estudi i garanteixi que la superfície sigui el més plana possible. A efectes visuals la superfície no ha de mostrar cap mena de defecte i ha d'adquirir l'aparença d'un mirall.

Com la superfície de la mostra ja havia estat tractada amb anterioritat, no ha estat necessari realitzar un desbast i s'ha procedit a polir directament amb draps de polir circulars aptes per a plats giratoris magnètics (MD-Nap) i pasta de polir amb suspensió de diamant.

L'equip utilitzat ha estat una polidora manual "Struers LaboPol-5" (vegeu **Figura 21**). S'ha establert una velocitat de rotació de 150 rpm i s'ha procurat aplicar manualment una càrrega constant d'aproximadament 25 N.



Figura 21. Polidora "Struers LaboPol-5".

S'han realitzat les següents etapes de poliment:

- Suspensió de 30 μm : 5 min.
- Suspensió de 6 μm : 30 min.
- Suspensió de 3 μm : 30 min.
- OP-AN (solució neutre d'alúmina de 0,04 μm): 40 min.

Durant tot el procés s'han mantingut els draps de polir humits. En finalitzar cadascuna de les etapes s'ha afegit aigua destil·lada amb abundància durant un minut amb la finalitat de netejar tant el drap com la superfície de la mostra per tal d'evitar traspasar partícules abrasives de l'etapa anterior a la pròxima.

3.2.3. Neteja de la mostra

Un cop ha finalitzat el procés de poliment, s'ha procedit a netejar la mostra amb TRITON X-100, un agent surfactant (actua sobre la superfície) no iònic i tensioactiu que es pot emprar com a humectant, emulsificador o com a detergent suau. A més es tracta d'un producte biodegradable (vegeu **Figura 22**).

Per aplicar-lo s'ha emprat una esponja i aigua destil·lada, provocant així l'emulsió que ens ha permès netejar la superfície. S'ha anat afegint aigua destil·lada fins a eliminar les restes d'escuma. Un cop netejada la mostra, s'ha procedit a assecar-la mitjançant nitrogen.



Figura 22. Productes utilitzats per a la neteja de la mostra.

3.3. Caracterització microestructural

3.3.1. AFM

La primera de les tècniques emprades per dur a terme la caracterització microestructural ha estat l'AFM. Aquesta ha sigut de gran utilitat per tal de verificar el procés de poliment i comprovar que el desnivell entre els diferents grans era suficientment baix com per procedir a caracteritzar la microestructura amb EBSD i realitzar les nanoindentacions amb certa garantia. Per fer-ho s'ha mesurat la rugositat superficial fent servir el mode "tapping".

L'equip utilitzat ha estat el microscopi de força atòmica "VEECO Dimension 3100" (vegeu **Figura 23**). Per tal de processar de les imatges obtingudes amb AFM s'ha treballat amb el software WSxM⁽³⁶⁾.



Figura 23. AFM "VEECO Dimension 3100"

3.3.2. EBSD

La tècnica EBSD ha estat emprada per caracteritzar la cristal·lografia de la superfície de la mostra. Aquesta tècnica ens ha permès quantificar la mida dels grans, determinar-ne la fase constituent (FCC o BCC) i orientació cristal·lina.

Abans de realitzar l'EBSD s'han realitzat una sèrie de passos, el primer dels quals ha sigut desencastar la mostra, eliminant així la baquelita que l'envoltava tot aplicant pressió fins a esmicolar-la. Posteriorment, l'espècimen s'ha muntat sobre un suport anomenat "stub" d'alumini mitjançant un adhesiu de contacte. Al voltant de la zona de contacte entre la mostra i "l'stub" s'ha aplicat pintura de plata mesclada amb acetona amb la finalitat de garantir una bona conductivitat elèctrica i contrarestar els efectes aïllants que com a polímer presenta l'adhesiu utilitzat. Un cop realitzats aquests passos, s'ha procedit a introduir la mostra a l'equip.

L'equip utilitzat ha estat un "JEOL JSM-7001F". Es tracta d'un SEM equipat amb emissió de camp, vegeu **Figura 24**.



Figura 24. SEM "JEOL JSM-7001F" realitzant l'EBSD.

Per tal de localitzar fàcilment la regió a observar tant microestructuralment com mecànicament, es van realitzar prèviament unes marques mitjançant un indentador Vickers. L'assaig cristal·logràfic s'ha realitzat amb una mida de píxel (*step size*) de 0,25 μm i un corrent de sonda d'11 nA (*probe current*). L'àrea total escanejada ha estat de 1616x1210 píxels.

Un cop finalitzat l'assaig, que ha trigat aproximadament unes 10 hores, s'ha procedit a exportar la informació obtinguda i a tractar les dades mitjançant el software d'anàlisi automàtic d'*Oxford Instruments HKL* anomenat *Channel 5.0*.

3.3.3. FESEM

Mentre que en un SEM els electrons són emesos gràcies a l'escalfament d'una font emissora, en un microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp (FESEM), es fa servir una font "freda" que no requereix escalfament. L'emissió de camp és l'emissió d'electrons produïda des de la superfície d'un conductor per la presència d'un fort camp elèctric, on una fina punta de tungstè actua com a càtode. El voltatge d'acceleració entre ànode i càtode oscil·la entre 0,5 i 30 kV i es requereix un fort buit (10^{-6} Pa) a la columna del microscopi. El feix d'electrons produït en un FESEM és aproximadament 1000 cops més prim que el d'un SEM convencional, això contribueix a l'obtenció d'imatges de molta més resolució. És gràcies a això que es tracta d'una eina de gran utilitat en el camp de la ciència dels nanomaterials ⁽³¹⁾.

Posteriorment a la realització de les nanoindentacions, s'ha utilitzat un equip FESEM, concretament un "Zeiss NEON 40". Aquest equip ha permès observar, a través d'una imatge d'alta resolució, les indentacions a una escala molt local, així com els efectes que puguin haver produït les mateixes al seu voltant, com poden ser l'apilament, l'enfonsament o l'activació de nous mecanismes de deformació.

3.4. Caracterització mecànica

3.4.1. Indentacions massives

Per estudiar de les propietats mecàniques del material, s'ha utilitzat un nanoindentador "*MTS Nanoindenter XP*" amb mesurament continu de la rigidesa (Continuous Stiffness Measurement, CSM) i una punta Berkovich, l'àrea de contacte de la qual ha estat calibrada realitzant indentacions sobre sílice fosa (*fused silica*). Els resultats de l'assaig s'han calculat seguint el mètode d'Oliver i Pharr⁽¹⁵⁾.

El motiu d'haver realitzat els assaigs a escala nanomètrica és que l'interès principal del treball és determinar si el material d'estudi és anisòtrop tant en termes de duresa com de mòdul d'elasticitat. Per això hem de ser capaços de diferenciar les propietats mecàniques en diferents grans de la mostra, cosa que ens permet determinar la influència sobre aquestes de les diferents orientacions cristal·lines que adopten els grans i de la fase que els compon. Un cop definit aquest punt, podem determinar que amb aquest propòsit no resultarien vàlids els assaigs a escala macro o microscòpica tret de finalitats comparatives.

Partint d'haver observat prèviament la mostra amb EBSD i per tant, coneixent la mida i geometria dels grans de cadascuna de les fases, s'ha procedit a determinar una profunditat d'indentació màxima adequada per tal de poder-nos assegurar que el camp de deformació plàstic induït per l'indentador sigui inferior a la mida de la majoria de grans, cosa que ens permetria determinar la duresa intrínseca de cadascun dels grans en funció de l'orientació cristal·lina.

Per evitar interferències, les indentacions successives han d'estar separades una distància entre 20 i 30 vegades la profunditat màxima d'indentació en el cas de fer servir un indentador Berkovich ⁽¹⁷⁾, és per això que s'ha optat per separar-les una distància equivalent a 25 vegades la profunditat màxima.

Les condicions de l'assaig han estat les següents:

- Profunditat màxima, $h_{max} = 200 \text{ nm}$
- Separació entre indentacions, $d_e = 5 \text{ }\mu\text{m}$

Amb aquests valors d' h_{max} i d_e s'ha realitzat una matriu homogènia de 625 indentacions (25x25) de les quals s'han pogut completar 621 indentacions amb èxit. L'ordre de realització de les indentacions es pot visualitzar a la **Figura 25**.

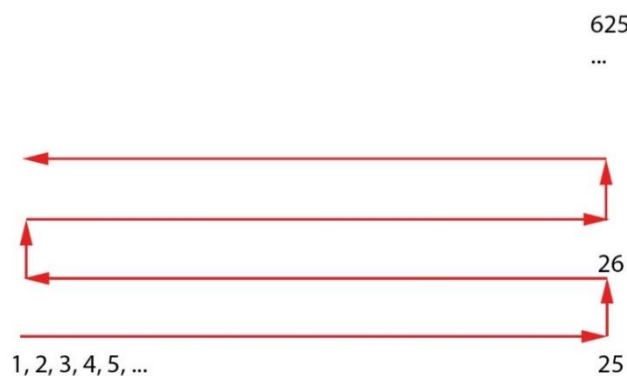


Figura 25. Ordre de realització de les indentacions.

Un cop les indentacions han estat realitzades, s'ha procedit a tractar els punts de contacte mitjançant l'equació d'Sneddon (ajustar l'origen de les corbes $S-h$, rigidesa envers desplaçament) per a cadascuna de les indentacions, assegurant-nos que aquest coincideixi amb el punt inicial de contacte.

Només s'han considerat els valors de duresa registrats a profunditats d'entre 100 i 180 nm, d'aquesta forma ens hem pogut assegurar que totes les indentacions comparteixen la mateixa profunditat inicial i final. Tanmateix, en aquest rang de treball no hi ha efectes d'escala, ja que els valors de duresa i de mòdul d'elasticitat romanen constants amb la profunditat d'indentació.

3.4.2. Mètode estadístic

Una vegada realitzada la matriu d'indentacions, s'han exportat les dades obtingudes i s'ha procedit a fer-ne un tractament estadístic per obtenir la duresa de cadascuna de les fases constituents.

El mètode emprat ha estat el d'Ulm i Constantinides^(19,20), el qual es basa a considerar que la mostra està composta per diferents fases i que les propietats mecàniques segueixen una distribució Gaussiana, descrita segons la següent expressió:

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} e^{\left(-\frac{(H-H_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)} \quad (\text{Eq. 15})$$

On σ_i és la desviació estàndard i H_i és la mitjana aritmètica dels valors de duresa de totes les indentacions (N_i) a cada fase (i). Per trobar aquests paràmetres, es fa servir una funció de distribució acumulativa (*CDF*) descrita per una funció error de forma sigmoïdal. Aquesta es pot escriure de la següent manera^(19,20):

$$CDF = \sum_i \frac{1}{2} f_i \operatorname{erf}\left(\frac{H-H_i}{\sqrt{2}\sigma_i}\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

On f_i representa la fracció relativa que ocupa cada fase i es defineix amb la següent equació:

$$f_i = \frac{N_i}{N} \quad (\text{Eq. 17})$$

N_i correspon al nombre d'indentacions realitzades sobre cada fase i N representa el nombre total d'indentacions realitzades sobre la mostra⁽³⁴⁾.

El tractament de dades s'ha realitzat mitjançant el software d'anàlisi de dades *Origin Pro 9.0*. El primer pas ha estat avaluar la funció *CDF* per cadascun dels 621 valors de duresa, ordenats creixentment.

$$CDF = \frac{i}{621} \quad (\text{Eq. 18})$$

On i va augmentant des d'1 pel valor inferior de duresa fins a 621 pel valor superior.

El següent pas ha estat representar un histograma amb els valors de duresa i una gràfica *CDF* envers la duresa H .

Sabem que el nostre material té dues fases: ferrita i austenita. Tanmateix, existeix un percentatge d'indentacions que s'hauran realitzat a la interfase i per tant, hem de considerar aquesta com a una tercera fase. L'equació 16 es pot reescriure de la següent forma:

$$CDF = \frac{1}{2}f_1 \operatorname{erf}\left(\frac{H-H_1}{\sqrt{2}\sigma_1}\right) + \frac{1}{2}f_2 \operatorname{erf}\left(\frac{H-H_2}{\sqrt{2}\sigma_2}\right) + \frac{1}{2}f_3 \operatorname{erf}\left(\frac{H-H_3}{\sqrt{2}\sigma_3}\right) \quad (\text{Eq. 19})$$

On el sumatori d' f_1, f_2 i f_3 ha de ser igual a 1:

$$\sum_{i=1}^n f_i = 1 \quad (\text{Eq. 20})$$

S'ha procedit a definir l'equació 18 dins el software per tal d'ajustar-la a la corba $CDF-H$ representada mitjançant un procés iteratiu. Al finalitzar el procés hem obtingut els valors H_1, H_2, H_3 i $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Els quals, després de realitzar una consulta bibliogràfica s'han pogut relacionar amb les fases presents en la mostra d'estudi.

