

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES**

**ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIEMPO DE MOLIENDA EN LA EVOLUCIÓN  
MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES DE TITANIO OBTENIDAS POR  
ALEADO MECÁNICO**

**Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y  
reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil en  
Metalurgia**

**Profesor Guía: Dr. Claudio Aguilar Ramírez**

**PAULO FELIPE URREA MOLINA  
2021**

## RESUMEN

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas como implantes biomédicos debido a su excelente biocompatibilidad, oseointegración y un módulo elástico menor comparado con las aleaciones de acero inoxidable y cobalto, utilizadas con el mismo propósito. Sin embargo, los valores de módulo de elasticidad de las aleaciones de titanio aun no son lo suficientemente bajos para estar al nivel del módulo de elasticidad del hueso, por lo que actualmente, se está trabajado en la creación de nuevas aleaciones de titanio con microestructura nanométrica, con el fin de lograr menores módulos de elasticidad.

Un método de fabricación de aleaciones metálicas que permite obtener microestructura con escala nanométrica es el proceso de aleado mecánico. Cuando se logre obtener prótesis de aleaciones de titanio que sean; biocompatibles, que presenten bajo desgaste y que su módulo de elasticidad sea lo más cercano posible al del hueso, se podrá asegurar que estas prótesis pueden durar durante toda la vida del paciente sin necesidad de ser reemplazadas.

En la presenta memoria de titulación se busca estudiar y analizar el efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de dos aleaciones de titanio fabricadas por medio de aleado mecánico, estas dos aleaciones son Ti-13Ta-6Mn (%at) y Ti-30Nb-6Sn (%at). Para llevar a cabo este objetivo se caracterizaron ambas aleaciones por medio de difracción de rayos X, luego estos datos fueron analizados por medio de programas computacionales, tales como; Match, Maud, y MAAT. Con el uso de Match y MAUD se identifican las fases presentes en cada aleación para cada tiempo de molienda. Además, utilizando el método de Rietveld en el programa MAUD se obtiene la siguiente información: parámetros de red, tamaño de cristalita, anisotropía, microdeformaciones y cantidad de fases presentes.

Por medio de estos programas se identificó que la fase Ti- $\gamma$  se hace presente a partir de las 10 horas de molienda en ambas aleaciones. Además, luego de las 20 horas de molienda la presencia de la fase Ti- $\alpha$  desaparece lo cual sugiere que esta fase sufre una transformación hacia la fase Ti- $\gamma$ . A las 100 horas de molienda se obtienen los porcentajes en peso máximos para la fase Ti- $\gamma$  de 56,5% y 45,8 % en las aleaciones de TiNbSn y TiTaMn, respectivamente. En cuanto al tamaño de cristalita de las tres fases de titanio reportadas se presenta el fenómeno de “recristalización mecánica” en la fase Ti- $\alpha$  lo cual explica el aumento en su tamaño de cristalita a medida que aumenta el tiempo de molienda. Por otro lado, las fases Ti-

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

$\beta$  y Ti- $\gamma$  presentan una disminución de su tamaño de cristalita a medida que aumenta el tiempo de molienda. En el caso de Ti- $\gamma$  se llegan a tamaños nanométricos de 5 y 6 [nm] en las aleaciones de TiNbSn y TiTaMn, respectivamente.

Con el programa MAAT se estudió la estabilidad de las fases presentes y las condiciones necesarias para formación de solución sólida en la aleación, seleccionando el tiempo de molienda óptimo. De los cálculos se obtiene que la aleación Ti-30Nb-6Sn posee una tendencia natural a formar solución sólida, por lo que a cualquier tiempo de molienda se podrá obtener solución sólida. La aleación Ti-13Ta-6Mn necesita de energía adicional para formar solución sólida, la cantidad de energía adicional necesaria es de 0,3488 [kJ/mol] y se obtiene a todos los tiempos de molienda. Por lo tanto, se concluye que el tiempo óptimo de molienda será aquel donde se tenga la fase metaestable Ti- $\gamma$  formando solución sólida lo cual ocurre en ambas aleaciones a las 10 horas de molienda.

## ABSTRACT

Titanium alloys are widely used as biomedical implants due to their excellent biocompatibility, osseointegration, and lower elastic modulus compared to cobalt and stainless-steel alloys used for the same purpose. However, the elastic modulus of titanium alloys are not low enough compared with the elastic modulus of bone, which is why we are currently working on the creation of new titanium alloys with nanometric microstructure, in order to achieve lower modulus of elasticity.

A manufacturing method that allows to obtain microstructure on a nanometric scale is the mechanical alloying process. When it is possible to obtain prostheses made of titanium alloys that are biocompatible, show low wear and have a modulus of elasticity as close as possible to that of bone, it will be possible to ensure that these prostheses can last throughout the patient's life without needing to be replaced.

In the present work we seek to study and analyze the effect of grinding time on the microstructural evolution of two titanium alloys manufactured by mechanical alloying, these two alloys are Ti-13Ta-6Mn (at%) and Ti-30Nb-6Sn (at%).

To carry out this task, both alloys were characterized by X-ray diffraction, then these data were analyzed by computer software, such as; Match, Maud, and MAAT. Using Match and MAUD, the phases present in each alloy are identified for each grinding time. Furthermore, using the Rietveld method in the MAUD software, the following information is obtained: lattice parameters, crystallite size, anisotropy, microdeformations and quantity of phases present.

Through these programs it was identified that the Ti- $\gamma$  phase is present after 10 hours of grinding in both alloys. In addition, after 20 hours of milling the presence of the Ti- $\alpha$  phase disappears which suggests that this phase suffers a transformation towards the Ti- $\gamma$  phase. At 100 hours of grinding, the maximum percentages in weight for the Ti- $\gamma$  phase of 56,5% and 45,8% are obtained in the TiNbSn and TiTaMn alloys respectively.

Regarding the crystallite size of the three titanium phases reported, the phenomenon of "mechanical recrystallization" in the Ti- $\alpha$  phase is presented, which explains the increase in its crystallite size as the grinding time increases. On the other hand, the Ti- $\beta$  and Ti- $\gamma$  phases show

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

a decrease in their crystallite size as the grinding time increases. In the case of Ti- $\gamma$ , nanometric sizes of 5 and 6 [nm] are reached in TiNbSn and TiTaMn alloys, respectively.

With the MAAT software, the stability of the phases presents and the conditions necessary for the formation of solid solution in the alloy were studied, selecting the optimum grinding time. From the calculations it is obtained that the Ti-30Nb-6Sn alloy has a natural tendency to form solid solution, so at any milling time a solid solution can be obtained. The Ti-13Ta-6Mn alloy needs additional energy to form solid solution, the amount of additional energy required is 0,3488 [kJ / mol] and is obtained at all milling times. Therefore, it is concluded that the optimal milling time will be the one where the metastable Ti- $\gamma$  phase is formed, forming a solid solution, which occurs in both alloys after 10 hours of grinding.

## Índice

|                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>                                                       | <b>7</b>  |
| <b>1.1. Definición del Problema .....</b>                                                           | <b>10</b> |
| <b>1.2. Hipótesis.....</b>                                                                          | <b>10</b> |
| <b>1.3. Objetivos .....</b>                                                                         | <b>10</b> |
| 1.3.1. Objetivo general.....                                                                        | 10        |
| 1.3.2. Objetivos específicos,.....                                                                  | 10        |
| <b>CAPÍTULO 2: REVISIÓN DE LITERATURA .....</b>                                                     | <b>11</b> |
| <b>2.1. Metalurgia de polvos .....</b>                                                              | <b>11</b> |
| 2.1.1. Aleado mecánico .....                                                                        | 11        |
| <b>2.2. Titanio y aleaciones de titanio .....</b>                                                   | <b>13</b> |
| <b>2.3. Usos del titanio .....</b>                                                                  | <b>14</b> |
| 2.3.1. Aplicación aeroespacial .....                                                                | 14        |
| 2.3.2. Titanio en equipamiento deportivo .....                                                      | 15        |
| 2.3.3. Titanio como material biomédico .....                                                        | 15        |
| <b>2.4. Aspectos Termodinámicos.....</b>                                                            | <b>17</b> |
| 2.4.1. Estimación de la energía de almacenamiento producida por defectos cristalinos .....          | 17        |
| 2.4.2. Energía libre de Gibbs de mezcla, $\Delta G_m$ .....                                         | 18        |
| 2.4.3. Modelo de Miedema.....                                                                       | 18        |
| 2.4.4. Modelo de Miedema extendido para sistemas ternarios.....                                     | 19        |
| <b>2.5. Estructura cristalina FCC en aleaciones de titanio .....</b>                                | <b>20</b> |
| <b>CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>                                                    | <b>22</b> |
| <b>3.1. Metodología experimental .....</b>                                                          | <b>22</b> |
| 3.1.1. Materiales .....                                                                             | 22        |
| 3.1.2. Equipos .....                                                                                | 23        |
| 3.1.3. Procedimiento experimental .....                                                             | 24        |
| 3.1.4. Caracterización de polvos metálicos por medio de DRX .....                                   | 26        |
| <b>3.2. Estudio y análisis de datos obtenidos.....</b>                                              | <b>26</b> |
| 3.2.1. Análisis de patrones de difracción de rayos X (DRX).....                                     | 26        |
| 3.2.2. Análisis microestructural mediante el método de Rietveld.....                                | 27        |
| 3.2.3. Análisis de condiciones termodinámicas necesarias para la formación de solución sólida ..... | 28        |
| <b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>                                                      | <b>29</b> |
| <b>4.1. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....</b>                                   | <b>29</b> |

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

4.1.1. Análisis de los patrones de difracción de rayos X ..... 29

4.1.2. Caracterización microestructural mediante el método de Rietveld..... 33

4.2. Estudio termodinámico .....42

**CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES ..... 46**

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL**

En las últimas décadas el aumento de la población por sobre de los 60 años ha tomado gran relevancia. El aumento de población en este segmento se debe principalmente a dos motivos; (1) Para el año 2050 se espera que el aumento de la esperanza de vida sea de 87 años para las mujeres y 83 años para los hombres, debido a lo diversos avances en materia de salud y calidad de vida, y (2) disminución de la tasa de natalidad, alcanzando un mínimo estimado al año 2029 de 1,57 hijos por mujer al final de su vida fértil [1], lo que se refleja en una disminución del segmento joven y aumento del segmento anterior mencionado. La relevancia de este evento recae en que impacta múltiples ámbitos sociales, tales como; educación, salud, economía y composición de la fuerza de trabajo [2].

Se estima de acuerdo con proyecciones realizadas por el Instituto Nacional de Estadística (INE), que las personas mayores de 40 años en Chile alcanzarían un 44,1% y 54% del total de la población para los años de 2020 y 2050, respectivamente. Para el período 2010-2050 la esperanza de vida de la población chilena aumentará de 75 a 79 años para los hombres y 81 a 85 años para las mujeres [3,4].

Por otro lado, se estima que 90% de la población mayor de 40 años sufre de alguna enfermedad degenerativa musculoesquelética, que conduce a la degradación de las propiedades mecánicas del hueso [4]. Teniendo en cuenta esta información, es posible inferir que una gran cantidad de personas padecería problemas musculoesqueléticos como artrosis, artritis y osteoporosis, las cuales requieren algún tipo de asistencia médica para poder tratar con ellas. Los biomateriales artificiales tienen la capacidad de solucionar estos problemas, al ser utilizados como implantes o incluso como reemplazo de huesos, arterias y articulares. Uno de los requisitos principales para estos materiales es que duren una gran cantidad de tiempo sin presentar fallas ni complicaciones médicas [4].

El gobierno chileno tiene a cargo un programa nacional de salud denominado programa GES (garantías explícitas en salud), en el cuales se subvenciona algunos tipos de implantes. Sin embargo, el programa no cubre la totalidad de posibles implantes que serán y son requeridos por la población, debido principalmente al elevado costo de estos [5].

En la actualidad, Chile no es un productor de biomateriales o implantes, por lo que estos productos deben ser importados principalmente de EE, UU, y Europa [6], lo que aumenta su costo final. Por esta razón, es muy importante para el país desarrollar materiales que posean

alta longevidad, apropiadas propiedades mecánicas y excelente biocompatibilidad, para así reducir el costo económico.

Un buen biomaterial debe cumplir con los siguientes requerimientos: buena biocompatibilidad, propiedades mecánicas adecuadas (módulo de elasticidad cercano al del hueso, resistencia a la fatiga, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y la corrosión) y osteointegración [7,8]. Algunos metales y sus aleaciones son utilizados como biomateriales, debido a que presentan las propiedades mencionadas anteriormente, estos son utilizados en implantes/prótesis de rodilla, cadera, dientes, placas para fracturas, tornillos y en ciertos componentes en implantes vertebrales [7].

Las aleaciones que son utilizadas como biomateriales se pueden clasificar en las siguientes categorías [9–11]:

- Acero inoxidable
- Aleaciones base cobalto
- Aleaciones base titanio

El acero inoxidable fue la primera aleación utilizada como biomaterial, seguido por las aleaciones base cobalto y finalmente ambas han sido reemplazadas por aleaciones base titanio, ya que presentan mejores propiedades que las dos anteriores [10]. Sin embargo, hasta el momento todas comparten la misma desventaja, un módulo elástico considerablemente mayor que el de los huesos (sobre 100 GPa para las aleaciones metálicas versus 7-25 GPa de los huesos) [12]. Esta diferencia en modulo elástico se traduce en que la transferencia de esfuerzos entre el implante y el hueso no sea homogénea; esto se define como apantallamiento de esfuerzos (Stress Shielding). Bajo estas condiciones, el hueso se atrofia y adelgaza, lo que lleva a que el implante se suelte del hueso y finalmente se produzca la fractura del hueso [13].

En cuanto a las aleaciones de titanio, se ha investigado y desarrollado varias generaciones de aleaciones con el objetivo de mejorar su biocompatibilidad, así como sus propiedades mecánicas. La primera generación de aleaciones base titanio tienen como elementos aleantes principales aluminio y vanadio. Estas aleaciones de primera generación tienen como principal problema la naturaleza tóxica de sus elementos aleantes. El vanadio tiene el potencial de generar reacciones no deseadas en tejidos y los iones de aluminio pueden causar en el largo plazo enfermedades como Alzheimer [8,11,14]. La siguiente generación de aleaciones buscó

reemplazar estos elementos por elementos como Nb, Mo, Ta, Hf y Zr, los cuales no son tóxicos [11]. El problema de la segunda generación de aleaciones es su elevado módulo de elasticidad y baja resistencia a la corrosión, por lo que con la tercera generación se busca mejorar estas propiedades al modificar su microestructura [11].

El titanio posee propiedades alotrópicas. A temperaturas por debajo de los 882°C el titanio posee una estructura cristalina  $\alpha$ -HCP (hexagonal compacta) y por sobre esta temperatura tiene una estructura cristalina  $\beta$ -BCC (cúbica centrada en el cuerpo) [11]. Ambas bases fases pueden ser estabilizadas por medio de elementos aleantes, algunos elementos que estabilizan la fase  $\alpha$  son O, Al y N, y algunos elementos que estabilizan la fase  $\beta$  son Ta, Nb, Zr, Mn [15]. Las aleaciones Ti- $\beta$  se caracterizan por tener un menor módulo elástico y mejor resistencia a la fatiga en comparación con las aleaciones Ti- $\alpha$ , lo cual es deseable para en biomateriales [16,17]. Además, de estas fases se ha reportado una tercera fase metaestable Ti- $\gamma$  (cúbica centrada en las caras) [18–21].

