

## INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ALEACIONES DE WOLFRAMIO

M.V. Aguirre<sup>1</sup>, A. Martín<sup>2</sup>, J.Y. Pastor<sup>2</sup>, J. LLorca<sup>2,3</sup>, M.A. Monge<sup>4</sup>, y R. Pareja<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Tecnologías Especiales Aplicadas a la Aeronáutica, Universidad Politécnica de Madrid  
EUIT de Aeronáutica 28040-Madrid  
E-mail: [mariavega.aguirre@upm.es](mailto:mariavega.aguirre@upm.es)

<sup>2</sup>Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid. <sup>3</sup>IMDEA-Materiales  
ETSI de Caminos, Canales y Puertos C/ Profesor Aranguren s/n, 28040-Madrid  
E-mail: [amartin@mater.upm.es](mailto:amartin@mater.upm.es)

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

### RESUMEN

En esta investigación se estudia la influencia de la microestructura en el comportamiento mecánico del wolframio puro y aleaciones con contenidos de 0.5% de  $Y_2O_3$  y 4% de Ti, todos ellos obtenidos mediante HIP. Con el fin de correlacionar el comportamiento macroscópico con los parámetros microestructurales, se ha analizado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, la microestructura y las superficies de fractura muestras ensayadas en flexión en tres puntos a diferentes temperaturas (entre 25 y 1000 °C). La medida del tamaño de grano de las muestras se ha realizado, de acuerdo con la norma ASTM E112, mediante un programa de análisis de imagen. Los resultados muestran que la adición de titanio al wolframio mejora las propiedades del material al obtenerse éste exento de porosidad. La formación de una solución sólida, y la estructura de tamaño de grano más fina, aumentan la resistencia mecánica del material hasta temperaturas superiores a 600 °C. Por otra parte la adición de itria comportamiento mecánico del wolframio puro a altas temperaturas, evitando la oxidación, pero no modifica sustancialmente el tamaño de grano obtenido bajo las condiciones de fabricación, debido a la formación de fases eutécticas.

### ABSTRACT

In this research the influence of the microstructure in the mechanical behaviour of pure tungsten and its alloys with 0.5% of yttrium oxide and 4% titanium contents, all of them manufactured by HIP, is considered. The microstructure and fracture surfaces of the samples tested in three points bending at different temperatures (between 25 and 1000 °C) are studied by optical microscopy and SEM, in order to relation the macroscopic behaviour with the microstructural analyzed parameters. The size grain has been measured according to ASTM E112 code, using a image analysis software. The results show that the addition of titanium to the pure tungsten lets manufacture a material without pores improving its mechanical properties. The solid solution, and refined grain structure obtained in these materials, raised the mechanical behaviour up to 600 °C. The yttrium oxide addition improved the mechanical properties at high temperatures respect to pure tungsten, and avoids oxidation. Nevertheless, this does not modify substantially the grain size obtained in the manufacturing conditions due to the eutectic constituent formation.

**PALABRAS CLAVE:** W, aleaciones de W, propiedades mecánicas, microestructura, alta temperatura.

### 1. INTRODUCCIÓN

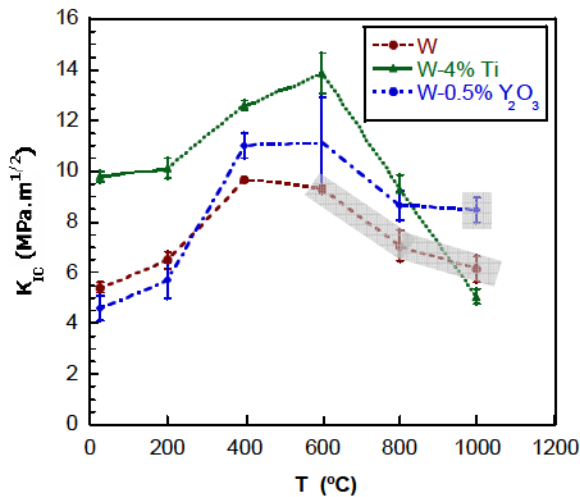
La actual crisis energética ha llevado a impulsar proyectos para fuentes alternativas de energía, bien renovables o prácticamente inagotables. Dentro de este último ámbito tenemos uno de los sueños de la ciencia y de la tecnología durante los último cincuenta años, los reactores de fusión termonuclear 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, abreviadamente PFCs). El wolframio es uno de los pocos materiales candidatos para la fabricación de estos componentes debido a sus características: alto punto de fusión, baja presión de vapor, baja erosión por impacto de partículas, bajo daño

