

# **SOLUBILIDAD TERMINAL DE HIDRÓGENO EN TITANIO**

Giroldi, J. P.<sup>1</sup>, Vizcaíno, P.<sup>2</sup>, Banchik, A. D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires.

<sup>2</sup>Laboratorio de Materiales FAE, Centro Atómico Ezeiza.

Contacto: giroldi@cae.cnea.gov.ar

## **Resumen**

Es conocido el efecto detrimental de los hidruros en materiales hexagonales como el Circonio, Titanio, Hafnio y sus respectivas aleaciones. Dentro de un Proyecto de Investigación y Desarrollo de la tecnología del titanio, el presente trabajo se enfoca al estudio del proceso de disolución y precipitación en estado sólido de los hidruros de titanio con el mismo procedimiento operativo ya aplicado al sistema Zr-H (2).

Se mide la solubilidad terminal del hidrógeno en la fase  $\alpha$  del Titanio no aleado ASTM - grado 1 de origen nacional (FAESA) desde temperatura ambiente hasta 300°C, utilizando un calorímetro diferencial de última generación.

Para facilitar la observación micro estructural las probetas fueron tratadas térmicamente a 900° durante 45 min. bajo vacío y luego enfriadas lentamente dentro del horno.

Mediante la técnica de Carga Catódica la concentración original del material se incrementó hasta valores correspondientes a la concentración eutectoide empleando una mezcla de glicerina y ácido fosfórico en una proporción 2: y densidad de corriente entre 0.05 a 0.15 Amp/cm<sup>2</sup> con tiempos de carga entre 12 y 96 horas para obtener un amplio rango de concentraciones. Posteriormente las probetas cargadas se trataron a 400 °C al aire durante 45 minutos .

Se midieron las temperaturas de solubilidad terminal de disolución y precipitación de los hidruros de titanio mediante la técnica de calorimetría diferencial a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min. Se determinaron las curvas de solubilidad terminal y la energía de activación por disolución y por precipitación en base a datos obtenidos en el mismo ciclo térmico del calorímetro. Los resultados se comparan con los datos de otros autores

**Palabras clave:** Titanio, hidrógeno, solubilidad terminal.

## **1. Introducción**

El hidrogeno puede fragilizar los metales de diferentes formas, una de las cuales es la fragilización por precipitación de hidruros y otra, la localización de bandas de deformación, fenómeno que depende de la formación de atmósferas de hidrógeno alrededor de las dislocaciones.

Está bien documentado tanto experimental como teóricamente que al excederse el límite de solubilidad del hidrógeno en la matriz metálica, el hidrógeno en exceso precipita como hidruro y por la naturaleza esencialmente frágil de los hidruros se fragiliza la matriz.

Sin embargo, como la difusión de hidrógeno depende también del campo de tensiones, la concentración de hidrógeno puede superar el límite de solubilidad en el entorno de las puntas de fisuras preexistentes (1). Por lo tanto, la fragilización por precipitación de hidruros puede ocurrir aún a concentraciones de hidrógeno inferiores al límite de solubilidad del hidrógeno en el campo de una única fase.

La relevancia tecnológica de estos fenómenos de fragilización ha mantenido constante el estudio de este tipo de fenómeno en diferentes materiales estructurales. En el área nuclear el circonio y sus aleaciones son fragilizados por la precipitación de hidruros de circonio pues la oxidación del circonio por el agua de refrigeración libera hidrógeno, parte del cual se incorpora al circonio, incrementando su contenido. En el caso de la industria química se presenta un fenómeno similar con los componentes de titanio en contacto con soluciones ácidas.

Aún cuando son muy numerosos estos estudios, no se observa igual esfuerzo en el estudio de los límites de solubilidad, que en definitiva es uno de los factores que controlan la precipitación de los hidruros.

En un trabajo anterior se determinó el límite de solubilidad del hidrógeno en Zircaloy-4 y la energía de activación durante disolución de los hidruros de zirconio en la fase  $\alpha$  del zirconio (2) y en el presente trabajo se encara el mismo tipo de estudio en el sistema Ti-H.