Per últim s'han representat les funcions gaussianes (equació 15) de cadascuna de les fases, ajustant-les sobre l'histograma de duresa. Ha sigut essencial trobar un *bin size* (valor mínim representat a l'eix de les X) adequat per tal de diferenciar correctament cadascuna de les fases.

3.4.3. Validació del mètode

Per tal d'obtenir el comportament mecànic del material compost i validar el mètode, s'ha realitzat, amb el mateix nanoindentador i la mateixa punta d'indentació, una matriu addicional de 15 indentacions (disposades en 3 files de 4 indentacions i una última fila de 3), aquest cop a escala micromètrica i fora de la regió d'estudi. Les noves condicions d'assaig han estat una profunditat d'indentació màxima de 2000 nm (2 μm) i una separació de 50 μm entre indentacions per evitar efectes de superposició o interacció amb el camp de deformació plàstica. Comparant els valors de duresa obtinguts a les microindentacions amb valors de microduresa presents a la bibliografia existent pel mateix tipus d'acer dúplex podem validar els resultats de les nanoindentacions.

3.5. Anisotropia mecànica a causa de l'orientació cristal·lina

Un cop finalitzada la caracterització mecànica, s'ha procedit a realitzar un altre EBSD sobre la matriu de nanoindentacions. S'han exportat els paràmetres d'orientació cristal·lina en forma d'angles d'Euler (φ_1 , Φ , φ_2) de cadascun dels grans que han resultat indentats, tot separant els resultats segons la fase (BCC/FCC) i descartant totes aquelles indentacions que han afectat diversos grans alhora o que es troben a prop del límit de gra. El procés d'exportació s'ha realitzat meticulosament en el mateix ordre en què s'han realitzat les indentacions (**Figura 25**).

El següent pas ha estat passar els angles d'Euler exportats en graus a radians i determinar els índexs de Miller (hkl)⁽²¹⁾ mitjançant la següent expressió:

$$\begin{aligned}h &= n \sin \varphi_2 \sin \Phi \\k &= n \cos \varphi_2 \sin \Phi \\l &= n \cos \Phi\end{aligned}\tag{Eq. 21}$$

On n és el paràmetre de xarxa. Per a la ferrita (BCC), $n = 2,87 \text{ \AA}$. Per a l'austenita (FCC), $n = 3,66 \text{ \AA}$ ⁽²²⁾.

S'ha calculat el paràmetre d'orientació (Orientation Parameter, OP), el qual ens permet representar totes les orientacions possibles amb un sol valor que oscil·la entre 0 (pla 001) i 1 (pla 111). Aquest ve definit segons la següent expressió per a materials metàl·lics amb una estructura cristal·lina BCC o FCC:

$$O.P. = 3 \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}\tag{Eq. 22}$$

4. Resultats i discussió

4.1. AFM

La **Figura 26** ens mostra la informació topogràfica de la mostra obtinguda per AFM i que ha estat tractada amb el software WSxM⁽³⁶⁾.

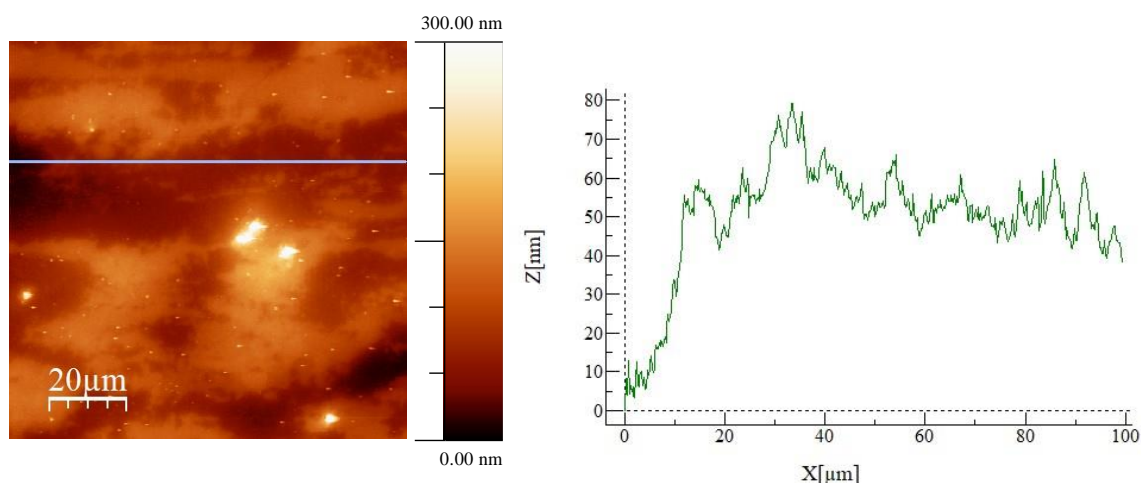


Figura 26. Imatge topogràfica d'una regió de 100x100 μm en 2D (esquerra) i perfil de rugositat del traçat realitzat (dreta).

S'ha traçat un perfil horitzontal sobre la imatge i s'ha observat que la diferència entre el punt més baix i el pic més alt és de 79,2 nm.

Realitzant una anàlisi de rugositat de tota la superfície observada s'ha obtingut que el valor mitjà de rugositat, R_a , és de 27,6 nm i el valor mitjà quadràtic de les irregularitats de perfil, R_z és de 35,9 nm. Ambdós valors de rugositat ens indiquen que aquesta és prou baixa en comparació a la profunditat d'indentació de 200 nm i per tant s'ha considerat que la qualitat superficial de la mostra és l'adequada tant per a la realització d'estudis microestructurals com mecànics.

4.2. EBSD

A continuació es presenten els resultats obtinguts per EBSD abans de la realització de les indentacions, els quals poden ser analitzats gràcies als diferents mapes i eines que ens proporciona el programa *Channel 5.0*. Els paràmetres d'assaigs emprats són els que es descriuen a l'apartat 3.3.2.

4.2.1. Morfologia dels grans

La **Figura 27** ens mostra un mapa de qualitat (*Quality Image, QI*) de la regió d'estudi. En el mateix podem observar amb claredat els diferents grans així com la seva morfologia, límits de gra, brutícia present a la superfície i certs danys superficials en forma de ratllades que s'han anat arrossegant des de les primeres etapes del procés de poliment. Es pot observar una distribució bimodal de partícules (grans de mida molt gran i altres de molt petits), deguda principalment al procés de laminació.

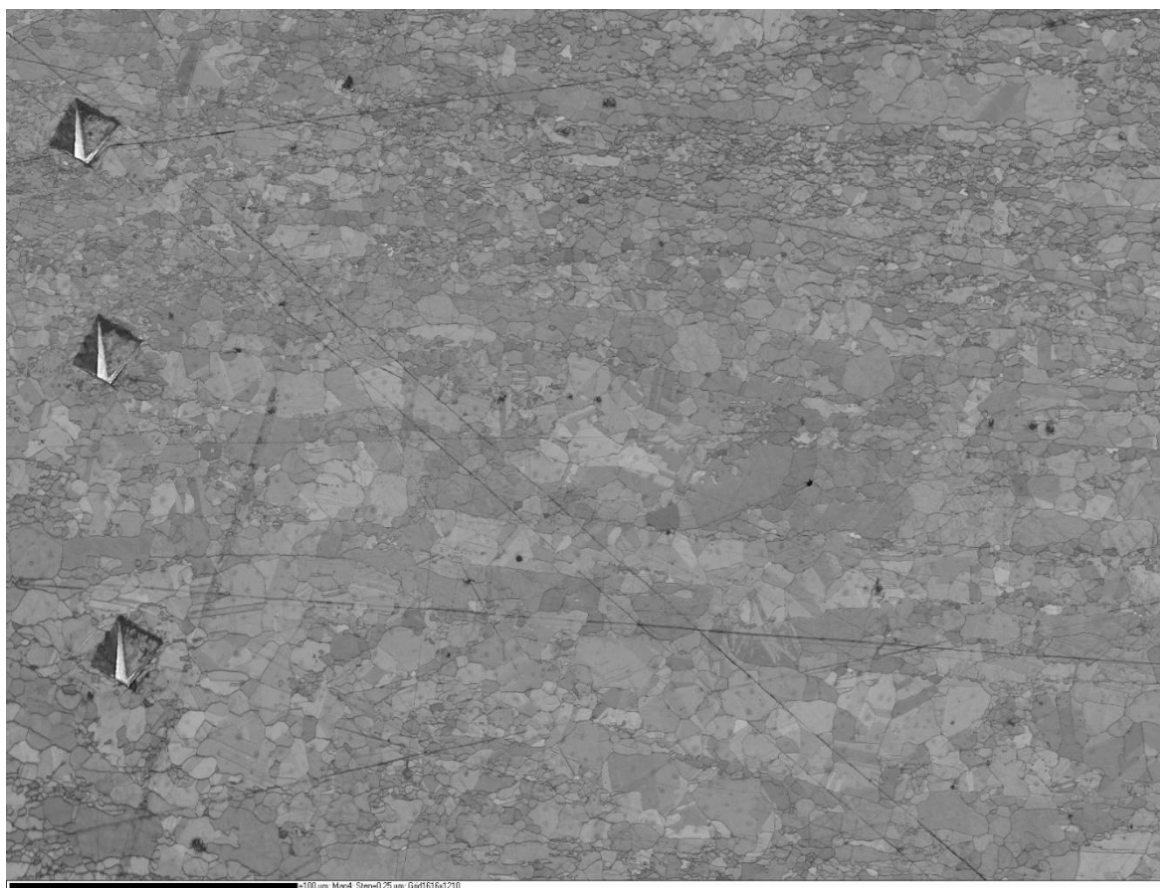


Figura 27. Mapa QI de la mostra d'acer dúplex 2205. Step size = 0,25 μm . Grid 1616x1210.

Per analitzar la mida dels grans observats, el software d'anàlisi ha realitzat una aproximació dels grans a geometries esfèriques, reportant un llistat de dades entre les quals figuren el diàmetre i àrea estimats per a cadascun dels grans. Aquestes dades s'han exportat i tractat obtenint els resultats reportats a la **Taula 6**.

Taula 6. Resultats del diàmetre de gra.

Fase	Diàmetre experimental
BCC	$(0,83 \pm 1,70) \mu\text{m}$
FCC	$(0,97 \pm 1,42) \mu\text{m}$

Es pot apreciar que les desviacions estàndard són majors que la mitjana aritmètica, fet probablement motivat per la presència de valors extrems o alguna peculiaritat en la forma de la distribució i pel model d'aproximació esfèric que utilitza el software. S'ha optat per representar els diàmetres dels grans obtinguts en forma d'histograma (**Figura 28**), tot diferenciant les diferents fases. Tenint en compte que la mida de píxel o *step size* és de $0,25 \mu\text{m}$, no és possible determinar quina mida tenen tots aquells grans de diàmetres inferiors, de forma que a l'histograma es troben representats únicament els grans amb una mida superior a $0,25 \mu\text{m}$.

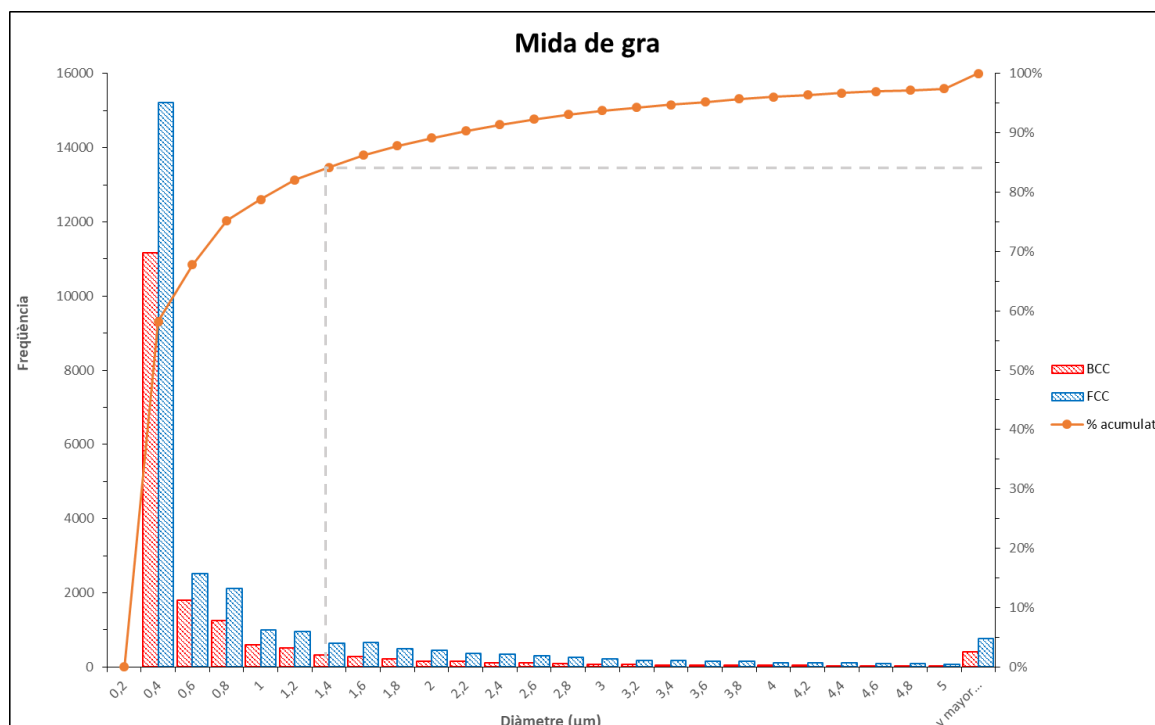


Figura 28. Histograma dels diàmetres de grans obtinguts per EBSD.

