

COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE ALEACIONES WOLFRAMIO-VANADIO

T. Palacios¹, M.V. Aguirre², A. Martín¹, J.Y. Pastor¹, J. Llorca^{1,3},
M.A. Monge⁴, A. Muñoz⁴ y R. Pareja⁴

¹Departamento de Ciencia de Materiales-CISDEM, Universidad Politécnica de Madrid
ETSI Caminos, Canales y Puertos C/Profesor Aranguren s/n, 28040-Madrid

E-mail: teresa.palacios@mater.upm.es

²Departamento de Tecnologías Aplicadas a la Aeronáutica, Universidad Politécnica de Madrid
EUIT Aeronáutica 28040-Madrid

³IMDEA- Materiales

ETSI Caminos, Canales y Puertos C/ Profesor Aranguren s/n, 28040-Madrid

⁴Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid
Avenida de la Universidad 30, 28911-Leganés (Madrid)

Resumen: En esta investigación se evalúa el comportamiento mecánico del wolframio puro y de dos de sus aleaciones con contenidos de 2% y 4% de vanadio, fabricadas mediante prensado isostático en caliente (HIP). La caracterización mecánica se ha realizado mediante ensayos de flexión en tres puntos en atmósfera oxidante a distintas temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 1000 °C. Adicionalmente, se han realizado ensayos en inmersión en nitrógeno líquido para los de -197 °C. Estos últimos valores pueden servir para una determinación más precisa de la temperatura la transición dúctil-frágil en éstos materiales, y de su posible comportamiento plástico o frágil a temperatura ambiente. Mediante estos ensayos ha sido posible obtener la tenacidad de fractura, la resistencia mecánica, el límite elástico y el módulo de elasticidad en función de la temperatura. Así mismo, se ha determinado la densidad y la dureza Vickers para dos cargas distintas, lo que permitido determinar la influencia de este parámetro en la medida realizada. Adicionalmente, se han examinado mediante microscopía electrónica de barrido las superficies de fractura. De esta forma ha sido posible determinar el modo de rotura y analizar la relación de las propiedades mecánicas macroscópicas con los micromecanismos de fallo involucrados.

Palabras clave: aleaciones de W, propiedades mecánicas, microestructura, alta temperatura, criogenia

1. INTRODUCCIÓN

La actual crisis energética ha llevado a impulsar proyectos para fuentes alternativas de energía, bien renovables o prácticamente inagotables. Dentro de éste último ámbito tenemos uno de los sueños de la ciencia y de la tecnología durante los últimos cincuenta años, los reactores de fusión termonuclear para la producción de energía de forma masiva y a precios asequibles.

Para el desarrollo de esta tecnología es necesario encontrar materiales que deben soportar condiciones de servicio extremas, para que formen parte de los componentes que estarán en contacto con el plasma (Plasma Facing Components, PFCs) en el futuro reactor internacional de fusión (ITER). Se debe a sus características: alto punto de fusión, baja presión de vapor, baja erosión por impacto de partículas, bajo daño por radiación y baja retención de tritio [1]. No obstante, estos materiales requieren a su vez buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y baja oxidación en atmósfera ambiente. Además el wolframio (W) puede mejorar notablemente su comportamiento mecánico mediante la formación de soluciones sólidas o por dispersión de partículas.

El alto punto de fusión de éste material hace que procesado del wolframio mediante pulvimetalurgia y sinterizado sea el método más adecuado para fabricar elementos de wolframio. Añadir un elemento que active

el sinterizado además de favorecer la densificación del wolframio puede mejorar sus propiedades mecánicas ya que este elemento dará lugar a la formación de soluciones sólidas.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del contenido de vanadio (V) en la estructura y propiedades mecánicas del wolframio procesado mediante aleado mecánico y consolidación mediante HIP. Para ello se han utilizado probetas de wolframio puro y con contenidos del 2% y 4% en peso de V ensayadas a flexión en tres puntos en las que se determinaron propiedades mecánicas como el límite elástico y tenacidad de fractura a diferentes temperaturas entre -196 y 1000 °C.

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

Se han utilizado tres materiales: W puro y dos aleaciones de W con contenidos de V del 2 y 4% en peso. Todos los materiales fueron obtenidos por pulvimetalurgia según describen Monge *et al.* [2].