Es importante mencionar que en trabajos anteriores realizados por el equipo de investigadores del laboratorio de pulvimetalurgia se ha logrado obtener aleaciones con el potencial de ser utilizadas en implantes biomédicos (Ti-Ta y Ti-Ta-Sn) con presencia de esta fase metaestable Ti- $\gamma$  [22]. Dicha fase metaestable Ti- $\gamma$  ha sido encontrada en situaciones donde los niveles de deformación son elevados. Un proceso de fabricación de aleaciones metálicas donde se aplican altos niveles de deformación es el aleado mecánico, este proceso consiste en la repetida y continua deformación, fractura y soldadura en frío de los polvos metálicos que conforman la aleación [23]. Varios investigadores han logrado obtener esta fase Ti- $\gamma$  en aleaciones de Ti similares por medio del proceso de aleado mecánico [21,22,24–27], sin embargo, aun no se han realizado estudios en esta área para las aleaciones propuestas de Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn.

Por este motivo es necesario investigar en más profundidad estas aleaciones, esto implica estudiar el mecanismo por el cual se forma esta estructura cristalina FCC, además de sus propiedades mecánicas, biocompatibilidad y posibles métodos de fabricación compatibles con la aleación.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

En la presente memoria de titulación se busca estudiar el efecto del tiempo de molienda en evolución microestructural de las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn (%at) obtenidas por aleado mecánico.

### **1.1. Definición del Problema**

No se conoce el efecto del tiempo de molienda sobre la evolución microestructural en las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn (%at) obtenidas por aleado mecánico.

### **1.2. Hipótesis**

Es posible obtener una fase en solución sólida con estructura cristalina FCC en las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn a través de aleado mecánico,

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Analizar el efecto del tiempo de molienda sobre la evolución microestructural en las aleaciones Ti-Ta-Mn y Ti-Nb-Sn obtenidas por aleado mecánico.

#### **1.3.2. Objetivos específicos,**

- 1) Analizar la evolución de fases por medio de patrones de difracción de rayos X (DRX).
- 2) Analizar la evolución de la microestructura de las fases por medio de refinamiento Rietveld de patrones de difracción de rayos X.
- 3) Analizar las condiciones termodinámicas en la cual se forma una aleación en solución sólida.

## **CAPÍTULO 2: REVISIÓN DE LITERATURA**

### **2.1. Metalurgia de polvos**

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia es un proceso de fabricación que toma polvos metálicos con ciertas características como tamaño, forma y empaquetamiento para crear piezas de alta dureza y precisión [28–30]. El mayor atractivo de la pulvimetalurgia es la habilidad de fabricar piezas de formas complejas con excelentes tolerancias y de alta calidad [30]. Los pasos claves en la producción de piezas por pulvimetalurgia incluye; compactación del polvo, unión de las partículas por medio de sinterización [28–30]. El proceso utiliza operaciones automatizadas con un consumo relativamente bajo de energía, alto uso de materiales y costos capitales bajos [28–30].

Consecuentemente, el área está creciendo y reemplazando métodos tradicionales de conformado de metales [28–30]. Además, la pulvimetalurgia es un proceso de manufactura flexible capaz de entregar un rango amplio de nuevos materiales, microestructuras y propiedades [28–30]. Todo esto crea un nicho único de aplicaciones para la pulvimetalurgia, como por ejemplo compuestos resistentes al desgaste, componentes de aeronaves, filtros de alta temperatura, implantes ortopédicos, entre otros [28–30].

#### **2.1.1. Aleado mecánico**

El aleado mecánico (AM) es un proceso de producción de polvos metálicos, que se realiza en molinos planetarios, agitadores y/o attritor, donde el principal fenómeno consiste en la constante soldadura en frío y fractura de las partículas de los elementos aleantes [17,24]. Además, es posible generar aleaciones intermetálicas [24,25], aleaciones metaestables [26,27] y la formación de materiales amorfos [28–30].

En el proceso de AM es importante tener en cuenta el diseño experimental. Las variables que afectan el proceso y deben ser consideradas en el diseño experimental son; (1) relación bola polvo: esta variable puede afectar los tiempos de sinterización [38], (2) medio de molienda: la masa del medio de molienda afecta la energía cinética y también la formación de las aleaciones [39], (3) agente controlador del proceso: altera el mecanismo de difusión del aleado mecánico [40] y (4) tipo de molino: cada molino entrega una cantidad distinta de energía a la aleación [41].

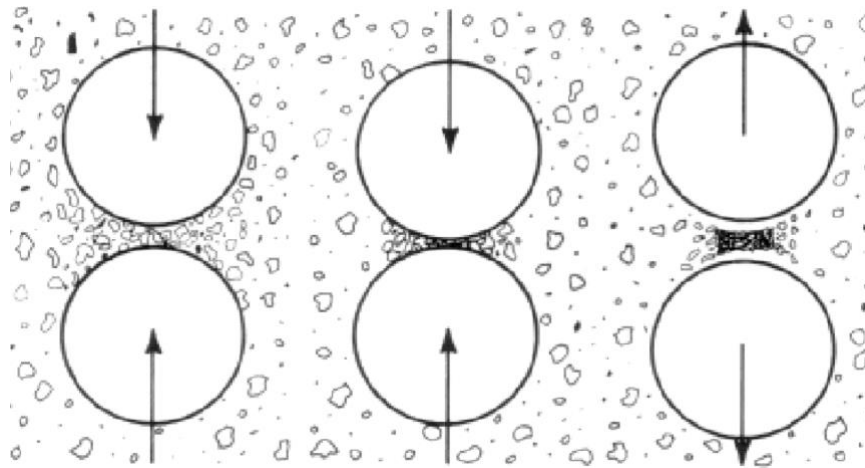


Figura 1: Interacción entre medios de molienda (bolitas) y polvos metálicos [42].

En la literatura, se encuentran diversos estudios donde se obtienen resultados con respecto como el tiempo de molienda afecta en la formación de aleaciones, un caso es el de M. Oehring et al. [43], donde estudió el proceso de AM en una aleación de Ti-Si utilizando un molino planetario y tiempos de molienda variables desde 2 horas hasta más de 200, obteniendo resultados óptimos a tiempos de molienda superiores a 200 horas, donde se presentaron fases intermetálicas con tamaño nanométrico; otro estudio de E. Szewczak et al. [44], en el cual se estudió una aleación de Ti-Al variando su composición y analizando el efecto del tiempo en el tamaño de cristalita y su estabilidad térmica, los autores reportaron que a mayores tiempos de molienda se obtiene los menores tamaños de cristalita pero con la desventaja de aportar una mayor cantidad de elementos no deseados provenientes de los medios de molienda, por ende concluyeron que existe un tiempo óptimo en el cual se obtiene la aleación con el tamaño de cristalita deseado sin comprometer la composición química de la aleación, por último el estudio de E. Pio et al. [22], se enfocó en estudiar el efecto del Sn en la aleación de Ti-Ta-X%Sn (%at) obtenida por AM en intervalos de tiempo entre 5 y 100 horas, dentro de sus resultados obtuvo que para ciertas aleaciones y con tiempos de molienda superiores a 50 horas la estabilidad se presentaba en la formación de fase amorfa y Ti- $\gamma$ .

## 2.2. Titanio y aleaciones de titanio

El titanio es un metal resistente y ligero por lo que las aleaciones de titanio son críticas en la industria aeroespacial, pero debido a sus numerosas propiedades únicas hacen que también sean utilizadas en; medicina, aplicaciones químicas y militares, así como en la fabricación de equipo deportivo [45].

Las aleaciones base titanio son conocidas por su alta resistencia, baja densidad y buena resistencia a la corrosión. A pesar de ser tan resistente como el acero, el titanio es un 40% más ligero, además de poseer buena resistencia a la cavitación y erosión, lo cual lo hace esencial como material estructural en ingeniería aeroespacial [16,46,47]. El titanio también es resistente a la corrosión, ya que en contacto con la atmosfera forma una fina capa de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en la superficie que actúa como barrera protectora ante la corrosión [45].

El titanio es alotrópico, es decir, presenta dos estructuras cristalinas: hexagonal compacta (fase- $\alpha$ ) y cúbica centrada en el cuerpo (fase- $\beta$ ). A temperatura ambiente se tiene presente la fase  $\alpha$  mientras que sobre los  $882^\circ\text{C}$  se transforma a la fase  $\beta$  [48–50]. El titanio puede ser aleado con distintos elementos que producen un cambio en su microestructura. Estos elementos pueden ser clasificados como; elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  y elementos estabilizadores de la fase  $\beta$ . Por lo que según los elementos de aleación se pueden obtener aleaciones puras en fase  $\alpha$ , puras en fase  $\beta$  o aleaciones con una mezcla de ambas fases. En la Figura 2 se presentan elementos aleantes de ambos tipos, y las características de las aleaciones según la fase que posean [49–51].

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

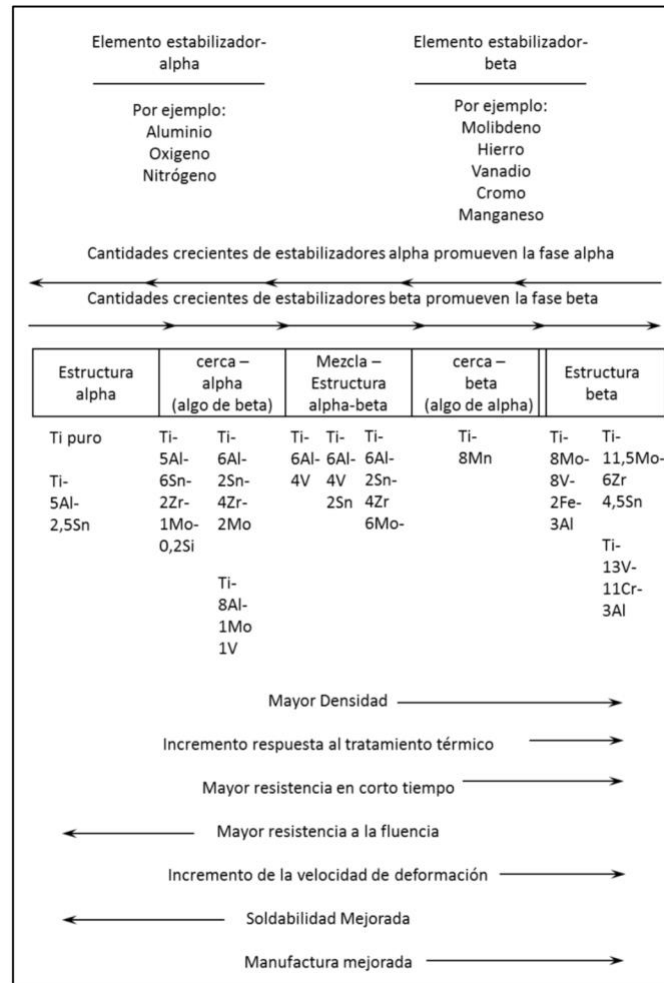


Figura 2: Elementos estabilizadores de fases  $\alpha$  y  $\beta$  en aleaciones de titanio. Ejemplos de aleaciones. Cambio en propiedades según fase presente [52].

## 2.3. Usos del titanio

### 2.3.1. Aplicación aeroespacial

Antes del descubrimiento de los materiales de construcción basados en fibra de carbono, el titanio era la mejor opción disponible para el SR-71 mientras este se estaba desarrollando [53], Alrededor del 85% del SR-71 fue fabricado en titanio, y este se usó principalmente en componentes que estaban expuestos a temperaturas más altas. El otro 15% del avión estaba hecho de materiales compuestos de polímero [53]. El titanio utilizado en el SR-71 fue principalmente utilizado en zonas donde la temperatura fuera elevada. La razón detrás de esto

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

es que el titanio tiene una pequeña expansión térmica comparada con otros metales y/o aleaciones [53].

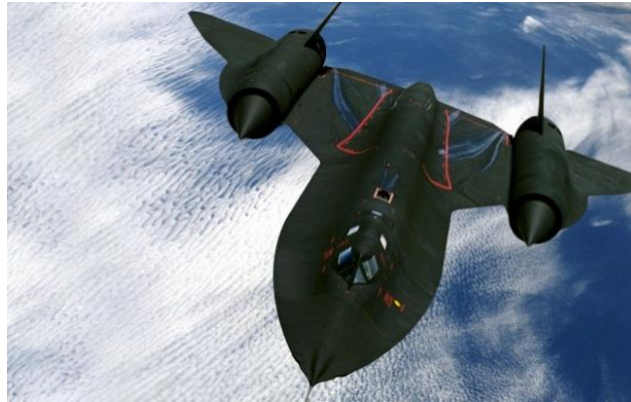


Figura 3: SR-71 Blackbird [53],

### 2.3.2. Titanio en equipamiento deportivo

El titanio se ha convertido en una opción popular para una amplia gama de artículos deportivos debido a que presenta una elevada resistencia mecánica y a su vez un menor peso debido a su menor densidad [54]. En un entorno competitivo, cualquier ventaja puede hacer que un producto se destaque sobre el resto.

Varias características del titanio hacen que sean especialmente buenas en artículos deportivos, estas características son; Razón resistencia/peso elevada, resistencia a la corrosión, resistente al desgaste y deformación, y bajo modulo de elasticidad [54]. Debido a estas características, se utilizan aleaciones de titanio para fabricar; skis, marcos de bicicleta, palos de golf, rejillas de protección en cascos, equipamiento para montañistas, entre muchas otras aplicaciones [54].

### 2.3.3. Titanio como material biomédico

Un biomaterial ideal debe cumplir con; alta biocompatibilidad, baja densidad (lo mas similar al hueso), alta resistencia mecánica y a la fatiga, bajo modulo elástico (similar al hueso) y buena resistencia al desgaste [11,55–57]. Algunos metales son utilizados como biomateriales debido a sus excelentes propiedades mecánicas y buena biocompatibilidad. La principal desventaja de los metales es su tendencia a la corrosión en el ambiente *in-vivo*. La mayoría de los metales

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

en forma de iones pueden ser tolerados por el organismo en bajas concentraciones, sin embargo, elevadas tasas de corrosión hacen que el implante se vuelva débil y dañino para los tejidos y órganos cercanos [11]. Los metales utilizados como biomateriales pueden ser clasificados en tres grupos:

- Aceros inoxidables
- Aleaciones de Cobalto
- Aleaciones de Titanio

Para mantener la buena biocompatibilidad del titanio, se espera que este sea aleado con otros elementos que posean similar biocompatibilidad, en la **Error! Reference source not found.** se muestran las interacciones de varios elementos con el cuerpo humano.