por radicación y baja retención de tritio [1, 2]. No obstante, estos materiales requieren a su vez buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y baja oxidación en atmósfera ambiente. Además, el wolframio puede mejorar notablemente su comportamiento mecánico mediante la formación de soluciones sólidas o por dispersión de partículas.

El alto punto de fusión de este material hace que el sinterizado sea el método de fabricación más adecuado, permitiendo la formación de soluciones sólidas y la dispersión de partículas de refuerzo.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del contenido de titanio e itria en la estructura del material y, en consecuencia, sobre sus propiedades mecánicas. Para ello se han utilizado probetas de wolframio puro y de aleaciones con contenidos del 4% en peso de titanio y, 0.5% en peso de  $Y_2O_3$  ensayadas a flexión en tres puntos en las que se determinaron propiedades mecánicas tales como el límite elástico, tenacidad a fractura y módulo de elasticidad a diferentes temperaturas (entre 25 y 1000 °C).



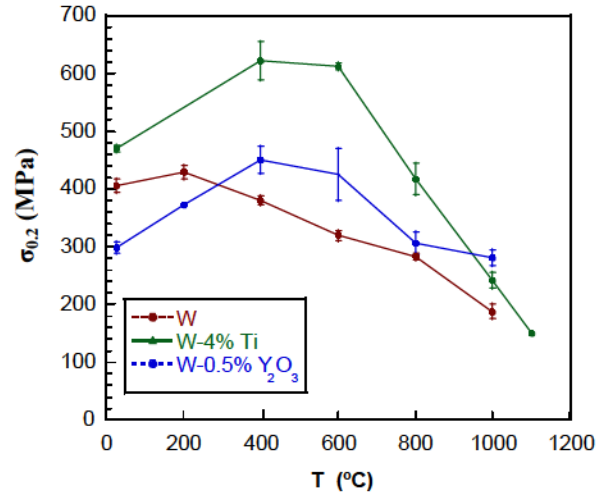
**Figura 1.** Evolución de la tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , con la temperatura. Sombreados aparecen los resultados que de tenacidad aparente, medida con apreciable deformación plástica a carga máxima, y que por tanto se deben tomar simplemente como un valor referencial y no como tenacidad intrínseca del material.

## 2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Materiales

En este trabajo se han utilizado tres materiales: W puro (material de referencia a optimizar), una aleación de W con 4 % en peso de titanio y otra aleación de W con 0.5% en peso de  $Y_2O_3$ . Todos los materiales fueron obtenidos por pulvimetalurgia según describen Monge *et al.* [3].

Estos materiales fueron ensayados en flexión en tres puntos para determinar sus propiedades mecánicas [4]. En este trabajo se encontró que la adición de titanio mejora muy apreciablemente la tenacidad a fractura, como se observa en la Figura 1, y el límite elástico del material (Figura 2) pero aumenta drásticamente la DBTT. Por otra parte, la adición de itria limita enormemente la oxidación, presentando esta aleación el mejor comportamiento mecánico a 1000 °C.



**Figura 2.** Evolución del límite elástico al 0,2%,  $\sigma_{0.2}$ , con la temperatura para los materiales analizados. En los materiales con comportamiento frágil se ha utilizado la resistencia a rotura en flexión.

### 2.2. Técnicas experimentales

Las muestras del W y de las aleaciones ensayadas a flexión son utilizadas para su estudio microestructural y fractográfico. Estas muestras, de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  de sección, se montaron en resina epoxi para su estudio micrográfico.