El material de partida se suministró en forma de lingotes de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud nominales. A partir de éstos bloques se obtuvieron, mediante mecanizado por electroerosión probetas prismáticas de dimensiones nominales 1.6 x 1.6 x 25 mm.

2.2. Técnicas experimentales y caracterización

Se han realizado medidas de dureza Vickers (H_V) aplicando dos cargas diferentes, 0.98 N y 9.8 N aplicadas durante diez segundos, con el fin de comprobar la independencia de la medida respecto de la carga aplicada. La densidad (ρ) se ha medido por el método de inmersión de Arquímedes en alcohol etílico de alta pureza.

Para la realización de los ensayos de flexión para determinar el límite elástico y la tenacidad de fractura (SEVNB) se han utilizado máquinas universales de ensayos servomecánicas, Instron 3369 y 5866 (USA).

Los ensayos desde temperatura ambiente hasta 1000 °C se realizaron en atmósfera oxidante. Para ello, dentro del marco de la máquina de ensayos, se colocó un horno de mufla con resistencias ignitoras de carburo de silicio. Dentro del horno se instalaron dos termopares, dispuestos cerca de los extremos de las probetas, con el fin de registrar su temperatura y asegurar la homogeneidad del calentamiento en los ensayos a alta temperatura. Ya que la masa térmica del horno es mucho más alta que la de la probeta, no se han apreciado notables gradientes de temperatura dentro del mismo.

Para la realización de los ensayos a -196 °C, realizados en una máquina servomecánicas Instron 5866, se instaló un dispositivo para poder sumergir las muestras, bajo carga, en nitrógeno líquido.

En ambos casos para se colocó un extensómetro LVDT ($\pm 1 \mu\text{m}$ de resolución) para medir el desplazamiento del actuados durante los ensayos.

Los ensayos de flexión y tenacidad a fractura (SEVNB) se llevaron a cabo con una velocidad de desplazamiento de cruceta de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$, una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y 10 min para estabilización a la temperatura de consigna. La distancia entre apoyos fue de 16 mm en los ensayos de resistencia a flexión y 8.5 mm para los de tenacidad de fractura. Para cada temperatura y material se ensayaron 3-4 probetas.

En los ensayos de tenacidad la entalla se situó en la sección central de la probeta, y fue introducida con una cuchilla de afeitar industrial de 150 μm de espesor, impregnada en pasta de diamante. De esta forma se consiguieron longitudes de entalla de unas 400-500 μm y un radio de fondo de entalla de 5 a 8 μm , lo que es sustancialmente menor que el tamaño microestructural de referencia (tamaño de grano) de los materiales caracterizados. En el análisis posterior de las muestras con el SEM se observa que no se produce una deformación plástica significativa al introducir la entalla en el material, solo se aprecia un pequeño aplastamiento de los granos del fondo.

El límite elástico (σ_f) de los materiales ensayados se ha calculado a partir de la expresión de Bernouilli [3] para una viga en flexión con una deformación del 0.2% en la

superficie de la probeta sometida a tracción; mientras que la tenacidad de fractura K_{IC} a partir de la carga máxima y la longitud inicial de la entalla utilizando la expresión general del factor de intensidad de tensiones propuesto por Guinea *at al.* [4].

El módulo elástico a temperatura ambiente (E_0) se ha medido en las muestras paralelepípedas mediante el método de vibración por excitación de impulso a flexión [5] con un equipo GrindoSonic. En las mismas probetas se midió la evolución del módulo de elasticidad (E) con la temperatura mediante un sistema de extensometría láser de resolución 100 nm, que permitió determinar los cambios en la parte lineal de la curva fuerza desplazamiento en función de la temperatura.

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un JEOL JSM 6300 equipado con electrones secundarios (SE), detectores de electrones retrodispersados (BSE) y análisis de dispersión de rayos X (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Módulo de elasticidad y dureza

La Tabla 1, muestra el efecto de la adición de V en la dureza Vickers (H_V) y en el módulo de elasticidad (E_0) a temperatura ambiente. También se muestra la densidad (ρ) en cada uno de los materiales estudiados.

