

Estudio de la Transformación Alotrópica hcp-fcc en Aleaciones de Titanio Comercialmente Puras Tratadas Térmicamente

Study of hcp-fcc Allotropic Transformation on Heat-Treated Commercially Pure Titanium Alloy

Presentación: 8 y 9/10/2024

Doctoranda:

Mariela MELIA

Tecnología de Procesos, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional-Argentina
mmelia@frsn.utn.edu.ar

Directora:

Martina AVALOS

Codirectora:

Elena BRANDALEZE

Resumen

Las aleaciones de titanio pueden exhibir una gran variedad de microestructuras dado que muestran una amplia gama de transformaciones de fase. En particular en las aleaciones de titanio comercialmente puro grado 2 es esperable contar con la presencia de las fases α hexagonal compacta (HCP) y β cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Sin embargo, en esta investigación se reporta la formación de una fase inusual de estructura cúbica centrada en las caras (FCC). El estudio de la fase FCC se efectúa en muestras tratadas térmicamente a 500°C, 800°C, 900°C, integrando diferentes técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de orientación, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial DTA. En el transcurso de la investigación se detectó el desarrollo de fase FCC de distribución no homogénea hacia el interior de las muestras, lo que parece indicar que la fase requiere de deformación para ser inducida. Si bien la hipótesis inicial indica que esta transformación puede haberse inducido probablemente durante el proceso de pulido, en este trabajo se analiza la dependencia entre el grado de desarrollo de dicha fase y el tratamiento térmico del material.

Palabras clave: Titanio, Fase FCC, Tratamiento Térmico

Abstract

Titanium alloys can exhibit a wide variety of microstructures since they exhibit a wide range of phase transformations. Commercially pure grade 2 titanium alloys can be expected to have the presence of the α hexagonal compact (HCP) and β body-centered cubic (BCC) phases. However, in this research the formation of an unusual phase of face-centered cubic (FCC) structure is reported. The study of the FCC phase is carried out on samples thermally treated at 500°C, 800°C, 900°C, integrating different techniques as optical microscopy, scanning electron microscopy, orientation microscopy, X-ray diffraction and DTA differential thermal analysis. The development of a FCC phase with a non-homogeneous distribution towards the interior of the samples was detected, which seems to indicate that the phase requires surface deformation. Although the initial hypothesis indicates that this transformation may have probably been induced during the polishing

process, this work analyzes the dependence between the degree of development of this phase and the thermal treatment of the material

Keywords: Titanium, FCC Phase, Heat Treated

Introducción

Las aleaciones de titanio comercialmente puro se caracterizan por su excelente resistencia a la corrosión, elevada relación resistencia-peso y alta ductilidad en un amplio rango de temperaturas. La metalurgia predice mediante los diagramas de equilibrio que en las aleaciones de titanio comercialmente puro grado 2 (Ti CP G2) es esperable contar con la presencia de las fases α hexagonal compacta (HCP) y β cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Sin embargo, en los últimos años, ciertos estudios han mostrado la aparición de una fase con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), que no se presenta en el diagrama de equilibrio. Algunos autores la atribuyen a ciertas condiciones especiales como altos niveles de deformación plástica. Wu (2016) detectó fase FCC en titanio laminado a temperatura ambiente. Zhao (2019) logró inducirla durante el proceso de estirado en canal angular. Hong (2013) la generó a través de deformación plástica severa en compresión plana criogénica. Sin embargo, no hay suficiente evidencia acerca del impacto de la temperatura sobre la formación de fase FCC.

Para determinar las distintas fases en el material es imprescindible valerse de estudios metalográficos. El estudio de muestras utilizando técnicas de metalografía permite analizar la microestructura de materiales brindando información valiosa sobre procesos involucrados en su fabricación, lo que facilita la predicción de causas de fallas y la evaluación de la confiabilidad de un producto. En particular, las aleaciones de titanio comercialmente puras son muy difíciles de preparar sin deformaciones debido a su extremada ductilidad, Vander Voort (2011). Para estos materiales es de sumo interés poseer protocolos adecuados de corte, pulido y ataque metalográficos que garanticen que lo que se observa en el análisis metalográfico refleja fehacientemente la estructura interna del material y no defectos o estructuras que corresponden a transformaciones de fases inducidas por la preparación. A las técnicas convencionales de estudio de microestructura, se suman hoy técnicas de microscopía electrónica como la Microscopía de Orientación, también conocida como técnica de EBSD, la que mediante el procesamiento de datos de microestructura y orientación hace posible la obtención de información compatible y complementaria a la obtenida por microscopía óptica (MO). En el caso particular de la técnica EBSD se utiliza el patrón de difracción que proviene de la capa superficial y, por lo tanto, se requiere una adecuada preparación de la muestra. Una técnica complementaria es la de rayos X que a través de modificaciones del ángulo de incidencia del haz permite modificar la profundidad de la evaluación del material.

