



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS
TENSIONES APLICADAS Y LA
ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA
SOBRE LA PRECIPITACIÓN
DE HIDRUROS EN ALEACIONES
BASE Ti**

Adriana Ángela Politi

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Profesor Jorge A. Sábato"

Título: *"Estudio del efecto de las tensiones aplicadas y la orientación cristalográfica sobre la precipitación de hidruros en aleaciones base Ti".(*)*

por: Lic. Adriana Politi.

Director: Dr. Gustavo Vigna.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales.

República Argentina, 2001.

Resumen

El presente trabajo tiene por objetivo determinar la tensión umbral de reorientación de los hidruros, durante su precipitación, en muestras de α Ti de grano grande. En este estudio se tuvo en cuenta el efecto de la orientación cristalográfica de los granos en relación con las tensiones actuantes. Por tal motivo, se realizaron sucesivos ensayos de precipitación de hidruros bajo carga constante, en condiciones de enfriamiento lento, a partir de 260 °C y con niveles crecientes de carga.

Para lograr el objetivo del trabajo se maquinaron probetas de tracción a partir de placas de Ti puro que habían sido sometidas a un tratamiento térmico de crecimiento de grano. La orientación cristalina de los granos se determinó usando las técnicas de Laue y de Kossel. Se incrementó el contenido de H en las probetas a partir de ensayos de carga catódica. La observación de los hidruros precipitados en las probetas se realizó con microscopía óptica bajo luz polarizada.

Se obtuvo la distribución de orientaciones de los hidruros en las probetas sin la carga aplicada y con distintos niveles de carga impuesta a las mismas.

Del estudio realizado se concluye que el nivel umbral de tensión para la reorientación de hidruros en α Ti es de aproximadamente 26 MPa. Por último se señala que aquellos planos que se encuentran más próximos a ser perpendiculares al eje ténsil se ven favorecidos para la precipitación de hidruros. Si además ese plano corresponde a un prismático, el efecto de reorientación se ve aumentado.

Abstract

The objective of the present study is to determine the hydrides reorientation threshold stress during their precipitation in large grains of titanium samples. The effect of the crystallographic orientation related to the applied stress was taken into account in the present study. Successive hydrides precipitation tests with constant load applied were done, during slow cooling condition from 260°C and with increasing load levels.

In order to reach the objective of this study, tensile stress specimens were manufactured using commercial grade pure Ti plates, with large grains. The crystallographic orientation of the grains was determined using the Laue and Kossel techniques. Cathodic charge tests were used to increase the hydrogen contained in the samples. The observation of the precipitated hydrides in the specimens was done with optic microscopy under polarized light.

The distribution of the hydrides orientations in the specimens was obtained without applied load and with different load levels imposed.

This study showed that the hydrides reorientation threshold stress in α Ti is approximately 26 Mpa. Finally, those planes closest to a perpendicular to the tensile axe position are favored for the hydrides precipitation. Moreover, if this plane corresponds to a prismatic, the effect of reorientation is increased.

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS

- **INTRODUCCIÓN.**

- **CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.**

I.1: EL SISTEMA H - Ti.

I.1.1 FASES Y DIAGRAMAS DE FASES.

I.1.2 FASE α .

I.1.3 HIDRURO δ .

I.1.4 HIDRURO ε .

I.1.5 HIDRURO γ .

I.2: MECANISMOS DE FORMACIÓN DE HIDRUROS EN α Ti.

I.3: PLANOS DE HÁBITO.

I.4: MORFOLOGÍA DE LOS HIDRUROS.

I.5: PARÁMETRO DE DESAJUSTE.

I.6: CARACTERÍSTICA DE LOS HIDRUROS.

I.6.1 MACLADO.

I.6.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN.

I.6.3 AMPOLLADO.

I.7: ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS.

I.7.1 TÉCNICA DE LAUE.

I.7.2 TÉCNICA DE KOSSEL.

I.7.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA.

I.7.2.2 INTERPRETACIÓN DE LOS DIAGRAMAS.

I.7.2.3 DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN.

I.8: CARGA CATÓDICA.

• **CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

II.1: TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRECIMIENTO DE GRANO.

II.2: CARACTERIZACIÓN DE HIDRUROS.

II.2.1 MACLADO.

II.2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN.

II.2.3 AMPOLLADO.

II.3: MAQUINADO DE PROBETAS.

II.4: ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS.

II.4.1 TÉCNICA DE LAUE.

II.4.1.1 ORIENTACIÓN.

II.4.2 TÉCNICA DE KOSSEL.

II.5: CARGA CATÓDICA.

II.5.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE DIFUSIÓN Y HOMOGENEIZACIÓN.

II.6: ENSAYOS DE REORIENTACIÓN BAJO TENSIÓN.

II.6.1 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS SIN TENSIÓN.

II.6.2 TENSIÓN CRÍTICA RESUELTA DE CORTE.

II.6.3 ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN BAJO TENSIÓN.

• **CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

III.1: TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRECIMIENTO DE GRANO.

III.2: CARACTERIZACIÓN DE HIDRUROS.

III.3: ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS.

III.3.1 TÉCNICA DE LAUE.

III.3.2 TÉCNICA DE KOSSEL.

III.4: CARGA CATÓDICA.

III.5: ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN BAJO TENSIÓN.

III.5.1 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS SIN TENSIÓN.

III.5.2 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS PRECIPITADOS BAJO TENSIÓN.

- ***CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.***
- ***APÉNDICE I: CÁLCULO DE LA DIRECCIÓN CORRESPONDIENTE A LA TRAZA DE LOS HIDRUROS SOBRE LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA.***
- ***APÉNDICE II: CÁLCULO DE CARGA DE HIDRÓGENO.***
- ***REFERENCIAS.***

INTRODUCCIÓN

A pesar de que el titanio es el cuarto metal más abundante en la Tierra, recién en los últimos treinta años se han producido cantidades considerables para propósitos ingenieriles.

El titanio es resistente a un amplio rango de agentes químicos y naturales, y tiene una resistencia muy elevada al picado y a sufrir corrosión bajo tensión. En muchas aplicaciones, particularmente en presencia de cloruros, su resistencia a la corrosión es superior a la correspondiente de los aceros inoxidable.

La combinación de su alta resistencia a la tracción, su baja densidad ($4,505 \text{ g/cm}^3$) y la excelente resistencia a la corrosión ha permitido la expansión del uso del titanio en las industrias químicas, en implantes quirúrgicos por su biocompatibilidad, abandonando así su tradicional y casi exclusiva aplicación en la industria aeroespacial.

Por otro lado, se sabe que el titanio tiene gran afinidad para admitir elementos intersticiales como hidrógeno, lo que afecta las propiedades mecánicas del titanio puro.

Por ejemplo uno de los deterioros que puede ocurrir es que ocasione una seria pérdida de ductilidad. Esta pérdida de ductilidad por presencia de hidrógeno se denomina "*fragilización por hidrógeno*". Este fenómeno de fragilización ha sido reportado en numerosos materiales y en particular en materiales pertenecientes al grupo de metales de transición. El mecanismo por el cual el hidrógeno causa este efecto no está completamente entendido, pero lo cierto es que se puede pensar que existen dos orígenes distintos según sea que el material forme hidruros o no. En el caso del material de interés para este trabajo, titanio, es sabido que forma hidruros, por lo cual, la fragilización se debe a la formación y subsiguiente fractura frágil de los mismos. Debido a que la fase hidruro es frágil, las fisuras se propagan de un modo similar al clivaje a través de los hidruros o a lo largo de la interfase matriz - hidruro. La situación en el caso de aleaciones base Ti, se complica debido a la existencia de distintas fases, α (hcp) y β (bcc), las que poseen diferentes susceptibilidades al ataque por hidrógeno, ya que la fase α es más susceptible a la fragilización y posee una menor solubilidad y difusividad que la fase β [1]. Las aleaciones que contienen una mezcla de estas dos fases, se fracturan normalmente en la interfase de ambas fases.

Otro hecho a tener en cuenta además es que en la fase α Ti pueden formarse tres tipos de hidruros distintos, dependiendo de la concentración de hidrógeno. A baja concentración de hidrógeno, el hidruro tiene una estructura fct, cuando la concentración de hidrógeno es media la estructura que poseen es fcc con respecto a los átomos de Ti y para concentraciones cercanas a la composición límite, TiH_2 , los hidruros transforman a una estructura fct.

Luego, el estudio de la precipitación de hidruros en aleaciones base Ti reviste doble interés. Desde el punto de vista básico no existe aún un conocimiento completo sobre la relación existente entre la orientación cristalográfica, las tensiones aplicadas y la precipitación de hidruros. Desde el punto de vista tecnológico, se trata de minimizar la precipitación de hidruros, según ciertas direcciones en componentes sometidos a tensiones, por su efecto sobre la fragilización.

En este trabajo se propone como objetivo *determinar las condiciones de orientación cristalográfica y tensiones actuantes que producen una dada morfología, hábito y apilamiento en la precipitación de hidruros, en aleaciones base titanio*. El estudio propuesto pretende determinar el nivel umbral de tensiones que conducen a reorientación de hidruros en granos con orientación cristalográfica definida.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

I.1 EL SISTEMA H - Ti.

Los metales de transición pertenecientes al grupo IV B, titanio, circonio y hafnio, forman todos hidruros no estequiométricos, basados en una estructura del tipo fluorita, con una máxima relación atómica, hidrógeno - metal igual a 2.

A partir del trabajo realizado por Numakura y Koiwa en 1984/85 [2], se ha establecido que el sistema Ti/H es completamente isoestructural con el sistema Zr/H. Esto ha permitido unificar la denominación correspondiente a las fases hidruros de Ti con respecto a los de Zr. La notación que se ha aceptado para las distintas fases y que es utilizada actualmente es la siguiente:

- α para la solución sólida en Ti hcp.
- β para la solución sólida en Ti bcc.
- γ para la fase fct, metaestable, hidruro de Ti con una relación atómica H/Ti de 1:1 y $c/a > 1$.
- δ para la fase fcc hidruro de Ti.
- ϵ para la fase fct, hidruro de Ti con una relación atómica H/Ti de 2:1 y $c/a < 1$.

I.1.1 FASES Y DIAGRAMA DE FASES.

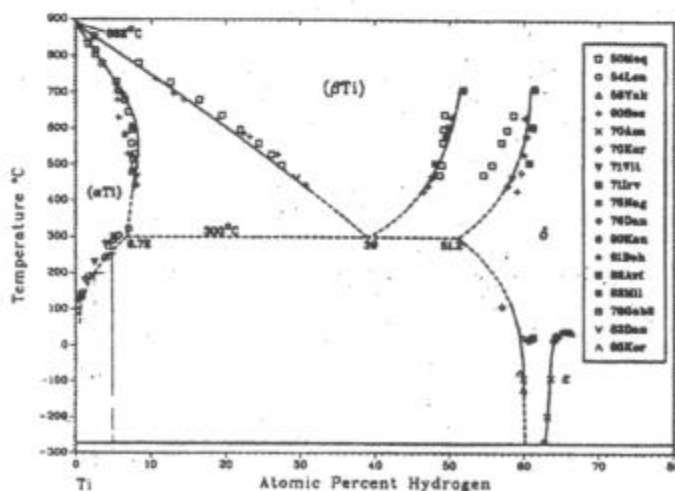
El diagrama de equilibrio aceptado actualmente para el sistema Ti - H es el que se observa en la figura n° 1, [3].

El Ti puro a $T_{amb.}$ tiene una estructura hcp, la cual es estable hasta 882°C, por arriba de esta temperatura, el Ti tiene una estructura bcc. La absorción de H, baja gradualmente el punto de fusión desde 1680°C hasta 1370°C para altas concentraciones de H.

El diagrama de fases para temperaturas menores a 900°C del sistema Ti/H es del tipo eutectoide, con hidrógeno formando solución sólida intersticial en α y β para bajas concentraciones del mismo.

La absorción de H baja la temperatura de transformación α - β y estabiliza la fase β , por lo que aumenta su rango de existencia y disminuye el correspondiente a la fase α .

La temperatura de la reacción eutéctide $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ ocurre a 319°C durante el calentamiento y a 216°C en enfriamiento [3]. La existencia de esta histéresis térmica entre ciclos de calentamiento y enfriamiento, se debe a que en general, la formación de hidruros esta asociada a cambios de volumen. Los desajustes que se producen entre la matriz y los hidruros contribuyen significativamente a las diferencias entre las temperaturas a la cual los hidruros se forman, durante el enfriamiento y se disuelven, durante el calentamiento.



Projected on the T-X plane from a P-X-T surface.

A. San-Martin and F.D. Manchester, 1987.

Figura n° 1: Diagrama de fase del sistema Ti-H.

1.1.2 FASE α

La solubilidad del hidrógeno en α - Ti a temperatura ambiente es muy baja, del orden de 20 – 22 ppm en peso ó 0.12% atómico [4]. La solubilidad aumenta con el incremento de temperatura hasta alcanzar su máximo valor a la temperatura eutéctide, luego permanece prácticamente constante hasta 600°C y para temperaturas mayores a ésta, decrece.

Paton et al. [5] han encontrado que la solubilidad limite aumenta desde 20ppm a 20°C hasta 300 ppm a 180°C, pero en la literatura existen diferencias considerables sobre este valor, atribuibles al uso de Ti de distintos grados de pureza.

Teniendo en cuenta el tamaño de los sitios intersticiales, tanto tetraedrales como octaedrales, en la red del Ti y considerando el tamaño de los átomos de H, se concluye que éste puede ocupar sólo sitios intersticiales octaedrales. Esta afirmación no es avalada por resultados experimentales en la literatura. Algunos autores han reportado que los átomos de H ocupan sitios tetraedrales en la red de α Ti [6].

1.1.3 HIDRURO δ

El hidruro δ (fcc) existe, para un amplio rango de concentraciones de hidrógeno, como un campo bifásico con α o β y forma un campo de una única fase para el rango de concentraciones (60 – 66) % at.H a T_{amb} . Se cree que esta fase tiende a precipitar cuando se enfría a baja velocidad la muestra que contiene hidrógeno en solución sólida, como ocurre en el caso del circonio. Sin embargo, la dependencia de la precipitación de cada fase con la velocidad de enfriamiento, es un punto actualmente en discusión.

Su fórmula no estequiométrica es : $Ti H_x$ con $1,50 < x < 1,94$.

Tiene una estructura cristalina del tipo fluorita ($Ca F_2$). La celda unitaria, cuyo parámetro de red determinado por rayos X es $a = 0,441 nm$ [7], contiene 4 átomos de Ti localizados a : (0,0,0) y (1/2,1/2,0) más permutaciones y ocho átomos de H situados en los intersticios tetraedrales [3].

El desajuste de volumen de los hidruros δ con respecto a la matriz α Ti, reportado por Puls es de 21% [8], por lo tanto su precipitación esta siempre asociada a grandes campos de deformación alrededor del precipitado y con la existencia de dislocaciones cerca de la interfase en la matriz de Ti.

En la figura n° 2 se pueden observar los parámetros de red de las fases δ y ϵ como función de la temperatura.

1.1.4 HIDRURO ϵ

Cuando la composición de los hidruros δ está muy próxima a la relación estequiométrica $Ti H_2$ a la T_{amb} , aparece una ligera distorsión de la red fcc, dando lugar a una transformación desde esta estructura a una estructura fct, tetragonal, con $c/a < 1$.

Estos hidruros tetragonales se denominan ϵ . La transformación mencionada anteriormente es reversible, ocurre a una temperatura crítica, que según H. J. Yakel Jr. [9] es $(310 \pm 4) \text{ K}$ para $\text{Ti H}_{1,99}$.

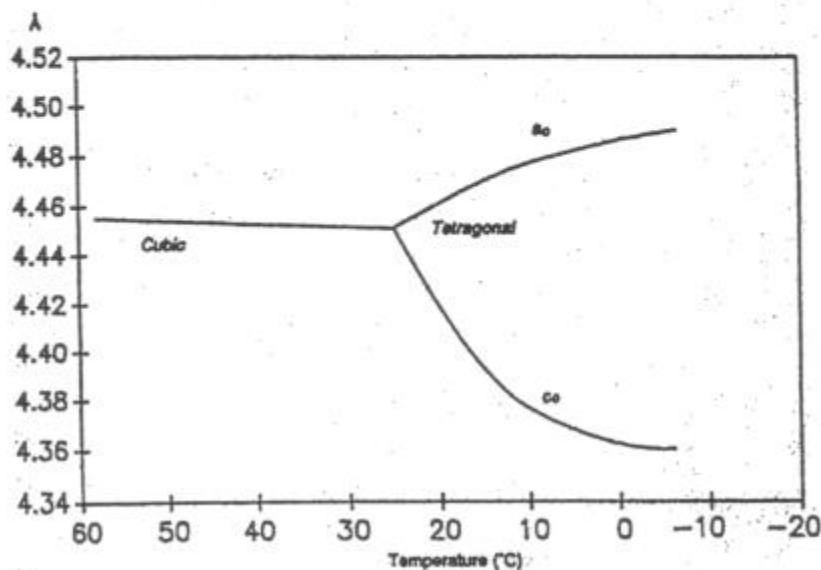


Figura n° 2: Parámetros de red de las fases δ (cúbica), y ϵ (tetragonal) como función de la temperatura.

Esta temperatura depende de la concentración de hidrógeno y está afectada además por la pureza del material.

Hay autores que indican que para hidruros TiH_x con $x < 1,70$ no existe esta transición.

Con respecto a los parámetros de red se puede mencionar que a una dada concentración de hidrógeno, el parámetro a disminuye, mientras que c aumenta, cuando la temperatura aumenta en el rango $(80 - 300)\text{K}$. Si se mantiene constante la temperatura a aumenta y c disminuye con el aumento de la concentración de hidrógeno [9].

1.1.5 HIDRURO γ

Este hidruro es una fase metaestable la cual aparece solamente en especímenes con baja concentración de hidrógeno. La existencia de un hidruro de Ti tetragonal con relación Ti : H de 1: 1, fue reportado por primera vez por Miron et al., en 1974, pero esta información

fue por tiempo ignorada hasta que en 1984 Numakura y Koiwa [2] confirmaron su existencia y establecieron a partir de ello que el sistema Zr/H era completamente isoestructural con el sistema Ti/H.

Usando rayos X, difracción de electrones junto con microscopia electrónica, Numakura encontró que, después de hidrogenar a 773K durante 10hs (la concentración de hidrógeno era de $\approx 3\%$ at) y enfriar en horno hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1K/min, la fase γ precipitaba como finas placas con parámetros de red: $a = 0,421\text{nm}$ y $c = 0,460\text{nm}$.

La celda unitaria contiene 4 átomos de Ti ubicados en $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, más permutaciones y 4 átomos de hidrógeno ordenados en $(1/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,3/4,3/4)$.

1.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE HIDRUROS EN α -Ti

La precipitación de hidruros en la matriz de α Ti requiere de un enriquecimiento local de átomos de hidrógeno y de un reacomodamiento de los átomos del metal. Es sabido que esta precipitación ocurre incluso a temperaturas bajas, en donde la difusión de átomos de titanio es despreciable, por lo cual el reacomodamiento de los átomos del metal debe ser causado por una transformación del tipo martensítica. Es decir, la formación de hidruros requiere del movimiento cooperativo de átomos de hidrógeno por difusión y de átomos de titanio por cizallamiento. Si este mecanismo formulado es operativo, es esperable que tanto los esfuerzos internos como las dislocaciones influyan en el modo de precipitación.

El mecanismo de formación de hidruros, en la matriz de α Ti se explica según Xiao [10] a partir de un modelo de transformación martensítica, que consta de dos pasos:

1) La red hcp transforma en fcc por cizallamiento: La transformación sin difusión de una estructura hcp (Ti) en una fcc (hidruro), se puede pensar como el pasaje de dislocaciones $a/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ a lo largo de cada segundos planos compactos (0001) en la red hcp.

La figura n°3 muestra una estructura de la red de Ti hcp proyectada a lo largo de la dirección [11-20] y la estructura del hidruro fcc a lo largo de la dirección [-110]. Las relaciones cristalográficas entre las estructuras hcp y fcc, pueden resumirse diciendo que el plano (0001) de la red hcp es paralelo al plano (111) de la red fcc y que las direcciones [11-20] (hcp) y [-110] son paralelas respectivamente.

2) Los átomos de hidrógeno difunden en la red fcc y causan una expansión de la misma de $\approx 5 - 9\%$. Las tensiones generadas por esta expansión serán relajadas de forma plástica o elástica en la matriz de Ti adyacente o por maclado de los hidruros. El ordenamiento de los átomos de hidrógeno en los hidruros produce una distorsión en la red fcc. Cuando la concentración de hidrógeno es baja, el ordenamiento de los mismos ocurre en una dimensión, dando origen a una estructura fct con una relación axial $c/a > 1$. A altas concentraciones de hidrógeno, el ordenamiento en dos dimensiones produce una estructura fct con $c/a < 1$.

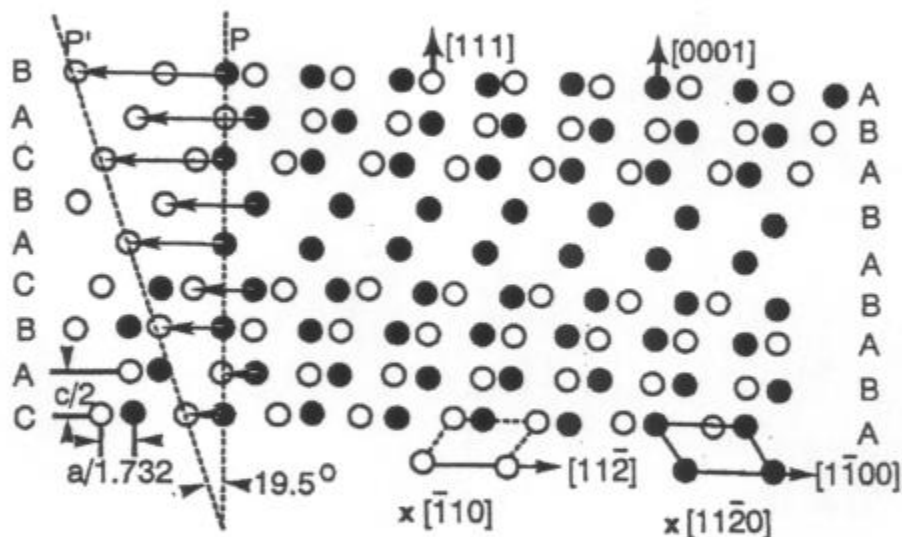


Figura n° 3: Relación estructural de la transformación desde una estructura hcp a una fcc.

Existen en la literatura autores como J. M. Howe y M. M. Tsai [11], que no avalan el modelo propuesto por Xiao. Una de las críticas que estos autores hacen al modelo propuesto es que el mismo es igualmente válido para transformaciones con o sin difusión, puesto que se les aplica a ambos tipos de transformaciones las mismas relaciones. Otra de las críticas hechas es que no existen en el trabajo de Xiao suficientes evidencias experimentales que demuestren que el hidruro primero existe como una red fcc cuyo parámetro está basado en αTi y que luego transforma en fcc con parámetro de red correspondiente al hidruro, por difusión de hidrógeno en la fase martensítica fcc.

1.3 PLANOS DE HÁBITO

Los planos de hábito microscópicos para la precipitación de hidruros en la matriz de α -Ti confirmados y avalados por estudios de microscopia de transmisión son: $\{0001\}$, $\{10-17\}$, $\{10-10\}$ y $\{10-11\}$. Otros planos de hábito que habían sido observados por microscopia óptica como: $\{10-12\}$, $\{11-21\}$ y $\{11-22\}$, no fueron confirmados por TEM [12]. Estas diferencias se deben a que los hidruros precipitan según un mecanismo autocatalítico como placas delgadas y lo que se observa por microscopia óptica no es, en general, el plano de hábito microscópico, sino el plano de hábito macroscópico resultante del apilamiento de los hidruros.

No existe en la literatura una total coincidencia en los planos de hábito reportados, por ej. O.T.Woo et al. [12] mencionan a $\{20-27\}$ como posible plano de hábito, mientras que Numakura [2] cita a $\{02-25\}$, sin embargo todos los autores no dudan en mencionar como principal plano de hábito a los prismáticos.

La ocurrencia de cada uno de los posibles planos de hábito depende de la composición de la aleación y de las condiciones del material. Por ej Paton y Spurling, [13], trabajaron con titanio de alta pureza y sólo encontraron como plano de hábito a los prismáticos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que las propiedades mecánicas del Ti son muy sensibles a impurezas, particularmente oxígeno, las cuales afectan la movilidad de dislocaciones, y por lo tanto también puede verse afectada la precipitación de hidruros por mecanismo de cizallamiento. La morfología de los hidruros puede afectarse con la presencia de impurezas, además de los planos de hábito [14].

