

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LA ALEACIÓN W+1%Y₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA ATMÓSFERA Y LA TEMPERATURA

T. Palacios¹, A. Jiménez¹, J.Y. Pastor¹, A. Muñoz², M.A. Monge² y R. Pareja²

¹Departamento de Ciencia de Materiales-CISDEM, Universidad Politécnica de Madrid, ETSI Caminos, Canales y Puertos, C/Profesor Aranguren s/n, 28040, Madrid, España.
E-mail: teresa.palacios@mater.upm.es

²Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid.

RESUMEN

Mediante ensayos de flexión en tres puntos se compara y evalúa el comportamiento mecánico de la aleación W-1wt%Y₂O₃ con el W puro fabricados ambos mediante HIP. Se ha obtenido la tenacidad de fractura, la resistencia a flexión y el límite elástico en atmósfera oxidante y de vacío en un intervalo de temperaturas comprendido entre -196 °C, ensayos de inmersión en nitrógeno líquido, y 1200 °C. Previamente, se ha medido la densidad, la dureza mediante ensayos Vickers y el módulo de elasticidad dinámico de los materiales. Además, la dureza y el módulo de elasticidad se han comparado con los obtenidos mediante ensayos instrumentados de nanoindentación. Finalmente se ha realizado un pequeño estudio de las superficies de fractura de las muestras ensayadas mediante microscopía electrónica de barrido para poder relacionar el modo de rotura de los materiales y las propiedades mecánicas macroscópicas con los micromecanismos de fallo involucrados en función de la temperatura.

ABSTRACT

Through performing three point bending tests, the mechanical behaviour of the alloy W-Y₂O₃ is compared and evaluated with the pure tungsten both produced by HIP. The fracture toughness, flexural strength and yield strength are obtained in both oxidant and vacuum atmosphere in a temperature range between -196 °C, by performing tests in liquid nitrogen immersion, and 1200 °C. Previously, the density, hardness by Vickers test and the dynamic young modulus are measured. Additionally, hardness and young modulus are compared with instrumented nanoindentation tests. Finally a study of the tested fracture surfaces have been realised by scanning electron microscopy in order to correlate the fracture mode of the materials and their macromechanic properties with the micromechanisms of fracture involved as function of the temperature.

PALABRAS CLAVE: aleaciones de W, comportamiento mecánico, atmósfera de vacío, alta temperatura.

1. INTRODUCCIÓN

Las actuales crisis energética y medioambiental han promovido el desarrollo de fuentes de energías renovables, medioambientalmente sostenibles y prácticamente inagotables. Por ello, durante las últimas décadas se han desarrollado proyectos que permitan obtener energía de manera masiva, como los futuros reactores de fusión. Pero para el correcto funcionamiento de estos reactores que incluyen componentes en contacto con alto flujos de calor, es necesario el desarrollo de materiales que puedan operar bajo condiciones físicas extremas como las que tendrán

lugar en su interior. Además, para permitir la operación a largo plazo de estos reactores, el plasma tiene que estar limpio de impurezas así como de partículas provenientes de los materiales de primera pared. Estas impurezas iónicas son redirigidas desde el plasma por campos magnéticos hacia los refrigeradores, componentes en contacto con el plasma del divertor.

Los materiales refractarios, y especialmente los basados en el wolframio están considerados los principales candidatos para las aplicaciones estructurales de elevada carga térmica en la construcción del divertor.

Un factor importante a tener en cuenta para el correcto funcionamiento de estos materiales, es su temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT). Se ha demostrado que cuanto mayor sea el grado de deformación del producto semi-terminado, menor es la DBTT. Es por ello que los elementos estructurales deben ser fabricados de un producto semi-terminado con un elevado grado de deformación [1-3].

2. MATERIAL Y MUESTRAS UTILIZADAS

La aleación estudiada en este trabajo es W con un 1 % en peso de Y_2O_3 , fabricado por ruta pulvimetalúrgica por compactación isostática en caliente (HIP). Como material de referencia se ha tomado un W puro fabricado en condiciones similares. La aleación ha sido sinterizada a partir de polvos de wolframio con un 99.9 % de pureza y tamaño medio menor que $5 \mu m$ y polvos nanoestructurados de Y_2O_3 con un 99.5 % de pureza y tamaño de partícula comprendidos entre 10 y 50 nm [4].