La preparación de las muestras se realizó en una pulidora STRUERS ABRAMIN con discos de lija de granulometría hasta 500 y paños de pulido para apresto de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$ , por este orden. El proceso de pulido se terminó utilizando una solución SPM de sílice.

La microestructura de los materiales se reveló mediante ataque químico utilizando los reactivos de Murakami y Kroll. Las muestras así obtenidas se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 equipado con electrones secundarios (SE), detectores de electrones retrodispersados (BSE) y análisis de dispersión de rayos X (EDX).

Para la determinación del tamaño de grano también se utilizó un microscopio óptico con muestras atacadas con agua oxigenada al 3 % en ebullición. El tamaño de grano y su distribución se midió utilizando el sistema de

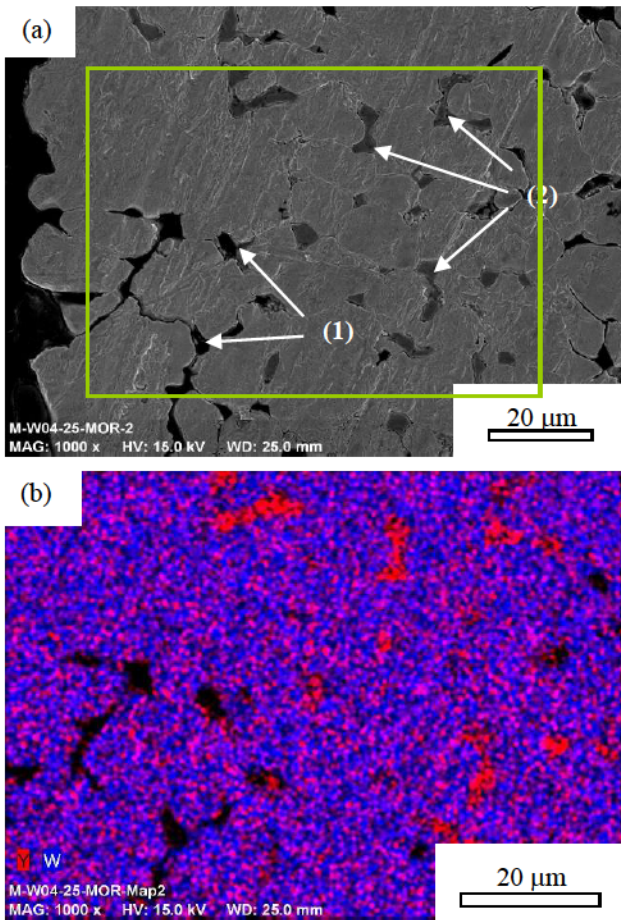
análisis de imagen Omnimet Enterprise, de acuerdo con la norma ASTM E112 [5].

### 3. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

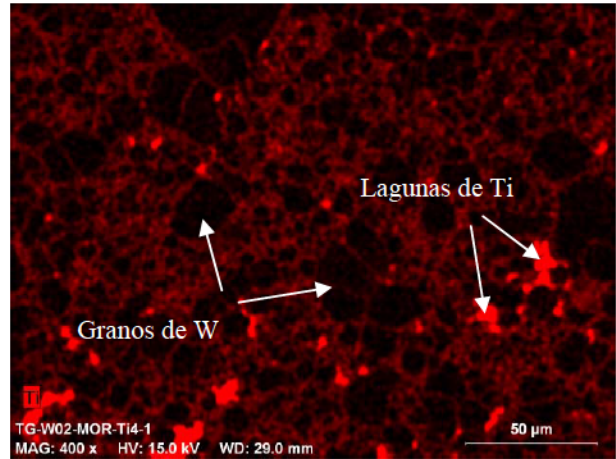
#### 3.1. Microestructura de los materiales

En el análisis microestructural se observó que las muestras de wolframio puro y de wolframio con un 0.5% de itria presentan una microestructura parecida. Están formadas por granos de wolframio y contienen poros con distribución no homogénea. El tamaño de los granos de wolframio en ambos materiales es similar.