S'ha determinat que aproximadament el 85% dels grans indexats tenen un diàmetre inferior a $1,4 \mu\text{m}$ (**Figura 28**). Aquest valor s'ha considerat rellevant i s'ha emprat per calcular una profunditat teòrica adequada per realitzar les indentacions a escala nanomètrica i d'aquesta manera evitar interferències amb els grans i/o fases properes. Per tal propòsit s'ha considerat la següent expressió:

$$h_{max} \leq \frac{d}{7} \rightarrow h_{max} = \frac{1,4}{7} = 0,2 \mu\text{m} = 200 \text{ nm} \quad (\text{Eq. 23})$$

On h_{max} és la profunditat màxima d'indentació i d correspon al diàmetre dels grans. És per aquest motiu que s'ha decidit emprar 200 nm com a valor màxim de profunditat per tal d'avaluar l'anisotropia dels acers dúplex.

4.2.2. Fases presents

Mitjançant el software d'anàlisi, hem sigut capaços de visualitzar i quantificar les fases presents en la regió estudiada de la mostra d'acer dúplex, tal com s'aprecia a la **Figura 29**.

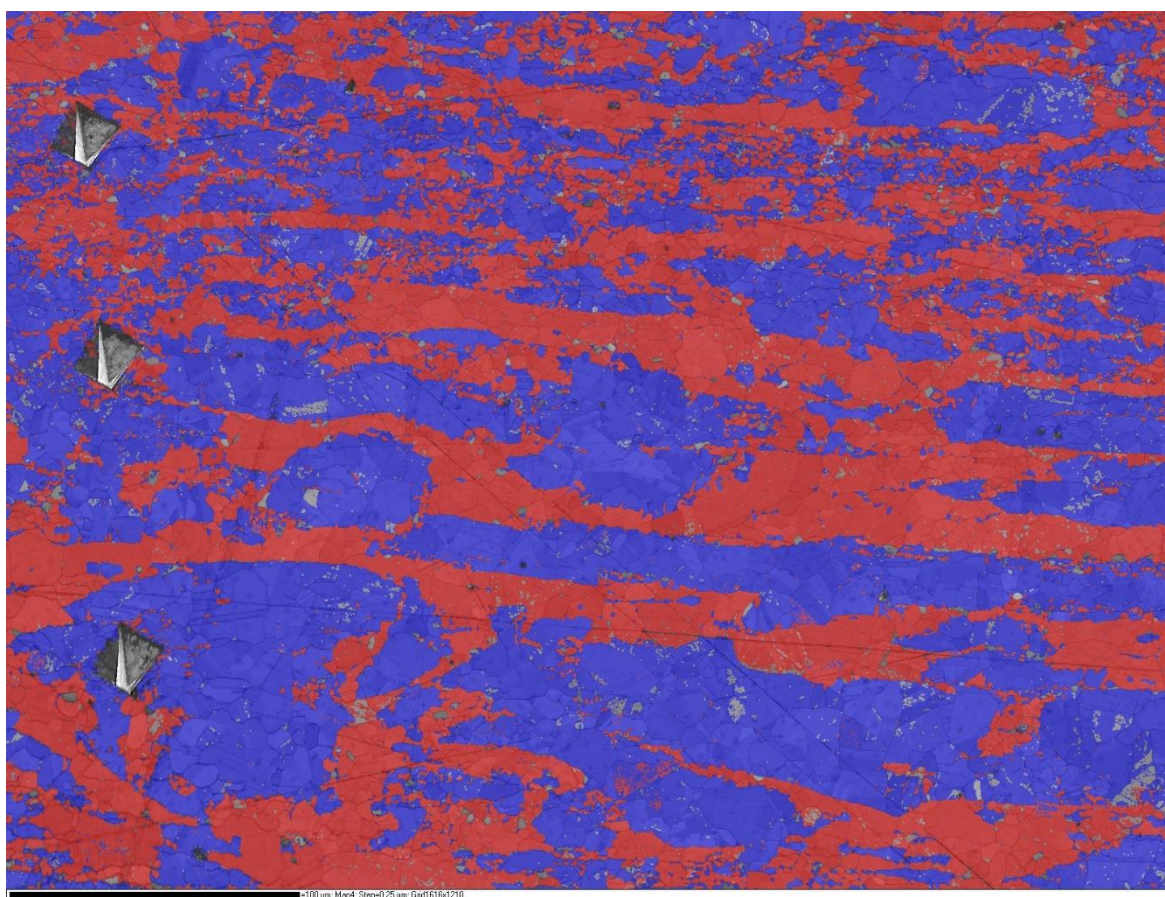


Figura 29. Mapa de fases superposat al mapa QI. BCC: color vermell. FCC: color blau.

A la **Figura 29** podem observar que les dues fases presents es troben alineades horitzontalment, indicant-nos així la direcció en què ha estat laminat l'acer. També podem veure que aquestes ocupen l'àrea d'estudi en proporcions molt semblants, el 41% de la regió és ferrita (BCC) i l'altre 52,5% és austenita (FCC). Entre les dues fases sumen un 93,5%, la qual cosa ens indica que el 6,5% restant no ha estat indexat.

4.2.3. Orientació cristal·lina

Mitjançant el mapa de figura de pols inversa (Inverse Pole Figure, IPF) podem visualitzar l'orientació cristal·lina de cadascun dels grans indexats en forma d'índex de Miller, tal com mostra la **Figura 30** per a la fase ferrítica (BCC) i la **Figura 31** per a la fase austenítica (FCC).

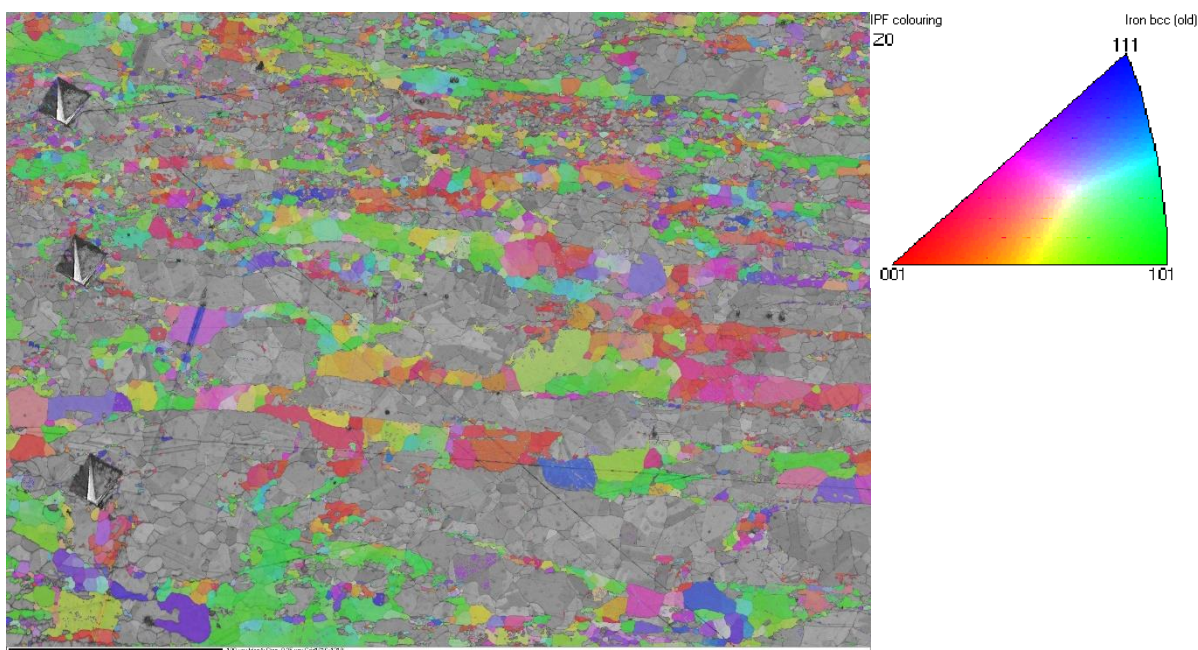


Figura 30. Mapa IPF de la ferrita (BCC) superposat al mapa QI.

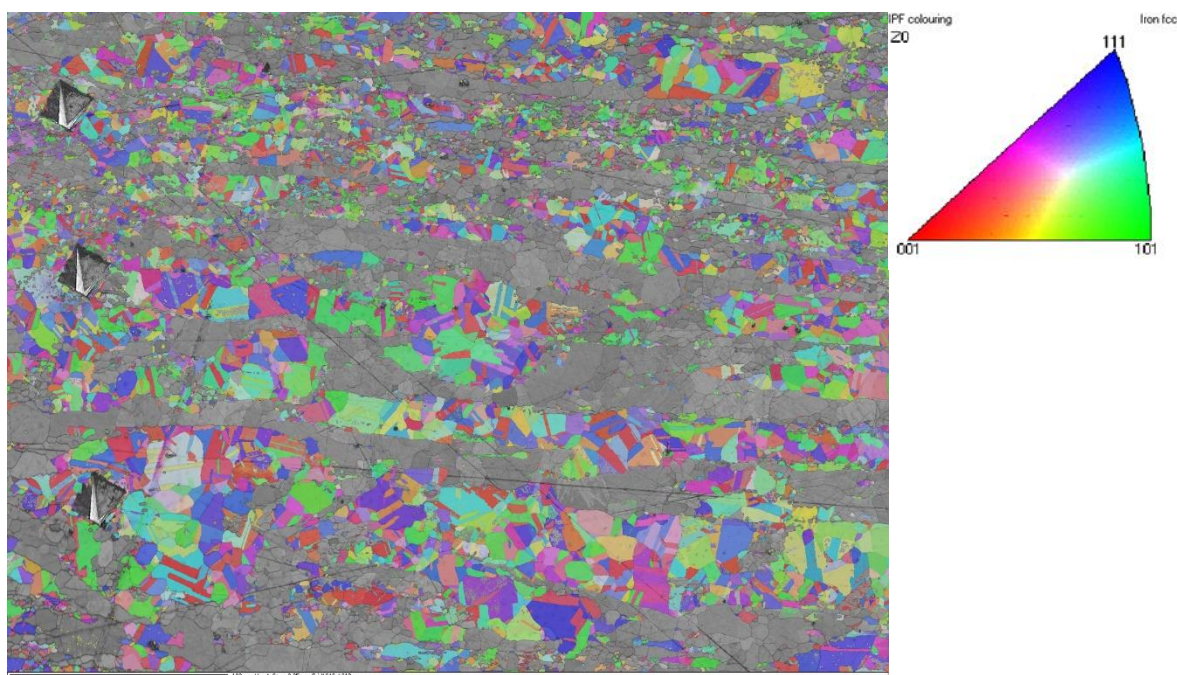


Figura 31. Mapa IPF de l'austenita (FCC) superposat al mapa QI.

Com s'ha mencionat anteriorment, les dues fases es troben alineades adoptant la direcció del procés de laminació. Resulta doncs, evident, que aquestes hauran adoptat també una orientació cristal·logràfica preferencial, la qual cosa anomenem textura. Un cop mostrades les imatges, podem determinar per a cadascuna de les fases de manera qualitativa si existeix alguna textura preferencial. A la **Figura 30** podem observar que en el cas de la ferrita predominen els tons verds i els vermells, la qual cosa sembla indicar-nos que la seva orientació preferencial estarà compresa entre els plans (001) i (101). D'altra banda en el cas de l'austenita, a la **Figura 31**, no es veu tant clar. Tot i així podríem dir que predominen els tons blaus i verds i per tant la seva orientació estaria compresa entre els plans (101) i (111).

A priori, en cap dels dos casos podem afirmar amb absoluta certesa quina és aquesta orientació preferencial. Per tant, es procedirà a avaluar els resultats a través de les imatges inverses de pols amb diferents valors de desorientació per observar els resultats amb més precisió.