A partir de estos polvos se obtienen cilindros de dimensiones nominales de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud, que se cortan mediante electroerosión refrigerada por agua. De esta forma se obtienen probetas prismáticas de dimensiones nominales $1.6 \times 1.6 \times 25 \text{ mm}^3$. Estas dimensiones son suficientes para permitir el máximo aprovechamiento del material y garantizar la correcta realización de los ensayos, así como permitir obtener todas las probetas para la caracterización de una aleación de un mismo cilindro.

En estas muestras prismáticas se distinguen dos tipos de probetas: i) probetas prismáticas que se utilizan para la obtención de la densidad, dureza, módulo de elasticidad y resistencia a flexión, ii) probetas entalladas mediante tecnología láser para la obtención de la tenacidad de fractura. Las ventajas de éste método de introducir la entalla es que se obtiene un radio de fondo de entalla muy pequeño, del orden de nanómetros, y no se produce daño plástico en los granos adyacentes a la grieta. Además, los resultados obtenidos muestran un error muy bajo, por lo que el método garantiza la repetitividad de las muestras y asegura unos resultados más exactos.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.1. Densidad, módulo de elasticidad y dureza.

La densidad se ha medido por el método de inmersión de Arquímedes en alcohol etílico de alta pureza. Además se ha calculado la densidad teórica de las muestras para así poder calcular la densidad relativa de las muestras y estimar su grado de porosidad.

Los ensayos de dureza Vickers (HV) se han realizado según el método especificado en la norma ASTM 384-89 UNE-En ISO 6507-2 con un durómetro AKASHI

MVK-EIII (Japón). Para establecer la independencia de la medida de dureza con la carga aplicada, el ensayo se llevó a cabo con cargas de 0.1 y 1 kilogramos (0.98 y 9.8 N respectivamente) y tiempo de aplicación de 10 segundos.

Para la medida del módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente se ha utilizado la técnica de excitación por impulsos (IET), que es un método que mide las frecuencias de excitación naturales del material [5].

Con el fin de comparar los resultados de dureza y módulo de elasticidad obtenidos previamente, se realizaron ensayos instrumentados de nanoindentación con punta Berkovich y carga 0.6 N. Con ellos se ha obtenido la nanodureza y, gracias al método de Oliver y Pharr [6], calculado el módulo de elasticidad a partir de la curva fuerza-desplazamiento. De este modo, se ha podido determinar tanto la influencia de la carga aplicada entre un método instrumentado y otro no instrumentado, como la diferencia de valores obtenidos a escala nano y microestructural.

3.2. Ensayos de flexión en tres puntos

Se han realizado ensayos de flexión en tres puntos en atmósfera oxidante en un intervalo de temperaturas entre $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, y ensayos en atmósfera inerte a partir de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Se seleccionó esta temperatura pues es a partir de la cual el material empieza a sufrir una mayor degradación térmica debida a la evaporación de los óxidos [7], y hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, cuando el material en pierde sus propiedades incluso en atmósfera inerte. Se han realizado en control en desplazamientos a una velocidad de $100 \mu\text{m}/\text{min}$.

Los ensayos en atmósfera oxidante se realizaron en máquinas universales servomecánicas Instron 3369 y 5866 (USA). Para los ensayos entre 200 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se instaló un horno de mufla con resistencias ignitoras de SiC, dentro de él se instalaron dos termopares dispuestos cerca de los extremos de las probetas para registrar la temperatura y así asegurar la homogeneidad en el calentamiento. La velocidad de calentamiento utilizada ha sido de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada la velocidad de consigna, se han esperado 10 min para conseguir la estabilización térmica del sistema, aunque debido al pequeño tamaño de las probetas, la masa térmica del horno es mucho más elevada, por lo que no se han detectado notables gradientes de temperatura en su interior. Para los ensayos a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, se instaló un dispositivo en la máquina de ensayos para poder sumergir las muestras en nitrógeno líquido. Éste recipiente se aisló con un recubrimiento de espuma de poliuretano para estabilizar mejor la temperatura del conjunto durante el ensayo.

Los ensayos en atmósfera de vacío se han realizado en una máquina hidráulica de ensayos universales Instron

8501 que lleva acoplada una cámara de vacío Sigmatest Materialprüftechnik GmbH (Alemania) dotada de unas resistencias de calentamiento de W y completamente refrigerada. La medida del calentamiento de la cámara se realiza mediante un termopar tipo C y un pirómetro.

