

**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**

**EFEECTO DEL H, COMO ALEANTE
TEMPORAL, SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE
ALEACIONES DE Ti GRADO 5**

María Agustina Guitar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Efecto del H, como aleante temporal, sobre la
microestructura de aleaciones de Ti grado 5.^(*)**

por Ing. M. Agustina Guitar

Directores

Dr. Gustavo Vigna y Dra. M. Inés Luppo

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2007

A Sebastián por su compañía
y su total apoyo y
contención.

A mis padres y
hermanas.

A Sonia, por abrirme el
camino y por todo el cariño
que me brindó durante todos
estos años.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

- En primer lugar a mis directores, Gustavo Vigna y M.Inés Luppo, por su dedicación, su apoyo y su entera disposición en todo momento.
- A toda la gente que integra el Grupo de Daño por Hidrógeno (CAC), por hacerme sentir a gusto dentro del mismo y por estar siempre dispuestos a aclarar dudas.
- A mis compañeros y amigos de la maestría; Caro, Luis, Pancho y Laurita, que ayudaron a que este tiempo fuera más llevadero y hasta de momentos divertido.
- A mis compañeros de oficina. A Caro por emprender una “sociedad” conmigo; y en especial a Ignacio por dejarme disponer de su computadora, y también por su incalculable paciencia.
- Quiero agradecer también a la gente de metalografía, Ricardo Montero y Ramón Castillo, por estar siempre atentos a las necesidades y dudas que surgían.
- Adriana Domínguez y Gonzalo Zbihlei por las horas de scanning.
- Al Sr. Caggiano por las probetas de tracción.
- A Gonzalo Porta por los ensayos de tracción.
- A todo el personal del departamento de materiales por permitir mi rápida integración y por su trato cálido y afectuoso.
- Al Instituto Sabato por el privilegio de realizar esta maestría que permitió extender mi formación.

El trabajo realizado en esta tesis de maestría dio origen a los siguientes trabajos presentados en diversos congresos y encuentros:

- “Modificación microestructural en Ti grado 5 ELI mediante tratamientos térmicos y procesos termohidrogenantes” A. Guitar, G. Domizzi, M.I. Luppo, G. Vigna. *Proceedings Iberomet IX, La Habana, Cuba, 8 al 13 de octubre 2006, ISBN: 959-282-26-1*
- “Hidrógeno como aleante temporal en Ti-6Al-4V”. Presentado en el 1er encuentro de jóvenes investigadores; Buenos Aires, Septiembre 2006.
- “Tratamientos termohidrogenantes en Ti-6Al-4V”. A. Guitar, G. Domizzi, M.I. Luppo, G. Vigna. 6^{to} Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2006. Santiago Chile 28-11 a 1-12 de 2006.

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	5
1.1. Las Aleaciones de Titanio.	6
1.1.1. Clasificación y fases presentes en las aleaciones de titanio del tipo α/β	6
1.1.2. Estructuras Martensíticas.	10
1.1.3. Estructuras de fundición.....	12
1.1.4. Microestructuras Obtenidas mediante Tratamientos Térmicos y Termomecánicos.	12
1.2. Efectos del hidrógeno en el titanio.	13
1.2.1. Uso del Hidrógeno como aleante temporal	14
1.2.2. Antecedentes Bibliográficos de los procesos termohidrogenantes.	17
CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
2.1. Material Utilizado	28
2.2. Equipo de hidruración y tratamientos térmicos.	28
2.3. Preparación de Muestras.....	29
2.4. Microestructuras de Partida	29
2.5. Procesos Termohidrogenantes.	32
2.5.1. Hidrogenación	34
2.5.2. PTH con descomposición eutectoide (PTH-A).....	35
2.5.2.1. Solubilización en fase β	35
2.5.2.2. Descomposición eutectoide.	35
2.5.2.3. Deshidrogenación.	36
2.5.3. PTH con formación de martensita α'' a través del templado (PTH-B).	36
2.5.3.1. Solubilización y templado.	37
2.5.3.2. Descomposición isotérmica.	37
2.5.3.3. Deshidrogenación	37
2.5.4. PTH en la muestra C.	37
2.5.5. Resumen de los PTH	38

2.6.	Análisis Metalográficos.....	39
2.7.	Ensayos de tracción	40
2.7.1.	Probetas.....	40
2.7.2.	Condiciones de Ensayo.....	41
2.8.	Resumen de las probetas confeccionadas	42
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		43
3.1.	Caracterización microestructural de las muestras sometidas a los PTH.	44
3.1.1.	Probetas con PTH-A.....	44
3.1.2.	Probetas con PTH-B.	52
3.1.3.	PTH en las muestras C.....	58
3.1.4.	Presiones de equilibrio empleadas en los PTH.....	60
3.1.5.	Comparación de los PTH.	61
3.2.	Ensayos de Tracción.	62
CAPITULO 4. CONCLUSIONES		67
BIBLIOGRAFÍA		71

RESUMEN

La producción de componentes de aleaciones de Ti, particularmente Ti-6Al-4V, encuentra frecuentemente algunas dificultades en la obtención de la microestructura final deseada, lo cual conlleva a una disminución en las propiedades mecánicas del material.

Los procesos termohidrogenantes (PTH) tienen como finalidad producir la modificación de ciertas características microestructurales, sin la necesidad de recurrir a los tratamientos termomecánicos; que si bien son efectivos para transformar la fase α laminar en α equiaxiada, también incluyen importantes deformaciones en el campo bifásico ($\alpha+\beta$). Los PTH consisten en un tratamiento de solubilización en β antes, durante o después de la hidrogenación, un posible tratamiento de envejecimiento por debajo de la temperatura β transus hidrogenada y, por último, la deshidrogenación en vacío. El desarrollo de tratamientos empleando al hidrógeno como un elemento de aleación temporario condujo a la creación de una clase original de microestructuras, las cuales son más finas que las estructuras equiaxiadas y con muy buenas propiedades en lo que respecta a resistencia a la tracción.

En el presente trabajo se estudiaron dos procesos termohidrogenantes en Ti-6Al-4V destinados a modificar la microestructura, uno basado en la descomposición eutectoide de la fase β_H (PTH-A) y otro que consiste en la descomposición isotérmica de la martensita α'' (PTH-B). Mediante los PTH realizados en muestras con microestructuras iniciales de fase α laminar separadas por delgadas láminas de fase β , se obtuvieron microestructuras finales de fase α fina y fase β dispersa. Se logró incrementar la tensión de fluencia y la resistencia a la tracción, con una merma de la ductilidad. Los mejores resultados se obtuvieron aplicando el PTH-A.

Palabras Claves: Procesos termohidrogenantes – Aleaciones de titanio - Ti-6Al-4V – Hidrógeno

ABSTRACT

The production of titanium alloy components, particularly Ti-6Al-4V, frequently finds some difficulties to obtain the wished final microstructure, which leads to a reduction in the mechanical properties of the material.

The thermohydrogen processes (THP) allows the modification of certain microstructural characteristics, without resorting to the thermomechanicals processing; although the latter, are effective to transform the α phase from lamellar to equiaxed, it is also involves important deformations in the two-phase field ($\alpha+\beta$). PTH consists of a β solution treatment before, during, or after hydrogenation, a possible aging treatment below the hydrogenated β transus temperature, and a final dehydrogenation in vacuum atmosphere. The development of treatments using hydrogen as a temporary alloying element leads to the creation of an original class of microstructures, which are finer than the conventional equiaxed structures and with very good properties with regard to tensile strenght.

In the present work two termohydrogen processes on Ti-6Al-4V were studied in order to modify the microstructure, one of them is based on the eutectoid decomposition of the β_H phase (PTH-A); the other one consisted in the isothermal decomposition of the martensite α'' (PTH-B). By using PTH in samples with initial microstructures consisting of lamellar α phase separated by thin β phase plates, final microstructures of fine phase α with dispersed phase β were obtenined. It was found that the yield stress and the tensile strenght were enhanced, with a decrease of the ductility. The best results were obtained applying PTH-A.

Keywords: Thermohydrogen processing (THP) – Titanium alloys - Ti-6Al-4V – Hydrogen

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las aleaciones de titanio nació a partir de una necesidad de la industria aeroespacial, la cual requería materiales con una baja relación peso-resistencia que brindaran servicios a elevadas temperaturas. Estudios en distintas ramas de la ingeniería revelaron que estas aleaciones no sólo cumplían los requerimientos anteriores sino que también presentaban una buena resistencia a la corrosión y eran materiales biocompatibles, lo cual extendió su campo de aplicación a la industria química y a la elaboración de implantes quirúrgicos [1].

La mayoría de las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti ($\alpha+\beta$), tales como la resistencia a la tracción y la ductilidad, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la fatiga, son determinadas fundamentalmente por la cantidad, tamaño, forma y distribución de las fases α y β y por la densidad de interfases α/β . Una morfología laminar implica una disminución en alguna de las propiedades mecánicas respecto de aquellas obtenidas por forja tradicional, donde se obtienen granos con morfología equiaxiada. La producción de componentes de aleaciones de Ti, en particular las de Ti-6Al-4V, encuentra frecuentes dificultades en la obtención de la microestructura final deseada. La aplicación de esta aleación como biomaterial requiere una microestructura de grano de fase α equiaxiado y fino con fase β homogéneamente precipitada [2,3,4].

En muchos casos la modificación de ciertas características microestructurales no puede hacerse a partir de simples tratamientos térmicos. La estructura laminar presente en piezas con forma próxima a la final, como los obtenidos por fundición o pulvimetalurgia, no puede ser modificada mediante tratamientos termomecánicos, ya que si bien son efectivos para transformar la fase α laminar en equiaxiada, incluyen importantes deformaciones en el campo bifásico α/β , por lo que no podrían ser aplicados.

Sin embargo, es posible eliminar las microestructuras laminares empleando H como aleante temporal [5,6]. Contrariamente a lo que ocurre con otros gases, la absorción del hidrógeno en aleaciones de Ti es un proceso reversible, es un elemento que presenta una alta difusividad y puede ser removido sin dificultad dado que su concentración de equilibrio es baja a presiones de vacío fácilmente alcanzables ($< 10\text{ppm}$ a 10^{-5} torr)[7].

De esta forma nacen los procesos termohidrogenantes (PTH), que tienen como finalidad producir modificaciones microestructurales evitando o disminuyendo la etapa de deformación. Estos procesos consisten en un tratamiento de solubilización en fase β antes, durante o después de la hidrogenación, un posible tratamiento isotérmico por debajo de la temperatura β transus hidrogenada y, por último, la deshidrogenación en vacío [8,9].

El desarrollo de tratamientos empleando al hidrógeno como un elemento de aleación temporaria condujo a la creación de una clase original de microestructuras más finas que las estructuras equiaxiadas y con muy buenas propiedades en lo que respecta a resistencia a la tracción y a la fatiga [8,9].

El objeto de la presente tesis fue estudiar modificaciones en los tratamientos termohidrogenantes, presentes en la literatura, con la finalidad de transformar una estructura laminar, típica de fundición o pulvimetalurgia, en una estructura fina, evaluando el efecto que esta transformación produce sobre las propiedades mecánicas.

CAPITULO 1.

ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

1.1. Las Aleaciones de Titanio.

Las aleaciones de Ti comerciales se clasifican comúnmente en 3 grandes grupos y se designan α , α/β y β . Las aleaciones mayormente utilizadas son aquellas con una microestructura de fases $\alpha + \beta$, dentro de las cuales se encuentra la aleación Ti-6Al-4V, denominada también Ti grado 5 (según norma ASTM B367).

A una temperatura de 882 °C, el titanio sufre una transformación alotrópica desde una fase α de baja temperatura, de estructura hexagonal compacta (hcp), a una fase β cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Esta transformación permite obtener aleaciones con microestructuras α , β o mezclas α/β , y la posibilidad de emplear tratamientos térmicos para obtener nuevas fases.

La aleación de Ti ($\alpha+\beta$), Ti-6Al-4V, presenta a temperatura ambiente aproximadamente un 85% de fase α hexagonal y un 15% de fase β cúbica centrada en el cuerpo [10].

En la composición del Ti grado 5, el oxígeno puede variar desde 0,08 a 0,2% (en peso); los contenidos de N, Al y V no deben superar el 0,05%, 6,75% y 4,5% respectivamente. A mayor contenido de estos elementos, particularmente de oxígeno y nitrógeno, aumenta la resistencia, por el contrario, una menor adición de O, N y Al le otorga ductilidad, tenacidad a la fractura y resistencia a la propagación de fisuras [11].

El grado ELI ("Extra Low Intersticial"), posee un bajo contenido de O y Fe.

1.1.1. Clasificación y fases presentes en las aleaciones de titanio del tipo α/β .

Las aleaciones de titanio del tipo α/β suelen clasificarse según el arreglo geométrico de sus fases o según su diagrama de equilibrio [11].

De acuerdo al arreglo geométrico de las fases α y β , estas aleaciones se pueden clasificar también en tres grupos microestructurales:

- *Laminares*: se obtienen mediante la transformación de la fase β durante un enfriamiento mediano a lento desde una temperatura por encima de la β transus o desde una temperatura alta en el campo $(\alpha+\beta)$. Si se hace un enfriamiento en aire, se tienen finas agujas, características de una estructura Widmastätten.
- *Equiaxiadas*: se obtienen mediante un fuerte trabajado mecánico (reducción $>75\%$) en el campo $(\alpha+\beta)$, donde se produce una partición de la morfología laminar de la fase α en equiaxiada.
- *Bimodales*: se componen de granos de α primaria aislados en una matriz transformada de β .

La estructura geométrica de las fases tiene una marcada influencia en las propiedades mecánicas de la aleación. Las microestructuras equiaxiadas muestran, por lo general, una mayor ductilidad a la tracción y mayor resistencia a la fatiga de alto ciclo, especialmente cuando los granos de fase α son pequeños. En cambio, una morfología laminar es particularmente favorable para el creep, resistencia a la fractura (expresada por el factor K_{IC}) y resistencia a la fatiga de bajo ciclo [11,12]. Las estructuras laminares son controladas mediante tratamientos térmicos, mientras que para transformar la fase α laminar en α equiaxiada es necesario que el material haya tenido un fuerte trabajado mecánico a temperaturas dentro del campo $(\alpha+\beta)$. Esto se debe a que las estructuras equiaxiadas y bimodales surgen a partir de un proceso de recristalización [10].

Los diagramas de fases de las aleaciones de titanio suelen ser complejos, pero las secciones ricas en titanio de los sistemas pseudo-binarios permiten clasificarlos en 3 tipos simples (Figura 1). Los elementos que se disuelven preferencialmente en la fase α expanden este campo subiendo la temperatura β transus (Figura 1a). Los elementos que bajan la β transus y estabilizan la fase β pueden clasificarse en aquellos que forman un sistema β -isomorfo (Figura 1b) y los que favorecen la formación de β eutectoide (Figura 1c).

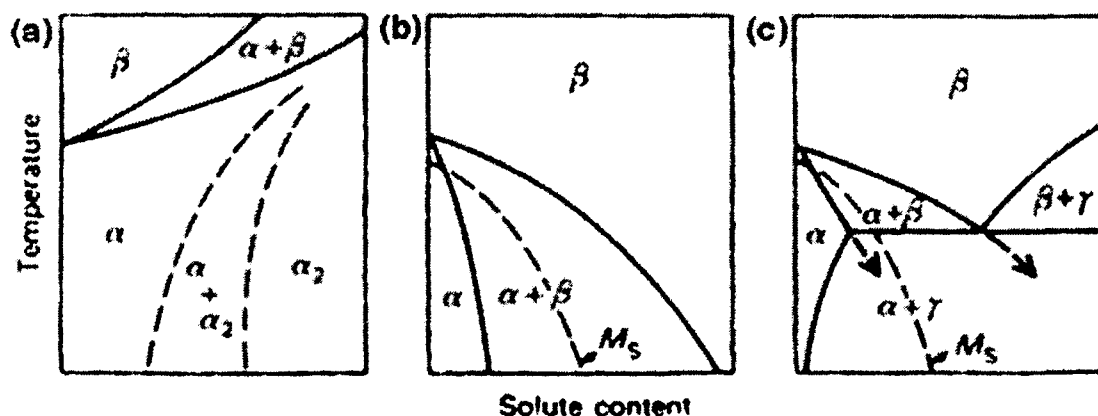


Figura 1: Diagramas de fases para aleaciones de Ti. Las líneas punteadas en (a) se refieren al sistema Ti-Al, en (b) y (c) muestran la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s). Los elementos de aleación que favorecen los distintos tipos de diagramas son: (a) Al, O, N, C, Ga (alfágenos); (b) Mo, W, V, Ta (beta isomorfo); (c) Cu, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, H (betágenos eutectoides).[1]

Para aleaciones con un diagrama de fases del tipo β -isomorfo, mostrado en la Figura 1b, se pueden obtener propiedades uniformes en secciones gruesas por enfriamiento lento desde los campos β o $(\alpha+\beta)$, conocidas como las condiciones “ β -annealed” y “mill-annealed”, respectivamente. En el primer caso, la fase α se forma como listones separados por finas capas de fase β . El tamaño de los listones depende de la velocidad de enfriamiento. En el segundo tratamiento, los recocidos suelen llevarse a cabo a 700°C en el campo $(\alpha+\beta)$; este tratamiento resulta en la formación de una estructura equiaxiada compuesta de granos α y de granos de β transformada. El tamaño de grano puede ser sustancialmente modificado por ajustes del trabajado y ciclos de recocido, y la cantidad de α primaria está dictada por la regla de las fases. Frecuentemente se realiza un segundo recocido, o “duplex anneal”, el cual causa una mayor partición de los elementos de aleación entre las fases α y β , y el principal propósito de este tratamiento es enriquecer la fase β lo cual incrementa la estabilidad de la aleación para servicios a altas temperaturas [1].

Las microestructuras obtenidas a partir de tratamientos de solubilización por encima de la temperatura β transus dependen del grado de homogeneización durante el tratamiento y de la velocidad de

enfriamiento. Templando se obtienen estructuras martensíticas. Velocidades de enfriamiento menores (aire, horno), como se comentó anteriormente, conducen a la obtención de paquetes formados por gruesas placas α alternadas con finas láminas β . El espesor de las placas va desde una estructura acicular fina a una estructura laminar gruesa dependiendo de la velocidad de enfriamiento a través de la β transus [11].

En la Figura 2 se presenta el diagrama de equilibrio para una aleación de Ti-6Al-4V con distintos contenidos de V.

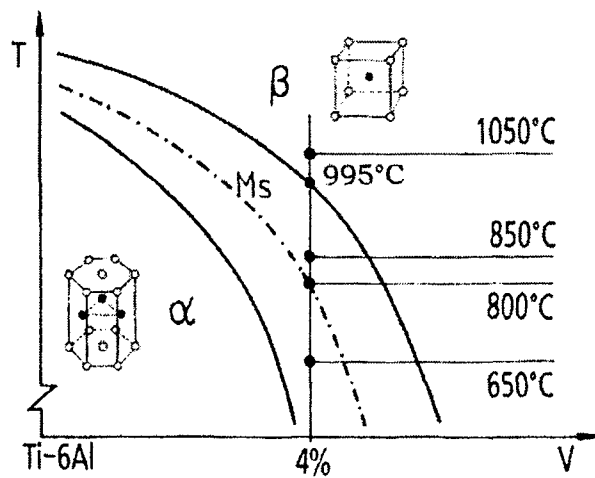


Figura 2: Diagrama de fases para el Ti-6Al-xV [11].

En la Figura 3 se muestran algunas de las morfologías presentes en la aleación Ti-6Al-4V según el tratamiento térmico que haya recibido.