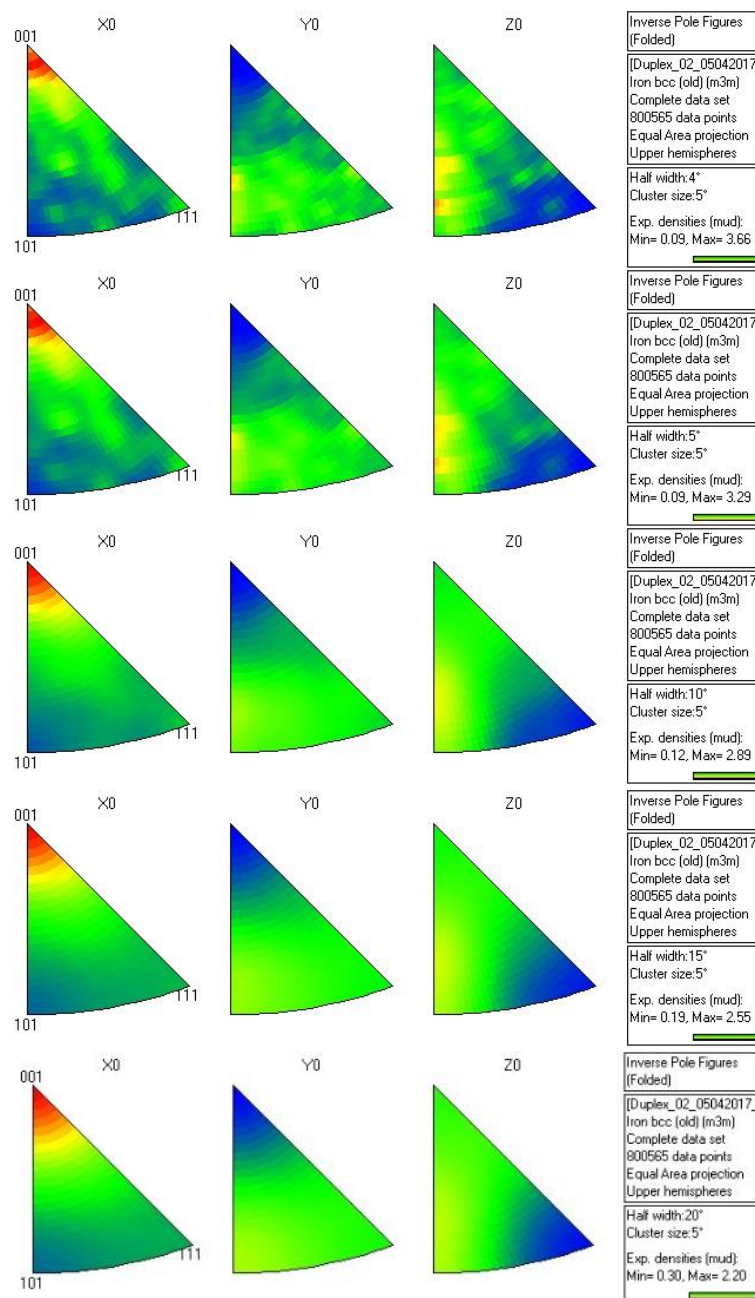


Figura 32. Figures inverses de pol de la ferrita (BCC) amb diferents desorientacions.

D'aquesta **Figura 32** podem concloure que l'orientació preferencial dels grans de ferrita és (001), la qual entra dins del criteri anteriorment observat, apuntant que hi ha una predominança de tonalitats de vermell sobre la resta. També podem observar que a mesura que augmenta la desorientació entre grans, el resultat es fa més evident i menys dispers. Per a desorientacions superiors a 10° no s'aprecien canvis, indicant-nos així que són pocs els grans que superen aquest valor de desorientació.

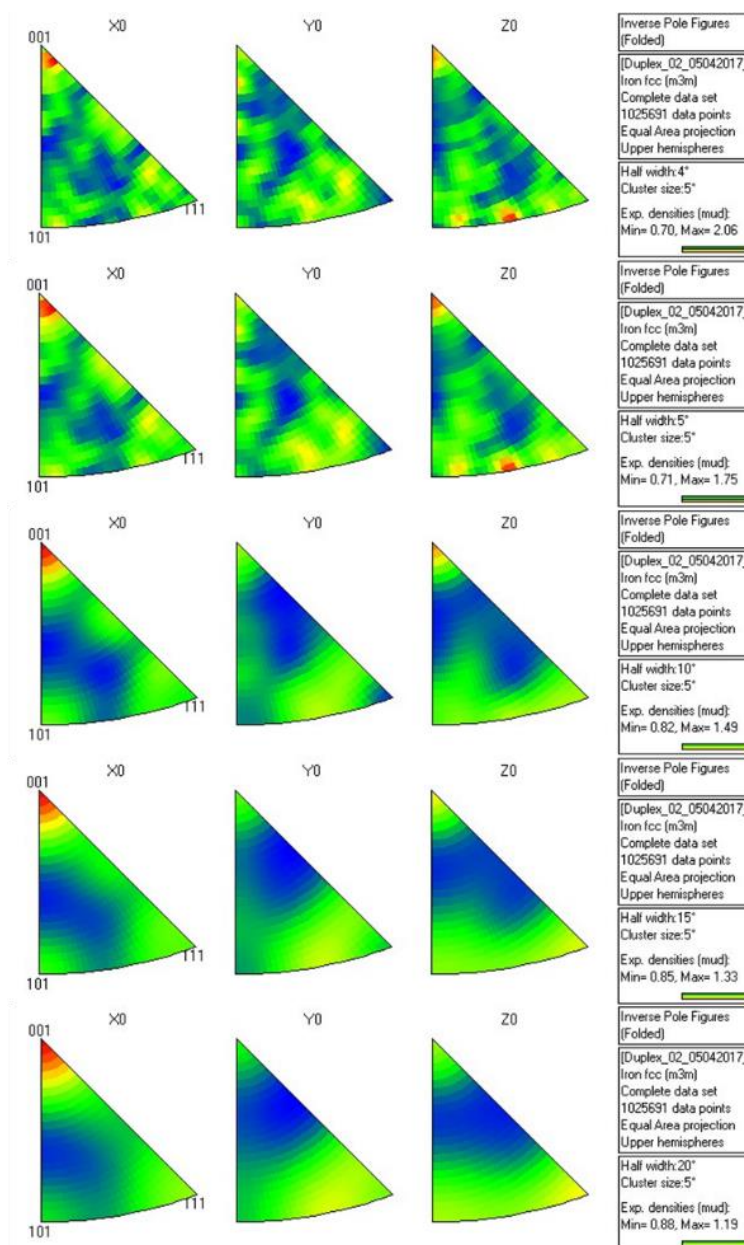


Figura 33. Figures inverses de pol de l'austenita (FCC) amb diferents desorientacions.

En el cas de l'austenita (**Figura 33**) s'observen múltiples orientacions rellevants per a desorientacions baixes tals com 4° o 5° . A mesura que augmentem la desorientació entre grans, l'orientació que predomina és (001), de nou a partir de 10° no s'aprecien canvis importants. Aquest resultat no coincideix amb la hipòtesi formulada per a l'austenita ((101) i (111)). Així doncs, contrastarem els resultats amb les imatges de pol (Pole Figure, PF).

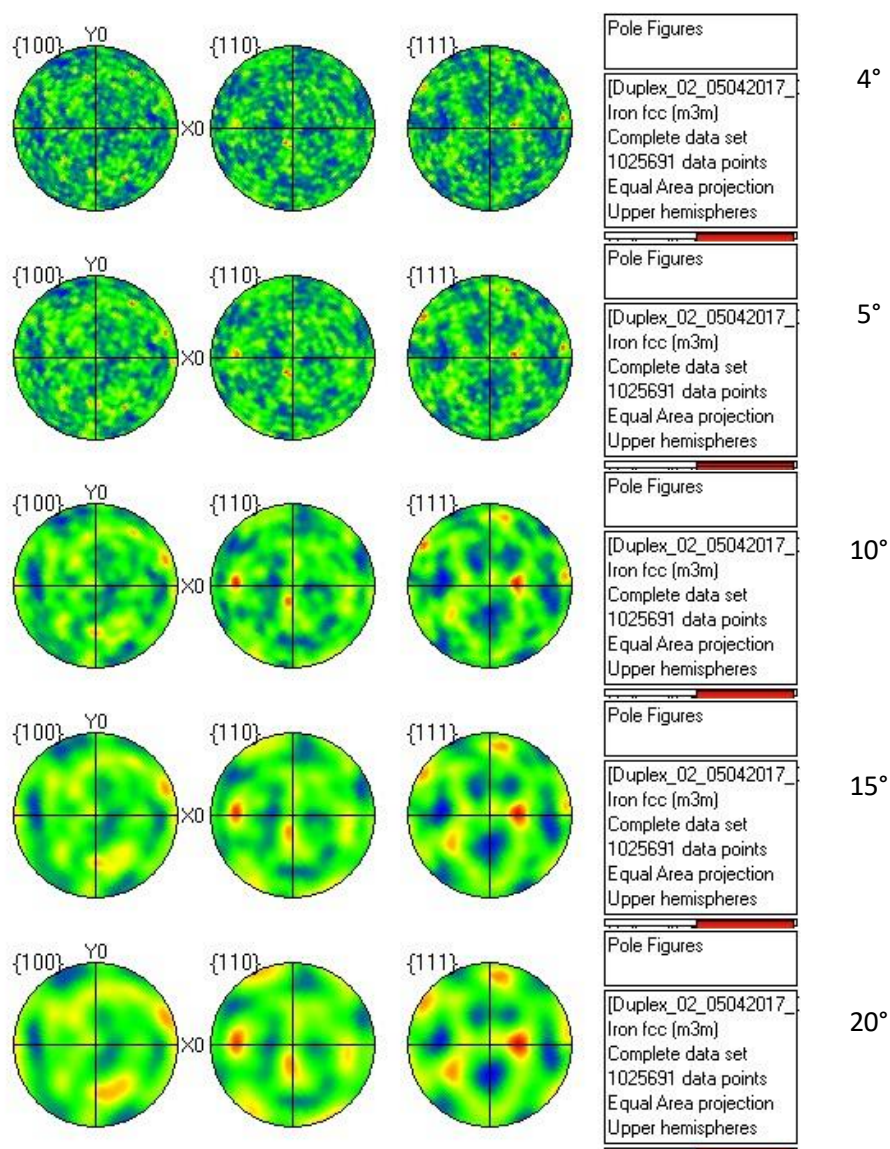


Figura 34. Figures de pol de l'austenita (FCC) amb diferents desorientacions.

A la **Figura 34** podem apreciar com apareixen diversos plans propensos a deformar-se plàsticament, fet que pot ser causat per la presència de macles habitual en la fase FCC. Tot i així, el pla que destaca sobre la resta a mesura que la desorientació entre grans creix és el pla (111), que coincideix amb el pla més compacte o de màxima densitat dels sistemes FCC. Aquest sí que concorda amb l'observació realitzada a la **Figura 31**, apuntant així una predominança de tonalitats blaves sobre la resta.

4.3. Propietats mecàniques: nanoindentació

4.3.1. Tractament estadístic

Seguint el procediment descrit a l'apartat 3.4.2, s'ha pogut representar la funció de distribució acumulativa (CDF) de la duresa (Figura 35). S'ha realitzat un procés iteratiu per tal d'ajustar-la a l'equació 19, el qual ha finalitzat quan χ^2 ha adquirit un valor de $8,28 \cdot 10^{-5}$ amb un coeficient de determinació $R^2=0,99901$, obtenint d'aquesta manera els valors d' H_1 , H_2 , H_3 i σ_1 , σ_2 , σ_3 (Taula 7).

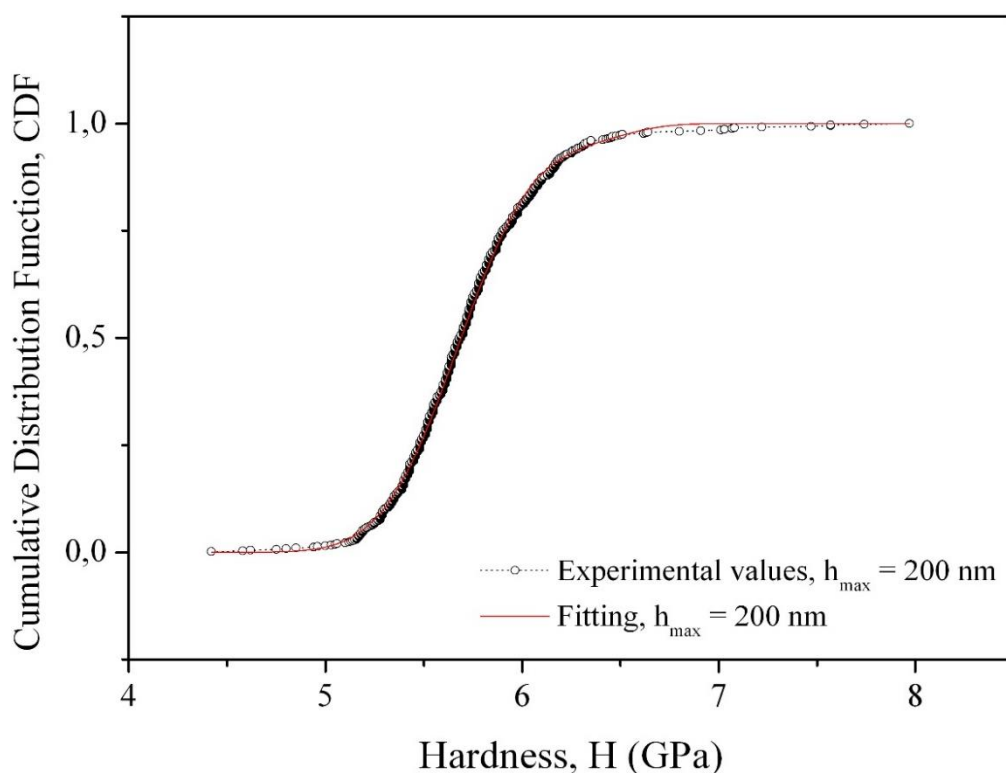


Figura 35. Funció CDF dels valors de duresa (GPa).