Las aleaciones de titanio son el material metálico mas utilizado como biomaterial [11]. Estos materiales son clasificados como biológicamente inertes ya que permanecen sin cambio alguno cuando son implantados en el cuerpo humano [11]. El cuerpo humano es capaz de reconocer estos materiales como externos e intenta aislarlo por medio de crecimiento de tejido fibroso. Sin embargo, estos materiales no inducen ningún tipo de reacción alérgica y son bien tolerados por el tejido humano, no así los aceros inoxidables, los cuales si producen reacción alérgica [11].

Tabla 1: Impacto biológico de los elementos de aleación (Rojo indicia un índice serio, amarillo indica un índice moderado, verde indica un índice mínimo/sin importancia) [58].

| Posición Periódica | Elemento | Biocompatibilidad | Cancerígeno | Genotóxico  | Mutagénico  | Citotóxico  | Alérgico    | Propenso a corrosión | Otro        |
|--------------------|----------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|-------------|
| 3d                 | Ti       | Si                | No          | No          | No          | Mediano     | No          | No                   | No          |
|                    | V        | No                | Si          | Si          | Si          | Alto        | Cuestionado | No                   | No          |
|                    | Cr       | No                | Cuestionado | Si          | Si          | Alto        | Si          | No                   | No          |
|                    | Mn       | No                | No          | Si          | No          | Alto        | No          | Si                   | No          |
|                    | Fe       | No                | No          | Si          | Cuestionado | Mediano     | No          | Si                   | No          |
|                    | Co       | No                | Si          | Si          | Si          | Alto        | Si          | Si                   | Si          |
|                    | Ni       | No                | Si          | Si          | Si          | Alto        | Si          | Si                   | Si          |
|                    | Cu       | No                | No          | Si          | Si          | Alto        | Si          | Si                   | Si          |
|                    |          |                   |             |             |             |             |             |                      |             |
| 4d                 | Zr       | Si                | No          | No          | No          | Bajo        | No          | No                   | No          |
|                    | Nb       | Si                | No          | No          | No          | Bajo        | No          | No                   | No          |
|                    | Mo       | No                | Cuestionado | Si          | Si          | Bajo        | Si          | Si                   | Si          |
|                    | Te       | No                |             |             |             | Radioactivo |             |                      |             |
|                    | Ru       | Si                | No          | No          | No          | Mediano     | No          | No                   | Si          |
|                    | Rh       | No                | Si          | Si          | Si          | Alto        | Desconocido | No                   | No          |
|                    | Pd       | No                | Si          | No          | Cuestionado | Mediano     | Si          | No                   | No          |
|                    | Ag       | No                | No          | No          | No          | Alto        | Si          | No                   | Si          |
|                    |          |                   |             |             |             |             |             |                      |             |
| 5d                 | Hf       | Desconocido       | Desconocido | Desconocido | Desconocido | Mediano     | No          | No                   | Desconocido |
|                    | Ta       | Si                | No          | No          | No          | Bajo        | No          | No                   | No          |
|                    | W        | No                | Si          | Si          | No          | Mediano     | No          | Si                   | No          |
|                    | Re       | Desconocido       | Desconocido | Desconocido | Desconocido | Desconocido | No          | No                   | Desconocido |
|                    | Os       | No                | Desconocido | Si          | Si          | Alto        | No          | Si                   | No          |
|                    | Ir       | No                | No          | No          | Si          | Alto        | No          | No                   | Si          |
|                    | Pt       | No                | Si          | Si          | Si          | Alto        | Si          | No                   | No          |
|                    | Au       | Si                | No          | No          | No          | Alto        | No          | No                   | No          |
|                    |          |                   |             |             |             |             |             |                      |             |
| Otros              | Al       | No                | No          | Si          | No          | Bajo        | No          | No                   | Si          |
|                    | Zn       | No                | No          | No          | No          | Alto        | No          | No                   | Si          |
|                    | Sn       | Si                | No          | No          | No          | Bajo        | No          | No                   | Si          |

## 2.4. Aspectos Termodinámicos

Obtener datos termodinámicos experimentales para sistemas multicomponente en estado sólido es muy complejo debido a la dificultad de realizar experimentos. Además, los métodos analíticos son difíciles de implementar para sistemas de múltiples componentes porque el trabajo matemático es muy complejo. Este problema se puede abordar mediante cálculos teóricos [25,59,60].

Cuando no se dispone de datos experimentales, se pueden utilizar los modelos de Miedema y Bakker para determinar las propiedades termodinámicas. Estos modelos pueden estimar la entalpía de formación de compuestos intermetálicos y fases amorfas, y la entalpía de mezcla de soluciones sólidas [25,60].

Cuando se desea estudiar la condición de solución sólida en una aleación sometida a un proceso de elevada deformación, se puede utilizar la siguiente condición la cual compara la energía almacenada durante el proceso de deformación y la energía libre de Gibbs de la aleación, ecuación (1) [25,60], donde  $G_T$  corresponde a la energía libre de Gibbs almacenada por efecto de la presencia de defectos cristalinos,  $\Delta G^m$  corresponde a la energía libre de Gibbs de mezcla.

$$G_T > \Delta G^m \quad (1)$$

### 2.4.1. Estimación de la energía de almacenamiento producida por defectos cristalinos

Durante aleado mecánico se producen defectos cristalinos como dislocaciones, vacantes, borde de grano, fallas de apilamiento y maclas. La energía libre de Gibbs aumenta cuando aumentan estos defectos cristalinos. Las mayores contribuciones a la energía libre de Gibbs provienen de los bordes de grano y dislocaciones. La contribución de los borde de grano es un orden de magnitud mayor que las dislocaciones y su contribución se puede estimar aplicando la siguiente ecuación [25,60].

$$G_T = G_{bg} + G_d \quad (2)$$

$$G_{bg} = \gamma \left( \frac{A}{V} \right) V_i \quad (3)$$

$$G_d = \epsilon \rho V_i \quad (4)$$

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

$$\epsilon = \left( \frac{Gb^2}{4\pi} \right) \ln \left( \frac{Re}{r_0} \right) \quad (5)$$

Donde;  $\gamma$  corresponde a la energía de borde de grano,  $(A/V)$  es la razón superficie/volumen,  $V_i$  es el volumen molar de la especie "i",  $\epsilon$  es la energía elástica de dislocaciones por unidad de longitud,  $G$  es el módulo de corte,  $b$  es el vector de burger,  $Re$  corresponde al radio de corte exterior de las dislocaciones y  $r_0$  corresponde al radio de corte interior de las dislocaciones [25,60].

#### 2.4.2. Energía libre de Gibbs de mezcla, $\Delta G^m$

La energía libre de Gibbs de mezcla puede ser obtenida con la siguiente ecuación:

$$\Delta G^m = \Delta H^T - T\Delta S^m \quad (6)$$

Donde  $\Delta S^m$  es la entropía de mezcla y puede ser obtenida con la siguiente ecuación:

$$\Delta S^m = R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (7)$$

$R$  es la constante universal de los gases ideales y  $x_i$  es la fracción molar de la especie "i", y  $T$  es la temperatura absoluta. Para obtener la entalpía de mezcla  $\Delta H^m$  se utiliza el modelo de Miedema.

#### 2.4.3. Modelo de Miedema

El modelo de Miedema es una herramienta para estimar la entalpía de mezcla. Este modelo se hizo inicialmente para aleaciones binarias, pero se han realizado algunos trabajos para extender el modelo a sistemas ternarios [25,60].

La entalpía de mezcla se calcula considerando tres componentes los cuales se ven reflejados en la siguiente ecuación.

$$\Delta H^m = \Delta H_{chem}^m + \Delta H_{elas}^m + \Delta H_{struc}^m \quad (8)$$

Donde,  $\Delta H_{chem}^m$  es la contribución química de creación y destrucción de enlaces atómicos,  $\Delta H_{elas}^m$  es la contribución elástica en solución sólida y  $\Delta H_{struc}^m$  es la contribución de la energía de estabilidad de la red cristalina debido a la diferencia en electrones de valencia y en la estructura cristalina entre los solutos y el solvente.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

$$\Delta H_{chem}^m = 2 P f(C^S) S(x) \left( \frac{x_A V_A^{\frac{2}{3}} + x_B V_B^{\frac{2}{3}}}{(n_{ws}^A)^{-\frac{1}{3}} + (n_{ws}^B)^{-\frac{1}{3}}} \right) x \left[ -(\Delta \phi^*) + \frac{Q}{P} \left( \Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \frac{R'}{P} \right] \quad (9)$$

$$C_A^S = \frac{x_A V_A^{\frac{2}{3}}}{x_A V_A^{\frac{2}{3}} + x_B V_B^{\frac{2}{3}}} \quad ; \quad C_B^S = \frac{x_B V_B^{\frac{2}{3}}}{x_B V_B^{\frac{2}{3}} + x_A V_A^{\frac{2}{3}}} \quad (10) \text{ y } (11)$$

$$S(x) = 1 - C \left( \frac{x_A x_B |V_A - V_B|}{x_A^2 V_A + x_B^2 V_B} \right) \quad (12)$$

$$\Delta H_{elas} = x_A x_B (x_A \Delta E_{A-B} + x_B \Delta E_{B-A}) \quad (13)$$

$$\Delta E_{A-B} = \frac{2K_A G_B (V_B - V_A)^2}{3K_A V_B + 4G_B V_A} \quad ; \quad \Delta E_{B-A} = \frac{2K_B G_A (V_A - V_B)^2}{3K_B V_A + 4G_A V_B} \quad (14) \text{ y } (15)$$

En las ecuaciones anteriores;  $x_A$  y  $x_B$  son las fracciones molares de los elementos A y B,  $V_A$  y  $V_B$  son los volúmenes molares de los elementos A y B,  $\phi^*$  es la función trabajo de los elementos constituyentes,  $n_{ws}$  es la densidad electrónica; P, Q, R' son constantes relacionadas a los elementos constituyentes, y  $f(C^S) = C_A^S C_B^S$ , S(x) es un factor corrector.

$\Delta H_{struc}^m$  tiene una contribución muy pequeña, por lo que se tiende a omitir.

#### 2.4.4. Modelo de Miedema extendido para sistemas ternarios

Esta extensión puede ser determinada por dos tipos de modelos; simétrico y asimétrico. Los modelos asimétricos consideran el efecto de un tercer elemento y evita una gran dispersión de los valores calculados con respecto a los experimentales cuando los elementos constituyentes tienen diferentes propiedades físicas [25,60].

$$\Delta H^m = \left( \frac{x_B}{x_A + x_B} \right) \Delta H_{A-B}^m(x_A, 1 - x_A) + \left( \frac{x_C}{x_A + x_C} \right) \Delta H_{A-C}^m(x_C, 1 - x_C) + (x_B + x_C)^2 \Delta H_{B-C}^m \quad (16)$$

Estos modelos termodinámicos han sido aplicados satisfactoriamente por C. Aguilar et al. [60] en su estudio de fabricación de aleaciones de Cu-Cr-Co con estructura nanocristalina. Con los modelos termodinámicos lograron establecer las condiciones mínimas de energía para la formación de solución sólida y con la data experimental calcularon la energía almacenada en forma de defectos cristalinos, obteniendo como resultado que las tres aleaciones estudiadas lograban la condición de solubilidad sólida a las 150 horas de molienda. Todas estas

ecuaciones fueron programadas en el software MAAT junto con una base de datos con el fin de realizar cálculos termodinámicos a aleaciones binaria y ternarias de una manera amigable y sencilla [61].

## 2.5. Estructura cristalina FCC en aleaciones de titanio

A continuación, se presentan una serie de casos donde se encontró/presento esta fase Ti- $\gamma$  en aleaciones de titanio.

En el trabajo de T.N. Prasanthi et al.[18] se presentan los resultados de un estudio por medio de microscopia electrónica a la fase fcc metaestable formada al realizar “explosive clad” a una aleación  $\alpha + \beta$  Ti-5Ta-2Nb, donde una vez formada la fase se sometieron las muestras a recocido para estudiar el mecanismo y cinética de reversión de esta fase.

La pieza de Ti-5Ta-2Nb fue sometida a soldadura por “explosive cladding” (en español, soldadura por explosión) para ser unida a un acero 304LSS. Durante este proceso el material que actúa como recubrimiento (acero 304LSS) se le aplica una carga explosiva la cual hace que se acelere e impacte con el material base (aleación de titanio) logrando la unión entre ambos materiales. Luego, las piezas son sometidas a recocidos de 2 horas a temperaturas de 100, 400, 600 y 900°C y luego templadas al agua. Luego, por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX) se estudió la microestructura y fase en cuestión tanto para las piezas sin y con recocido.

En las piezas sin recocido se encuentra la presencia de la fase Ti- $\gamma$ , además se observa en los granos cierta elongación en el sentido de la dirección de detonación. Los autores concluyen que una posible explicación en la aparición de esta fase se debe a los altos niveles de deformación plástica aplicados durante el proceso de unión.

Como la fase Ti- $\gamma$  resulta ser una fase metaestable se esperaría que luego de un recocido se transforme en la fase Ti- $\alpha$ . Se obtiene que a 100°C el nivel de transformación a hcp es insignificante, y que la nucleación de granos  $\alpha$  comienza a partir de los 400°C.

En la publicación de G. Han et al. [24] la microestructura de la aleación Ti-8Mo-3Fe fue estudiada por medio de TEM e inesperadamente se descubrió que la aleación no era  $\alpha + \beta$  si no Ti-FCC y TiMoFe-BCC.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

La aleación se preparó a partir de una mezcla de polvos de Ti, Fe y Mo en una proporción de 86:8:6 en peso. Los polvos fueron mezclados durante 6 horas y molidos. Posteriormente, se sinterizó los polvos por medio de “spark plasma sintering”. El proceso completo de sinterización y enfriamiento fueron desempeñados en vacío. Las piezas obtenidas fueron cortadas en piezas de 0,4 [mm] de espesor las cuales fueron pulidas hasta llegar a 10 [μm]. Finalmente, las piezas fueron sometidas a TEM.

Cuando los investigadores utilizaron las estructuras hcp y bcc para indexar los puntos de difracción de electrones para ver si se había obtenido la fase bcc a temperatura ambiente, ya que los elementos aleantes eran estabilizadores de la fase Ti-β, se encontraron que ninguna de las dos estructuras se encontraba presente, por lo que tuvieron que investigar cual era esta estructura, y llegaron al resultado de que la estructura presente correspondía a fcc.

Posteriormente, los investigadores por medio de estudios bibliográficos lograron corroborar que la fase Ti-γ se presenta bajo ciertas condiciones especiales, tales como; en capas delgadas, interfaces, bordes de grano o bajo altos niveles de deformación plástica.

Por último, en la tesis de magíster de E. Pio et al. [22] se determinó el efecto del estaño en la aleación Ti-Ta-X%Sn (X=3, 6, 9, 12% atómico), obtenida por aleado mecánico por intervalos de tiempo entre 5 y 100 horas. Las aleaciones se caracterizaron mediante MEB, MET y DRX. A partir de las 50 horas de molienda comenzó a aparecer una nueva fase Ti-γ, la cual por medio de DRX se logro determinar que tenia estructura fcc. En el caso de 6%Sn se observa un cambio total de la estructura cristalina sobre las 50 horas de trabajo, en donde la única fase presente es Ti-γ (**Error! Reference source not found.**). Una posible explicación a este fenómeno se podría adjudicar a altos niveles de deformación plástica.