Las relaciones de orientación entre las redes hcp y fcc reportadas en la literatura son:

- Para hidruros γ , de acuerdo a Woo et al.:

Plano de hábito prismático:

$$(0001)_{Ti} // (001)_{\gamma}$$

$$[-1-120]_{Ti} // [110]_{\gamma}$$

Plano de hábito casi basal $\{20-27\}$:

$$(0001)_{Ti} // (111)_{\gamma}$$

$$[1-210]_{Ti} // [1-10]_{\gamma}$$

- Para hidruros γ , de acuerdo a Numakura:

Plano de hábito prismático:

$$(01-10)_{\text{Ti}} // (-110)_{\gamma}$$

$$[2-1-10]_{\text{Ti}} // [110]_{\gamma}$$

Para plano de hábito casi basal $\{02-25\}$

$$(01-13)_{\text{Ti}} // (-110)_{\gamma}$$

$$[2-1-10]_{\text{Ti}} // [110]_{\gamma}$$

- Para hidruros δ , de acuerdo a Zhang et al., (relaciones de orientación):

$$(0001)_{\text{Ti}} // (100)_{\delta}$$

$$[2-1-10]_{\text{Ti}} // [011]_{\delta}$$

y

$$(0001)_{\text{Ti}} // (11-1)_{\delta} \text{ } (\approx 3^{\circ} \text{ desviación})$$

$$[2-1-10]_{\text{Ti}} // [011]_{\delta}$$

1.4 MORFOLOGÍA DE LOS HIDRUROS

Se mencionan dos posibles morfologías que pueden adoptar los hidruros microscópicos en α Ti: placas o agujas. Sin embargo, no parecen estar muy claros los factores que determinan la existencia de una dada morfología, pero por analogía con el caso de aleaciones base circonio se puede pensar que la primera se presenta en el caso de bajas velocidades de enfriamiento, mientras que la segunda ocurre a altas velocidades de enfriamiento.

Es importante destacar que lo anterior corresponde a hidruros microscópicos y no a macroscópicos. Los hidruros macroscópicos son el resultado de un apilamiento de hidruros microscópicos. Este apilamiento determina la morfología de los mismos, así para ángulos altos de apilamiento, la morfología observada es en forma de S. Esta morfología fue frecuentemente observada en muestras trabajadas en frío, probablemente por la existencia de gradientes de deformación dentro del grano. Por el contrario, si el ángulo de apilamiento es bajo, los hidruros macroscópicos se observan con una morfología similar a los hidruros microscópicos, es decir precipitan como placas o agujas, pero a diferencia de ellos son más alargados como resultado del apilamiento

1.5 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE DESAJUSTE

A continuación se calculan los parámetros de desajuste asociados a la precipitación de hidruros δ en la matriz de α Ti. Los cálculos se realizan para el caso particular en que el hidruro precipite según el plano de hábito $\{01-10\}$, con relación de orientación:

$$(01-10) // (-110), [2-1-10] // [110].$$

Según Carpenter [15], el parámetro de desajuste entre el precipitado y la matriz a lo largo de la dirección $[uvw]$ se puede calcular a partir de :

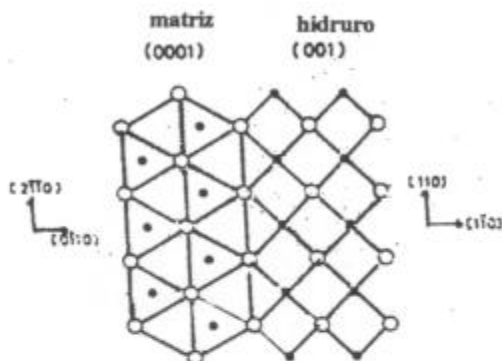
$$\delta_{[uvw]} = (d_{hkl} - d_{hkil}) / d_{hkil}$$

Donde $[uvw]$ se refiere a las direcciones en las que se pretende conocer los desajustes, d_{hkl} y d_{hkil} son los espaciados interplanares de los planos atómicos en el precipitado y la matriz, respectivamente. Los planos (hkl) y $(hkil)$ son perpendiculares a la dirección $[uvw]$.

En este caso, se toman como direcciones importantes los tres ejes principales:

$$[2-1-10], [01-10] \text{ y } [0001].$$

El arreglo atómico en el hidruro y la matriz para la situación considerada, se puede representar esquemáticamente de la siguiente forma:



por lo cual los parámetros de desajuste resultan:

$$\bullet \quad \delta_{[2-1-10]} = \frac{d_{220} - d_{2-1-10}}{d_{2-1-10}} = 5,9\%$$

- $\delta_{[01-10]} = \frac{d_{-110} - d_{01-10}}{d_{01-10}} = 22\%$

- $\delta_{[0001]} = \frac{d_{002} - d_{0002}}{d_{0002}} = -5,6\%$

De lo calculado se puede inferir que el hidruro precipita como una placa sobre el plano (01-10) y por lo tanto la matriz es comprimida elásticamente a lo largo de la dirección normal a la placa.

Este cálculo puede extenderse para otros tipos de hidruros pero la dificultad en esos casos es mayor porque las relaciones de orientación no son simples como en la situación desarrollada.

1.6 CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDRUROS

La morfología de la traza de los hidruros observados en la microestructura de las muestras de α Ti, mostraron cierta similitud con maclas, ya que ambas aparecen como finas líneas con una orientación bien definida con respecto a los granos de la matriz.

Esta similitud, como se observa en la figura n° 4, despertó el interés por conocer la naturaleza de estas finas líneas y saber si corresponde identificarlas como una segunda fase, tal como hidruros de Ti.

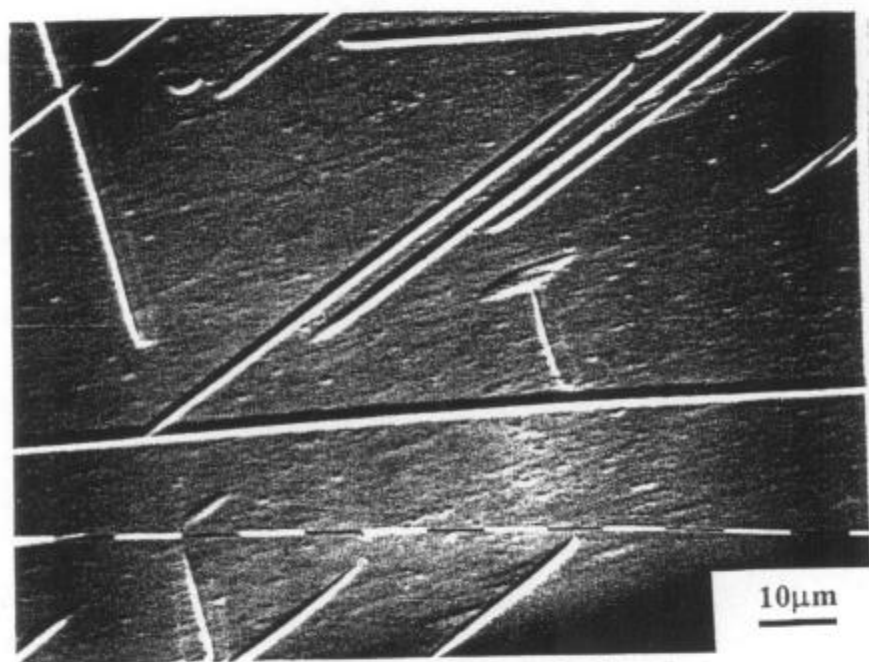


Figura n° 4: Se observan los hidruros de Ti precipitados en una muestra α Ti de grano grande. La concentración de hidrógeno corresponde al nivel de impureza de Ti de calidad comercial.

Existe en la literatura antecedentes de este problema, tanto en aleaciones base Ti como en materiales base Hf o Zr, preparados metalográficamente. Las marcas observadas en estos materiales, fueron frecuentemente adjudicadas en la literatura, a precipitados de fase X,

figuras de corrosión, o maclas. En particular, en aleaciones base Ti, fueron por primera vez mencionadas por Jaffee and Campbell [16], quienes observaron que las marcas no aparecían en Ti recocido en condiciones de alto vacío y si lo hacían en aleaciones Ti-H.

Como se mencionó anteriormente, las marcas se presentan como líneas según direcciones bien definidas en cada grano del policristal, esto implica una relación de orientación entre ellas y la red cristalina del grano correspondiente. Resulta entonces posible adjudicarlas a maclas de deformación cuando son observadas por microscopia óptica en campo claro. Esto también ocurre con la precipitación de placas o agujas de hidruro que lo hacen en ciertos planos de hábito.

En este trabajo se realizaron distintos ensayos para caracterizar los hidruros en α Ti, los cuales son brevemente comentados a continuación.

1.6.1 MACLADO

El objetivo de este ensayo fue comparar maclas realizadas por deformación con las marcas, posibles hidruros, que aparecían en una muestra de tamaño de grano grande.

1.6.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN

Este ensayo se realizó con el fin de apreciar cambios en la morfología de los posibles hidruros con respecto al tratamiento térmico al cual se somete la muestra.

1.6.3 AMPOLLADO

El objetivo de este ensayo fue concentrar hidruros en un punto más frío de una muestra a una dada T.

En base a estudios realizados en la formación de ampollas en Zr-4 y Zr-Nb, en el Laboratorio de Daño por hidrógeno, se decidió repetir los mismos en muestras de Ti, con el objetivo de concentrar estos posibles hidruros en el punto más frío. La formación de ampollas de hidruros está gobernada por un mecanismo de difusión térmica por el cual el hidrógeno difunde bajo un gradiente térmico. Si la solubilidad sólida terminal de hidrógeno es excedida en la región más fría se produce la precipitación de hidruros y puede observarse la morfología correspondiente.

1.7 ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS

En este trabajo se orientaron cristalográficamente las muestras utilizando dos técnicas independientes : La técnica de Laue y la de Kossel.

El objetivo por el cual se trabajó conjuntamente con las dos técnicas fue poner a punto la técnica de orientación de Kossel para cristales hexagonales, verificando que los resultados obtenidos por ambos métodos sean equivalentes.

A continuación se presenta un cuadro comparativo de las dos técnicas que luego serán desarrolladas.

TECNICA DE KOSSEL	TECNICA DE LAUE
Utiliza una fuente puntual de rayos X monocromática.	Utiliza una fuente de rayos X policromática.
No es adecuada para orientar cristales en elementos livianos, $Z < 14$, ni en elementos con $Z > 30$.	Sirve para orientar cristales, cualquiera sea el elemento.
Se obtiene un conjunto de líneas de difracción, que se indexan por comparación con las proyecciones estereográficas patrones.	Se obtiene un conjunto de manchas de difracción que permiten conocer los polos de los planos difractantes.

1.7.1 TÉCNICA DE LAUE

La técnica de Laue, es una técnica fotográfica, que sirve para orientar monocristales o bien un grano particular de un policristal no demasiado pequeño, esto es, cuando el tamaño del grano no es inferior al haz de rayos X incidentes.

Utiliza el espectro continuo de la radiación y la mejor fuente es un tubo con un anticátodo de un metal pesado como el tungsteno. Se elige este material puesto que la intensidad del espectro continuo es proporcional al número atómico de dicho material, pero es posible también obtener buenos diagramas con radiación proveniente de otros metales como molibdeno o cobre. La presencia de componentes de longitudes de onda fuertes tales como $W L_{\alpha}$, $Cu K_{\alpha}$, $Mo K_{\alpha}$, etc en la radiación usada, no introduce dificultades en la interpretación del patrón, pues su efecto será la formación de una mancha de muy alta intensidad.

Un requerimiento importante para utilizar esta técnica es que la estructura debe ser conocida, puesto que como no se conoce la longitud de onda correspondiente a cada haz difractado, sólo es posible determinar la orientación del cristal.

Un diagrama de Laue de un monocristal consiste en un conjunto de "manchas" de difracción sobre un film y la posición de estas manchas depende de la orientación del cristal relativa al haz incidente.

En el método de Laue, se hace incidir un rayo de radiación blanca sobre el cristal a orientar que se encuentra fijo. El ángulo de incidencia está fijo para cada conjunto de planos en el cristal y éstos difractan una longitud de onda particular, la cual debe satisfacer la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$.

Existen dos variantes de este método, por transmisión y por reflexión, dependiendo de las posiciones relativas de la fuente, el cristal, y el film. En ambas variantes el film de registro se coloca perpendicular al haz incidente.

- Transmisión: el film está situado detrás del cristal en la dirección del haz incidente.
- Reflexión: el film está situado entre el cristal y la fuente de rayos X. El rayo incidente pasa a través de un agujero en el film y los rayos difractados son registrados.

Esta última disposición es la más usada porque no requiere una preparación especial de la muestra, es decir puede tener cualquier espesor, mientras que en el caso de transmisión se requiere que la muestra sea una lámina delgada.

En ambos casos, como se mencionó anteriormente, los rayos difractados forman un arreglo de manchas sobre el film que se denomina patrón. Estas manchas yacen sobre ciertas curvas que generalmente son elipses o hipérbolas para patrones de transmisión e hipérbolas para patrones de reflexión. Es importante notar que cualquier mancha que se encuentra sobre estas curvas son reflexiones de planos pertenecientes a una zona. Esto es, todas las reflexiones que ocurren en planos de una zona yacen sobre la superficie de un cono imaginario cuyo eje es el eje de zona.

En el caso de reflexión, un film situado como muestra la figura n° 5, intersecta al cono en una hipérbola imaginaria en la cual se encuentran distribuidas las manchas provenientes de difracciones en planos de una zona.

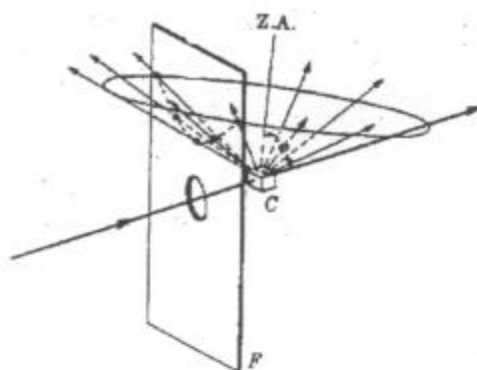


Figura n°5: Intersección de un cono de rayos difractados con un film situado en la posición de reflexión. C = cristal, F = film, Z.A. = eje de zona.

La forma de las manchas de un patrón de difracción para el caso de reflexión es aproximadamente circular cerca del centro del mismo, y va tomando forma elíptica hacia los bordes, debido a la incidencia oblicua de los rayos sobre el film.

Por otra parte es importante destacar que el tiempo de exposición para obtener un diagrama por reflexión es mucho mayor que en el caso de transmisión [17]

1.7.2 TÉCNICA DE KOSSEL

La técnica de diagramas de Kossel es un método radiocristalográfico que usa la radiación X generada por una fuente puntual próxima a la superficie del cristal a estudiar. El diagrama de difracción resultante de la interacción de los rayos X con la red cristalina permite estudiar las características cristalográficas del monocristal en cuestión.

1.7.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El principio de la técnica consiste en generar en la superficie del monocristal cuyas características cristalográficas se desean conocer, una fuente puntual de rayos X monocromática. Esto significa que en el método de Kossel la fuente de rayos X es generada dentro del mismo espécimen, ya sea por un haz convergente de electrones o por un haz primario de rayos X colimado.

Si para generar dicha fuente se utiliza un haz convergente de electrones, por ejemplo el provisto por una microsonda electrónica, el tamaño de la fuente resultante será de algunos micrones. Este hecho hace posible utilizar al método de Kossel para obtener información sobre la orientación de monocristales de tamaño superior a 10 μ m.

Cuando el haz electrónico es enfocado sobre la superficie del monocristal, un resultado posible de la interacción electrón-materia es la emisión de rayos X característicos de los elementos que componen el volumen de interacción. Luego, en esta técnica, los átomos del cristal actúan como fuentes independientes de radiación monocromática y las ondas divergentes resultantes de estos átomos excitados serán difractadas por los planos atómicos de la red.

El diagrama de Kossel es el resultado de registrar sobre un film fotográfico los efectos de dicha difracción.

La posición del film respecto a la muestra determina los posibles modos de utilización de la técnica. Si el film está ubicado por encima de la muestra, el diagrama se obtiene por reflexión y si se ubica debajo de la muestra el diagrama se obtiene por transmisión.

En las figuras n° 6 se muestra la cámara de Kossel de reflexión adaptada para la microsonda CAMECA.

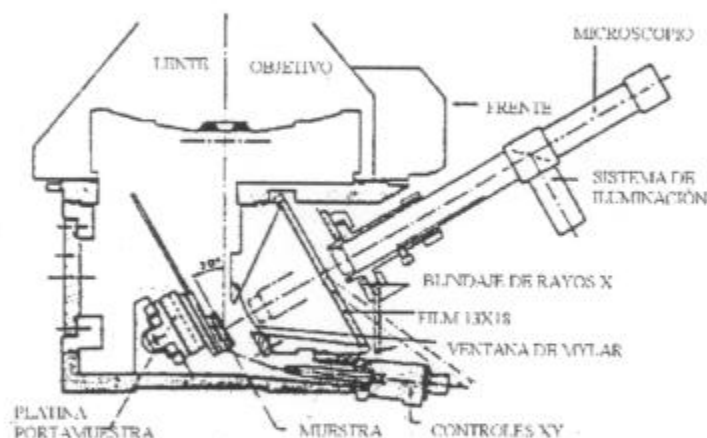


Figura nº 6 : Cámara de Kossel, modo reflexión.

En este trabajo se utilizó una microsonda CAMECA SX-50, perteneciente al laboratorio de Microanálisis de la U. A. de Materiales (CNEA), a la cual se le adaptó una cámara de Kossel de reflexión. El motivo por el que se eligió este modo de trabajo es porque no se requiere que la muestra tenga características especiales. En el modo de transmisión la muestra debe ser una lámina delgada.

La inclinación de la muestra, en relación al eje óptico de la microsonda, permite situar a la misma en forma paralela al film. Una ventana de Mylar separa el compartimento donde se coloca la muestra (bajo vacío) del compartimento donde se ubica el film (en aire).

La observación del espécimen y la ubicación de la zona a estudiar se hace por medio de un microscopio óptico ($\times 200$) que se sitúa en el lugar donde se ubica el porta placa.

La posibilidad de obtener un diagrama de difracción está ligada a la naturaleza del cristal. La ley de Bragg para una reflexión de primer orden expresa que la difracción será imposible si la longitud de onda λ supera el duplo de la máxima distancia interplano del cristal ($2d_{\text{máx}}$). Luego para elementos livianos, $Z < 14$, dado que en ellos se verifica que la longitud de onda de la línea $K\alpha$ es siempre mayor que la distancia interplano, no será posible utilizar esta técnica.

1.7.2.2 ORIGEN Y GEOMETRÍA DE LOS DIAGRAMAS

Como ya se mencionó anteriormente, el diagrama de Kossel es el resultado de registrar sobre un film la difracción, en la red cristalina del monocristal, de un haz de rayos X divergentes.

En la figura nº 7 se puede observar que de todos los rayos emitidos por la fuente puntual, sólo aquellos que se encuentran en la superficie de los conos graficados satisfacen la condición de Bragg para los planos (hkl):

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

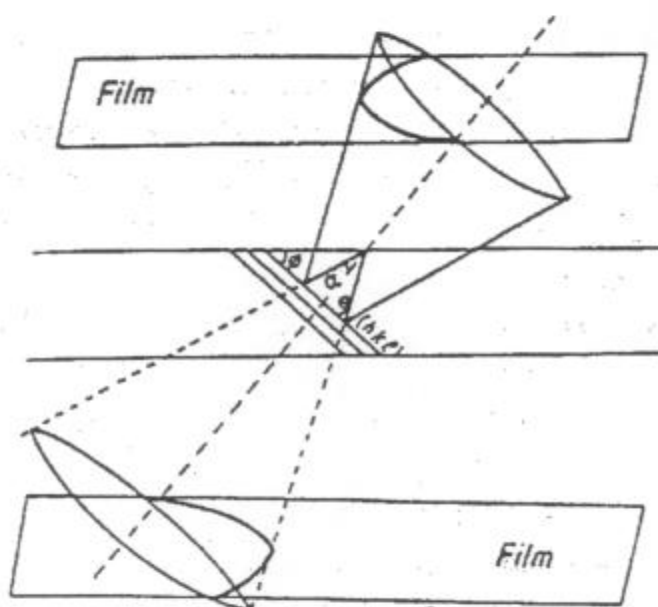


Figura nº 7: Formación de las líneas (cónicas) de un diagrama de Kossel.

Los conos tienen su eje normal a dichos planos y su semiángulo en el vértice es: $\alpha = \pi/2 - \theta$ donde θ es el ángulo de Bragg correspondiente a la familia de planos en cuestión.

Un film que intercepta este sistema de ondas muestra un conjunto de secciones cónicas sobre un determinado fondo. Si está colocado de forma tal de registrar la radiación reflejada, mostrará secciones cónicas más oscuras que el fondo. Las formas cónicas que se

observan son funciones del ángulo θ de Bragg y del ángulo ϕ al que se encuentran los planos difractantes respecto de la superficie del cristal, ver la tabla nº 1 [18].

Modo	ϕ	Cónica observada
Reflexión	0°	Círculo
Reflexión	θ	Parábola
Reflexión	$< \theta$	Elipse
Reflexión	$> \theta$	-----

Tabla nº 1: Cónicas observadas.

Otro hecho a destacar es que cada familia de planos tiene asociada una cónica distinta.

Resumiendo, se puede señalar que en un patrón de reflexión se puede esperar que haya grandes elipses con quizás alguna traza circular, todas más oscuras que el fondo.

Para comprender la geometría del diagrama, se considera una esfera de radio $2/\lambda$ centrada en la fuente puntual de rayos X. En la figura nº 8 se observa una sección de la esfera, donde SG es el eje del cono generado por el plano (h k l)

A partir de la ley de Bragg:

$$\frac{2}{\lambda} = \frac{1}{d \sin \theta}$$

$$\overline{SG} = \frac{2}{\lambda} \cos(\pi/2 - \theta) = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$$

por lo que se obtiene

$$\overline{SG} = \frac{1}{d}, \text{ donde } d \text{ es la distancia interplanar}$$

La intersección del cono y la esfera determina un círculo, llamado círculo de Kossel, de diámetro MN. Luego si los círculos de Kossel son proyectados sobre un plano de proyección P (plano del film fotográfico), se obtienen las líneas del diagrama de difracción cuando la proyección es realizada desde el punto S.

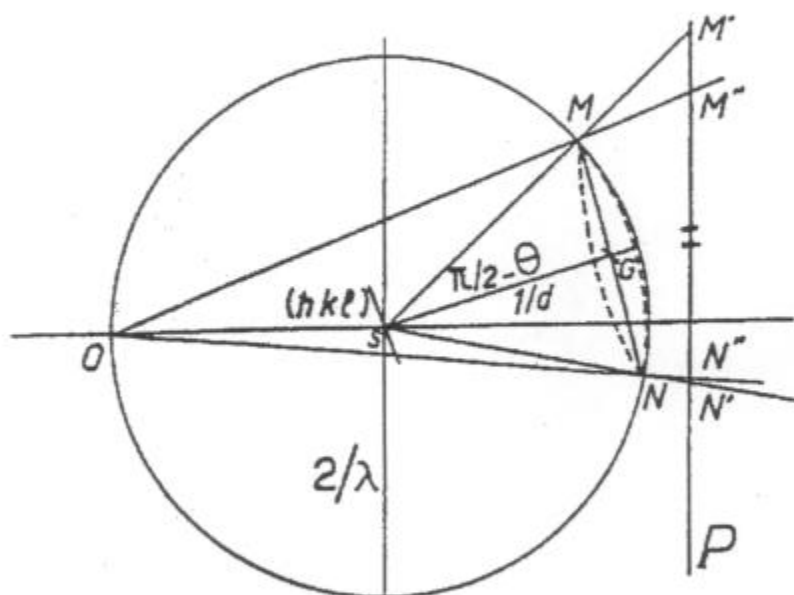


Figura nº 8 : Geometría del diagrama de Kossel.

La proyección estereográfica del círculo de Kossel MN sobre el plano del film es un círculo M' N' cuyo centro no coincide con la proyección del centro del círculo MN. El punto de proyección estereográfica es el punto O.

La indexación de las líneas del diagrama consiste en encontrar la familia de planos (h k l) que ha generado cada cónica. El método más usado consiste en comparar el diagrama con una proyección estereográfica estándar.