Taula 7. Resultats de la interpolació.

Fase	Duresa, H (GPa)	R^2	χ^2
γ	$5,26 \pm 0,25$	0,99901	$8,28 \cdot 10^{-5}$
γ/α	$5,67 \pm 0,30$		
α	$6,15 \pm 0,18$		

Amb el conjunt de dureses obtingudes de l'assaig i amb les dades obtingudes gràcies al tractament estadístic (Taula 7), s'ha representat el següent histograma (Figura 36).

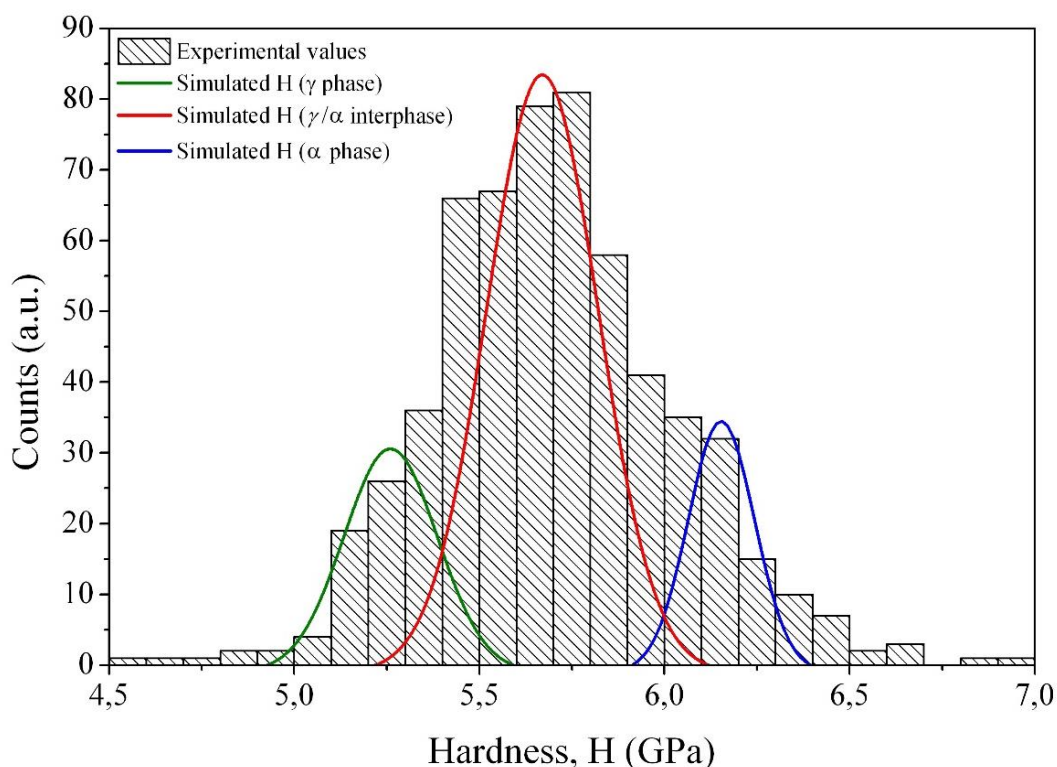


Figura 36. Histograma de dureses amb les funcions gaussianes de cada fase.

Es poden diferenciar clarament les tres fases, essent l'austenita la més tova i la ferrita la més dura. Entremig de les dues fases trobem el valor de duresa de la interfase, que representa la majoria d'indentacions, les quals s'han realitzat entre una fase i l'altra, reportant uns valors de duresa compresos entre els de la fase BCC i FCC.

També podem observar que els valors de duresa obtinguts es troben clarament pel damunt dels valors habitualment reportats a la bibliografia per a l'austenita i la ferrita, fet que pot ser causat per diversos motius. Primer de tot en destaca la disposició de les dues fases en forma de làmines, fent que el material es comporti com un compost ceràmic-metàl·lic i que les fases s'endureixin l'una a l'altra mútuament. A més s'ha de tenir en compte que durant el procés de laminació es produeix el fenomen anomenat enduriment per deformació, a través pel qual es produeix un increment de la densitat de dislocacions del material fins a un punt de saturació en què el mateix material oposa resistència a la formació de noves dislocacions i al moviment d'aquestes, augmentant la seva resistència. Un altre factor a tenir en compte és la metodologia emprada pel càlcul de la duresa, ja que l'obtenció d'una duresa Vickers difereix de la indentació instrumentada en tot el procediment.

4.3.2. Validació del mètode

La **Figura 37** mostra l'evolució de les propietats mecàniques (duresa i mòdul d'elasticitat) determinades a escala micromètrica en funció de la profunditat d'indentació.

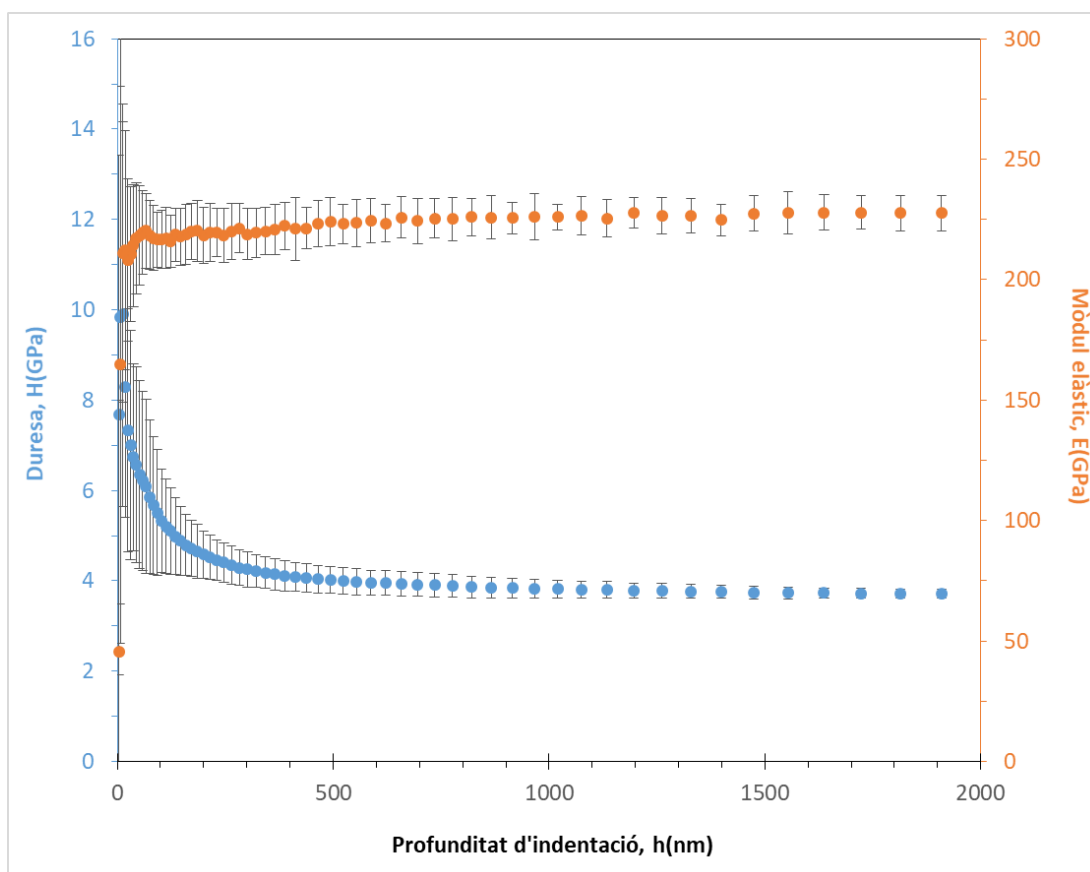


Figura 37. Duresa i mòdul d'elasticitat en funció de la profunditat.

De la **Figura 37** podem observar com tant E com H s'estabilitzen entre els valors de 500 i 1500 nm de profunditat d'indentació. Entre aquests valors, s'ha avaluat la duresa i el mòdul d'elasticitat, obtenint que $H = 3,85 \pm 0,08$ GPa i $E = 225,63 \pm 1,21$ GPa. Ambdós valors s'aproximen als reportats a la bibliografia consultada ^(10, 11). La duresa obtinguda per nanoindentació acostuma a reportar valors superiors a la duresa Vickers a causa de les diferències en la metodologia emprada.

En el cas de la duresa podem apreciar la influència de l'efecte de la mida d'indentació (Indentation Size Effect, ISE), el qual ens demostra que per profunditats d'indentació inferiors als 500 nm, els valors de duresa són més elevats i justifica els resultats més alts obtinguts a 200 nm de profunditat.

4.3.3. Observació de la matriu d'indentacions

A continuació es mostren un seguit de micrografies (**Figura 38 a 41**) FESEM, on es poden observar amb detall les indentacions realitzades sobre la mostra. A la **Figura 38** es mostra un mapa general de la matriu de nanoindentacions mentre que a la **Figura 39** s'observa una regió ampliada d'aquesta matriu.

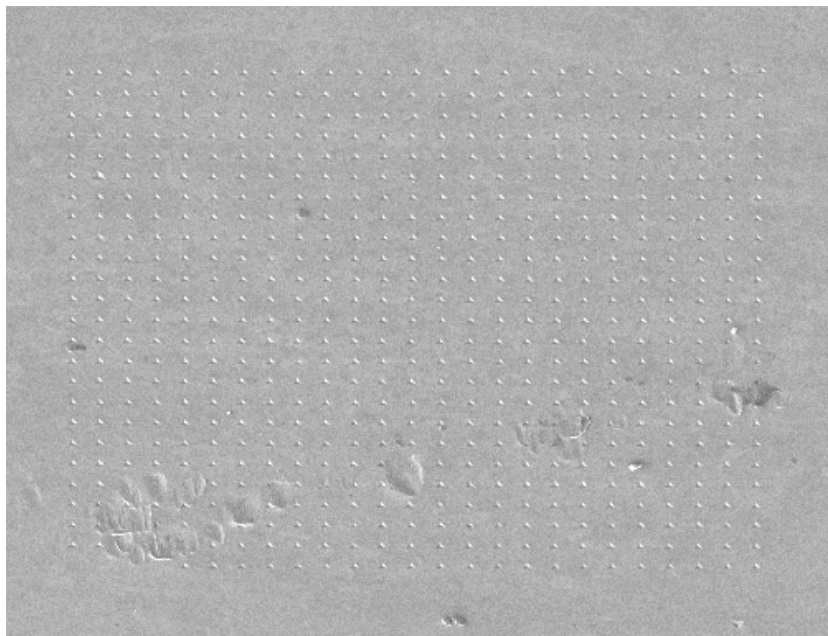


Figura 38. Micrografia FESEM de la matriu de 621 nanoindentacions.

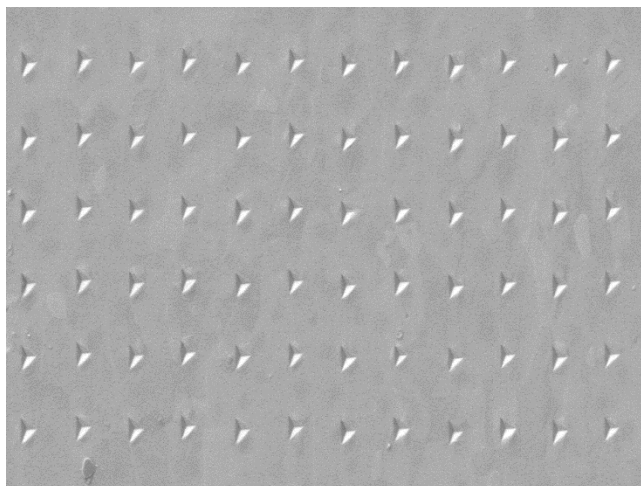


Figura 39. Micrografia FESEM d'una regió determinada de la matriu de 621 nanoindentacions.

A les **Figures 40 i 41**, es mostren imatges de la matriu de microindentacions emprada per validar el mètode. Es pot observar la presència d'algunes partícules de brutícia presents a la superfície. A la **Figura 41** es mostra la petjada d'una de les indentacions on la seva forma irregular ens suggereix que la indentació ha estat realitzada sobre una superfície que no és prou plana.

