

Este documento está publicado en:

Macía, E.; Cornide, J.; García-Junceda, A.; Díaz, L.A.; Campos, M. (2017). Estudio de la evolución microestructural de un acero ferrítico ODS de grupo 4 (Y-Al-Ti-Zr) consolidado por consolidación SPARK Plasma Sintering (SPS). *VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 Junio de 2017*, 6 pp. (ISBN 978-84-697-3650-0).

Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 Junio de 2017

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN ACERO FERRÍTICO ODS DE GRUPO 4 (Y-Al-Ti-Zr) CONSOLIDADO POR CONSOLIDACIÓN SPARK PLASMA SINTERING (SPS).

E.Macía¹, J.Cornide¹, A-García-Junceda², L.A. Díaz³, M. Campos¹.

¹ UNIVERSIDAD CARLOS III, Av. Universidad 30, 28911 Leganés e-mail del autor:
emacia@ing.uc3m.es, jcornide@ing.uc3m.es, campos@ing.uc3m.es,

²IMDEA Materiales IMDEA C/Eric Kandel 2, 28906, Getafe, Madrid, Spain,
andrea.garciajunceda@imdea.org

³CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGIA, Av. de la Vega, 4-6, 33940 El Entrego.
la.diaz@cinn.es

Abstract (Max 250 palabras):

Los aceros ferríticos ODS son extraordinarios candidatos para su uso en los nuevos reactores nucleares de tipo IV debido a su buen comportamiento a fluencia y bajo irradiación. El uso de elementos de aleaciones como el Ti, Al, Y favorecen la aparición de nanoclusters y nanoprecipitados que limitan el movimiento de dislocaciones, endureciéndolos y mejorando así su comportamiento a fluencia. Con la incorporación del Zr se pretende mejorar la estabilidad térmica de los óxidos precipitados y con ello la temperatura de trabajo. En este caso, el acero ferrítico ODS se ha desarrollado por molienda mecánica de alta energía. Este método proporciona estructuras cristalinas con una gran cantidad de energía almacenada que, al encontrarse heterogéneamente distribuida, produce una recristalización no homogénea durante la etapa de consolidación. La microestructura final obtenida por consiguiente, presenta un tamaño de grano heterogéneo. Con el fin de estudiar este fenómeno, se consolidaron las piezas por SPS haciendo uso de distintas condiciones de consolidación. Se seleccionó una temperatura de sinterización, 1373 K y distintas velocidades de calentamiento (de 100 a 600 °C/min). La estructura obtenida se ha caracterizado mediante difracción de rayos x y microscopía electrónica. Además, con el fin de analizar las propiedades mecánicas del material, se han llevado a cabo ensayos de dureza Vickers y de tracción en probetas subdimensionadas a temperatura ambiente.

Palabras clave: Aceros ODS, Aleación mecánica, Spark Plasma Sintering (SPS).

Área temática: Materiales para aplicación en condiciones extremas.

Tipo de presentación: oral

Abstract

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) ferritic Steels are extraordinary candidates for nuclear applications due to their good behavior at high temperature and under irradiation conditions .ODS ferritic steel was produced

by mechanical alloying and SPS to obtain a complex nanostructure. A four group elements (Y-Ti-Al-Zr) was selected to improve the stability of the precipitates since they are the main responsible for the thermal stability of fine structure. The heterogeneous distribution of stored energy due to the high energy attrition of MA powder will produce an inhomogeneous recrystallization during the consolidation step. After SPS consolidation a heterogeneous grain size distribution was attained, as recrystallization depends on the plastic deformation degree, on the composition of each particle and on the oxide dispersion promoted. Therefore sintering cycle was performed at 1373 K following fast heating rates (from 100 to 600 °C/min) to minimize porosity. The final microstructures were characterized by XRD and electron microscopy (SEM and TEM). In addition, Vickers microhardness and tensile tests was performed to analyze the mechanical response at R.T.