En la aleación con itria se observaron pequeños granos de una fase muy rica en itrio con aspecto de huesecillos. Esto es característico del sinterizado en fase líquida (Figura 3a, zona (2)), lo cual contrasta con el hecho de que la itria tiene una temperatura de fusión por encima de las temperaturas de procesamiento del material. La afinidad del wolframio por el oxígeno y su solubilidad en el itrio permiten la formación de fases eutécticas de bajo contenido de wolframio. En el análisis fractográfico también se observaron estas fases de aspecto fundido.



**Figura 3.** (a) Micrografía de la sección transversal a la superficie de fractura (W-0.5 % itria) indicando poros (1) y granos de la fase rica en Y (2) y (b) mapping de detección de Y y W.

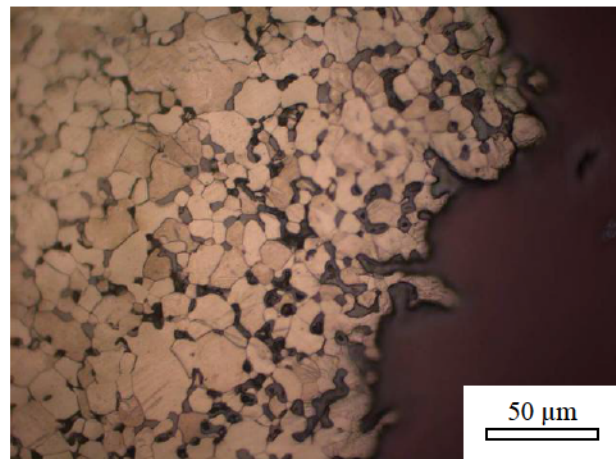


**Figura 4.** Mapping de detección de Ti (W-4 % Ti) indicando lagunas de Ti y granos de W.

En la aleación de W con 4 % de titanio se observó una ausencia de poros en todas las superficies estudiadas. El análisis por *mapping* de composición de las superficies mostró una distribución no homogénea del titanio (Figura 4), pudiéndose observar una microestructura compuesta por lagunas de titanio y granos de wolframio en cuyo borde aparece una alta concentración en el elemento de aleación (solución sólida W-Ti).

#### 3.2. Sección transversal a la superficie de fractura

En el caso del wolframio puro y wolframio con itria, la sección transversal de las superficies de fractura presentan deslizamiento de borde de grano y deformación de éstos a partir de 400 °C. Efectos más pronunciados aparecen en los ensayos a mayores temperaturas (Figura 5).

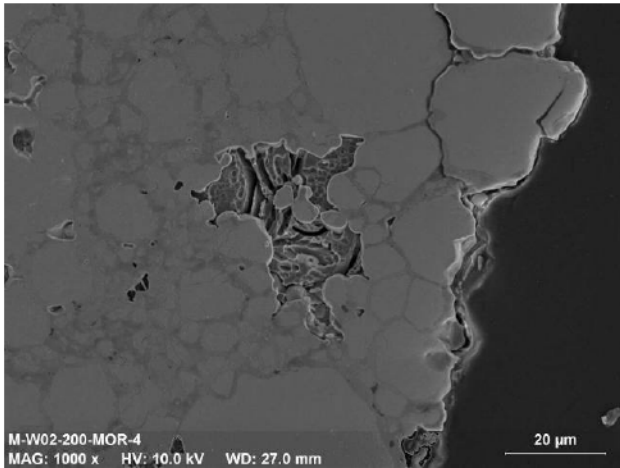


**Figura 5.** Micrografía óptica de la sección transversal de la superficie de fractura de la aleación W-0.5 % itria, ensayada a 600 °C, en la que se observan granos deformados.

Se observa también que la grieta tiende a propagarse por las zonas con mayor presencia de poros. En

particular, en la aleación con itria las zonas de la estructura en las que se observa la fase rica en itrio no presentan ni porosidad ni descohesión por borde de grano.