Tabla 1. Dureza Vickers, densidad y módulo de elasticidad a temperatura ambiente.

Material	H_V (0.98N) (GPa)	H_V (9.8N) (GPa)	ρ (g/cm ³)	E_0 (GPa)
W	–	2.58±0.03	17.64±0.02	338±6
W+2%V	5.98±0.2	5.42±0.11	17.78±0.02	321±5
W+4%V	6.47±0.25	5.94±0.06	17.57±0.02	363±6

Como se puede observar, no hay una gran influencia del porcentaje de V en el módulo de elasticidad, aunque sí que se puede apreciar un ligero aumento en la aleación con un contenido del 4%V. Por otro lado, se mejora significativamente la dureza Vickers, siendo esta mayor cuanto mayor es el contenido en V.

La evolución relativa del módulo de elasticidad con la temperatura (E/E_0 , donde E_0 es el módulo de elasticidad a temperatura ambiente) se muestra en la Figura 1. Como puede verse la evolución del mismo es similar en los tres casos, y viene fundamentalmente determinada por la fuerte oxidación que aparece en los tres materiales a partir de 600 °C.

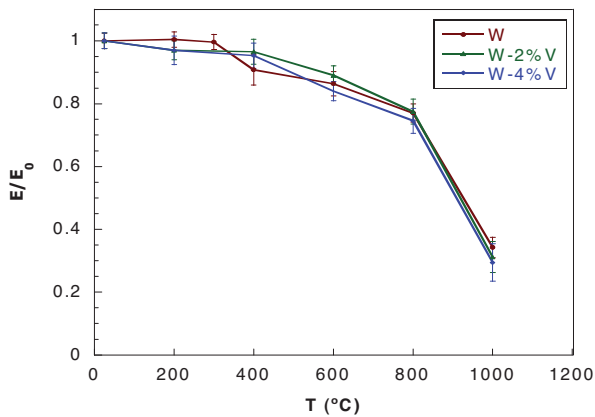


Figura 1. Evolución del módulo de elasticidad (E), con la temperatura. E_0 es el módulo de elasticidad a temperatura ambiente para cada material.

3.2 Tenacidad de fractura

Los resultados de tenacidad de fractura para el W puro y las aleaciones con V y su evolución con la temperatura, se muestran en la Figura 2. Para los casos con comportamiento dúctil (zona sombreada) se muestra la tenacidad aparente obtenida con deformación plástica a carga máxima que debe tomarse como valor de referencia y no la tenacidad intrínseca del material.

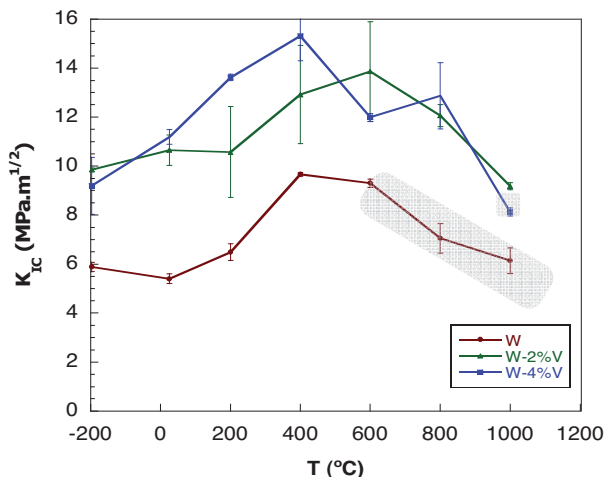


Figura 2. Evolución de la tenacidad de fractura (K_{IC}) con la temperatura. Los datos sombreados muestran los datos correspondientes a la tenacidad aparente.

