



INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LA RESPUESTA MECÁNICA DE ALEACIONES DE TITANIO

C. Asmus ¹, M. N. Delpupo ¹ y G. Mansilla ¹

¹ Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional
Colón N° 332, San Nicolás de los Arroyos (2900), Argentina
correo-e: casmus@frsn.utn.edu.ar.

RESUMEN

Recientemente, ha crecido el interés por el estudio en el comportamiento biológico y mecánico de materiales empleados como implantes dentales y prótesis. Particularmente, el titanio (Ti) y sus aleaciones son típicamente seleccionados debido a su buena combinación de propiedades como excelente resistencia específica, rigidez, resistencia a la corrosión y buen comportamiento a elevadas temperaturas. Aunque el titanio es muy resistente al ataque químico y puede absorber grandes cantidades de hidrógeno (H), cuando éstas exceden los límites especificados, puede conducir a graves problemas como ser la fragilización y pérdida de ductilidad de las aleaciones. El titanio puro posee una transformación alotrópica a los 882°C, marcando el límite de estabilidad entre la fase α (estructura HCP) y la β (estructura BCC), presentando cada una de éstas diferentes solubilidades y coeficientes de difusión de H. Este tiende a ocupar sitios intersticiales tetraédrico, por lo que la mayor solubilidad y rápida difusión del H en el titanio β resulta de su estructura BCC relativamente abierta consistente en 12 intersticios tetraédricos en comparación con la estructura HCP del titanio α . Por eso, si bien las aleaciones bifásicas ($\alpha + \beta$) de titanio son las más utilizadas industrialmente, la microestructura previa y la proporción de fases juega un papel muy importante en su comportamiento bajo la exposición a un entorno que contenga H.

En este trabajo, se evalúa la incidencia del H sobre dos materiales de titanio de diferentes estructuras: titanio comercialmente puro (Ti Grado 2) monofásico α y la aleación Ti-6Al-4V bifásica $\alpha + \beta$ (Ti Grado5), a partir de ensayos de tracción sobre probetas sometidas a carga electrolytica de H. De los resultados experimentales, se concluye que el H no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades de tracción de ambas aleaciones de titanio.

Palabras Clave: Hidrógeno, Titanio, Propiedades, Tracción

1. INTRODUCCIÓN

Del análisis de la literatura, algunos autores [1,2] reportan un comportamiento dual de las aleaciones de titanio hidrogenadas sometidas a ensayos de tracción, es decir, uno de los mecanismos propuestos indica que estos materiales pueden exhibir fracturas dúctiles por deformación plástica localizada aumentada por la presencia de hidrógeno, y el otro mecanismo atribuye una fractura del tipo frágil debida a la formación de hidruros de titanio inducidos por la tensión aplicada que hace que precipiten en singularidades elásticas de la red. En consecuencia, podrían activarse dos mecanismos de fractura dependiendo de la intensidad de la tensión local y de la concentración de H.

La introducción de hidrógeno en sistemas metálicos generalmente tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas, y particularmente sobre la tenacidad a la fractura y la fractura a bajas temperaturas [3]. La fragilización por hidrógeno en los materiales a base de titanio – Ti, se ve influenciada por la existencia de diferentes fases, α y β , las cuales tienen diferentes susceptibilidades al hidrógeno; la Fase α (de estructura hexagonal compacta - HCP) es más susceptible a la fragilización y tiene una menor solubilidad y difusividad del hidrógeno que la Fase β (de estructura cúbica centradas en el cuerpo – BCC). Posteriormente, se informó que las aleaciones bifásicas, que contienen una mezcla de las fases α y β , a menudo se fracturan en la interfaz de las fases α - β . Otras propiedades mecánicas que están vinculadas a la estructura cristalina del Ti es la difusión y la deformación plástica. La difusión en una estructura HCP es mucho más lenta que en la estructura BCC y posee tensión de fluencia superior a ésta [2]. De acuerdo con el análisis bibliográfico realizado [1-4], es poca la información disponible sobre la relación e influencia de las características microestructurales sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio. Solo se informa acerca de los cambios microestructurales de dichas aleaciones mediante tratamientos termomecánicos y cambios microestructurales de equiaxial/bimodal a totalmente laminar ejerciendo éstos gran influencia sobre la respuesta del material.

