

Finalista Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales
NUEVAS TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE
RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCIÓN EN FRÍO (COLD
SPRAY)

S. Tarancón¹, E. Tejado²

¹E. T. S. de Ingenieros Industriales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid.

²Dpto. Ciencia de Materiales, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid.

Resumen: En este trabajo se ha realizado la caracterización de cuatro recubrimientos W/Cu fabricados mediante la técnica de proyección en frío, para su uso como intercara en el futuro reactor de fusión DEMO. Se ha caracterizado su microestructura y propiedades mecánicas mediante distintas técnicas de análisis, destacando entre ellas, la determinación del módulo de elasticidad por resonancia de los sistemas recubrimiento-sustrato o la medida de su resistencia a tracción mediante análisis DIC.

1. INTRODUCCIÓN

La producción energética actual está liderada por los combustibles fósiles, la energía nuclear de fisión y, en menor medida, las energías renovables. Sin embargo, en un futuro, el aumento de la demanda energética mundial y el abandono de las fuentes de energía más contaminantes, harán necesarias también otras fuentes de energía de base, como podría ser la energía nuclear de fusión. Para que la fusión nuclear pueda llegar a ser una fuente viable y sostenible de energía es necesario el desarrollo de nuevos materiales que puedan soportar las condiciones extremas de operación que tienen lugar en el interior de un reactor de fusión.

Entre los elementos del reactor que sufrirían la mayor carga térmica, está el divertor (véase Figura 1 a), cuyas funciones son: por un lado, extraer la energía térmica del plasma, y, por otro lado, los productos de la reacción nuclear. El divertor estará compuesto por cincuenta casetes sobre una estructura de acero ferrítico/martensítico de activación reducida EUROFER'97 [1], y las zonas en contacto con el plasma estarán constituidas por unidades elementales denominadas “monobloques” o *mock-ups*. El componente principal de cada bloque será wolframio, refrigerado mediante tuberías de una aleación de CuCrZr.

Sin embargo, la inmiscibilidad del CuCrZr y el W y sus diferentes coeficientes de expansión térmica, hacen que esta unión no sea sencilla. Entre las posibles alternativas propuestas, se encuentra la deposición de un recubrimiento de composición gradual W-Cu que pueda actuar como intercara, facilitando así la unión monobloque-tubería (Figura 1).

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Deposición de los recubrimientos

Existen numerosas técnicas para la deposición de recubrimientos, empleándose en la mayoría de ellas la evaporación del material para formar la capa deseada sobre el sustrato, o las reacciones químicas entre los elementos para la formación del recubrimiento [2].

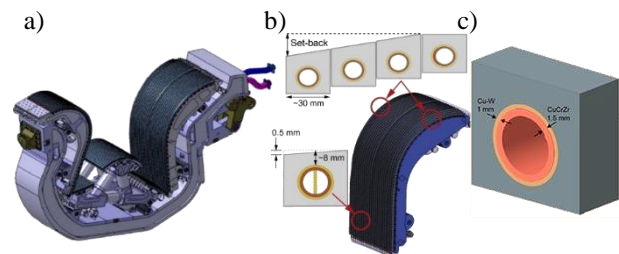


Figura 1. a) Esquema del divertor en el reactor de fusión ITER, b) Localización de los mock-ups de W que constituyen las áreas de incidencia térmica en el divertor y c) Esquema de un monobloque de W rodeando la tubería de CuCrZr.

Las grandes diferencias de densidad y de punto de fusión entre el W y el Cu, su baja humectabilidad, su mutua insolubilidad, y su nula reactividad química [3–5] hacen imposible su deposición con las técnicas tradicionales.

Por todo lo anterior, se propone la deposición mediante proyección en frío o *Cold Spray* por ser particularmente adecuado en este caso, ya que se caracteriza por la ausencia de fusión. Las partículas son proyectadas a elevada velocidad, lo que hace posible la deposición y unión por su deformación plástica durante el impacto contra el sustrato. De esta forma, la solubilidad entre los elementos es innecesaria, el único requisito es que al menos uno de ellos sea dúctil a temperatura ambiente; la

densidad conseguida es elevada dado que el material dúctil tiende a cerrar los huecos existentes; al no fundir las partículas, la reactividad superficial de las mismas es mínima, lo que disminuye la presencia de óxidos en el recubrimiento [6–8]. Además, esta técnica permite realizar deposiciones sobre cualquier tipo de geometría, algo fundamental para su aplicación en tuberías, como este caso [5, 7,9,10].