1. Introducción

Los aceros ferríticos ODS presentan un óptimo comportamiento bajo irradiación y a fluencia, esto se debe debido tanto a su estructura cristalina de tipo BCC como a la presencia de nanoprecipitados distribuidos de forma uniforme en la matriz producido por elementos de aleación como el Ti, Al y Y[1][2]. Haciendo uso de técnicas pulvimetalúrgicas, se pretende obtener un acero ferrítico de grupo 4 (Y-Al-Ti-Zr) que cumpla con las prestaciones exigidas. En este trabajo, se propone evaluar el comportamiento de un acero ferrítico ODS de composición, Fe-14Cr-3W-0.4Ti-0.25Y₂O₃-0.6Zr. El Zr presenta una afinidad por el oxígeno superior a la Y, Ti, Al formando óxidos complejos nanométricos dispersos homogéneamente por la matriz de Fe que ayudan a dispersar las partículas formadas y reduce el posterior engrosamiento de las mismas. La energía de unión entre el Zr, Y y O es superior a la presente entre Y, Al y O. En otras palabras la presencia de Zr puede refinar los nanóxidos presentes en la matriz dando lugar a una mejora en el comportamiento a alta temperatura manteniendo la elevada resistencia a corrosión provocada por el Al[3][4]. El uso de las denominadas Fast techniques en las cuales englobamos el SPS se caracteriza por emplear elevadas rampas de calentamiento combinadas con presión y temperatura que posibilitan reducir los tiempos de sinterización reduciendo el crecimiento de grano y con ello manteniendo la nanoestructura alcanzada durante la molienda mecánica[5]. En este trabajo se usan distintas rampas de calentamiento que modifican el efecto Joule generado en la superficie de las partículas,[6]. El objetivo final es evaluar la influencia tanto en la densificación del material como en el crecimiento del grano.

2. Procedimiento experimental

El acero ferrítico de tipo ODS producido en este trabajo, se obtuvo mediante aleación mecánica. Para ello se partió de un polvo prealeado Fe-14Cr-5Al-3W (Sandvik Osprey Powder Group), polvo elemental de Ti (Gfe mbH, Nuremberg, Alemania), polvo de Y₂O₃ (TJ Technologies & Materials Inc., Shanghai, China) y polvo de Zr elemental (Good Fellow Cambridge) con el fin de obtener las composiciones que se detallan en la Tabla 1. La aleación mecánica se llevó a cabo en un molino attritor horizontal (ZOZ modelo CM01). Para minimizar la contaminación del polvo se purgó el sistema en vacío y la molienda se realiza en una atmósfera controlada de Argón (99.9995 vol%). La relación bolas polvo

usada fue de 20:1 con una velocidad de rotación de 800 rpm y un tiempo de molienda efectiva de 50h.

Tabla 1. Composición (wt.%) de los polvos usados y densidad teórica ρ_{min} y ρ_{max} (g/cm³)*

Nomenclatura	Fe	Cr	Al	W	Ti	Zr	Y ₂ O ₃	ρ_{min}	ρ_{max}
Preal14Al	Bal.	14 ^P	5 ^P	3 ^P	-	-	-	7.21	7.85
14Al-ODS-Ti-Zr		14Al Balance			0.4 ^E	0.6 ^E	0.25 ^E	7.16	7.86

El polvo obtenido se estudió por difracción de rayos X (Xpert Philips con un filamento de Cu α). Los experimentos se llevaron a cabo con un step size de 0.02 y con un tiempo por paso de 7.6 segundos, barriendo entre $2\theta=40$ y 50° . La distribución del tamaño de partícula se midió haciendo uso del Mastersizer 2000 (ASTM B 822-02).