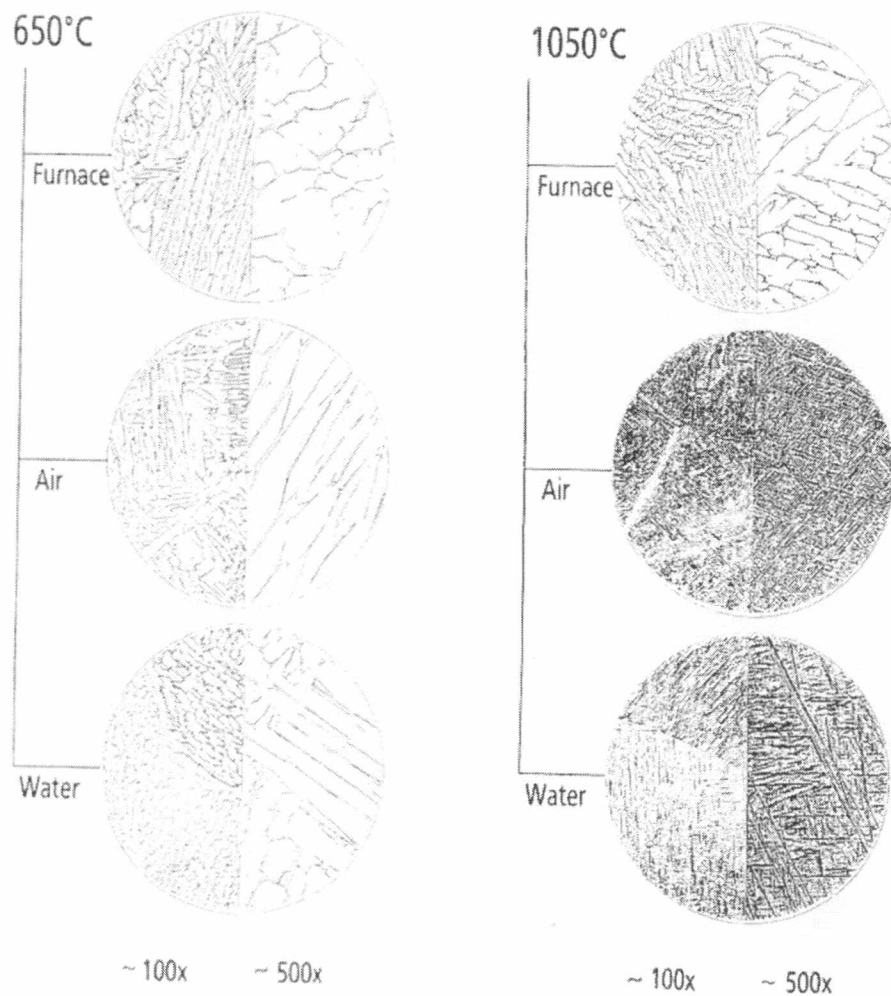


Figura 3: Arreglos geométricos de las fases α y β obtenidos para distintos tipos de enfriamientos (horno, aire y agua) desde 650°C y 1050°C [11].

1.1.2. Estructuras Martensíticas.

Las aleaciones de Ti forman martensita cuando se las templea desde el campo β . Dependiendo de la cantidad de soluto estabilizante de fase β , se pueden obtener diferentes estructuras martensíticas.

Las microestructuras que se pueden obtener templando desde el campo β , y al incrementar la cantidad de soluto β estabilizante, son [10]:

- Martensita α' (hexagonal)
 - Colonias de martensita en listones (con menos soluto β estabilizante)

- Martensita maclada o lenticular (con mayor cantidad de β estabilizante)
- Martensita α'' (ortorrómbica, probablemente centrada en las caras).
- Martensita α''' (ortorrómbica centrada en las caras).
- β metaestable (bcc).

La martensita más común es la hexagonal tipo α' (Figura 4a). En la mayoría de las aleaciones diluidas forma colonias de placas paralelas o listones, que están separados por finas capas de β retenida la cual está enriquecida en solutos β estabilizantes. Con un incremento en la cantidad de soluto y una menor temperatura M_s , estas colonias decrecen en tamaño y en muchos casos degeneran en placas individuales con una orientación determinada [1].

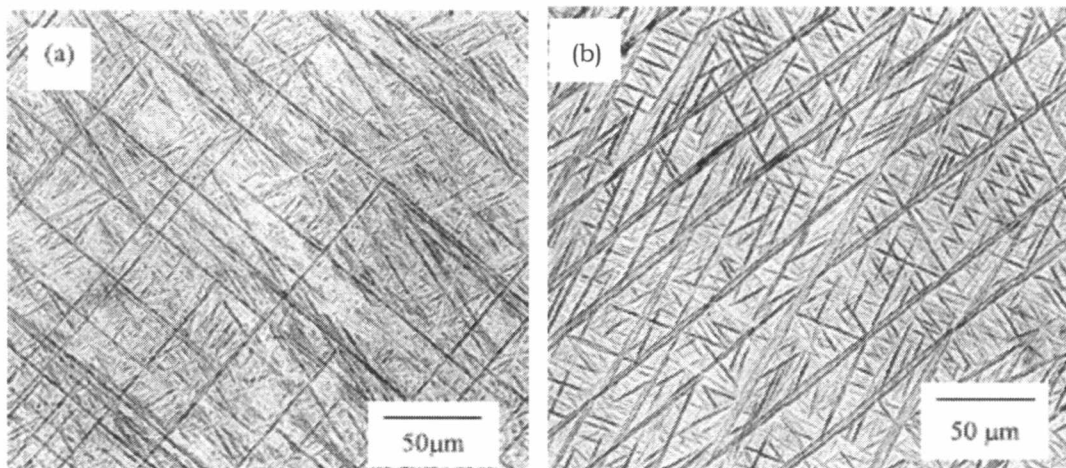


Figura 4: Micrografía óptica de una martensita de Ti-6Al-4V. (a) α' y (d) α'' [20].

El otro tipo principal de martensita, α'' (Figura 4b), aparece cuando una aleación contiene una concentración intermedia de elementos β estabilizantes [11]. Esta martensita tiene una estructura ortorrómbica. La formación de α'' es fuertemente dependiente de la composición, por ejemplo, aparece en las aleaciones Ti-Mo pero no en las Ti-V aunque en esta última se puede formar si se le agrega Al. Esta fase tiene la ventaja de ser un precursor favorable en la producción de una distribución muy uniforme de fase α mediante tratamientos térmicos posteriores [1][11]. La fracción en volumen de la martensita α'' en las estructuras α/β se

incrementa no sólo con el contenido de los estabilizadores de β , sino también con la velocidad de enfriamiento y el potencial estabilizante β de los elementos de aleación [11].

Las estructuras martensíticas sirven como condición inicial para tratamientos térmicos subsiguientes. Los componentes templados contienen grandes tensiones residuales, que pueden no ser removidas por completo luego de un envejecimiento a bajas temperaturas [11].

1.1.3. Estructuras de fundición.

Las aleaciones de titanio con estructura de fundición tienen por lo general, propiedades mecánicas y resistencia a la fatiga más bajas que para los productos forjados; pero la resistencia a la fractura, resistencia a la corrosión bajo tensión y propagación de fisuras son comparables con las aleaciones de Ti-6Al-4V forjados y recocidos [11].

Las fundiciones de Ti-6Al-4V se usan por lo general en la condición ($\alpha+\beta$) recocida y, mediante algunos tratamientos térmicos se puede mejorar el comportamiento de las fundiciones en comparación con una aleación β recocida [11].

1.1.4. Microestructuras Obtenidas mediante Tratamientos Térmicos y Termomecánicos.

El conformado en caliente, compuesto por un proceso termomecánico, es el paso principal en el ciclo de manufactura de las aleaciones de Ti que, junto con el tratamiento térmico afecta de manera notable la estructura y propiedades del producto terminado. Para el conformado en caliente se utilizan tensiones y temperaturas controladas y seleccionadas de manera tal de obtener la estructura y propiedades requeridas del producto [12].

La aleación Ti-6Al-4V tiene una forjabilidad intermedia, presentando más dificultades que las aleaciones ferrosas, pero menos que las

superaleaciones de base níquel y cobalto. La forja debe hacerse usando las técnicas convencionales, ya sea por encima o por debajo del β transus. El trabajado mecánico debe combinarse con tratamientos térmicos como recocido de recristalización o tratamientos de solubilización en β [11].

Comercialmente se utilizan las aleaciones de Ti-6Al-4V con forja tradicional, ya que presentan una microestructura de granos α equiaxiados en una matriz de β transformada, y tienen múltiples aplicaciones. La forja en el campo β da como resultado una microestructura de α acicular, que se prefiere para condiciones donde la resistencia al creep es crucial.

El trabajado grueso del lingote se lleva a cabo en el campo β a una temperatura entre 1000 y 1150 °C, de esta forma, mediante una adecuada trabajabilidad y bajas energías de deformación de la fase β , se rompe la estructura crecida y frágil de la estructura de colada original. El enfriamiento posterior es de suma importancia para llegar a obtener una microestructura acicular. Se aplica entonces un último paso donde se realiza una forja con una reducción S_0/S (S_0 = área inicial, S = área final) mayor a 4 en campo de fases ($\alpha+\beta$), a una temperatura 50°C menor que la temperatura β transus. La microestructura equiaxiada se obtiene por recristalización en un recocido posterior [12].

Las condiciones de recristalización, que están controladas por la temperatura de recristalización, dependen de las condiciones de deformación previa. Si se tiene un mayor trabajado en frío, se disminuye el tiempo necesario de recocido. Un grano crecido se tiene aumentando el tiempo de recocido [10].

1.2. Efectos del hidrógeno en el titanio.

El titanio y las aleaciones de titanio tienen una gran afinidad con el hidrógeno, siendo capaces de absorber hasta un 50 at% de hidrógeno a 600 °C, y una mayor cantidad puede alearse con el titanio a temperaturas más bajas. Desde los comienzos del desarrollo del titanio y sus aleaciones,

se puso gran atención por mantener el contenido de hidrógeno lo más bajo posible ya que una cantidad de este elemento por encima de 200 ppm puede conducir a la degradación en las propiedades mecánicas (daño por hidrógeno) [5].

En la Figura 5 se muestra el diagrama de equilibrio del titanio puro e hidrógeno (Ti-H). El mismo presenta una reacción eutectoide cerca de los 300 °C, para un contenido de H aproximado del 40 at%. La fase α posee una estructura cristalina hcp, y la máxima solubilidad de H en esta fase es del 8 at% a 550 °C. La fase β , en cambio presenta una estructura cristalina bcc y existe a una temperatura por encima de los 298 °C (temperatura eutectoide). La fase β no puede ser retenida a temperatura ambiente debido a que se produce una rápida descomposición eutectoide, $(\beta_{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha_{Ti}) + \delta$, a temperaturas por debajo de los 300°C. El diagrama presenta tres tipos de hidruros: δ (fcc), γ (fcc) y ϵ (fct) [13].

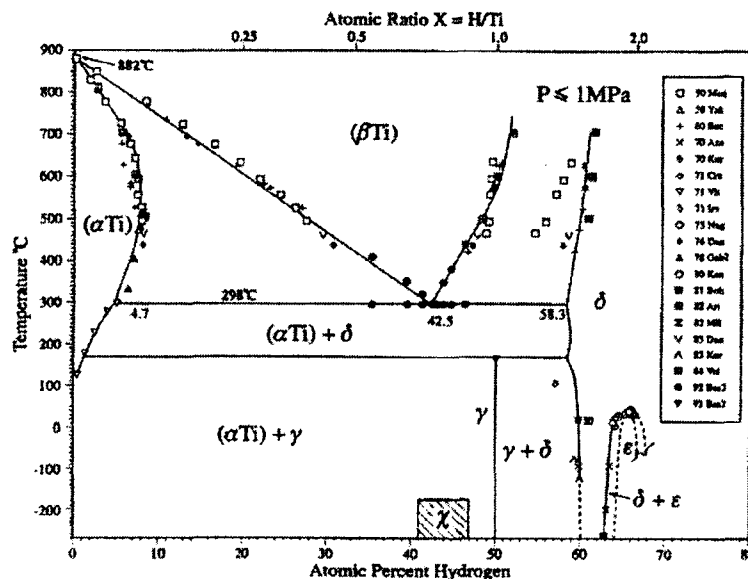


Figura 5: Diagrama de fases binario Ti-H [13]

1.2.1. Uso del Hidrógeno como aleante temporal

Los efectos beneficiosos del H en el Ti dependen, en mayor parte, de la reversibilidad de las reacciones de absorción, que permiten de esta

manera que el H pueda ser usado como elemento de aleación temporario [5,19].

El uso del hidrógeno como aleante temporal en aleaciones de titanio es un atractivo método para controlar la microestructura y recibe el nombre de Proceso Termohidrogenante (PTH). También puede ser utilizado para mejorar la procesabilidad (en mecanizados, sinterizados, compactados, etc.). El hidrógeno proporciona beneficios en la fabricación de productos mediante metalurgia de polvos y permite el trabajado mecánico en caliente con menores tensiones o con menores temperaturas [3,14,5].

El desarrollo de los PTH condujo a la creación de una clase original de microestructuras las cuales son más finas que las estructuras equiaxiadas y superiores en lo que respecta a resistencia a la tracción y a la fatiga con un decrecimiento de la ductilidad [15].

Estos métodos presentan en general, las siguientes etapas:

1. Solubilización en β antes, durante o después de la hidrogenación.
2. Tratamiento térmico y/o termomecánico por debajo de la temperatura β transus hidrogenada ($\beta_{(H)}$ transus).
3. Deshidrogenación en vacío a alta temperatura.

Sólo unas pocas aleaciones α/β de Ti se pueden beneficiar con tratamientos térmicos en la fase β sin emplear un PTH. Esto se debe al gran crecimiento de grano que se produce en el rango β , a la alta velocidad de enfriamiento que se requiere para formar martensita y a los pequeños efectos de volumen que genera la transformación alotrópica $\alpha \Leftrightarrow \beta$. Se pueden superar estas limitaciones aleando con hidrógeno, lo cual decrece la temperatura de transición α/β , reduce la velocidad de enfriamiento crítica para la formación de martensita y produce grandes cambios de volumen como efecto de la transformación. Además, los PTH permiten la creación de nuevas fases y, luego, nuevas posibilidades de tratamiento térmico [5].

Los PTH más difundidos y estudiados se presentan en la Tabla I

Designación	Tratamiento
HVC (Hydrovac)	Hidrogenación - tratamiento en solución beta – templado en agua – envejecido para formar hidruros – deshidrogenación.
CST (Constitutional solution treatment)	Hidrogenación en la región beta – enfriamiento por debajo de la temperatura eutectoide y deshidrogenación.
βQ-HDH (Beta quench and hydride-dehydride)	Tratamiento en solución beta – templado en agua – hidrogenación y deshidrogenación por debajo de la temperatura eutectoide.
VHP (HIP'ing or vacuum hot press)	Hidrogenación – compactación con H – deshidrogenación.
HTH (High temperatura hydrogenation)	Hidrogenación en la región β – enfriamiento a temperatura ambiente – deshidrogenación por debajo de la temperatura normal eutectoide.
BTH (Below β transus hydrogenation)	Hidrogenación justo por debajo del $\beta(H)$ transus – enfriamiento a temperatura ambiente - deshidrogenación a temperaturas dentro del campo $\alpha + \beta$
Descomposición repetida de la fase β	Hidrogenación por encima del $\beta(H)$ transus – enfriamiento lento por debajo de la temperatura eutectoide – ciclo térmico para repetir la descomposición de la fase β eutectoide – deshidrogenación.
Descomposición repetida de la fase β a martensita	Hidrogenación por encima del $\beta(H)$ transus – templado a temperatura ambiente para producir martensita α' - ciclo térmico para repetir la descomposición de la fase β martensítica.
HHWD-1	Hidrogenación - trabajado en caliente en el campo $\alpha + \beta$ - deshidrogenación por debajo de la temperatura de trabajado en caliente.
HHWD-2	Hidrogenación - trabajado en caliente justo por encima de la temperatura $\beta(H)$ transus - deshidrogenación por debajo de la temperatura $\beta(H)$ transus.

Tabla I: Procesos termohidrogenantes más comunes aplicados en la aleación Ti-6Al-4V [5][15][16].

1.2.2. Antecedentes Bibliográficos de los procesos termohidrogenantes.

Si bien en la literatura existen numerosos trabajos sobre los PTH en Ti-6Al-4V, todavía no se ha podido definir claramente el mecanismo por el cual se produce el refinamiento de la microestructura. En realidad, el diagrama de equilibrio para el Ti-6Al-4V-hidrógeno está abierto al debate. Hasta la fecha, se confeccionaron pseudo-diagramas de fase para el sistema Ti-6Al-4V-xH, los cuales se muestran en la Figura 6, [17,18]. Kerr y colaboradores propusieron una formación de fase hidruro producida por una transformación eutectoide de la fase β cerca de los 800°C (Figura 6a), lo cual se aleja mucho de la transformación eutectoide del sistema Ti-xH, que ocurre a 300°C. Por otro lado, Ilyin y colaboradores sugirieron un diagrama de fases con una fase hidruro presente solamente por debajo de los 300°C (Figura 6b).

Qazi y colaboradores [22] realizaron modificaciones al diagrama confeccionado por Kerr [19], donde también aparece la fase hidruro por encima de la temperatura β transus [22] (Figura 7). Según este diagrama el H hace disminuir la temperatura β transus, T_β , de 1005 °C a 815 °C para una concentración de 30 at%. Debajo de T_β existe un campo de dos fases ($\alpha+\beta$) para una concentración de H <15 at% y, a mayores contenidos de H, además aparecen hidruros. Estos hidruros también están presentes por encima de T_β y forman un campo de dos fases β e hidruro (δ).

Si bien los detalles completos de los mecanismos involucrados en las distintas etapas de los PTH no han sido aún identificados, está claro que el H estabiliza la fase β a expensas de la fase α y suficientes niveles de hidrógeno pueden dar origen a la reacción eutectoide $\beta_H \rightarrow \alpha + \text{hidruro}$, que es la que llevaría, según muchos autores, al refinamiento de la microestructura [15][20][19].

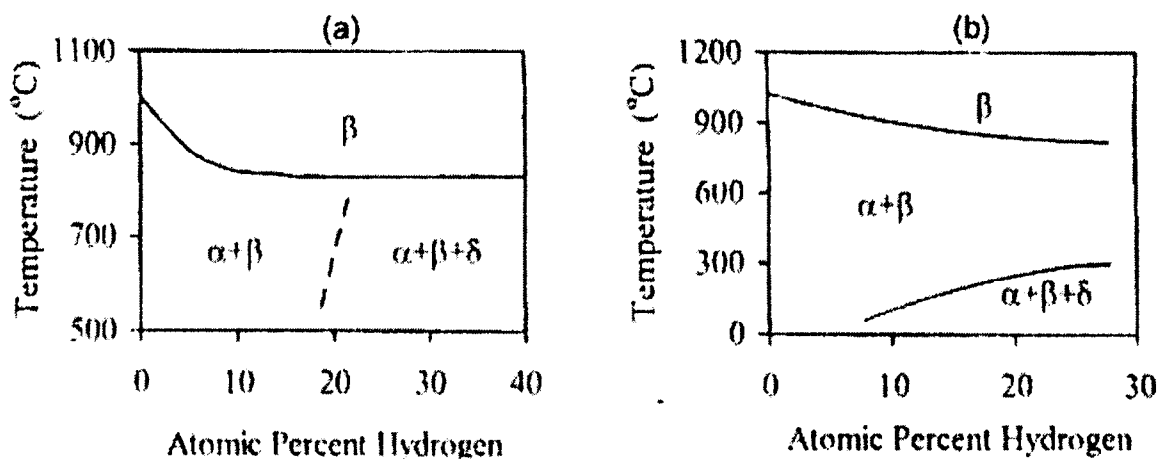


Figura 6: Diagramas de fases del sistema Ti-6Al-4V-xH de acuerdo a (a) Kerr y colaboradores [17] y (b) Ilyin y colaboradores [21]

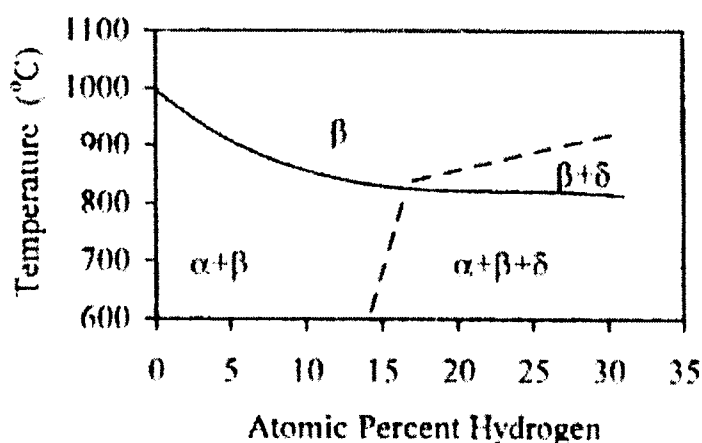


Figura 7: Diagrama de fases del sistema Ti-6Al-4V-xH definido por Qazy y colaboradores [22]

El tiempo necesario para que la transformación eutectoide sea completa se considera la variable más importante del proceso. En particular, se determinó que el tiempo necesario para que la transformación se complete a una temperatura de 600 °C para una muestra con un contenido de H de 0,9 % es de 2,8 hs y para 1,35 % es de 6 hs [15].

Los PTH se basan en los efectos que producen sobre las fases alear temporalmente con hidrógeno al Ti-6Al-4V. Estos efectos pueden resumirse de la siguiente manera [5]:

- Decrecimiento de la temperatura de transformación $(\alpha+\beta)/\beta$ lo cual resulta en la reducción del crecimiento de grano en el campo β .
- Decrecimiento de la velocidad de enfriamiento crítica requerida para la formación de la martensita lo cual implica una mejora en el endurecimiento de las aleaciones de Ti, incrementa el volumen de las fases metaestables, y produce una estructura completamente martensítica en muestras más gruesas. Como resultado, un espectro de nuevas microestructuras se puede obtener luego de un envejecido y remoción del hidrógeno [5].

