

Caratterizzazione meccanica delle fasi dell'acciaio Duplex 2205 mediante nanoindentazione

M. El Mehtedi, S. Spigarelli, P. Ricci, C. Paternoster, E. Quadrini

Gli acciai Duplex sono caratterizzati dall'aver una struttura bifasica costituita da austenite e ferrite; le loro proprietà meccaniche dipendono dall'interazione di molti fattori, quali la composizione chimica, la morfologia delle fasi ed il rapporto austenite/ferrite. Quest'ultimo diminuisce all'aumentare della temperatura di deformazione. La caratterizzazione meccanica delle due fasi risulta estremamente difficile con le prove meccaniche tradizionali, le quali forniscono un valor medio e quindi il loro contributo congiunto. Allo scopo di determinare il contributo e le proprietà di ogni singola fase, è stato quindi adoperato un nuovo metodo basato sulla tecnica della nanoindentazione. I campioni in Duplex 2205 analizzati, sono stati precedentemente deformati a caldo a 950, 1000, 1100, 1150 e 1200 °C allo scopo di determinare l'effetto della temperatura di deformazione sulle proprietà meccaniche di ogni singola fase.

PAROLE CHIAVE:

acciaio inox, deformazioni plastiche, lav. plastiche a caldo, caratterizzazione materiali, tecnologie

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili Duplex devono il loro nome alla loro particolare microstruttura formata da austenite e ferrite. Dalla combinazione di queste due fasi dalle differenti caratteristiche deriva una struttura con ottime proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione che combina gli aspetti migliori degli acciai austenitici e ferritici senza raggiungere l'elevato costo delle superleghe.

Se d'altra parte, determinare le proprietà meccaniche delle singole fasi con le tecniche tradizionali non risulta fattibile date le dimensioni della struttura, una possibile soluzione potrebbe essere il ricorso alla nanoindentazione. La nanoindentazione è una tecnica sviluppata di recente, che differisce dai normali test di durezza, dove le impronte sono dapprima generate imponendo un dato carico e poi analizzate con tecniche di microscopia. Nella nanoindentazione, invece, il carico e la profondità di penetrazione sono registrati di continuo dalla fase di carico a quella di scarico, dando luogo così ad un diagramma carico-profondità di penetrazione. Tale diagramma fornisce maggiori informazioni rispetto ad un'immagine di microscopia dell'impronta residua, in quanto ci rivela la "storia" della deformazione elastica e plastica al variare del carico e permette la determinazione della durezza e del modulo di Young in funzione della profondità di penetrazione.

Questa tecnica è stata utilizzata, per ovvi motivi, soprattutto per lo studio dei nanocompositi e di film sottili [1]; infatti la misura delle proprietà meccaniche di una superficie su scala micro e nano metrica sta assumendo sempre maggiore importanza sia nel settore della ricerca che in quello industriale dal momento

che i sistemi nelle tecnologie odierne tendono sempre più a decrescere nelle dimensioni. Con tale tecnica si riescono a definire le proprietà di un materiale in tutti quei casi in cui le tecniche comuni non sono applicabili, ossia per la misura delle proprietà meccaniche su scale molto piccole (ad esempio nei rivestimenti sottili), o ancora quando è necessario investigare le caratteristiche meccaniche dei componenti strutturali di un materiale (durezza e modulo di Young di fasi differenti, di precipitati; effetto di seconde fasi disperse di una matrice metallica, etc.), nonché dove siano disponibili piccoli volumi del materiale di prova oppure sia necessario avere una bassa profondità di penetrazione. La nanoindentazione si adatta bene anche allo studio dei materiali massivi (bulk).

MATERIALE E PROCEDURE SPERIMENTALI

Nella tabella 1 è riportata la composizione chimica dell'acciaio Duplex 2205 oggetto di studio.

I campioni per l'esecuzione dei test di nanoindentazione sono stati precedentemente sottoposti a prove di torsione alle temperature di 950, 1000, 1100, 1150 e 1200°C e velocità di deformazione pari a 0,5 s⁻¹. La prova consisteva in: un riscaldamento fino alla temperatura di deformazione seguito da una permanenza a tale temperatura per 300 secondi ed in una deformazione fino a rottura del campione con conseguente tempra immediata con un getto d'acqua per congelare la microstruttura. I risultati ottenuti dall'analisi di tali condizioni sono poi stati confrontati con il provino tal quale.