El titanio y sus aleaciones tienen una gran afinidad por el hidrógeno, siendo su máxima solubilidad 60% en peso a 600°C, e incluso se pueden alcanzar contenidos más altos a temperaturas más bajas con una aleación de constituyentes adecuada [4]. A su vez, muchos estudios ya han explorado el hidrógeno como elemento temporal para procesar componentes de titanio y modificar sus propiedades [5-7]. Sin embargo, la interacción entre las aleaciones de titanio y el hidrógeno puede ser extrema y conducir a problemas graves cuando estas aleaciones entran en contacto con ambientes hidrogenados [8]. Los efectos del hidrógeno en titanio se pueden dividir en dos categorías principales; los efectos del hidrógeno interno, ya presente en el material como hidruro o en solución sólida, y los efectos del hidrógeno externo, producido principalmente por el medio ambiente y su interacción con la aleación [8]. Por otra

parte, debido a que el H se comporta de manera diferente en estructuras HCP y en estructuras BCC, la susceptibilidad de las aleaciones de titanio a la degradación por hidrógeno varía marcadamente [9-11]. El comportamiento de difusión y solubilidad del hidrógeno en el titanio y sus aleaciones no sólo depende de la estructura cristalina, sino también de la microestructura que presentan estas aleaciones [8,11,12]. Debido a las grandes diferencias en el comportamiento del hidrógeno en α y β , es esencialmente interesante analizar cada característica microestructural con el fin de investigar con precisión su efecto sobre las propiedades mecánicas. Estudios anteriores han demostrado que la adición de una cierta cantidad de hidrógeno aumenta la ductilidad y mejora la trabajabilidad de las aleaciones de titanio α y $\alpha + \beta$ [13]. El titanio comercialmente puro Ti50A (ASTM Grado 2) se ha utilizado ampliamente en aplicaciones clave de ingeniería que cubren una variedad de áreas, como la industria química, marina, biomateriales, etc., debido a su combinación única de propiedades mecánicas y químicas [14]. En la mayoría de estas aplicaciones, los componentes operan en un entorno que puede actuar como fuentes de hidrógeno después de la disociación de las moléculas de H_2 en las superficies de Ti [15]. En consecuencia, comprender la interacción del hidrógeno con el Titanio y sus aleaciones es importante para que sus propiedades puedan controlarse y predecirse de manera confiable. En este trabajo se caracterizan muestras de Ti Grado 2 y Grado 5, y se realizan ensayos de tracción a estos dos materiales sometidos previamente a carga electrolítica de H con el objetivo de evaluar la incidencia del H sobre su comportamiento mecánico.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados para este estudio fueron dos aleaciones comerciales de Titanio, Grado 2 (G2) monofásico y Ti-6Al-4V (G5) bifásico, a partir de los cuales se mecanizaron probetas de tracción planas.

La composición química de ambas aleaciones se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones de Ti

Muestras	%C	%Fe	%V	%Al	%Ti
G2	0,12	0,07	<0,05	0,03	Balance
G5	0,08	0,18	3,49	5,07	Balance

La caracterización del material de origen se realizó en un microscopio óptico Zeiss Axiotech, revelándose para la muestra G2 la presencia granos equiaxiales de fase α con bordes de grano bien diferenciados (Figura 1a) de tamaño de grano medio de 30 μm , mientras que la

muestra G5 se caracteriza por una estructura bifásica con presencia de granos muy finos $\alpha + \beta$ de difícil identificación debido a su aspecto estructural plaqueado, como se observa en la Figura 1b.