Según Ilyin y colaboradores [18] la velocidad crítica de enfriamiento para la transformación martensítica decrece de 250°C/s a ~1°C/s cuando se incrementa la cantidad de hidrógeno de 0 a 0,8%, y a su vez la microestructura obtenida cambia de:

- α' a α'' con un 0,05% de H (2,3 at% H),
- de α'' a $(\alpha'' + \beta_H)$ a alrededor del 0,2% de H (8,6 at% H)
- y de $(\alpha'' + \beta_H)$ a β_H a 0,65% de H (24 at%).

Un alto contenido de hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V conduce a la formación de una martensita α'' ortorrómbica durante el templado en agua. Mediante subsecuentes recocidos, esta martensita se transforma a fase α e hidruros de titanio, con una alta densidad de dislocaciones en la matriz α . Cuando este material es deshidrogenado, el hidruro se descompone en una dispersión de fase β esferoidizada en una matriz de pequeños granos de fase α . La alta densidad de dislocaciones puede conducir, como se espera, a la relajación de la fase α y a una morfología equiaxiada. Esta fina fase α equiaxiada es favorecida por bajas temperaturas de transformación y bajas temperaturas de deshidrogenación [19].

Una de las pocas contribuciones a los detalles específicos de los aspectos microestructurales involucrados en los PTH fue el trabajo de Mahajan y colaboradores [23], donde se demostró mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (MET) que la absorción

de hidrógeno (entre el 0,46 y 1,35% en peso) en la matriz α resulta en la formación de hidruros finos y un incremento en la deformación de la matriz. A más altas temperaturas, se forma la fase β y los hidruros se disuelven para incrementar el contenido de hidrógeno en la matriz.

Mahajan y col. [23] prepararon una muestra con 0,93% de H tratada a 871°C, enfriada a 649°C y luego mantenida a esa temperatura durante distintos tiempos. Estos autores observaron la aparición de una fase acicular en los ex bordes de grano β (mezcla de fases β , α e hidruro). Al incrementarse el tiempo de recocido, la cantidad de la fase hidruro aumentó en la muestra, al mismo tiempo que decreció la cantidad de β_H . Parecería ser que a esa temperatura (649°C), se produce una transformación $\beta_H \rightarrow \alpha + \text{hidruro}$. Si la reacción anterior fuera incompleta, la fase β_H remanente transforma a α''_H durante el enfriamiento al aire. La transformación completa fue observada luego de 25 horas de recocido a 649°C, lo que fue comprobado por la presencia sólo de picos de fase hidruro y de α primaria. Los picos de esta fase α se angostaron indicando la recuperación de las deformaciones internas de la fase α debido al largo tiempo de recocido.

Mediante la observación con MET, Mahajan y col. [23] analizaron una muestra con un contenido de H de 0,907% (hidrogenada a 649°C + tratamiento en solución a 871°C/30min + enfriada a 593°C y mantenida por 4h + deshidrogenada a 649°C/4h). Esta muestra mostró contener principalmente fase α con un tamaño de partícula submicrométrica y una subestructura de dislocaciones recuperada, bordes de bajo ángulo y subgranos. Mahajan y col. concluyeron que el proceso de deshidrogenación consiste en un cambio de fase, es decir, $\text{hidruro} \rightarrow \alpha + \beta$ y esto está asociado con un proceso de recristalización que trae como resultado una microestructura ultrafina de fase α equiaxiada.

En un trabajo posterior, Kerr [7] hizo notar que la reacción $\beta_H \rightarrow \alpha + \text{hidruro}$ fue observada en Ti-6Al-4V con contenidos de hidrógeno entre 0,53 y 1,35% y para transformaciones isotérmicas entre 540°C y 700°C. La deshidrogenación de la estructura eutectoide finamente dividida,

realizada a temperaturas apropiadas, produce una microestructura única que consiste esencialmente de partículas α y β equiaxiadas.

Debido a que las microestructuras son muy finas para resolverlas empleando el microscopio óptico, Kerr hace el estudio empleando el microscopio electrónico de barrido (MEB). Estudiando varios tratamientos térmicos, concluyó que una muestra hidrogenada al 1% de H con un tratamiento a 870°C + transformación a 590°C + deshidrogenación a 650°C presentaba la microestructura más fina obtenida en el estudio (Figura 8). Este autor explicó que, la microestructura del producto de la transformación trifásica deshidrogenado, consiste de partículas β de alto contenido de V y bajo de Al, en una matriz principalmente compuesta por α .

El hecho que el tamaño y la forma de las partículas β varíen con la temperatura a la que se produce transformación, indica que ellas se forman, o al menos son nucleadas, durante la transformación. El particionamiento de los elementos de aleación durante la transformación es suficiente como para que una cantidad significativa de β sea estable o al menos metaestable al llegar a temperatura ambiente. Durante la deshidrogenación, hay una determinada proporción de β , estabilizada por hidrógeno, que transforma a α ; pero la proporción estabilizada por el particionamiento del V, permanece como tal luego de la transformación. Debido a que ni el V ni el Al forman hidruros estables a temperaturas tan altas como las usadas para la transformación, la fase hidruro probablemente contenga muy bajas concentraciones de estos elementos. Durante la deshidrogenación el hidruro transforma a α , que es la fase estable en Ti sin alear a esa temperatura. Las partículas α que ya estaban presentes podrían formar un núcleo para el crecimiento de la fase α adicional que se forma a partir del hidruro. Luego, mediante la transformación eutectoide y la siguiente deshidrogenación, se pueden obtener microestructuras que consisten de fase α equiaxiada, la cual crece a medida que el H difunde hacia afuera del material. El crecimiento de α

está limitado por la presencia de numerosas y pequeñas partículas de fase β .

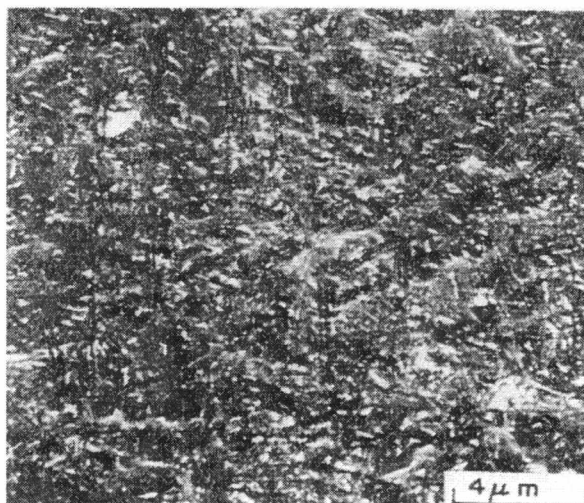
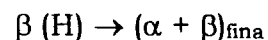
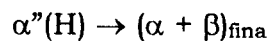


Figura 8: Microestructura del Ti-6Al-4V-1H tratada a 870°C, transformada a 590°C y deshidrogenada a 650°C.

En la mayoría de los PTH reportados que presentan una etapa de solubilización en β , se sostiene que el refinamiento microestructural es debido a la transformación eutectoide durante la etapa de envejecimiento es una explicación válida debido a que durante los PTH que no cuentan con este paso de envejecimiento, también se produce un refinamiento de la microestructura. Además, afirmaron que durante esa etapa de solubilización es cuando se forman los bordes de grano continuo de fase α que no pueden ser removidos y cuya presencia degrada las propiedades mecánicas de la aleación. Entonces, estos autores [3] propusieron un nuevo PTH, denominado BTH (“Below β Transus Hydrogenation”), en el cual la aleación es hidrogenada y deshidrogenada a temperaturas por debajo del $\beta(H)$ transus, con el fin de prevenir la formación de fase α en los ex bordes de grano β .

Partiendo de una microestructura α gruesa equiaxiada, Niinomi y col. [3], aplicaron diferentes PTH que incluyen un tratamiento de solución en β y el que ellos propusieron (BTH), en el cual se hace la hidrogenación a 750°C y la deshidrogenación a 675°C. Los resultados obtenidos muestran que todos los tratamientos refinan la microestructura inicial,

obteniendo una mezcla fina de $\alpha + \beta$ dentro de los ex granos β . Sin embargo, hacen notar que en los PTH que incluyeron el tratamiento de solución en β aparece una película α continua a lo largo de los ex bordes de grano β , mientras que ésta no aparece en el tratamiento BTH. El mecanismo que proponen para explicar el refinamiento de la microestructura está principalmente relacionado a las siguientes descomposiciones durante la deshidrogenación:



Si bien en el trabajo de Niinomi y col. se hace referencia a que cuando la estructura inicial es la Widmanstätten también se produce el refinamiento de las fases, sin embargo no hay detalles específicos acerca del crecimiento de la película α continua a lo largo de los antiguos bordes de grano β . En cuanto a las propiedades mecánicas una estructura inicial Widmanstätten presenta una merma notable en los valores de ductilidad después de aplicar un BTH

Fang y Wang [6] mantuvieron la muestra en una atmósfera de hidrógeno durante todas las etapas del PTH, hasta obtener una estructura eutectoide completamente descompuesta para asegurar que la pérdida de hidrógeno de la aleación sea la menor posible y, de esta manera, evitar que se forme la capa de fase α . Mencionan que, si bien en los PTH propuestos anteriormente las muestras eran encapsuladas u oxidadas para evitar el escape del hidrógeno, esto no sería absolutamente impedido y, por eso, se formaría la capa de fase α continua en los ex bordes de grano β . Partiendo de una muestra con una microestructura de granos α y β alargado, hidrogenaron a 600°C hasta 1,05% de H + tratamiento de solución en β a 850°C durante 30 minutos con una presión de hidrógeno de 0,1 atmósferas + enfriamiento continuo con una velocidad de 5°C/min hasta 590°C + tratamiento de transformación eutectoide a 590°C durante 8 horas con una presión de hidrógeno de 0,1 atmósferas + deshidruración en vacío a 700°C durante 24 horas.

Fang y Wang [6] observaron que durante el tratamiento de solubilización, los hidruros se disuelven en la matriz y la única fase presente es β_H . Luego, durante el tratamiento de envejecimiento isotérmico a temperatura moderada y en atmósfera de H, precipitan finos y dispersos productos de descomposición eutectoide ($\alpha+\delta$) desde la matriz β_H . En la Figura 9 se muestra la secuencia en que las fases precipitan durante la transformación eutectoide. En el comienzo de la transformación, la precipitación de los productos de la descomposición eutectoide se forman junto a los bordes de grano β_H (Figura 9a), al aumentar el tiempo de envejecido aumentan los productos de la descomposición, que crecen hacia el interior del grano β_H (Figura 9b), hasta que finalmente, luego de 8 hs de descomposición, se obtiene una completa descomposición eutectoide (Figura 9c).

El borde de grano β_H resulta de preferencia para la precipitación de los productos de descomposición eutectoide, por lo que los bordes continuos de fase α se formarían durante el enfriamiento continuo, cuando la muestra pasa a través de la temperatura β_H transus. Fang y Wang probaron entonces, diferentes velocidades de enfriamiento desde la temperatura de solubilización hasta la descomposición eutectoide. Con una velocidad de enfriamiento muy lenta, 1 °C/min, obtuvieron la precipitación de fase α en bordes de grano; por el contrario, cuando enfriaron con una velocidad mayor, del orden de 10 °C/min, no se formó una capa continua de fase α en ex bordes de grano β , resultando en una fina y densa precipitación de α +hidruro. Además observaron que a mayor velocidad de enfriamiento, mayor es el tiempo necesario para que la transformación eutectoide se complete. Por esta razón y por cuestiones económicas y de posteriores propiedades mecánicas, concluyeron que se necesita una velocidad de enfriamiento intermedia, tomando como óptima una velocidad de 5 °C/min. Luego, la descomposición eutectoide llevada a cabo en una atmósfera que contenga hidrógeno destruye la continuidad y elimina la preferencia de la fase α a precipitar en bordes de ex granos β .

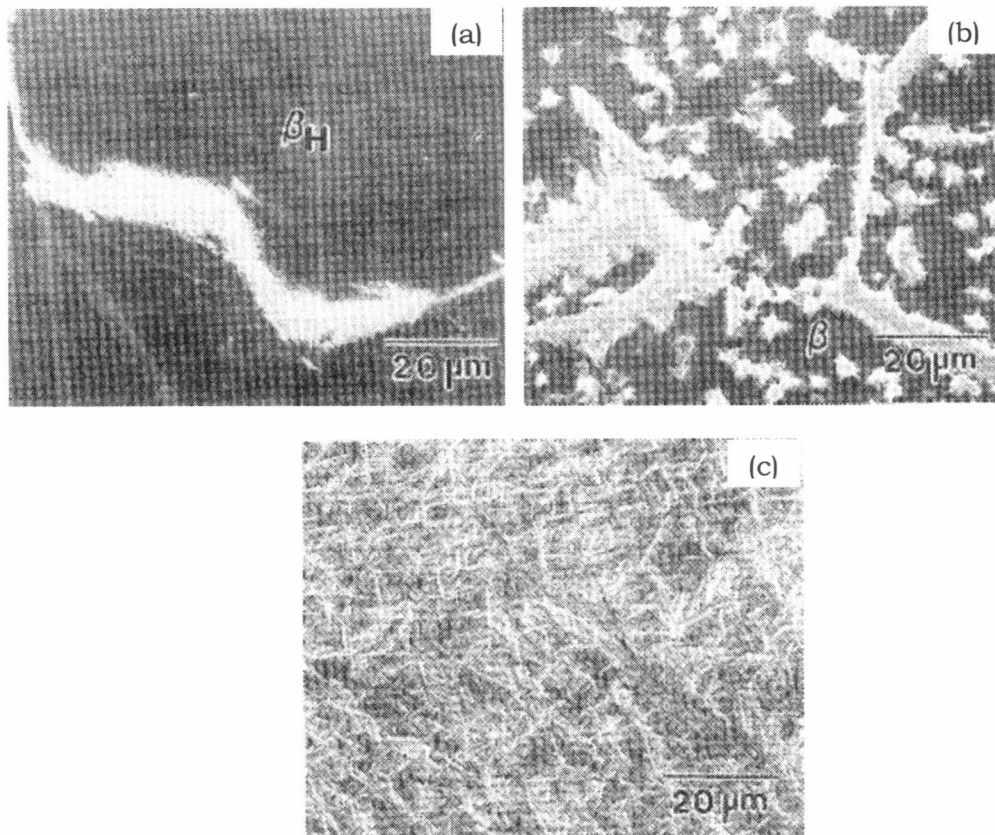


Figura 9: Microestructura de una muestra con 1,05 % H, envejecida a 590°C. (a) durante 30 min, (b) durante 4 hs, (c) descomposición eutectoide completa luego de 8 hs. [6]

Durante la deshidrogenación en vacío a alta temperatura, los hidruros δ pierden gradualmente su concentración de H, y finalmente se produce la recrystalización de granos finos de α y β , obteniéndose de esta forma una microestructura refinada.

Realizando ensayos de tracción en muestras con distintas condiciones microestructurales, Kerr [7] obtuvo la más alta resistencia a la tracción, con razonable ductilidad, cuando el ciclo de transformación/deshidrogenación en probetas con un 1% de hidrógeno produjo una fina dispersión de fase β en una matriz de granos α equiaxiados y una razonable densidad de dislocaciones producidas por cambios en la densidad durante la hidrogenación y deshidrogenación. Los más altos niveles de fluencia se obtuvieron con temperaturas de deshidrogenación de 650°C, pero con mucha pérdida de ductilidad. Se

alcanzaron resistencias equivalentes con razonable ductilidad deshidrogenando a 675°C. Los datos obtenidos mediante los ensayos de tracción, indican que una adición y posterior remoción de cantidades considerables de hidrógeno no deterioran las propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-4V, sino que éstas dependen de fundamentalmente de la modificación microestructural que pueda obtenerse [15].

CAPITULO 2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material Utilizado

Se utilizaron discos de Ti-6Al-4V de 14 mm de diámetro y 3 mm de espesor, obtenidos de una barra de Ti grado 5 comercial, cedido por la firma FAE. La composición química de esta aleación se presenta en la Tabla II [24]. Estas muestras fueron denominadas A y B, según el proceso termohidrogenante aplicado.

Al	V	N	O	C	Fe	H
6,03	4,02	0,01	0,13	0,03	0,08	<0,012

Tabla II: Composición de la aleación Ti-6Al-4V (IMI 318)

Debido a que simples tratamientos térmicos no pudieron modificar la microestructura de probetas extraídas de una barra forjada y laminada suministradas por la firma FAE [25], se seleccionó uno de los PTH estudiados en las muestras anteriores para lograr homogeneizar y refinar los granos de estas probetas. El material suministrado consistió en discos de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor, con la composición química de la Tabla II. Estas probetas fueron denominadas C.

2.2. Equipo de hidruración y tratamientos térmicos.

Las etapas de los distintos PTH realizados, se llevaron a cabo en un equipo tipo Sieverts, el cual cuenta con una cámara de hidruración compuesta de un tubo de cuarzo de 500 mm de longitud y 25 mm de diámetro y de un balón que actúa como cámara adicional; los cuales se encuentran conectados a un sistema de alto vacío y a un sistema de inyección de hidrógeno a presiones inferiores a 850 torr. Un horno deslizable suministra temperatura al sistema.

Un esquema del equipo tipo Sieverts se muestra en la Figura 10

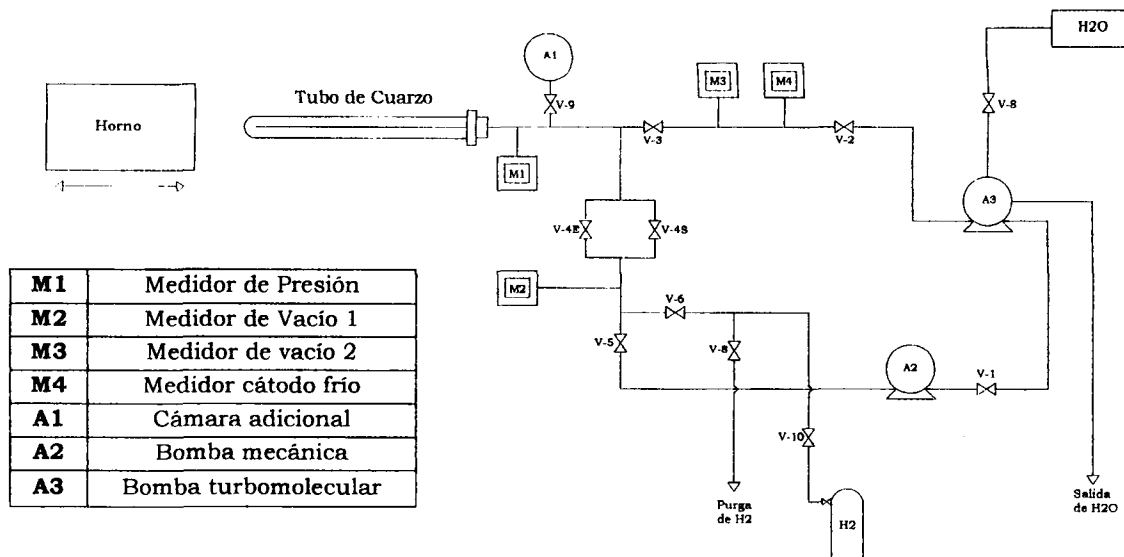


Figura 10: Esquema del reactor de hidruración.

2.3. Preparación de Muestras

Previo a ser sometidas a los diferentes PTH, la superficie de las muestras fue desbastada con papel esmeril hasta granulometría 600, para eliminar la contaminación superficial y la capa de óxido. Luego, las muestras se desengrasaron con tricloroetileno y, por último, fueron enjuagadas con agua destilada. El material fue medido, pesado con una balanza analítica ($\pm 10^{-5}$ g) e introducido inmediatamente en la cámara de hidruración, donde se realizó vacío hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-5} torr.

2.4. Microestructuras de Partida

- **CI.1:** Las muestras A y B fueron sometidas a un tratamiento térmico en vacío a una temperatura de 1050°C , dentro del campo β , durante 30 minutos, con enfriamiento en horno.

La microestructura laminar obtenida consiste de paquetes formados por gruesas placas α alternadas con finas láminas de fase β . Estos paquetes están ubicados dentro de los grandes ex granos de la fase β

presentes a alta temperatura. Además, como se observa en la Figura 11, los ex bordes β aparecen reemplazados por una franja continua de fase α .