Al fine di migliorare la finitura superficiale e mettere in evidenza la microstruttura per essere in grado di stabilire quale

M. El Mehtedi, S. Spigarelli, P. Ricci,
C. Paternoster, E. Quadrini
Dipartimento di Meccanica,
Università Politecnica delle Marche,
Via Brecce Bianche,
I-60131 Ancona, Italia

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	N
0.018	1.815	0.027	0.0006	0.345	5.138	22.057	2.609	0.1493

TAB. 1 **Composizione chimica dell'acciaio Duplex 2205 (% in peso).**

Duplex 2205 chemical composition (wt%).

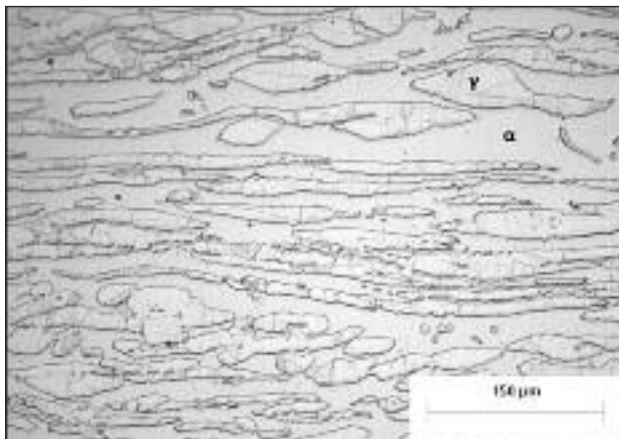


FIG. 1 *Micrografia ottica del campione Duplex 2205 tal quale.*

As-received Duplex 2205 microstructure.

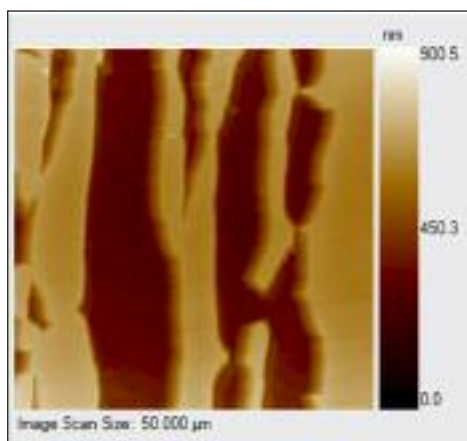


FIG. 2 *Immagine SPM del campione Duplex 2205 tal quale.*

As-received Duplex 2205 SPM image.

delle due fasi fosse sottoposta ad indentazione, la superficie di ciascun campione è stata dapprima preparata con le comuni tecniche metallografiche e poi attaccata elettroliticamente in una soluzione al 10% di acido ossalico in acqua distillata (6V di voltaggio per circa 20 s), cercando di raggiungere il miglior compromesso tra rugosità della fase austenitica e distinzione delle fasi.

Il materiale allo stato non deformato presentava la tipica struttura austenitica in matrice ferritica con frazioni volumetriche circa uguali (Fig. 1). Con l'aumentare della temperatura di deformazione la struttura diventava in prevalenza ferritica, fino a raggiungere una frazione volumetrica attorno al 70% alla temperatura di 1200°C.

I test di nanoindentazione sono stati effettuati mediante Hysitron® UBI® 1 equipaggiato di una punta di diamante con modulo di Young pari a 1171 GPa e coefficiente di Poisson pari a 0.07 [2]. Le prove sono state realizzate con una punta Berkovich, per la quale la proiezione dell'area di contatto ideale risulta essere $A_c = 24,5 (h_c)^2$ dove h_c è la profondità di indentazione.

In particolare, i test di nanoindentazione eseguiti in questo studio si articolavano nelle seguenti fasi: avvicinamento della punta al campione, fase di carico con velocità pari a 200 $\mu\text{N/s}$ fino al valore massimo imposto, mantenimento del carico per un tempo ad esso proporzionale e successiva fase finale di scarico sempre ad una velocità pari a 200 $\mu\text{N/s}$. Il carico massimo imposto variava tra 2000, 5000 e 10000 μN . Un numero variabile tra 10 e 15 indentazioni sono state eseguite in ciascuna fase per ciascuna modalità di prova.