En esta investigación se trataron térmicamente aleaciones de Ti CP2 y se detectó el desarrollo de fase FCC de distribución no homogénea hacia el interior de la muestra, lo que parece indicar que la fase requiere de deformación para ser inducida. Si bien la hipótesis inicial indica que esta transformación puede haberse inducido probablemente durante el proceso de pulido, en este trabajo se analiza la dependencia entre el grado de desarrollo de dicha fase y el tratamiento térmico del material.

Desarrollo

Se tomaron muestras de una chapa de 4mm de espesor laminada en caliente. En la Tabla 1 se detalla la composición química de la aleación.

Con el objetivo de diseñar los tratamientos térmicos adecuados se estudió el comportamiento térmico del material mediante análisis térmico diferencial DTA con un Equipo SHIMADZU DTA-TG 60H hasta una temperatura máxima de 1100 °C en atmósfera de Argón.

Se efectuaron tres tratamientos térmicos de recocido en un horno mufla con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, tiempo de homogeneización térmica de 4 horas y a tres temperaturas diferentes: 500 °C, 800 °C y 900 °C.

El protocolo de preparación de muestras para EBSD se llevó a cabo en una pulidora de cabezal automático con una presión aplicada de 18N. Se efectuó el esmerilado con papeles de 800 y 1200. A continuación, las muestras fueron sometidas a pulidos con pasta diamante de 9, 6, 3, 1 μm y se finalizó con sílica coloidal 0,05 μm .

Para el estudio microestructural se empleó un Microscopio óptico Olympus GX51.

La indexación de las fases se realizó a través de un microscopio electrónico FEI Quanta 200 equipado con cámara de EBSD y software de adquisición y análisis OIM EDAX.

Se efectuaron experimentos con rayos X en un Difractómetro Philips X'Pert. Se han efectuado experimentos DRX convencionales para analizar el volumen de la muestra y de la misma manera se han realizado ensayos con haz rasante a efectos de evaluar la superficie.

% O	% N	% H	% Fe	% C	% Otros	% Ti
0,18	0,007	0,0030	0,05	0,010	<0,3	Bal.

Tabla 1: Composición química (% en peso)

Resultados

Comportamiento térmico mediante DTA:

Se ha determinado la temperatura de pico (T_p) endotérmico principal a una temperatura de 907°C. La transformación alotrópica de Ti α HCP a Ti β BCC transcurre entre 871 °C y 937 °C. Es importante comentar que en el caso del Ti completamente puro la temperatura de pico es 882°C. Los hallazgos resultan consistentes con los valores reportados por Gemelli (2007) para el Ti CP. En este caso se verificó que la transformación de la aleación transcurre entre 871°C y 937°C. El descenso de la temperatura de inicio de transformación puede interpretarse como el efecto que generan los elementos aleantes residuales betágenos y en particular el soluto hierro. Tomando en consideración el comportamiento térmico real de aleación se han seleccionado los tratamientos térmicos de recocido con las correspondientes temperaturas de homogenización térmica sobre la zona de transformación de fases y en zonas previas a la misma.

Tratamientos térmicos y observación mediante microscopía óptica:

El estudio microestructural mediante MO ha revelado que todas las muestras presentan una morfología monofásica equiaxiada. Los aspectos estructurales se pueden observar en la Figura 1, que corresponde a cortes transversales de las chapas de Ti. Asimismo se han detectado partículas pequeñas dispersas en el interior y en borde de grano. La proporción de estas se incrementa con el aumento de la temperatura de recocido. En la muestra que no ha sido tratada térmicamente se observó la presencia de maclas en algunos granos. El estudio microestructural inicial permitió observar que las muestras presentaron una matriz monofásica equiaxiada de Ti α coincidente con las esperables para este tipo de aleación. La activación del mecanismo de deformación por maclado que se observa en algunos granos de la muestra “as received” podría depender en alguna medida del control de temperaturas de recalentamiento y de laminado, así como también de la homogeneidad térmica de la sección transversal de la placa recalentada durante el proceso de conformado plástico industrial del material. Este hecho justificaría la presencia de las maclas identificadas en la estructura del material recibido. Asimismo, en todas las muestras se visualizado la presencia de partículas dispersas en el interior y en los bordes de grano. En la bibliografía se identifican como hidruros de titanio. No obstante, la proporción que se ha observado resulta elevada y no es posible correlacionarla con el valor de hidrógeno presente. Es importante destacar que se ha evidenciado un incremento en la cantidad de las partículas mencionadas con el aumento de la temperatura de recocido.