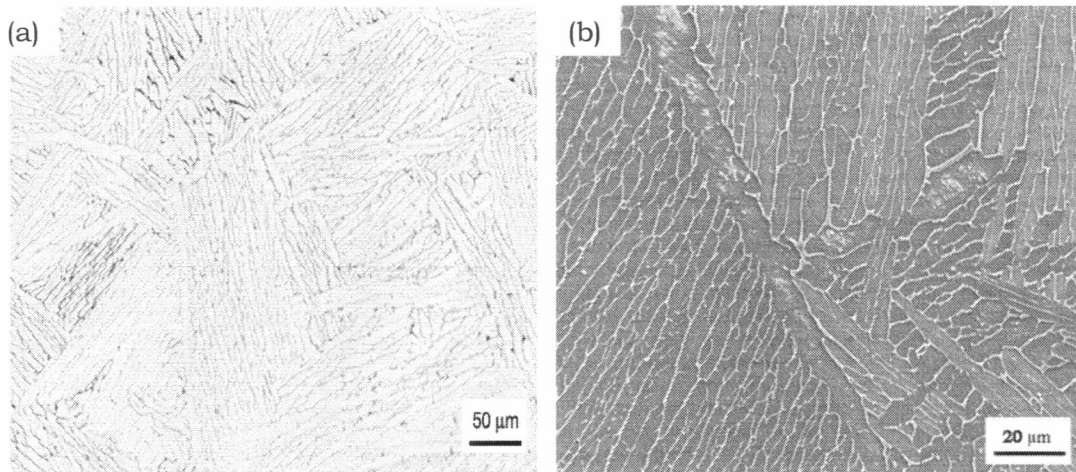


Figura 11: Microestructura de la muestra CI-1, (a) Microscopio óptico, (b) Microscopio electrónico de barrido.

- **CI.2:** Las muestras C habían sido sometidas a los siguientes pasos por la firma FAE:
 1. Forja en β , completada en el campo ($\alpha+\beta$).
 2. Laminación en caliente a 975°C, en el campo ($\alpha+\beta$).
 3. Recocido a 705°C durante 2 horas y enfriamiento en aire.

Tal como se muestra en la Figura 12, las muestras presentaban una macroestructura no uniforme. En todas las secciones de la barra se observaron dos regiones que, a baja magnificación, se diferenciaron como G (gruesa) y F (fina).

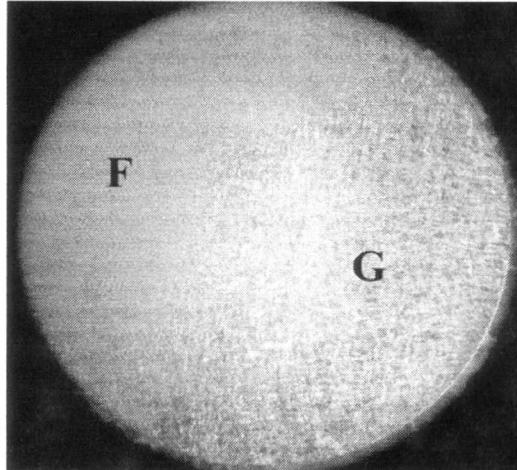


Figura 12: Microestructura de la muestra CI-2. Se observan dos zonas bien marcadas (F y G).

En la Figura 13 se observa que la microestructura es más uniforme y equiaxiada en la zona F que en la zona G para todas las muestras extraídas de la barra de sección circular. La fase α se muestra en las micrografías de un gris claro, en tanto que los granos de fase β son aquellos en tonos gris oscuro.

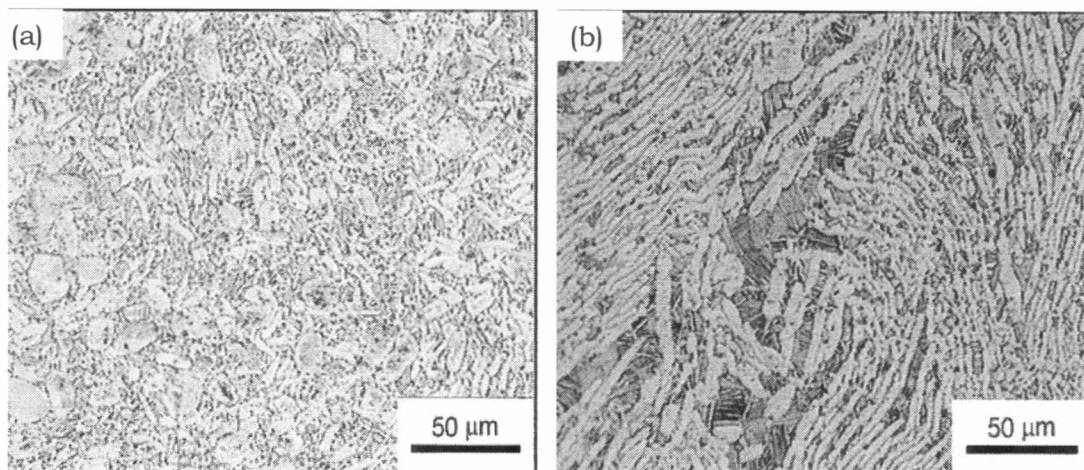


Figura 13: Microestructura de la muestra CI-2. (a) zona F y (b) zona G (ver Figura 12).

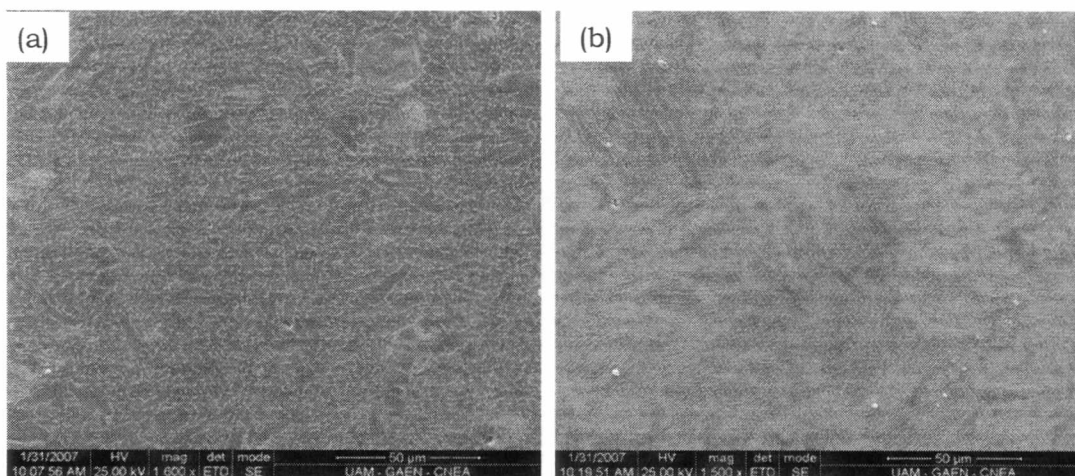


Figura 14: Micrografías tomadas mediante MEB. (a) zona F y (b) zona G

2.5. Procesos Termohidrogenantes.

Los parámetros de ensayo utilizados en los distintos PTH que se realizaron en este trabajo, se eligieron teniendo en cuenta los resultados encontrados en la bibliografía.

Uno de los datos más importantes, aportado por T.Y. Fang y W.H. Wang [6], fue el de mantener una atmósfera con una presión de hidrógeno durante el tratamiento de descomposición con el fin de evitar la formación de la fase α en bordes de los ex granos β .

A diferencia de lo realizado por Fang y Wang [6], en este trabajo se decidió utilizar las presiones de equilibrio para cada etapa de los PTH con el objeto de no alterar el contenido de H del material.

En la bibliografía no se han encontrado curvas de presión de equilibrio versus concentración de H en función de la temperatura para la aleación Ti-6Al-4V; en cambio sí existe para el Ti puro. Se utilizó entonces, una curva experimental confeccionada con datos de ensayos previos que fueron realizados en nuestro laboratorio y de puntos obtenidos en algunas etapas de los tratamientos realizados en el presente trabajo. Esta curva se muestra en la Figura 15.

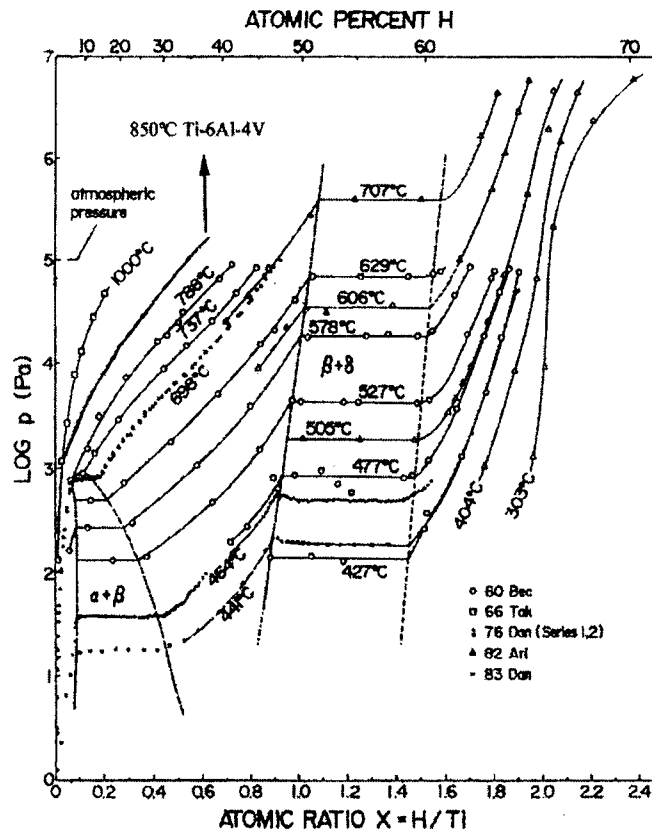
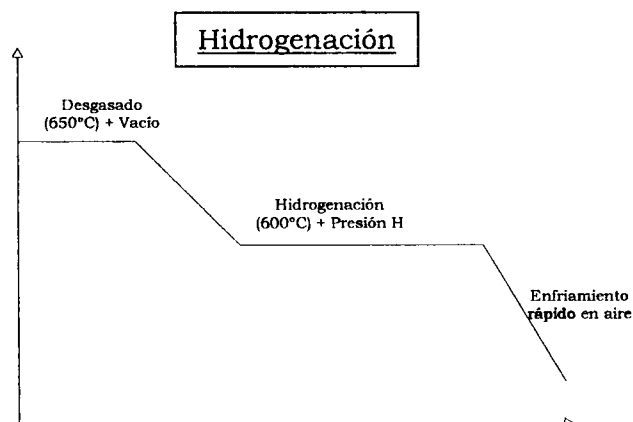


Figura 15: Isotermas de presión vs composición para el sistema Ti-H [26]. Se señala la curva correspondiente al Ti-6Al-4V confeccionada con datos experimentales.

En el presente trabajo se estudiaron dos procesos termohidrogenantes. El esquema de los mismos se indica en la Figura 16.



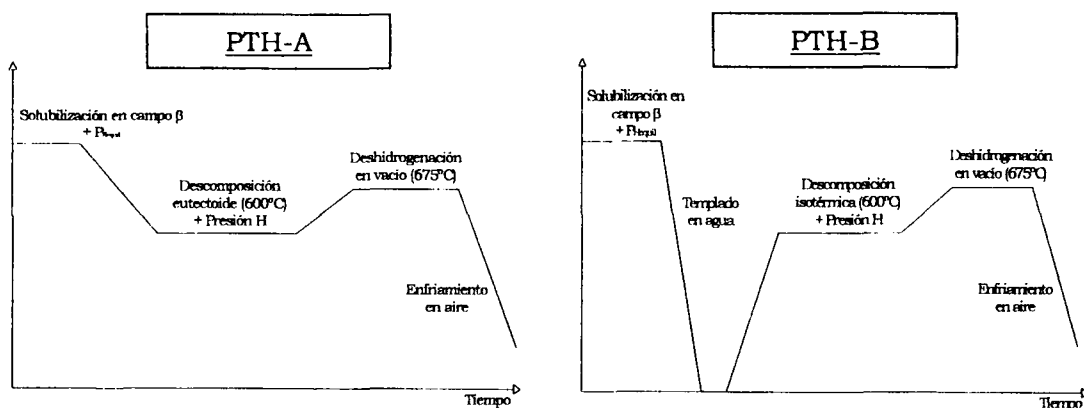


Figura 16: Esquema de las distintas etapas de los PTH.

2.5.1. Hidrogenación

La hidrogenación de las muestras se llevó a cabo a una temperatura de 600°C. Previamente se realiza un desgasado del sistema en alto vacío dinámico a una temperatura de 650°C durante 30 minutos. La cantidad de H que se introduce dentro de la cámara se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta P[\text{torr}] = \frac{m_{H_2}[\text{g}] \times 62.364 \times T_{\text{amb}}[\text{K}] \times F}{2V_{\text{cam}}[\text{l}] \times 47.867}$$

La carga se realiza llenando el balón y la cámara con la presión de H necesaria para alcanzar la fracción requerida, más la presión de equilibrio a 600°C. Luego, se aísla el balón, se realiza vacío en la cámara que contiene la muestra y se la introduce dentro del horno. Al llegar la muestra a 600°C, se llena la cámara con el hidrógeno contenido en el balón. La muestra se deja a esa temperatura durante una determinada cantidad de horas para permitir la homogeneización del H en todo el volumen de la muestra. El tiempo necesario para que el H difunda se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{x^2}{D} [\text{seg}] \quad \text{donde } D = 7.77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg para } 600^\circ\text{C} [27]$$

Finalmente las muestras se llevan a temperatura ambiente enfriando rápidamente con un flujo de aire, sobre el tubo de cuarzo, para

evitar el ingreso de H durante esta etapa. La concentración de H dentro de la muestra se determinó midiendo la diferencia de peso de las mismas una vez sacadas del horno.

2.5.2. PTH con descomposición eutectoide (PTH-A).

Este PTH se realizó en dos muestras A con una microestructura de partida CI.1 y con distintas fracciones de H:

- Probeta A1: $f = 0,5 \text{ H/Ti}$
- Probeta A2: $f = 0,3 \text{ H/Ti}$

Las condiciones y parámetros experimentales del PTH aplicado a la probeta A1 fueron seleccionados a partir de datos de la literatura. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para esta muestra, algunos de los parámetros fueron modificados para aplicarlos a la muestra A2.

2.5.2.1. Solubilización en fase β .

Una vez hidrogenadas las muestras fueron sometidas a un tratamiento de solubilización en fase β . La probeta A1 fue llevada a 850 °C durante 30 minutos, manteniendo una atmósfera de hidrógeno con una presión aproximada de 700 torr. Para la probeta A2 se utilizó una temperatura de solubilización de 870 °C, con una presión de H aproximada de 290 torr.

2.5.2.2. Descomposición eutectoide.

La descomposición eutectoide se llevó a cabo a una temperatura de 600°C, utilizando también una atmósfera de H con una presión correspondiente a la de equilibrio para cada una de las fracciones de H/Ti. Para llegar a la temperatura a la cual se realizó la descomposición eutectoide, se utilizaron distintas velocidades de bajada de temperatura. En el caso de la muestra A1 se hizo a 5 °C/min, mientras que para la A2 la velocidad aproximada fue de 9 °C/min. Al mismo tiempo que descendía

la temperatura, se fue extrayendo hidrógeno de la cámara hasta alcanzar la presión de equilibrio a 600°C. Las presiones de equilibrio para esta temperatura fueron de ≈ 110 torr en el caso A1 y ≈ 19 torr para la A2. Los tiempos de descomposición eutectoide utilizados fueron de 8 hs para la A1 y 18 horas para la A2.

2.5.2.3. Deshidrogenación.

Para la etapa de deshidrogenación, se elevó la temperatura de las muestras hasta 675 °C, al mismo tiempo que se hacía vacío en la cámara hasta alcanzar un vacío dinámico del orden de 10^{-5} torr. Las muestras se dejaron en vacío durante 15hs para asegurar la total extracción del hidrógeno contenido en la muestra, previamente incorporado durante el PTH. El enfriamiento se realizó al aire, bajo alto vacío, retirando el horno de la cámara.

2.5.3. PTH con formación de martensita α'' a través del templado (PTH-B).

Las muestras que se cargaron fueron:

- Probeta B: 0,35 %H/Ti (lámina de espesor $\approx 300 \mu\text{m}$)
- Probeta B1: 0,35 %H/Ti (lámina de espesor $\approx 300 \mu\text{m}$)
- Probeta B2: 0,5 %H/Ti
- Probeta B3: 0,3 %H/Ti

Las probetas B y B1 habían sido hidrogenadas para un trabajo anterior realizado en el laboratorio de daño por hidrógeno (UAM-CAC). En la presente tesis fueron utilizadas para comprobar si es necesario incluir la etapa de envejecimiento en los PTH o alcanza con deshidrurar muestras hidrogenadas para lograr el refinamiento microestructural, tal como afirman Niinomi y colaboradores (ver 1.2.2)

2.5.3.1. Solubilización y templado.

Las muestras se llevaron a una temperatura de solubilización en fase β a 850°C y se templaron en agua, obteniéndose de esta manera una estructura martensítica α'' . Las probetas se encapsularon con el fin de que no perdieran el H retenido en la estructura.

2.5.3.2. Descomposición isotérmica.

A la probeta B, no se le hizo tratamiento de descomposición isotérmica, sino que, luego de templada se le realizó directamente el proceso de deshidrogenación.

Al resto de las muestras se le hizo un tratamiento de descomposición isotérmica a 600°C, manteniendo una atmósfera de hidrógeno. Las presiones de equilibrio utilizadas fueron 135 torr para la muestra B1, 40 torr para la B2 y 15 torr para la B3.

2.5.3.3. Deshidrogenación

Para la etapa de deshidrogenación, se llevaron las muestras hasta una temperatura de 675 °C, al mismo tiempo que se hacía vacío en la cámara hasta alcanzar un vacío dinámico del orden de 10^{-5} torr. Las muestras se dejaron en vacío durante 15 hs para asegurar la total extracción del hidrógeno contenido en la muestra. El enfriamiento se realizó al aire, bajo alto vacío, retirando el horno de la cámara.

2.5.4. PTH en la muestra C.

Teniendo en cuenta que de los dos PTH desarrollados el que presentó un resultado más favorable a la modificación microestructural fue el PTH-A, se decidió aplicar este proceso a las muestras C. La microestructura de partida de estas muestras fue la CI.2.

Se realizaron dos muestras:

- **Probeta C1:** 0,48 H/Ti
 - Hidrogenación a 600°C (más 8 hs de difusión a esa temperatura).
 - Solubilización en fase β (870°C y $\approx$ 550 torr).
 - Descomposición eutectoide a 600°C (18 hs y $\approx$ 70 torr)
 - Deshidrogenación a 675°C durante 18 hs.
- **Probeta C2:** 0,24 H/Ti
 - Hidrogenación a 600°C hasta llegar a una concentración de 0.24H/Ti (más 18hs de difusión a esa temperatura).
 - Solubilización en fase β (870°C y $\approx$ 210 torr).
 - Descomposición eutectoide a 600°C (18-20hs y $\approx$ 28 torr).
 - Deshidrogenación a 675°C durante 18-20 hs.

2.5.5. Resumen de los PTH

En la Tabla III se resumen las condiciones de los PTH utilizados en el presente trabajo.

Muestra	Fracción (H/Ti)	Tratamiento
A1	0,5	Hidrogenación (600°C) + Solubilización en β (850°C y 700 torr) + Descomposición eutectoide (600°C y $\approx$ 110torr) + Deshidruración (675°C)
A2	0,3	Hidrogenación (600°C) + Solubilización en β (870°C y 290 torr) + Descomposición eutectoide (600°C y $\approx$ 19 torr)+ Deshidruración (675°C)
B	0,35 (lámina)	Hidrogenación (600°C) + Solubilización en β (850°C) + Templado (en agua) + Deshidruración (675°C)

B1	0,35 (lámina)	Hidrogenación (600°C)+ Solubilización en β (850°C)+ Templado (en agua) + Descomposición Isotérmica (600°C y $\approx$ 135 torr) + Deshidruración (675°C)
B2	0,5	Hidrogenación (600°C)+ Solubilización en β (850°C)+ Templado (en agua) + Descomposición Isotérmica (600°C y $\approx$ 40 torr) + Deshidruración (675°C)
B3	0,3	Hidrogenación (600°C)+ Solubilización en β (850°C)+ Templado (en agua) + Descomposición Isotérmica (600°C y $\approx$ 15 torr) + Deshidruración (675°C)
C1	0,48	Hidrogenación (600°C) + Solubilización en β (870°C y 550 torr) + Descomposición eutectoide (600°C y $\approx$ 70 torr)+ Deshidruración (675°C)
C2	0,24	Hidrogenación (600°C) + Solubilización en β (870°C y 210 torr) + Descomposición eutectoide (600°C y $\approx$ 28 torr)+ Deshidruración (675°C)

Tabla III: Resumen de los PTH realizados.