Il metodo di Oliver-Pharr [2,3] è stato utilizzato per analizzare le curve carico-profondità di penetrazione ottenute per dedurre la durezza (H) e il modulo di Young ridotto (E_r) di ciascuna fase. Un preciso posizionamento dell'indentatore su una determinata fase e dimensioni dell'impronta considerevolmente minori in rapporto alle dimensioni del grano in esame, sono stati importanti presupposti per ottenere informazioni attendibili circa le proprietà meccaniche della struttura. Tutte le posizioni di indentazione sono state infatti determinate tramite scansioni SPM (Scanning Probe Microscopy), per evitare di includere nelle misure i bordi di grano e calcolare quindi l'effetto di rafforzamento ad essi dovuto.

RISULTATI

In Fig. 2 è mostrata la struttura del campione tal quale così come si presenta dalle immagini SPM.

Nella struttura ottenuta dalla scansione SPM la matrice ferritica è rappresentata dalla parte chiara, mentre le zone più scure rappresentano la fase austenitica.

In Fig. 3 sono riportate le curve carico-profondità di penetrazione per la fase austenitica e ferritica rilevate nel campione non deformato con un carico massimo di 5000 μN , le corrispettive immagini SPM delle impronte residue per ambedue le fasi (Fig. 3b e Fig. 3c) e le sezioni trasversali (Fig. 3c e Fig. 3d).

Dall'analisi delle curve carico-profondità di penetrazione si evidenzia come nella fase austenitica si raggiungano, a parità di carico, profondità maggiori, arrivando quasi a 200 nm sotto carico massimo della ferrite. Anche la profondità residua risulta essere maggiore nella fase austenitica, come confermato dalle immagini della sezione trasversale, ben correlate ai dati ottenuti dalle curve di carico-penetrazione.

Le immagini SPM mettono inoltre ben in evidenza la differente morfologia tra le due fasi, dovuta all'attacco chimico necessario a distinguerle; la soluzione acida impiegata attacca la fase austenitica, causando una rugosità maggiore rispetto all'altra fase, ma sempre senza superare valori tali da incidere sull'attendibilità dei risultati ottenuti.

In Fig. 4 sono riportate le curve, sempre relative al campione tal quale, sia per la ferrite che l'austenite nelle altre condizioni di carico imposte. La profondità di contatto aumenta con il carico massimo imposto e risulta, anche in questo caso, essere sempre maggiore nell'austenite a parità di P_{max} .

I valori della nanodurezza ottenuti dalle prove sono riportati negli istogrammi di Fig. 5 in funzione del carico massimo applicato per ciascuna delle due fasi. Le barre di errore rappresentano le deviazioni standard.

Tali valori mostrano una più alta variabilità per la fase austenitica rispetto agli stessi valori relativi alla fase ferritica. La causa di tale comportamento è da imputare alla diversa morfologia delle due fasi dovuta all'attacco chimico. L'analisi delle immagini SPM ha infatti rilevato che i valori della rugosità superficiale RMS della fase austenitica sono maggiori rispetto a quelli della fase ferritica. Questo fatto, come già accennato, può essere collegato alla preparazione del campione mediante l'attacco chimico che mette in evidenza le due fasi (il problema della rugosità assunta da grani di austenite in seguito a trattamenti di pulitura chimica o elettrochimica è stato analizzato, per esempio, in [4]). È noto che la rugosità superficiale di un materiale è uno dei parametri più critici che condiziona l'accuratezza dei risultati delle nanoindentazioni [5]; infatti, se la superficie di prova presenta delle asperità, solo una piccola parte della punta del penetratore sarà a contatto con la superficie, portando di conseguenza a valori errati di profondità di contatto e quindi delle proprietà meccaniche. Ne risulta quindi che le curve di carico-scarico risultano diverse le une dalle altre e di conseguenza