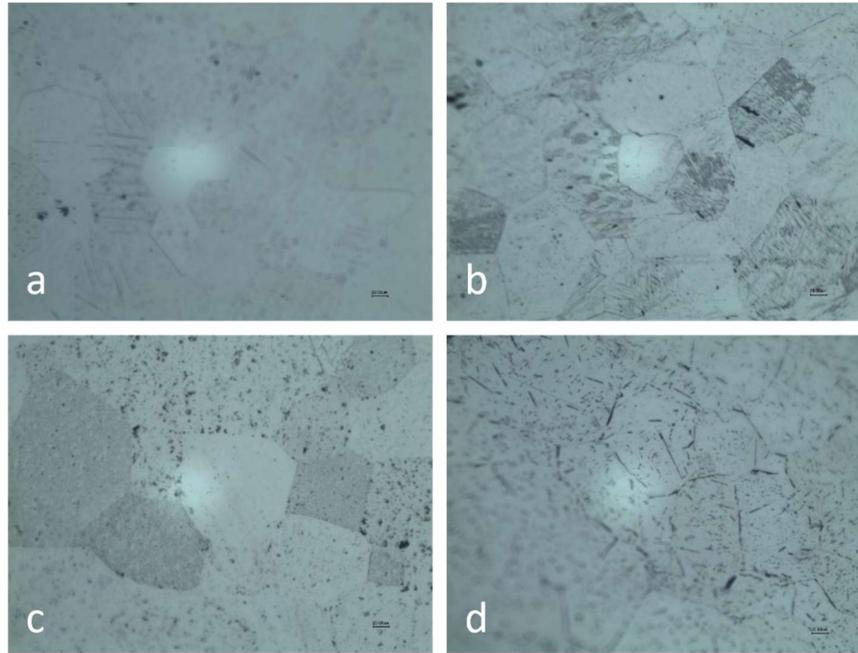


Figura 1: Microscopía óptica realizada sobre las muestras recocidas a 500X. a) As Received. b) 500 °C. c) 800 °C. d) 900 °C

Microscopía electrónica: Indexación de las partículas por EBSD:

El estudio de las partículas dispersas se ha profundizado con la técnica de EBSD. En la Figura 2 se muestra uno de los mapas de fases obtenidos. Los primeros barridos con indexación de las estructuras cristalinas HCP y BCC esperables para esta aleación han mostrado partículas sin indexar. A Bieda (2018) también se le presentó este escenario en donde solo los granos de la matriz HCP han podido caracterizarse usando el método SEM/EBSD y que no ha sido posible obtener patrones de buena calidad en zonas deformadas de Ti Grado 2. Sin embargo, en esta investigación con la selección de parámetros de red FCC se ha logrado visibilizar a estas partículas dispersas que previamente se observaron mediante MO. En los últimos años la fase FCC ha sido reportada como consecuencia del efecto de esfuerzos cizallantes provenientes de procesos de deformación plástica severa, Zhao (2019). No obstante, en este trabajo dicha fase se ha desarrollado sobre materiales tratados térmicamente que no han sido deformados plásticamente.

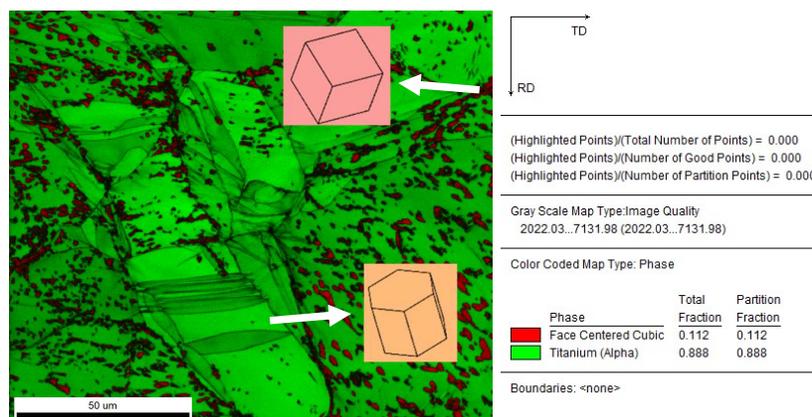


Figura 2: Microscopía SEM-EBSD sobre la muestra recocida a 500 °C

Evolución del % de fase FCC y tamaño del grano:

El software OIM Analysis ha permitido el cálculo de la fracción de cada una de las fases presentes y el tamaño de grano. Una síntesis de las mediciones se muestra en la Tabla 2. La respuesta metalúrgica de la aleación a los tratamientos térmicos ha demostrado un aumento del tamaño de grano y un incremento de fase FCC a mayor temperatura de recocido. Tekin (2021) atribuye la presencia creciente de partículas con la temperatura de recocido al fenómeno de precipitación de carburos. Sin embargo, el análisis mediante SEM indica que la composición de dichas partículas en este trabajo es titanio. Debido a que todas las muestras se trataron térmicamente con idénticas condiciones y solo se modificó la temperatura de mantenimiento y que también fueron pulidas para EBSD con un único protocolo, la información obtenida permitiría confirmar que la variable temperatura de recocido impacta sobre el incremento en la proporción de fase FCC sobre las muestras pulidas para EBSD.