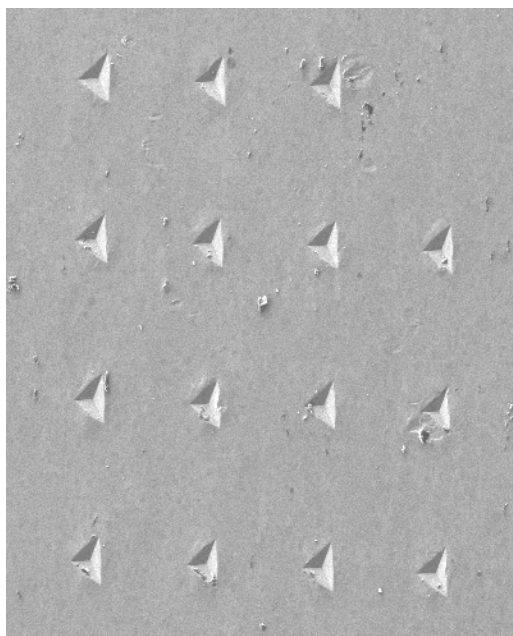


Figura 40. Micrografia FESEM de la matriu de 15 indentacions realitzades per validar el procés.

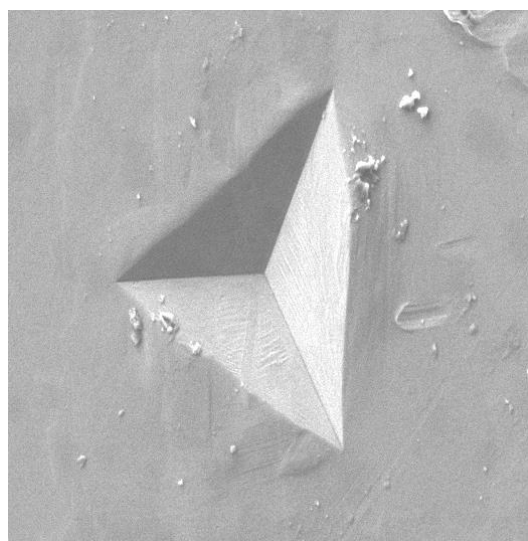


Figura 41. Micrografia FESEM d'una indentació de la matriu de 15 indentacions realitzades per validar el procés.

4.4. Anisotropia mecànica a causa de l'orientació cristal·lina

Per poder determinar amb precisió l'orientació cristal·lina dels grans que han estat indentats, s'ha realitzat un EBSD més local, principalment a la matriu de nanoindentacions.

Seguidament es mostren els mapes IPF per a cadascuna de les fases (**Figura 42 i 43**).

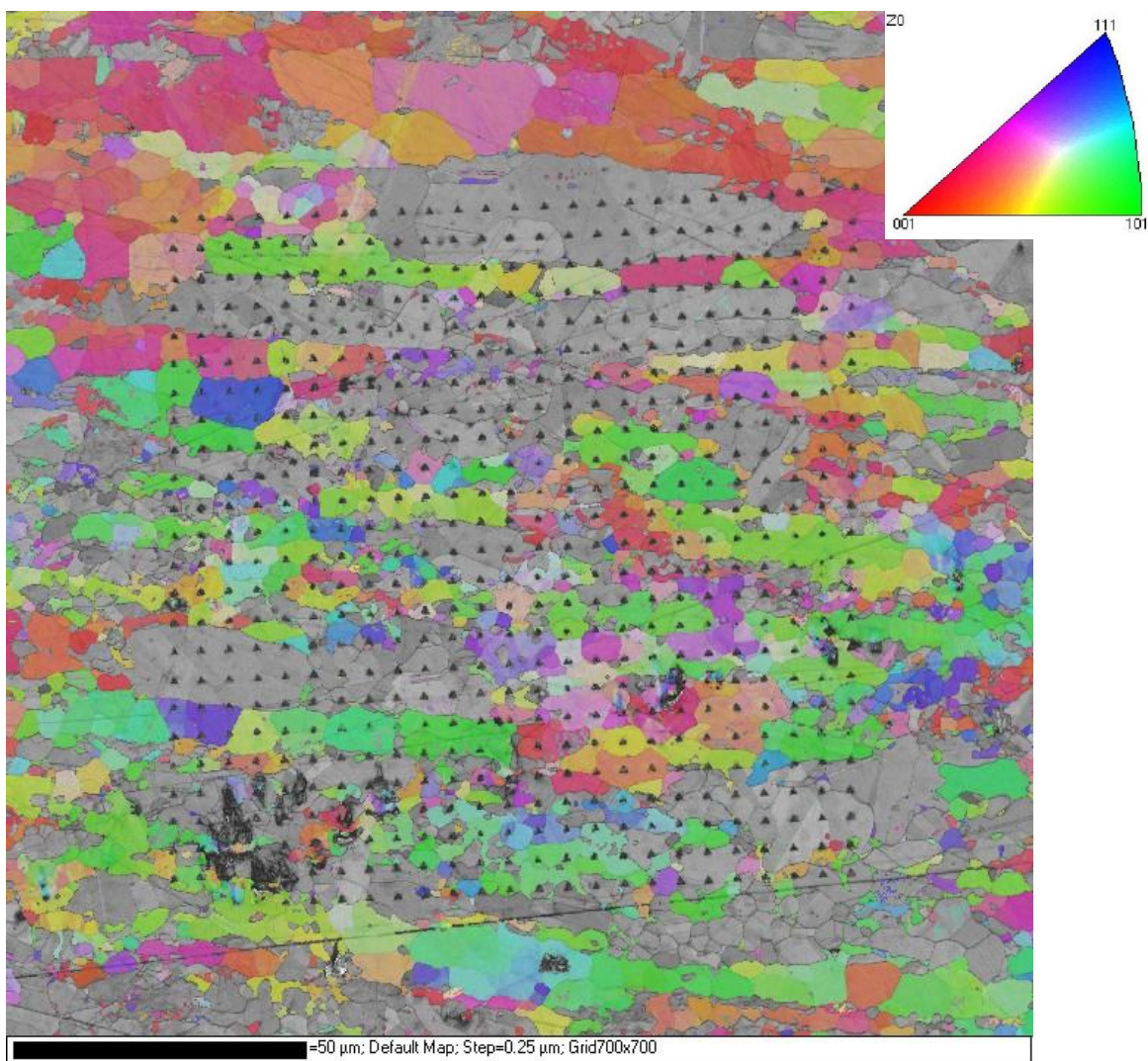


Figura 42. Mapa QI+IPF de la ferrita (BCC) a la matriu de nanoindentacions.

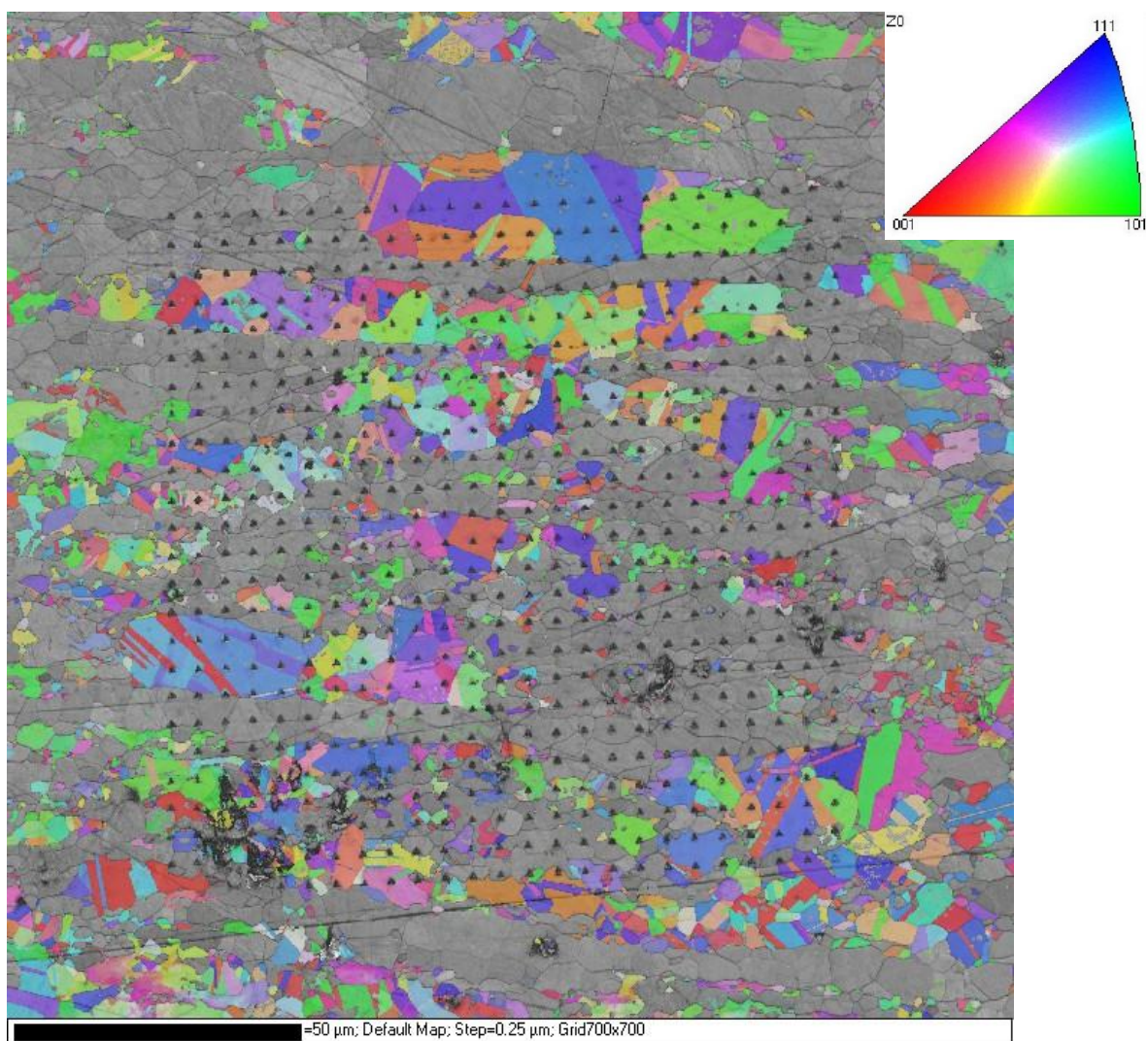


Figura 43. Mapa QI+IPF de l'austenita (FCC) a la matriu de nanoindentacions.

Per tal de comprovar la influència de l'orientació cristal·lina sobre les propietats mecàniques del material, només s'han tingut en compte aquelles indentacions que pertanyen clarament a un mateix gra i aquest té una orientació cristal·lina molt definida, ja que en cas contrari, els resultats obtinguts serien ambigus en veure's influenciats pels grans fronterers i no podríem assegurar la seva validesa. Els grans seleccionats per a cada fase present en els acers dúplex es mostren a la **Figura 44**.

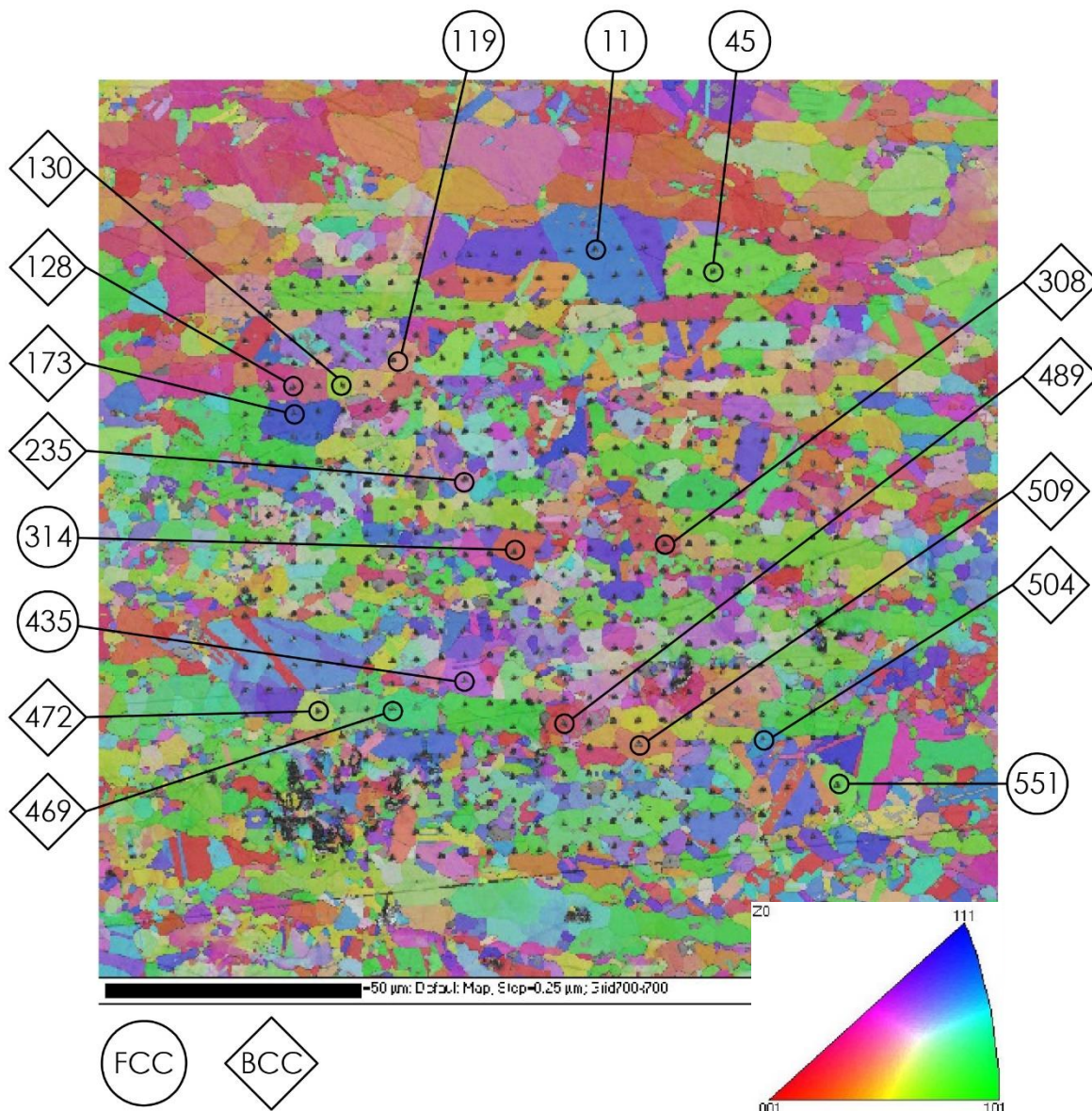


Figura 44. Indentacions seleccionades per analitzar l'anisotropia de l'acer dúplex.