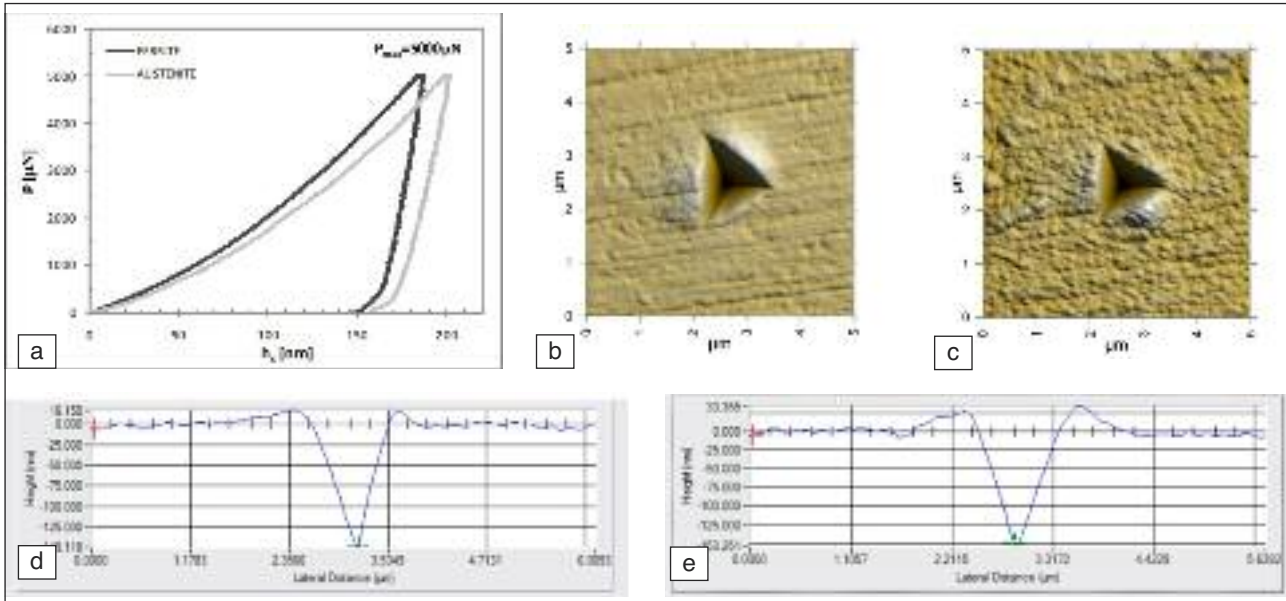


FIG. 3 Curve carico-penetrazione ($P_{max}=5000 \mu\text{N}$) per la fase ferritica e austenitica (a) del campione tal quale e rispettive immagini SPM delle impronte residue: (b) per la ferrite e (c) per l'austenite. In (d) ed (e) sono riportate le corrispondenti sezioni trasversali.

Load-displacement curves ($P_{max} = 5000 \mu\text{N}$) for ferritic and austenitic phase (a) for Duplex 2205 as-received sample and the respectively imprint image: (b) for ferrite and (c) for austenite. In (d) and (e) are also presented the corresponding cross-sections.

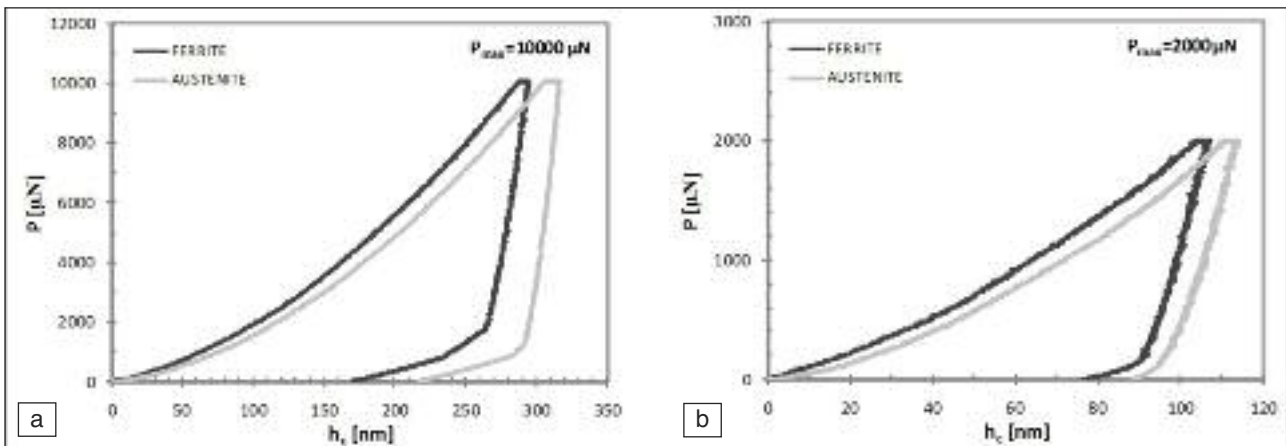
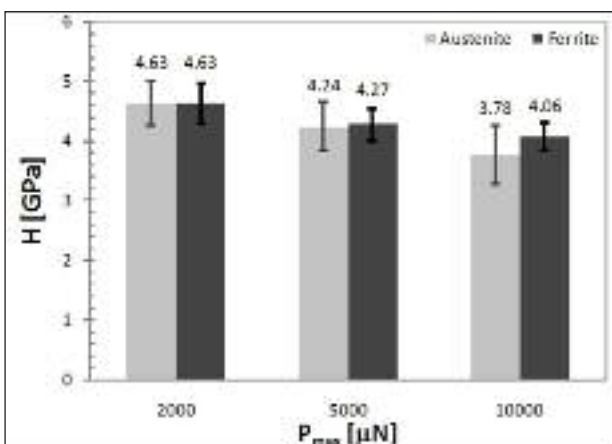


FIG. 4 Curve carico-penetrazione per la fase ferritica e austenitica con $P_{max}=10000 \mu\text{N}$ (a) e $P_{max}=2000 \mu\text{N}$ (b) per il campione tal quale.