La dureza de los recubrimientos se ha medido con un microdurómetro Vickers y un nanoindentador, los

resultados obtenidos revelan valores de microdureza entre un 15 % y un 30 % inferiores a los de nanodureza (véase Tabla 1). Las grandes diferencias de densidad y de punto de fusión entre el W y el Cu, su baja humectabilidad, su mutua insolubilidad, y su nula reactividad química [3–5] hacen imposible su deposición con las técnicas tradicionales.

Tabla 1. Porosidad, dureza y módulos de elasticidad de los materiales de estudio

Material	Porosidad			Dureza			Módulo de elasticidad			
	Calculada (%)	Real (%)	Análisis de <i>ImageJ</i> (%)	nH (GPa)	μ H (GPa)		E_{th} (GPa)	nE (GPa)	E_{RF} (GPa)	E_{TRAC} (GPa)
				75 mN	0,5 mN	1N				
100 %Cu	0.41	2.06	0.10 ± 0.04	1.94 ± 0.02	1.57 ± 0.04	1.55 ± 0.02	124.00	124.9 ± 0.8	100.55	98 ± 7
75 %Cu	0	0	3.6 ± 0.3	2.2 ± 0.1	1.87 ± 0.06	1.77 ± 0.06	164.65	140 ± 6	129.55	101 ± 5
50 %Cu	1.01	3.76	2.26 ± 0.09	2.9 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.26 ± 0.09	213.43	169 ± 7	147.30	110 ± 20
25 %Cu	1.79	0.42	2.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1	1.89 ± 0.05	2.0 ± 0.2	221.56	147 ± 4	159.03	119 ± 8

Los recubrimientos evaluados en este trabajo han sido fabricados mediante *Cold Spray* en las instalaciones del CEA (*Commissariat à l'énergie atomique et aux Energies Alternatives*) en Cadarache, Francia. Sobre un bloque rectangular de Al que ejerce de sustrato, se proyectaron partículas de Cu y W de pequeño tamaño (5-50 μ m), aceleradas por gas nitrógeno presurizado entre 10 y 50 bar, y calentado a temperaturas inferiores a los 1000 °C. Obteniendo con ello 4 recubrimientos de ~300 μ m, con una composición teórica en volumen de 100 %Cu, 75 %Cu-25 %W, 50 %Cu 50 %W, 25 %Cu-75 %W.

2.2. Caracterización física y mecánica

Se ha realizado un estudio de las propiedades mecánicas de los 4 recubrimientos determinando, a través de diferentes técnicas, la densidad, la porosidad, la dureza, el módulo de elasticidad, y la resistencia mecánica, junto con un estudio microestructural para conocer la homogeneidad de los mismos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el cálculo de las densidades se emplearon tanto el método de Arquímedes como el análisis de las imágenes con el software *ImageJ*. Las densidades experimentales y teóricas de los recubrimientos son prácticamente iguales, lo que supone una porosidad media del 2-3%.

A pesar de la escasa porosidad, se han identificado dos tipos de porosidad: poros completamente circulares, consecuencia de la aparición de alguna burbuja que queda atrapada en el interior del Cu durante el proceso de fabricación, y poros relacionados con la pérdida de partículas de W de la superficie de Cu, como consecuencia del arranque durante el pulido metalográfico, siendo estos

últimos debidos a una mala adhesión entre materiales durante la pulverización.

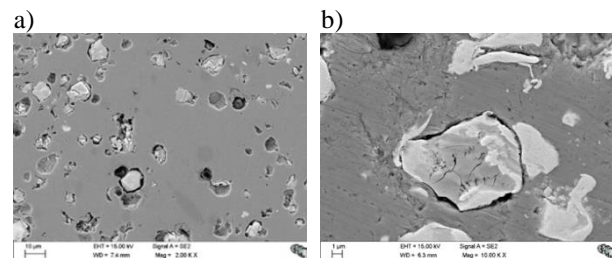


Figura 2. Micrografías SEM de la porosidad observada de barrido SEM en el material 75 %Cu, a) Porosidad circular y b) Falta de adhesión de las partículas de W.