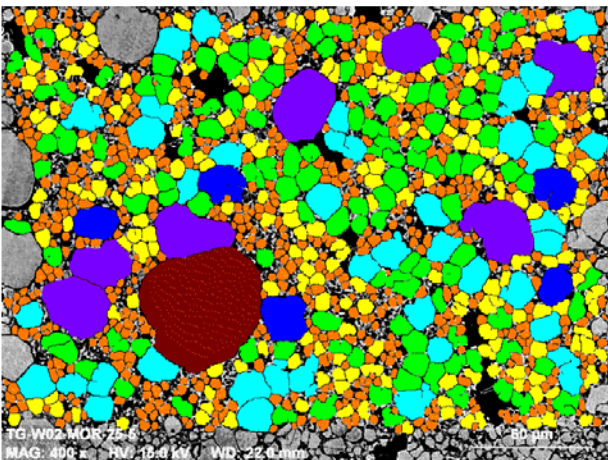
La superficie de fractura de la aleación W-4 % Ti es plana y no presenta prácticamente descohesión entre bordes de grano bajo ella, no observándose grietas secundarias. Las lagunas de titanio tampoco influyen en la trayectoria de la superficie de fractura (Figura 6). Los grandes granos de wolframio sobre la superficie de fractura aparecen rotos en su mayoría con clivaje. Este comportamiento se repite en las muestras ensayadas a alta temperatura.



**Figura 6.** Sección transversal a la superficie de fractura de W-4 % Ti en la que se aprecia una gran laguna de titanio.

### 3.3. Tamaño y orientación de la estructura

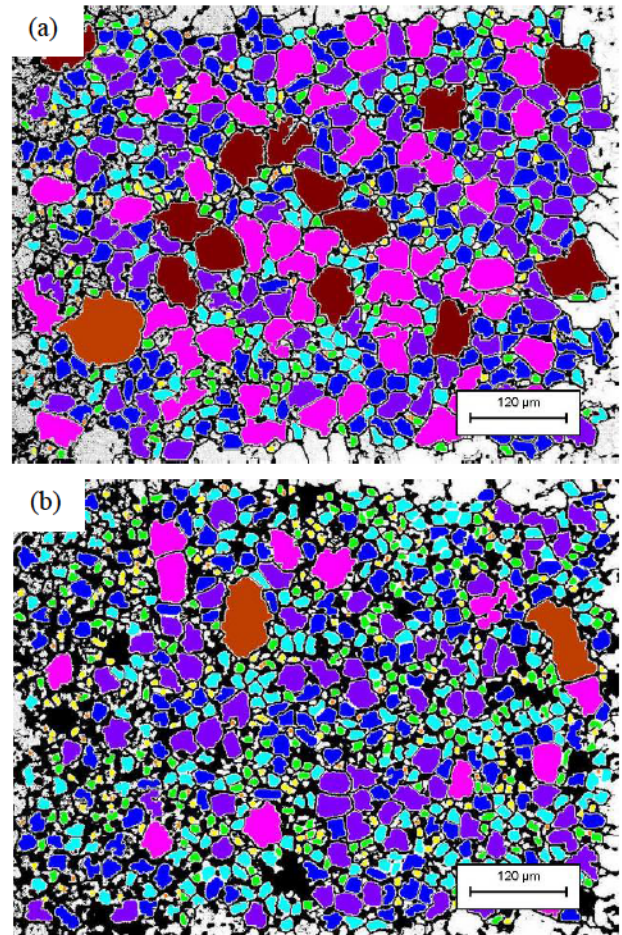
Para la medida del tamaño de grano se realizaron micrografías de diferentes zonas de las muestras de forma que la medida fuera representativa de la estructura de éstas.



**Figura 7.** Medida y distribución de tamaño de grano para la aleación W-4 % Ti.

El tamaño de grano y su distribución se obtuvo mediante el tratamiento de las micrografías, ópticas y electrónicas, utilizando el programa de análisis de imagen anteriormente indicado.

En la Figura 7 se muestra en distintos colores la distribución de tamaño de grano en la aleación de W-4% Ti. Comparando estos resultados con los obtenidos para muestras de W puro y W con itria (Figura 8), se observa que estos materiales presentan tamaños de grano significativamente mayores a los de la aleación de wolframio con titanio.