Como se puede observar en la Figura 2, las dos aleaciones tienen un comportamiento muy similar, la adición de V mejora considerablemente la tenacidad de fractura respecto del W puro. A temperatura ambiente se obtienen valores mucho mayores (casi el doble) que van aumentando paulatinamente con la temperatura, hasta alcanzar sus valores máximos que son, para la aleación con 4%V superior a $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y la de 2%V casi $14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Por encima de los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, se observa, que comienza a producirse degradación del material por oxidación, en un principio superficial y a medida que se aumenta la temperatura se hace más evidente (Fig. 3). Esto hace que se produzca una reducción paulatina de la tenacidad a fractura aparente, siendo ligeramente más intensa en la aleación con mayor contenido de V, ya que este elemento es incluso más ávido por el oxígeno que el W. Esto hace

que sea esta aleación el único material que mantiene un comportamiento frágil hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. No obstante los valores a esta temperatura para las dos aleaciones son similares. La pérdida de propiedades producida en las aleaciones de V, se debe básicamente a que este elemento, es un acelerador de la oxidación. La degradación se produce superficialmente a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y va aumentando paulatinamente hasta los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en que llega a ser volumétrica, como puede observarse en la Figura 3.



Figura 3. Imagen de las probetas oxidadas de los distintos materiales después de haber realizado los ensayos a 600 , 800 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

De otra parte, la temperatura de transición dúctil frágil se incrementa considerablemente pasando de ser inferior a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para el W puro a ser superior a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para las aleaciones con contenidos de V.

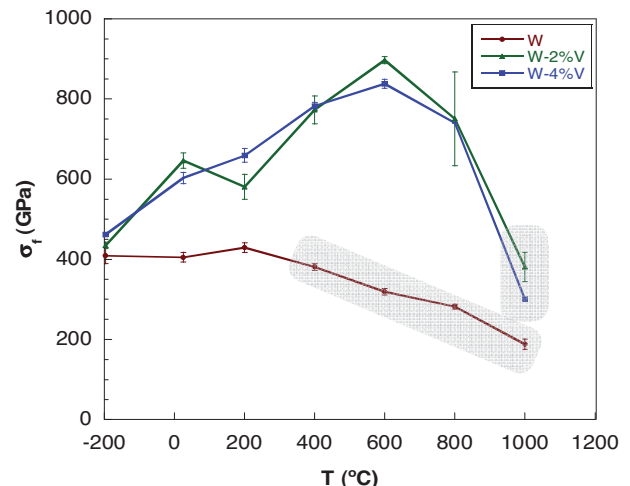


Figura 4. Evolución de la resistencia a rotura en flexión (σ_f) con la temperatura. Los datos sombreados muestran los datos correspondientes al límite elástico al 0.2%.

3.3 Resistencia mecánica y límite elástico

La Figura 4 muestra los resultados de la resistencia a rotura en flexión para los materiales con comportamiento elástico hasta rotura, y el límite elástico al 0.2% para los materiales con comportamiento plástico de las aleaciones de W ensayadas, y su evolución con la temperatura. En la gráfica se observa un incremento significativo de la resistencia de las aleaciones con la adición de V, sobre todo a temperatura ambiente. No obstante, la cantidad de V presente en la aleación no parece ser determinante en su resistencia mecánica, ya que ambas aleaciones tienen un comportamiento sin diferencias significativas.

A temperatura ambiente se observa un incremento de la resistencia a flexión del 50% gracias a la adición de V, que continua en aumento hasta alcanzar la temperatura de

transición dúctil-frágil (superior a 800 °C). A 600 °C, se alcanzan valores, realmente interesantes para un material con comportamiento frágil, en torno a los 900 GPa. A temperaturas superiores se produce la degradación del material debido a una muy pronunciada oxidación. Si se compara el comportamiento con el del W puro, se puede observar, que éste no tiene apenas incremento de la resistencia respecto de temperatura ambiente, y que rápidamente, a partir de los 200 °C empieza la degradación térmica, debido en este caso a la aparición de fenómenos plásticos a partir de esta temperatura.