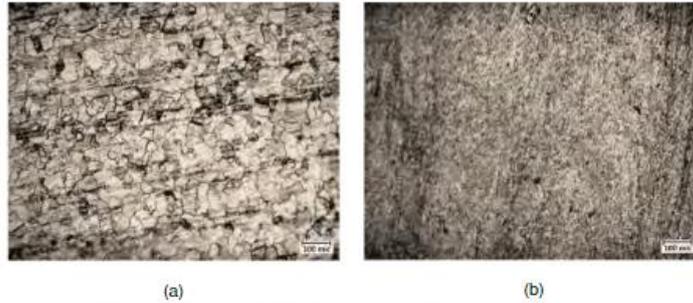


Figura 1: Microestructuras de aleación de Ti: a) Grado 2, b) Grado 5

La carga catódica de hidrógeno fue realizada a temperatura ambiente mediante el método de permeación electrolítica. La solución electrolítica empleada fue 1N H_2SO_4 con el agregado de 0,25 g/L de $NaAsO_2$ (agente promotor de H - veneno catódico) y como ánodo un electrodo de grafito. El procedimiento de carga se desarrolló empleando una tensión constante de 2,1 V durante 6h [16]. Una vez cargadas, las muestras se lavaron con agua destilada, se escurrieron con alcohol isopropílico y se secaron con aire.

Inmediatamente, después de la hidrogenación catódica se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de tracción marca Tinius Olsen de 50 KN de capacidad de carga, con velocidad de deformación constante de $1,6 \times 10^{-4} s^{-1}$. Los resultados obtenidos para las muestras cargadas con H fueron contrastados con aquellos correspondientes a los de las muestras testigo sin carga, para ambas aleaciones.

Por último, se analizaron las superficies de fracturas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se reconocieron las zonas de fragilidad y ductilidad y se cuantificaron los porcentajes asociados a cada una de las muestras, de acuerdo con el método sugerido por [17] para su correlación con los resultados obtenidos de los ensayos de tracción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los ensayos de tracción realizados, tanto para las muestras sin carga y las cargadas electrolítica con H, se evalúa la incidencia sobre el comportamiento mecánico de ambas aleaciones de Titanio consideradas. Las curvas tensión-deformación convencional para las dos aleaciones de Titanio, G2 y G5, sin carga electrolítica y las permeadas con H se muestran en la Figura 2, los datos relevantes se detallan en la Tabla 2. En primer lugar, se puede observar claramente que la aleación de Ti G2 monofásica α presenta una resistencia moderada, mientras que la aleación de Ti G5 bifásica $\alpha+\beta$ presenta niveles más altos de resistencia, como se menciona en [14, 18], independiente de la carga de H.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti

Muestras	Límite de Fluencia convencional [MPa]	Resistencia Máxima [MPa]	Elongación Máxima [%]
G2-0	284	333	58
G2-H	272	325	49
G5-0	852	864	26
G5-H	849	850	25

En cuanto a la respuesta mecánica del Ti G2, Figura 2(a), se observa una ligera disminución de la elongación (15,5%) para la muestra permeada electrolíticamente con H (MG2-H), al mismo tiempo que disminuyen la tensión de fluencia (4,22%) y la resistencia máxima (2,4%), en comparación con la muestra sin carga de H (MG2-0). Estos resultados se encuentran en concordancia con lo expresado en [19], donde informan un pequeño deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio (de fase hexagonal - α) para bajas concentraciones de H. También alineado con lo obtenido en el presente trabajo, Liu et al. [20] analizan el efecto de tiempo de carga electrolítica de H sobre el comportamiento en tracción de probetas de titanio puro atribuyendo a la precipitación de hidruros la disminución en la resistencia máxima y en la elongación para tiempos de 10h.

Por otra parte, del análisis del comportamiento a la tracción del Ti G5, Figura 2b, al incorporar H (MG5-H) se observa que el mismo afecta en menor escala a las propiedades del material en estado de recepción (MG5-0), poniendo en evidencia que la cantidad de H absorbido se encuentra en estrecha relación con el tipo de microestructura de la aleación.