**Figura 8.** Medida y distribución de tamaño de grano para el W puro (a) y la aleación W-0.5% itria (b).

El diámetro calculado (Tabla 1) de los diferentes granos identificados en la estructura corresponde al diámetro equivalente a un círculo de igual área. Estudiando la distribución de los tamaños de grano en la estructura se confirmó que el tamaño de grano medio en el W puro y la aleación con itria, presentan un tamaño superior a la aleación con titanio.

Analizando los resultados de la Tabla 1 también se observa que el W-4% Ti tiene una distribución de tamaños más homogénea (desviación estándar de 3.99 µm, frente a 10,68 µm en el W y 8,03 µm en el W-0,5

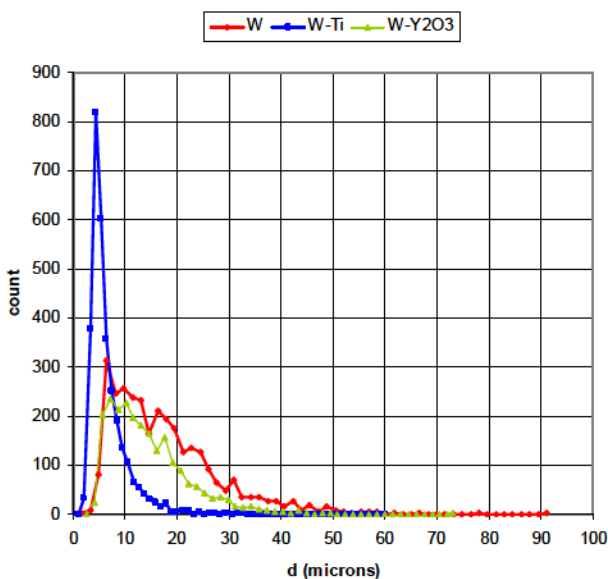
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Además, si se analizan los valores máximos y mínimos obtenidos vemos un efecto similar, la presencia de Ti en la aleación está inhibiendo el crecimiento del tamaño de grano durante el sinterizado y disminuyendo la dispersión en los valores del mismo.

**Tabla 1.** Estadística del diámetro calculado para los tres materiales.

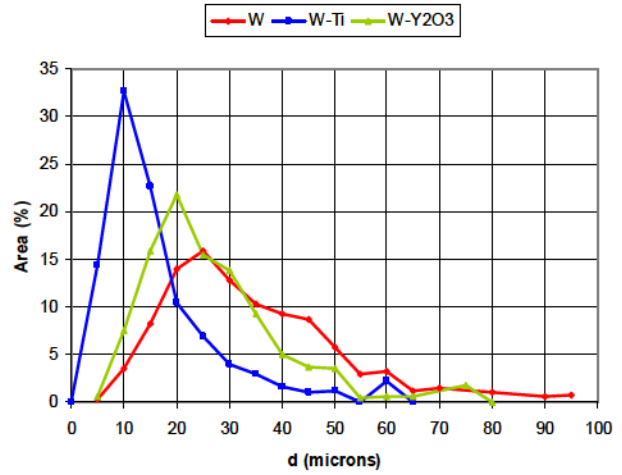
Tamaño de grano (µm)	W puro	W+ 4% Ti	W + 0.5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Media	16.80	6.07	13.76
Desviaci. estándar	10.68	3.99	8.03
Valor mínimo	1.60	1.11	2.52
Valor máximo	91.07	59.92	73.55
Granos medidos	3085	3182	2286

Por otra parte la aleación de W con itria presenta un tamaño del mismo orden que el W puro, aunque algo inferior, 13,76 µm frente a los 16,80 µm del W puro, pero con una desviación estándar y valores máximo y mínimo de tamaño de grano significativamente inferior, lo que indica una distribución de tamaño de grano más homogénea.

Todo lo anterior está de acuerdo con lo que muestran las Figuras 9 y 10, la adición de Ti reduce significativamente el tamaño medio de grano y la dispersión de los mismos, mientras que la presencia de itria no cambia dicho tamaño medio pero disminuye la anchura de la curva de dispersión por la parte superior.