1.7.2.3 DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN

Uno de los métodos más frecuentemente utilizados para determinar orientaciones cristalográficas es el propuesto por Tixier y Waché [19], el cual es una extensión del propuesto por Ryder [20], [21].

Este método permite conocer la orientación del cristal, con un error inferior a 1° , sin conocer la posición exacta del centro del diagrama.

Para aplicar este método, es necesario conocer la longitud de onda de la radiación incidente, los parámetros de red en forma aproximada y la indexación de las líneas.

Se determinan sobre el diagrama cuatro puntos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 , cada uno resultando de la intersección de dos cónicas de índices conocidos (h_i, k_i, l_i) , $i=1,2$.

Las rectas que unen los puntos $P_1 - P_2$ y $P_3 - P_4$ se cortan en el punto T , según se observa en la figura nº 9.

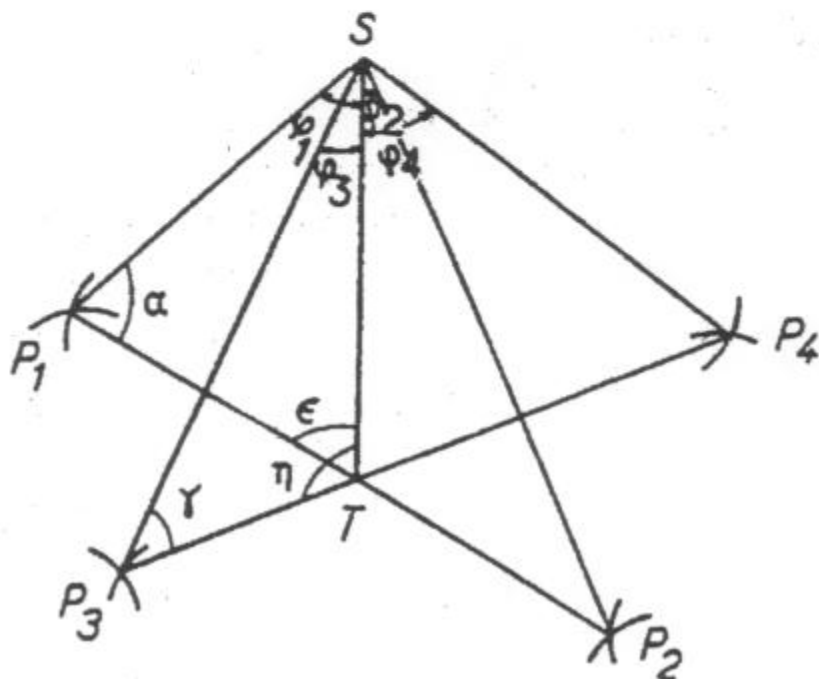


Figura nº 9 : Esquema del método de Ryder.

Por otro lado, es necesario conocer la distancia $P_i T$ ($i = 1, 2, 3$ y 4), que puede medirse por ejemplo sobre la placa.

En el caso de trabajar con un material cuya estructura cristalina es hexagonal, no alcanza con tener indexadas las cónicas elegidas, sino que se debe conocer las componentes de la dirección normal a los planos difractantes que originaron cada cónica, en un sistema ortonormal. En este caso el sistema ortogonal elegido es el que se muestra en la figura nº 10.

Con dichas componentes se calcula posteriormente los cosenos directores de los vectores $\overline{SP_i}$, que corresponden a la generatriz común.

Los cosenos directores (u, v, w) de esta generatriz satisfacen para cada intersección las siguientes ecuaciones:

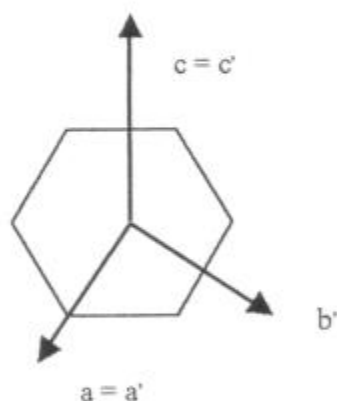


Figura nº 10 : Sistema de coordenadas empleado para la orientación de los diagramas de Kossel.

$$\frac{h_i u}{a} + \frac{k_i v}{a} + \frac{l_i w}{c} = \frac{\lambda}{2^2 d^2} \quad i=1, 2$$

$$u^2 + v^2 + w^2 = 1$$

donde h_i , k_i y l_i no son los índices de Miller de cada una de las cónicas que se intersectan en P, sino que son las componentes de la dirección normal a los planos difractantes en el sistema ortonormal elegido, mientras que d expresa la distancia interplanar en el sistema hexagonal.

A partir de estas dos ecuaciones se determinan los vectores $\mathbf{r}_i = (u_i, v_i, w_i)$ con $i=1, \dots, 4$ para cada intersección.

El vector $\mathbf{r}_T$, paralelo a ST, está en la intersección de los planos $SP_1 P_2$ y $SP_3 P_4$, generados por $(\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2)$ y $(\mathbf{r}_3$ y $\mathbf{r}_4)$ respectivamente.

Luego:

$$\mathbf{r}_T = \frac{(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_4)}{|(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_4)|} = (u_T, v_T, w_T)$$

ya que : $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2 \perp SP_1 P_2$

$$y \quad \vec{r}_3 \times \vec{r}_4 \perp SP_3P_4$$

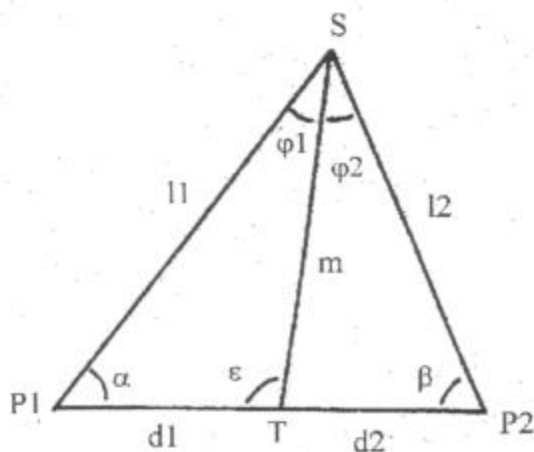
y por lo tanto $(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \times (\vec{r}_3 \times \vec{r}_4)$ es simultáneamente $\parallel$ a SP_1P_2 y SP_3P_4 , o sea, está en la intersección de ambos planos.

Para calcular los cosenos directores de la normal a la muestra, los únicos datos que se poseen son los $\vec{r}_1$, $\vec{r}_T$ y d_i .

Es necesario encontrar la dirección de dos vectores sobre el plano de la placa, $\vec{r}_{12}$ y $\vec{r}_{34}$, ya que la normal será paralela al producto vectorial de esos dos.

Los vectores $\vec{r}_{12}$ y $\vec{r}_{34}$ son $\parallel$ a $\overline{P_1P_2}$ y $\overline{P_3P_4}$.

Para hallar su dirección se procede de la siguiente manera:



$$\varphi_1 = \arccos(\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_T)$$

$$\overline{P_1T} = \overline{ST} - \overline{SP_1} \quad \text{donde} \quad \overline{ST} = m\vec{r}_T \quad \text{y} \quad \overline{SP_1} = l_1\vec{r}_1$$

reemplazando

$$\overline{TP_1} = l_1\vec{r}_1 - m\vec{r}_T$$

$$\frac{\overline{TP_1}}{l_1} = \vec{r}_1 - \frac{m}{l_1}\vec{r}_T$$

$$\text{pero} \quad \frac{l_1}{\text{sen} \epsilon} = \frac{m}{\text{sen} \alpha} = \frac{d_1}{\text{sen} \varphi_1}$$

con lo cual

$$\vec{r}_{12} = \frac{\vec{r}_1 - \frac{\sin \alpha}{\sin \varepsilon} \vec{r}_T}{\left| \vec{r}_1 - \frac{\sin \alpha}{\sin \varepsilon} \vec{r}_T \right|}$$

Análogamente

$$\vec{r}_{34} = \frac{\vec{r}_3 - \frac{\sin \gamma}{\sin \eta} \vec{r}_T}{\left| \vec{r}_3 - \frac{\sin \gamma}{\sin \eta} \vec{r}_T \right|}$$

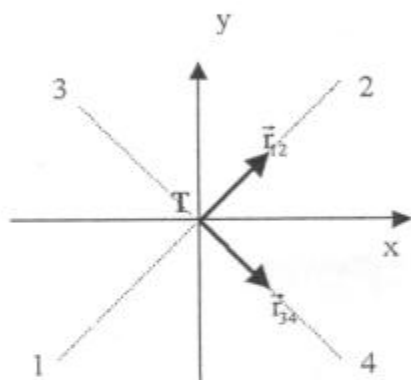
Por último :

$$\vec{N} = \frac{\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{34}}{|\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{34}|}$$

Para conocer la dirección longitudinal se procede de la siguiente manera:

Sean $\vec{B} = -\vec{r}_{34}$ y $\vec{A} = -\vec{r}_{12}$, la dirección longitudinal se obtiene haciendo $\vec{D}_L = \vec{B} - D \vec{A}$,

donde $D = \frac{(x_3 - x_T)}{(x_1 - x_T)} \times \frac{\sqrt{(x_1 - x_T)^2 + (y_1 - y_T)^2}}{\sqrt{(x_3 - x_T)^2 + (y_3 - y_T)^2}}$, de acuerdo a las intersecciones tomadas.



1.8 CARGA CATÓDICA

La introducción de hidrógeno en las muestras en forma electrolítica es un método simple de hidrogenación porque no requiere equipamiento especial, como en el caso de carga gaseosa de hidrógeno. El titanio absorbe hidrógeno bajo polarización catódica en un electrolito acuoso aún en un rango de temperaturas moderadas y/o bajas. La difusión de hidrógeno en titanio a esas temperaturas es muy baja y en consecuencia el hidrógeno absorbido tiende a acumularse en la superficie del metal, y precipita como hidruro, formándose así una capa de hidruros. Es por ello que luego de realizarse la carga catódica de hidrógeno, es necesario efectuar un tratamiento térmico de difusión y homogeneización con el objetivo de poner parte del contenido de hidrógeno en solución, y permitir que éste difunda en todo el volumen del material.

Existe en la literatura una amplia variedad de electrolitos y condiciones de electrólisis usadas con este propósito.

Es importante destacar que la absorción de hidrógeno es mayor cuanto más grande sea la densidad de corriente. Por otro lado, en el estado inicial la absorción de hidrógeno aumenta linealmente con el tiempo, y corresponde a la formación de una capa continua de hidruros en la superficie y al desarrollo de un gradiente de concentración de equilibrio en la capa de hidruro. Una vez que el gradiente es establecido, el proceso de difusión resultante produce una velocidad de crecimiento parabólica.

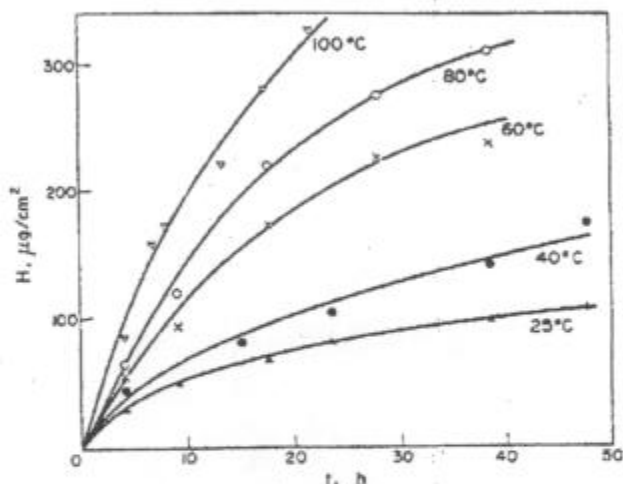


Figura nº 11: Efecto de la temperatura de la solución sobre la cinética de absorción de hidrógeno durante la carga, en una solución 0,05M H_2SO_4 [22].

La temperatura de la solución también es un parámetro a tener en cuenta, puesto que como afirma Philipps, Prol y Shreir , [22], [23] la velocidad de absorción de hidrógeno aumenta con el aumento de la temperatura. En la figura nº 11, se puede ver cómo influye la temperatura de una solución 0.05M de ácido sulfúrico en la absorción de hidrógeno, en el caso de cargar una muestra de titanio con una densidad de corriente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 50 h.

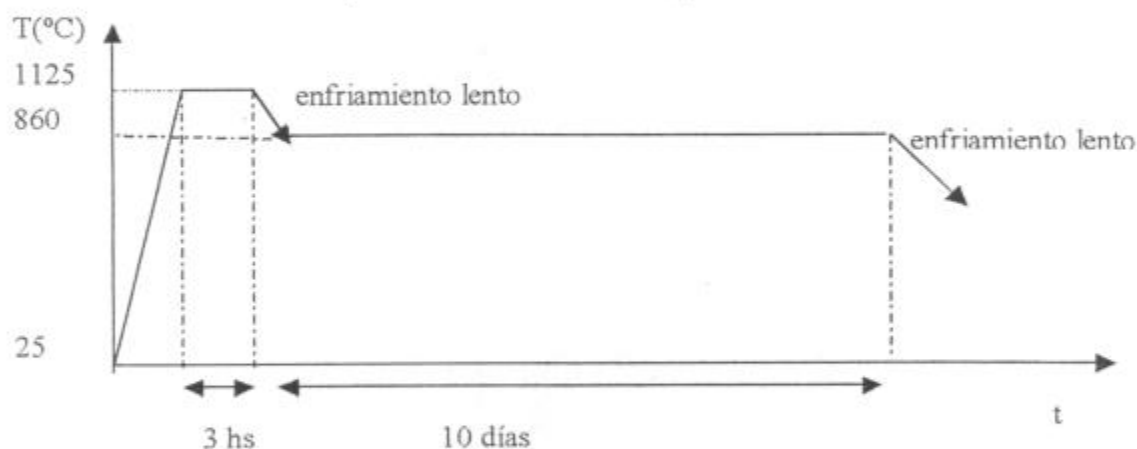
CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRECIMIENTO DE GRANO

Como se verá más adelante, en este trabajo se realizarán sucesivos ensayos de precipitación de hidruros bajo carga aplicada. Para poder desarrollar esto último y utilizar las técnicas de determinación de orientación cristalográfica se necesita contar con muestras policristalinas de grano suficientemente grande.

El material de partida que se usó fue un fleje de α Ti de pureza comercial, al que se le cortaron placas de $\approx 68\text{mm} \times 14\text{mm} \times 3\text{mm}$. Tanto el material como la composición del mismo han sido suministrados por la firma LADEMA S.R.L., siendo la composición química la siguiente: C: 0,08 wt%, Fe: 0,25 wt%, N: 0,05 wt%, O: 0,30 wt% y H: 0,015 wt%. Las placas cortadas fueron sometidas al tratamiento térmico previa preparación de las superficies, a las que se las pulió mecánicamente, se las desengrasó y se las decapó para limpiarlas y evitar que se contaminen durante el tratamiento. Las muestras de Ti fueron envueltas en Ta y ubicadas en tubos de cuarzo sellados bajo una atmósfera de argón de alta pureza. Luego fueron sometidas a ciclos térmicos [24]. Cada ciclo consistía en llevar el material y mantenerlo algunas horas en el campo de una fase β Ti y luego enfriarlo lentamente hasta el campo α Ti manteniéndolo durante varios días. Finalmente, la muestra era enfriada lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente y el ciclo se iniciaba nuevamente.

A continuación se observa el esquema del ciclo térmico al que se sometieron las muestras.



Según lo expresado por G. T. Higgins y P. Soo [25] el tamaño de los granos α desarrollados es dependiente del tamaño pre-existente de los granos β , por tal motivo se modificó el tiempo de permanencia en β en función del tamaño buscado. En el caso de prolongar el recocido en el campo β por el lapso de 3hs, el tamaño de los granos α logrados son de algunos centímetros, lo que determina que cuando se maquinan las probetas de tracción en la zona calibrada se tenga un único grano. Esto último no es lo buscado en este trabajo, ya que para cumplir con el objetivo haría falta estudiar varias probetas, por lo que se decidió realizar otros tratamientos térmicos en donde se acortaron el tiempo de recocido en el campo β a 2hs y sólo se realizaron un ciclo.

El recocido final a 860°C es necesario realizarlo tal como se muestra en el esquema, pues su efecto es eliminar una subestructura proveniente de la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ para lograr que los nuevos granos α sean cristalinamente perfectos [25].

Las muestras fueron preparadas para obtener metalografías, de acuerdo al siguiente procedimiento: en primer lugar fueron desbastadas con papel de granulometría decreciente desde 220 hasta 1200, se continuó con pulido químico y mecánico utilizando cenizas de dicromato de amonio sobre un paño embebido en una solución de HF 0.5%. Luego, para revelar los granos, se utilizó una solución de ataque: 47% ácido láctico, 47% HNO₃, 6% HF, la que además revela la presencia de hidruros en las muestras. Posteriormente fueron observadas con microscopio óptico bajo campo claro y bajo luz polarizada.

II.2 CARACTERIZACIÓN DE HIDRUROS

II.2.1 MACLADO

Se tomó una placa de α Ti de pureza comercial de grano grande, resultante del tratamiento térmico descrito anteriormente, y se le cortó un pedazo de ≈ 5 mm de ancho. Se preparó una de sus caras para obtener metalografías, de acuerdo al procedimiento ya desarrollado, y posteriormente se la deformó plásticamente por doblado.

Se registraron imágenes de la microestructura antes y después del maclado con el objetivo de apreciar diferencias en la morfología de los hidruros respecto de las maclas.

II.2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN

Se tomó una muestra de α Ti de pureza comercial, a la cual se la había sometido a un tratamiento térmico (T.T.) para obtener tamaño de grano grande y que contenga el hidrógeno en solución homogéneamente repartido en toda la muestra. El T.T. finalizaba con un enfriamiento lento, en horno.

Se adquirieron imágenes de la microestructura donde se observan los posibles hidruros que han precipitado en sitios preferenciales del grano (en borde de grano) y cuya morfología es tal que se los observa como líneas alargadas.

Esta muestra se sometió posteriormente al siguiente tratamiento térmico: se mantuvo la muestra durante 3hs a una temperatura de 250°C, para poner todo el contenido de H en solución y luego se templó en agua.

Se adquirieron imágenes luego del tratamiento térmico y se compararon las muestras antes y después del T.T..

II.2.3 AMPOLLADO

Para la realización de este ensayo se utilizó un horno del Laboratorio, destinado a la formación de ampollas, como muestra la figura n° 12.

La muestra de α Ti de pureza comercial con la que se trabajó tenía una geometría cilíndrica de 9mm de diámetro y 4,5mm de altura, la cual estaba ubicada sobre un bloque de cobre contenido en el horno abierto.

La temperatura de la superficie en contacto con el bloque de cobre resultó de $(377 \pm 1)^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura de la punta fría fue de $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$. La temperatura más alta se eligió de modo de poner en solución, con un margen de seguridad, todo el contenido de hidrógeno que poseía la muestra.

El gradiente térmico se mantuvo por espacio de 21 días, tiempo suficiente para concentrar en la ampolla una cantidad de hidrógeno detectable.

Por último se enfrió la muestra en horno con el dedo frío aplicado cortando la potencia del horno.

Se realizaron metalografías y se observó la redistribución de las marcas.

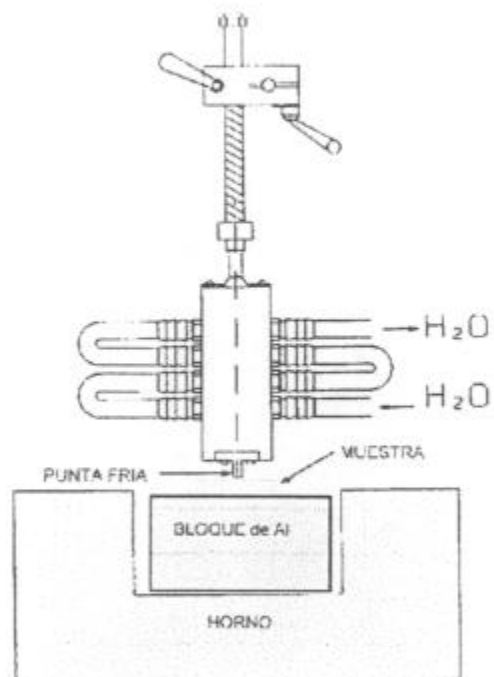


Figura n° 12: Dispositivo empleado para la formación de ampollas [26].

II.3 MAQUINADO DE PROBETAS

Luego de realizarse los tratamientos térmicos de crecimiento de grano se maquinaron las probetas de tracción plana. Las dimensiones de las probetas de tracción maquinadas se eligieron teniendo en cuenta las características de la máquina de tracción en temperatura que posee el Laboratorio de daño por hidrógeno. Esto determinó que las mismas no cumplan exactamente las medidas requeridas para ensayos de tracción según la norma ASTM E 8M-99.

Sin embargo, las dimensiones de las probetas, como se observa en la figura n° 13, se adaptaron para asegurar ciertos requerimientos contemplados en la norma, como ser, el radio de curvatura de la cabeza, es tal que garantiza una distribución homogénea de tensiones en la zona calibrada.

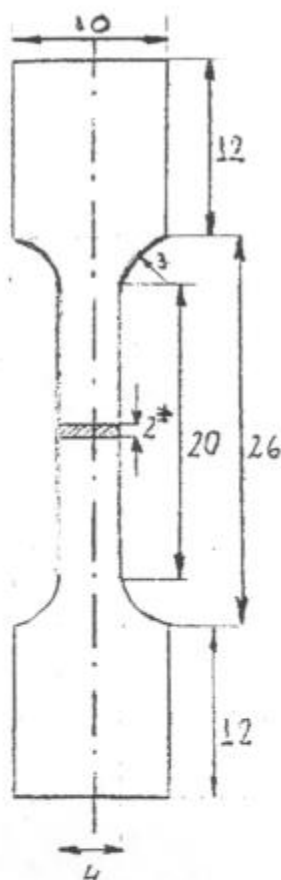


Figura n° 13: Dimensiones expresadas en mm de las probetas de tracción maquinadas.

* corresponde al máximo espesor posible.

Una vez maquinadas las probetas, se removi6 la deformaci6n introducida por medio de pulido mecánico con papeles de distinta granulometría y se prepararon las superficies libres para luego realizar su orientaci6n cristalográfica.

II.4 ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS

II.4.1 TÉCNICA DE LAUE

En este trabajo se utilizó el método de reflexión, pues las muestras a orientar eran probetas de tracción de $\approx 2\text{mm}$ de espesor y no láminas delgadas. La disposición de la muestra en la cámara de Laue de reflexión, se puede representar esquemáticamente de la siguiente forma:

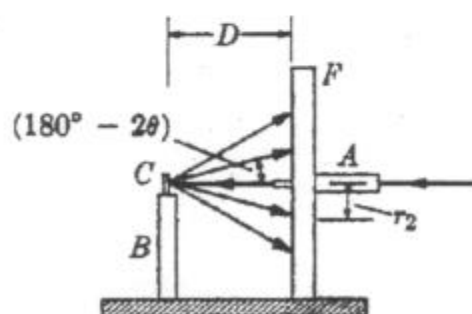


Figura n° 14 : Diagrama esquemático de cámara de Laue de reflexión. A = colimador, F = film de registro, C = probeta, B = sostén.

El ángulo de Bragg θ para cualquier mancha en el patrón de reflexión se puede encontrar a partir de la siguiente relación:

$$\tan (180^\circ - 2\theta) = r_2 / D$$

donde r_2 es la distancia desde el centro del film a cada mancha y D es la distancia desde la muestra al film, tomada tradicionalmente como 3cm.

Como la orientación de las muestras está determinada a partir de la ubicación de las manchas, es necesario colocar la muestra de una manera conocida respecto del film.

En este trabajo se utilizaron dos equipos, un difractómetro Philips tipo PW= 1830/00, No DY 1061, date 9222, que pertenece al Centro de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA) y otro difractómetro General Electric XRD-5 perteneciente a la U. A. Materiales de la CNEA.

Las condiciones en las que se operó el primer equipo fueron: $V = 40\text{kV}$, $I = 30\text{mA}$, el tubo era de Cu, el tiempo de exposición fue de 15 minutos. Con este equipo se realizó el diagrama de Laue de la probeta 1, las otras probetas fueron orientadas a partir de los diagramas realizados con el segundo equipo, con las siguientes condiciones experimentales: $I = 10\text{mA}$, $V = 30\text{kV}$ y el tiempo de exposición de 90 minutos.