Load-displacement curves for ferritic and austenitic phases in Duplex 2205 as-received sample with $P_{max} = 10000 \mu\text{N}$ (a) and $P_{max} = 2000 \mu\text{N}$ (b).



anche i valori di durezza e modulo di Young ridotto presenteranno una certa dispersione.

In generale, i risultati del presente studio mostrano che i valori delle durezza diminuiscono all'aumentare del carico massimo imposto per ambedue le fasi, ma in maniera più accentuata per l'austenite. Per quanto riguarda invece l'andamento del modulo di Young (Fig. 6), tenendo conto delle deviazioni standard, questo non risulta essere influenzato dal carico applicato per nessuna delle due fasi. I valori per la fase ferritica sono del resto

FIG. 5 Valori della durezza in funzione del carico massimo applicato nel campione tal quale per la fase austenitica e ferritica.

Hardness values as a function of the maximum load applied for austenitic and ferritic phase in Duplex 2205 as-received sample.

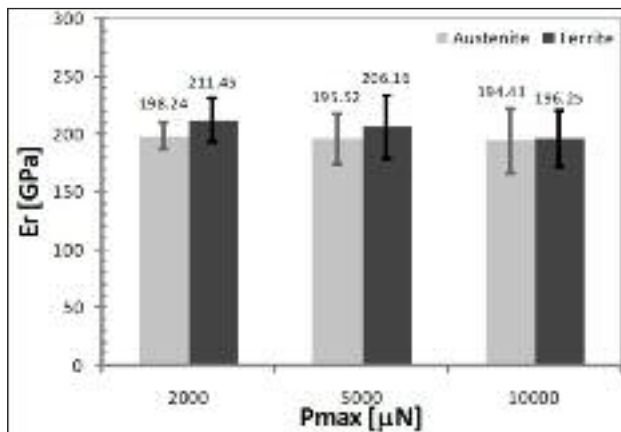


FIG. 6 Valori del modulo di Young in funzione del carico massimo applicato nel campione tal quale per la fase austenitica e ferritica.

Young module values as a function of the maximum load applied for austenitic and ferritic phase in Duplex 2205 as-received sample.

sempre maggiori rispetto a quelli dell'austenite, indice di una maggiore rigidità.

La durezza dei campioni sottoposti a prove di torsione varia con la temperatura di deformazione, nell'intervallo tra 950°C e 1200°C. Come è infatti possibile vedere dalle curve per i tre differenti carichi considerati (Fig. 8), la durezza H è soggetta ad una lieve diminuzione per le temperature più basse dell'intervallo considerato, fino a circa 1000 - 1100°C, per poi arrivare ad un picco locale in corrispondenza della temperatura di circa 1150°C. Questo andamento, che è comune per tutti i carichi considerati (2, 5 e 10 mN), è anche comune alle due fasi, austenite e ferrite. Come è possibile vedere nei grafici di Fig. 8, le due fasi rispondono in maniera simile alla deformazione plastica a caldo per una data temperatura, poiché entrambe mostrano andamenti simili di durezza.

DISCUSSIONE

La nanodurezza, calcolata secondo il metodo precedentemente accennato [2], è una valutazione delle proprietà plastiche del materiale. Infatti esiste una correlazione tra il valore della pressione media esercitata nella zona della deformazione plastica di indentazione e la tensione di snervamento: le due grandezze sono generalmente correlate dalla seguente formula