Como la revisión más reciente de la curva de transformación  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  en el sistema Ti-H data de fines de la década del ochenta (3) y no se ha encontrado en la literatura revisada determinaciones más modernas se determina en el presente trabajo el límite de solubilidad del hidrógeno en titanio y las energías de activación durante disolución y precipitación con la misma técnica calorimétrica que ya fue aplicada al sistema Zr-H.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1. Preparación de las Probetas**

Se cortaron discos de 25 mm de diámetro y 1.6 mm de espesor de una barra de Titanio no aleado ASTM - grado 1 de origen nacional, provisto por FAESA. La caracterización del material de origen mostró una microestructura de grano muy fino de difícil identificación. Por ello, y con el objeto de poder establecer un patrón de precipitación de los hidruros, los discos fueron tratados térmicamente a 900° durante 45 min. en un horno con cámara de alto vacío, y luego enfriados lentamente dentro del horno. Posteriormente, cada disco fue pulido hasta grano 600, y decapado en una solución preparada con 40 ml de H<sub>2</sub>O, 40 ml de HNO<sub>3</sub> y 3 ml de HF, y por último, cortado en cuatro trozos, cada uno de los cuales constituye una probeta.

Mediante la técnica de Carga Catódica se incrementó la concentración original de hidrógeno en cada probeta. Para esto se empleó una celda electrolítica convencional y un electrolito consistente en una mezcla de glicerina y ácido fosfórico en una proporción 2:1. Se operó a temperatura ambiente, aplicando una corriente entre 0.05 a 0.15 Amp/cm<sup>2</sup>.

A fin de obtener diferentes concentraciones de hidrógeno los tiempos de carga variaron entre 12 y 96 horas. Una vez cargadas, las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C al aire durante 45 minutos con el objeto de permitir la difusión de los hidruros hacia el interior de las probetas, y lograr una concentración uniforme. De cada probeta se cortaron dos porciones, una cuadrada (4 mm de lado), destinada a los ensayos de calorimetría y determinación de hidrógeno, y otra rectangular (1.5 mm x 8 mm) para realizar una metalografía.

## 2.2. Metalografías

Las porciones destinadas a metalografía fueron lavadas en etanol en una lavadora ultrasónica durante 5 minutos y secadas con aire caliente. Luego fueron incluidas en un soporte metalográfico de bakelita y posteriormente desbastadas con papeles de CSi de granulometría 180, 400, 600, 1200 y 2400, y finalmente pulidas en un paño con óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) humedecido con una solución muy diluida de HF. La micro estructura se reveló con una solución de 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 ml de  $\text{HNO}_3$  y 1 ml de HF.

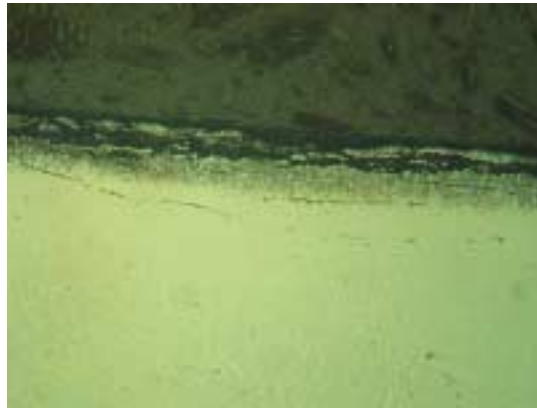


Fig. 1. Probeta hidrurada, antes del tratamiento térmico de difusión de los hidruros. Se observa la capa de hidruros masivos (original x 100).



Fig. 2. Probeta hidrurada, después del tratamiento térmico de difusión de los hidruros. Se observa la precipitación cristalográfica de los hidruros, (original x 100).

La metalografía 1 muestra la formación de hidruros masivos durante la carga catódica y la figura 2 la distribución homogénea y cristalográfica de los hidruros luego del tratamiento térmico a 400 °C durante 45 minutos

### 2.3. Ensayos Calorimétricos

Las probetas para calorimetría fueron lavadas durante 5 minutos en etanol dentro de una lavadora ultrasónica, secadas en aire caliente, pesadas en una balanza analítica, y analizadas en un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-60 provisto por Shimadzu.