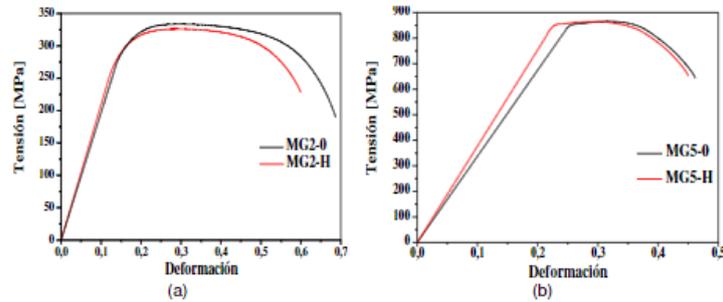


Figura 2: Curvas Tensión-deformación: (a) Titanio G2 sin carga (MG2-0) y cargada con hidrógeno (MG2-H), (b) Titanio G5 sin carga (MG5-0) y cargada con hidrógeno (MG5-H)

Para correlacionar los resultados obtenidos de los ensayos de tracción, se evaluaron las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las muestras sin carga para los grados G2 y G5. En la Figura 3 (a) y (b), se puede observar la superficie de fractura de las muestras sin carga de hidrógeno. Evidentemente ambas aleaciones presentan fractura de tipo dúctil, con gran cantidad de dimples de pequeño tamaño, aún más en algunas zonas pueden encontrarse coalescencia de éstos en concordancia con gran desarrollo de la deformación plástica, indicados con flechas en la Figura 3 (a) y (b).

Mientras tanto, con el ingreso de hidrógeno el modo de fractura cambió significativamente, Figura 4 (a) y (b), dando lugar a fracturas de tipo mixto (dúctil-frágil) donde se reconoce fácilmente una corona externa de aspecto frágil con facetas típicas de clivaje y un centro de aspecto granuloso, dúctil con abundancia de pequeños dimples. Esta morfología es, coincidente con el comportamiento ligeramente más frágil observado en las curvas tensión-deformación por las muestras Ti G2 respecto de las Ti G5. Nótese así mismo la reducción de la zona dúctil, zona marcada por el círculo en la Figura 4 (a) y (b), debido a la formación de una corona frágil.

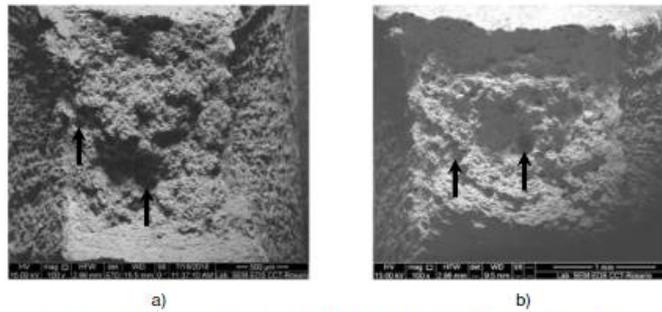


Figura 3: Superficies de fractura para muestras sin carga de H: a) G2-0, b) G5-0

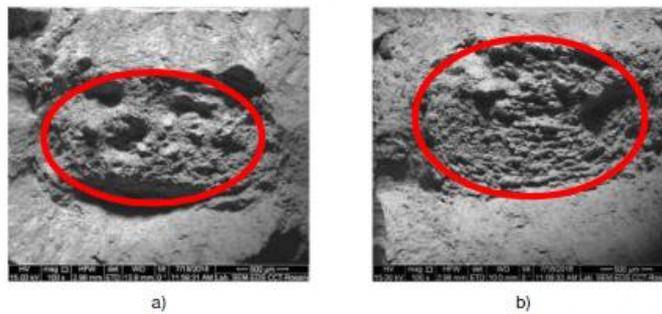


Figura 4: Superficies de fractura para muestras cargadas con H: a) G2-H, b) G5-H

A partir de la superficie de fractura, según procedimiento propuesto por [17] se identificaron zonas de fragilidad y ductilidad. Se remarca que los porcentajes expresados están referidos en cada caso a las áreas de la sección transversal de las probetas, es decir para cada una de las muestras en las dos condiciones, sin carga (Sin permear) y cargadas electroquímicamente con H (Permeada). En la figura 5 resulta evidente un aumento de fragilidad para las muestras con ingreso de H. Claramente hay aumento significativo de la región frágil para la muestra de Ti G2 (63%) respecto de la muestra sin carga, en concordancia con los valores obtenidos en la respuesta mecánica de la Figura 2(a). En cuanto a la muestra TiG5 (de estructura bifásica), el 59% de la superficie de fractura presenta características frágiles, respecto de la muestra sin carga de H.