La película de registro utilizada en todos los casos fue Structurix D7, a la cual se le hizo un pequeño corte de referencia en uno de los vértices, de modo que al colocarla en el porta placa, la muestra viera a dicho corte arriba y a la derecha.

En todos los casos, se controló la alineación del equipo y la distancia entre muestra y placa se ajustó para que fuera de 3cm.

Una vez concluida la exposición se procedió a revelar la película obteniéndose los diagramas de difracción para cada grano de las distintas probetas.

El paso siguiente fue indexar cada uno de los diagramas para poder conocer la dirección normal, longitudinal y transversal de las probetas.

II.4.1.1 ORIENTACIÓN

En este trabajo la orientación de los cristales se realizó a partir de un programa gentilmente cedido por la Dra. María Ortiz [27]. Este se basa en el concepto que establece que orientar un monocristal implica conocer la relación entre un sistema de coordenadas ortogonal fijo a la celda unitaria, llamado sistema cristal, y otro sistema de coordenadas también ortogonal fijo a la muestra macroscópica.

En el sistema cristal los ejes de coordenadas ortogonales que se adoptaron son **a**, **b** y **c** que se muestran a continuación en la figura nº 15.

En el sistema muestra los ejes de coordenadas se toman paralelos a direcciones características, en este caso DL (dirección longitudinal) es el eje X, DT (dirección transversal) es el eje Y y DN (dirección normal) es el eje Z.

La orientación de un sistema de coordenadas respecto de otro se define utilizando los ángulos de Euler, lo que implica realizar tres dadas rotaciones definidas según la convención de Roe [27]. Para orientar un monocristal es conveniente dejar fijo el sistema muestra, rotar el

sistema cristal y obtener las componentes de los vectores normales a los planos (r_{hkl}^*) en el sistema muestra.

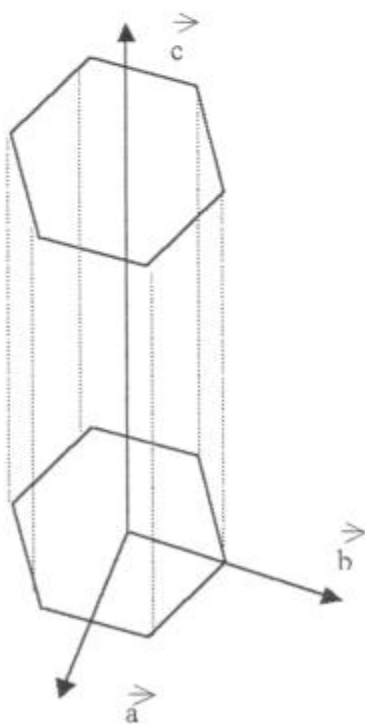


Figura nº 15: Sistema ortogonal elegido para la orientación según el método de Laue.

II.4.2 TÉCNICA DE KOSSEL

Análogamente a la técnica de Laue, la de Kossel no requiere una preparación especial de la superficie de la muestra para la obtención de buenos diagramas (alcanza con poseer una superficie libre de deformación). Sin embargo, debido a que esta técnica posibilita, como se comentó anteriormente, conocer la orientación cristalográfica de granos de tamaño superior a $10\mu\text{m}$, es necesario además del pulido mecánico, revelar los bordes de grano con una solución de ataque similar a la mencionada en II.1. Esto último permite en muestras policristalinas posicionar la probeta de forma adecuada en el portamuestras de modo de asegurar que el haz electrónico incida sobre el grano que se desea orientar.

En este trabajo se utilizó una microsonda CAMECA SX-50, perteneciente al laboratorio de Microanálisis de la U. A. de Materiales (CNEA).

A continuación se presentan las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron los diagramas de Kossel en reflexión:

- Tensión de aceleración de electrones: 25kV
- Intensidad de corriente en caja de Faraday: 15nA
- Distancia muestra - film: 85mm
- Tiempo de exposición: 45 minutos
- Radiación excitada: $K_{\alpha}\text{Ti}$

Una vez finalizada la exposición se revelaron las placas y se procedió a su indexación de acuerdo al método desarrollado anteriormente.

II.5 CARGA CATÓDICA

En este trabajo la introducción de hidrógeno en las probetas se realizó bajo las siguientes condiciones:

- solución : 0,05 M de ácido sulfúrico.
- temperatura de la solución: $\approx 85^{\circ}\text{C}$
- ánodo utilizado: platino
- densidad de corriente: $\approx 250\text{mA}/\text{cm}^2$

La densidad de corriente utilizada es muy superior a los valores reportados en la literatura, por ejemplo, Philipps, Poole y Shreir [23], sugieren en su trabajo mantenerla en el rango de $(0.05 - 3.0) \text{ mA}/\text{cm}^2$ para evitar que la solución se caliente y que el hidrógeno entre en el material base. En este trabajo se prefirió utilizar densidades de corriente superiores para asegurarse de que la muestra se cargue correctamente, ya que uno de los problemas que suelen presentarse es que si la superficie del material posee una capa de óxido, la muestra tiene dificultades en cargarse. Por otra parte, a diferencia con el trabajo citado, en este caso no es un inconveniente que el hidrógeno entre en el volumen del material, pues como se mencionó anteriormente, luego de la carga se hacen tratamientos de difusión.

A continuación, en la tabla nº 2, se presentan las condiciones en las que se cargaron las probetas de tracción de titanio.

Tabla nº 2 : Carga catódica

Probeta nº	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo de carga (h)
1	247	48
2	251	64
3	235	65
4★	257	26
5	242	67
6*	225	25

★ En este caso, se expusieron ambas caras de la probeta, y se ocultaron los costados de la misma con una pintura especial para impedir la entrada de hidrógeno.

* En este caso, se expuso sólo una de las caras de la probeta y se ocultaron los costados y la otra cara de la misma.

II.5.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE DIFUSIÓN Y HOMOGENEIZACIÓN

Como ya se mencionó, luego de efectuarse la carga de hidrógeno se realizaron tratamientos térmicos de difusión y homogeneización con el objetivo de permitir que el hidrógeno difunda en el volumen del material y que su contenido sea homogéneo en la muestra.

El tratamiento térmico se realizó a una temperatura constante de 130°C, al aire, durante un tiempo de 14 días. La elección de este valor de la temperatura se realizó en función de la cantidad de hidrógeno que se deseaba poner en solución en la muestra, siendo en este caso ≈ 150 ppm. Para ello se utilizó la siguiente expresión:

$$C(\text{ppm}) = 8.60 \times 10^4 \exp(-2.52 \times 10^3 / T)$$

que corresponde a la máxima solubilidad de hidrógeno en α -Ti, en el rango (44 – 300)°C dada por Ronald Vitt y Kanji Ono [28], verificando que para $T=130^\circ\text{C}$, la matriz admite en solución ≈ 165 ppm de hidrógeno.

El inconveniente presentado en la elección de la temperatura del tratamiento térmico es que, a la misma, la difusión del hidrógeno en la matriz α -Ti es muy baja. Si se considera que el coeficiente de difusión de hidrógeno en α -Ti está dado por la siguiente expresión:

$$D_\alpha = 6 \times 10^{-2} \exp(-14400 / R T) \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

y se admite además que el tiempo que tarda en penetrar el hidrógeno una cierta distancia x en la matriz es:

$$t = x^2 / D_\alpha$$

haciendo las cuentas para nuestro caso de interés, en el que se pretende que el hidrógeno difunda 1mm, el tiempo que debe durar el tratamiento térmico es de ≈ 125 días. Como este tiempo es demasiado prolongado, se decidió complementar el tratamiento, salvo en el caso de la probeta n° 1, con otro que se detalla a continuación:

1. realizar recocido bajo vacío de bomba mecánica, a una temperatura de 230°C, durante 19hs.
2. eliminar toda capa de hidruro residual con pulido.
3. realizar recocido bajo vacío de bomba mecánica, a una temperatura de 260°C, durante 10hs.

El primer punto se propuso porque a esa temperatura la matriz admite en solución $\approx 500\text{ppm}$ de hidrógeno, y durante el período en que se prolonga el tratamiento el hidrógeno avanza 0.5mm. Luego se elimina la capa de hidruros residual para que con el segundo tratamiento no se aumente la cantidad de hidrógeno en la muestra, sino que se pueda homogeneizar el contenido del mismo. El resultado al finalizar el tratamiento térmico fue obtener en las probetas una cantidad de hidrógeno inferior a 500ppm y distribuida homogéneamente en el espesor de las mismas. Es importante resaltar que para los objetivos de este trabajo no es necesario conocer con exactitud la cantidad de hidrógeno introducida en la muestra y que el hecho de buscar una distribución homogénea del mismo fue para que haya suficiente cantidad de hidruros en el espesor de las probetas.

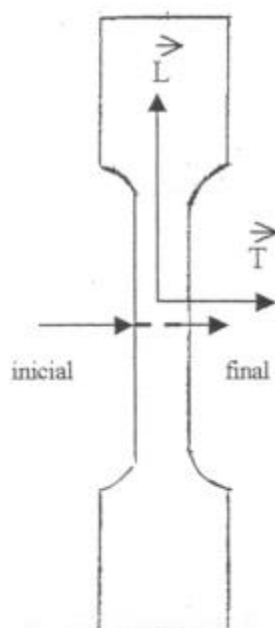
En el caso de la probeta nº 1, luego del primer tratamiento térmico de homogeneización, se le removió la capa de hidruros restante y se la sometió a un recocido a una temperatura de 236°C durante 19hs.

II.6 ENSAYOS DE REORIENTACIÓN BAJO TENSION

II.6.1 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS SIN TENSION

Luego de realizar las cargas de hidrógeno y los tratamientos de difusión del mismo en las distintas probetas, se determinó la distribución angular de hidruros con respecto a la dirección longitudinal macroscópica de las probetas. Se eligió trabajar con los resultados de las orientaciones cristalinicas obtenidas a partir del método de Kossel, luego de comprobar que los resultados logrados con este método son equivalentes a las orientaciones dadas por Laue.

Para lograr tener una distribución de hidruros representativa de las muestras, en este estudio, se decidió, en todos los casos realizar metalografías y adquirir imágenes en la zona central correspondiente a la parte calibrada de las probetas, barriendo desde un extremo hasta el otro, como indica la siguiente figura.



Por otra parte, dado que no es posible medir los planos de hábito de los hidruros de Ti precipitados, se optó por tomar los planos de hábito reportados en la literatura y a partir de ellos calcular los ángulos que forman las trazas de los hidruros en la superficie libre de cada grano de interés, con la dirección longitudinal, para cada posible plano de hábito.

Posteriormente se procedió a contar los hidruros, en las imágenes adquiridas, que forman un determinado ángulo y confeccionar el histograma correspondiente a la distribución angular.

Para calcular los ángulos mencionados arriba, se toman como posibles planos de hábito a: $\{01\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}7\}$, $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, luego se calculan las componentes de la dirección perpendicular a dichos planos en el sistema Kossel, a partir de la expresión:

$$\vec{r} = \frac{h}{a} \hat{x} + \left(\frac{h}{a\sqrt{3}} + \frac{2k}{a\sqrt{3}} \right) \hat{y} + \frac{l}{c} \hat{z}$$

Finalizado este paso se obtuvieron, a partir de los índices de un plano cualquiera (hkl), las componentes de la dirección (sin normalizar) correspondiente al polo en cuestión en el sistema Kossel.

El siguiente paso consiste en escribir los versores $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$, del sistema Kossel, en función de las direcciones macroscópicas $\hat{N}$, $\hat{L}$, $\hat{T}$.

Por último, se calcula la dirección correspondiente a la traza de los hidruros en el sistema macroscópico de la muestra ($\hat{N}$, $\hat{L}$, $\hat{T}$), y con ella el ángulo que forma con la dirección longitudinal. Ver apéndice n° 1.

Debido al hecho de que no se conocía previamente el número de ensayos de precipitación bajo tensión que debían realizarse para encontrar la tensión umbral de reorientación, y dado que no se disponía de tiempo suficiente, se procedió a ensayar en su totalidad cada una de las probetas para continuar con otra. Esto hizo que sólo se puedan ensayar a las probetas n° 1, 2 y 6.

II.6.2 TENSIÓN CRÍTICA RESUELTA DE CORTE

Para un monocristal ensayado uniaxialmente en tensión, el deslizamiento comienza cuando la tensión de corte, sobre el plano de deslizamiento, alcanza un valor umbral que es la tensión crítica resuelta de corte, τ . Esta tensión representa la mínima tensión de corte necesaria para iniciar el deslizamiento y caracteriza el comienzo de la fluencia.

Su magnitud depende no sólo de la tensión aplicada sino también de las orientaciones del plano y la dirección de desplazamiento con respecto al eje de tracción



Figura nº 16: Deslizamiento macroscópico en un monocristal.

Es sabido que en el caso del titanio el plano de deslizamiento más importante es el (10-10), aunque también existen otros planos de deslizamiento que son operativos de acuerdo a la temperatura de trabajo, mientras que la dirección de deslizamiento en todos los casos es [11-20].

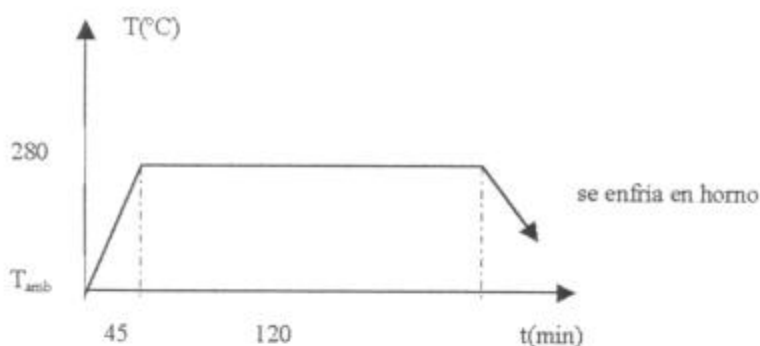
En este trabajo se traccionan a las probetas en temperatura, a 260°C, por lo que se debe conocer el valor de la tensión crítica resuelta de corte para el deslizamiento según el plano (10-10) a esa temperatura. Este valor no fue encontrado en la literatura, por lo que se optó hacer la siguiente suposición: **τ varía con la temperatura de igual forma que lo hace $\sigma_{0.2}$** . Luego, se obtuvo de la literatura [29] esta dependencia y a partir del valor $\tau = 90,1$ MPa para Ti 99,9, a 25°C, se estimó el valor $\tau = 33,4$ MPa a 260°C.

II.6.3 ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN BAJO TENSIÓN

Estos ensayos se realizaron para evaluar si los hidruros, a partir de una dada tensión umbral, precipitan mayoritariamente según un dado plano de hábito diferente al que poseen cuando precipitan libres de tensión. Para ello se debe disolver previamente toda la cantidad de hidruros que estaban precipitados en la muestra, es decir poner en solución todo el contenido de hidrógeno. Se elige con este fin llevar a la probeta a una temperatura de 280°C, y mantenerla durante 2hs.

Si consideramos la expresión: $C(\text{ppm}) = 8.60 \times 10^4 \exp(-2.52 \times 10^3 / T)$, a 260°C, se tiene que la matriz admite en solución $\approx 760\text{ppm}$ de hidrógeno, por lo que en las probetas 1, 2 y 6, se consigue efectivamente disolver todos los hidruros precipitados.

El siguiente paso es comenzar con el enfriamiento de la muestra y cargarla en temperatura. A continuación se muestra un esquema del tratamiento térmico al que se sometieron las muestras:



Se decidió cargar a las muestras cuando, durante el enfriamiento, la temperatura alcance el valor de 260°C. De esta forma está asegurado que todos los hidruros que se observaron y analizaron han precipitado bajo carga aplicada.

En la figura nº 17 se observa la máquina de tracción empleada para este ensayo, donde se puede ver además el horno utilizado para disolver los hidruros y realizar los ensayos de tracción a temperatura.

Como ya se mencionó anteriormente el objetivo de estos ensayos es encontrar el valor de la tensión umbral que produce una reorientación de hidruros. Para ello se realizaron sucesivos

ensayos de precipitación bajo valores crecientes de tensión, teniendo en cuenta que la cota superior para la misma es la tensión crítica de corte resuelta máxima correspondiente a 260°C, que se tomó igual a 33,4MPa.

Para calcular en cada ensayo la carga a aplicar se tuvo en cuenta que el conjunto de mordazas utilizadas para vincular las pesas con la probeta posee una masa de 893g

Las condiciones de ensayo para las distintas probetas han sido las que se presentan a continuación:

Tabla n° 3 : Tensión aplicada en las distintas probetas para los sucesivos ensayos de precipitación bajo tensión.

Probeta n°:	Ensayo n° 1 Tensión aplicada	Ensayo n° 2 Tensión aplicada	Ensayo n° 3 Tensión aplicada
1	8,15 MPa	15,76 MPa	26,36 MPa
2*	8,97 MPa	15,76 MPa	26,98 MPa
6	8,05 MPa	16,08 MPa	26,53 MPa

* En este caso se realizó un cuarto ensayo de reorientación, con una tensión aplicada de 31,3 MPa

Finalizado un ensayo de precipitación bajo tensión, se realizaron metalografías y se adquirieron imágenes en la zona central correspondiente a la parte calibrada de las probetas, barriendo desde un extremo hasta el otro.

Posteriormente se procedió a realizar, el histograma correspondiente a la distribución angular de los hidruros, para ese dado ensayo, observándose si la misma difería notablemente de la distribución anterior. De esta forma se decidía si correspondía hacer un nuevo ensayo o no. Los ensayos finalizaron cuando se observaron que los hidruros precipitaban mayoritariamente en un plano de hábito distinto al que poseían inicialmente.

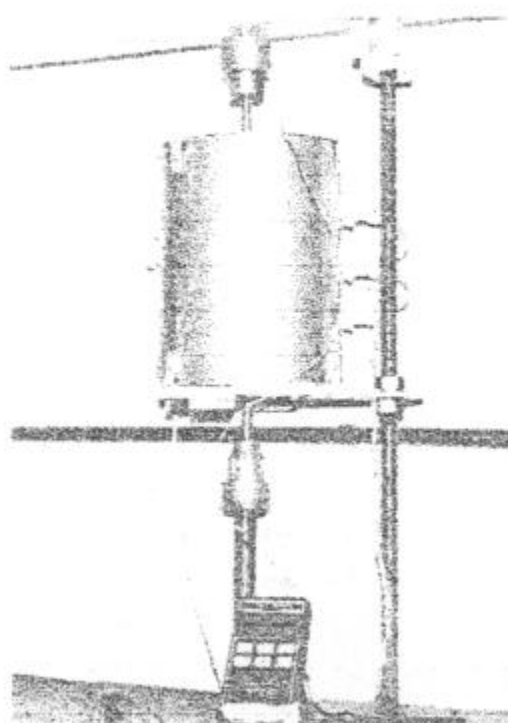


Figura nº 17 : Máquina de tracción en temperatura desarrollada en el laboratorio de daño por hidrógeno.

CAPÍTULO III: RESULTADOS y DISCUSIÓN

III.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRECIMIENTO DE GRANO

El tratamiento de ciclos térmicos realizados en las muestras de titanio permitió obtener granos de tamaño cercano al cm.

En la figura n° 18 se observa la superficie de la muestra, luego de dicho tratamiento, donde puede apreciarse la presencia de algunos pocos hidruros debido al contenido de hidrógeno como impureza del material de partida.

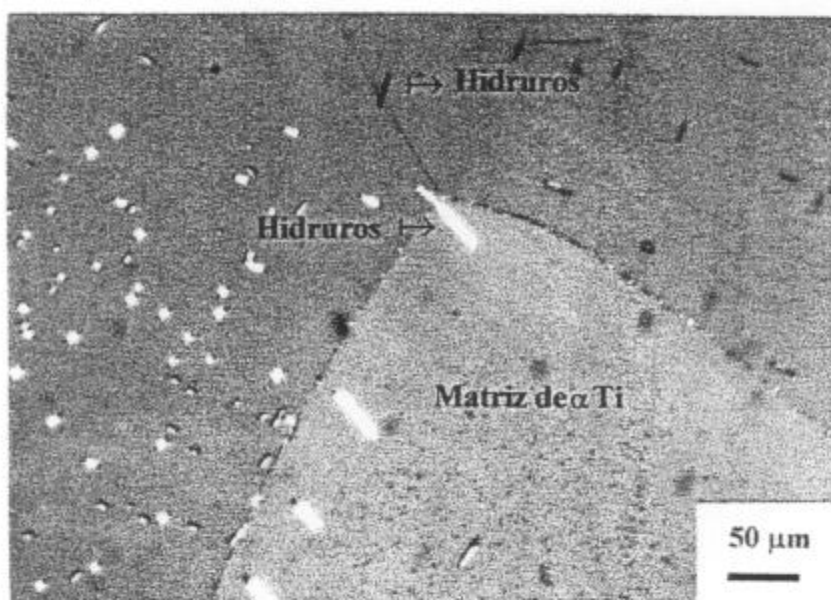


Figura n° 18: Hidruros precipitados en muestras de α Ti de pureza comercial, de grano grande. La concentración de H corresponde a la de impureza. La observación se realizó con microscopio óptico bajo luz polarizada.

Se comprobó que el tiempo de permanencia en el campo β determina el tamaño de grano α desarrollado por este método.

III.2 CARACTERIZACIÓN DE HIDRUROS

Los tres ensayos realizados, maclado, tratamiento térmico de solubilización y amollado permitieron adquirir experiencia en la identificación de hidruros en muestras de tamaño de grano grande, las que probablemente por ser un material blando, posean maclas de deformación. Esta experiencia en la identificación de hidruros puede hacerse extensiva a las aleaciones base circonio y/o hafnio, que posean grano grande, ya que constituyen sistemas isoestructurales con aleaciones base titanio.

A partir de lo observado en la muestra que fue deformada por doblado, con el propósito de generar maclas, se puede concluir que, si bien estas maclas realizadas por flexión no son comparables con las maclas que aparecen en la muestra debido a la deformación introducida a través del pulido mecánico, se pueden observar ciertas diferencias con los hidruros que permiten identificar hidruros en muestras macladas.

Se registraron imágenes antes y después del maclado como se muestra en las figuras n° 19 y n° 20.

En la micrografía que muestra la figura n° 20 se distinguen claramente las maclas de los hidruros. Estos últimos brillan bajo luz polarizada, su aspecto permite suponer que los hidruros son atacados preferencialmente o incluso arrancados por el reactivo y el brillo surge debido a la reflexión de la luz en la cavidad que se generó.

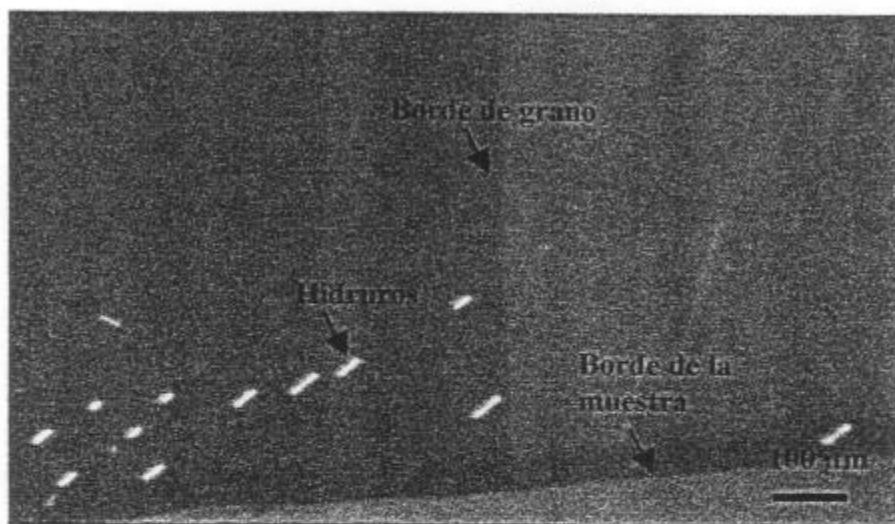


Figura n° 19: Antes de maclar. Se ven los posibles hidruros de Ti, éstos brillan cuando se los observa con luz polarizada.