Este calorímetro cuenta con un horno de calentamiento hasta 600 °C, dentro del cual se encuentran dos celdas, una para la probeta, y otra para la referencia. Se utiliza una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 340 °C, y luego se enfría a la misma velocidad. La escala de temperatura se calibró con patrones de zinc e indio y la escala de energías con los calores latentes de fusión de dichos metales.

Mientras no ocurra ninguna transformación que absorba o libere energía el gráfico de variación de energía por unidad de tiempo es una curva continua, prácticamente recta, llamada línea de base. Durante la disolución o la precipitación de los hidruros se observa una desviación de la curva respecto a la línea de base. La ubicación de estos picos permite determinar a qué temperatura ocurre la transformación. La determinación de las temperaturas de solubilidad terminal, tanto para la disolución como para la precipitación de los hidruros fue hecha mediante el software asociado al equipo. El error experimental se estimó en el orden de  $\pm 1$  °C. Cada probeta fue sometida a dos ciclos térmicos, considerándose en el análisis los datos provenientes de la segunda corrida, puesto que de esta forma se asegura la ausencia de picos o corrimientos debidos a tensiones residuales que pudieran haber quedado en la probeta.

Una vez determinada la temperatura de disolución (en calentamiento) total y la de precipitación de hidruros (durante enfriamiento), se midió el contenido de hidrógeno de cada una de las probetas mediante un equipo analizador de hidrógeno LECO RH-404 calibrado con patrones de hidrógeno en titanio.

## 3. Resultados y Discusión

La solubilidad terminal del hidrógeno en la fase  $\alpha$  del Titanio puro grado 1 de origen nacional (FAESA) se resume en la Tabla 1.  $T_{dis}$  representa la temperatura de solubilidad terminal durante disolución (TSSd) y  $T_{prec}$  la temperatura de solubilidad terminal durante precipitación (TSSp), y  $C$ [ppm] es la concentración de hidrógeno en microgramos de hidrógeno por gramo de material.

Se informa tanto las temperaturas determinadas en la primera como en la segunda corrida. En el análisis se utilizaron los datos de temperatura obtenidos en la segunda corrida, como fue explicado anteriormente.

Aun cuando la tabla 1 no indica una correlación directa entre el tiempo de carga catódica y la concentración final de hidrógeno, la técnica empleada es muy simple de operar, confiable y el electrolito elegido permite operar a 30-40 °C

Tabla 1. Valores de  $T_{dis}$  y  $T_{prec}$  obtenidos a 20 °C/min durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento. La temperatura máxima es 340 °C.

Nº Probeta	Tiempo de Carga [horas]	$T_{dis}$ [°C]		$T_{prec}$ [°C]		C [ppm]
		1º corrida	2º corrida	1º corrida	2º corrida	
1	24	146.65	150.77	132.86		220
2	72	256.19	252.62	184.85	185.80	680
5	48	239.48	233.38	159.05	156.34	527
6	12	135.99	141.06			168
7	24	122.20	125.32			123
8	48	226.22	221.29	150.19	148.24	458
9	48	238.81	234.67	163.55	163.39	565
10	88	224.34	218.59	149.28	147.31	445
11	22	148.75	149.42	93.56	94.84	213
12	24	115.79	110.06			77
13	96	153.88	154.64	100.99	100.19	217
14	30	152.37	156.32	103.41	103.05	227
15	17	108.32	116.21			62
17	27	141.09	143.70	87.30		181

Los datos experimentales de concentración de hidrógeno, C(T) versus temperatura de disolución ( $T_{dis}$ ) se ajustaron a una curva exponencial, siendo la siguiente la que mejor ajusta, con un coeficiente de correlación superior a 0.99:

$$C(T) = 2,03 * 10^5 * e^{-\frac{2974,4}{T_{dis}}} \text{ (ppm)}$$

En la Fig. 3 se pueden observar los puntos experimentales y la curva de ajuste, junto con datos publicados por A. San-Martin y F. D. Manchester.