Con el objetivo de obtener piezas densas se hizo uso de la técnica Spark Plasma Sintering (SPS) para consolidar el polvo aleado mecánicamente. El polvo se introduce en una matriz de grafito de 20 mm de diámetro y se realiza un vacío del orden de 10^{-2} - 10^{-3} Pa. Para evitar la contaminación de la matriz de grafito se usa una lámina de wolframio (25 μ m). Con el fin de determinar la influencia de la rampa de calentamiento sobre la consolidación final de la pieza se realizaron los ciclos de sinterización que se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Ciclos de consolidación realizados por SPS

Ciclo		Nomenclatura muestras
1	P: 80 MPa; 100 °C/min, 1100 °C, 5 min	14Zr100
2	P: 80 MPa; 200 °C/min, 1100 °C, 5 min	14Zr200
3	P: 80 MPa; 400 °C/min, 1100 °C, 5 min	14Zr400
4	P: 80 MPa; 600 °C/min, 1100 °C, 5 min	14Zr600

Las microestructuras se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Philips XL-30 y FEI Teneo). Finalmente las propiedades mecánicas del material se estudiaron con microdureza y tracción sobre probetas subdimensionadas. La microdureza se realizó con una carga de 200 gf (Zwick Rockel). Los ensayos de tracción se hicieron sobre probetas de 10 mm de longitud con forma de hueso (Fig. 1) (micromáquina, Kammrath & Weiss, velocidad de desplazamiento de mordaza de 2μ s⁻¹).

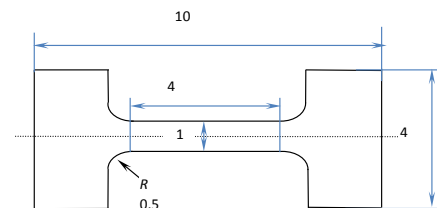


Fig. 1. Esquema probeta de tracción

(micromáquina, Kammrath & Weiss, velocidad de desplazamiento de mordaza de 2μ s⁻¹).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del polvo molido:

Durante el proceso de aleación mecánica se va a producir una elevada deformación plástica, microsoldadura y fenómenos de fractura que conducirán a cambios microestructurales en el polvo obtenido (Fig. 2). Este irá pasando por sucesivas etapas de afino de grano que desembocará en la nanoestructura

* La densidad de los polvos se ha acotado considerando la regla de las mezclas (1) y la densidad que tendría un compacto libre de poros (2).

$$\rho_{max} = \sum w_i \cdot \rho_i \quad \rho_{min} = 1/\sum(w_i/\rho_i)$$

(1) (2)

final del mismo. Para ello es esencial controlar el tamaño de dominio cristalino y las microdeformaciones, con el tiempo de molienda.

La elevada densidad de defectos generados durante el proceso de molienda provoca una reducción del tamaño de dominio cristalino (TDC) [7]. A su vez, la elevada deformación junto con la introducción de elementos de aleación como el Ti, Y, Zr produce una distorsión en la red cristalina que dará lugar a un incremento de las microdeformaciones según progresa la molienda [8]. Para tiempos largos de molienda se produjo por recombinación de defectos estructurales, una leve relajación de la red lo que conlleva una disminución de las microdeformaciones (Fig. 3).

3.2 Caracterización de las muestras consolidadas: Efecto de la velocidad de calentamiento.

Las microestructuras de las muestras procesadas con distintas velocidades de calentamiento (Fig. 4) muestran una distribución heterogénea de grano compuesta por colonias de granos submicrométricos y granos micrométricos, conocida como estructura bimodal [3][9]. Estas estructuras son debidas a la distinta energía mecánica acumulada en cada una de las partículas durante la molienda, así como a la diferencia en el grado de aleación que cada una alcanza. Esto hace que el polvo tras su consolidación no recrystalice de forma homogénea [10][11]. La colonias de grano submicrométrico están afectadas por la velocidad de calentamiento, aumentando la cantidad según aumenta la velocidad y afinando el grano que estas contienen. En el caso de la muestra consolidada a 600 °C/min la fracción en volumen de las colonias es del 23% y para 100 °C/min del 18%. Sin embargo, y en contra de los resultados recogidos en [6][12], no se ha constatado una mejora en la densificación al aumentar la velocidad de calentamiento. La presencia de carburos tipo MC ó M₂C queda patente en la muestra 14Zr100 y 14 Zr200. El análisis EDX revela que se trata de un carburo complejo de Cr y W. El carbono necesario para la formación de dichos carburos proviene de la contaminación en la molienda mecánica. Al ser una