La explicación a este efecto puede encontrarse en el tamaño de la huella dejada en la superficie. De cualquier forma, las durezas calculadas sobre la superficie son bastante homogéneas independientemente de la carga que se haya aplicado, y los recubrimientos presentan valores de durezas mayores a medida que el contenido en W aumenta, pero siempre intermedios entre el W y el Cu. Además, se han realizado indentaciones a lo largo del espesor de los recubrimientos, descartando la formación de una interfase, al no apreciarse un gradiente de durezas.

Aunque es necesaria una puntualización: las propiedades mejoran solo hasta el recubrimiento 50 %Cu, y luego se estabilizan. Este hecho se ha investigado, llegando a la conclusión de que los recubrimientos tienen un 30-50% menos de W del esperado, lo que supone que los recubrimientos 50 %Cu y 25 %Cu tienen prácticamente la

misma composición, y por lo tanto las mismas propiedades. El motivo de esta pérdida de partículas está muy probablemente en un rebote de partículas de W durante la fase de deposición.

Los módulos de elasticidad se han obtenido a través de 3 métodos diferentes: nanoindentación (nE), frecuencia de resonancia (E_{RF}) y pendiente de la curva tensión-deformación del ensayo de tracción (E_{TRAC}), como se muestran en la Tabla 1. Los resultados, independientemente del método empleado, se encuentran por debajo de los valores teóricos, pero la tendencia es la esperada: a medida que el porcentaje de W es mayor, el módulo de elasticidad aumenta.

3.2. Resistencia a tracción

Las sollicitaciones mecánicas de tipo tracción, son muy importantes en esta aplicación, dado que el material dentro del reactor va a estar sometido a cargas de tracción y compresión por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica.

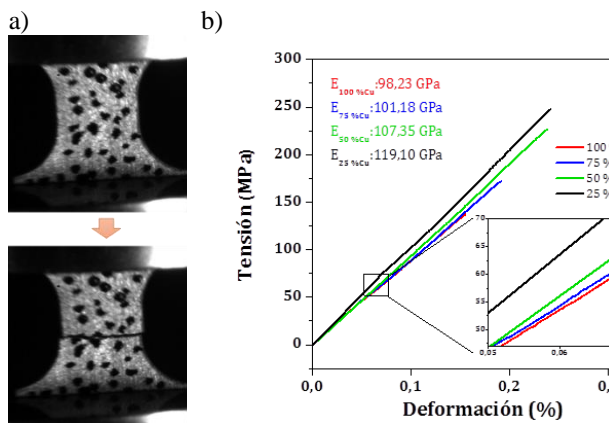


Figura 3. Ejemplo de la rotura del recubrimiento 50 %Cu, y curvas tensión-deformación resultantes del ensayo de tracción uniaxial de los recubrimientos.

Una vez caracterizados todos los materiales, los recubrimientos se aislaron de los respectivos sustratos y se mecanizan probetas con forma de hueso de perro. Los ensayos de tracción se realizan hasta rotura, y a temperatura ambiente, extrayéndose la resistencia máxima, así como el módulo de elasticidad de la curva tensión deformación. Debido a las dimensiones milimétricas de las probetas, y para obtener las deformaciones reales durante el ensayo de tracción, se recurrió al sistema de Correlación Digital de Imágenes (DIC), al ser imposible acoplar un extensómetro por su pequeño tamaño. Para asegurar una toma de datos correcta, fue necesaria la calibración del sistema con probetas de aluminio de valores tabulados.

Las curvas tensión-deformación, revelan un comportamiento elástico y lineal hasta rotura, lo que podría resultar extraño dado que el Cu es un material dúctil y el W a temperatura ambiente es frágil; pero hay que tener en cuenta que la sección media de las probetas es de 2.5 mm de ancho por 0.23 mm de espesor.