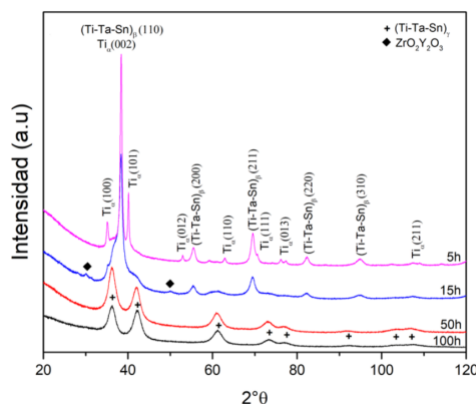


Figura 4: DRX aleación Ti-13Ta-6Sn [22].

## CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1. Metodología experimental

Desde la sección 3.1.1 hasta la sección 3.1.3 se presentan los materiales, equipos y procedimiento experimental en laboratorio necesario para obtener los polvos metálicos aleados que serán caracterizados.

#### 3.1.1. Materiales

La cantidad de polvos metálicos de Ti, Nb y Sn utilizados en la aleación Ti-30Nb-6Sn fueron 15,4039 [g], 14,0147 [g], 3,5814 [g] respectivamente. La cantidad de polvos metálicos de Ti, Ta y Mn utilizados en la aleación Ti-13Ta-6Mn fueron 19,5071 [g], 11,8345 [g] y 1,6584 [g] respectivamente. El agente controlador del proceso utilizado fue ácido esteárico en un 2 por ciento en peso, la atmosfera fue contralada con argón puro de 99,999%p/p. En cuanto a los medios de molienda, se utilizaron tarros y bolas (11 [mm] y 5[mm] de diámetro) de zirconia estabilizada con itria, el peso total de las bolas fue de 300 [g] en ambos casos. La información mencionada se resume en la Tabla 2.

Tabla 2: Materiales necesarios para obtención de aleación en forma de polvos metálicos,

| Materiales              |                                                                                                                |                                                                                 |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Polvos metálicos        | Ti-30Nb-6Sn (%at)<br>- Ti: 15,4039 [g]<br>- Nb: 14,0147 [g]<br>- Sn: 3,5814 [g]                                | Ti-13Ta-6Mn (%at)<br>- Ti: 19,5071 [g]<br>- Ta: 11,8345 [g]<br>- Mn: 1,6584 [g] |
| Agente controlador      | Ácido Esteárico, 2 %p/p                                                                                        |                                                                                 |
| Gases                   | Argón puro, 99,999 %p/p                                                                                        |                                                                                 |
| Material de laboratorio | Espátulas, vasos precipitados, etanol, acetona, vidrio reloj, pinceles.                                        |                                                                                 |
| Medios de molienda      | Tarros y bolas (11[mm] y 5[mm] diámetro) de zirconia estabilizada con itria (YSZ, Yttria Stabilized Zirconia), |                                                                                 |

### 3.1.2. Equipos

#### Cámara de guantes

Con el objetivo de reducir la oxidación y mantener un medio inerte en el aleado mecánico, se realizó el montaje y la toma de muestra de los polvos, en una cámara de guantes PLAS-LABS 850-NB/EXP (Figura 5) con atmósfera de argón puro. La cámara de guantes posee un precámara en la cual se elimina el aire en la atmósfera y se reemplaza por el argón 99,999%p/p para así asegurar que la atmosfera dentro de los tarros es inerte.



Figura 5: Cámara de guantes PLAS-LABS 850-NB/EXP.

#### Molino planetario Retsch PM 400

El equipo utilizado fue un molino planetario Retsch PM 400 (Figura 6) el cual tiene capacidad para moler simultáneamente 2 tarros. Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda. El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de este molino [62].

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.



Figura 6: Molino planetario Retsch PM 400.

### Difractómetro de rayos X

El equipo utilizado para el análisis de difracción fue un equipo STOESTADI MP (Figura 7) equipado con un detector con DECTRIS MYTHEN 1K y con una radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=0,15406$  nm).

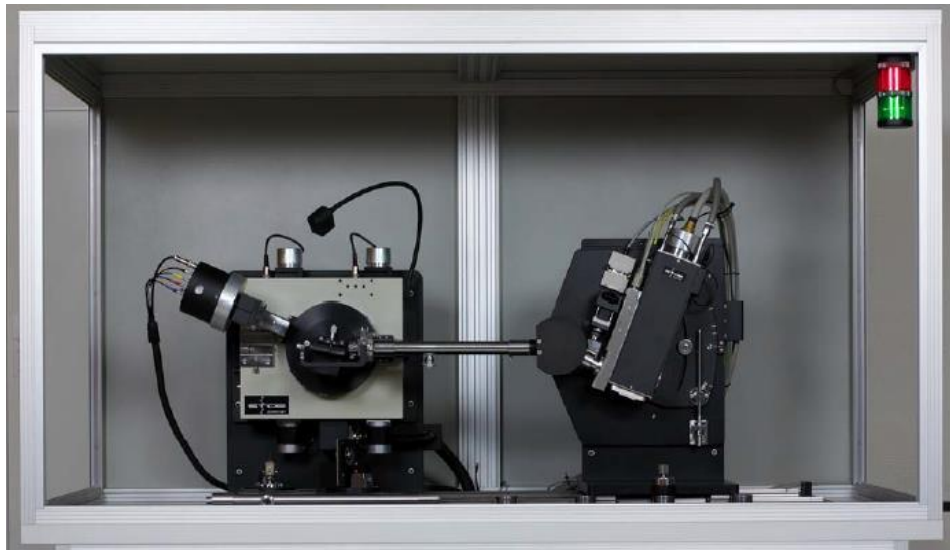


Figura 7: Equipo de difracción de rayos X multipropósito STOESTADI MP.

### 3.1.3. Procedimiento experimental

A continuación (Figura 8), se presenta el procedimiento experimental de manera general, en el Anexo A se presentan todos los detalles.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

Se comienza realizando el pesaje de los polvos metálicos dentro de la cámara de guantes, la cantidad de cada polvo metálico esta especificada en la sección 3.1.1. Una vez realizado el pesaje se procede a cargar los polvos metálicos en el tarros de zirconia estabilizada con itra junto con las bolas del mismo material, la masa total de bolas es de 300 [g] mientras que la masa total de los polvos metálicos es de 33 [g]. Se inicia con una relación bola polvo mayor a 10 debido a que con la extracción de muestra se logra obtener como promedio un valor de 10 al final del proceso de molienda. Una vez cargados y asegurados los tarros en el molino planetario se puede iniciar el proceso de molienda, en el cual se extraen muestras a las 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50 y 100 horas. Durante cada extracción se utiliza la cámara de guantes para mantener en todo momento la atmosfera inerte de argón 99,999%p/p. Ya terminado el proceso de molienda se envían todas las muestras a caracterizar por medio de difracción de rayos X.

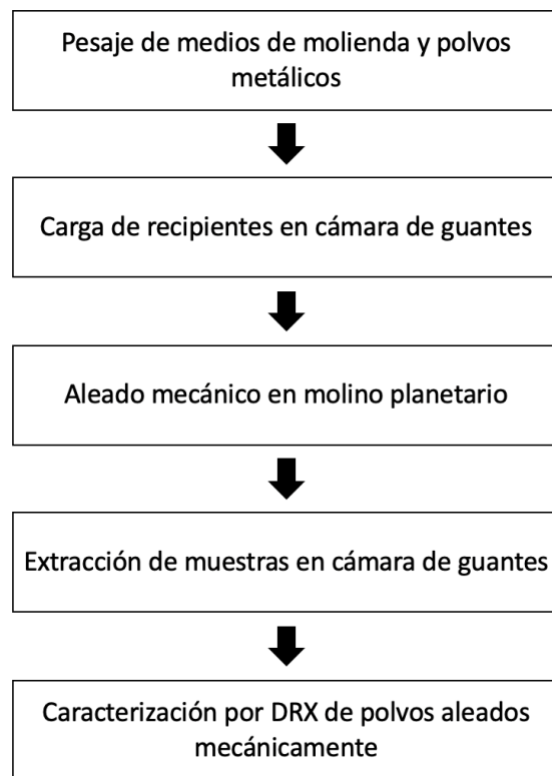


Figura 8: Esquema simplificado de procedimiento experimental.

### **3.1.4. Caracterización de polvos metálicos por medio de DRX**

El equipo utilizado para caracterizar los polvos aleados mecánicamente fue el STOESTADI MP equipado con un detector con DECTRIS MYTHEN 1K y con una radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=0,15406$  nm), Figura 7. Las difracciones se realizaron en un rango de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $120^\circ$ , con un paso de  $0,03^\circ$  y tiempo de 1,2 [s] por cada paso.

## **3.2. Estudio y análisis de datos obtenidos**

Con el propósito de alcanzar cada objetivo específico y así el objetivo general, y a su vez poder tener la información suficiente para aceptar o rechazar la hipótesis, se siguieron los siguientes métodos de análisis de datos.

Objetivo específico 1: Estudio de la evolución de fases por medio de patrones de difracción

### **3.2.1. Análisis de patrones de difracción de rayos X (DRX)**

Con el objetivo de identificar las estructuras cristalinas de los elementos y los cambios microestructuras asociado a los distintos tiempos de molienda durante aleado mecánico, se realizará un análisis de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de los polvos metálicos aleados mecánicamente de las aleaciones de Ti-13Ta-6Mn (%at) y Ti-30Nb-6Sn (%at).

Para realizar esta tarea se utilizará el programa “Match” y la base de datos “powder diffraction file” (PDF, en español; archivo de difracción de polvo). En el programa Match se opera de la siguiente forma:

- Se inicia cargando el patrón de difracción de rayos X en el programa.
- Se seleccionan todos los elementos presentes en el sistema. Elementos asociados a la aleación y a los medios de molienda.
- Se indica al programa que busque todos los elementos y compuestos que coincidan con los reflejos del difractograma. Este proceso entrega una lista de los posibles candidatos,
- Se seleccionan las fases que coinciden de mejor manera con el difractograma (número de reflejos, posición de reflejos, intensidad).
- Se exporta la información de cada elemento/compuesto seleccionado. Esta información es: ángulo e intensidad de cada reflejo y archivos CIF para elemento/compuesto.

Objetivo específico 2: Estudiar la evolución de fases por medio de refinamiento Rietveld

### 3.2.2. Análisis microestructural mediante el método de Rietveld

Con el objetivo de identificar parámetros microestructurales se utilizará el programa MAUD para aplicar el método de Rietveld [63].

El método de refinamiento Rietveld en el programa MAUD se realiza de la siguiente manera:

- Se inicia cargando el patrón de difracción de rayos X y la información cristalográfica de cada fase encontrada anteriormente. Además, es necesario cargar la información del equipo de difracción de rayos X.
- El background es ajustado manualmente para evitar que este altere la forma de los reflejos.
- Se ajusta la posición de los reflejos de cada fase con respecto al difractograma de rayos X. Este ajuste se logra modificando manualmente el parámetro de red de cada fase.
- Se liberan los parámetros asociados al background e intensidad y realiza el primer cálculo.
- Los parámetros de red son liberados secuencialmente.
- Si la posición de reflejos es adecuada, se continúa con el refinamiento de la microestructura. Si la posición de reflejos no es adecuada, se vuelve a ajustar manualmente.
- Para refinar la microestructura es importante bloquear el parámetro de red antes de realizar el refinamiento. Se refina inicialmente las fases con los reflejos más intensos, luego se continúa con las fases con reflejos menos intensos.
- **Si el valor de RWP es menor o cercado a 10 se considera un refinamiento adecuado.** En caso donde no se obtenga un valor menor a 10 se pueden realizar los siguientes pasos.
- Considerar un modelo de diferente de tamaño-deformación. El modelo predeterminado es isotrópico, se puede intentar con el modelo Popa Rules.
- Si el refinamiento no es adecuado se debe volver al paso de ajuste de parámetro de red.
- Una vez finalizado el refinamiento se exporta la información calculada por el programa.

Objetivo específico 3: Estudiar las condiciones termodinámicas a la cual se forman una aleación en solución sólida.

### **3.2.3. Análisis de condiciones termodinámicas necesarias para la formación de solución sólida**

En base a los análisis y resultados de DRX, es posible hacer un análisis termodinámico en donde se utilizará el programa Materials Analysis Applied Thermodynamic (MAAT) para hacer los cálculos de los diferentes parámetros termodinámicos [61].

El primer paso es calcular la energía libre de Gibbs ideal y de mezcla de ambas aleaciones, Para obtener estos valores numéricos basta con indicar los tres elementos de cada aleación, seleccionar la opción “Ideal Gibbs Free Energy” y “Gibbs Free Energy” y dar al botón “Calculate”. Al centro de la pantalla aparecerá en forma de diagrama ternario los valores de energía libre de Gibbs ideal o de mezcla según cual opción se haya seleccionado. Finalmente se debe indicar con el cursor la composición en el diagrama para obtener el valor numérico. Para calcular la energía almacenada durante el proceso de aleado mecánico se debe seleccionar la opción “Modified Gibbs Free Energy” y activar las opciones de efectos de tamaño de grano (“Grain Size Effect”) y efecto de dislocaciones (“Dislocation Effect”), Los datos necesarios para estos cálculos son:

- Tamaño de grano [nm]
- Energía de interfase  $\gamma$  [J/m<sup>2</sup>]
- Densidad de dislocaciones [1/m<sup>2</sup>]
- Fracción de dislocaciones de tornillo [-]
- Vector de Burger [nm]
- “External cut-off” [nm]

Con excepción de la energía de interface y la fracción de dislocaciones de tornillo, todos estos datos son obtenidos y/o calculados a partir de los resultados del objetivo específico 2.

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En el presente trabajo se busca estudiar el cambio en las estructuras cristalinas de los elementos que conforman las aleaciones. Además, se analizarán los cambios microestructurales en ambas aleaciones influenciados por proceso de aleado mecánico. Por último, se estudian las condiciones de molienda en la cual se forma solución sólida. Para realizar estos estudios se utiliza la información entregada por la técnica de DRX junto con programas computacionales y bases de datos. Específicamente estos programas son Match y Maud junto con la base de datos es la “powder diffraction file” (PDF) para los estudios de DRX y el programa MAAT para el estudio termodinámico.