$$H \approx KY, \quad (1)$$

dove H è la durezza e Y la tensione di snervamento, entrambe espresse nella stessa unità di misura [6], e K è una costante che in genere viene presa pari a 3. La relazione (1), applicata acriticamente ai dati ottenuti nel presente studio, porterebbe comunque ad una forte sovrastima del valore della resistenza meccanica delle due fasi; questo fatto deriva dalla sostanziale complessità delle problematiche legate alla misurazione della durezza tramite nanoindentazione. La durezza della ferrite è in genere maggiore di quella dell'austenite, sia nei campioni in condizione tal quale, che dopo torsione. La diminuzione di durezza per carichi maggiori è dovuta alla presenza di un evidente effetto di scala di indentazione (indentation size effect, ISE [7-9]), riscontrabile in effetti in tutti i solidi con struttura cristallina. Il fenomeno di ISE dipende dalle caratteristiche geometriche dell'indentatore, rappresentate dall'angolo tra la normale alla superficie e le facce della piramide del Berkovich, dalla profondità di penetrazione h, dalla densità di dislocazioni S, dal modulo di resistenza a taglio μ e dal vettore di Burgers b, queste ultime grandezze caratteristiche del materiale.

L'ISE è evidente in questo caso per entrambe le fasi considerate, indipendentemente dalla temperatura. Volendo tentare un'analisi quantitativa del fenomeno, si può partire dal modello proposto da Nix e Gao [8], per cui la durezza può essere espressa in funzione della profondità di penetrazione secondo la seguente relazione:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (2)$$

essendo H durezza ad una certa profondità di penetrazione, H_0 la durezza per il limite di profondità infinita di penetrazione, h^* una lunghezza caratteristica e h la profondità di penetrazione. Il grafico in Fig. 9 riporta lo studio dell'ISE per il materiale nella condizione tal quale, secondo l'equazione (2); il valore di H_0 può essere dunque stimato, in linea di principio, calcolando l'intercetta dell'asse delle ordinate (punto corrispondente a profondità di penetrazione infinita). Si ottengono così valori di H_0 pari a circa 3.1 e 3.7 GPa per l'austenite e la ferrite rispettivamente, con rapporto fra le due grandezze (1.19) sostanzialmente in linea con i risultati di Cho e Gurland, in base ai quali la resistenza meccanica a temperatura ambiente della ferrite è circa 1.18 volte quella dell'austenite [10].

H_0 può inoltre essere espresso in funzione di altri termini, e più in particolare da

$$H_0 = 3\sqrt{3} \alpha \mu b \sqrt{\rho_s} \quad (3)$$

essendo α costante di valore pari a 0.5. Anche h^* può essere espressa in funzione di altri parametri, e diviene

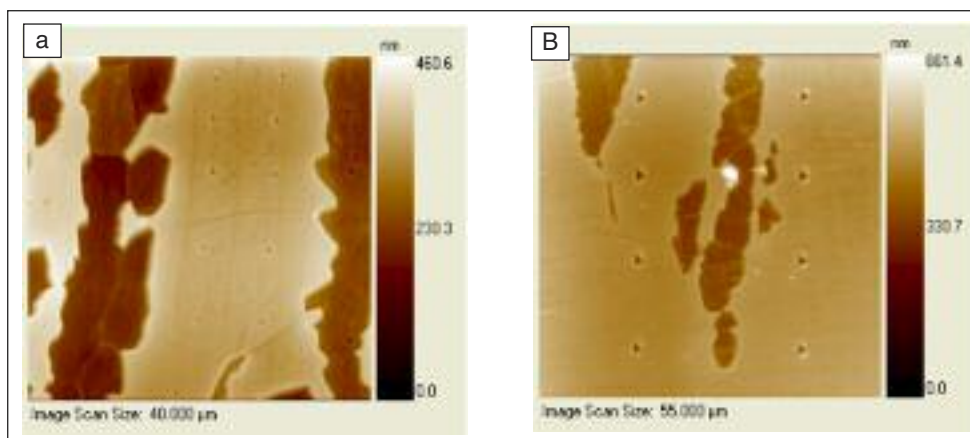


FIG. 7 Immagine SPM dopo indentazione dei campioni torsionati: (a) $T=1200^\circ\text{C}$ e $P_{max}=2000 \mu\text{N}$, (b) $T=1150^\circ\text{C}$ e $P_{max}=10000 \mu\text{N}$.
SPM image of the samples after deformation at: (a) $T=1200^\circ\text{C}$ and $P_{max}=2000 \mu\text{N}$, (b) $T=1150^\circ\text{C}$ and $P_{max}=10000 \mu\text{N}$.