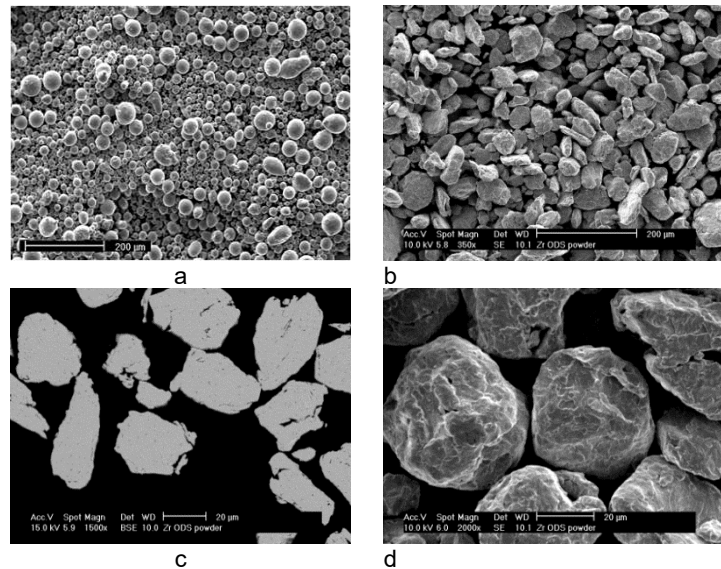


Fig. 2.a) Polvo prealeado Fe₁₄Cr₅Al₃W (D₅₀=29,83), b) Polvo de molienda mecánica con Zr (D₅₀=65,5), c) d) sección transversal y detalle del polvo de molienda con Zr.

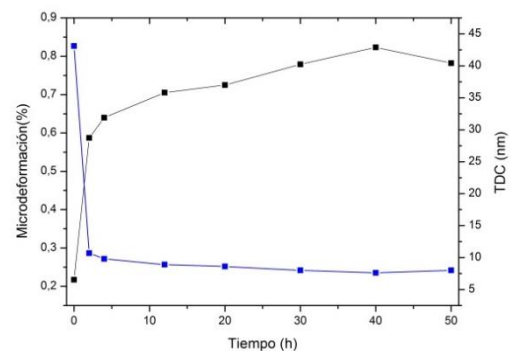


Fig. 3. (izq.) Evolución del tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones.

técnica de consolidación de baja difusividad, parece que con el incremento de la velocidad de calentamiento se dificulta su aparición.