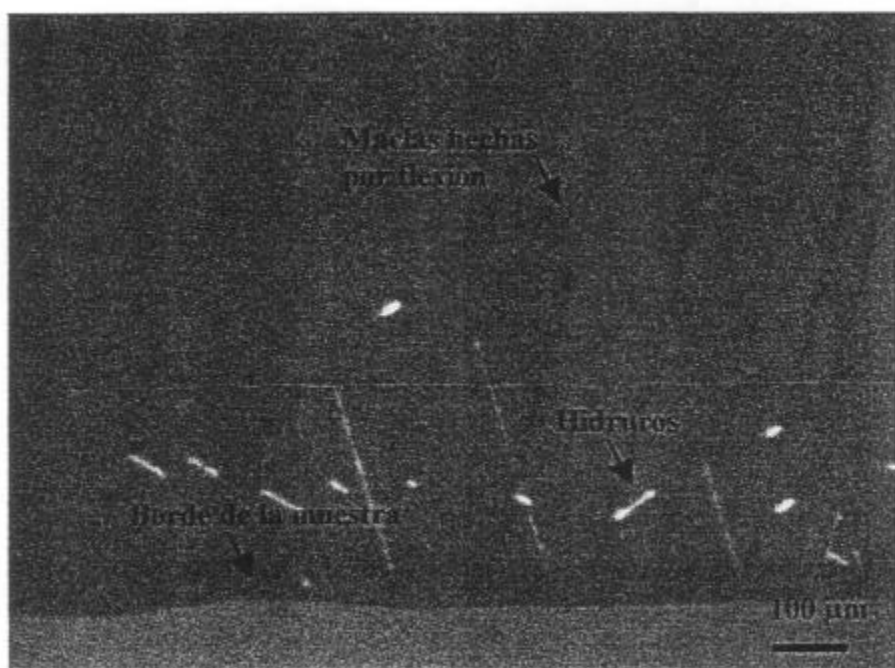


Figura n° 20 : Después de maclar por flexión. Se distinguen los hidruros (marcas brillantes) de las maclas (marcas oscuras). La observación se realizó con microscopía óptica, bajo luz polarizada.

El tratamiento térmico de solubilización junto con el de ampollado permitieron identificar las marcas lineales observadas en las muestras como hidruros de Ti.

En el caso del ensayo de solubilización se registraron imágenes de la microestructura antes y después del tratamiento térmico al que se sometió la muestra, encontrándose las siguientes diferencias:

La figura n° 21 muestra la microestructura antes del T.T.. Se aprecian hidruros que han precipitado en lugares preferenciales del grano, en borde de grano y su morfología es tal que se los observa como líneas alargadas.

La figura n° 22 muestra la microestructura luego del T.T.. En este caso, como consecuencia del T.T. los hidruros se hallan precipitados en toda la muestra y poseen una morfología más fina que la anterior.

La muestra sometida al gradiente térmico reveló claramente el carácter de hidruros de las marcas lineales observadas. En la figura n° 23 puede verse una macrografía de la muestra donde se distingue la zona en la que se aplicó el dedo frío.

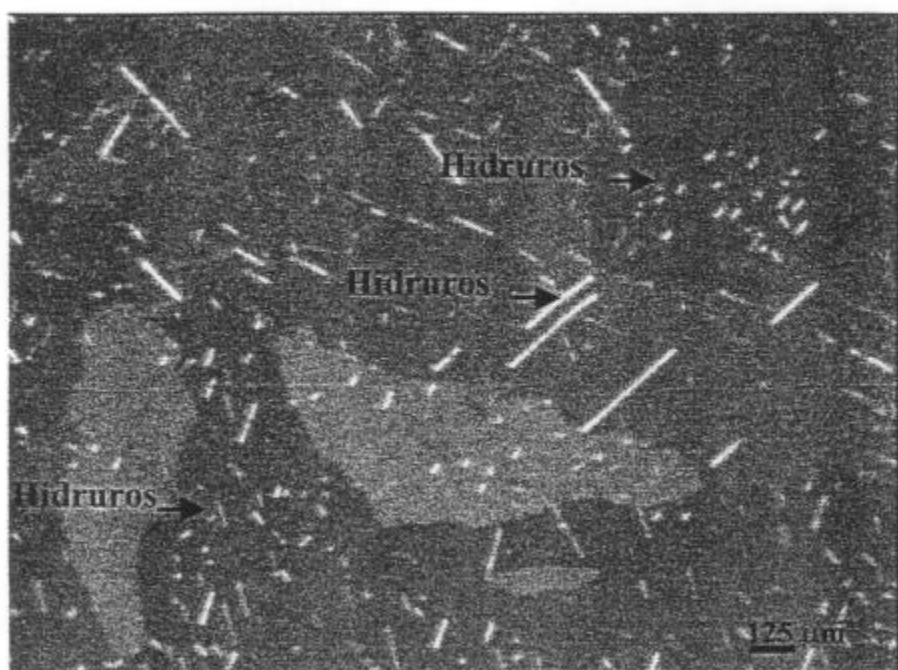


Figura n° 21: Antes del tratamiento térmico de solubilización. Se observan hidruros precipitados en sitios preferenciales del grano. La muestra es de Ti de pureza comercial y la concentración de hidrógeno corresponde a la de impureza.

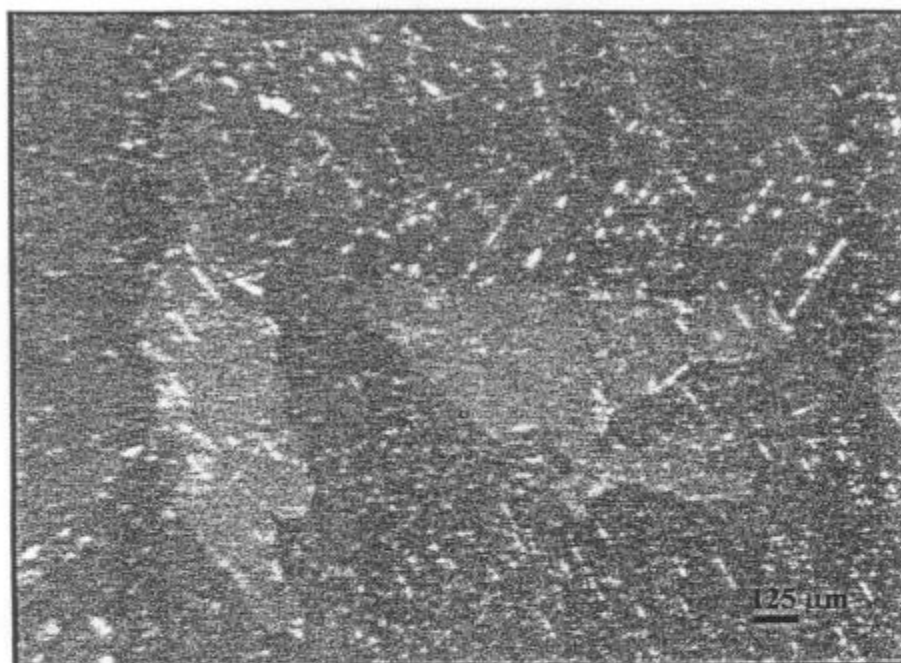


Figura n° 22: Después del tratamiento térmico de solubilización (solubilizado durante 3hs a una $T = 250^{\circ}\text{C}$, y templado en agua). Se observan hidruros precipitados en toda la muestra y con una morfología más fina.

En las figuras n° 24 y 25 se ve más detalladamente la superficie de la muestra que estuvo en contacto con el dedo frío. La imagen muestra la concentración de marcas en la zona fría (de contacto) tal como se esperaba debido a la difusión de hidrógeno a la zona de menor temperatura.

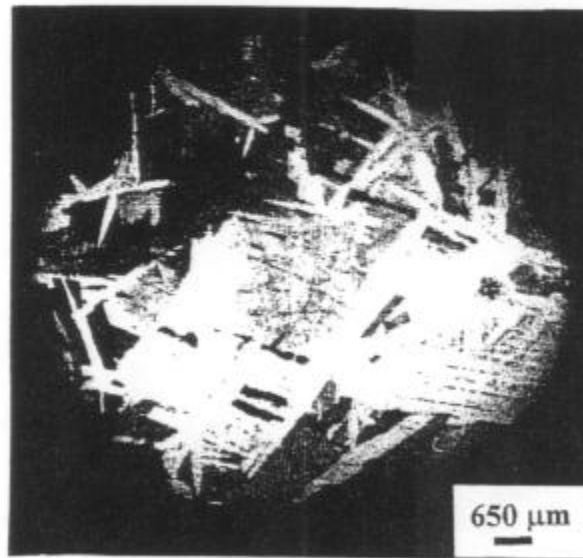


Figura n° 23: Macrografía de probeta de Ti de pureza comercial. Se observa en la zona central una mancha circular (más oscura) que corresponde a la zona donde se ha aplicado el dedo frío.

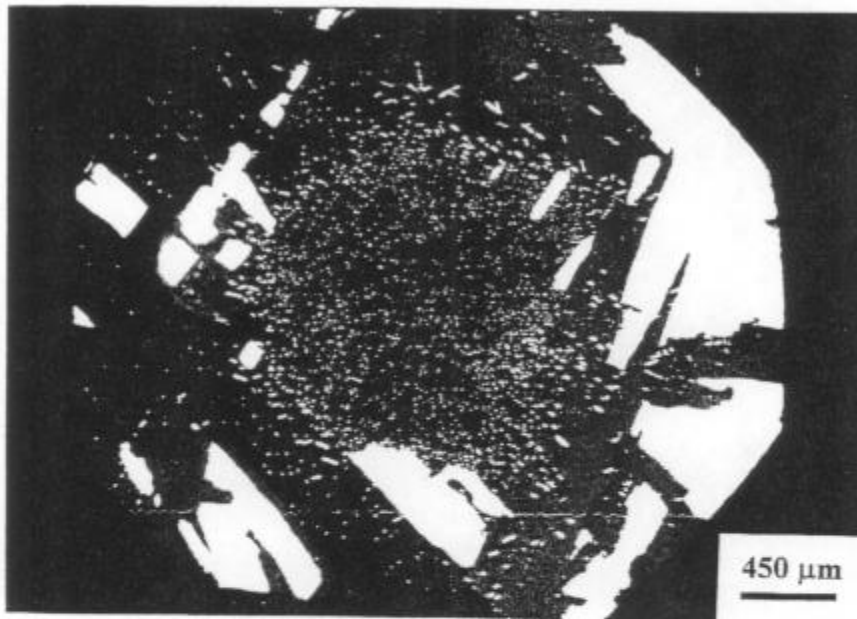


Figura n° 24: Detalle de la zona donde estuvo aplicado el dedo frío. Se observa una mayor densidad de hidruros en la superficie de la muestra donde se formó la ampolla.

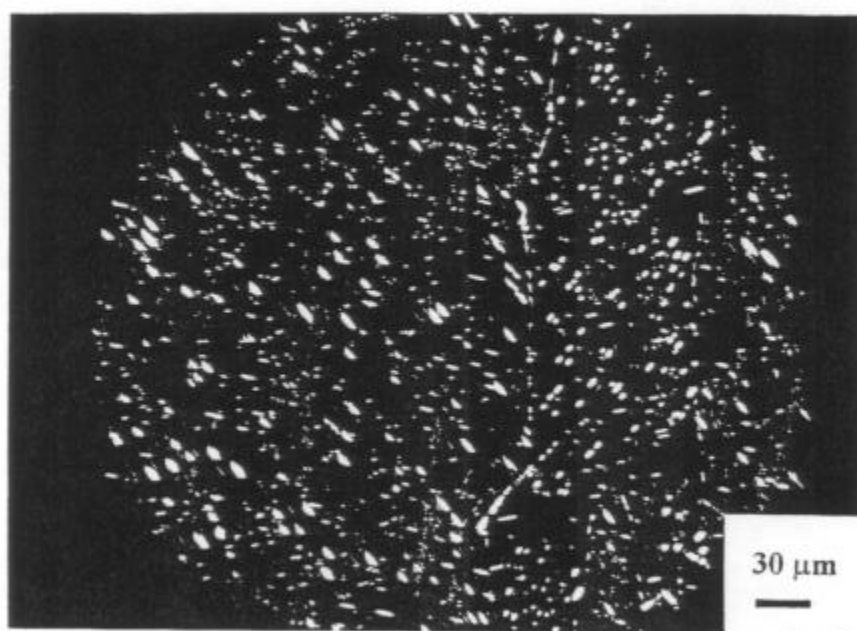


Figura n° 25: Detalle de concentración de hidruros en la ampolla.

Con respecto a la morfología presentada por los hidruros macroscópicos precipitados en las muestras estudiadas, ésta corresponde principalmente a placas. En las figuras n° 26 y n° 27 pueden observarse simultáneamente dos caras (superficie L-T y superficie N-L) pertenecientes a una de las probetas. Se visualizan hidruros precipitados sobre una de las caras, que se prolongan hasta el borde de la probeta y luego se continúan sobre la otra superficie. En ambas superficies se observan a los hidruros como líneas alargadas, lo cual revela la morfología tipo placas de los mismos.

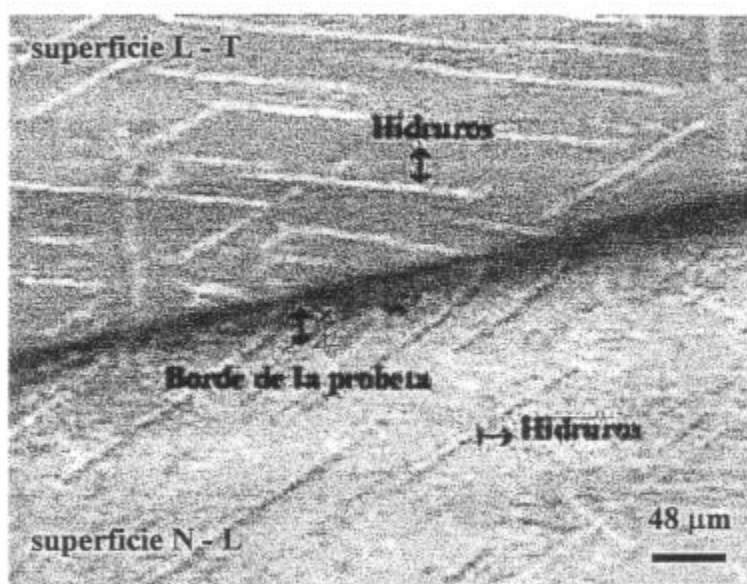


Figura n° 26: Placas de hidruros precipitadas en una muestra de α Ti, de pureza comercial. Se observan dos superficies perpendiculares correspondientes a una probeta, y en ellas las trazas de los hidruros precipitados. •



Figura n° 27: Detalle de una placa de hidruro. La misma se observa como una fina línea extendida sobre una de las caras y luego se prolonga sobre la otra cara, perpendicular a la primera

II.3 ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS

A continuación se presentan los resultados de las orientaciones cristalinas de las distintas probetas según el método de Laue y el de Kossel.

Se expresan las componentes de las direcciones macroscópicas normal, longitudinal y transversal, en el sistema ortogonal elegido para cada técnica, que fueron expuestos oportunamente.

En particular los resultados de la orientación obtenidos a partir de la técnica de Laue están acompañados por los correspondientes diagramas de difracción que han sido generados utilizando los resultados de las orientaciones. Esto último se realizó debido a la dificultad encontrada para presentar los diagramas experimentales y usando el hecho que estos presentan una muy buena coincidencia con los diagramas generados.

En los resultados obtenidos a partir de la técnica de Kossel se adjuntan las proyecciones estereográficas en las cuales se han marcado la zona que corresponde al diagrama de difracción experimental de cada probeta. De forma análoga a los diagramas de difracción experimentales de Laue, los de Kossel presentan dificultades para ser visualizados fácilmente (baja relación señal / fondo) por lo cual no pudieron ser mostrados.

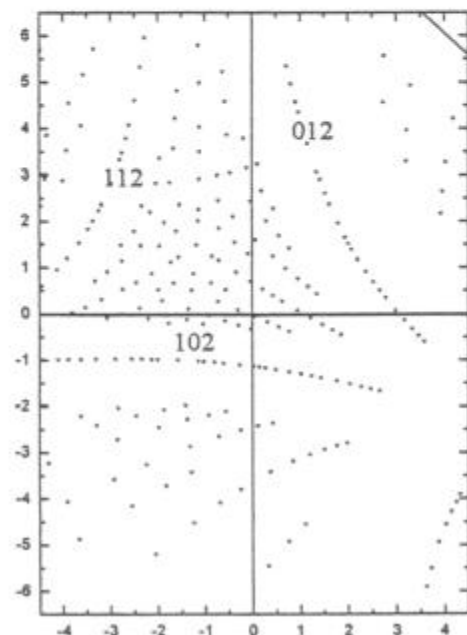
Las orientaciones cristalinas halladas por ambos métodos son equivalentes. A modo de ejemplo se comparan los resultados encontrados para el caso de la dirección normal a la probeta n° 1:

$N = (0,4958; 0,1785; 0,8499)$ obtenida a partir de Laue y $N = (-0,5309; 0,1777; -0,8286)$ obtenida a partir de Kossel. Como se puede observar, teniendo en cuenta los respectivos sistemas ortogonales utilizados en la orientación, en ambos casos la dirección hallada se encuentra prácticamente paralela al eje c del sistema hexagonal.

III.3.1 TÉCNICA DE LAUE

Probeta n°: 1

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:



$$N = (0,4958; 0,1785; 0,8499)$$

$$L = (0,0158; 0,9766; -0,2143)$$

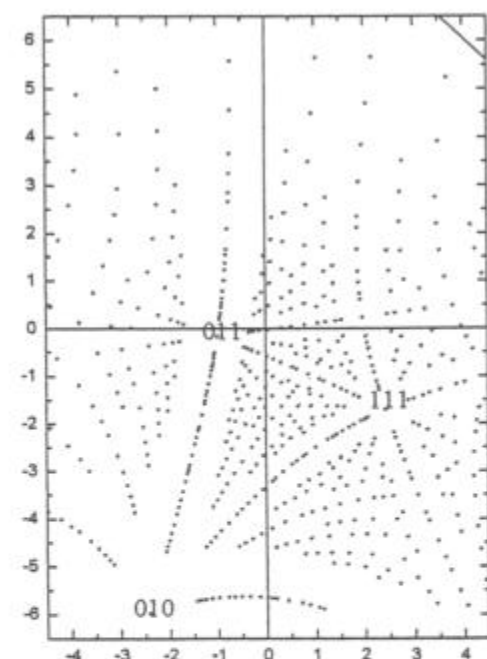
$$T = (-0,8683; 0,1197; 0,4814)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (1,0038; 0,5268; 3,9813)$$

$$L = (-1,4008; 2,8822; -1,0040)$$

$$T = (-2,3958; 0,3532; 2,2551)$$



Probeta n°: 2

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,5555; 0,6528; 0,5150)$$

$$L = (-0,3667; -0,3636; 0,8564)$$

$$T = (0,7463; -0,6646; 0,0374)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (0,4566; 1,9264; 2,4127)$$

$$L = (-0,4007; -1,0730; 4,0116)$$

$$T = (2,8880; -1,9614; 0,1751)$$

Probeta n°: 3 grano 1

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,5365; 0,3955; 0,7455)$$

$$L = (-0,1800; -0,8094; 0,5590)$$

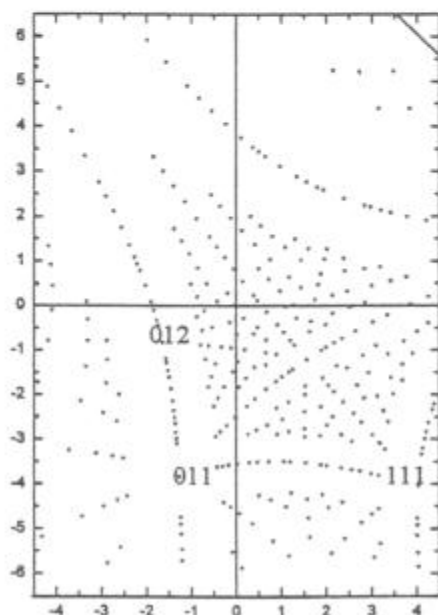
$$T = (0,8245; -0,4341; -0,3630)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (0,7875; 1,1673; 3,4922)$$

$$L = (0,7342; -2,3887; 2,6186)$$

$$T = (2,7478; -1,2811; -1,7006)$$



Probeta n°: 3 grano 2

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,5850; 0; 0,8111)$$

$$L = (0,6802; -0,5446; -0,4906)$$

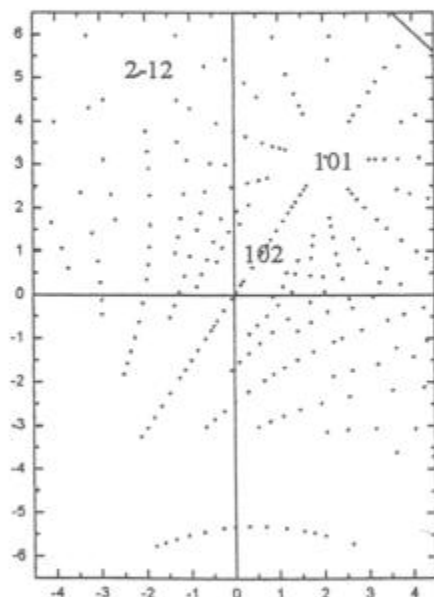
$$T = (0,4417; 0,8387; -0,3186)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (1,4950; 0; 3,7994)$$

$$L = (2,5422; -1,6074; -2,2981)$$

$$T = (-0,1085; 2,4751; -1,4924)$$



Probeta n°: 4

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,9160; -0,3664; 0,1633)$$

$$L = (-0,0854; -0,5759; -0,8131)$$

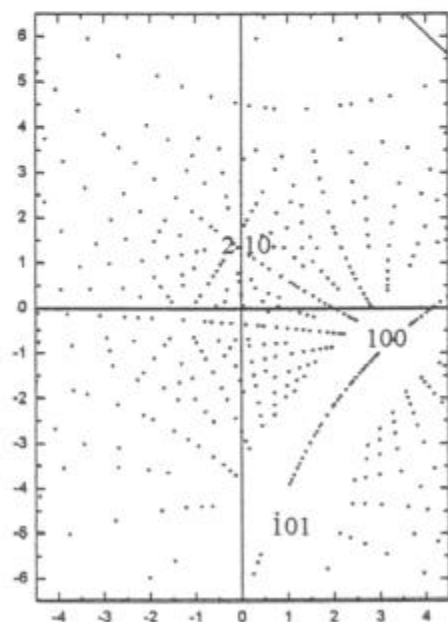
$$T = (0,3919; 0,7308; -0,5588)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (2,8818; -1,0813; 0,7651)$$

$$L = (0,6316; -1,6996; 0,7651)$$

$$T = (-0,0767; 2,1568; -2,6177)$$



Probeta n°: 5 grano 1

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,4970; 0,1350; 0,8572)$$

$$L = (0,2038; -0,9783; 0,0359)$$

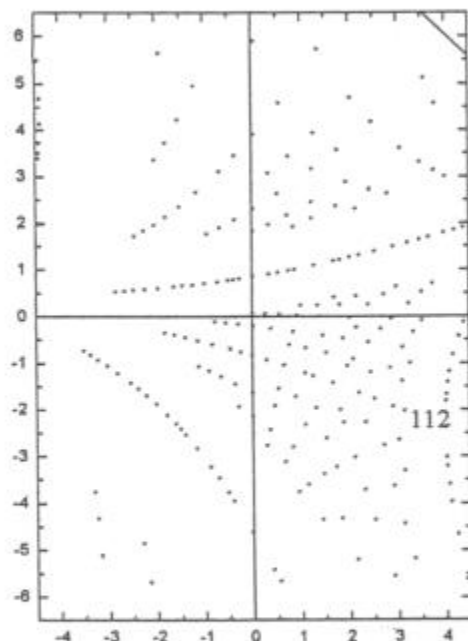
$$T = (0,8435; 0,1569; -0,5138)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (1,0710; 0,3985; 4,0154)$$

$$L = (1,9646; -2,8873; 0,1683)$$

$$T = (1,9242; 0,4630; -2,4068)$$



Probeta n°: 5 grano 2

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,9631; -0,2689; 0,0140)$$

$$L = (0,2583; 0,9374; 0,2334)$$

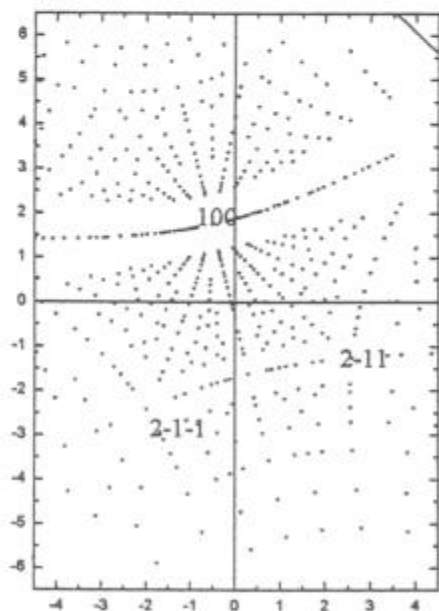
$$T = (-0,0759; -0,2212; 0,9723)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (2,8582; -0,7936; 0,0654)$$