A continuació es mostra representada l'evolució de les propietats mecàniques, H i E amb l'orientació cristal·logràfica (Figura 45 i 46). Per fer-ho s'ha calculat el paràmetre d'orientació seguint el procediment descrit a l'apartat 3.5.

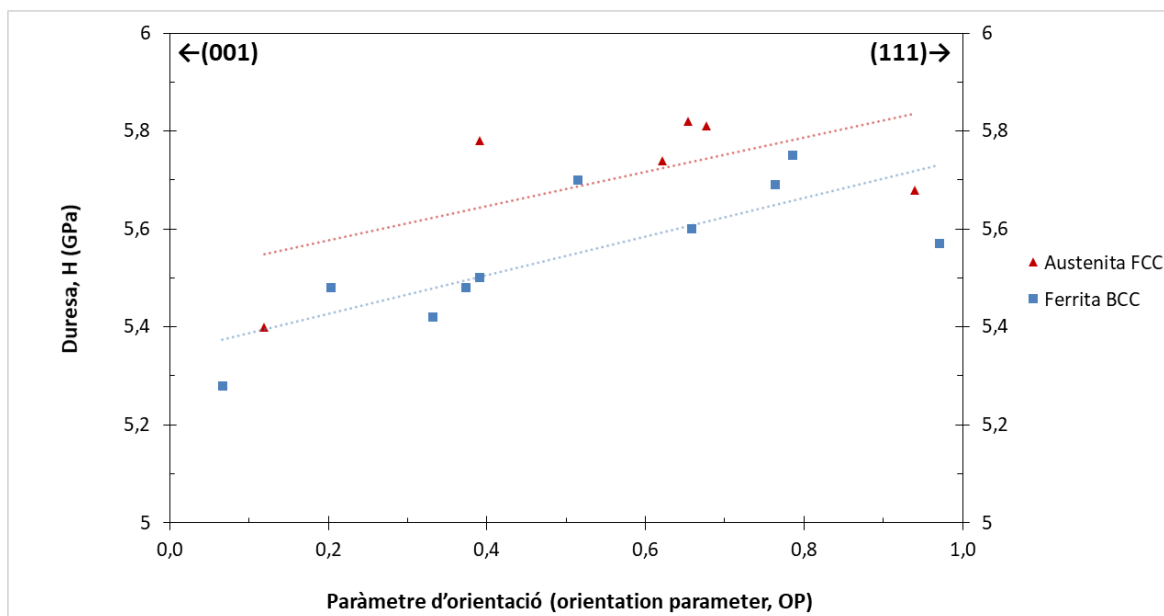


Figura 45. Representació gràfica de la duresa envers el paràmetre d'orientació, OP.

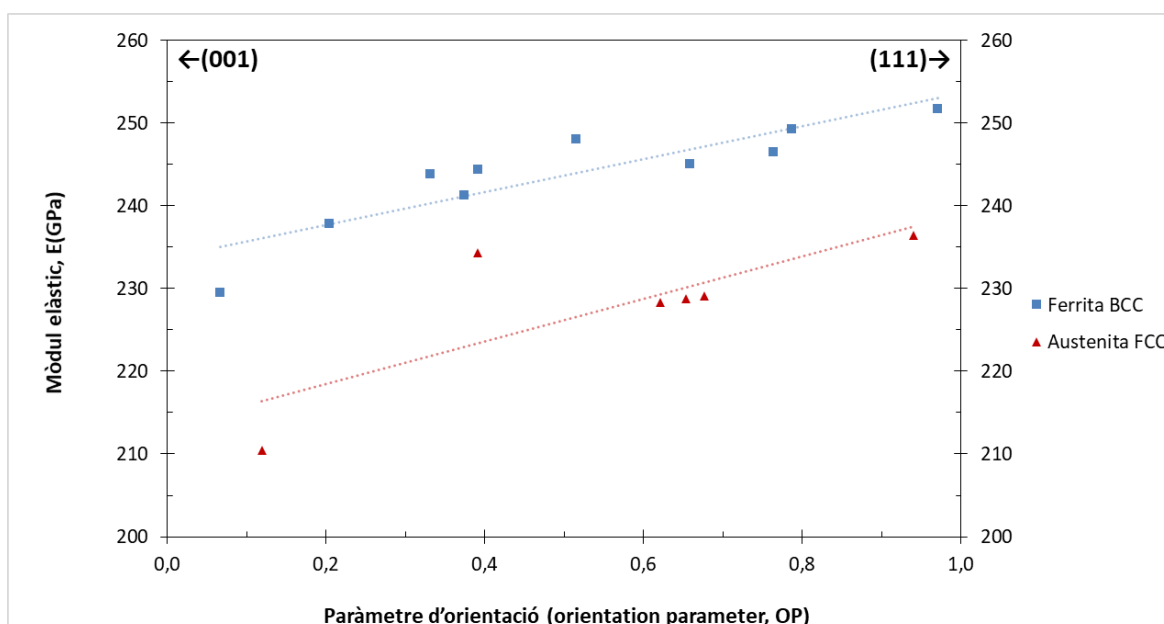


Figura 46. Representació gràfica del mòdul d'elasticitat envers el paràmetre d'orientació, OP.

De les dues imatges mostrades, es pot concloure que s'aprecia un clar efecte de l'orientació cristal·lina sobre els valors de les propietats mecàniques.

En el cas de la duresa (**Figura 45**) s'observa una relació lineal creixent amb el paràmetre d'orientació, OP. Aquesta incrementa a mesura que tendeix cap al pla (111), demostrant així que estem davant d'un material amb comportament anisotròpic.

En el cas del mòdul d'elasticitat (**Figura 46**) també s'observa una linealitat creixent, mostrant un increment a mesura que ens apropem al pla (111). En aquest cas cal comentar que el camp de deformació elàstica té un abast molt més ampli (de l'ordre de 20 vegades la profunditat màxima d'indentació) que el camp de deformació plàstica, i que per tant, el valor d'aquest en cada indentació es veu afectat pels grans més pròxims, ja que les indentacions només s'han programat per evitar interferències amb el camp de deformació plàstica produït per les indentacions. Així doncs els valors no resulten fiables i aquest pot ser un dels motius que aquest no romangui constant.

Una altra observació és que la duresa de l'austenita aparenta ser superior a la de la ferrita, fet que es contradiu amb les dureses reportades amb el mètode estadístic. L'explicació és que els punts agafats per realitzar l'estudi de l'anisotropia representen un percentatge molt baix en comparació a totes les indentacions realitzades i que és molt probable que la major part de la població de dureses es concentri en punts que no apareixen representats. L'objectiu d'aquests dos gràfics és demostrar que el material estudiat és anisotròpic i no informar sobre els valors de duresa de les fases de la mostra i per tant només s'han agafat, com s'ha explicat anteriorment, alguns punts que representin orientacions cristal·logràfiques molt definides i pertanyin clarament a un sol gra i conseqüentment a una sola fase.

5. Anàlisi de l'impacte ambiental

Per dur a terme una anàlisi d'impacte ambiental existeixen diverses metodologies entre les quals destaquen tres, ordenades de menor a major complexitat i de qualitatives a quantitatives⁽³⁵⁾:

- **Matriu MET.** La matriu MET és un mètode qualitatiu el qual ofereix una visió global sobre els diferents aspectes i impactes mediambientals relacionats amb el procés de producció. La matriu es divideix en tres columnes diferents. La primera de les quals és la M, representant l'ús de materials (entrades) en el cicle de vida. La segona és la E i representa l'ús d'energia, el qual és també una entrada. La tercera i última és la T, aquesta representa totes aquelles emissions tòxiques derivades del procés (sortides). A les files trobem representades les diferents fases del procés d'un producte.
- **Eco-indicadors.** Es tracta d'un sistema més complex que la matriu MET, ja que afegeix certs aspectes quantitius. També és més precís, ja que prioritza els diferents aspectes mediambientals. A Europa per exemple, s'han desenvolupat un seguit d'indicadors que permeten relacionar les prioritats dels impactes ambientals amb les activitats operatives o industrials.
- **Anàlisi de Cicle de Vida (ACV).** Existeixen eines de software que realitzen anàlisis de cicles de vida dels productes amb molt més detall i complexitat que els dos exemples anteriors.

L'impacte ambiental que ha comportat la realització del present treball ha estat molt reduït. L'impacte més gran ha estat causat per l'ús dels equips d'assaig, és a dir, per l'energia que aquests han consumit i les emissions que suposen l'obtenció d'aquesta energia, les quals són gairebé insignificants si es té en compte la gran eficiència de les centrals de generació elèctrica i que el consum energètic dels equips és molt baix en comparació amb altres equips implicats en processos industrials. Un altre factor a considerar és la contaminació de l'aigua per les partícules d'acer, baquelita i suspensió de diamant que es desprenen a l'hora de polir. Tot i així, els laboratoris disposen de mitjans pel tractament de residus i la quantitat de contaminants és molt baixa si es té en compte que només s'ha tractat una mostra i que la quantitat de material que es desprèn és mínima.

Finalment s'ha optat per fer servir una matriu MET (**Taula 8**) amb l'objectiu d'avaluar l'impacte ambiental. S'ha realitzat un estudi que contempla l'energia necessària per obtenir els materials emprats, les emissions derivades de la seva obtenció, el consum energètic dels equips utilitzats i la gestió de residus que ha comportat el seu ús.

Taula 8. Matriu MET per avaluar l'impacte ambiental del treball. B: Influència baixa; M: Influència mitja; A: Influència alta.

	Ús de materials M		Ús d'energia E		Emissions tòxiques T	
	Material	Ind.	Energia	Ind.	Emissions	Ind.
Obtenció dels materials	Mostra d'acer dúplex	B	Energia necessària per a l'obtenció dels materials	A	Emissions producte dels processos d'obtenció	M
	Resina Polyfast	B		M		B
	Suspensió de diamant	B		A		M
	Alúmina	B		A		M
	Drap de polir	B		M		B
	TRITON X-100	B		M		M
	Punta AFM	B		A		M
	Adhesiu de contacte	B		M		B
	Pintura de plata	B		M		M
Punta Berkovich	B	A	M			
Equips utilitzats	Embotidora	B	Energia consumida pels equips	B	Emissions producte de la generació d'energia	B
	Polidora	B		M		B
	AFM	B		A		B
	EBSD	B		A		B
	FESEM	B		A		B
	Nanoindentador	B		M		B
Gestió de residus	Residus generats	B	Energia consumida pel procés de reciclatge i/o tractament	B	Emissions producte del tractament de residus	B

6. Conclusions

Realitzar una correcta preparació metal·logràfica resulta molt important per tal de poder observar amb detall la microestructura d'un metall i obtenir uns resultats fiables i clars al realitzar assaigs mecànics a escala nanomètrica.

Mitjançant la microscòpia de forces atòmiques s'ha visualitzat, entre d'altres, una imatge topogràfica de la superfície de la mostra, sobre la qual traçant un perfil de rugositats, es pot verificar si el procés de polit és prou exhaustiu per procedir a realitzar tant les observacions microestructurals com mecàniques amb la certesa que les irregularitats presents a la superfície no afectaran els resultats.

Gràcies a l'EBSID s'ha pogut determinar que la mostra estudiada presenta una estructura bifàsica formada per ferrita (BCC) i austenita (FCC), en quantitats similars. S'observa que aquestes es troben alineades d'acord amb la direcció de laminació de l'acer. Al ser un acer dúplex laminat en calent a temperatures superiors als 1000 °C no presenta fases intermetàl·liques sigma o chi.