En ambos ambientes la tensión bajo la línea central de la probeta sobre la cara a tracción se ha calculado a partir de la carga máxima registrada y de las dimensiones de la probeta según la ecuación clásica obtenida por resistencia de materiales [8].

Así mismo, los valores de la tenacidad de fractura, K_{IC} , se han calculado a partir de la carga máxima y la longitud inicial de la entalla medida previa al ensayo mediante microscopía electrónica de barrido. Se ha utilizado para el cálculo la expresión general del factor de intensidad de tensiones propuesto por Guinea *et al.* [9].

Para cada temperatura y material se han realizado un mínimo de tres ensayos para garantizar la repetitividad de los mismos así como eliminar posibles errores producidos durante su desarrollo.

3.3. Análisis de las superficies de fractura

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas se han examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL JSM 6300 (Jeol Ltd. Japón) equipado con detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE) y análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX).

4. RESULTADOS

4.1. Densidad, módulo de elasticidad, y dureza

En la Tabla 1 en las que se muestran los valores de densidad, se observa que con la adición de Y_2O_3 el valor de la densidad relativa respecto al W puro disminuye, por lo que la gran cantidad de poros del material de referencia ha aumentado.

Tabla 1. Densidad experimental medida (ρ_{exp}), densidad teórica calculada (ρ_t), densidad relativa (ρ_r) y porosidad calculada de la aleación.

Material	ρ_{exp} (g/cm^3)	ρ_t (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)	Porosidad (%)
W puro	17.64±0.02	19.25±0.02	91.64	8.36
W-Y ₂ O ₃	16.93±0.02	18.72±0.02	90.44	9.56

Los valores del módulo de elasticidad medidos a temperatura ambiente por los distintos métodos pueden verse en la Figura 1. Se observa que, tanto por el método de excitación por impulsos (IET) como por nanoindentación instrumentada, con la adición de Y_2O_3 se disminuye el módulo de elasticidad y se alejan más los valores del valor teórico calculado que en el W puro. Además, se aprecia que no existe influencia del método

de medida utilizado ya que los valores de ambos se encuentran dentro del intervalo de error.

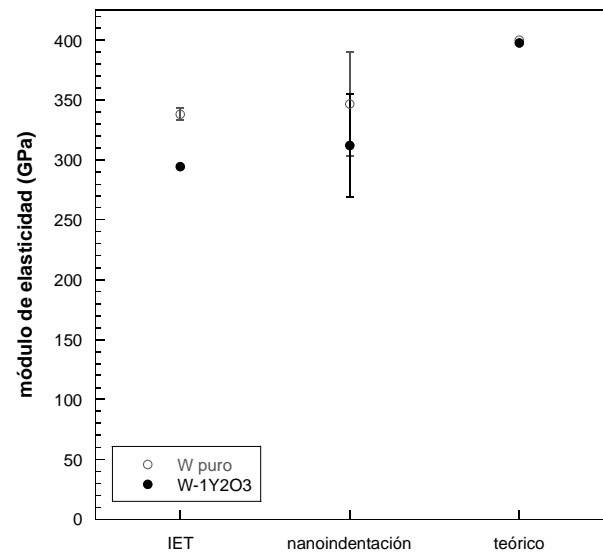


Figura 1. Valores del módulo de elasticidad obtenidos con los distintos métodos.

Se observa en la Figura 2 que en los resultados obtenidos mediante el ensayo Vickers (HV) existe una leve influencia de la carga aplicada siendo mayores los resultados realizados con la carga menor de 0.98 N. Si se comparan los resultados obtenidos de H_V para 0.98 N y nanoindentación instrumentada (nH) con carga 0.6 N, no se observan diferencias en los resultados, ya que las leves variaciones producidas se encuentran dentro del error. En general, se observa que con la adición de Y_2O_3 no hay un aumento de la dureza del material ya que como puede verse se mantiene en torno a los 3.5 GPa