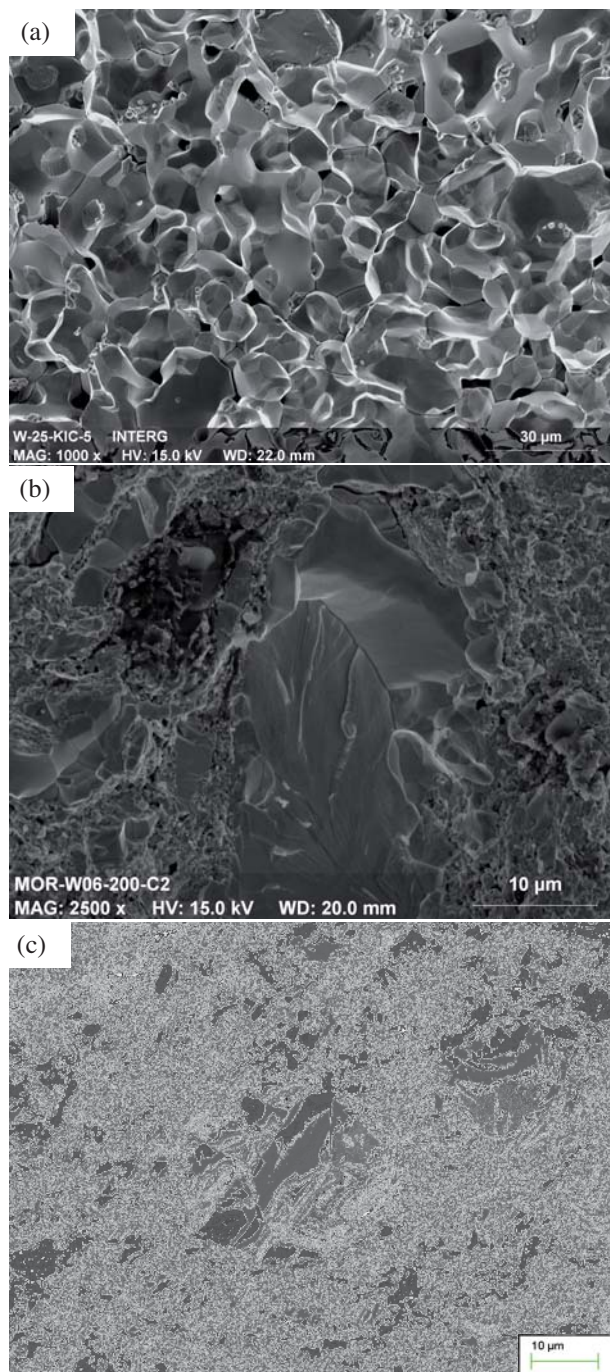


Figura 5. Superficies de fractura de las probetas de resistencia a flexión ensayadas. a) W puro; b) aleación W-2%V; c) aleación W-4%V.

Tras el análisis de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (Fig. 5), se puede observar la porosidad existente en las muestras. En las aleaciones aparecen segundas fases, soluciones sólidas V-W, entre los granos. Desde el punto de vista microestructural, la fractura de las aleaciones de W-V se produce por rotura intergranular por descohesión de borde de grano en los granos más pequeños. Para los granos grandes, la grieta no tiene energía suficiente para rodear el grano por lo que lo atraviesa, produciendo una rotura transgranular por clivaje. Esto, puede apreciarse muy bien en las Figs. 5b y 5c.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones se exponen a continuación:

- I. La tenacidad de fractura, la dureza y el límite elástico mejoran significativamente con la adición de V.
- II. La temperatura de transición dúctil-frágil aumenta considerablemente llegando a valores por encima de 800 °C, lo cual hace que el material tenga un comportamiento frágil en casi todo el intervalo de temperaturas estudiadas.
- III. La adición de V incrementa considerablemente la oxidación, aumentando la degradación a medida que la temperatura es más elevada con la consecuente pérdida de propiedades. A 1000 °C el material ha perdido todas sus propiedades.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por EFDA/CIEMAT WP08-09-MAT-WWALLOY, Ministerio de Ciencia e Innovación, MAT2007-29278-E, BIA2004-04835, y MAT2009-13979-C03-02, y Comunidad de Madrid, S2009/MAT-1585 y S2009/ENE-1679.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge y R. Pareja. *Anales de Mecánica de Fractura* Vol. I (145-150), 2008.
- [2] M.A. Monge, M.A. Augel, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo y R. Pareja, "Journal Nuclear Materials" under submission.
- [3] Timoshenko S.P., "Strength of Materials", 3ª ed., part II, pag. 169, D. Van. Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1956.
- [4] G. Guinea, J.Y. Pastor, J. Planas and M. Elices, *Int. J. Fracture*, 89, (103-116), 1998.
- [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.