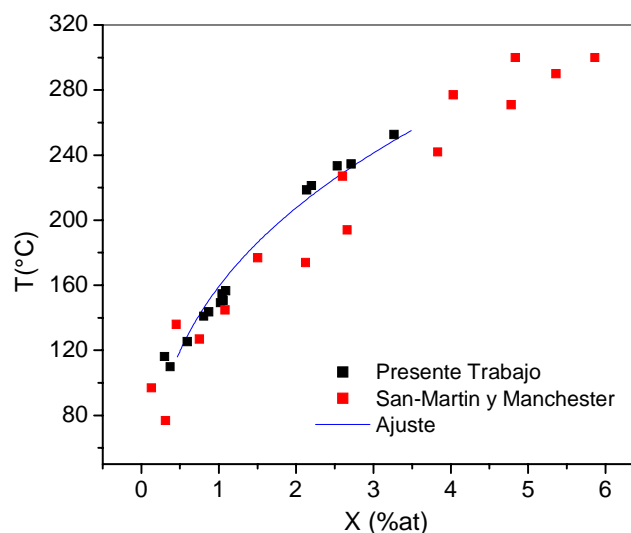


Fig. 3.  $T_{dis}$ (K) vs. Concentración de hidrógeno (X), expresado en % atómico de hidrógeno.

En cuanto a la precipitación, los datos fueron ajustados mediante la siguiente curva, con un coeficiente de correlación mayor a 0.99:

$$C(T) = 1,09 * 10^5 * e^{-\frac{2309,4}{T_{prec}}} \text{ ( ppm )}$$

En la Fig. 4 se puede observar dicha curva de ajuste, junto con los datos experimentales.

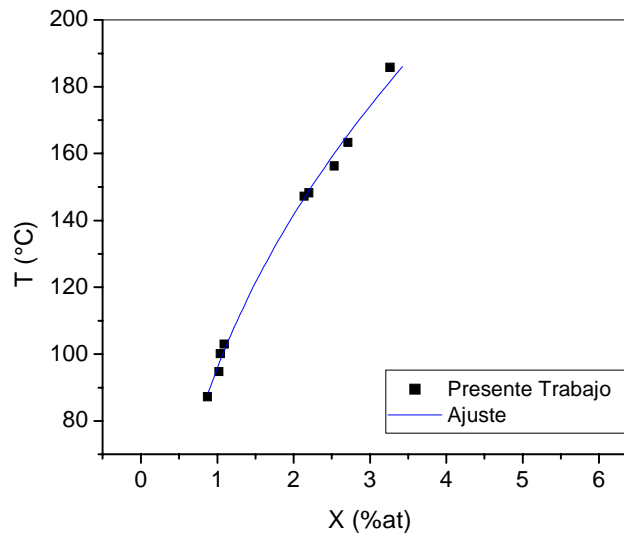


Fig. 2. Tprec vs. Concentración de hidrógeno, expresado en % atómico de hidrógeno.

Es importante recalcar que las energías de disolución y precipitación calculadas mediante las curvas de ajuste fueron obtenidas de un conjunto de pares de valores TSSd y TSSp correspondientes a la misma muestra y medidos durante un único ciclo de calentamiento. Esto permite descartar cualquier efecto de inhomogeneidad de muestra y/o técnica experimental sobre los valores de la diferencia ente temperatura de disolución y de precipitación. Por otra parte se observa que cuando la temperatura de disolución pasa de 150 a 250 oC y la concentración de hidrógeno de 200 a 680 ppm la diferencia entre las temperaturas crece de 60 a 80 grados. Por esta razón se la debe considerar prácticamente constante e independiente de la concentración de hidrógeno y de la variación de la temperatura de disolución.

Las energías de activación para disolución y precipitación se calculan en base a los valores de los exponentes de las curvas de ajuste ya que los numerados del exponente son el cociente entre la energía y el coeficiente de gases ideales R. Los valores obtenidos son 24,73 y 19,20 KJ/mol para disolución y precipitación, respectivamente. Es normal que dichas energías no coincidan pues existe un fenómeno de histéresis.