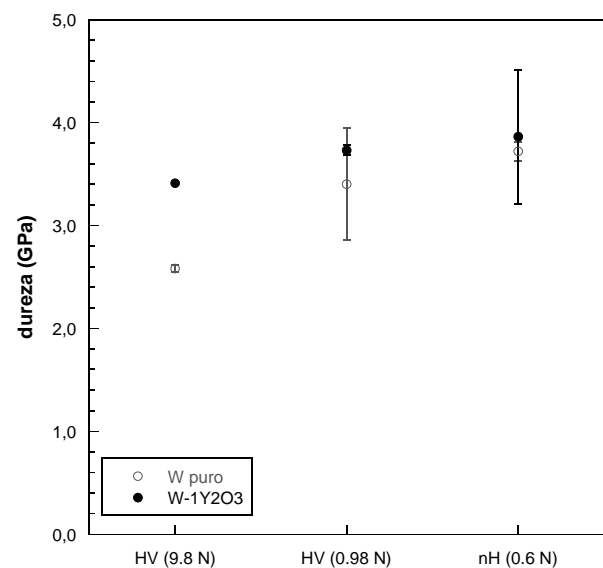


Figura 2. Valores de la dureza Vickers y mediante nanoindentación con distintas cargas aplicadas.

4.2. Resistencia a flexión y límite elástico

Como se observa en la Figura 3, que muestra algunas de las temperaturas ensayadas, la aleación presenta un comportamiento elástico y lineal hasta rotura en todo el intervalo de temperaturas estudiado a excepción de 1200 °C cuando en atmósfera de vacío se observa comportamiento plástico.

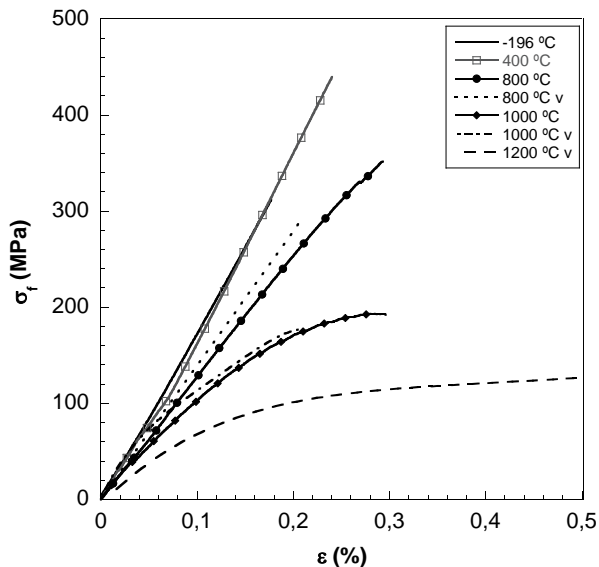


Figura 3. Evolución de algunas de las curvas tensión-deformación en función de la temperatura del ensayo y la atmósfera.

Los resultados de los ensayos de flexión en tres puntos para el cálculo de la resistencia a flexión en aire y vacío se muestran en la Figura 4. Los marcadores vacíos y línea discontinua representan el límite elástico al 0.2 %, es decir, cuando el material tiene comportamiento plástico.

Se diferencian dos intervalos de temperaturas:

- Desde -196 °C hasta 200 °C donde la adición de Y_2O_3 no mejora los valores de resistencia a flexión.
- Desde 200 hasta 1200 °C. A partir de 400 °C se empiezan a producir óxidos en el W puro por lo que la adición de Y_2O_3 produce una mejora en el comportamiento mecánico. Obteniéndose el valor máximo de 450 MPa a 600 °C. A partir de dicha temperatura, los valores van disminuyendo debido a una mayor degradación térmica hasta que a 1200 °C las propiedades están totalmente degradadas incluso en vacío.

La DBTT en el W puro se originaba cerca de los 400 °C, en cambio en la nueva aleación se ha aumentado y se presenta a una temperatura superior a 1000 °C.

También se observa que los valores obtenidos en vacío son ligeramente inferiores a los de atmósfera oxidante. Puede deberse a que los óxidos superficiales formados enroman los defectos y producen una mejora en la resistencia a flexión.