### **4.1. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)**

#### **4.1.1. Análisis de los patrones de difracción de rayos X**

En las Figura 9 y Figura 10 se muestran los resultados de difracción de rayos x de los polvos para todos los tiempos de molienda (2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 horas), Ti-30Nb-6Sn (%at) y Ti-13Ta-6Mn (%at), respectivamente. Para ambas aleaciones se presentan los siguientes fenómenos: (1) transformaciones y formaciones de fases, (2) presencia de contaminantes asociados a los medios de molienda ( $ZrO_2Y_2O_3$ ) y (3) tendencia a formación de solución sólida. En ambos difractogramas de rayos X se aprecia un leve desplazamiento angular de los reflejos de todas las fases, además, es evidente el aumento en el ancho de todos los reflejos en los difractogramas de rayos X de ambas aleaciones se debe a la presencia y aumento de las microdeformaciones, y a la disminución del tamaño de cristalita. Estos efectos han sido reportado por M. Dittrich et al. [64] en una aleación de  $Al_{87}Ni_8La_5$ , donde adjudicaron el desplazamiento angular de los reflejos a los cambios en el parámetro de red, asociado a la difusión-intersticial de los elementos y los esfuerzos inducidos mientras que adjudicaron el ensanchamiento a las deformaciones inducidas en el proceso de aleado mecánico.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

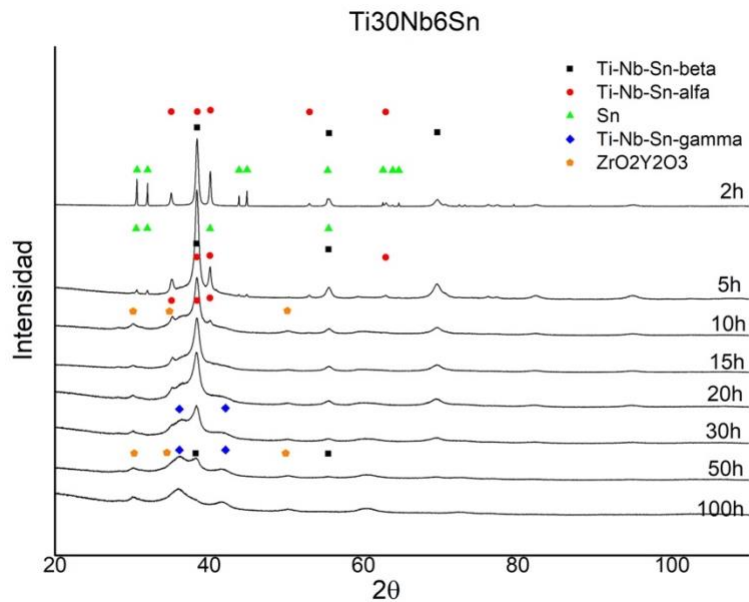


Figura 9: Patrones de difracción de rayos X de polvos molidos entre 5 y 100 horas, Aleación Ti-30Nb-6Sn (%at).

Si comparamos ambas aleaciones a tiempos de molienda de 2 y 5 horas, se observa la presencia de elementos aleantes en ambos casos. En los difractogramas de rayos X de la aleación Ti-30Nb-6Sn se presentan los reflejos más intensos del Sn en los planos (200), (101), (220) y (211), lo cual indica que este elemento aún no se encuentra en solución sólida con el Ti. En los difractogramas de rayos X de la aleación Ti-13Ta-6Mn se presentan reflejos del Ta en los planos (110) y (200), lo cual indica que este elemento aún no se encuentra en solución sólida con el Ti. Por otro lado, se observa la ausencia de otros elementos aleantes (Nb y Mn) en ambas aleaciones, indicando la posible formación de soluciones sólidas con Ti- $\alpha$  y Ti- $\beta$ . Otra diferencia se da a las 2 horas de molienda, donde la aleación de Ti-13Ta-6Mn no presenta formación de Ti- $\beta$ .

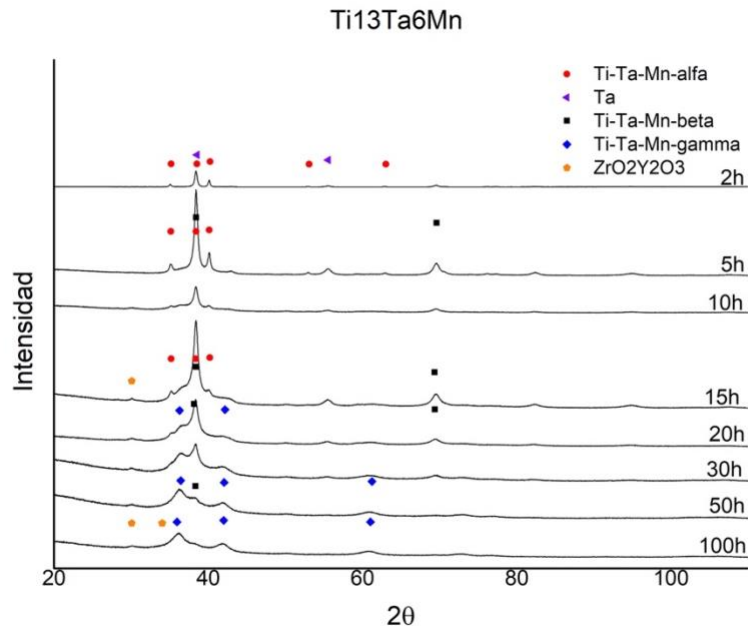


Figura 10: Patrones de difracción de rayos X de polvos molidos entre 5 y 100 horas, Aleación Ti-13Ta-6Mn (%at).

En el tiempo de molienda de 10 horas en la aleación Ti-30Nb-6Sn se presentan 3 fenómenos; (1) se empieza a hacer notoria la transformación de la fase Ti- $\alpha$  a Ti- $\gamma$ , (2) se comienza a observar reflejos pertenecientes al material del cual están fabricados los medios de molienda, es decir, reflejos del compuesto  $ZrO_2Y_2O_3$ , estos reflejos se mantienen presentes todos los difractogramas de los tiempos de molienda superiores y (3) la solubilización del Sn, lo cual se evidencia en la desaparición sus reflejos principales.

Los fenómenos recién mencionados que suceden en la aleación Ti-30Nb-6Sn a las 10 horas de molienda, suceden igualmente para la aleación Ti-13Ta-6Mn pero a distintos tiempos de molienda. Para las 5 horas de molienda, los reflejos pertenecientes al Ta desaparecen, lo cual indica la solubilización de este elemento, además a este tiempo de molienda se inicia la transformación de la fase Ti- $\alpha$ . La presencia de reflejos pertenecientes al compuesto  $ZrO_2Y_2O_3$  se da desde las 15 horas de molienda y permanecen presentes en todos los difractogramas hasta las 100 horas de molienda.

Durante los tiempos de molienda de 15 y 20 horas no se ven mayores diferencias en los difractogramas de rayos X en comparación al correspondiente a las 10 horas de molienda (sin

considerar la continua transformación de la fase  $Ti-\alpha$ , esto se puede apreciar en la disminución de la intensidad de sus reflejos principales (100), (002) y (101)). Sin embargo, a partir de las 30 horas de molienda se presenta una nueva fase metaestable  $Ti-\gamma$ . Esta transformación ha sido reportada por varios autores, entre ellos E. Chicardi et al. [26] en una aleación Ti-Nb-Mn trabajada por AM luego de 20 horas de molienda. E. Pio [22] reportó esta fase en aleaciones de Ti-Ta-Sn, logrando en algunas de sus composiciones (6% atómico de Sn) una transformación del 100% a esta fase metaestable  $Ti-\gamma$ . A diferencia de los autores mencionados, quienes obtuvieron esta fase por medio de AM, T.N. Prasanthi et al. [18] obtuvo esta fase luego de realizar un proceso de unión mecánica a una aleación Ti-Ta-Nb conocida como “soldadura por explosión”, donde concluyeron que la deformación plástica generada debido a la naturaleza del proceso es la responsable de la formación de esta fase metaestable. La formación de la fase metaestable  $Ti-\gamma$  en la aleación de Ti-13Ta-6Mn se presenta a las 20 horas de molienda.

En ambas aleaciones a las 30 horas de molienda desaparece completamente la fase  $Ti-\alpha$ , esta desaparición se atribuye a la transformación de esta a la fase metaestable  $Ti-\gamma$ . I. Manna [21] reportaron la transformación de  $Ti-\alpha$  a  $Ti-\gamma$  utilizando un molino planetario a partir de las 30 horas de molienda, donde concluyeron que esta transformación se debe a la deformación plástica. Además, a este tiempo de molienda, la intensidad del reflejo (110) de  $Ti-\beta$  empieza a disminuir significativamente para ambas aleaciones, con lo cual se puede establecer que esta fase también se está transformando en la fase  $Ti-\gamma$ , esta disminución continua hasta las 100 horas, donde el reflejo (110) de  $Ti-\beta$  es apenas perceptible.

Para ambas aleaciones se pueden observar otros factores en común; (1) el ensanchamiento de todos los reflejos a medida que aumenta el tiempo de molienda y (2) una ligera variación en el parámetro de red de todas las fases, lo cual afecta la posición de los reflejos desplazándolos a ángulos distintos. Estos eventos fueron estudiados por H.S. Kim et al. [65] donde concluyeron que a mayores tiempos de molienda, el ensanchamiento de reflejos en los difractogramas de rayos X se debe al aumento en las microdeformaciones y la disminución del tamaño de partícula, y que el ligero cambio en la posición de los reflejos es debido al cambio en el parámetro de red. M. Dittrich et al. [66] asociaron el desplazamiento angular de los reflejos a la difusión y los esfuerzos inducidos por el aleado mecánico. Además, B. Guo et al. [67]

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

reportó en su investigación que la adición de elementos aleantes incrementa ligeramente el parámetro de red.

### 4.1.2. Caracterización microestructural mediante el método de Rietveld

Con el objetivo de comparar los resultados de la sección 4.1.1. y obtener más información de los difractogramas de rayos X se realiza el refinamiento Rietveld a todos los perfiles de difracción. Los archivos CIF obtenidos en la sección anterior son utilizados en el programa MAUD para poder realizar los refinamientos. Estos archivos CIF contienen la información cristalográfica de cada fase/compuesto.

En la

Tabla 3 se presentan los mejores valores de Rwp obtenidos en el programa MAUD utilizando el método de Rietveld, es importante mencionar que para los tiempos de molienda de 2 y 5 horas en ambas aleaciones no se logró obtener un valor menor a 10. En la

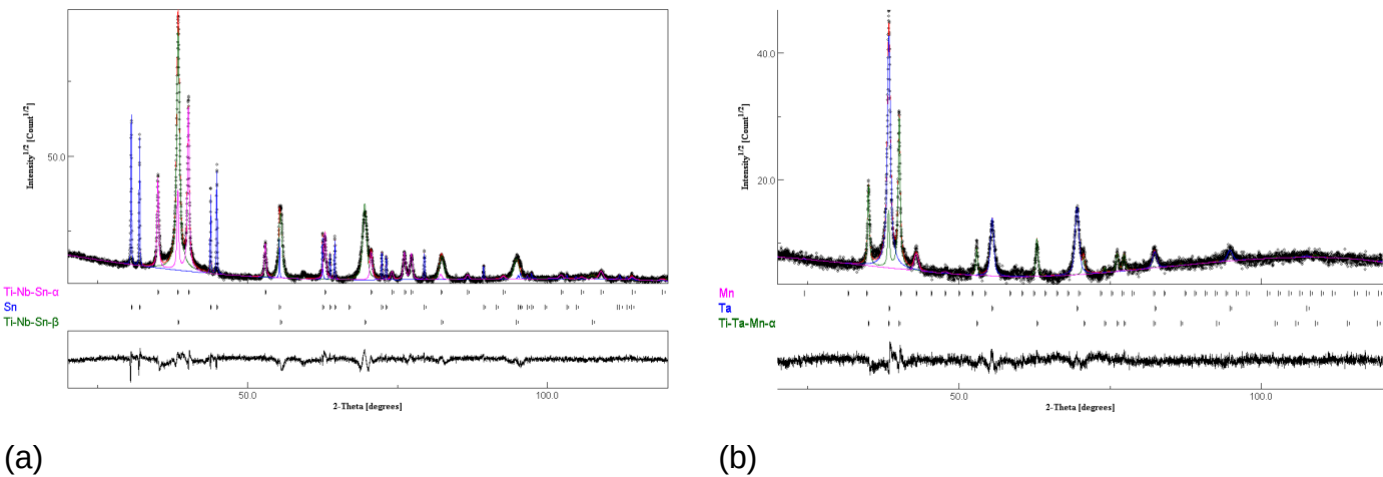


Figura 11: Refinamiento Rietveld para 2 horas de molienda, (a) Ti-30Nb-6Sn, (b) Ti-13Ta-6Mn.

Tabla 3: Valores de Rwp para tiempo de molienda en ambas aleación

|                | Ti-30Nb-6Sn | Ti-13Ta-6Mn |
|----------------|-------------|-------------|
| Tiempo [horas] | Rwp         |             |
| 2              | 11,35       | 13,68       |

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

|     |       |       |
|-----|-------|-------|
| 5   | 12,35 | 12,54 |
| 10  | 7,05  | 6,90  |
| 15  | 7,59  | 5,92  |
| 20  | 6,17  | 5,49  |
| 30  | 4,37  | 5,82  |
| 50  | 5,88  | 4,78  |
| 100 | 5,79  | 5.09  |

Tabla 4Tabla 5 se presentan los resultados del refinamiento Rietveld para las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn, respectivamente. La información en cada tabla incluye; tamaño de cristalita promedio ( $\langle D \rangle$ ), microdeformación cuadrática media ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) y porcentaje en peso de cada fase identificada durante el refinamiento.

En la Figura 11, se muestra el refinamiento de los difractogramas de rayos X de los polvos metálicos aleados mecánicamente para un tiempo de molienda de 2 horas para ambas aleaciones. Al analizar los refinamientos se puede ver inmediatamente una diferencia con respecto a los resultados de la sección anterior. El refinamiento Rietveld logró detectar en la aleación Ti13Ta6Mn la presencia de Mn libre, a diferencia del software Match el cual no lo detectó, esto significa que el Mn al igual que el Ta aún no se encuentra en solución sólida con el Ti. Además, se puede ver en la aleación Ti30Nb6Sn que los planos (002) y (110) de las fases Ti- $\alpha$  y Ti- $\beta$  se encuentran a ángulos similares, lo que genera una superposición de dichos reflejos. Por otro lado, se confirma la ausencia de Ti- $\beta$  a las 2 horas de molienda en la aleación Ti13Ta6Mn. Los elementos aleantes Nb y Ta son del tipo  $\beta$ -isomorfos mientras que los elementos Sn y Mn son del tipo  $\beta$ -eutectoide [49,50,52,68]. I. Kornilov [69] señala en su publicación que los elementos aleantes con radio atómico cercano al del Ti poseen una mayor solubilidad en este (como por ejemplo el Nb y Ta), mientras que los elementos de grupos atómicos más alejados (como es el caso del Sn y el Mn), presentan una solubilidad limitada en el Ti debido a su mayor diferencia en radio atómico. Esto se condice con los resultados obtenidos en ambas aleaciones, donde el Nb y el Ta son los primeros elementos en entrar en

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

solución sólida, mientras que el Sn y el Mn necesitan mayores tiempos de molienda, y por ende mayor energía, para poder entrar en solución sólida.