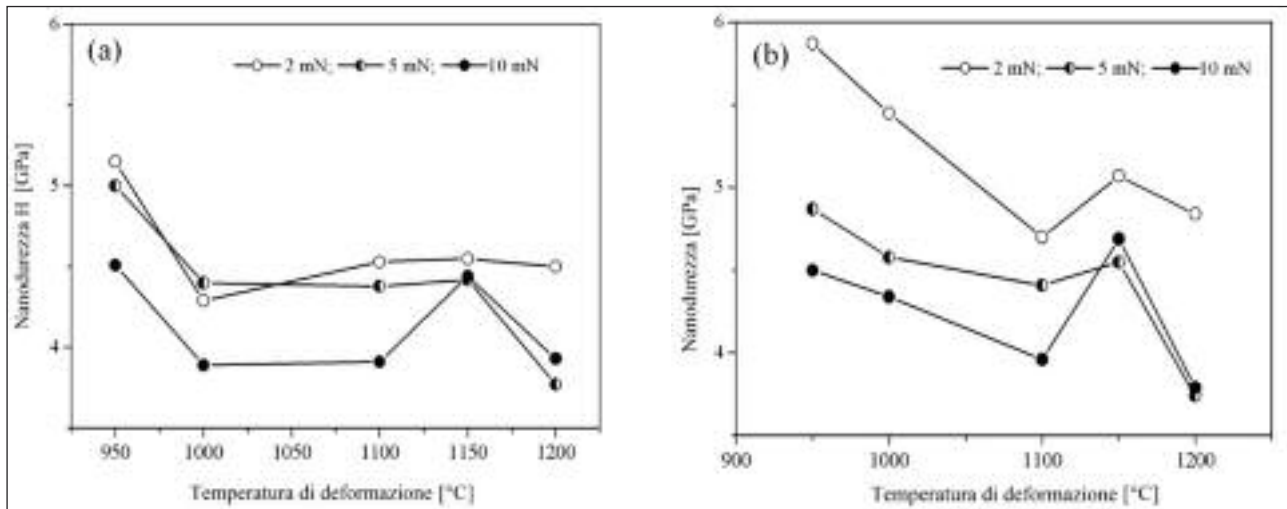


FIG. 8 *Durezza dell'austenite (a) e della ferrite (b) dopo deformazione per torsione alle diverse temperature.*
Hardness of austenite (a) and ferrite (b) phase after deformation in torsion at different temperatures.

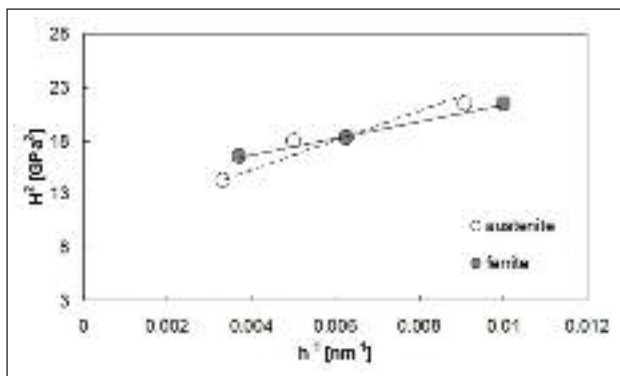


FIG. 9 *Indentation Size Effect sui due diversi componenti del Duplex 2205 (materiale nella condizione tal quale).*

Indentation Size Effect on both different phases of Duplex 2205 (as-received condition).

$$h^* = \frac{3}{2} \theta \frac{1}{b \rho_s} \quad (4)$$

È evidente che la durezza dipende dalla radice quadrata della densità di dislocazioni immagazzinate, ρ_s ; di conseguenza, quando per temperature superiori a 0,5 volte la temperatura assoluta di fusione del materiale ($= T_M$), avvengono fenomeni di addolcimento diversi per le due fasi e cambia anche la quantità di dislocazioni immagazzinate. In particolare, per la ferrite sono rilevanti i fenomeni di rinvenimento dinamico (DRV), a causa dell'elevato valore dell'energia dei difetti di impilaggio dovuta alla struttura cubica a corpo centrato [11,12], mentre nell'austenite sono più importanti i fenomeni di ricristallizzazione dinamica (DRX).

Per quanto riguarda la durezza, nel presente studio si è visto che nell'austenite, si raggiungono valori quasi stabili quando si prendono in considerazione temperature di deformazione plastica superiori a 1050°C, mentre per la ferrite c'è un picco pronunciato in corrispondenza di 1150°C. In linea di principio, nell'intervallo di temperatura considerato si può avere anche la formazione o dissoluzione di precipitati che possono essere responsabili di una tale variazione di durezza. Le indagini metal-

lografiche non hanno però evidenziato la presenza di altre fasi oltre a quelle esaminate, o di precipitati di altro genere, almeno di dimensioni grossolane. Rimane quindi da chiarire questa anomalia della variazione della durezza in funzione della temperatura di deformazione a caldo.