2.6. Análisis Metalográficos

La caracterización de las muestras se realizó mediante microscopía óptica y electrónica. La superficie de las muestras fue desbastada mecánicamente con papeles abrasivos de granulometría 220, 320, 400 y 600. El pulido se completó con cenizas de dicromato de amonio en un paño embebido en una solución muy diluída de HF y se atacó con una solución de 5% de peróxido de hidrógeno, 2% HF (50%) y agua destilada. El exámen de las muestras se realizó en un microscopio *Olympus modelo BX60M* con un aumento máximo de 500X. Las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) *Philips modelo quanta 200*.

Con el objeto de visualizar el tamaño de grano obtenido posterior al PTH y la repartición de las fases α y β en la microestructura, se

prepararon láminas delgadas de la muestra A1 a partir de discos de 3 mm de diámetro, cortados en una máquina de electroerosión y pulidos electroquímicamente en un equipo de doble jet marca Fischione 120 en una solución de 55% de metanol, 35% de butanol y 10% de ácido perclórico a -35°C. Las observaciones de las láminas se hicieron en un microscopio electrónico de transmisión (MET) Phillips CM200 operado a 200 kV y equipado con un sistema EDAX-DX4, mediante el cual se determinó la composición química de las fases por microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS).

La determinación de las fases presentes se realizó por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Phillips PW3710.

2.7. Ensayos de tracción

2.7.1. Probetas

Se prepararon 2 grupos de probetas de tracción, a las cuales se les realizó los PTH descritos anteriormente. La denominación de las mismas fue, para las muestras con microestructura inicial CI.1:

- **PT-CI1:** probeta sin tratamiento.
- **PT-A:** probetas con tratamiento A
 - Hidrogenación a 600 °C hasta tener una concentración de 0,31H/Ti (más 72hs de difusión a esa temperatura).
 - Solubilización en fase β (870°C y $\approx$ 330 torr).
 - Enfriamiento desde la temperatura de solubilización a la de descomposición eutectoide de $\approx$ 9°C/min.
 - Descomposición eutectoide a 600°C (18-20hs y $\approx$ 20 torr).
 - Deshidrogenación a 675°C durante 18 hs.
- **PT-B:** probetas con tratamiento B.
 - Hidrogenación a 600°C hasta tener una fracción 0.3H/Ti (más 72hs de difusión a esa temperatura).

- 8 Solubilización en fase β (870°C).
- o Templado en agua.
- o Descomposición isotérmica a 600°C (18-20hs y ≈ 14 torr).
- o Deshidrogenación a 675°C durante 18 hs.

Las probetas de tracción fueron confeccionadas mediante un mecanizado posterior al PTH, y las dimensiones fueron adaptadas de la norma ASTM E-8. En la se Figura 17 muestra un esquema de las probetas de tracción.

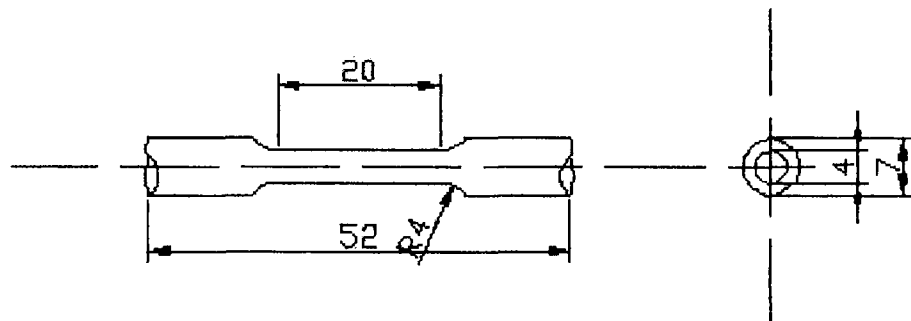


Figura 17: Esquema de las probetas de tracción confeccionadas según norma ASTM E-8 para las muestras PT-CI.1, PT-A y PT-B.

2.7.2. Condiciones de Ensayo

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina de ensayo universal marca Shimadzu de capacidad máxima 100KN, modelo AG. Para medir la elongación se utilizó un extensómetro marca Shimadzu modelo SG 10-10, ambos trazables a patrones internacionales. La velocidad de desplazamiento utilizada fue de 0,5 mm/min. La reducción en área en la estricción se midió directamente sobre las probetas fracturadas por medio de un microscopio comparador Mitutoyo (con un error de 5 μ m).

2.8. Resumen de las probetas confeccionadas

Probeta	Tratamiento
CI.1	Solubilización 1050°C (30 min) + Enfriamiento en horno
CI.2	Forjada y Laminada con macroestructura inhomogénea
A1	CI.1 + PTH-A (0,5H/Ti)
A2	CI.1 + PTH-A (0,3H/Ti)
B	Lámina (0,35H/Ti) + Solubilización en β (850°C, 30 min) + Templado (en agua) + Deshidratación (675°C)
B1	Lámina (0,35H/Ti) +PTH-B
B2	CI.1 + PTH-B (0,5H/Ti)
B3	CI.1 + PTH-B (0,3H/Ti)
C1	CI.2 + PTH-A (0,5H/Ti)
C2	CI.2 + PTH-A (0,3H/Ti)
PT-CI.1	Probeta Tracción con CI.1
PT-A	Prob. Tracc. CI.1 +PTH-A (0,3H/Ti)
PT-B	Prob. Tracc. CI.1 +PTH-B (0,3H/Ti)

Tabla IV: Resumen de todas las probetas tratadas.

CAPITULO 3.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización microestructural de las muestras sometidas a los PTH.

3.1.1. Probetas con PTH-A.

La aplicación del PTH-A, tanto a la muestra A1 como a la A2, condujo a un gran refinamiento de la microestructura. Al observar la muestra A1 (0,5 H/Ti) superficialmente (Figura 18), se tiene una distribución homogénea de fina fase α (gris claro) y fase β (gris oscuro).

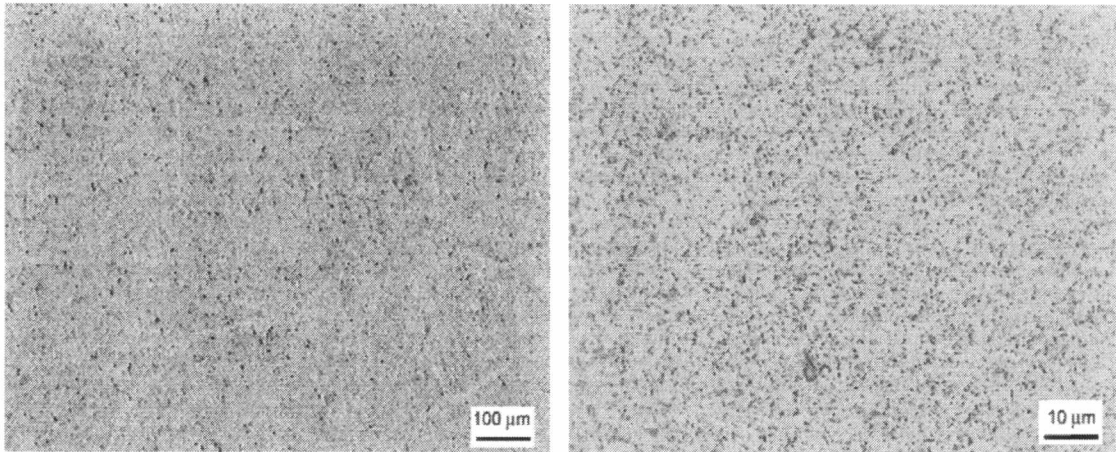


Figura 18: Micrografías ópticas de la muestra A1 en la superficie

En un corte transversal, se tiene una microestructura muy fina compuesta también de fases α y β ; lo cual nos indica que el proceso se llevó a cabo en todo el volumen de la muestra (Figura 19). En este caso, los bordes de ex granos β fueron reemplazados por una delgada capa discontinua de fase α que se alterna con zonas bifásicas de α y β , pero que presenta una menor densidad de fase β respecto del resto de la microestructura, como también puede verse en la Figura 19. Por lo tanto, si bien este tratamiento no eliminó completamente las capas de fase α precipitada en bordes de los ex granos β , las redujo en espesor y las volvió discontinuas. En la Figura 20 se muestra una micrografía tomada mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) donde se puede apreciar que la fase α en bordes de ex granos β no es continua sino que se encuentra fragmentada.

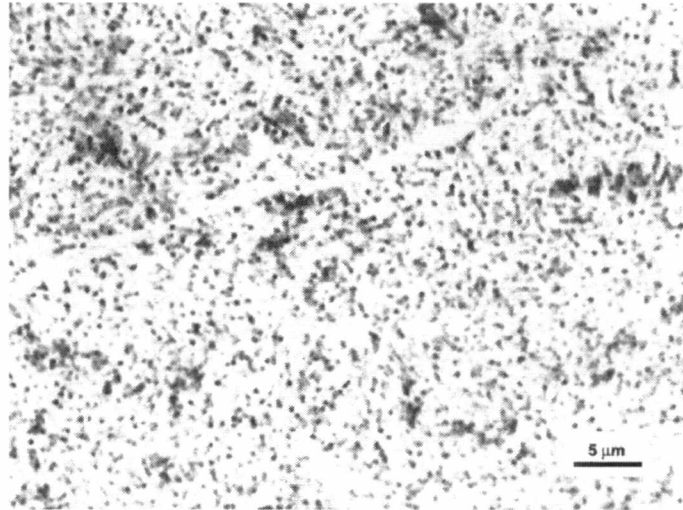


Figura 19: Micrografía óptica de corte transversal en la probeta A1

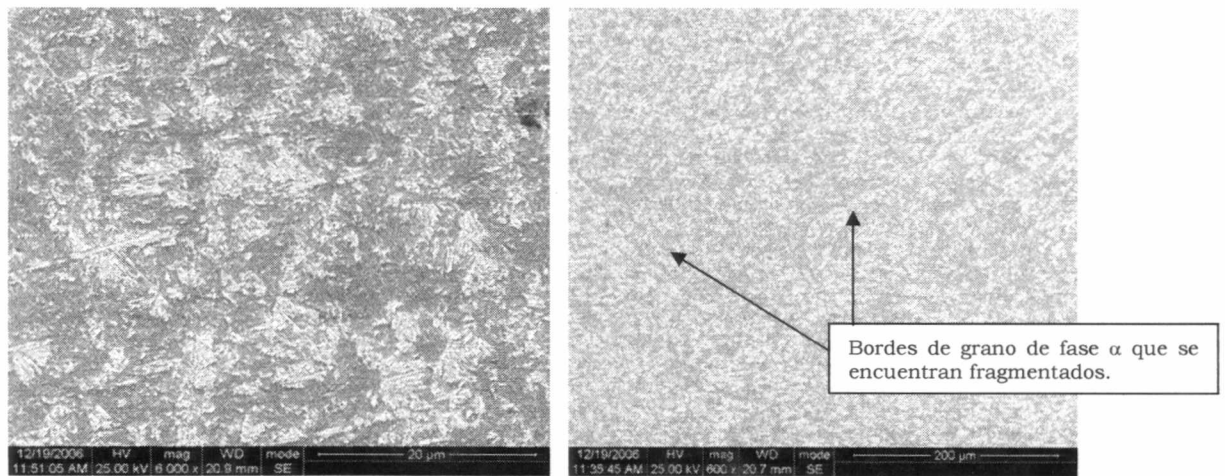


Figura 20: Imagen MEB de un borde de grano de la muestra A1.

Como se mencionó en 2.5.2, los parámetros para realizar el PTH en la muestra A1 fueron modificaciones de estudios previos sobre procesos termohidrogenantes encontrados en la literatura. Con el objeto de asegurar que la solubilización se llevaba a cabo en el campo β , y no en el campo $\beta+\delta$ (ver Figura 7), se elevó la temperatura de solubilización de 850°C a 870°C y se bajó la concentración de hidrógeno en la red a 0,3 H/Ti. Por otro lado, se aumentó la velocidad de enfriamiento de 5°C/min a 9°C/min para pasar más rápidamente por el campo bifásico mencionado anteriormente, tratando de evitar la precipitación de hidruro en los bordes de grano β en esta etapa del PTH. Estas condiciones fueron las que se aplicaron a la probeta A2.

En la muestra A2 (0,3 H/Ti) el PTH también se produjo en todo el volumen de la muestra. Se obtuvo una distribución muy fina de fases α y β , como puede verse en la Figura 21, y al igual que en la muestra A1, el refinamiento de la microestructura fue notable si se lo compara con el tamaño de las fases previo a este PTH.

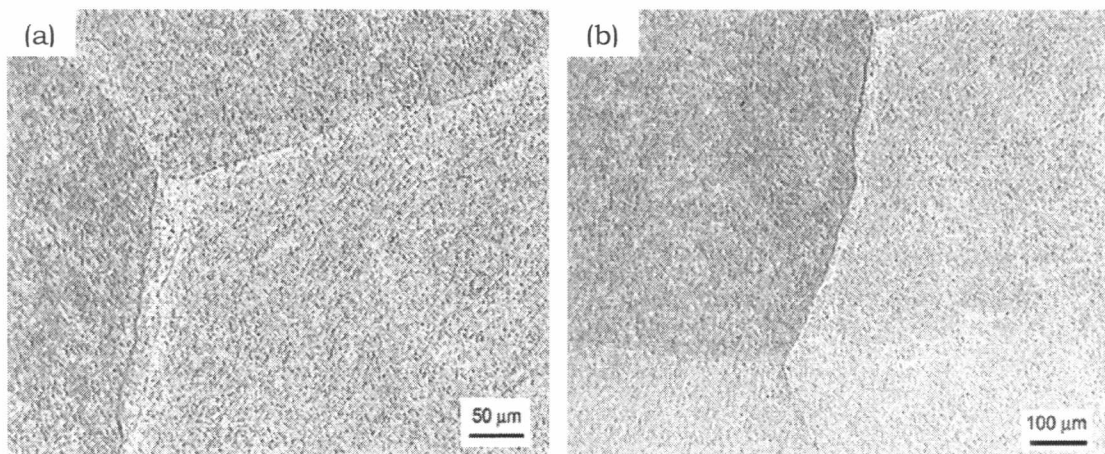


Figura 21: Micrografías ópticas de la muestra A2

En el caso de esta muestra, la capa de fase α presente en los bordes de ex granos β , previo al PTH, tampoco se eliminó por completo; pero, de la misma manera que ocurrió en la muestra A1 se la redujo en espesor y se la volvió discontinua (Figura 22).

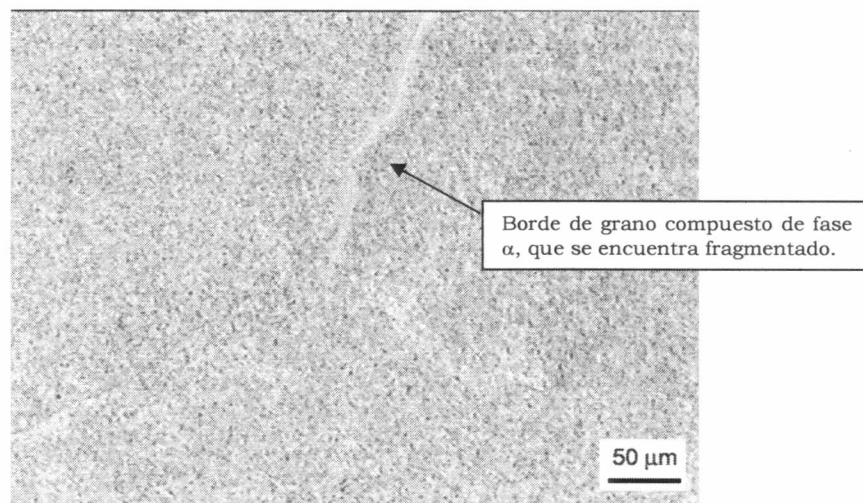


Figura 22: Micrografía MO de la muestra A2 con un borde de grano discontinuo.

En la Figura 23, tomada mediante MEB, se observa la microestructura refinada de la muestra A2 y la discontinuidad presente en los ex bordes de grano β , que previamente se encontraban formados por una línea de fase α continua.



Figura 23: Foto obtenida mediante MEB de la probeta A2.

Si bien en las dos muestras, A1 y A2, se tuvo una partición de la fase α , observando a mayores aumentos (Figura 20 y Figura 23) la microestructura de la muestra A2 tiene una apariencia mucho más acicular que la muestra A1.

La evolución microestructural para las distintas etapas del PTH-A podría ser explicada mediante la ayuda del diagrama de fases del sistema Ti-6Al-4V-xH (Figura 7). Para las concentraciones alcanzadas durante la hidrogenación a 600°C – 0,3 H/Ti (~23 %at) y 0,5 (~33 %at)- las fases presentes al final de esta etapa son $\alpha + \beta_H + \delta$.

El refinamiento en la microestructura es el producto que se obtiene del proceso de descomposición eutectoide que comienza a producirse durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización en β y concluye al finalizar el tratamiento isotérmico a 600°C. Durante este enfriamiento, y al pasar por el campo de dos fases ($\beta + \delta$), precipitarían hidruros en bordes de ex granos β y también dentro de ellos. Debido a la gran cantidad de H que posee la muestra, estos hidruros tendrían un

tamaño considerable y actuarían como núcleos para el posterior crecimiento de los productos de descomposición eutectoide.

Durante la descomposición eutectoide se produce la reacción $\beta_H \rightarrow \alpha + \delta$. Según el pseudo diagrama de equilibrio Ti-6Al-4V-xH (Figura 7), a 600°C coexisten $\alpha + \beta_H + \delta$. A medida que pasa el tiempo aumenta la cantidad de $\alpha + \delta$, mientras que disminuye la cantidad de β_H sin descomponer. Cuando con el tiempo toda la reacción eutectoide se completa, queda β_H residual sin descomponer embebida en el eutectoide $\alpha + \delta$, a fin de equilibrar la fracción en volumen de α/β presente en la aleación a 600°C.

En la deshidrogenación, los hidruros precipitados probablemente transformen a α (fase oscura en las micrografías MEB). Durante esta etapa de extracción de hidrógeno, la fracción de fase β se estabiliza por la presencia de vanadio hasta alcanzar la fracción α/β en volumen requerida a esa temperatura en el Ti-6Al-4V.

En estas muestras, existen zonas de fase α que se formarían en distintas etapas del PTH. Observando las micrografías MEB de la Figura 24 la fase gris oscura sería la fase α que proviene de la descomposición del hidruro durante la deshidrogenación y la fase gris clara correspondería al producto de descomposición eutectoide. Debido a que ni el V ni el Al forman hidruros estables a temperaturas del orden de 600°C, es razonable suponer que los hidruros contengan bajas concentraciones de Al y V, y por lo tanto, durante la deshidrogenación transformen a fase α , tal como explica Kerr en su trabajo [7]

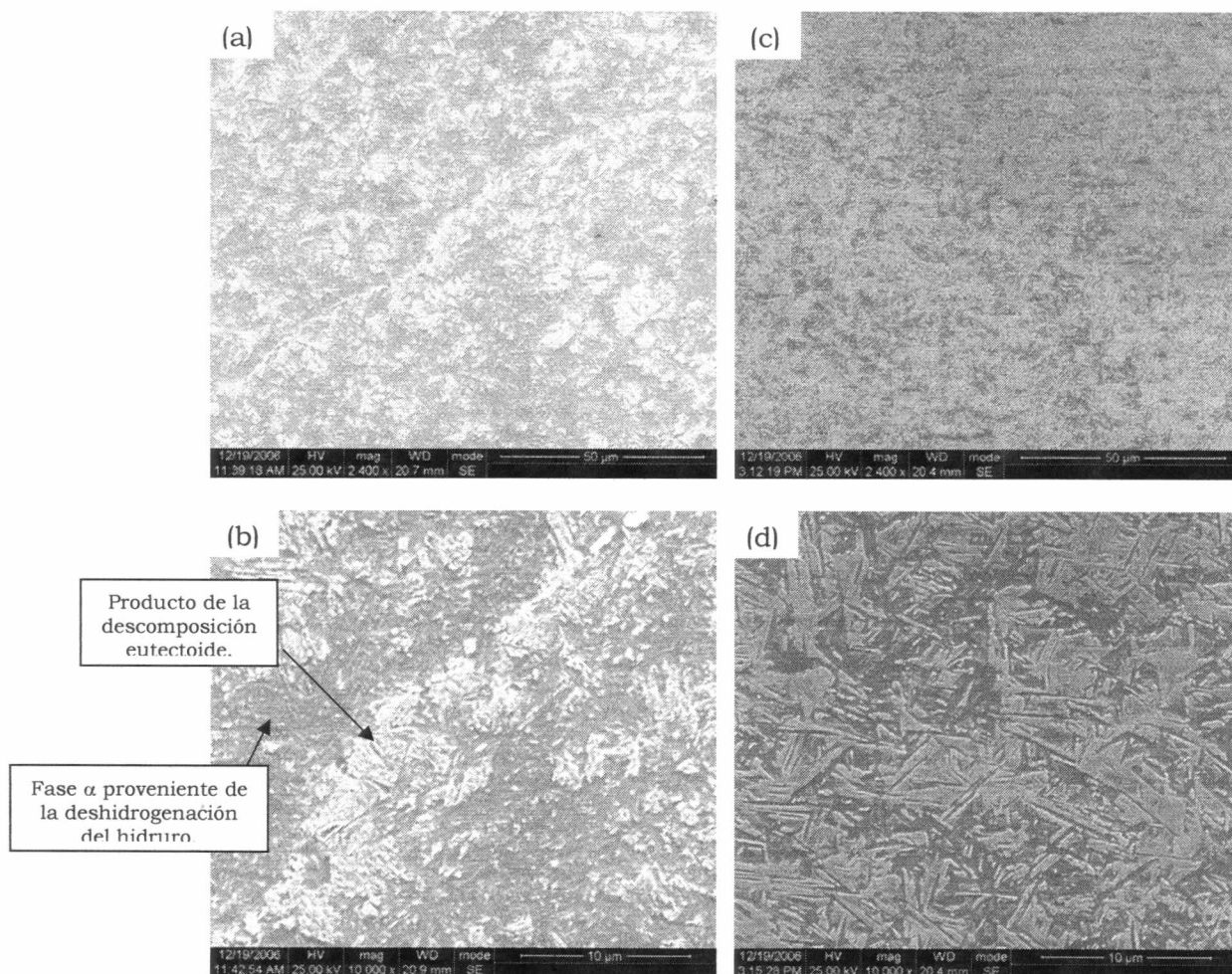


Figura 24: Comparación de la muestra A1 con la A2. (a) y (b), muestra A1; (c) y (d), muestra A2.