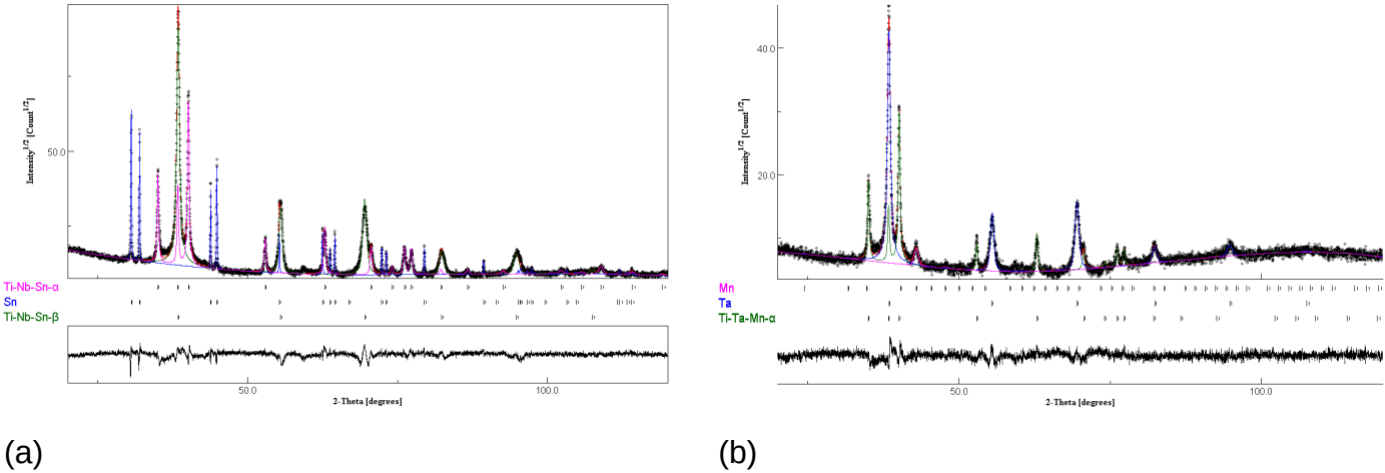


Figura 11: Refinamiento Rietveld para 2 horas de molienda, (a) Ti-30Nb-6Sn, (b) Ti-13Ta-6Mn.

Tabla 3: Valores de Rwp para tiempo de molienda en ambas aleación

|                | Ti-30Nb-6Sn | Ti-13Ta-6Mn |
|----------------|-------------|-------------|
| Tiempo [horas] | Rwp         |             |
| 2              | 11,35       | 13,68       |
| 5              | 12,35       | 12,54       |
| 10             | 7,05        | 6,90        |
| 15             | 7,59        | 5,92        |
| 20             | 6,17        | 5,49        |
| 30             | 4,37        | 5,82        |
| 50             | 5,88        | 4,78        |
| 100            | 5,79        | 5.09        |

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

Tabla 4: Resultados refinamiento Rietveld obtenidos por el software MAUD en la aleación Ti-30Nb-6Sn.

| Tiempo Molienda [h] | TiNbSn- $\alpha$ |                                    |        | TiNbSn- $\beta$ |                                    |        | TiNbSn- $\gamma$ |                                    |        | Sn       |                                    |        | ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                    |        |
|---------------------|------------------|------------------------------------|--------|-----------------|------------------------------------|--------|------------------|------------------------------------|--------|----------|------------------------------------|--------|------------------------------------------------|------------------------------------|--------|
|                     | <D> [nm]         | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]        | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]         | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm] | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]                                       | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso |
| 2                   | 60               | 0,001338                           | 14,0   | 38              | 0,002198                           | 79,6   | -                | -                                  | -      | 229      | 0,000406                           | 6,5    | -                                              | -                                  | -      |
| 5                   | 19               | 0,000017                           | 12,6   | 15              | 0,000842                           | 86,7   | -                | -                                  | -      | 296      | 0,001923                           | 0,7    | -                                              | -                                  | -      |
| 10                  | 82               | 0,006269                           | 2,2    | 11              | 0,000129                           | 72,1   | 389              | 0,028985                           | 13,4   | -        | -                                  | -      | 6                                              | 0,000421                           | 12,3   |
| 15                  | 226              | 0,004192                           | 0,9    | 9               | 0,000000                           | 85,0   | 303              | 0,027586                           | 11,3   | -        | -                                  | -      | 17                                             | 0,008442                           | 2,8    |
| 20                  | 324              | 0,009439                           | 1,9    | 8               | 0,000062                           | 76,4   | 122              | 0,027857                           | 15,9   | -        | -                                  | -      | 9                                              | 0,006825                           | 5,8    |
| 30                  | -                | -                                  | -      | 7               | 0,000049                           | 61,8   | 5                | 0,014475                           | 24,6   | -        | -                                  | -      | 4                                              | 0,004380                           | 13,7   |
| 50                  | -                | -                                  | -      | 6               | 0,000535                           | 50,4   | 4                | 0,005107                           | 36,2   | -        | -                                  | -      | 5                                              | 0,005705                           | 13,3   |
| 100                 | -                | -                                  | -      | 156             | 0,024722                           | 21,9   | 5                | 0,008649                           | 56,5   | -        | -                                  | -      | 24                                             | 0,019948                           | 21,6   |

Tabla 5: Resultados refinamiento Rietveld obtenidos por el software MAUD en la aleación, Ti-13Ta-6Mn.

| Tiempo Molienda [h] | TiTaMn- $\alpha$ |                                    |        | TiTaMn- $\beta$ |                                    |        | TiTaMn- $\gamma$ |                                    |        | Mn       |                                    |        | Ta       |                                    |        | ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                    |        |
|---------------------|------------------|------------------------------------|--------|-----------------|------------------------------------|--------|------------------|------------------------------------|--------|----------|------------------------------------|--------|----------|------------------------------------|--------|------------------------------------------------|------------------------------------|--------|
|                     | <D> [nm]         | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]        | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]         | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm] | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm] | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso | <D> [nm]                                       | $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ | % peso |
| 2                   | 47               | 0,001141                           | 37,9   | -               | -                                  | -      | -                | -                                  | -      | 89       | 0,006904                           | 6,2    | 34       | 0,002333                           | 60,7   | -                                              | -                                  | -      |
| 5                   | 16               | 0,000032                           | 12,9   | 19              | 0,001970                           | 87,1   | -                | -                                  | -      | 189      | 0,006181                           | 1,8    | -        | -                                  | -      | -                                              | -                                  | -      |
| 10                  | 32               | 0,005031                           | 3,5    | 9               | 0,000007                           | 72,0   | 406              | 0,033875                           | 14,7   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 85                                             | 0,005417                           | 9,8    |
| 15                  | 13               | 0,003671                           | 4,7    | 12              | 0,000001                           | 83,5   | 239              | 0,024596                           | 11,8   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 251                                            | 0,001991                           | 0,4    |
| 20                  | 320              | 0,031571                           | 13,6   | 9               | 0,000082                           | 70,1   | 314              | 0,025243                           | 16,4   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 856                                            | 0,011342                           | 2,0    |
| 30                  | -                | -                                  | -      | 7               | 0,008053                           | 75,7   | 30               | 0,021391                           | 23,3   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 1061                                           | 0,006136                           | 1,0    |
| 50                  | -                | -                                  | -      | 3               | 0,008848                           | 63,5   | 9                | 0,012709                           | 33,2   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 1643                                           | 0,007773                           | 3,2    |
| 100                 | -                | -                                  | -      | 3               | 0,012392                           | 47,7   | 6                | 0,009188                           | 45,8   | -        | -                                  | -      | -        | -                                  | -      | 1061                                           | 0,010920                           | 6,4    |

En la Figura 12 se presenta el refinamiento para 10 horas de molienda. En ambas aleaciones se identifica la presencia de Ti- $\gamma$ , a diferencia de la sección anterior donde se identificó esta fase a las 30 y 20 horas en las aleaciones de Ti30Nb6Sn y Ti13Ta6Mn respectivamente. Esta temprana aparición de la fase Ti- $\gamma$  ha sido reportada por algunos autores [22,25,26]. E. Pio [22] obtuvo esta fase metaestable a partir de las 5 horas de molienda en todas sus aleaciones estudiadas. E. Chicardi et al. [26] obtuvo Ti- $\gamma$  desde las 10 horas de molienda en una aleación de TiNbSn.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

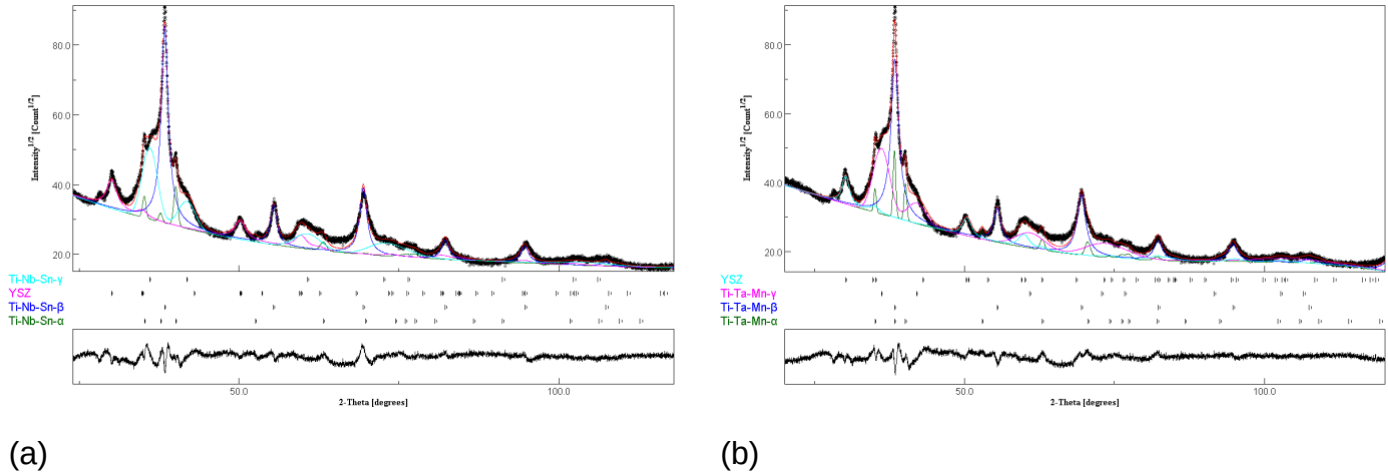


Figura 12: Refinamiento Rietveld para 10 horas de molienda, (a) Ti-30Nb-6Sn, (b) Ti-13Ta-6Mn.

Para el tiempo de 20 horas de molienda (

Figura 13), se observa un incremento en el tamaño de cristalita para Ti- $\alpha$  desde 60 [nm] a 324 [nm] en la aleación TiNbSn y desde 47 [nm] a 320 [nm] en la aleación TiTaMn, y se observa una disminución en el tamaño de cristalita para Ti- $\beta$  desde 38 [nm] a 8 [nm] en la aleación TiNbSn y desde 19 [nm] a 9 [nm] en la aleación TiTaMn. El aumento en el tamaño de cristalita de Ti- $\alpha$  en el proceso de AM ha sido reportado por los autores N. Al-Aqeeli et al. [70], S. Sharma et al. [71] y U. Patil et al. [72], a este fenómeno le han denominado “recristalización mecánica”. Este tiempo de molienda es el último en el cual se encuentra presente la fase Ti- $\alpha$ , lo cual se condice con lo reportado en la sección anterior. Esto se logró corroborar en el software indexando la fase Ti- $\alpha$  para los tiempos de 30, 50 y 100 horas de molienda y obteniendo al final del refinamiento un porcentaje en peso de 0.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

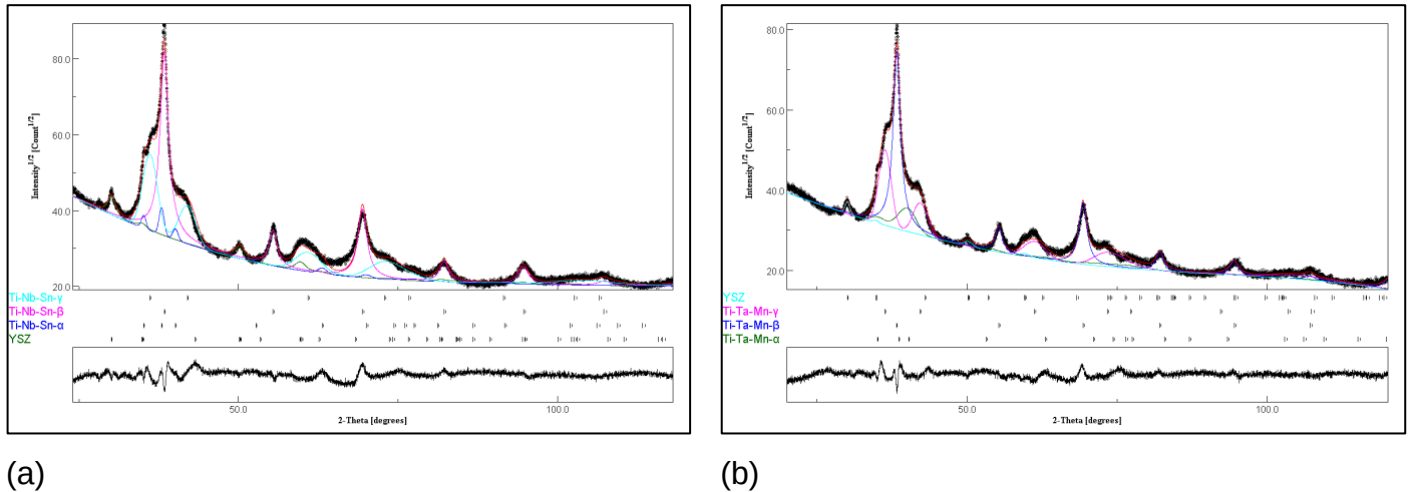


Figura 13: Refinamiento rietveld para 20 horas de molienda, (a) Ti-30Nb-6Sn, (b) Ti-13Ta-6Mn.

En la Figura 14 se presentan los refinamientos para 30 y 50 horas de molienda de la aleación TiNbSn. Al comparar ambos tiempos de molienda es evidente el aumento en la intensidad de los reflejos asociados al Ti- $\gamma$  y en contra parte la disminución de la intensidad del reflejo de Ti- $\beta$ , esto se ve reflejado en el porcentaje en peso de cada fase, donde Ti- $\gamma$  se mantiene al alza, logrando un valor de 36,2 mientras que la fase Ti- $\beta$  refleja una disminución en su porcentaje, alcanzando un 50,4. Además, se observa el ensanchamiento de los reflejos a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo cual indica el aumento en las microdeformaciones y defectos cristalinos. Si bien, la  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  de Ti- $\beta$  aumenta con el tiempo de molienda, no es el caso para Ti- $\gamma$ , la cual por el contrario disminuye. Este fenómeno fue reportado por E. Pio [22] quien lo asocio a que la fase más afectada por las colisiones durante AM es Ti- $\beta$  lo que da lugar a la transformación de esta fase a Ti- $\gamma$ . Los autores M. Carvalho et al. [73] y L. Lu et al. [74] mencionan que las transformaciones de fases están relacionadas con la formación de defectos cristalinos y elevados niveles de microdeformaciones. Por último, se llega en ambas fases tamaño de cristalita nanométrico, 6 [nm] para la fase Ti- $\beta$  y 4 [nm] para la fase Ti- $\gamma$ . C.C. Koch et al. [75] menciona que un material nanoestructurado obtenido por AM posee partículas con un tamaño entre 4 y 15 [nm].