Una ulteriore precisazione riguarda il fenomeno di pile-up presente ai bordi delle impronte, sia nella fase ferritica che nella fase austenitica, che è evidente dalla Figura 3. Tale effetto è stato trascurato nel presente studio, e quindi nel calcolo della durezza non è stata effettuata alcuna correzione per la presenza del pile-up, come presentato da Kese et al. [13].

CONCLUSIONI

La caratterizzazione meccanica delle fasi austenitica e ferritica dell'acciaio Duplex 2205 è stata effettuata mediante la tecnica della nano indentazione in diverse modalità di prova. Si è dimostrato come, combinando le scansioni SPM con la nanoindentazione, si è in grado di determinare informazioni circa le proprietà meccaniche delle singole fasi, cosa non possibile con le normali tecniche di durezza.

Nel caso del campione non deformato, la durezza risulta decrescere all'aumentare del carico applicato per ambedue le fasi, in accordo con la teoria dell'indentation size effect. Il modulo di Young ridotto, inoltre, risulta essere sempre maggiore nella ferrite, segno di una maggiore rigidità.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare l'ing. Paolo Vivani ed il Sig. Daniele Ciccarelli per l'aiuto prestato nello svolgimento delle prove sperimentali.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] L. XIAODONG, B. BHARAT, *Materials Characterization* 48 (2002) 11
- [2] W. C. OLIVER and G. M. PHARR, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564.
- [3] W. C. OLIVER and G. M. PHARR, *J. Mater. Res.*, 19 (1992) 3.
- [4] A. SCHREIBER, C. ROSENKRANTZ and M. M. LOHRENGEL, *Electroc. Acta* 52 (2007) 7738.
- [5] K. L. JOHNSON, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).
- [6] D. TABOR, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1951, 37.
- [7] Y. LIU and A. H. W. NGAN, *Scripta Mater.* 44 (2001) 237.
- [8] W. D. NIX and H. GAO, *J. Mech. Phys. Sol.* 46 (1998) 411.
- [9] J. Y. SHU and N. A. FLECK, *Int. J. Sol. Str.* 35 (1998) 1363.

[10] K. CHO and J. GURLAND, Metall. Trans. 19A (1988) 2027.

[11] E. INOUE and T. SAKAI, J. Japan Inst. Met. 55 (1991) 286.

[12] H.J. MCQUEEN, E. EVANGELISTA and M.E. KASSNER, Z. Metal-

lkud. 82 (1991) 336.

[13] K.O. KESE, Z.C. LI and B. BERGMAN, Mat. Sci. and Eng. A 404 (2005) 1.

Abstract

Mechanical characterization of phases in Duplex 2205 stainless steel by nanoindentation technique

Keywords: duplex stainless steel, plastic deformation, hot working, materials characterization , technologies

Duplex stainless steels constitute a class of appreciated materials for their good combination of high strength, resistance to corrosion in presence of chloride-containing fluids and stress corrosion cracking. The microstructure of these alloys is composed by almost equivalent volume fractions of ferrite and austenite; as a result, the mechanical properties of these materials measured by the conventional techniques are a balanced mixture of the response of each of the constituent phases. This observation is particularly important in all those cases in which the plastic deformation of the alloy is characterized by large differences of stress and strain partition between the constituent phases. Even micro-hardness is of limited use in this situation, except when the microstructure is extremely coarse. Nano-indentation is a recent technique developed to measure the mechanical properties of materials on nano-scale; although largely used in nano-science to characterize nanostructured materials, this technique can be successfully applied also in bulk multi-phase alloys to investigate the mechanical properties of the different constituents. This study aimed at investigating the mechanical properties of a duplex stainless steel in as received and hot-deformed conditions. The measure of nano-hardness was found to be affected by the Indentation Size Effect; the analysis of the dependence of the hardness on the indentation depth resulted in an estimation of the hardness for infinite penetration that could be considered an index of the yield strength of the alloy. The conclusion is that the ratio between ferrite and austenite hardness is close to 1.19, in excellent agreement with literature data dealing with the tensile response of the two phases. The elastic modulus of ferrite was always higher than that of austenite. The nano-indentation measurements on the alloy deformed at high temperature showed a decrease in strength of both phases, even though a peak in hardness, more evident in ferrite than in austenite, in the material deformed at 1150°C was observed.