$$L = (-0,7230; 2,7665; 1,0935)$$

$$T = (0,1325; -0,6528; 4,5546)$$



Probeta n°: 5 grano 3

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:

$$N = (0,4630; 0,1722; 0,8695)$$

$$L = (-0,4912; 0,8664; 0,090)$$

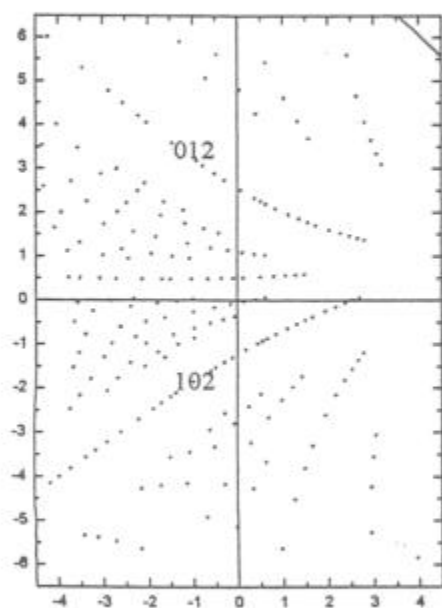
$$T = (-0,7378; -0,4688; 0,4857)$$

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (0,9292; 0,5081; 4,0732)$$

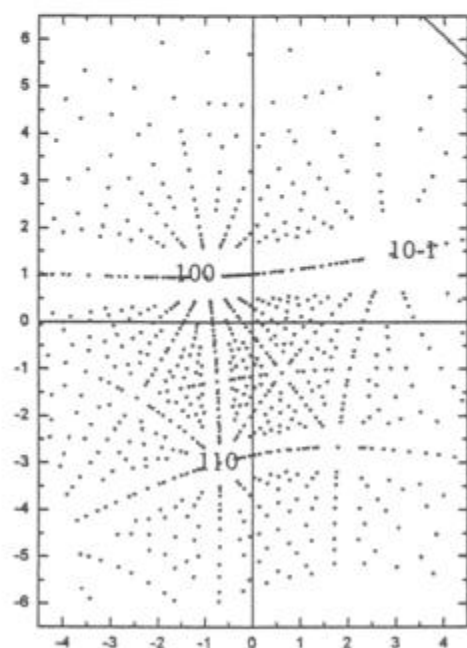
$$L = (-2,5339; 2,5568; 0,4217)$$

$$T = (-1,1939; -1,3836; 2,2751)$$



Probeta n°: 6 grano 1

Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema ortogonal:



$$N = (0,9795; 0,1551; -0,1288)$$

$$L = (0,1430; -0,9848; -0,0985)$$

$$T = (-0,1424; 0,0781; -0,9868)$$

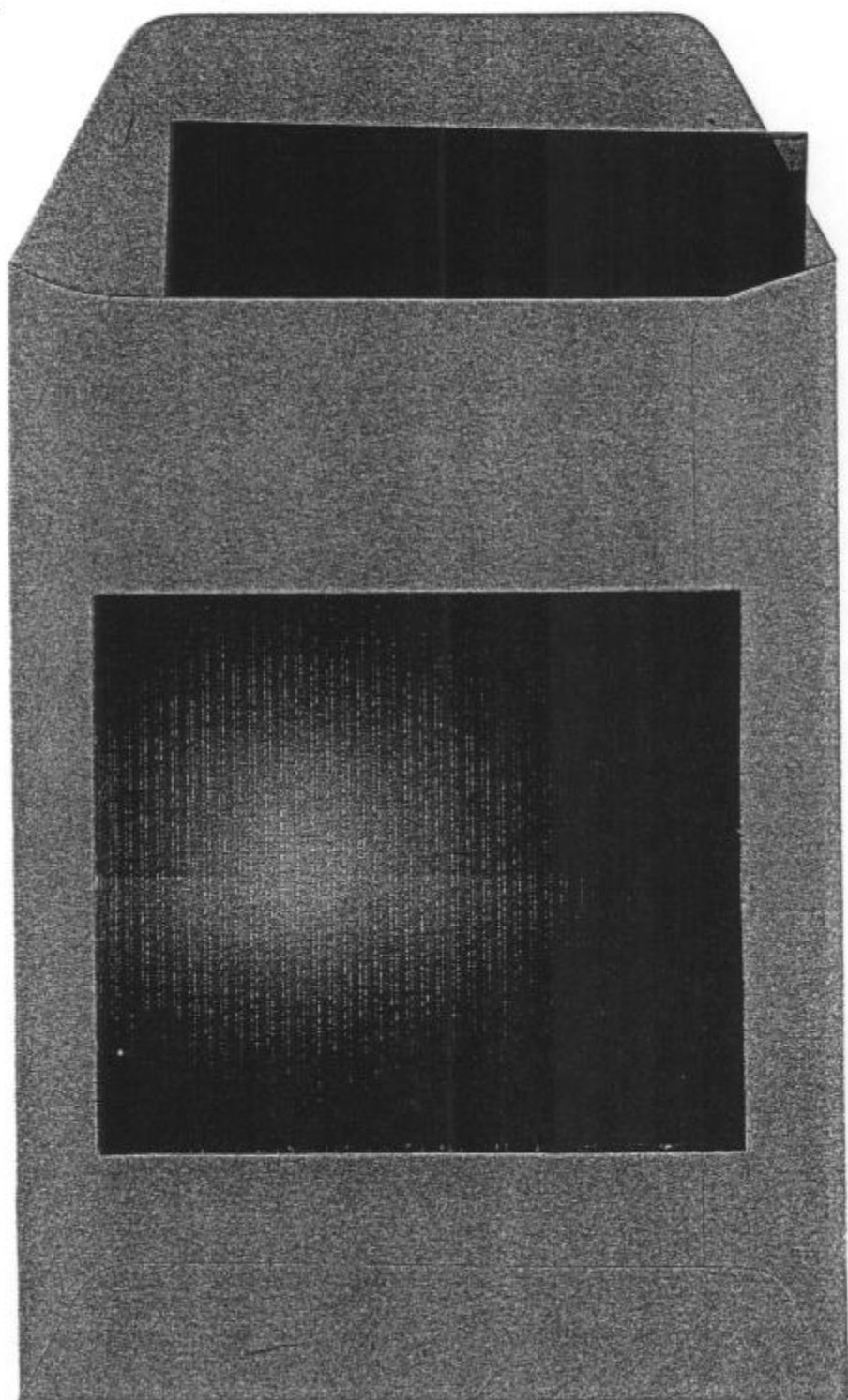
Coordenadas de los vectores paralelos a DN, DL, y DT de la muestra en el sistema hexagonal:

$$N = (2,2744; 0,4578; -0,6033)$$

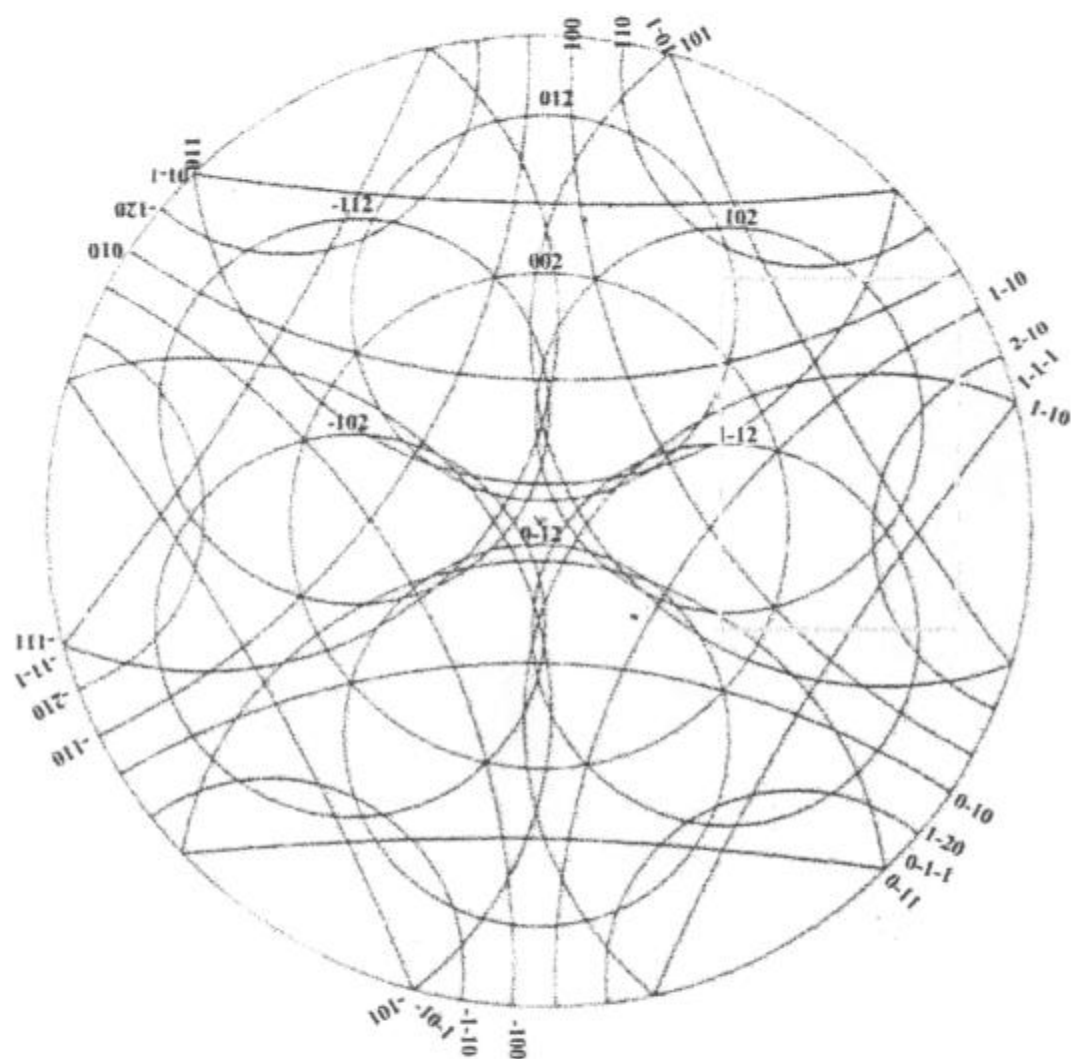
$$L = (1,8187; -2,9064; -0,4614)$$

$$T = (-0,4784; 0,2303; -4,6225)$$

A continuación se expone el diagrama de difracción correspondiente a la probeta n° 1. En dicho diagrama se observan las cónicas generadas como consecuencia de la difracción, en la red cristalina de un haz de rayos X. Se puede apreciar en el mismo la baja relación señal / ruido existente, hecho que, como ya se mencionó dificultó el pasaje de los negativos a positivos.



PROBETA N°2



La zona indicada corresponde a la del diagrama de Kossel.

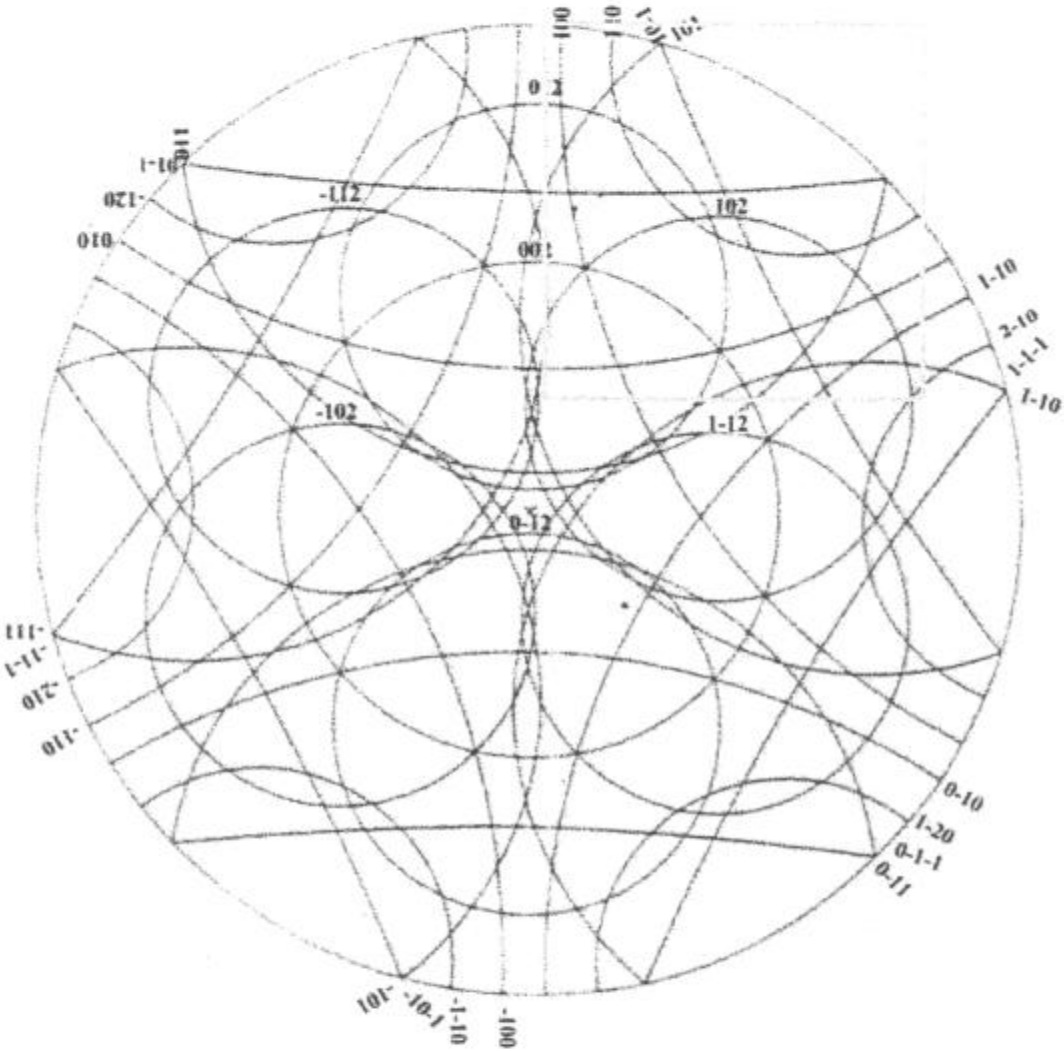
Resultados de la orientación en el sistema Kossel :

$$L = (0,3031; -0,3448; -0,8884)$$

$$T = (-0,6337; -0,7692; 0,0824)$$

$$N = (0,7118; -0,5380; 0,4516)$$

PROBETA N°6 - GRANO 7



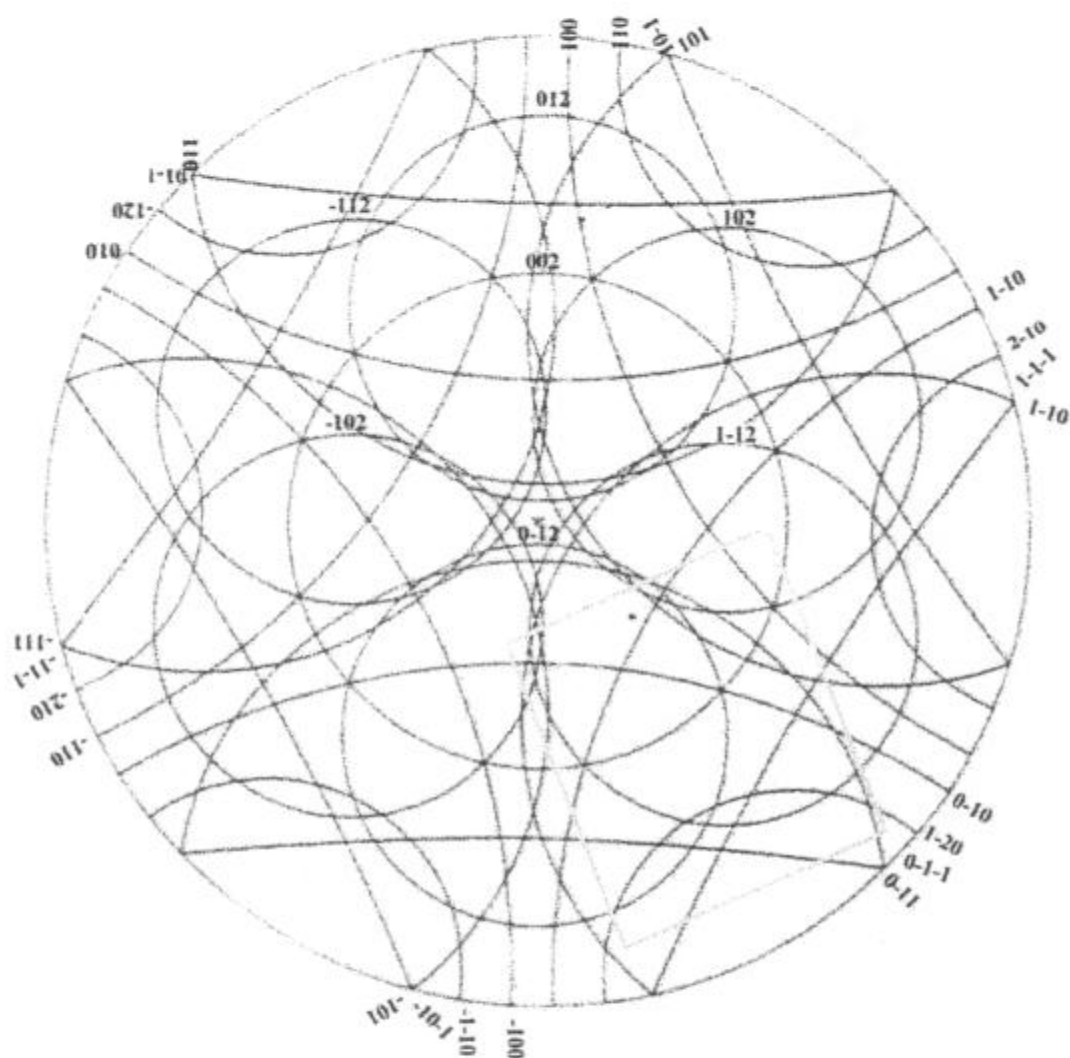
La zona indicada corresponde a la del diagrama de Kossel.

Resultados de la orientación en el sistema Kossel :

$$L = (-0,7333; -0,0249; -0,6795)$$

$$T = (-0,6187; -0,3899; 0,6820)$$

$$N = (0,2820; -0,9205; -0,2705)$$

PROBETA N°6 - GRANO 8

La zona indicada corresponde a la del diagrama de Kossel.

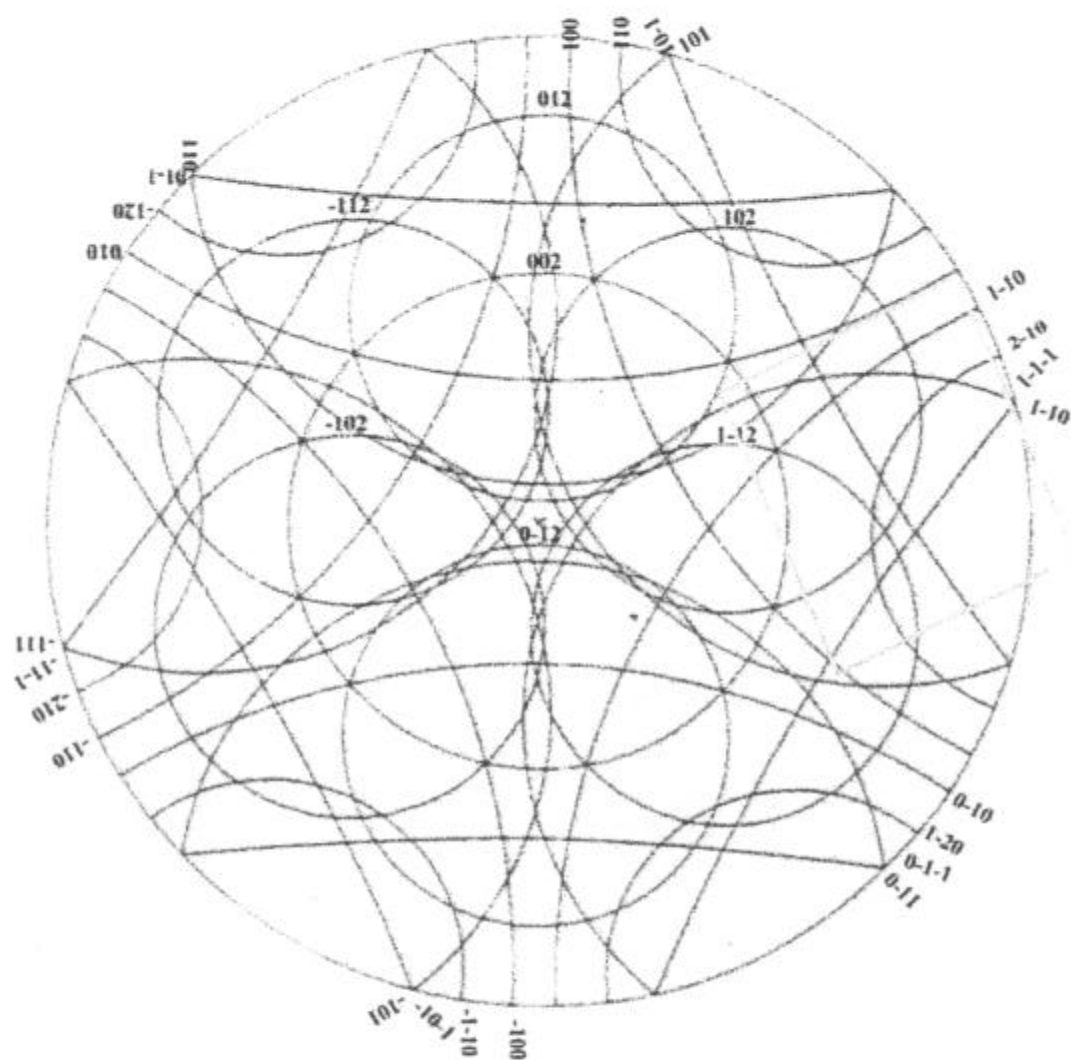
Resultados de la orientación en el sistema Kossel :

$$L = (0,5469; 0,8356; 0,0506)$$

$$T = (0,0773; 0,0097; -0,9969)$$

$$N = (0,8336; -0,5492; 0,0593)$$

PROBETA N° 6 - GRANO 1



La zona indicada corresponde a la del diagrama de Kossel.

Resultados de la orientación en el sistema Kossel :

$$L = (-0,4084; -0,3830; -0,8285)$$

$$T = (-0,0688; -0,8922; 0,4463)$$

$$N = (0,9102; -0,2393; -0,3381)$$

III.4 CARGA CATÓDICA

Luego de realizar las cargas catódicas de hidrógeno se midió el espesor de la capa de hidruro formada en cada una de las probetas y a partir del mismo se calculó la concentración de hidrógeno introducida (ver apéndice n° 2).

El valor de la carga de hidrógeno introducida en la capa es aproximado, puesto que existen dos fuentes importantes de error, a saber:

1. La medición de la capa de hidruros no es sencilla, se puede conocer solamente en valor promedio ya que la misma suele romperse con gran facilidad debido a la fragilidad de la fase hidruro.
2. No es inmediato conocer el o los tipos de hidruros que precipitan en la capa. Se cree que la composición media de los hidruros depende de la densidad de corriente empleada durante la carga catódica: al aumentar la densidad de corriente, la composición media de los hidruros aumenta [20]. No existe en la literatura valores de la composición media de los hidruros para la densidad de corriente con la que se trabajó, dado que esta última es muy elevada con respecto a los valores usuales, por lo que se optó por suponer que los hidruros precipitados poseen en promedio una composición $TiH_{1,6}$.

A continuación en la tabla n° 4 se presentan los valores medidos de la capa de hidruros y la cantidad de hidrógeno introducida por este método, en cada probeta.

Tabla n° 4

Probeta n°	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo de carga (h)	Espesor de capa de hidruros (μm)	Carga de hidrógeno en la capa (ppm)
1	247	48	40	715
2	251	64	30	817
3	235	65	50	1400
4 ★	257	26	20	540
5	242	67	30	840
6 *	225	25	15	278

★ En este caso se expusieron ambas caras de la probeta, y se ocultaron los costados de la misma con una pintura especial para impedir la entrada de hidrógeno.