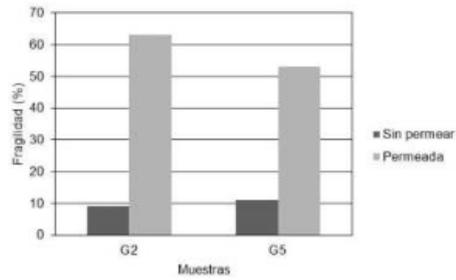


Figura 5: Fragilidad comparativa entre muestras sin permean y permeadas

Estos resultados indicarían diferencias en la capacidad de absorción de H en las diferentes estructuras que presentan las dos aleaciones de titanio estudiadas: Ti G2 (α) y Ti G5 ($\alpha+\beta$) ya que el tiempo de carga fue el mismo para ambas aleaciones, pero marcando mayor efecto fragilizante sobre la muestra Ti G2. En este sentido, de acuerdo con la bibliografía consultada [12,14] la microestructura de las aleaciones de titanio bifásicas $\alpha+\beta$ pueden tomar diferentes formas y pueden clasificarse en: microestructura equiaxial, microestructura laminar (láminas $\alpha+\beta$) y microestructura dúplex o bimodal (α equiaxial en una matriz laminar $\alpha+\beta$), esta última es una combinación de microestructura laminar y equiaxial, que puede asimilarse con la muestra Ti G5. En [9,21] se compara la absorción de H en aleaciones de Ti-6Al-4V dúplex y totalmente laminares después de la hidrogenación electroquímica, la concentración de H absorbida en la aleación completamente laminar es siempre más alta que en la microestructura dúplex, independientemente de las condiciones de carga. Como la velocidad de difusión del H es mayor en la fase β que en la fase α , las microestructuras con una fase β más continua, como una microestructura completamente laminar, absorberá más H que aquellas con β discontinua (microestructura dúplex). Por otra parte como, el H tiene mayor solubilidad y velocidad de difusión en la fase β (bcc), por lo que en la estructura laminar al ser la fase β más continua absorberá más H que la estructura dúplex donde beta es discontinua por la presencia de la fase alfa (hcp). En este sentido, dado que la solubilidad de H es menor en la fase alfa, a la concentración crítica habría precipitado mayor cantidad de hidruros incluso con el mismo tiempo de carga, en la muestra Ti G2. En concordancia con lo manifestado por [8, 9, 21], el comportamiento más frágil de la muestra TiG2 estaría provocado por la ruptura a través de los hidruros, a diferencia del mecanismo operante para la muestra Ti G5. En este caso el hidrógeno habría quedado atrapado en interfaz alfa/beta, como en la microestructura laminar la

fase beta es más continua se tendrá más interfaz alfa/beta siendo menos susceptible a la fragilización especialmente a temperatura ambiente.

Esto pone en evidencia que la degradación por hidrógeno en aleaciones de titanio depende fuertemente de las fases presentes. Es decir, el diferente grado de solubilidad del hidrógeno en fase alfa (hcp) más compacta en relación con la fase beta (bcc) varía notablemente.

No obstante, lo expuesto hasta el momento, es necesario continuar los estudios para identificar los diferentes tipos de precipitados y las interacciones con el hidrógeno. Esto permitiría ampliar el conocimiento del efecto del hidrógeno sobre el comportamiento mecánico de aleaciones de titanio.

4. CONCLUSIONES

El análisis del comportamiento a tracción de las dos aleaciones de titanio estudiadas, Titanio grado 2 y Titanio grado 5, cargadas electrolíticamente con hidrógeno a temperatura ambiente ha indicado una relación directa con la solubilidad del H en las fases presentes en las aleaciones. La baja solubilidad en la fase alfa promovió la formación de hidruros frágiles conduciendo a un mayor porcentaje de zona frágil en la fractura observada y se considera responsable del modo de fractura de las muestras del Ti grado 2. Por otra parte, la estructura bifásica de la muestra Ti grado 5 evidenció menor grado de fragilización respecto de la muestra sin carga.