En la muestra A2 la concentración de hidrógeno es menor que en la muestra A1, por lo que habría menor cantidad de hidruros precipitados durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización a la de descomposición eutectoide, tanto en los bordes de los ex granos β como en el interior de éstos. De esta forma, los productos de descomposición eutectoide ocuparían más espacio dentro del volumen de la muestra, como se observa en la Figura 24. Comparando las fotos a) con c) y b) con d) se observa que la fase gris oscura (fase α que se formaría por deshidrogenación del hidruro) ocupa mayor superficie para la probeta A1 que para la A2.

Mediante estos tratamientos no se eliminó por completo la presencia de los bordes de los ex granos β , pero sí fueron fragmentados y disminuidos en espesor. Mediante estos PTH, que presentan una etapa de solubilización en β , sería imposible eliminar por completo esta continuidad de la fase α . Esto se debería a la precipitación de hidruros (que luego transforman en α durante la deshidrogenación) al pasar por el campo bifásico ($\beta+\delta$), durante el enfriamiento hasta la temperatura de descomposición (ver Figura 7). Ni siquiera el aumento en la velocidad de enfriamiento logra eliminar su presencia, ya que en este trabajo se probaron dos velocidades diferentes (5°C/min para la muestra A1 y 9°C/min en el caso de la muestra A2) y en ambos casos se observó fase α en los bordes de los ex granos β .

Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se identificó y determinó el tamaño de los granos de las fases α y β . Para ello, se prepararon láminas delgadas de la muestra A1, y se las analizó.

Se pudo establecer que la fase β tiene un tamaño de 150 – 200 nm, mientras que los granos de fase α varían desde un tamaño del orden de 150 nm hasta un tamaño del orden del micrón. Esto puede verse en las Figura 25 y Figura 26.

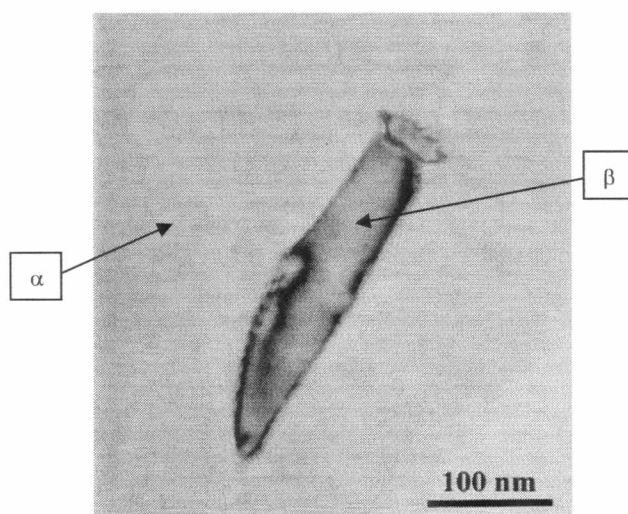


Figura 25. Micrografía MET (campo claro) de la fase β precipitada dentro de una matriz de fase α .

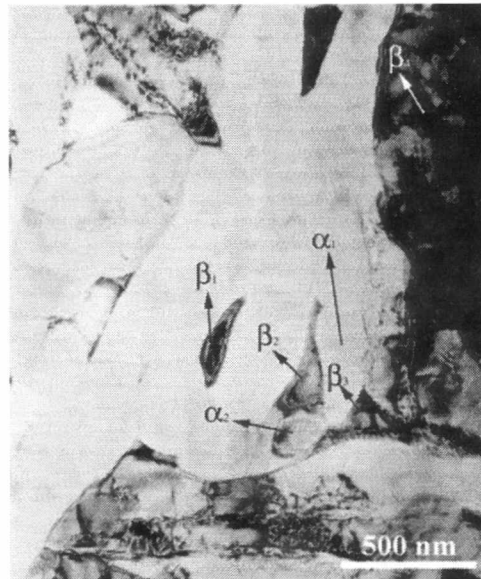


Figura 26: Granos α y β de una imagen de MET (campo claro).

La fase β presenta un alto contenido de vanadio, del orden del 17%, y presenta un bajo contenido de aluminio, con valores del orden del 2%. La fase α que rodea los granos β tiene un mayor contenido de Al y muy bajo contenido de V. A su vez, la fase β puede ser identificada mediante el contenido de un 2 a 3% de Fe, elemento que no se detecta en la fase α (Figura 27 y Figura 28).

La presencia de granos de fase β , con un tamaño de 150-200 nm, en bordes de los pequeños granos α impedirían que éstos crezcan produciendo, de esta manera, un gran refinamiento de las fases.

Label A:

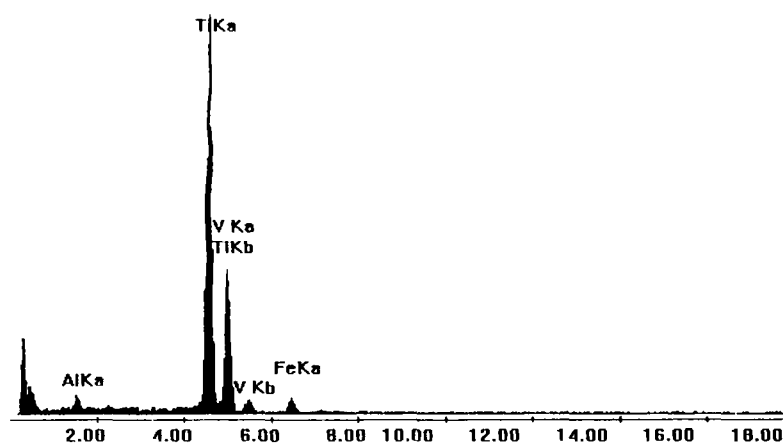


Figura 27: Espectro EDS característico de la fase β .

Label A:

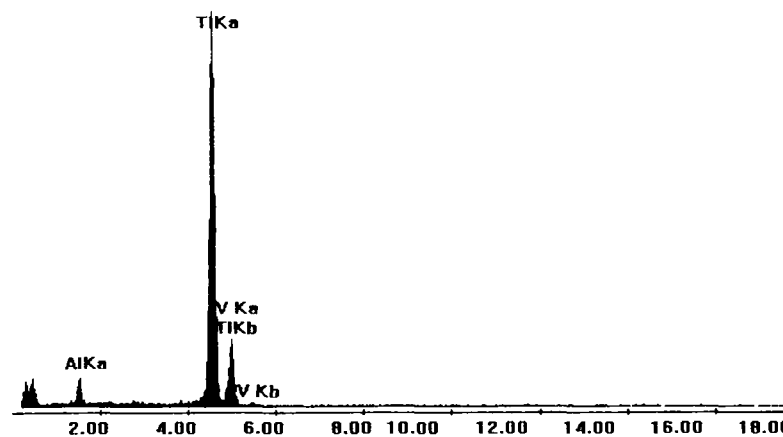


Figura 28: Espectro EDS característico de la fase α .

3.1.2. Probetas con PTH-B.

Mediante difracción de rayos X se verificó que, luego del templado, las muestras del grupo B presentaban las fases α'' y β_H . La estructura martensítica obtenida luego del temple se muestra en la Figura 29.

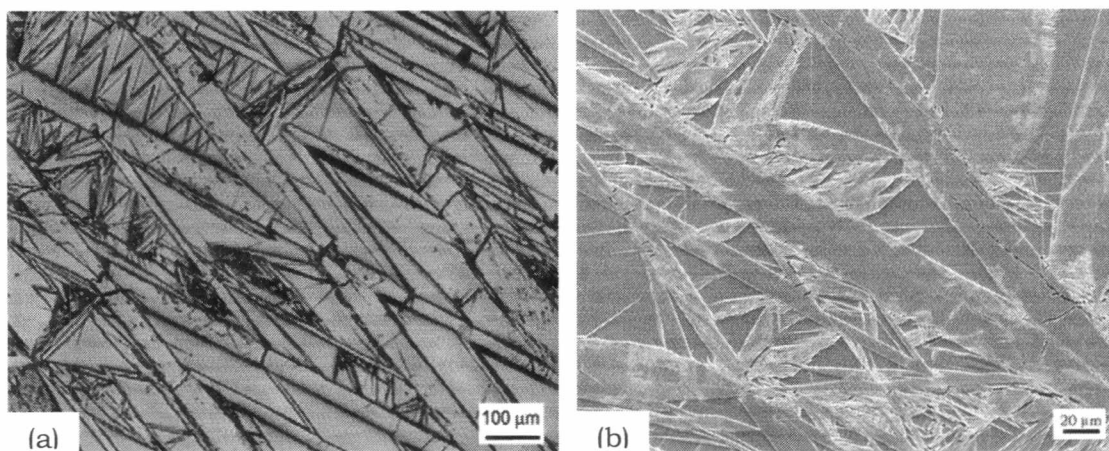
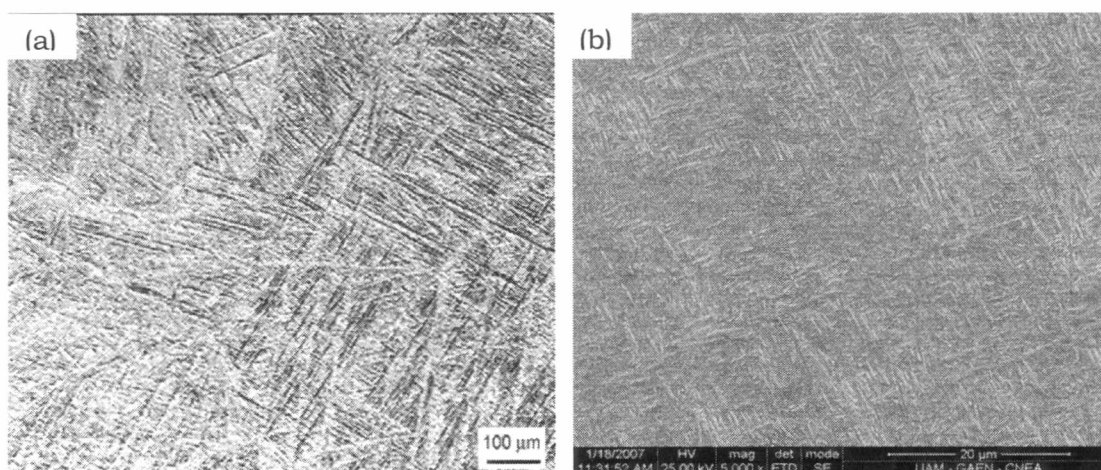


Figura 29: Microestructura presente luego del temple. (a) microscopio óptico, (b) microscopio electrónico de barrido.

La muestra B fue sometida, luego de la hidrogenación y el templeado, a un proceso de deshidrogenación. Como resultado, se obtuvo en esta muestra una distribución de fase β en una matriz de fase α acicular. Si bien la partición de las agujas de martensita fue importante, como puede verse al comparar las Figura 29(a y b) y la Figura 30(a y b), la fase acicular sigue estando presente. En la Figura 30(c) se ve la morfología de las fases mayoritariamente acicular aunque de un tamaño considerablemente menor que las agujas que conformaban la muestra de la cual se partió.



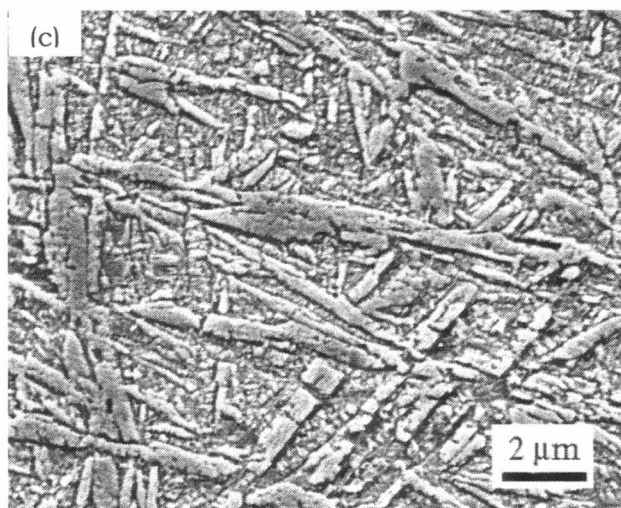


Figura 30: Micrografía de la probeta B. (a) microscopio óptico. (b) y (c) MEB

La muestra B1, luego del templado fue sometida a un tratamiento de descomposición isotérmica. Como resultado se obtuvo un refinamiento en la microestructura, aunque en algunas zonas de la muestra se pueden divisar agujas (Figura 31a). En esta muestra se pudo observar también que los bordes de ex granos β compuestos de fase α no fueron borrados completamente (Figura 31b). Mediante microscopía electrónica de barrido se pudo ver que existen algunas zonas de la muestra, preferentemente cercana a los bordes, donde se tienen áreas de mayor densidad de fase α Figura 32.

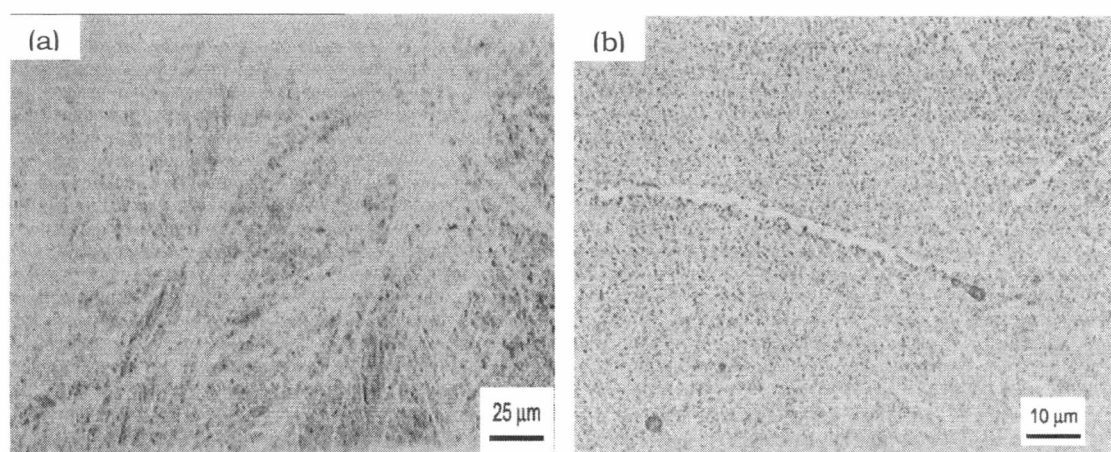


Figura 31: Micrografía óptica de la probeta B1. a) agujas no fragmentadas. b) borde de grano de fase α .

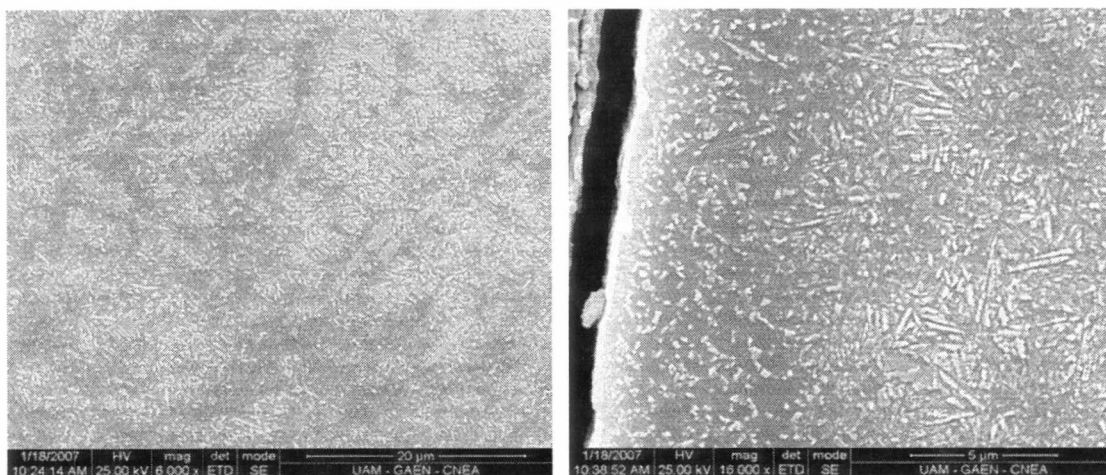


Figura 32: micrografía MEB, de la muestra B1.

Los PTH en las muestras B y B1 se realizaron con el fin de verificar la necesidad de un tratamiento de descomposición isotérmica previo a la deshidruración. Niinomi y colaboradores [3] informan que alcanza con deshidrogenar una muestra con fase α'' para obtener una repartición de fases α y β finas evitando un tratamiento de descomposición isotérmica. Comparando los resultados de estas dos muestras, se vio que un mayor refinamiento era producido mediante un tratamiento que contara con una etapa de descomposición isotérmica.

En la probeta B2, cargada con 0,5 H/Ti, también se obtuvo un refinamiento en la microestructura. Al igual que en la muestra B1 se pueden divisar, en algunas zonas, agujas que no alcanzaron a fragmentarse durante el envejecimiento isotérmico (Figura 33). Los bordes de grano, previamente formados por una gruesa línea de fase α continua, se presentan luego del PTH como una línea muy delgada y discontinua, como se observa en la Figura 33b.

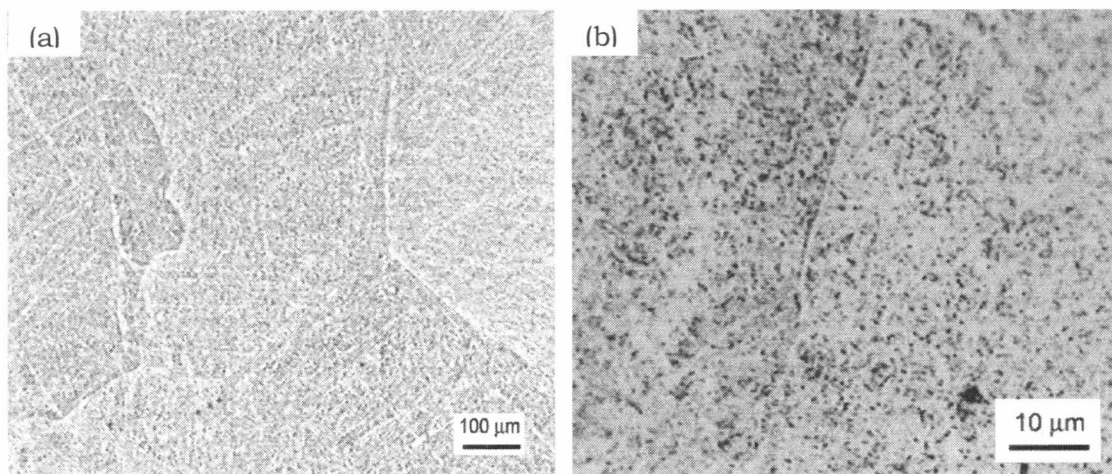


Figura 33: Probeta B2 (MO).