* En este caso, se expuso sólo una de las caras de la probeta y se ocultaron los costados y la otra cara de la misma.

En la figura n° 28 se observa una capa de hidruros formada por este método de aproximadamente $30\mu\text{m}$. Además pueden verse algunos hidruros precipitados como finas placas o agujas.

Como ya se comentó anteriormente, se realizó, en todas las probetas, un primer tratamiento térmico de homogeneización que resultó insuficiente. Puede verse en la figura n° 29 la distribución de hidruros en la proximidad de un borde de la probeta (probeta n°1), resultante de este primer tratamiento térmico (la capa de hidruros remanente fue removida una vez finalizado el tratamiento térmico). Se observa una cantidad apreciable de hidruros precipitados en esta zona, los cuales se visualizan como finas líneas alargadas.

En todos los casos luego del segundo tratamiento térmico, se obtuvo una distribución de hidruros uniforme.

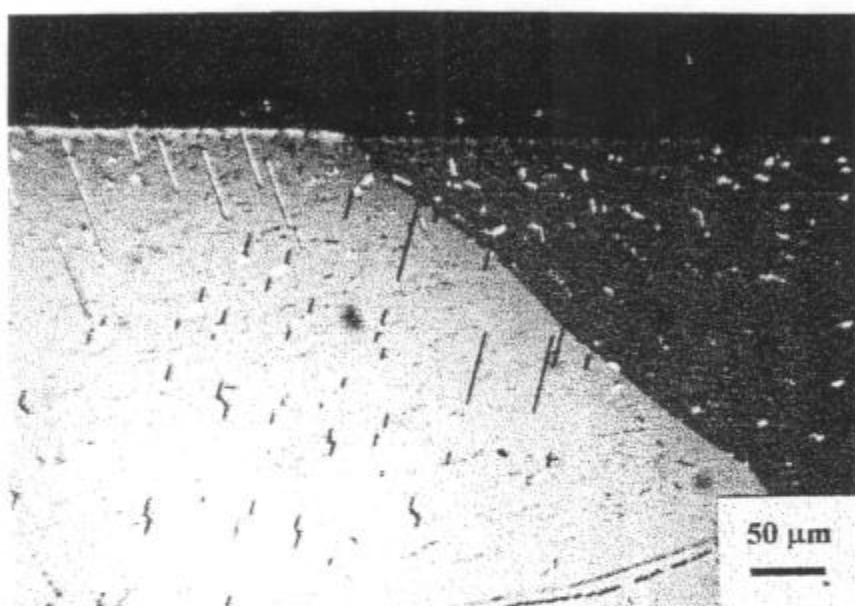


Figura n° 28: Capa de hidruros formada a partir de carga catódica.

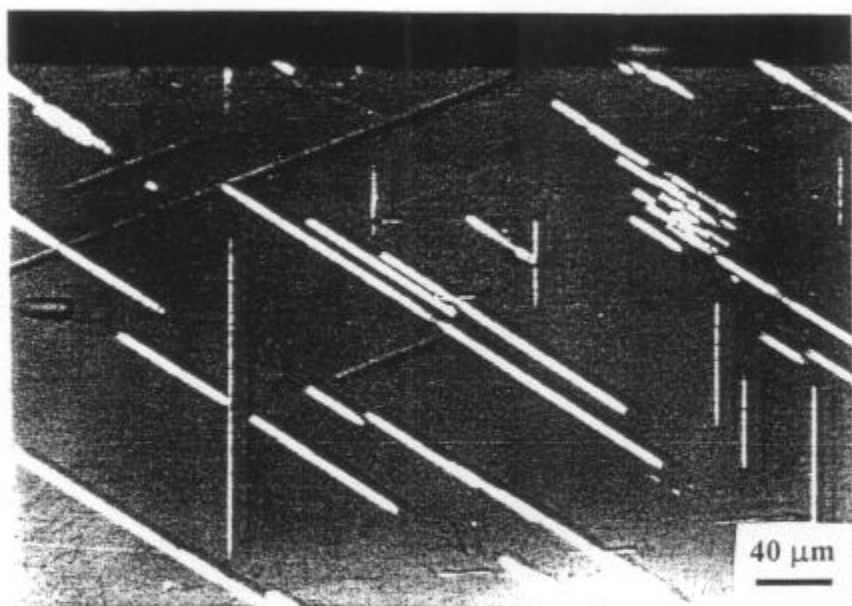


Figura n° 29: Distribución de hidruros luego del primer T.T. de homogeneización, correspondiente a la probeta n° 1. El tratamiento térmico consistió en un recocido a 130°C, al aire, por espacio de 14 días. La micrografía se realizó en microscopio óptico, con luz polarizada.

III.5 ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN BAJO TENSION

III.5.1 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS SIN TENSION

A continuación se presentan en las tablas n° 5, 6, 7, 8 y 9 los ángulos calculados, φ , que deberían formar las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de las muestras, tomando como planos de hábito los planos microscópicos reportados en la literatura.

Por otra parte, como ya se mencionó, se realizaron metalografías de las probetas y a partir de ellas se midieron los ángulos, φ^* , que forman las trazas de los hidruros presentes en las muestras, con la dirección longitudinal de la misma.

En la figura n° 30 se puede observar una zona de la probeta n°1, en la que se distinguen los distintos tipos de hidruros precipitados, además de la dirección longitudinal y transversal de la misma. Posteriormente se presentan las tablas n° 10, 11, 12, 13 y 14 en las que se detallan los ángulos medidos para cada tipo de hidruros precipitados en las distintas probetas.

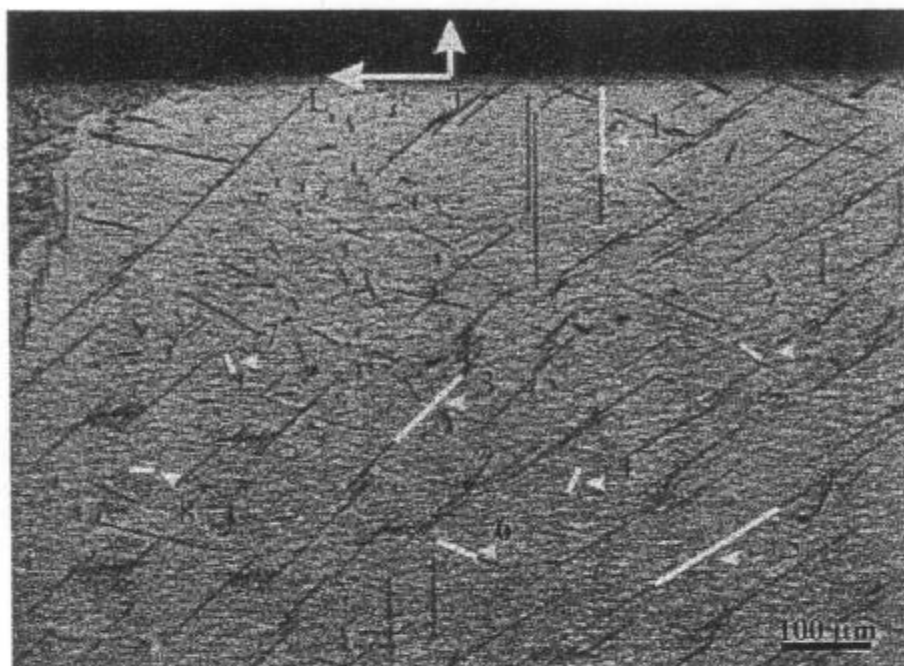


Figura n° 30: Se observan la traza de los hidruros precipitados, en la probeta n°1, libre de tensiones. Los distintos tipos de hidruros corresponden a los distintos ángulos que forman la traza de los hidruros con la dirección longitudinal.

Tabla n° 5: Ángulos calculados que forman las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra, para la probeta n°1.

Plano de hábito	ϕ
(01-10)	$-32^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-10)	$+20^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1100)	$+82^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0001)	$+73^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-11)	$+1^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-11)	$-48^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1101)	$+83^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1011)	$+32^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-111)	$-14^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-101)	$-85^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-17)	$-81^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-17)	$-85^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1107)	$+77^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1017)	$+57^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-117)	$+46^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-107)	$+64^{\circ} \pm 5^{\circ}$

Tabla n° 6: Ángulos calculados que forman las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra, para la probeta n°2.

Plano de hábito	ϕ
(01-10)	$-24^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-10)	$+6^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1100)	$+69^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0001)	$+85^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-11)	$-24^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-11)	$-49^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1101)	$+77^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1011)	$+30^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-111)	$+10^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-101)	$-23^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-17)	$-79^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-17)	$-83^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1107)	$+83^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1017)	$+70^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-117)	$+70^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-107)	$+87^{\circ} \pm 5^{\circ}$

Tabla nº 7: Ángulos calculados que forman las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra, para la probeta nº 6, grano 1.

Plano de hábito	φ
(01-10)	- 23°± 5°
(10-10)	- 47°± 5°
(-1100)	+ 23°± 5°
(0001)	- 62°± 5°
(10-11)	- 53°± 5°
(01-11)	- 36°± 5°
(-1101)	- 25°± 5°
(-1011)	- 20°± 5°
(0-111)	+ 6°± 5°
(1-101)	+ 77°± 5°
(10-17)	- 59°± 5°
(01-17)	- 54°± 5°
(-1107)	- 55°± 5°
(-1017)	- 65°± 5°
(0-117)	- 74°± 5°
(1-107)	- 68°± 5°

Tabla nº 8: Ángulos calculados que forman las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra, para la probeta nº 6, grano 8.

Plano de hábito	φ
(01-10)	- 89°± 5°
(10-10)	- 86°± 5°
(-1100)	+ 43°± 5°
(0001)	+ 3°± 5°
(10-11)	+ 63°± 5°
(01-11)	+ 58°± 5°
(-1101)	- 3°± 5°
(-1011)	- 55°± 5°
(0-111)	- 56°± 5°
(1-101)	+ 10°± 5°
(10-17)	+ 16°± 5°
(01-17)	+ 15°± 5°
(-1107)	+ 2°± 5°
(-1017)	- 10°± 5°
(0-117)	- 9°± 5°
(1-107)	+ 4°

Tabla nº 9: Ángulos calculados que forman las trazas de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra, para la probeta nº 6, grano 7.

Plano de hábito	ϕ
(01-10)	$-4^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-10)	$-41^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1100)	$-61^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0001)	$+45^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-11)	$-71^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-11)	$-87^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1101)	$-19^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1011)	$-76^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-111)	$+24^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-101)	$+88^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(10-17)	$+60^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(01-17)	$+50^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1107)	$+34^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(-1017)	$+30^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(0-117)	$+41^{\circ} \pm 5^{\circ}$
(1-107)	$+55^{\circ} \pm 5^{\circ}$

Tabla nº 10 : Ángulos medidos correspondientes a la traza de los distintos tipos de hidruros precipitados en la probeta nº 1.

Tipo de hidruro	ϕ^*
1	$+90^{\circ} \pm 2^{\circ}$
2	$+41^{\circ} \pm 2^{\circ}$
3	$-45^{\circ} \pm 2^{\circ}$
4	$-66^{\circ} \pm 2^{\circ}$
5	$-33^{\circ} \pm 2^{\circ}$
6	$+22^{\circ} \pm 2^{\circ}$
7	$+73^{\circ} \pm 2^{\circ}$
8	$+2^{\circ} \pm 2^{\circ}$

La numeración de los distintos tipos de hidruros se corresponde con la correspondiente a la figura nº 30.

Tabla nº 11: Ángulos medidos correspondientes a la traza de los distintos tipos de hidruros precipitados en la probeta nº2.

Tipo de hidruro	φ^*
1	$- 28^{\circ} \pm 2^{\circ}$
2	$+ 9^{\circ} \pm 2^{\circ}$
3	$+ 68^{\circ} \pm 2^{\circ}$
4	$+ 81^{\circ} \pm 2^{\circ}$
5	$- 57^{\circ} \pm 2^{\circ}$
6	$+ 45^{\circ} \pm 2^{\circ}$
7	$- 69^{\circ} \pm 2^{\circ}$

Tabla nº 12 : Ángulos medidos correspondientes a la traza de los distintos tipos de hidruros precipitados en la probeta nº6 grano 1.

Tipo de hidruro	φ^*
1	$- 24^{\circ} \pm 2^{\circ}$
2	$- 47^{\circ} \pm 2^{\circ}$
3	$+ 24^{\circ} \pm 2^{\circ}$
4	$+ 81^{\circ} \pm 2^{\circ}$
5	$- 74^{\circ} \pm 2^{\circ}$
6	$+ 45^{\circ} \pm 2^{\circ}$
7	$+ 8^{\circ} \pm 2^{\circ}$

Tabla nº 13: Ángulos medidos correspondientes a la traza de los distintos tipos de hidruros precipitados en la probeta nº6 grano 8.

Tipo de hidruro	φ^*
1	$- 86^{\circ} \pm 2^{\circ}$
2	$+ 42^{\circ} \pm 2^{\circ}$
3	$+ 3^{\circ} \pm 2^{\circ}$
4	$+ 39^{\circ} \pm 2^{\circ}$
5	$+ 14^{\circ} \pm 2^{\circ}$

Tabla n° 14: Ángulos medidos correspondientes a la traza de los distintos tipos de hidruros precipitados en la probeta n°6 grano 7.

Tipo de hidruro	φ^*
1	$- 5^{\circ} \pm 2^{\circ}$
2	$- 41^{\circ} \pm 2^{\circ}$
3	$- 62^{\circ} \pm 2^{\circ}$
4	$+ 33^{\circ} \pm 2^{\circ}$
5	$- 71^{\circ} \pm 2^{\circ}$
6	$- 86^{\circ} \pm 2^{\circ}$

Es importante destacar que en las tablas anteriores (10, 11, 12, 13 y 14) la clasificación de los distintos tipos de hidruros es independiente en cada caso.

A continuación se presentan las tablas n° 15, 16, 17, 18 Y 19 donde se comparan los valores de los ángulos calculados y medidos (φ^* y φ) correspondientes a los distintos tipos de hidruros hallados en las probetas analizadas, se detallan los posibles planos de hábito y se muestran las cantidades porcentuales relativas de cada tipo de hidruros halladas en las muestras.

Tabla n° 15: Probeta n°1. Número de hidruros contados para este análisis N = 843

$\varphi^*(^{\circ})$	$\varphi(^{\circ})$	plano de hábito posible	frecuencia relativa porcentual
90 ± 2	82 ± 5	(-1100)	11,3%
41 ± 2	32 ± 5	(-1011)	1,4%
-45 ± 2	-48 ± 5	(01-11)	0,6%
-66 ± 2		no fue encontrado	10,7%
-33 ± 2	-32 ± 5	(01-10)	59,3%
22 ± 2	20 ± 5	(10-10)	6,7%
73 ± 2	$(73\ 77) \pm 5$	(0001) (-1107)	0,6%
2 ± 2	1 ± 5	(10-11)	9,4%

Tabla n° 16: Probeta n°2 Número de hidruros contados para este análisis N = 3047.

φ°	$\varphi(^{\circ})$	plano de hábito posible	frecuencia relativa porcentual
-28± 2	-24± 5	(01-10)	18,4%
9± 2	6± 5	(10-10)	32,7%
68± 2	(69 70 70) ± 5	(-1100) (-1017) (0-117)	3,3%
81± 2	(85 83 87) ± 5	(0001) (-1107) (1-107)	10,3%
-57± 2	-49± 5	(01-11)	10,3%
45± 2		no fue encontrado	14,2%
-69± 2	-79± 5	(10-17)	10,8%

Tabla n° 17: Probeta n°6 grano 1. Número de hidruros contados para este análisis N = 807.

φ°	$\varphi(^{\circ})$	plano de hábito posible	frecuencia relativa porcentual
- 24± 2	(- 23 -25 -20) ± 5	(01-10) (-1101) (-1011)	26,4%
- 47± 2	- 47± 5	(10-10)	14,7%
24± 2	23± 5	(-1100)	11,8%
81± 2	77± 5	(1-101)	16,5%
- 74± 2	(-74 -65 -68) ± 5	(0-117) (-1017) (1-107)	9,4%
45± 2		no fue encontrado	12%
8± 2	6± 5	(0-111)	9,2%

Tabla n° 18: Probeta n° 6 grano 8. Número de hidruros contados para este análisis N = 2406.

φ°	$\varphi(^{\circ})$	plano de hábito posible	frecuencia relativa porcentual
- 86± 2	(- 89 -86) ± 5	(01-10) (10-10)	53,1%
42± 2	43± 5	(-1100)	13,3%
3± 2	(3 2 4 10) ± 5	(0001) (-1107) (1-107) (1-101)	21,8%
39± 2	43± 5	(-1100)	9,2%
14± 2	(10 16 15) ± 5	(1-101) (10-17) (01-17)	2,7%

Tabla n° 19: Probeta n°6 grano 7. Número de hidruros contados para este análisis N = 258.

φ^* (°)	φ (°)	plano de hábito posible	frecuencia relativa porcentual
- 5± 2	- 4± 5	(01-10)	24,4%
- 4± 2	- 41± 5	(10-10)	26%
- 62± 2	- 61± 5	(-1100)	11,6%
33± 2	(24 30 34) ± 5	(0-111) (-1017) (-1107)	21,3%
- 71± 2	(- 71 - 76) ± 5	(10-11) (-1011)	7%
- 86± 2	- 87± 5	(01-11)	9,7%

Se puede observar que se obtuvo una buena coincidencia, en general, entre los planos de hábito teóricos y los encontrados en las probetas estudiadas. Es importante notar que los ángulos teóricos, φ , fueron calculados a partir de planos de hábito microscópicos mientras que los ángulos φ^* corresponden a las trazas de los hidruros observados en las muestras, es decir a hidruros macroscópicos. Este resultado indicaría que los hidruros macroscópicos precipitan según planos de hábito no muy alejados de los planos de hábito microscópicos. Este comportamiento se puede explicar a partir del hecho de considerar que toda placa de hidruro macroscópica está formada por el apilamiento de hidruros más pequeños, microscópicos, de modo tal que para ángulos de apilamiento bajos no existen diferencias entre los planos de hábito microscópicos y macroscópicos.

Otro hecho importante a destacar es que en todos los granos estudiados los planos de hábito prismáticos son planos de preferencia para la precipitación de los hidruros. Además se puede observar que los planos de una forma no fueron ocupados de forma equivalente.

Para visualizar la distribución angular de los hidruros en las distintas probetas se realizaron histogramas en los que se graficaron la frecuencia porcentual relativa vs el ángulo que forma la traza de los hidruros con la dirección longitudinal de las muestras. Estos histogramas se presentarán juntamente con los resultantes de los ensayos de precipitación bajo tensión a fin de poder compararlos y visualizar la reorientación de los hidruros.

El error presentado en los ángulos teóricos que forma la traza de los hidruros con la dirección longitudinal de la muestra se estimó teniendo en cuenta que la principal fuente de

error está dada por la manipulación experimental de la muestra durante la orientación de Kossel, como por ejemplo la colocación de la película en la cámara.

III.5.2 DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS PRECIPITADOS BAJO TENSIÓN

Como ya se mencionó se realizaron sucesivos ensayos de precipitación bajo tensión tendientes a encontrar la tensión umbral para la cual los hidruros precipitan mayoritariamente según un dado plano de hábito distinto al que poseen libres de tensiones.

Con los datos obtenidos, luego de los ensayos de precipitación bajo tensión, se graficaron los histogramas correspondientes a la frecuencia relativa en función de la dirección longitudinal de las muestras. Se compararon estos con los correspondientes a los ensayos de precipitación libres de tensión.

De los resultados encontrados, se infiere que durante la precipitación de hidruros bajo tensión aplicada los planos de hábito no cambian, lo que ocurre es que la precipitación bajo tensión favorece a aquellos planos de hábito que se encuentran casi perpendicular a la dirección tensil. Además se comprobó que este efecto de reorientación aumenta con el incremento de la tensión, en el rango investigado.

En las probetas 2 y 6 la reorientación con los niveles de tensión aplicada no resultó tan marcado como en el caso de la probeta 1.

A continuación, en las tablas 20, 21, 22, 23 y 24, se presentan los resultados encontrados para la distribución de hidruros, luego de finalizar los ensayos de precipitación bajo tensión.

Tabla n° 20 : Probeta n° 1. Número de hidruros contados para este análisis N = 1309.

Tensión aplicada 26,36 MPa.

$\varphi^*(^\circ)$	frecuencia relativa porcentual
90 ± 2	83,5%
41 ± 2	0,8%
$- 45 \pm 2$	no fue encontrado
$- 66 \pm 2$	1,2%
$- 33 \pm 2$	8,2%
22 ± 2	4,3%
73 ± 2	0,2%
2 ± 2	1,8%

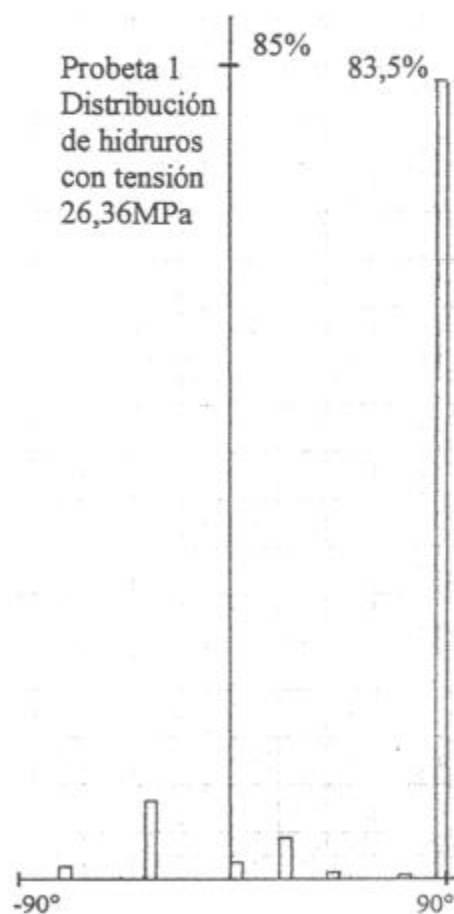
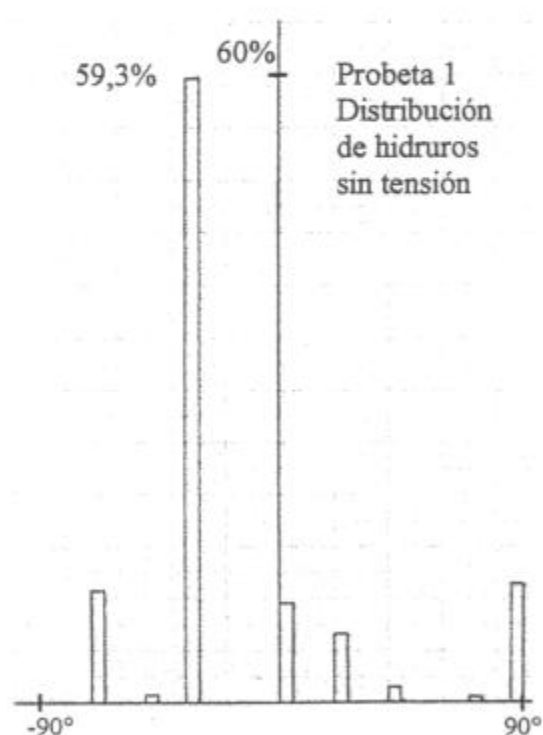


Tabla n° 21: Probeta n° 2. Número de hidruros contados para este análisis N = 2951.

Tensión aplicada 31,3 MPa.