5. REFERENCIAS

- [1] Christ H.-J., Senemmar A., Decker M. And Prubner K. *Effect of hydrogen on mechanical properties of β -titanium alloys*. Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, pp. 453–465, 2003.
- [2] Wen J. *Effect of Hydrogen on the Microstructure and Cold Rolling Behavior of Commercially Pure Titanium and β -metastable Titanium Alloy*. Materials. Université de Lorraine, 2017.
- [3] H.K. Birnbaum. *Hydrogen related failure mechanisms in metals*. In: Environment-sensitive Fracture of Engineering Materials, ed. by Z.A. Foroulis, The Metallurgical Society (AIME), Warrendale, PA, pp. 326-360, 1979.
- [4] Martin S., Manchester F.D. *The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8, 30-42, 1987.
- [5] Froes, F.H., Senkov O.N., Qazi J.I. *Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: thermohydrogen processing*. International Materials Reviews, 49, 3-4, 227-245, 2004.

- [6] Wen J., Allain N., Fleury E. *Hydrogen evolution and its effects on cold rolling behavior in commercial pure titanium*. *Materials Characterization*, 121, 139-148, 2016.
- [7] Goltsov V.A. *Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects*. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295, pp. 844-857, 1999.
- [8] Gutelmacher E.T., Eliezer D. *Hydrogen-Assisted Degradation of Titanium Based Alloys*. *Materials Transactions* 45, 5, 1594-1600, 2004.
- [9] Tal-Gutelmacher E., Eliezer D. *Hydrogen cracking in titanium-based alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 621-625, 2005.
- [10] Zong Y., Wen D., Xu W., Yang D., Shan D., Liu Z. *Effects of hydrogen on softening mechanism of Ti-45Al-5Nb0.8Mo-0.3Y alloy deformed at high temperatures*. *Procedia Engineering*, 81, 1420-1426, 2014.
- [11] Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Boellinghaus Th. *Hydrogen embrittlement in hydride and non hydride-forming systems – microstructural/phase changes and cracking mechanisms*. 11th International Conference on Fracture, ICF11, 5, 2005.
- [12] Filip R., Kubiak K., Ziąja W., Sieniawski J. *The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys*. *Journal of Materials Processing Technology*, 133, 84–89 (2003).
- [13] Semiatin S.L., Seetharaman V., Weiss I. *Flow behavior and globularization kinetics during hot working of Ti-6Al-4V with a colony alpha microstructure*. *Materials Science and Engineering*, A 263, 257-271, 1999.
- [14] Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2003.
- [15] Wilde M., Fukutani K. *Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model*. *Phys. Rev. B* 78, 2008.
- [16] Asmus C.A., Inés M.N., Delpupo M.N., Mansilla G.A. *Determinación de las condiciones de carga de hidrógeno en aleaciones de Titanio*. 6° Jornada de Metalurgia y 5° Jornada de Doctorandos. Departamento de Metalurgia – DEYTEMA. 5 al 7 de Septiembre de 2018, UTN-Facultad Regional San Nicolás.
- [17] Michalska J., Sozanska M., Hetmanczyk M. *Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel*. *Materials Characterization*, 60, 8, 1100-1106, 2009.

- [18] Poondia N., Srivatsan T.S., Patnaik A., Petraroli M. *A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V*. Journal of Alloys and Compounds, 486, 162-167, 2009.
- [19] Bertolino G. *Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno*, Tesis Doctorando, Instituto Balseiro omisión de Energía Atómica, Universidad Nacional de Cuyo, 2001.
- [20] Liu S., Zhang Z., Xia J., Chen Y. *Effect of Hydrogen Precharging on Mechanical and Electrochemical Properties of Pure Titanium*. Advanced Engineering Materials, 22, 5, 1-11, 2020.
- [21] Tal-Gutelmacher E., Eliezer D. *High fugacity hydrogen effects at room temperature in titanium-based alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 404-406, 613-616, 2005.