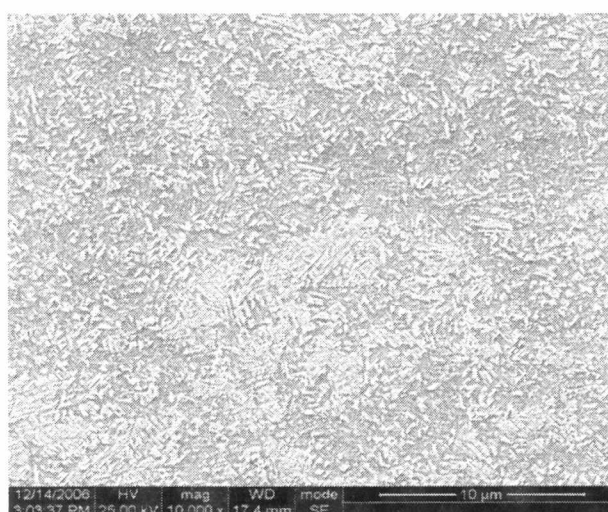


Figura 34: Probeta B2 (MEB).

Se observó que los bordes de la muestra B2 presentan fisuras luego del templado, por lo que se bajó la concentración de hidrógeno a una fracción 0,3 H/Ti para la probeta denominada B3. Si bien en esta muestra se logró un refinamiento en la microestructura, presenta gran cantidad de agujas, provenientes de la estructura martensítica α'' que probablemente no alcanzaron a fragmentarse durante el envejecimiento isotérmico, como puede verse en las Figura 35 y Figura 36. Se nota también la presencia de fase α en algunos bordes de los ex granos β , pero que al igual que en los casos anteriores tienen un aspecto muy delgado y discontinuo.

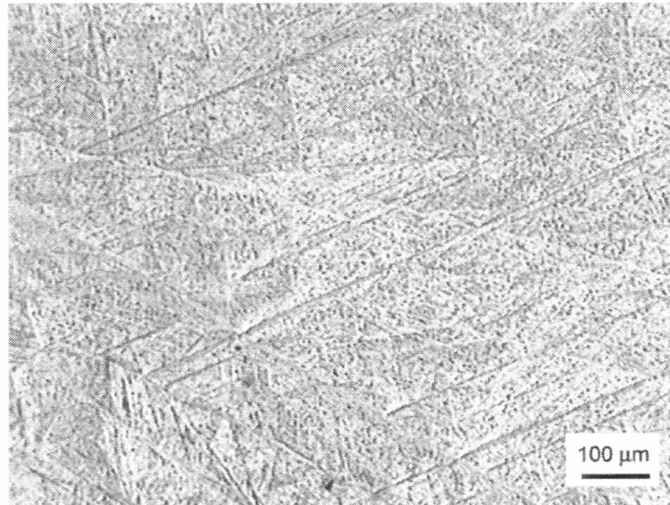


Figura 35: Micrografía obtenida mediante MO de la muestra B3.

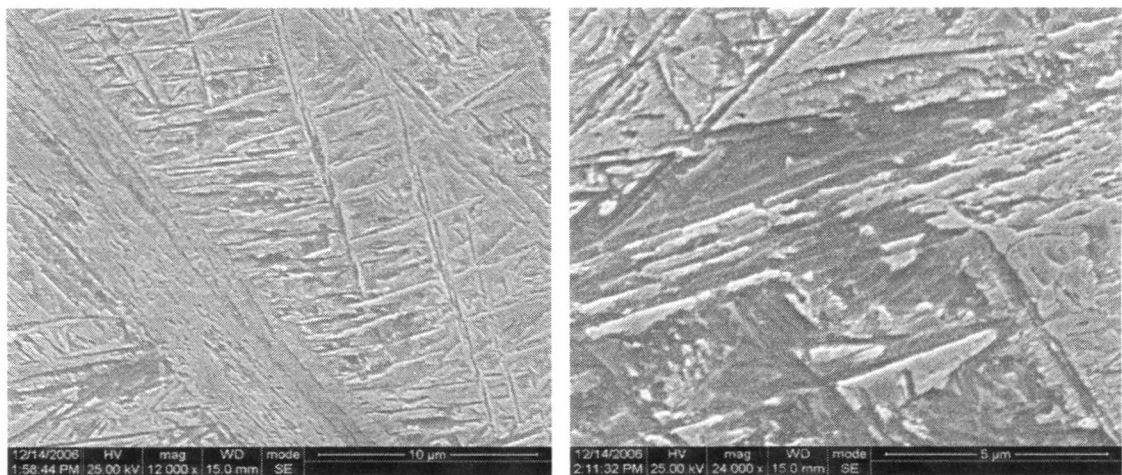
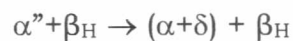


Figura 36: Micrografía obtenida mediante MEB de la muestra B3.

Los PTH-B se basan en la obtención de la martensita α'' . Las múltiples orientaciones que presenta esta fase conducen a una microestructura final $\alpha+\beta$ fina y homogéneamente distribuida [1].

Al iniciar la descomposición isotérmica a 600°C las fases presentes en la muestra - α'' , β_H y probablemente algo de fase hidruro no detectada por rayos X - evolucionan de la siguiente manera:



Si se comparan las Figura 33(a) y Figura 35 la muestra con 0,5H/Ti presenta una microestructura más fina y menos acicular que la muestra con 0,3H/Ti. La mayor cantidad de hidrógeno llevaría a que haya una

mayor cantidad de α'' , produciéndose un mayor refinamiento de la microestructura.

3.1.3. PTH en las muestras C.

A partir de los resultados obtenidos con los PTH-A y PTH-B se decidió aplicar el primero de éstos a las muestras C, provenientes de una barra forjada y laminada, que presentaban una microestructura inhomogénea.

El PTH-A con una fracción de 0,5H/Ti (muestra C1) produjo una microestructura homogéneamente refinada en la totalidad de la muestra, tanto en la zona que presentaba una microestructura inicial fina, como en la gruesa. Se observan también los bordes de los ex granos β ; fragmentados (han perdido continuidad) y la mayoría de ellos están constituidos por una capa de fase α que presenta en su interior fase β globular con una densidad menor a la que se observa en el resto del material (Figura 37 y Figura 38).

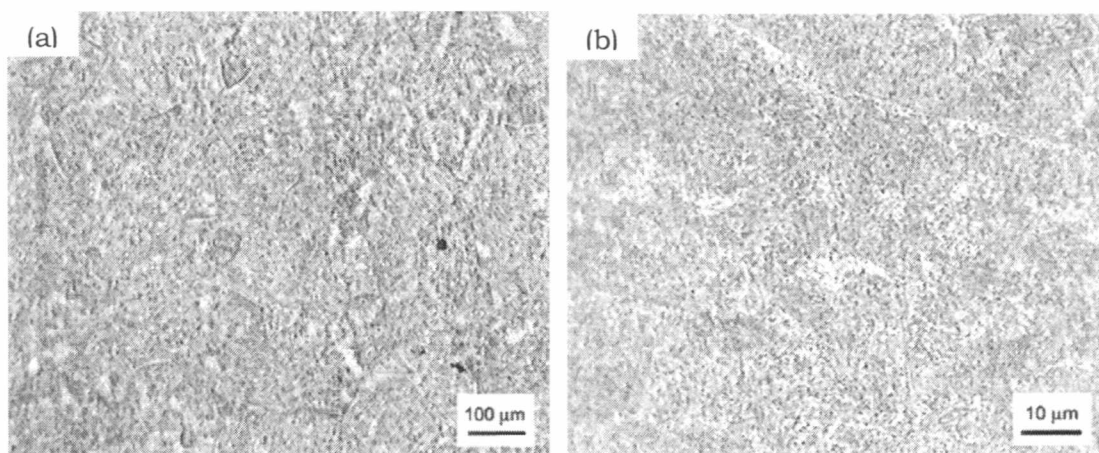


Figura 37: Micrografías ópticas de la probeta C1. a) Se distinguen los bordes de ex granos β . b) Aspecto de distribución de la fase β .

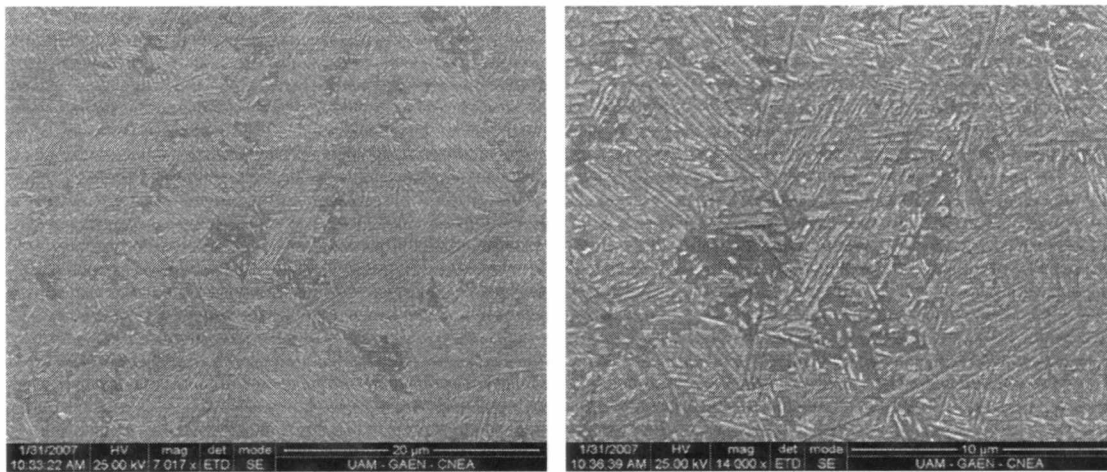


Figura 38: Micrografías obtenidas mediante MEB de la probeta C1.

Se aplicó también el PTH-A con una fracción de 0,3H/Ti (muestra C2). Se obtuvo también una microestructura homogéneamente refinada en la totalidad de la muestra. Los bordes de los ex granos β ; al igual que en el caso anterior, se encuentran fragmentados Figura 39.

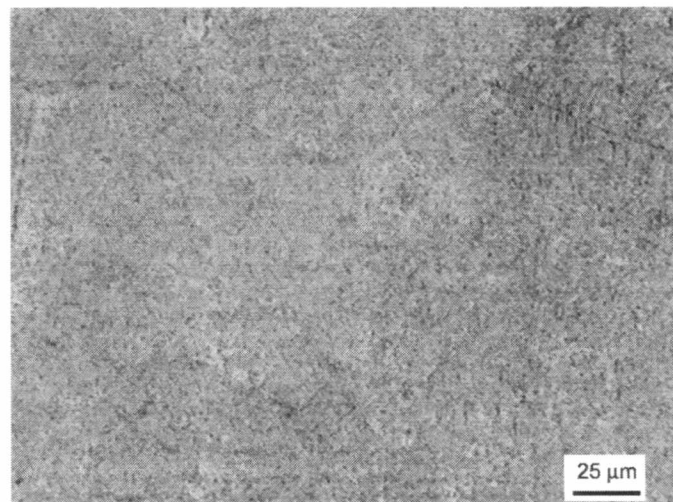


Figura 39: Micrografía óptica de la probeta C2 (0,3H/Ti) luego del PTH.

Al igual que en la muestra A2, la probeta C2 con un contenido de H de 0,3H/Ti y sometida a un PTH-A, mostró una microestructura de fase α acicular, como se puede ver en la Figura 40.

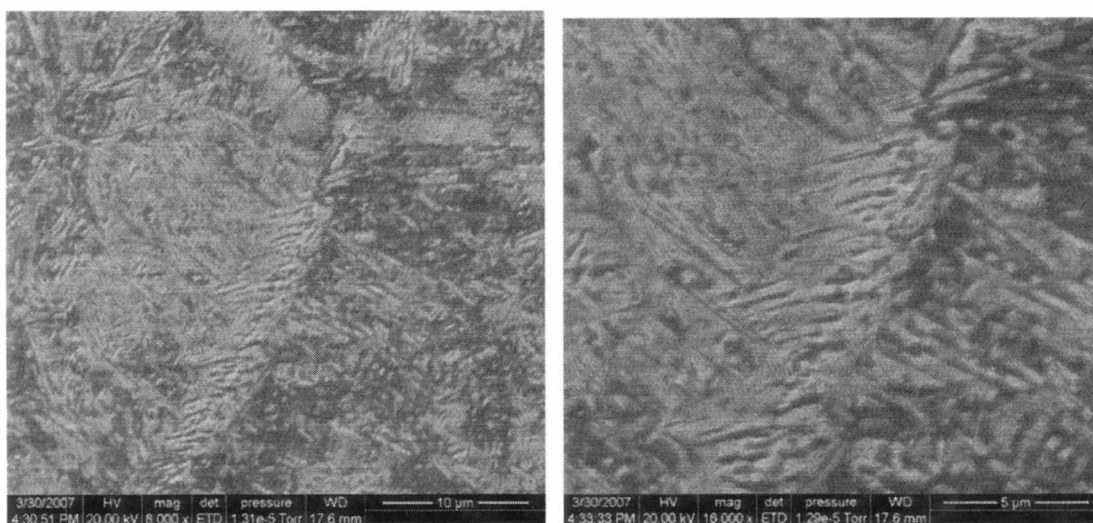


Figura 40: Micrografía MEB de la probeta C (0,3H/Ti) luego del PTH.

3.1.4. Presiones de equilibrio empleadas en los PTH.

En la literatura no se encontraron las isoterma presión vs concentración de H en función de la temperatura para la aleación Ti-6Al-4V.

En la Figura 41 se representan las presiones de equilibrio alcanzadas para dos etapas del proceso: la solubilización (a 850°C y a 870°C) y la descomposición eutectoide o isotérmica (a 600°C).

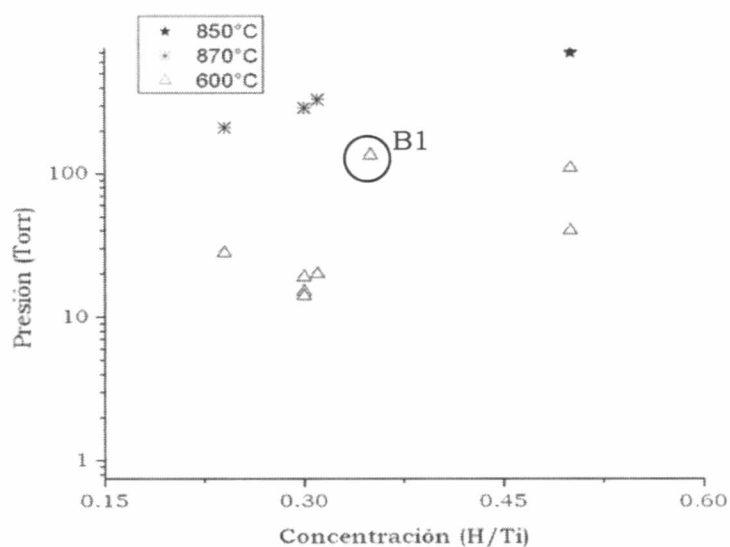


Figura 41: Presiones de equilibrio halladas experimentalmente para el Ti-6Al-4V.

A partir de los ensayos realizados se consideran confiables los resultados que se muestran en el gráfico de la Figura 41.

En el trabajo de Fang y Wang [6] se emplea una atmósfera de H de 100 torr para todas las etapas del proceso termohidrogenante. En este trabajo se utilizaron las presiones de equilibrio estimadas para cada etapa.

Si se observa la Figura 41, la presión de equilibrio para la temperatura de descomposición eutectoide es un poco elevada para la muestra B1 en relación a la concentración de H/Ti que contiene. Cabe destacar que este ensayo fue uno de los primeros en llevarse a cabo, por lo tanto los valores de presiones de equilibrio no eran conocidos. Al no hallarse en la bibliografía curvas de presiones de equilibrio para el Ti-6Al-4V, era necesario hallarlas empíricamente, con lo cual es probable que durante esta etapa, la muestra haya absorbido una cantidad extra de H, con lo cual su fracción H/Ti habría aumentando y de esta manera aumentaría el valor de la presión de equilibrio. Cabe aclarar que el hecho de que la muestra haya o no absorbido mayor cantidad de H, no puede saberse a ciencia cierta en este caso ya que el proceso se completó.

3.1.5. Comparación de los PTH.

Se desarrollaron dos PTH, uno con descomposición eutectoide (PTH-A) y otro basado en la descomposición de una martensita α'' (PTH-B).

El PTH-A produjo en las muestras un mayor refinamiento de la microestructura, mientras que en el PTH-B, si bien se produjo un gran refinamiento mantuvo rasgos de la estructura acicular de la cual se partió.

Ambos tratamientos no lograron eliminar por completo la capa de fase α en bordes de ex granos β , si bien la redujeron en espesor y la volvieron discontinua.

Por otra parte, en ambos tratamientos se obtuvo un mayor refinamiento microestructural con una concentración de 0,5H/Ti. Sin

embargo, en el PTH-B, con 0,5H/Ti se observaron fisuras luego de realizarle el templeado.

3.2. Ensayos de Tracción.

Para evaluar el comportamiento del refinamiento microestructural frente a las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tracción en probetas cargadas con una concentración de 0,3H/Ti.

Muestra	Tratamiento Recibido	Módulo de Young (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	RA (%)
PT-CI	CI.1	218	786	844	19
PT-A	PTH-A	261	1024	1069	12
PT-B	PTH-B	268	941	1012	8

Tabla V: Datos obtenidos de las curvas de tracción.

Según la norma ASTM F136, los valores de resistencia y reducción de área para un grano equiaxiado deben ser los siguientes:

	R _{p02} (MPa)	R _m (MPa)	RA
Norma ASTM F136 para grano equiaxiado	795	860	25

Tabla VI: valores de resistencia para granos equiaxiados según norma ASTM F136.

De los ensayos de tracción se puede ver que hubo un aumento tanto en la tensión de fluencia como en la resistencia a la tracción alcanzada de las muestras sometidas a un PTH respecto al material en la condición inicial que, por otro lado, no alcanza las exigencias de la norma ASTM F136. En el caso del PTH-A, la tensión de fluencia (R_{p0,2}) aumentó casi en un 30% respecto a la condición inicial y para el PTH-B casi en un 20%. La resistencia a la tracción (R_m) aumentó en el caso del PTH-A en un 27% y en un 20% para el PTH-B, con respecto a la CI.1 (Tabla V).

Este material presenta, luego de haber sido sometido a un PTH, un decrecimiento en sus valores de ductilidad. Esta propiedad se calculó midiendo la reducción de área en la zona de la estricción. La disminución de RA para el tratamiento PTH-A, respecto al material en condición inicial, es del 37% mientras que para el PT-B es del 58%, como se puede ver en la Tabla V. En la Figura 42 se muestra un gráfico donde se representa la variación de la tensión de fluencia y de la resistencia a la tracción, en función de la reducción en áreas para los diferentes PTH y para la condición inicial.

El PTH-B mejora la resistencia de la aleación a expensas de una gran pérdida de ductilidad. El PTH-A es el que presenta los mejores valores de resistencia de la aleación y la pérdida de ductilidad no es tan pronunciada.

Por otra parte, si bien la mayoría de los autores consideran óptima como temperatura de deshidrogenación 675°C, en la tabla II del trabajo de Kerr [7] se observa que para materiales hidrogenados hasta 0,3 H/Ti deshidrogenados a 700°C no hay pérdida de ductilidad con respecto a su material de partida y sigue manteniendo valores elevados de resistencia.

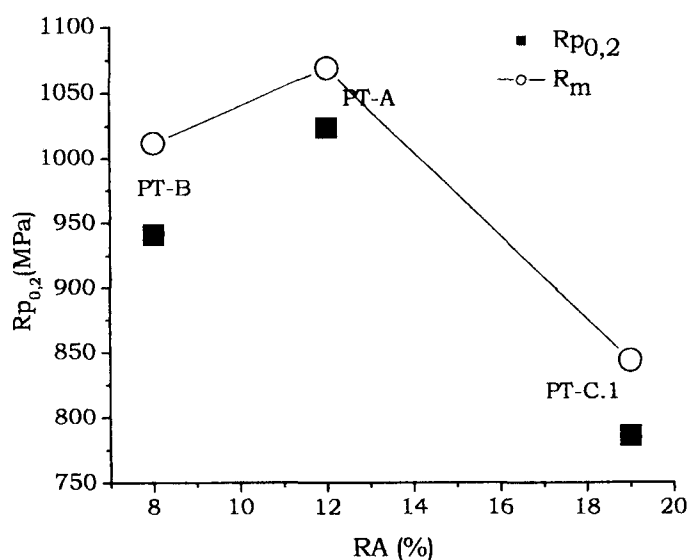


Figura 42: Gráfico Tensión de Fluencia vs. Relación de Áreas para los distintos PTH.

Las superficies de fractura de todas las probetas ensayadas fueron dúctiles. En la probeta PT-CI se observaron hoyuelos de distintos tamaños y canales (Figura 43 a, b y c) que estarían relacionados a la estructura de placas alfa y beta del material tratado térmicamente en el campo beta (Figura 11).