Muestra	Tamaño de grano ASTM	% Fase FCC
As Received	8	2
500 °C	7	11
800 °C	5	28
900 °C	N/D	33

Tabla 2: Tamaño de grano y proporción de fase FCC a distintas temperaturas

Profundidad de desarrollo de la fase FCC:

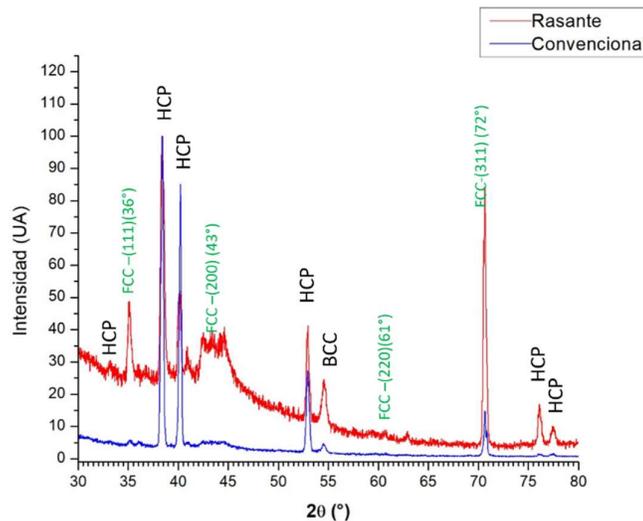


Figura 3: Patrón de difracción de rayos X convencional y de haz rasante sobre muestra recocida a 800°C y pulida para EBSD

Se han efectuado experimentos DRX convencionales para analizar el volumen de la muestra. De la misma manera se han realizado ensayos con haz rasante a efectos de evaluar la superficie. Los resultados se muestran en la Figura 3. En ambos difractogramas se han presentado los picos correspondientes a las partículas inusuales FCC, aunque se logró mayor intensidad en el sentido superficial. Los difractogramas resultantes han mostrado la formación de fase FCC en las muestras

tratadas térmicamente y preparadas con idénticas condiciones de pulido metalográfico. Es importante destacar que, aunque en ambos difractogramas se presentaron los picos correspondientes a las partículas inusuales FCC, en el sentido superficial se logró mayor intensidad. Esto podría indicar que su desarrollo, requiere de deformación superficial para ser inducida probablemente durante el proceso de pulido

Conclusiones

Se identificó mediante EBSD/SEM la formación de una fase inusual FCC en Ti CP G2 en muestras tratadas térmicamente que no han sido sometidas a procesos de deformación.

Existe una relación entre la temperatura de tratamiento térmico y el incremento de dicha fase, a pesar de haber mantenido las mismas condiciones de pulido.

Se estableció que la distribución de la fase FCC es heterogénea en el material (superficie vs volumen) lo que podría indicar que su formación ha sido inducida por esfuerzos cortantes producidos probablemente durante el proceso de pulido

Referencias

- Bieda, M. (2018). Microstructural investigations of materials after severe plastic deformation by means of orientations mapping in TEM and SEM. *Materials Science and Engineering*, 375. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/375/1/012037>
- Gemelli, E. y Camargo, N.H.A. (2007). Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12, 525-531. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620070003000>
- Hong, DH, Lee, TW, Lim, SH, Kim, WY y Hwang, SK (2013). Stress-induced hexagonal close-packed to face-centered cubic phase transformation in commercial-purity titanium under cryogenic plane-strain compression. *Scripta Materialia*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05>
- Tekin M., Ertan R. y Özgü H. G. (2021). Forming evolution of titanium grade 2 sheets. *Materials Testing*. <https://doi.org/10.1515/mt-2021-2004>
- Vander Voort G.F. (2011). *Metallographic Specimen Preparation for Electron Backscattered Diffraction. Practical Metallography*, 48. <https://doi.org/10.3139/147.110151>
- Wu H. C., Kumar A., Wang J., Bi X. F., Tomé C. N., Zhang Z. y Mao S.X. (2016). Rolling-induced Face Centered Cubic Titanium in Hexagonal Close Packed Titanium at Room Temperature. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep24370>
- Zhao H., - Ding N., Ren Y., Xie H., Yang B., Qin G. (2019). Shear-induced hexagonal close-packed to face-centered cubic phase transition in pure titanium processed by equal channel angular drawing. *Journal of Materials Science*, 54. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03430-x>