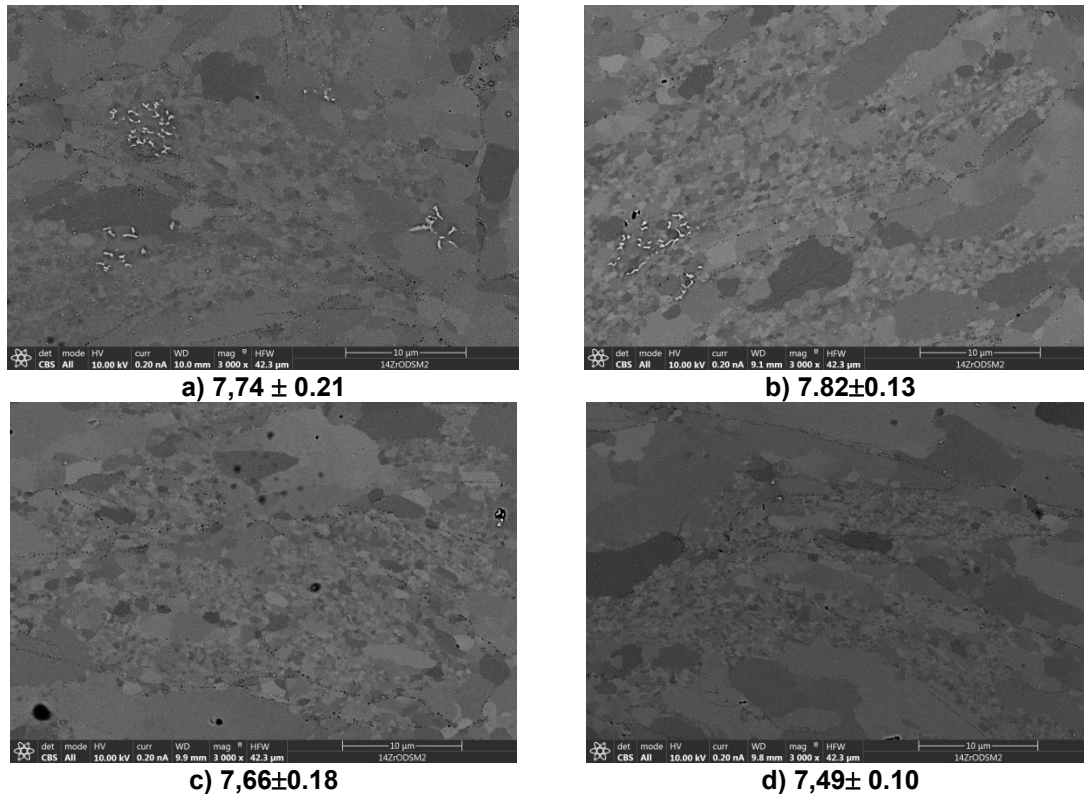


Fig. 4. Muestras consolidadas modificando la velocidad de calentamiento y sus respectivas densidades obtenidas con picnómetro de He (g/cm^3): a) 100 °C/min, b) 200 °C/min, c) 400 °C/min y d) 600 °C/min.

3.3 Estudio de las propiedades mecánicas: Medidas de dureza

La capacidad que tiene la molienda de alcanzar una nanoestructura y de disolver los formadores de óxidos para que posteriormente puedan reprecipitar produce una microestructura característica (Fig. 2) que tiene asociada un aumento de dureza con respecto al prealeado de partida (Fig. 5). Además se puede observar un aumento de microdureza con respecto al mismo ODS sin Zr (“+Ti-Y₂O₃”) obtenido en trabajos previos [13]. La dureza depende de forma directa del tamaño de grano, del grado de aleación y de la densidad de la pieza. Aunque la densidad disminuye a medida que se aumenta el heating rate, el refinamiento del tamaño de las colonias de grano fino es más determinante en el valor de la microdureza. Los valores obtenidos son comparables con otros ODS consolidados por métodos más tradicionales como HIP o HR [14][15].

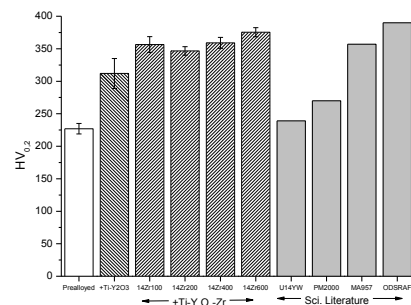


Fig. 5. Microdureza y comparativa con otras calidades de aceros similares[14][15].

3.4 Estudio de las propiedades mecánicas: Medidas de tracción

El equilibrio que se ha alcanzado entre valor de tenacidad (área bajo la curva), y la resistencia máxima a tracción (Tabla 3) resulta muy interesante

de cara a la futura puesta en servicio del material. Destaca el valor de resistencia máxima de la muestra 14Zr600. Este mismo acero ha sido el que mayor cantidad de colonias de grano ultra fino tiene, así como el que mayor Microdureza ha alcanzado. Los valores obtenidos son comparables con aquellos obtenidos en trabajos previos especialmente en el ratio de endurecimiento o 'Hardening ratio'(HR) [16].