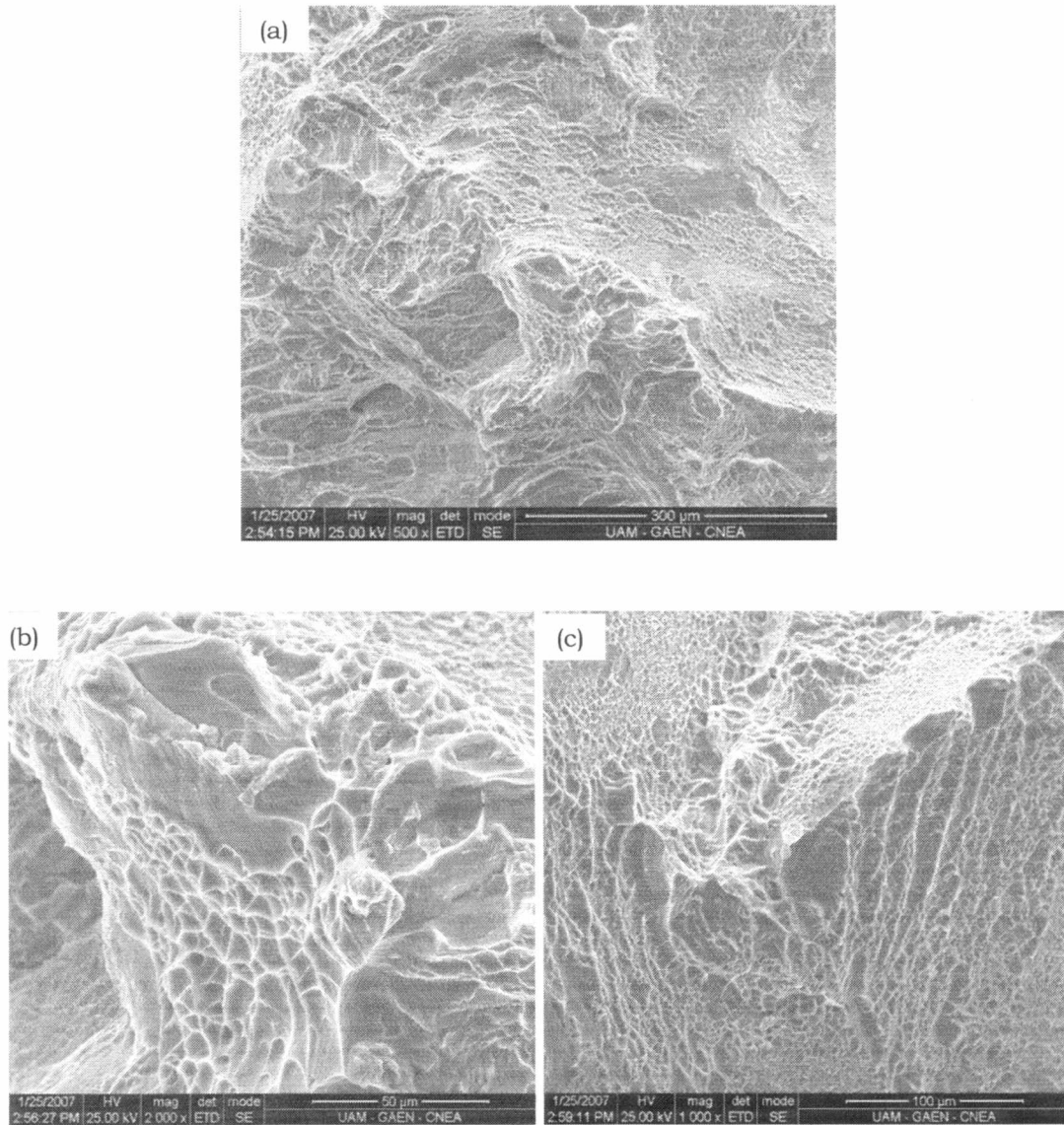


Figura 43: Superficie de fractura de la probeta en la condición inicial, PT-CI.

La superficie de fractura de la probeta PT-A, presentó hoyuelos más pequeños, equiaxiados y homogéneos (Figura 44 a, b y c) que la probeta PT-CI; no se observaron los canales asociados a las placas alfa beta de la estructura inicial.

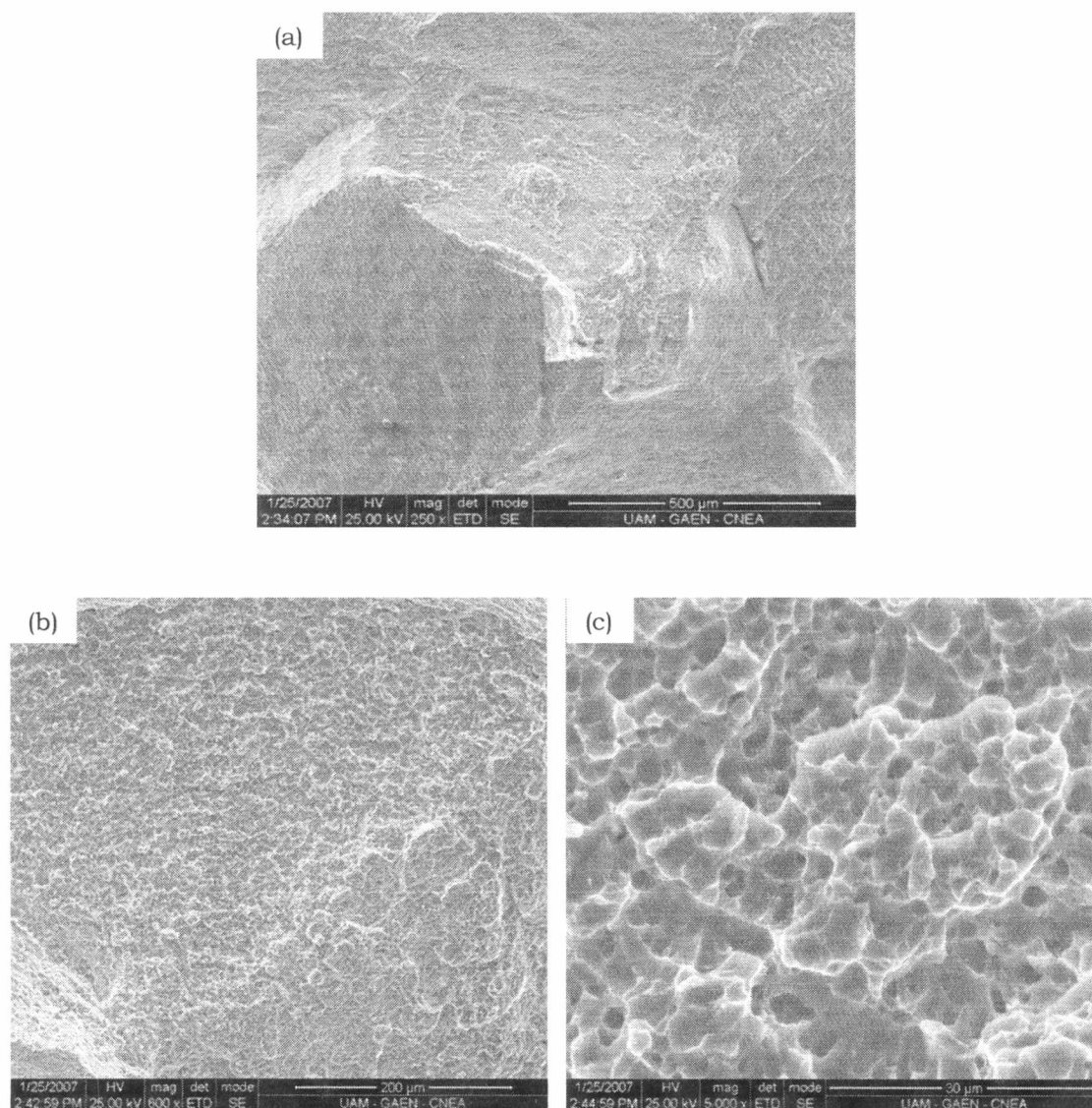


Figura 44: Superficie de fractura de la probeta PT-A.

La superficie de fractura de la probeta PT-B mostró hoyuelos más pequeños y poco profundos (Figura 45a, b y c) y morfologías asociadas al carácter acicular de la estructura (Figura 45b). La existencia de estos hoyuelos pequeños y poco profundos, tendrían una relación directa con la menor reducción en área que presentó esta muestra.

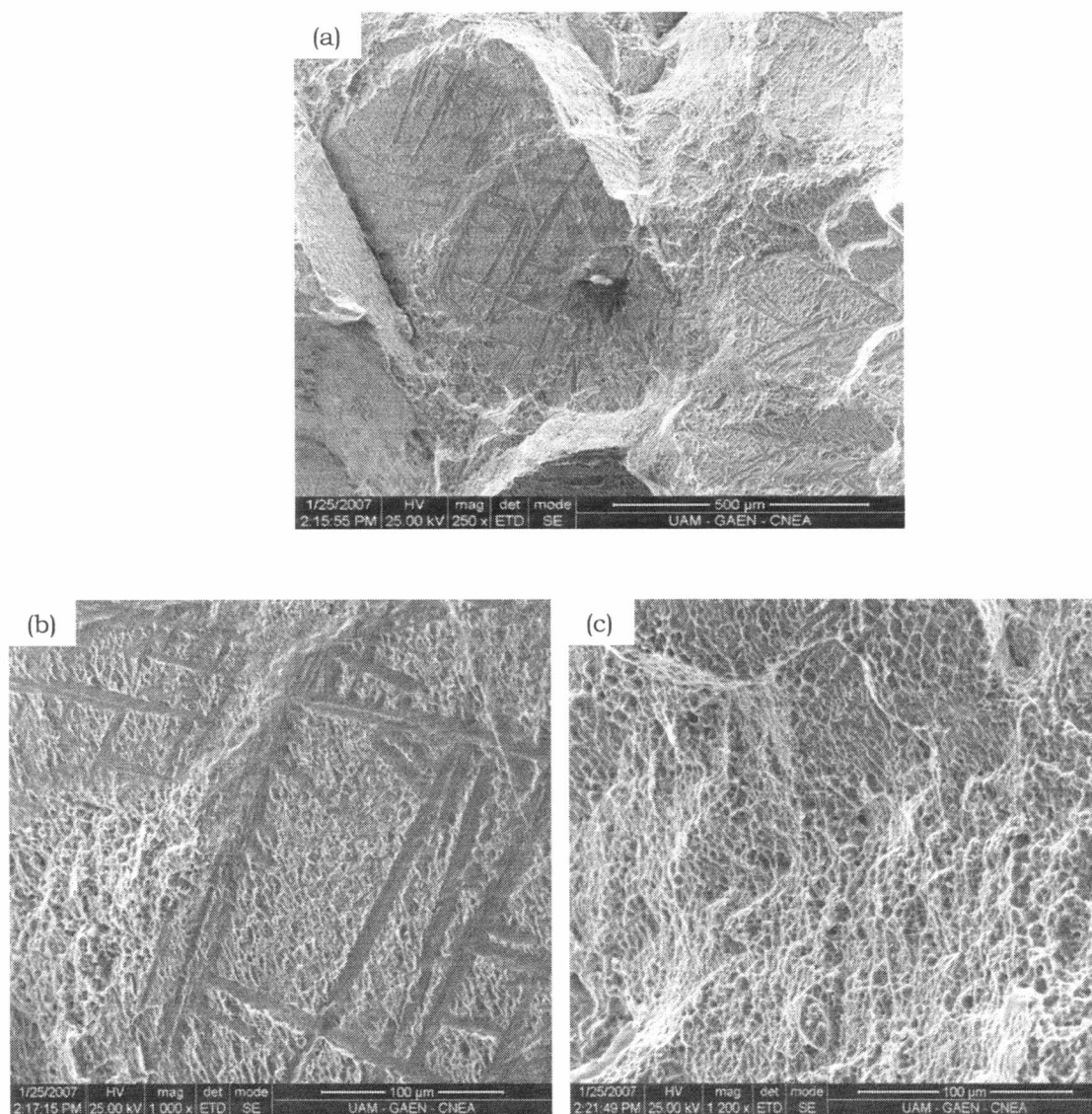


Figura 45: Superficie de fractura de la probeta PT-B.

CAPITULO 4.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos procesos termohidrogenantes que permitieron convertir estructuras laminares de la aleación Ti-6Al-4V en estructuras de granos α y β pequeños y equiaxiados, y romper la continuidad de la fase α en los bordes de los ex granos β . Estos procesos se denominaron:

- PTH-A: en este proceso se produce la descomposición eutectoide de la fase β_H en las fases α e hidruro.
- PTH-B: en este proceso se produce la descomposición isotérmica de la martensita α'' en fases α , β_H e hidruro.

Las siguientes conclusiones surgieron de la aplicación de estos PTH:

- Para optimizar el refinamiento de la microestructura es necesario realizar un tratamiento de descomposición eutectoide o envejecimiento isotérmico, de lo contrario la microestructura no se fragmenta lo suficiente. Tratamientos que solamente constan de las etapas de hidrogenación y deshidrogenación no son los mejores refinadores de la microestructura.
- La cantidad de H que entra en el material determina la morfología final de la muestra. Menores contenidos de H condujeron a microestructuras más aciculares.
- Mediante la aplicación de los PTH no se logra eliminar completamente la capa α que se forma en los bordes de los ex granos β , pero se la fragmenta y se la disminuye en espesor con respecto al material de partida.
- El refinamiento de la microestructura obtenido mediante la aplicación del PTH-A con 0,5 H/Ti, consistió de granos de fase α inferiores a $1\mu\text{m}$ y fase β entre 150 y 200 nm.
- Si bien los tratamientos PTH-A y PTH-B producen el refinamiento de la microestructura, mediante el PTH-A se logró reducir la “acicularidad” de la microestructura inicial.
- Las propiedades mecánicas de la probeta con microestructura laminar son apenas inferiores a las que la norma exige para materiales a ser utilizados en implantes quirúrgicos. La tensión de

fluencia fue un 30% y un 20% mayor en las muestras con PTH-A y PTH-B, respectivamente, con respecto a la muestra con microestructura inicial. La resistencia a la tracción también se ve incrementada en un 27 y un 20% para cada tratamiento respecto a los valores de la muestra de partida, superando en ambos casos los valores exigidos por la norma.

- La mayor reducción en área, 19%, se presentó en las probetas con microestructura inicial (PT-CI.1). Las probetas con PTH-A presentaron una reducción en área del 12% mientras que las muestras con PTH-B alcanzaron una reducción en área de sólo el 8%.
- Las superficies de fractura de las muestras con PTH fueron dúctiles. En particular, la presencia de hoyuelos de poca profundidad en las probetas con PTH-B está en concordancia con el bajo valor de reducción en área medido para estas probetas.
- El PTH-A fue exitosamente aplicado a muestras con microestructura inhomogénea, provenientes de una barra forjada y laminada, a las cuales se les había tratado de cambiar infructuosamente la microestructura mediante tratamientos térmicos. El PTH-A logró homogeneizar y refinar la microestructura en todo el volumen de las muestras y fragmentar los bordes de los ex granos β . El PTH-A podría ser usado para modificar pequeñas piezas con forma próxima a la final, obtenidas por fundición o pulvimetalurgia en las cuales es imposible aplicar deformaciones posteriores a la producción de la pieza.

Futuras líneas de trabajo.

A partir de los resultados obtenidos de las experiencias realizadas y la discusión de las mismas, surgen las futuras líneas de trabajo:

- Estudiar más detalladamente los mecanismos que llevan a producir el refinamiento de la microestructura en una aleación de

Ti-6Al-4V. Para ello sería necesario interrumpir los tratamientos y estudiar qué es lo que sucede en cada una de las etapas de estos PTH.

- Realizar la deshidrogenación de las muestras a una temperatura más elevada ($\sim 750^{\circ}\text{C}$), para ver cómo afecta este parámetro en las propiedades mecánicas, más específicamente en la ductilidad de la aleación.
- Analizar con MET la muestra producida mediante el PTH-A con 0,3 H/Ti.
- Si bien las normas no exigen ensayos de fatiga, se considera importante evaluar la resistencia a la fatiga de alto ciclo de los materiales con un PTH.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I.J. Polmear, "Light alloys: metallurgy of the light metals", 3er ed.; John Wiley and sons Inc.; New York, NY; (1995); Chap. 6, pp. 211-274.
- [2] H.Yoshimura y J.Nakahigashi, "Tensile and impact properties of mesoscopic-grained $\alpha+\beta$ type titanium alloys obtained through hydrogen treatments". Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) pp. 858-681.
- [3] M.Niinomi, B.Gong, T.Kobayashi, Y.Ohyabu, O.Toriyama, " ". Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995) pp. 1141-1151.
- [4] Norma ASTM F 136-96.
- [5] O.Senkov, F.Froes, "Progress in hydrogen treatment of materials". Corel Gables 2001. Ed. Goltsov (2001) pp. 255-279.
- [6] T.Y.Fang, W.H.Wang, "Microstructural features of thermochemical precessing in Ti-6Al-4V alloy". Mat. Chemistry and Phy. 56 (1998) pp. 35-47.
- [7] W.Kerr, "The effect of Hydrogen as a Temporary Alloying Element on the Microstructure and Tensile Properties of Ti-6Al-4V". Metallurgical Transactions A, 16A (1985) pp. 1077-1087.
- [8] Froes y Nylon, "Thermomechanical processing (TCP) of titanium alloys by temporary alloying with hydrogen". Hydrogen Effects on Mat. Behaviour (1990) pp. 261-282.
- [9] O.N.Senkov, F.H.Froes, "Hydrogen as a Temporary alloying element in titanium alloys". Progr. in Hydrogen treatment of materials, Ed. Goltsov (2001) pp. 255-279.
- [10] M.Peters, G.Lütjering, G.Ziegler, "Control of Microstructures of ($\alpha+\beta$)-Titanium Alloys". Z. Metallkunde Bd. 74 (1983) pp. 274-282.
- [11] Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM International. ISBN 0-87170-481-1.
- [12] R.Tricot, "Thermomechanical Procesing of titaniun alloys". Journal de Physique, Colloque C5, 50 (1989).
- [13] F.D.Manchester y A.San-Martin, "Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys". F.D. Manchester Editor, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002 (2000) pp. 238-258.
- [14] F.H.Froes, Eliécer, O.N.Senkov, J.I.Qazy, "Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interaction". Ed. N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was, R.H. Jones; TMS, (2003) pp. 301-313.
- [15] W.R.Kerr, P.Smith, M.Rosenblum, Y.Mahajan, "Hydrogen as an alloying element in Titanium (Hydrovac)". Proc. 4th Internacional Conf in Titanium (1980) pp. 2477-86.
- [16] F.H.Froes, O.N.Senkov, J.J.Jonas, "Non-aerospace applications of titanium". Ed. F.H. Froes, P.G. Allen y M. Niinomi, TMS, (1998) pp. 111-125.
- [17] W.R.Kerr, P.R.Smith, M.E.Roseblum, F.J.Gurney, Y.R.Majan, L.R. Bidwell, "Titanium 80: Science & Technology", Ed. H. Kimura y O. Izumi, TMS, vol. 4 (1980) pp. 2477-2486.

-
- [18] A.A.Ilyin, B.A.Kolachev, A.M.Mamonov, "Titanium 92: Science & Technology". Ed. F.H. Froes, I. Caplan; TMS, pp. 941-977.
- [19] F.Froes, D.Eylon, "Hydrogen effects on material behaviour". Ed. N.R. Moody, A.W. Thompson, TMS (1990) pp. 261-282.
- [20] J.I.Qazi, O.N.Senkov, J.Rahim, F.Froes, "Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys". Mat. Sci. and Eng. A359 (2003) pp. 137-149.
- [21] F.H.Froes, D.Elizer, O.N..Senkov, J.I.Qazy, "Beneficial Effects of Hydrogen as a Temporary Alloying Element in Titanium Alloys: an Overview". Hydrogen Effect on *Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions*. (2003) pp. 301-313.
- [22] J.I. Qazi, O.N. Senkov, J. Rahim, A. Genc, F.H. Froes, *Metall. Mater. Trans. A*, 32A (2001) pp. 2453-2463.
- [23] Y.Mahajan, S.Nadiv, W.R.Kerr. "Studies of hydrogenation in Ti-6Al-4V alloy". *Scr. Metall.* 13 (1979) pp. 695-699.
- [24] FAE S.A. (Fabricaciones de Aleaciones Especiales S.A.)
- [25] M.I. Luppó, G. Domizzi, G. Vigna, "Evaluación de tratamientos térmicos para modificar la microestructura de barras de Ti grado 5 y ajustarlas a los requerimientos de la norma ISO 5832-3". IT-MAT 29-05, (2005). Contrato de Asist. Técn. n° 243 de la firma CONUAR-FAE SA.
- [26] F.D.Manchester, A.San-Martin, "Phase Diagram of binary alloys". ASM International, Materials Park, OH, (2000) pp. 238-258.
- [27] Y. Hirohata, Y. Aihara, T. Hino, N. Miki and S. Nakagawa. *Fusion Technology* (1996) 363.