**Figura 9.** Medida y distribución de tamaño de grano para el W puro, W-4% Ti y W-0,5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 10.** Medida y área que ocupan los granos de diferente tamaño para el W puro y sus aleaciones.

La orientación de los granos en la estructura se midió mediante la esfericidad, definida como:

$$Esfericidad = \frac{4 \cdot \pi \cdot Area^2}{Perimetro^2}$$

El área corresponde al área, en µm<sup>2</sup>, ocupada por los pixels que conforman cada partícula. De la misma forma, el perímetro de la partícula es la longitud, en µm, que dibujan los pixels del contorno de cada grano.

Los resultados que se obtuvieron para los tres materiales estudiados se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Esfericidad de los granos para los tres materiales

Material	Esfericidad
W puro	0.65
W-4% Ti	0.70
W-0.5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68

Este factor puede asumirse como un factor de equiaxialidad [6] que varía entre 0 y 1, correspondiendo el valor 1 al de una esfera. Estos resultados indican que en ninguno de los tres casos la estructura presenta tendencia a la formación de granos irregulares, y que la adición de titanio e itria no cambia de forma significativa este parámetro.

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A partir de los resultados mostrados anteriormente y de la caracterización mecánica realizada con anterioridad [4] se aprecia que existe una clara relación entre la composición, microestructura y propiedades de los materiales analizados. Las principales conclusiones se detallan a continuación:

1. La presencia de nanopartículas de itria de gran relación superficie/masa favorece la formación de una fase secundaria eutéctica que funde durante el proceso de fabricación. El bajo contenido en itria no inhibe la formación de poros, pero sí reduce la tendencia al crecimiento de grano.
2. La adición de itria al wolframio puro mejora su resistencia a la oxidación, reduciendo la degradación con la temperatura y manteniendo las propiedades a alta temperatura.
3. Con las temperaturas y tiempos de sinterizado empleados el titanio no difunde totalmente de forma que aparecen lagunas de titanio puro intergranulares, que sin embargo no parecen reducir las propiedades mecánicas de la aleación.
4. La disolución del titanio en el wolframio es la causa de la formación de una solución sólida por sustitución incrementando la resistencia mecánica respecto del wolframio puro.
5. La ausencia total de porosidad en la aleación W-4% Ti demuestra la eficacia del titanio como responsable del sinterizado en fase líquida, y su efecto como inhibidor y homogeneizador en el crecimiento del tamaño de grano de la aleación.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación en virtud de los proyectos MAT2006-13005-C03-02, MAT2007-29278-E, y

CSD00C-06-14102, por la Comunidad de Madrid a través del programa ESTRUMAT-CM (S-0505/MAT/0077) y por la Asociación EURATOM/CIEMAT/EFDA a través del contrato TW6-TTMA-002-EFDA.

#### REFERENCIAS

- [1] P. Norajitra, L. V. Boccaccini, E. Diegele, V. Filatov, A. Gervash, R. Giniyatulin, S. Gordeev, V. Heinzl, G. Janeschitz, J. Konys, W. Graus, R. Kruessmann, S. Madang, I. Mazul, A. Moeslang, C. Petersen, G. Reimann, M. Rieth, G. Rizzi, M. Rumyantsev, R. Ruprecht and V. Slobodtchouk, *J. Nucl. Mat.* 329-333 (2004) 1594-1598.
- [2] G. A. Cottrell *Mat Sci, Tech.* 22 (2006) 869-880.
- [3] M. A. Monge, M. A. Augel, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo and R. Pareja, *J. Nucl. Mat.*, under submission.
- [4] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. LLorca, M.A. Monge y R. Pareja. *Anales de Mec de la Frac.* V I (2008) 145-150.
- [5] ASTM E-112-96: "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", Annual Book of ASTM Standards V 03.01, ASTM (1996).
- [6] H. H. Hausner, *Characterization of the Poder Particle Shape Pnaseeber Pulvermetall* vol 14 (1966) en G.F. Vander Voort, *Metallography: Principles and practice*, Mc Graw Hill (1984).