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

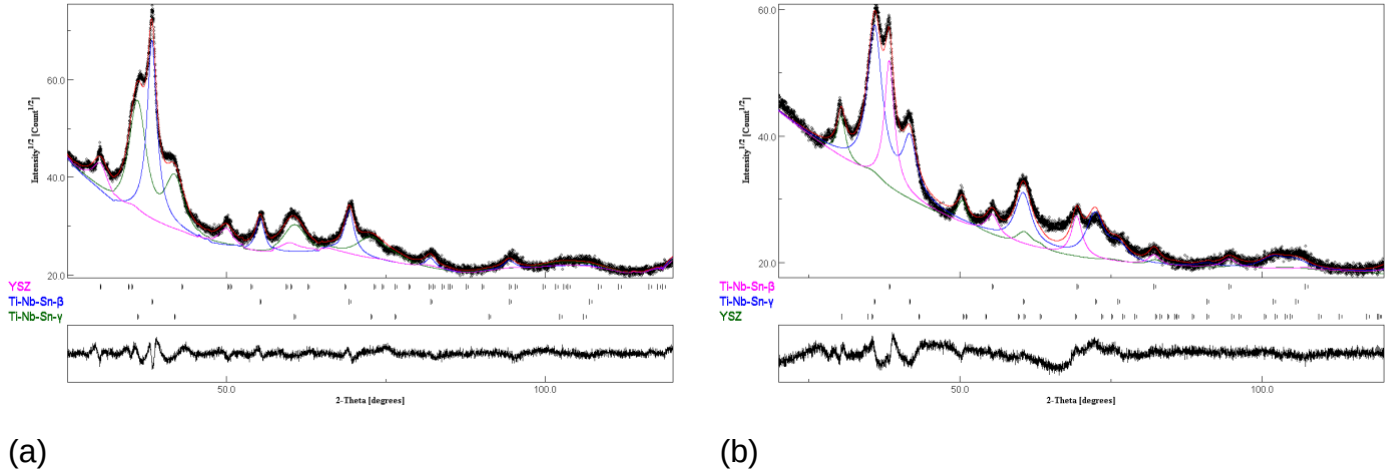


Figura 14: Refinamiento Rietveld de aleación Ti-30Nb-6Sn para (a) 30 horas y (b) 50 horas de molienda.

Para 30 y 50 horas de molienda en la aleación TiTaMn (Figura 15) se observan los mismos eventos que en la aleación TiTaMn, es decir; aumento y disminución del porcentaje en peso de las fases Ti- $\gamma$  y Ti- $\beta$ , respectivamente, aumento y disminución de las microdeformaciones de las fases Ti- $\beta$  y Ti- $\gamma$ , respectivamente y tamaño de cristalita de escala nanométrica.

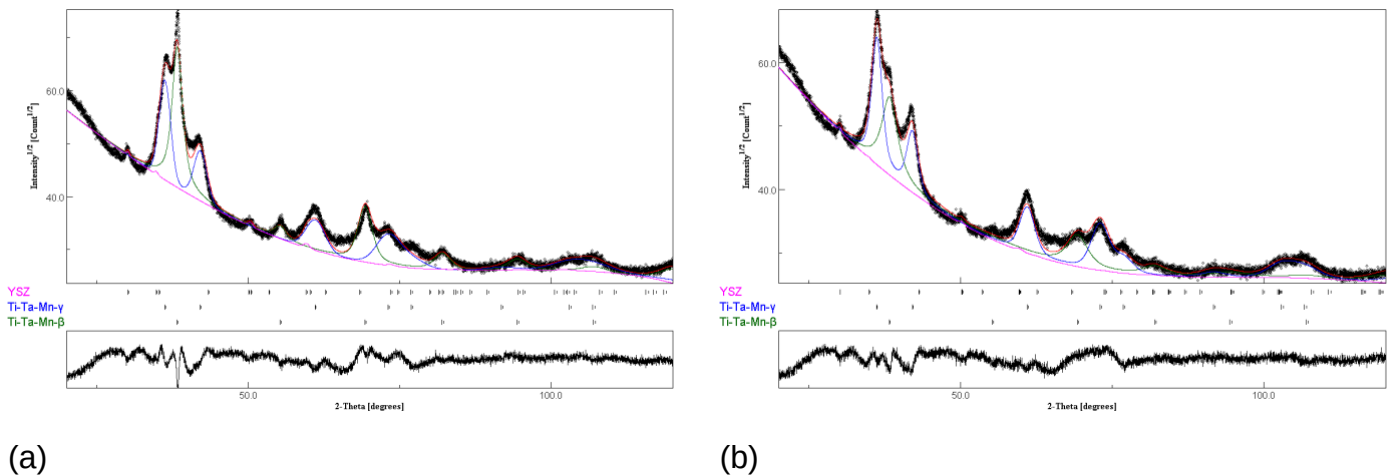


Figura 15: Refinamiento Rietveld de aleación Ti-13Ta-6Mn para (a) 30 horas y (b) 50 horas de molienda.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

Por último, en el periodo de 100 horas de molienda (**Error! Reference source not found.**) se observa una diferencia en el tamaño de cristalita de la fase Ti- $\beta$  en ambas aleaciones. En la aleación TiNbSn se presenta “recristalización mecánica” al aumentar su tamaño de 6 a 156 [nm], mientras que en la aleación TiTaMn el tamaño de cristalita se mantuvo en 3 [nm]. Por parte de la fase Ti- $\gamma$ , el tamaño de cristalita tuvo una variación mínima de 4 a 5 [nm] en la aleación TiNbSn y de 9 a 6 [nm] en la aleación de TiTaMn. Si comparamos la intensidad de los reflejos de Ti- $\beta$  a 100 horas de molienda con los reflejos a menores tiempos, es evidente que a 100 horas se obtienen las menores intensidades, lo cual se hace palpable en el porcentaje en peso de esta fase. Se obtienen los valores de 21,9% y 47,7% para TiNbSn y TiTaMn, respectivamente.

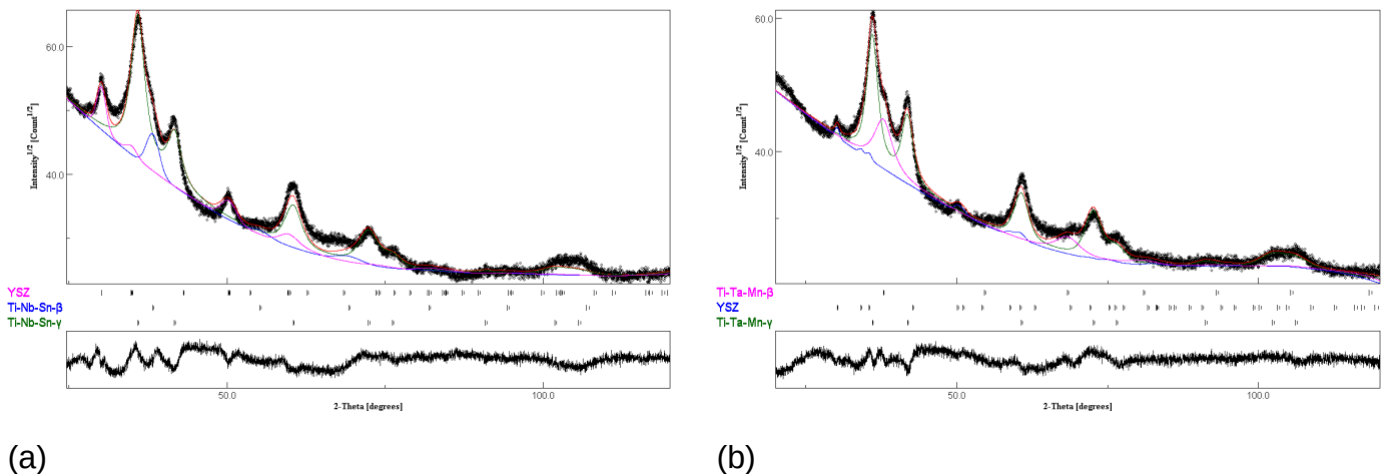


Figura 16: Refinamiento rietveld para 100 horas de molienda, (a) Ti-30Nb-6Sn, (b) Ti-13Ta-6Mn.

En la Figura 17 se presenta gráficamente la variación del porcentaje en peso en ambas aleaciones en función del tiempo de molienda. En ambos casos se presentan las mismas tendencias; (1) disminución de la cantidad de fase Ti- $\alpha$  desde 14% hasta 1,9% a las 20 horas en la aleación TiNbSn y una disminución desde 37,9% hasta 13,6% a las 20 horas de molienda, esta disminución también fue reportada K. Asano et al [20] en un aleación de Ti similar, atribuyendo esta transformación de Ti- $\alpha$  a Ti- $\gamma$  a las fallas de apilamiento que acumulo la fase Ti- $\alpha$  durante el proceso de AM, (2) disminución de la cantidad de Ti- $\beta$ , que al igual que la fase

Ti- $\alpha$  se transforma en la fase Ti- $\gamma$ , (3) aumento de la cantidad de fase Ti- $\gamma$  y (4) aumento del contaminante  $ZrO_2Y_2O_3$  que se debe al continuo desgaste al que se someten los medios de molienda.

Si observamos la tendencia de las fases Ti- $\beta$  y Ti- $\gamma$  se puede señalar que ninguna ha logrado un estado estacionario en cuanto a su porcentaje en peso, por lo que se podría esperar que a mayores tiempos de molienda se presenten cambios en la cantidad de ambas fases.

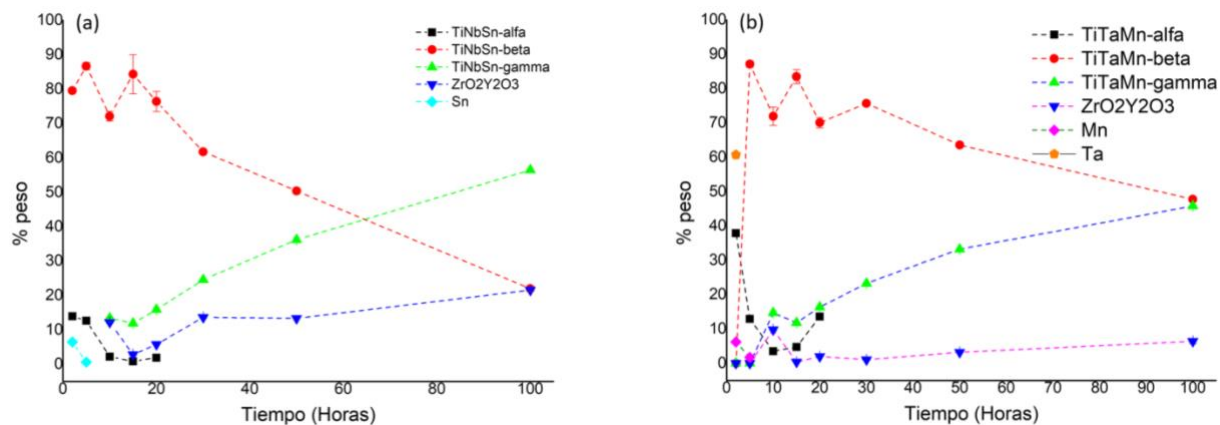


Figura 17: Variación porcentaje en peso en función del tiempo de molienda, (a) TiNbSn, (b) TiTaMn.

En la Figura 18 se presenta gráficamente la variación del tamaño de cristalita para ambas aleaciones. La variación de tamaño de cristalita de la fase Ti- $\alpha$  es similar en ambas aleaciones, se presenta un aumento continuo del tamaño de cristalita que fue justificada por la recrystalización mecánica, para la aleación TiNbSn se inicia en un tamaño de 60 [nm] hasta llegar a los 324 [nm] mientras que la aleación TiTaMn inicia en un tamaño de 47 [nm] y realiza un salto considerable a las 20 horas donde alcanza los 320 [nm]. La fase Ti- $\beta$  presenta un comportamiento similar en ambas aleaciones hasta las 50 horas de molienda donde se mantienen tamaños de cristalita inferiores a los 10 [nm], luego a las 100 horas de molienda el tamaño de cristalita en la aleación TiNbSn hace un gran salto hasta los 156 [nm], lo cual se adjudica a la recrystalización mecánica. El tamaño de cristalita de la fase Ti- $\gamma$  tiene una tendencia a disminuir con el aumento del tiempo de molienda llegando a valores de 5 y 6 [nm] en la aleación de TiNbSn y TiTaMn respectivamente.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

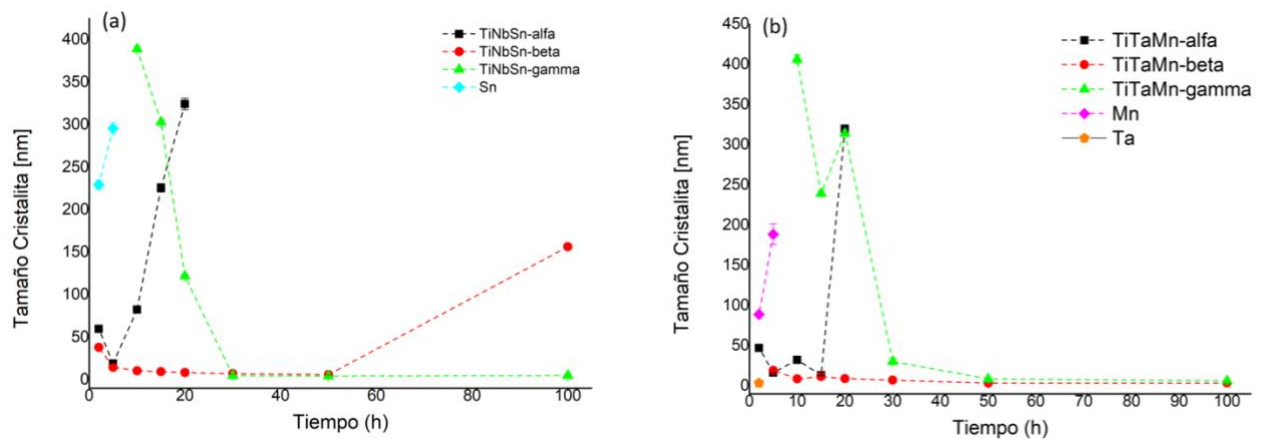


Figura 18: Variación del tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda, (a) TiNbSn, (b) TiTaMn.