Les imatges de qualitat permeten observar una distribució bimodal en les mides de gra, mostrant diferenciadament uns grans amb mides molt petites (0,2-0,4 μm) i d'altres molt més grans (fins a 5 μm).

Les figures de pol i les figures de pol inverses han permès demostrar la presència d'una textura per a cadascuna de les fases, on la majoria de grans de ferrita es troben orientats segons el pla (001) i la majoria de grans d'austenita es troben orientats segons el pla (111), coincidint amb el pla compacte o de màxima densitat per a una microestructura FCC.

El mètode estadístic facilita les dureses de cadascuna de les fases presents a la mostra sense haver de recórrer a l'observació de les empremtes residuals.

Els valors de duresa de cada fase obtinguts per nanoindentació són superiors als reportats a la bibliografia, això pot explicar-se si es tenen en compte factors com el constrenyiment causat per la disposició de les fases d'un acer dúplex, els efectes d'enduriment per deformació produïts durant la laminació de l'acer, l'efecte de la mida d'indentació (Indentation Size Effect, ISE) i les diferències entre la metodologia Vickers i el mètode d'Oliver i Pharr.

La duresa de les dues fases presenta un comportament anisòtrop, el qual augmenta a mesura que els grans s'orienten segons el pla (111). El mòdul elàstic presenta el mateix comportament, però no es pot determinar amb validesa si es té en compte que el camp de deformació elàstica de cada indentació interfereix amb els grans veïns.



7. Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

En aquest pressupost s'han considerat tots els costos derivats de la realització del treball. Es troba desglossat (Taula 9) en diferents subapartats com són el cost del material, el cost d'utilització dels equips i el cost del personal.

Taula 9. Pressupost del Treball Final de Grau.

	Concepte	Quantitat	Preu	Cost
Material i consumibles	Mostra acer dúplex	-	-	-
	Resina Polyfast	0,2 u	50 €/u	10,00 €
	Suspensió diamant	0,1 L	200 €/L	20,00 €
	OP-AN 0,04µm	0,05 L	50 €/L	2,50 €
	Drap polir	3 u	30 €/u	90,00 €
	Tritón X-100	0,05 L	10 €/L	0,50 €
	Adhesiu contacte	1 u	3,65 €/u	3,65 €
	Pintura de plata	1 u	18 €/u	18,00 €
Subtotal				144,65 €
Ús dels equips	Polidora	3 h	10 €/h	30,00 €
	AFM	2 h	30 €/h	60,00 €
	EBSD	50 h	18 €/h	900,00 €
	Nanoindentador	70 h	40 €/h	2.800,00 €
	FESEM	1 h	30 €/h	30,00 €
Subtotal				3.820,00 €

Personal	Projectista	600 h	30 €/h	18.000,00 €
	Tècnic especialista	4 h	40 €/h	160,00 €
Subtotal				18.160,00 €
Total				22.124,65 €
IVA (21%)				4.646,18 €
Total (IVA inclòs, 21%)				26.770,83 €

Bibliografia

- (1) Callister, Jr. W. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*. Edició en espanyol. 1995, Editorial Reverté, S.A. ISBN 978-84-291-7253-9.
- (2) Sepulveda, A. *Anisotropía y textura*. [En línia]. 2009. [Consulta: 15 març 2017]. Disponible a: https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2009/1/MT773/1/material_docente/bajar?id_material=217228.
- (3) Rueda, J.; Madero, H.; Calderón, Z.; Saavedra, N.; Ojeda, G.; Ortiz, A.; Piedrahita, C. Metodología para determinar densidad de microfracturas en rocas, a partir de parámetros anisótropos. Una aproximación en núcleos sintéticos. [En línia]. *Boletín de geología*. Bucaramanga, vol. 32, n. 1, p. 79-93, Juny 2010. ISSN 0120-0283. [Consulta: 15 març 2017]. Disponible a: <http://www.scielo.org.co/img/revistas/boge/v32n1/v32n1a04f1.jpg>.
- (4) Ashby M.; Jones D. *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design*. Tercera edició. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1986. p. 122-143. ISBN-13: 978-0-7506-6381-6.
- (5) Diagrama Fe-Fe₃C. *Los aceros*. [En línia]. 2014. [Consulta: 7 abril 2017]. Disponible a: <https://nandovilla.files.wordpress.com/2014/02/diagra-la-4.png>.
- (6) *Práctica nº4: Diagrama de fases del acero; Aceros: aleaciones hierro-carbono*. [En línia]. Universidad Autónoma de Madrid. Laboratorio virtual de física de materiales. [Consulta: 12 abril 2017]. Disponible a: <http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica4/fases%20del%20acero.htm>.
- (7) Classification of Carbon and Low-Alloy Steels. [En línia]. *Total Materia*. 2001. [Consulta: 12 abril 2017]. Disponible a: <http://www.totalmateria.com/articles/Art62.htm>.
- (8) *The stainless steel family*. [En línia]. ISSF: International Stainless Steel Forum. 2012. [Consulta: 14 abril 2017]. Disponible a: <http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/TheStainlessSteelFamily.pdf>.
- (9) *¿Qué es el acero inoxidable?*. [En línia]. UGINOX. [Consulta: 14 abril 2017]. Disponible a: <http://www.uginox.com/sites/default/files/public/Croquis%20comp%20inox%20esp.jpg>.
- (10) *Directrices Prácticas para la Fabricación de los Aceros Inoxidables Dúplex*. [En línia]. Primera edició. Londres, Regne Unit: International Molybdenum Association (IMOA), 2012. ISBN 978-1-907470-02-8. [Consulta: 3 maig 2017]. Disponible a: http://www.worldstainless.org/Files/ISSF/non-image-files/PDF/Practical_Guidelines_for_the_Fabrication_of_Duplex_Stainless_Steels_Spanish_version.pdf.

- (11) Fargas, G. *Mejoras en el Proceso de Producción de los Aceros Inoxidables Dúplex: propuesta de tratamientos térmicos para reducir la anisotropía*. Saarbrücken: Editorial Académica Española, 2011. ISBN 978-3-8465-7385-3. Tesi doctoral aprovada per la Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- (12) *Duplex Stainless Steel Explained*. [En línia]. [Consulta: 20 maig 2017]. Disponible a: <https://cougartron.com/wp-content/uploads/2016/11/cougartron_duplex_properties_0.jpg>.
- (13) *The History of Duplex Stainless Steel*. [En línia]. Penn Stainless Products, Inc. 2012. [Consulta: 16 maig 2017]. Disponible a: <<http://www.pennstainless.com/blog/2012/08/the-history-of-duplex-stainless-steel/>>.
- (14) *Chapter 5: Corrosion Resistance of Stainless Steels*. [En línia]. ISSF: International Stainless Steel Forum. [Consulta: 13 juny 2017]. Disponible a: <http://www.worldstainless.org/Files/issf/Education_2/Module_05_Corrosion_Resistance_of_Stainless_Steels.pdf>.
- (15) Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, Vol. 7, no. 6, p. 1564–1583. DOI 10.1557/JMR.1992.1564.
- (16) Fischer-Cripps, A. C. *Nanoindentation*. 2a edició. New York: Springer, 2004. Mechanical Engineering Series. ISBN 0-387-22045-3.
- (17) Roa, J. J.; Capdevila X. G.; Segarra, M. Mechanical Characterization at Nanometric Scale of Ceramic Superconductor Composites. A: Tovar, H.; Fortier, J. *Superconducting Magnets and Superconductivity: Research, Technology and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009, p. 77-168. ISBN 978-1-60741-017-1.
- (18) Doerner, M.F.; Nix, W.D. 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, Vol. 1, no. 4, p. 601–609. DOI 10.1557/JMR.1986.0601.
- (19) Roa, J.J.; Jimenez-Pique, E.; Verge, C.; Tarragó, J.M.; Mateo, A.; Fair, J.; Llanes, L. Intrinsic hardness of constitutive phases in WC–Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, Issue 13, 2015, p. 3419-3425. ISSN 0955-2219.
- (20) Roa, J.J.; Jiménez-Piqué, E.; Tarragó, J.M.; Sandoval, D.A.; Mateo, A.; Fair, J.; Llanes, L. Hall-Petch strengthening of the constrained metallic binder in WC–Co cemented carbides: Experimental assessment by means of massive nanoindentation and statistical analysis. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 676, 2016, p. 487-491. ISSN 0921-5093.

- (21) Bunge, H.J. 2 - Orientation of Individual Crystallites. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. [En línia]. Butterworth-Heinemann, 1982, p. 3-41. ISBN 9780408106429. [Consulta: 10 juliol 2017]. Disponible a:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408106429500076>>.
- (22) App. 7 - Microstructure and phase analysis of duplex stainless steel after heat treatment. *EBSD Applications Catalogue*. [En línia]. 2005. HKL technology. [Consulta: 12 juliol 2017]. Disponible a:
<https://www.corex.co.uk/electron-microscopy-facility/PDF/7-2005_EBSD_Applications_Catalogue.pdf>.
- (23) Wilson, R; Bullen, H. *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM)-Basic Theory - Atomic Force Microscopy (AFM)*. [En línia]. Highland Heights: Northern Kentucky University, 2006. [Consulta: 17 juliol 2017]. Disponible a:
<http://asdlb.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPModule_BasicTheoryAFM.pdf>.
- (24) Maver, U.; Maver, T.; Peršin, Z.; Mozetič, M.; Vesel, A.; Gaberšček M.; Stana-Kleinschek K. Chapter 4: Polymer Characterization with the Atomic Force Microscope. *Polymer Science*. [En línia]. Faris Yilmaz, 2013. ISBN 978-953-51-0941-9. [Consulta: 17 juliol 2017]. Disponible a:
<<https://www.intechopen.com/books/polymer-science/polymer-characterization-with-the-atomic-force-microscope>>.
- (25) Swapp, S. Integrating Research and Education, Geochemical Instrumentation and Analysis, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. [En línia]. University of Wyoming. [Consulta: 19 juliol 2017]. Disponible a:
<http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>.
- (26) *Scanning Electron Microscopy, SEM Components*. [En línia]. Nanoscience Instruments. [Consulta: 19 juliol 2017]. Disponible a: <<http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/sem-components/>>.
- (27) *EBSD Explained*. [En línia]. Oxford Instruments. [Consulta: 20 juliol 2017]. Disponible a:
<<http://www.ebsd.com/ebsd-explained/>>.
- (28) Swapp, S. Integrating Research and Education, Geochemical Instrumentation and Analysis, *Electron Backscatter Diffraction (EBSD)*. [En línia]. University of Wyoming. [Consulta: 20 juliol 2017]. Disponible a:
< http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/ebsd.html>.
- (29) Stojakovic, D. Electron backscatter diffraction in materials characterization. *Processing and Application of Ceramics*. [En línia]. 2012, Vol. 6, Issue 1, p. 1-13. ISSN 2406-1034. [Consulta: 21 juliol 2017]. Disponible a:
<<http://tf.uns.ac.rs/publikacije/PAC/pdf/PAC%2015%2001.pdf>>.

- (30) *Índexs de Miller*. [En línia]. Wikimedia Foundation. Imatge en domini públic [Consulta: 21 juliol 2017]. Disponible a: https://ca.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndexs_de_Miller#/media/File:Miller_Indices_Cubes.svg.
- (31) Yao, H; Kimura, K. Field Emission Scanning Electron Microscopy for Structural Characterization of 3D Gold Nanoparticle Superlattices. Méndez-Vilas, A; Díaz, J. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. [En línia]. FORMATEX, 2007, Vol. 2, p. 568-575. ISBN-13: 978-84-611-9420-9. [Consulta: 28 juliol 2017]. Disponible a: <http://www.formatex.org/microscopy3/pdf/pp568-575.pdf>.
- (32) Fargas, G; Akdut, N; Anglada, M; Mateo, A. Microstructural Evolution during Industrial Rolling of a Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*. [En línia]. 2008, Vol. 48, No. 11, p. 1596-1602. ISSN 1347-5460. [Consulta: 29 juliol 2017]. Disponible a: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/48/11/48_11_1596/pdf.
- (33) *Berkovich Shape*. Nanoindenter Tips. [En línia]. SURFACE Systems. [Consulta: 29 juliol 2017]. Disponible a: http://www.surface-tec.com/images/tip_berkovich.png.
- (34) Roa, J.J.; Fargas, G.; Mateo, A.; Jiménez-Piqué, E. Dependence of nanoindentation hardness with crystallographic orientation of austenite grains in metastable stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 645, 2015, p. 188-195. ISSN 0921-5093.
- (35) Procedimiento para el ecodiseño. *Guía de Buenas Prácticas Ambientales para las empresas náuticas*. [En línia]. [Consulta: 24 setembre 2017]. Disponible a: http://www.cprac.org/various/cprac_manual_nautic/es/content.php-id=152.htm.
- (36) Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J.M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*. [En línia]. 2007, Vol. 78, Issue 1. [Consulta: 27 setembre 2017]. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410>.