Finalmente, se realizó el estudio fractográfico de las probetas ensayadas a tracción, para analizar los

mecanismos de fallo que tienen lugar, y poder explicar de manera detallada porqué las propiedades mejoran con la adición de W. Analizando las micrografías, se puede ver

cómo las partículas de W están intactas, y aunque se podía esperar un comportamiento frágil de las mismas, no presentan fractura ni intergranular, ni transgranular, sólo falta de adhesión. El Cu por su parte, muestra una deformación plástica, que no se refleja en las curvas tensión-deformación por el reducido tamaño de las probetas. A pesar de que las partículas de W mantienen su integridad, los resultados procedentes de los ensayos de tracción, revelan una mejora de las propiedades, llevando a pensar que las partículas de W actúan como inhibidoras en el crecimiento de grietas.

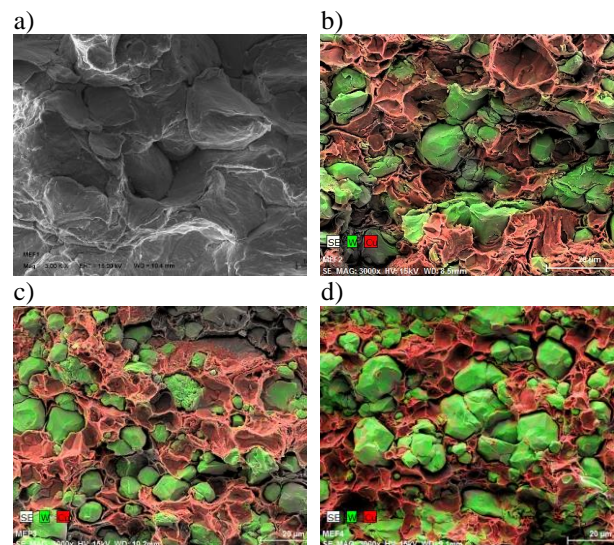


Figura 4 Fractografías SEM de los materiales junto con análisis EDX en aquellos con %W. Materiales: a) 100 %Cu. b) 75 %Cu. c) 50 %Cu. d) 25 %Cu.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se ha llegado son:

- La proyección en frío es sin duda la técnica más adecuada para esta aplicación, ya que permite depositar de manera eficiente materiales tan diferentes como el Cu y el W sin generar productos de oxidación, y permitiendo depositar sobre cualquier geometría.
- La composición real de los recubrimientos 50 %Cu y 75 %Cu, presenta un desfase de partículas de W de aproximadamente un 30-50 %. Esta disminución del contenido de W puede deberse al rebote durante el proceso de fabricación.
- Las propiedades mecánicas como dureza, densidad, módulo de elasticidad y resistencia a tracción se han medido a través de diferentes técnicas, demostrando que todas ellas aumentan a medida que el contenido en W es mayor.
- El comportamiento mecánico macroscópico del material, i.e. curvas de tracción, es elástico y lineal hasta rotura. Al observar la superficie de fractura, se aprecia una gran deformación del Cu por su carácter dúctil, mientras que el W permanece intacto. Este efecto es debido al escaso espesor de las probetas.

5. REFERENCIAS

- [1] I. Carvalho, Steels for nuclear reactors: Eurofer 97, (2016).
- [2] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, CSIC - CSIC Press, Madrid, 2003.
- [3] M. Amirjan, K. Zangeneh-Madar, N. Parvin, Evaluation of microstructure and contiguity of W/Cu composites prepared by coated tungsten powders, Elsevier Ltd, 2009.
- [4] A. Ibrahim, M. Abdallah, S.F. Mostafa, A.A. Hegazy, An experimental investigation on the W-Cu composites, 2009.
- [5] H.K. Kang, S.B. Kang, Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, 2003.
- [6] S. Yin et al., Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications, 2018.
- [7] M. Villa, J. Fernández, J.M. Guilemany, La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición; Cold gas spray (CGs): An alternative to conventional deposition technologies, 2012.
- [8] S. Yin, R. Jenkins, X. Yan, R. Lupoi, Microstructure and mechanical anisotropy of additively manufactured cold spray copper deposits, 2018.
- [9] W. Li et al., Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review, 2018.
- [10] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen, Cold spraying – A materials perspective, Elsevier Ltd, 2016.