$\varphi^*(^{\circ})$	frecuencia relativa porcentual
-28 ± 2	6,8%
9 ± 2	4,4%
68 ± 2	5,9%
81 ± 2	46,9%
-57 ± 2	9,5%
45 ± 2	11,9%
-69 ± 2	14,6%

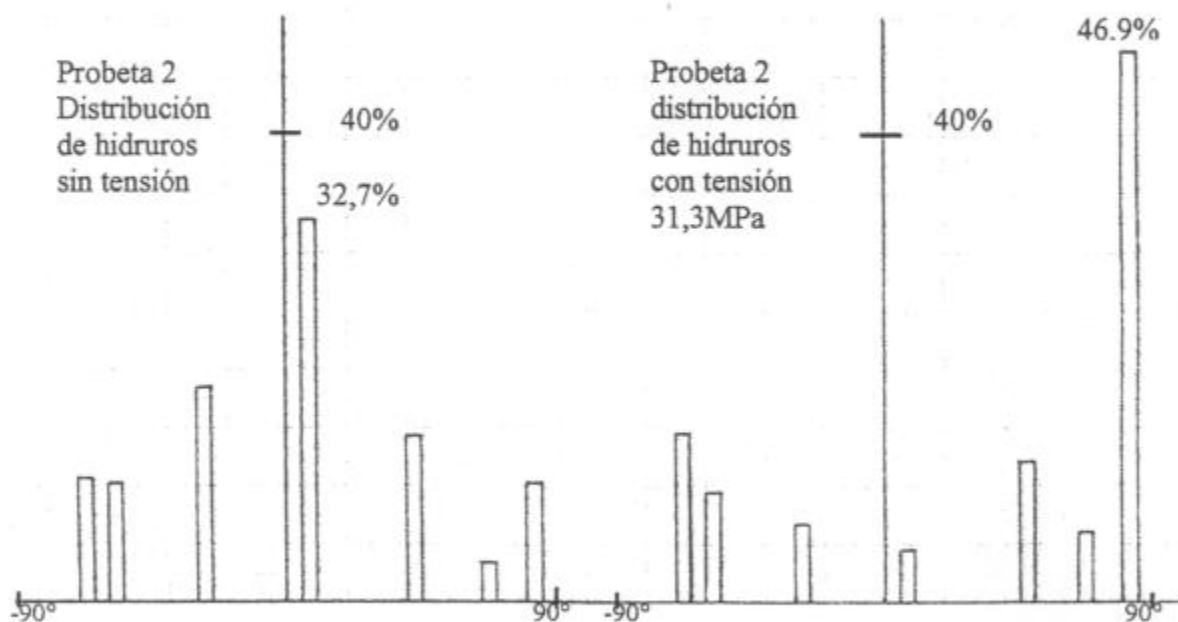


Tabla n° 22: Probeta n° 6 grano 1. Número de hidruros contados para este análisis N = 1727. Tensión aplicada 26,53 MPa.

$\varphi^*(^{\circ})$	frecuencia relativa porcentual
- 24 $\pm$ 2	5,5%
- 47 $\pm$ 2	2,9%
24 $\pm$ 2	30,6%
81 $\pm$ 2	24,5%
- 74 $\pm$ 2	18,5%
45 $\pm$ 2	11,1%
8 $\pm$ 2	6,9%

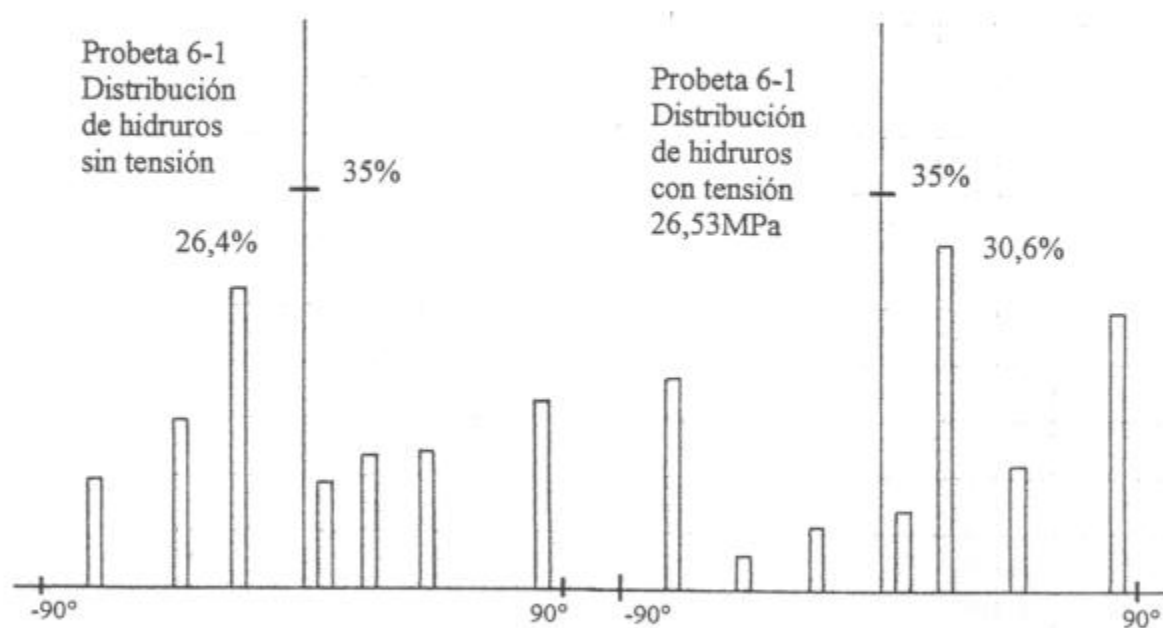


Tabla n° 23 : Probeta n° 6 grano 8. Número de hidruros contados para este análisis N = 3540. Tensión aplicada 26,53 MPa.

$\varphi^*(^{\circ})$	frecuencia relativa porcentual
- 86 $\pm$ 2	76,3%
42 $\pm$ 2	6,3%
3 $\pm$ 2	11,4%
39 $\pm$ 2	6,5%
14 $\pm$ 2	3,5%

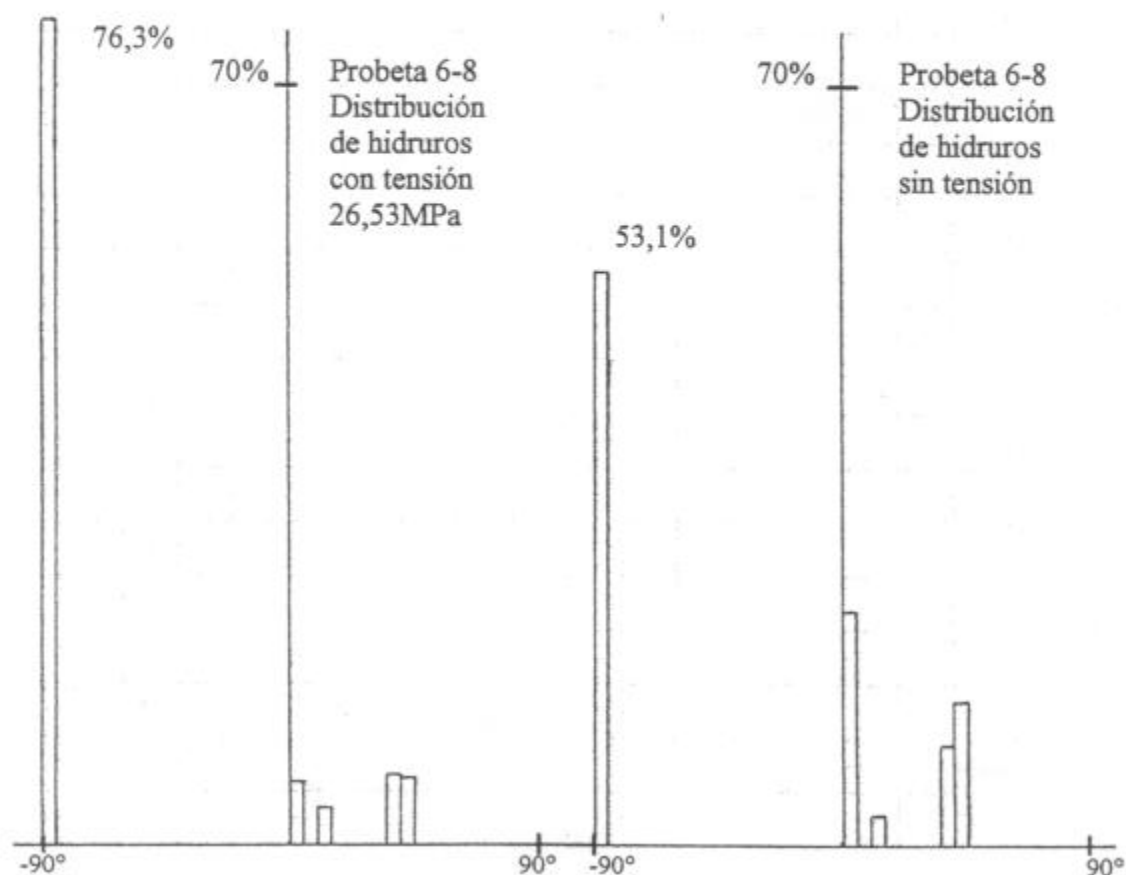
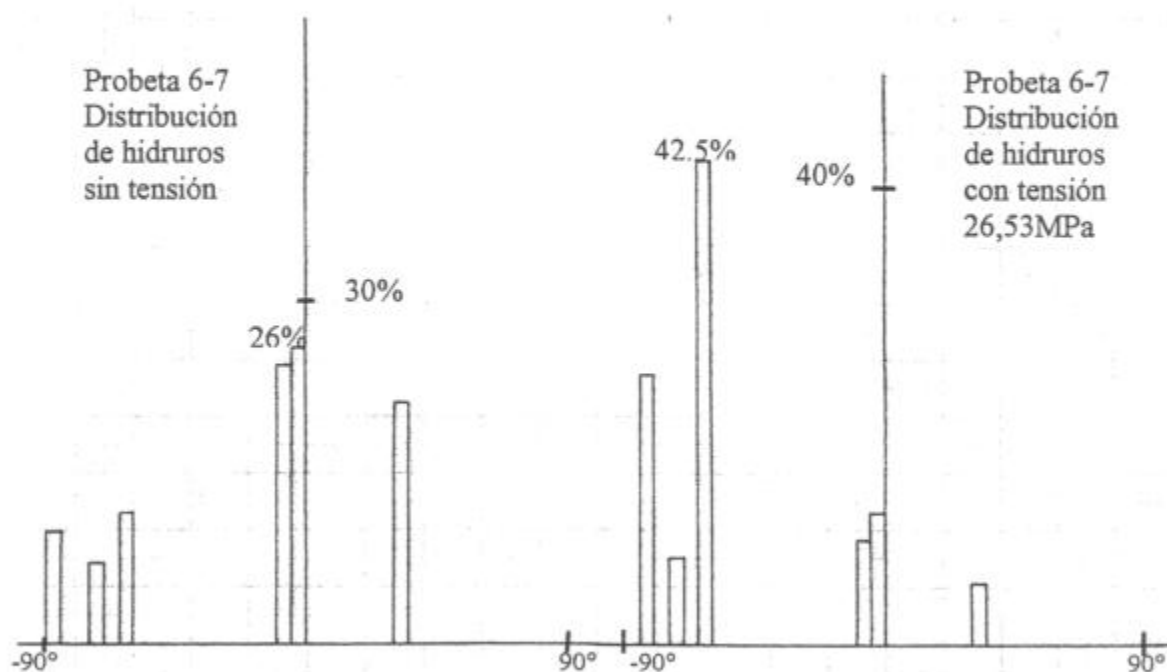


Tabla n° 24: Probeta n° 6 grano 7. Número de hidruros contados para este análisis N = 632. Tensión aplicada 26,53 MPa.

$\varphi^*(^{\circ})$	frecuencia relativa porcentual
- 5 $\pm$ 2	9,3%
- 4 $\pm$ 2	11,4%
- 62 $\pm$ 2	42,5%
33 $\pm$ 2	5,2%
- 71 $\pm$ 2	7,6%
- 86 $\pm$ 2	23,7%



A continuación en la figura n° 31 puede observarse una zona correspondiente a la probeta n° 1, luego de haberla sometido a los ensayos de reorientación de hidruros. En ella se visualiza una cantidad apreciable de hidruros perpendiculares a la dirección longitudinal.

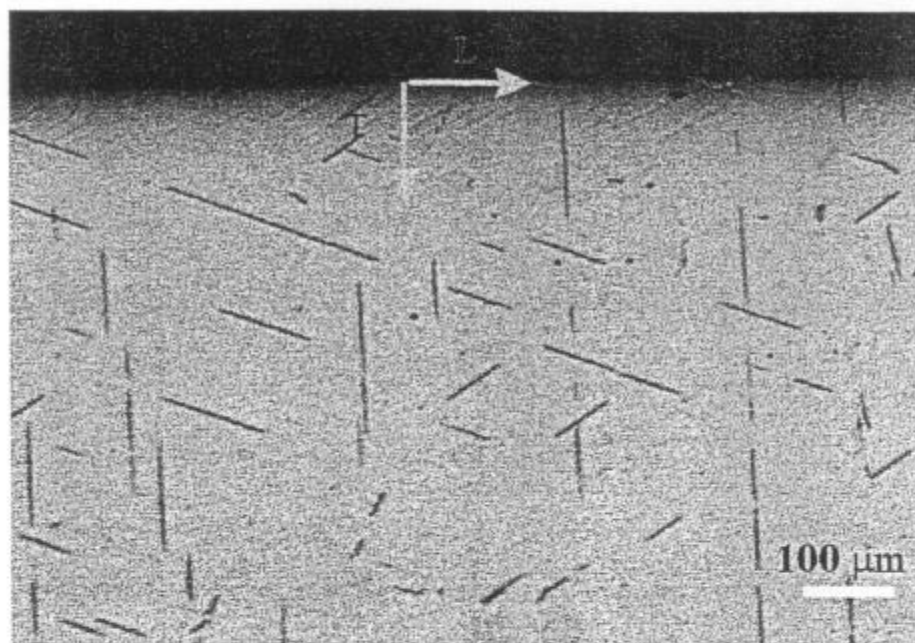


Figura n° 31: Probeta 1 una vez finalizado el ensayo de precipitación con tensión de 26,36MPa. Se observa una cantidad importante de hidruros precipitados en forma perpendicular a la dirección longitudinal.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- Los ensayos de caracterización realizados permiten afirmar que las marcas lineales que suelen observarse en aleaciones de Ti, en materiales recristalizados, no deformados, luego de una cuidadosa preparación metalográfica son hidruros.

A partir de trabajos realizados en el grupo Daño por hidrógeno, la afirmación anterior puede extenderse a aleaciones de elementos del grupo IV B.

- La observación de los hidruros en microscopía óptica con luz polarizada resultó ser una herramienta útil para la identificación de los mismos, los cuales presentan, para una dada posición de la muestra, un brillo intenso que los distingue. Esto último se puede atribuir al hecho que cuando se revelan los hidruros con una solución de ataque fluonítrica, los mismos son atacados preferencialmente o incluso son arrancados por el reactivo y el brillo surge debido a la reflexión de la luz en la cavidad que se generó.

- Los resultados obtenidos muestran una buena coincidencia entre los planos de hábito de los hidruros macroscópicos y microscópicos. Esto indicaría que los hidruros macroscópicos están constituidos por apilamientos con bajo ángulo de hidruros microscópicos.

- La morfología de los hidruros observados corresponde a placas. Estas son generalmente extendidas en una dirección y angostas en la otra. Aparentemente no existe correlación alguna entre la morfología de los hidruros y sus planos de hábito.

- Los planos de hábito prismáticos son planos de preferencia para la precipitación de hidruros en αTi .

- Se ha comprobado que en los ensayos de precipitación bajo tensión aquellos planos que se encuentran más próximos a ser perpendiculares al eje tensil se ven favorecidos para la precipitación de hidruros. Esto es, cuanto más perpendicular al eje tensil se encuentre el plano mayor será la reorientación observada. Si además ese plano es un prismático, el efecto de reorientación se ve aumentado.

En materiales policristalinos, fuertemente texturados, sometidos a una tensión ténsil debe evitarse una relación ortogonal entre el eje ténsil y los planos prismáticos para disminuir la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno.

- El nivel umbral de tensión que comienza a producir una reorientación en la precipitación de hidruros en αTi es ≈ 26 MPa.

- Se ha puesto a punto la determinación de orientación absoluta de cristales hexagonales utilizando la técnica de Kossel.

La investigación debe complementarse con futuros estudios de Microscopía electrónica de Transmisión, (algunos de los cuales ya comenzaron a realizarse en el grupo de Daño por hidrógeno, perteneciente a la U.A.M. de la CNEA) donde:

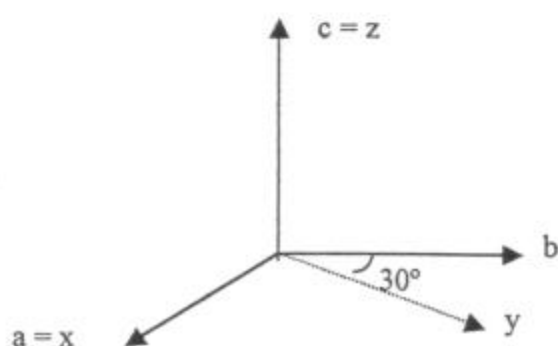
- Debe verificarse que los hidruros están constituidos fundamentalmente por apilamientos con bajo ángulo de placas microscópicas.
- Debe verificarse que fundamentalmente la morfología corresponde a placas y no a agujas.
- Debe analizarse si los hidruros precipitados corresponden al tipo δ o γ .

La línea de trabajo puede continuarse en estudios de fragilización por hidrógeno, con material policristalino texturado sometido a tensiones externas o internas.

APÉNDICE 1

CÁLCULO DE LA DIRECCIÓN CORRESPONDIENTE A LA TRAZA DE LOS HIDRUROS SOBRE LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA.

Si trabajamos con el sistema de Kossel x, y, z el cual es ortogonal y está definido tal como lo muestra la figura:



se puede escribir a los vectores de la malla de la siguiente forma:

$$\vec{a} = a \hat{x}$$

$$\vec{b} = -\frac{b}{2} \hat{x} + \frac{b\sqrt{3}}{2} \hat{y}$$

$$\vec{c} = c \hat{z}$$

Dado un vector en el espacio recíproco, $\vec{r} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, donde h, k, l son los índices de Miller de la familia difractante, para pasar a la red directa, se tiene en cuenta que:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{a} \hat{x} + \frac{1}{a\sqrt{3}} \hat{y}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2}{b\sqrt{3}} \hat{y}$$

$$\vec{c}^* = \frac{1}{c} \hat{z}$$

en el sistema Kossel.

Por lo cual un vector del espacio recíproco, $r = h\hat{a}^* + k\hat{b}^* + l\hat{c}^*$, se escribe en el sistema de Kossel:

$$r = \frac{h}{a}\hat{x} + \left(\frac{h}{a\sqrt{3}} + \frac{2k}{a\sqrt{3}}\right)\hat{y} + \frac{l}{c}\hat{z}$$

Esta última expresión permite conocer a partir de los índices de Miller de un plano, las componentes, en el sistema de Kossel, de la dirección normal a dicho plano.

Por otra parte, como resultado de la orientación cristalina que se ha realizado en los granos de interés de las distintas probetas, se conocen tres direcciones macroscópicas características: $\hat{N}, \hat{L}, \hat{T}$, que se hallan escritas en el sistema de Kossel. Se desea resolver la situación inversa, es decir tener escrito los versores del sistema de Kossel en función de las direcciones macroscópicas, lo cual se soluciona fácilmente, pues se reduce a resolver un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. A partir de esto último se puede conocer las componentes de la dirección perpendicular a los planos de hábito en el sistema macroscópico.

El último paso que permite conocer la dirección de la traza de los hidruros es sencillo, pues se usa el hecho de que ésta es eje de zona, conteniendo a los planos de la superficie libre de la muestra y el plano de hábito, ambos escritos en el sistema $\hat{N}, \hat{L}, \hat{T}$. Esto es:

Si se denomina $[u \ v \ w]$ la zona la cual contiene los planos $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ y $(h_2 \ k_2 \ l_2)$, ésta está dada por:

$$[u \ v \ w] = (h_1 \ k_1 \ l_1) \times (h_2 \ k_2 \ l_2) \quad (*)$$

Para este caso, $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ representa a las componentes de la dirección normal a la muestra en el sistema macroscópico, es decir: (001). Mientras que $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ representa a las componentes de la dirección normal al plano de hábito considerado en el sistema macroscópico. Luego, lo obtenido después de realizar (*) es la dirección de la traza del hidruro con un dado plano de hábito en el sistema macroscópico.

Una vez encontradas las componentes de la dirección correspondiente a la traza de los hidruros en el sistema macroscópico, se halla sencillamente el ángulo que forma con la dirección longitudinal de la muestra.

APÉNDICE 2

CÁLCULO DE CARGA DE HIDRÓGENO

Una vez finalizada la carga catódica, se midió el espesor de la capa de hidruros formada sobre las caras grandes de las distintas probetas. Para poder medir con el microscopio óptico la capa de interés, fue necesario preparar metalográficamente la cara correspondiente al espesor de la probeta. A partir de este dato se calcula Vol hidruro = espesor de capa x sup. de la cara grande, en el caso en que se haya tapado una de las caras y para el caso en que se expusieron ambas caras hay que agregar un factor 2.

Si se supone que la capa está formada por hidruros cuya fórmula estequiométrica es $TiH_{1,6}$ (54% atH a 66% atH), se tiene que : $\rho_{hidruro} = 3,9 \text{ g/c.c.}$, con lo cual se puede encontrar la masa de hidruros introducida. El paso siguiente consiste en calcular cuántos gramos de Hidrógeno hay en la masa de hidruros depositada por la carga catódica:

$$\begin{array}{lcl} 49,4 \text{ g (masa at. } TiH_{1,6}) & \text{—————} & 1,6 \text{ g H} \\ \text{masa de hidruro} & \text{—————} & x \text{ g de H} \end{array}$$

Por último, si se desea conocer la carga de Hidrógeno expresada en p.p.m., tal como está dada en la tabla n° , se necesita calcular además de la masa de Hidrógeno, la masa de Ti.

Para ello hay que recordar que $\rho_{Ti} = 4,51 \text{ g/c.c.}$. Una vez calculada la masa de Ti, se hace el cociente masa H / masa Ti, se lo expresa en p.p.m., y se tiene la carga de Hidrógeno introducida por este método.

REFERENCIAS

1. N. E. Paton and J. C. Williams, *Hydrogen in Metals*, Am. Soc. Metals Park, Ohio, (1974), 409.
2. H. Numakura and M. Koiwa, *Acta Metall.*, 32, (1984), 1799.
3. A. San Martín and F. D. Manchester, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8, (1987), 30.
4. S. V. Ariyaratnam, N. A. Surplice and E. H. Adem, *J. Mater. Sci.*, L6, (1987), 1349.
5. N. E. Paton, B. S. Hickman and D. J. Leslie, *Metall. Trans.*, 2, (1971), 2791.
6. H. Pinto, C. Korn, S. Goren and H. Shaked, *Solid State Commun.*, 32, (1979), 397.
7. Cabeil Zhang, Qiang Kang and Zuhui Lui, *Acta Metall. Mater.*, 42, (1993), 2555.
8. M. Puls, *Acta Metall.*, 32, (1984), 1259.
9. H. J. Yakel, Jr., *Acta Crystall.*, 11, (1958), 46.
10. H. Z. Xiao, *Scripta Metall. et Mater.*, 27, (1992), 571.
11. J. M. Howe, M. M. Tsai, *Scripta Metall. et Mater.*, 28, (1993), 533.
12. O. T. Woo, G. C. Weatherly, C. E. Coleman and R. W. Gilbert, *Acta Metall.*, 33, (1985), 1897.
13. N. E. Paton and R. A. Spurling, *Metall. Trans.*, 7A, (1976), 1769.
14. H. Conrad, *Prog. Mater. Sci.*, 26, (1981), 123.
15. G. J. C. Carpenter, *J. of Nuclear Materials*, 48, (1973), 264.
16. R. Jaffee and I. Campbell, *Trans. AIME*, 185, (1949), 646.
17. B. D. Cullity, "Elements of X - Ray Diffraction", Addison Wesley Co., (1956).
18. Maier, W. *Ann. Physik*, 40 (5), (1941), 85.
19. Tixier and Wache, *Comunicación privada*.
20. P. Ryder, H. Halbig and W. Pitsch, *Mikrochim. Acta*, supplement II, (1967), 133.
21. P. Ryder, H. Halbig and W. Pitsch, *Mikrochim. Acta*, supplement III, (1968), 201.
22. I. Phillips, P. Poole and L. Shreir, *Corrosion Science*, 14, (1974), 533.
23. I. Phillips, P. Poole and L. Shreir, *Corrosion Science*, 12, (1972), 855.
24. Silvia Balart, *Lab. Difusión*, U.A.M., CNEA, *comunicación privada*.
25. G. T. Higgins and P. Soo, *Journal of Nuclear Materials*, 22, (1967), 285.
26. G. Domizzi, R. Enrique, J. Ovejero García, *Journal of Nuclear Materials*, 229, (1996), 36.
27. María Ortiz, *Lab. Difracción de rayos X*, U.A.M., CNEA, *comunicación privada*.

28. Ronald S. Vitt and Kanji Ono, Metall. Trans., 2, (1971), 608.
29. Evans, Trans. Met. Soc. AIME, 242, (1968), 648.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.