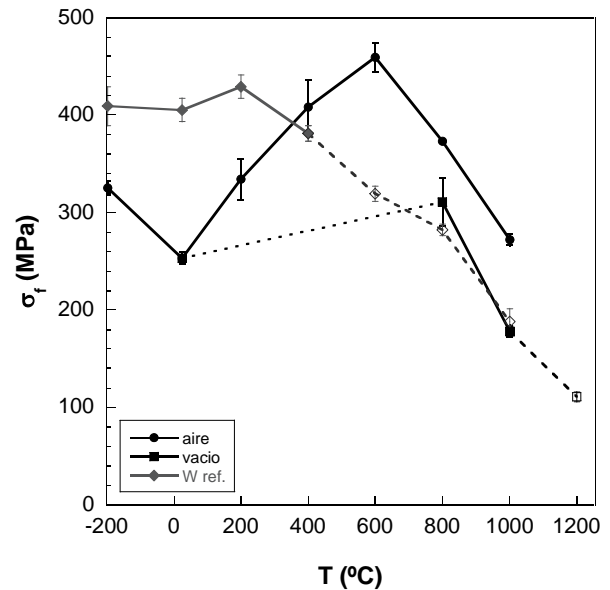


Figura 4. Resistencia a flexión de la aleación de W- Y_2O_3 en relación con el W puro en aire y vacío. Los marcadores vacíos indican el límite elástico al 0.2 %.

4.2. Tenacidad de fractura

En la Figura 5 se observa una entalla introducida por láser en una de las muestras ensayadas. Se observa como la longitud de entalla está en torno a las 250 μm y el radio de fondo de entalla es muy pequeño, menor a 1 μm .

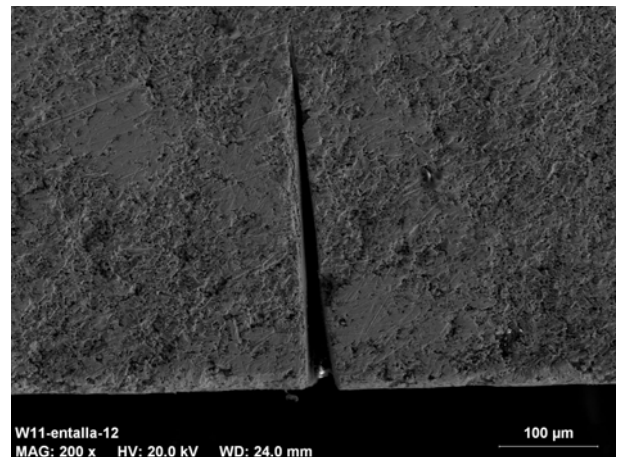


Figura 5. Detalle de la entalla láser de una probeta de tenacidad de fractura.

En curvas fuerza-desplazamiento de la Figura 6, en la que se muestran los resultados de algunas de las temperaturas ensayadas, se observa como la aleación, tanto en aire como en vacío, tiene un comportamiento elástico y lineal hasta rotura en todo el intervalo de temperaturas.

En la Figura 7, se observa claramente como el material se ha fragilizado con la adición de Y_2O_3 , ya que en todo el intervalo de temperaturas los valores de tenacidad de fractura son más bajos que en el material de referencia.

Los marcadores abiertos de la gráfica muestran la tenacidad de fractura aparente del W puro, es decir, cuando tiene comportamiento dúctil.

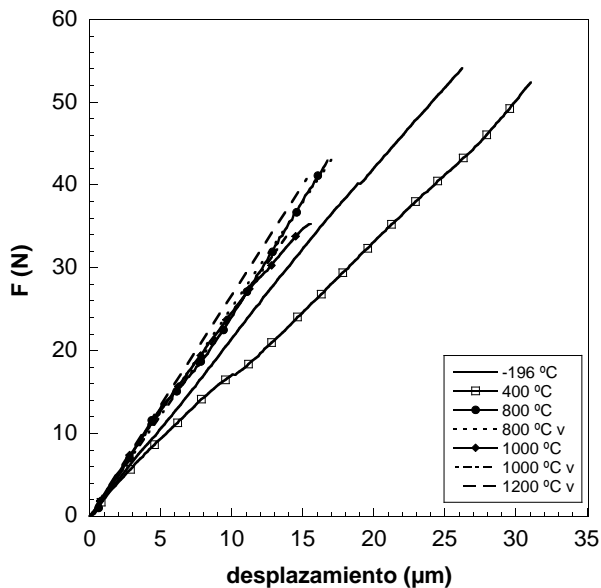


Figura 6. Evolución de algunas de las curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de flexión en tres puntos en función de la temperatura.