De los datos de la Tabla 5, referencia 4, que resume los datos experimentales de temperatura vs concentración de hidrógeno en condiciones de equilibrio de la transformación  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$ , se calculó una energía de transformación de 25,50 KJ/mol, con un coeficiente de correlación de 0,9. Este cálculo se realizó con el mismo procedimiento de que el empleado para los datos de presente trabajo. Este valor es coincidente con el obtenido en el presente trabajo para el proceso de disolución, coincidencia que es normalmente observada. El menor valor del

coeficiente de correlación se debe al hecho que los datos corresponden a diferentes autores.

#### 4. Conclusiones

- Se ha desarrollado una técnica de carga catódica de hidrógeno en titanio simple y confiable.
- Las curvas de disolución y de precipitación satisfacen una ecuación exponencial, razón por la cual las correspondientes energías son constantes en el rango de temperatura estudiado.
- Los valores de las energías de activación por disolución y por precipitación son 24,73 y 19,20 KJ/mol, respectivamente.
- La diferencia entre los valores TSSd y TSSp para cada muestra es constante e independiente de la concentración de hidrógeno de dicha muestra

#### 5. Referencias

1. D. G. Westlake, "A generalized model for hydrogen embrittlement," Trans. ASM, 62 (1969)
2. P Vizcaino, A. D. Banchik, J.P. Abriata, "Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery". Journal of Nuclear Materials, vol. 304, (2002), 96-106.
3. A San-Martin and F. D. Manchester "The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System", Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, 1987
4. E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, E. Golan, E. Abramov "Hydrogen Effects on  $\beta$ -21S Titanium Alloy". *10<sup>th</sup> World Conference on Titanium*, Hamburg, Germany, July 2003

## Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Titanium J. P. Girolodi<sup>1</sup>, P. Vizcaino<sup>2</sup>, A. D. Banchik<sup>2</sup>

1. UTN - FRBA, 2. LMFAE, CAE - CNEA

A R&D program to build a data base is currently under progress to support the local titanium fabrication. In the present work the temperature of the Terminal Solid Solubility on dissolution (TSSd) and precipitation (TSSp) of titanium hydrides in the Ti  $\alpha$ -phase were both measured in the same thermal cycle with a Differential Scanning Calorimeter (DSC). The local titanium producer (FAESA) provided ASTM grade 1 pure Ti bars of about 2,5 cm in diameter. Samples weighting between 50 to 200 mg were cut with a diamond disc and the parallelepiped faces were all carefully grinded with SiC papers, then picked in a HNO<sub>3</sub> plus HF aqueous solution and finally dried out with ethanol and hot air.

Pairs of (TSSd,TSSp) values for  $\alpha + \delta \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  transformation temperatures in titanium were determined with the same calorimetric procedure already used to calculate the TSS values in zirconium (1). Data were taken from the same sample during the heating up and cooling down cycle of the second calorimeter run made with the same rate of 20 °C / minute. The Cathodic Charging technique was used to charge the samples at different hydrogen concentrations between the "as fabricated" value and the concentration corresponding to the eutectoid temperature. A mixture of glycerin and phosphoric acid in a 2:1 ratio (2) and a current density of 0,05 to 0,1 Amp/cm<sup>2</sup> were applied to different samples during 24 to 96 hours to get a wide range of hydrogen concentrations. A homogenization heat treatment at 400 °C for 45 minutes -made at open air in an electric furnace- was applied to each sample to dissolve the massive hydrides at the sample surfaces and diffuse them into the bulk of the sample. The hydrogen concentration of each sample was measured after the final calorimetric run using the Extraction Method in Liquid State under an inert atmosphere using a Leco RH-404 model Hydrogen Determinator.

The experimental data follows a linear relationship -with a correlation factor higher than 0,98- between the natural logarithm of the hydrogen concentration (in ppm in weight) and the inverse of the absolute transformation temperature for both the dissolution and the precipitation processes. The activation energies for dissolution and precipitation are 24,73 and 19,20 KJ/mol, respectively. From the equilibrium data in table 5 of reference 3, which summarizes the experimental  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  transformation temperatures vs. hydrogen concentration, an activation energy of 25,50 KJ/mol -with a correlation factor of 0,90- was calculated with the same procedure used in the present work.

**Key words:** Titanium, hydrogen, terminal solubility, activation energy.