Tabla 3. Propiedades a tracción de las muestras consolidadas

Nomenclatura muestras	RM(MPa)	LE(MPa)	Tenacidad(MPA)	HR	Def.total(%)
14Zr100	976 ± 14	724 ± 31	197 ± 10	1,4	25 ± 2,3
14Zr200	960 ± 3	671 ± 1	207 ± 2	1,4	25,8 ± 0,3
14Zr400	973 ± 9	703 ± 17	192 ± 9	1,4	23,6 ± 1,1
14Zr600	1040 ± 10	814 ± 17	195 ± 9	1,3	22,4 ± 0,8

Conclusiones:

El uso de aleación mecánica permite obtener un polvo nanoestructurado que posteriormente determina las propiedades finales del material.

Una modificación en la velocidad de calentamiento afecta la microestructura de grano dual generada, aumentando y afinando las colonias de grano pequeño con el aumento de la velocidad. Los efectos sobre la distribución dual de grano se ven reflejados en el comportamiento mecánico. Alcanzándose las mayores microdurezas y mejores balances entre tenacidad y resistencia conforme se aumentan las colonias de grano ultrafino.

AGRADECIMIENTOS

La financiación obtenida por el proyecto MAT2013-47460-C5-S-P ha posibilitado esta investigación

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Rajan, V. S. Sarma, T. R. G. Kutty, and B. S. Murty, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 558, pp. 492–496, 2012.
- [2] C.-L. Chen, A. Richter, R. Kögler, and G. Talut, *J. Nucl. Mater.*, vol. 412, no. 3, pp. 350–358, May 2011.
- [3] J. Isselin, R. Kasada, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, and F. Abe, *Mater. Trans.*, vol. 51, no. 5, pp. 1011–1015, 2010.
- [4] A. Yabuuchi, M. Maekawa, and A. Kawasuso, *J. Nucl. Mater.*, vol. 430, no. 1–3, pp. 190–193, Nov. 2012.
- [5] Q. X. Sun, Y. Zhou, Q. F. Fang, R. Gao, T. Zhang, and X. P. Wang, *J. Alloys Compd.*, vol. 598, no. 3, pp. 243–247, 2014.
- [6] I. Bogachev, E. Grigoryev, O. L. Khasanov, and E. Olevisky, *Jom*, vol. 66, no. 6, pp. 1020–1026, 2014.
- [7] J. M. Torralba, L. Fuentes-Pacheco, N. García-Rodríguez, and M. Campos, *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 5, pp. 813–817, Sep. 2013.
- [8] H. Xu, Z. Lu, D. Wang, and C. Liu, *Nucl. Mater. Energy*, vol. 7, pp. 1–4, 2016.
- [9] H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C. A. Williams, A. J. London, K. Dawson, Z. Hong, M. J. Gorley, C. R. M. Grovenor, G. J. Tatlock, S. G. Roberts, M. J. Reece, H. Yan, and P. S. Grant, *J. Nucl. Mater.*, vol. 464, pp. 61–68, Sep. 2015.
- [10] X. Boulnat, D. Fabrègue, M. Perez, S. Urvoy, D. Hamon, and Y. de Carlan, *Powder Metall.*, vol. 57, no. 3, pp. 204–211, 2014.
- [11] Y. Y. Chen, H. B. Yu, D. L. Zhang, and L. H. Chai, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 525, no. 1–2, pp. 166–173, 2009.
- [12] M. S. Staltsov, I. I. Chernov, I. A. Bogachev, B. A. Kalin, E. A. Olevisky, L. J. Lebedeva, and A. A. Nikitina, *Nucl. Mater. Energy*, 2016.
- [13] A. García-Junceda, N. García-Rodríguez, M. Campos, M. Cartón-Cordero, and J. M. Torralba, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 11, pp. 3582–3587, 2015.
- [14] Z. Oksiuta and N. Baluc, *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, no. C, pp. 426–429, 2009.
- [15] V. De Castro, T. Leguey, M. A. Auger, S. Lozano-Perez, and M. L. Jenkins, *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 217–220, 2011.
- [16] N. García-Rodríguez, M. Campos, J. M. Torralba, M. H. Berger, and Y. Bienvenu, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 13b, pp. 1676–1684, 2014.