Al igual que ocurría en los ensayos de resistencia a flexión, los resultados en vacío son inferiores a los obtenidos en aire debido a que los óxidos formados producen un enroscamiento de la grieta y por tanto un aumento de la tenacidad.

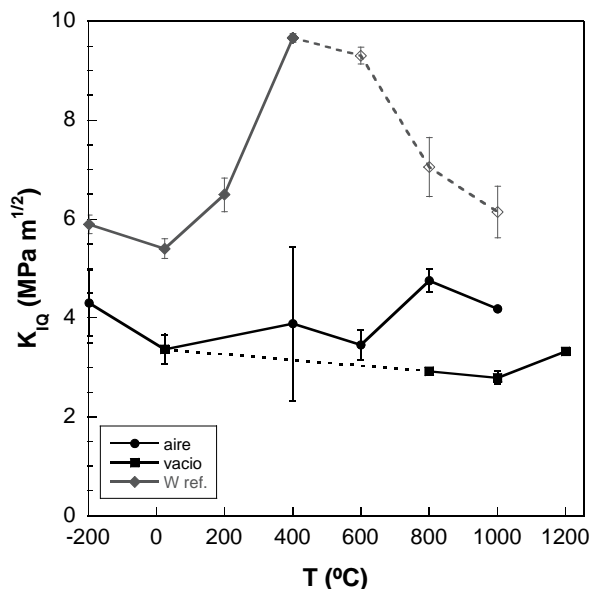


Figura 7. Tenacidad de fractura de la aleación de W-1Y₂O₃ en relación con el W puro en aire y vacío. Los marcadores vacíos indican la tenacidad de fractura aparente del material.

4.4. Análisis fractográfico

Mediante el análisis de las superficies de fractura se observa que la porosidad en ambos materiales, como ya se indicó en la Tabla 1, es elevada.

En la Figura 8, se muestra una superficie de fractura de la aleación estudiada a baja temperatura (-196 °C). Se observa que la rotura es preferentemente intergranular aunque pueden observarse algunos granos con rotura transgranular por clivaje. Como se observa no se ha formado ningún tipo de solución sólida que de cohesión al material por lo que su fragilidad y sus bajas propiedades mecánicas provienen de la rotura por los bordes de grano. Se observa que la morfología de los granos es mayoritariamente equiaxial, de forma similar a lo que se puede observar en el W puro de la Figura 9.

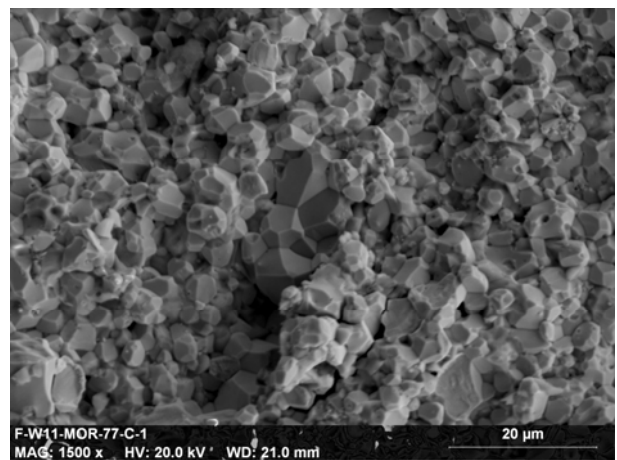


Figura 8. Superficie de fractura de la aleación a baja temperatura (-196 °C).

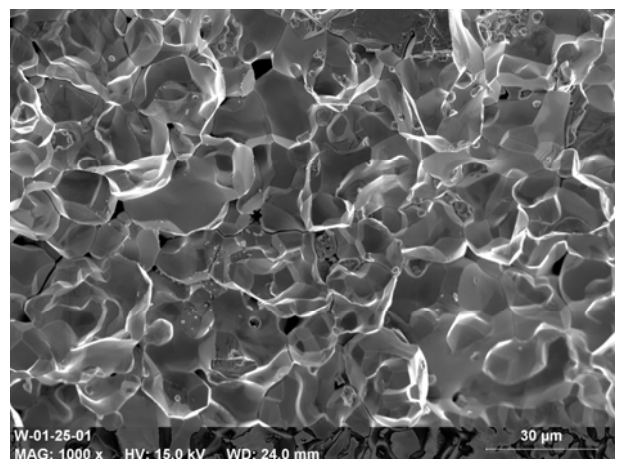


Figura 9. Superficie de fractura del W puro a temperatura ambiente.

A elevadas temperaturas, a partir de 600 °C, el análisis de las superficies de fractura sólo se ha realizado en las muestras ensayadas en vacío, debido a que las muestras presentan un alto grado de oxidación en el caso de la atmósfera ambiente. En la Figura 10, puede verse la superficie de fractura de una muestra ensayada en vacío a 1000 °C. Se observa que la morfología de los granos

es muy similar a la observada a baja temperatura y que también la rotura se ha producido por descohesión de los bordes de grano, produciéndose como ya se observó en las Figuras 3 y 4 rotura frágil del material.

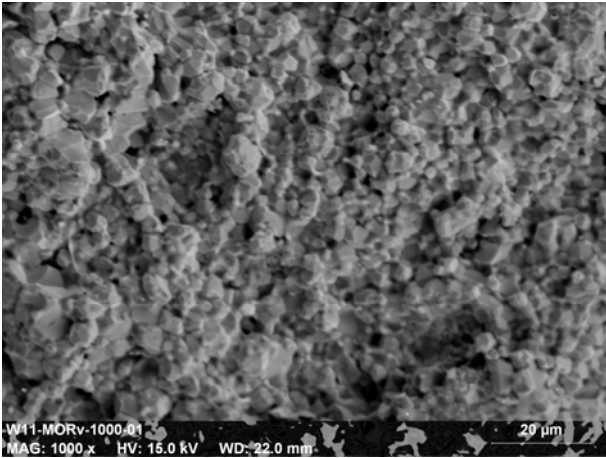


Figura 10. Superficie de fractura de la aleación W-1Y₂O₃ a 1000 °C ensayada en atmósfera de vacío.

5. CONCLUSIONES

Con la adición de Y₂O₃:

- La porosidad del material aumenta y disminuye el módulo de elasticidad. En cambio, aumenta la dureza, apareciendo un ligero efecto tamaño con la carga aplicada.
- En general no se mejoran las propiedades mecánicas a excepción de la resistencia a flexión a elevadas temperaturas que aumenta debido a la protección frente a oxidación que proporciona la adición de los óxidos.
- En los ensayos en atmósfera inerte los valores de la resistencia a flexión y de la tenacidad de fractura son inferiores, probablemente debido a que con la aparición de los óxidos se produce un taponamiento de los defectos superficiales y un enromamiento de la grieta.
- En el análisis de las superficies de fractura se ha observado mayoritariamente rotura intergranular por bordes de grano. Esto corrobora el comportamiento frágil de las aleaciones mostrado en los ensayos mecánicos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MAT2009-13979-C03-02, DSD00C-06-1410) y de la Comunidad de Madrid (S-S2009/MAT-1585 y S2009/ENE-1679).

REFERENCIAS

- [1] <http://www.iter.org>
- [2] G. Federici. *Plasma-material interactions in current Tokamaks and their implications for next fusion reactors*. Nuclear Fusion, Vol 41, No. 12R, 2001.
- [3] J. Reiser, M. Rieth, B. Dafferner, S. Baumgärtner, R. Ziegler and A. Hoffman. *Deep drawing of tungsten plates for structural divertor applications in future fusion devices*. Fusion Engineering and Design 86 (2011) 2949-2953.
- [4] A. Muñoz, J. Martínez, M.A. Monge, B. Savoini, R. Pareja y A. Radulescu. *Characterization of Y₂O₃ and La₂O₃ nanoparticles in W ODS alloys by small angle neutron scattering*. 13th PFMC Workshop and 1st FEMaS Conference, Rosenheim (Germany), p 177, 2011
- [5] *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration*. ASTM C1259-98. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, 15.01 (386-400), 1999.
- [6] W.C. Oliver y G.M. Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J. Mater. Res., Vol 7, No 6, 1992.
- [7] Ulick R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*. Edward Arnold Ltd., London, 1976.
- [8] L. Ortiz Berrocal. *Resistencia de Materiales*. MacGraw Hill, 1994.
- [9] G. V. Guinea, J. Y. Pastor, J. Planas, M. Elices, *Stress Intensity factor, compliance and CMOD for a General Three-Point-Bend Beam*". International Journal of Fracture Vol. 89, N° 2. 1998.