La variación de las microdeformaciones en ambas aleaciones en función del tiempo de molienda se presenta en la Figura 19. Considerando el fenómeno de recrystalización mecánica mencionado por N. Al-Aqeeli et al. [70], S. Sharma et al. [71] y U. Patil et al. [72] donde se espera una disminución de las microdeformaciones, es evidente que existe una discrepancia entre este razonamiento y los resultados obtenidos, ya que se presenta de manera conjunta aumento de tamaño de cristalita junto con aumento en las microdeformaciones. Esto se puede ver para la fase Ti- $\alpha$  a las 20 horas de molienda en ambas fases y en la fase Ti- $\beta$  a las 100 horas en la aleación TiNbSn.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

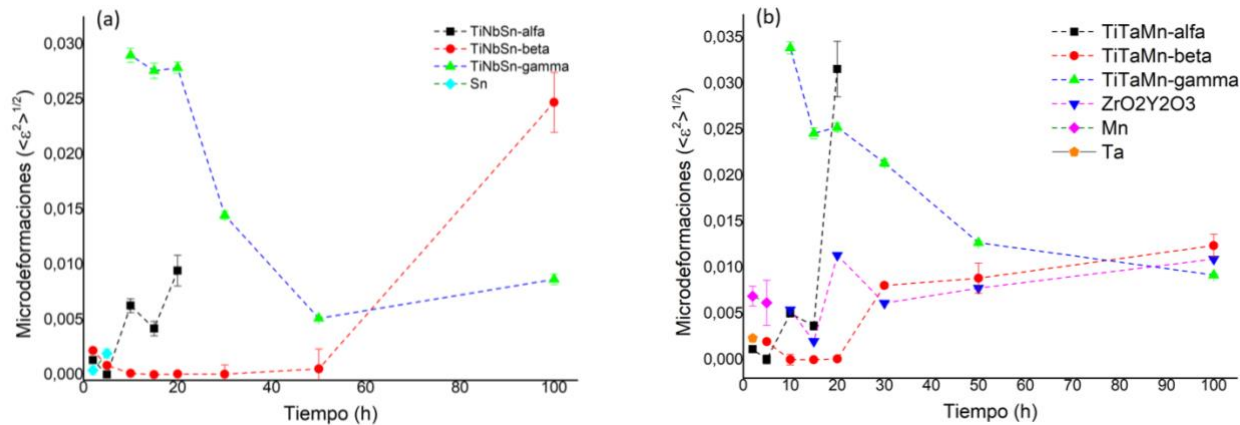


Figura 19: Variación de las microdeformaciones en función del tiempo de molienda, (a) TiNbSn, (b) TiTaMn.

Los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos X son claves y necesarios para los cálculos termodinámicos que se realizan en la siguiente sección.

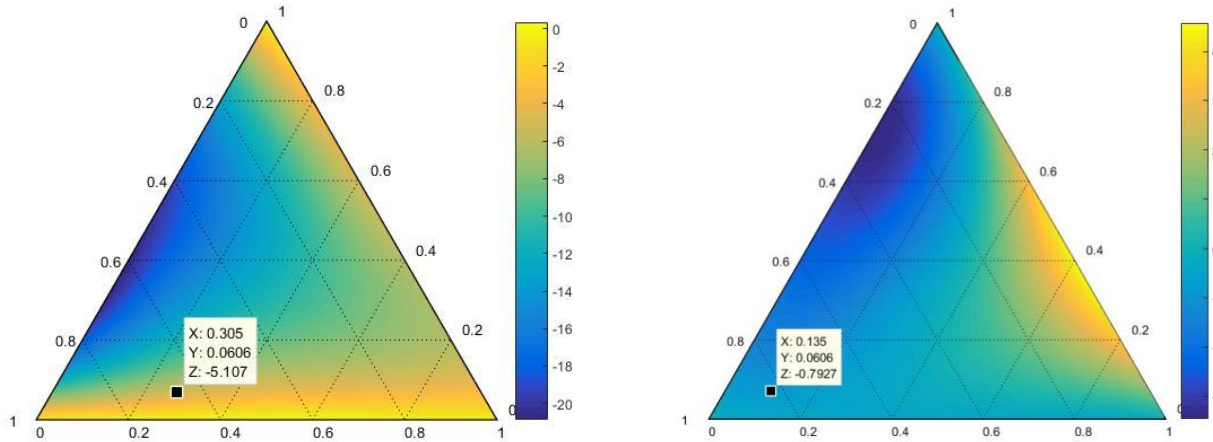
## 4.2. Estudio termodinámico

Los defectos cristalinos producidos durante aleado mecánico que se analizarán serán dislocaciones y nuevos bordes de grano. La energía libre de Gibbs aumenta cuando la densidad de dislocaciones aumenta debido al aumento en la energía elástica almacenada. La energía libre de Gibbs también aumenta debido a la creación de nuevas interfases, esto se produce al disminuir el tamaño de cristalita durante el proceso de aleado mecánico [60,61]. Con los elementos de cada aleación y su composición se calcula la energía libre de Gibbs ideal y de mezcla (Figura 20). Estos valores se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Energía libre de Gibbs ideal y de mezcla para ambas aleaciones [61].

| Aleación    | Energía libre de Gibbs Ideal<br>[kJ/mol] | Energía libre de Gibbs de Mezcla<br>[kJ/mol] |
|-------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Ti-30Nb-6Sn | -2,107                                   | -5,107                                       |
| Ti-13Ta-6Mn | -1,142                                   | -0,793                                       |

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.



(a)

(b)

Figura 20: Energía libre de mezcla. (a)TiNbSn, (b) TiTaMn.

Los datos de la caracterización microestructural que son utilizados en estos cálculos son; tamaño de cristalita, microdeformaciones y parámetro de red.

En la Tabla 7 se presentan los valores de  $\gamma$  para cada elemento [76].

Tabla 7: Energía de interfase borde grano/borde de grano [76].

| Elemento  | $\gamma$ [J/m <sup>2</sup> ] |
|-----------|------------------------------|
| Titanio   | 0,414                        |
| Niobio    | 0,694                        |
| Estaño    | 0,158                        |
| Tántalo   | 0,944                        |
| Manganeso | 0,412                        |

Para obtener la densidad de dislocaciones se utiliza la siguiente fórmula [77] y la fracción de dislocaciones de tornillo se asume 0 [78], donde  $\xi$  corresponde a los esfuerzos y b corresponde al vector de burger,  $\xi$  se obtiene a partir de las microdeformaciones con la siguiente ecuación [79].

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

$$\rho = \frac{2\xi^2}{b^2} \quad (17)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \xi \quad (18)$$

Por otro lado el vector de Burger se calcula en base a la estructura cristalina de cada fase y/o elemento, en la Tabla 8 se presentan los planos y direcciones compactas para cada tipo de estructura cristalina [80], donde “a” corresponde al parámetro de red.

Tabla 8: Planos y vectores preferenciales según estructura cristalina,

| Estructura Cristalina | Plano/Vector | Dirección | Magnitud                            |
|-----------------------|--------------|-----------|-------------------------------------|
| HCP                   | (110)/<110>  | 1/3<110>  | $\frac{a}{3}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}$ |
|                       | (100)/<110>  | 1/3<110>  | $\frac{a}{3}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}$ |
| BCC                   | (110)/<111>  | 1/2<111>  | $\frac{a}{2}\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}$ |
| FCC                   | (111)/<110>  | 1/2<110>  | $\frac{a}{2}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}$ |

Por último, en base a lo que menciona Salinas V. et al [78] en su estudio, el “external cut-off” es de 40 a 50 veces la magnitud del vector de Burger. En la Tabla 9 se presentan los resultados de energía almacenada ( $G^{\text{almacenada}}$ ) durante el proceso de aleado mecánico. A partir de los resultados en la Tabla 6 se puede asegurar que la aleación Ti-30Nb-6Sn tiene una tendencia natural a formar la aleación debido a que su energía libre de Gibbs de mezcla es más negativa que la energía libre de Gibbs ideal, por lo que se puede concluir que a todos los tiempos de molienda es posible obtener solución sólida en las distintas fases del titanio [59–61].

En la aleación Ti-13Ta-6Mn la energía libre de Gibbs de mezcla es menos negativa que la energía libre de Gibbs ideal, por lo que es necesario añadir energía al sistema para promover la formación de solución sólida. Esta diferencia es de 0,3488 [kJ/mol] y corresponde a la energía que se debe añadir para formar solución sólida. En todos los tiempos de molienda se logra añadir más de la energía necesaria, por lo que se concluye lo mismo que en la aleación Ti-30Nb-6Sn.

Tabla 9: Resultados cálculo termodinámico de energía almacenada.

| Tiempo [h] | Ti-30Nb-6Sn                                    |                                     | Ti-13Ta-6Mn                                    |                                     |
|------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|
|            | Fase                                           | G <sub>almacenada</sub><br>[kJ/mol] | Fase                                           | G <sub>almacenada</sub><br>[kJ/mol] |
| 2          | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Sn             | 0,663<br>1,861<br>0,101             | Titanio-alfa<br>Tantalo<br>Mn                  | 0,705<br>9,685<br>23,043            |
| 5          | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Sn             | 1,454<br>2,048<br>1,287             | Titanio -alfa<br>Titanio-beta<br>Mn            | 1,582<br>2,320<br>18,333            |
| 10         | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma  | 4,828<br>2,607<br>8,479             | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma  | 3,867<br>3,011<br>8,428             |
| 15         | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma  | 2,057<br>2,915<br>10,326            | Titanio-alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma  | 3,615<br>2,241<br>10,361            |
| 20         | Titanio -alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma | 1,583<br>3,261<br>25,827            | Titanio -alfa<br>Titanio-beta<br>Titanio-gamma | 4,617<br>2,877<br>8,085             |
| 30         | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 3,882<br>34,077                     | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 20,003<br>71,473                    |
| 50         | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 4,775<br>12,913                     | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 27,253<br>45,823                    |
| 100        | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 17,007<br>24,377                    | Titanio-beta<br>Titanio-gamma                  | 12,773<br>31,363                    |

Finalmente, el tiempo de molienda óptimo vendrá dado por la cantidad de fase que se desee y cuando esta alcance el tamaño de cristalita nanométrico, es decir, si el objetivo es obtener el mayor porcentaje posible de fase Ti- $\gamma$  en la aleación se tendrá que moler los polvos hasta las 100 horas, Sin embargo, se obtiene tamaño de cristalita nanométrico a partir de las 30 y 50 horas en las aleaciones Ti-30Nb-6Sn y Ti-13Ta-6Mn respectivamente, por lo que se puede considerar estos dos como tiempo óptimo de molienda.

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

Se identificó con el estudio de patrones de difracción de rayos X la evolución, formación y desaparición de las fases de titanio. La fase metaestable Ti- $\gamma$  fue identificada en ambas aleaciones a partir de las 10 horas de molienda. La fase Ti- $\alpha$  fue identificada en ambas aleaciones hasta las 20 horas de molienda, esto fue corroborado por medio del programa MAUD al obtener 0% en peso de esta fase para tiempos superiores a 20 horas. La desaparición de esta fase fue atribuida a su transformación a la fase Ti- $\gamma$  donde a medida que el porcentaje en peso de Ti- $\alpha$  disminuía el porcentaje en peso de Ti- $\gamma$  aumentaba. En la aleación TiNbSn la fase Ti- $\gamma$  obtuvo el máximo porcentaje en peso de 56,5 a las 100 horas de molienda, mientras que la aleación TiTaMn obtuvo un máximo de 45,8% también a las 100 horas de molienda. La elevada presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase  $\beta$  hizo que en las primeras horas de molienda la cantidad de fase Ti- $\beta$  fuera elevada, específicamente 79,6% y 89,1% en peso en las aleaciones de TiNbSn y TiTaMn respectivamente, luego por efecto del proceso de molienda estos porcentajes en peso disminuyeron paulatinamente hasta sus valores mínimos de 21,9% y 47,7% respectivamente a las 100 horas de molienda. El comportamiento obtenido en términos de los porcentajes en pesos de las fases indica que, a mayores tiempos de molienda, y por ende mayores niveles de deformación, se favorece la formación de la fase metaestable Ti- $\gamma$ .

En cuanto a los elementos aleantes, aquellos pertenecientes al grupo  $\beta$ -eutectoide fueron los últimos en entrar en solución sólida según los resultados de DRX, lo cual se condice con otros estudios, donde indican que este tipo de elementos aleantes tienen una menor solubilidad en comparación con los elementos  $\beta$ -isomorfos.

En base a la información sobre tamaño de cristalita obtenido se concluye que en el caso de Ti- $\alpha$  se presenta recrystalización mecánica, lo cual se evidencia en el aumento en el tamaño de cristalita. Para la aleación TiNbSn se presenta un aumento en tamaño de cristalita a partir de las 5 horas de molienda desde 19 [nm] a 324 [nm], mientras que la aleación TiTaMn presenta este fenómeno en el periodo de 20 horas de molienda, donde aumenta el tamaño de cristalita de 13 [nm] a 320 [nm].

Por medio del refinamiento Rietveld, se aprecia el aumento de las microdeformaciones a medida que aumentan las horas de molienda, las cuales causan la transformación de la fase

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

Ti- $\beta$  a la Ti- $\gamma$ . Además, la fase metaestable Ti- $\gamma$  en ambas aleaciones alcanzan tamaños nanométricos de 4 [nm] y 15 [nm].

Finalmente, los cálculos termodinámicos arrojaron que la aleación Ti-30Nb-6Sn posee una tendencia natural a formar solución sólida mientras que la aleación Ti-13Ta-6Mn necesita de energía adicional para formar solución sólida. La cantidad de energía necesaria para que esta aleación forme solución sólida se da para todos los tiempos de molienda. Por ende, el tiempo óptimo de molienda será aquel donde haya presencia de Ti- $\gamma$  y se cumpla con la condición solución sólida en la aleación. El tiempo óptimo de molienda es a las 10 horas de molienda en ambas aleaciones, se selecciona este como el tiempo óptimo debido a que es el tiempo mínimo donde se cumplen las dos condiciones, lo cual permite ahorrar tiempo y energía.

## Referencias

- [1] SENAMA | Servicio Nacional del Adulto Mayor, (n.d.). <http://www.senama.gob.cl/noticias/proyecciones-del-ine-dan-cuenta-de-un-aumento-en-la-esperanza-de-vida-tanto-de-hombres-como-de-mujer> (accessed November 21, 2019).
- [2] INE, Diagnóstico de la situación Económica y Social de los Adultos Mayores, (n.d.). [http://www.desarrollosocialyfamilia.gob.cl/btca/txtcompleto/mideplan/sit.econ.y.soc\\_a.mayores.pdf](http://www.desarrollosocialyfamilia.gob.cl/btca/txtcompleto/mideplan/sit.econ.y.soc_a.mayores.pdf). (accessed September 3, 2019).
- [3] INE, Compendio Estadístico, (2017).
- [4] INE, Demográficas y Vitales, (n.d.). <https://www.ine.cl/estadisticas/demograficas-y-vitales> (accessed September 3, 2019).
- [5] Superintendencia de Salud, Gobierno de Chile - Patologías garantizadas AUGE, (n.d.). <http://www.supersalud.gob.cl/664/w3-propertyname-501.html> (accessed November 21, 2019).
- [6] Biomaterials | VentureRadar search, (n.d.). <https://www.ventureradar.com/search/ranked/Biomaterials/> (accessed November 21, 2019).
- [7] BIOMATERIALES: Características y aplicaciones – Biomedica y Clínica, (n.d.). <https://franciscoalavez.wordpress.com/2007/12/19/biomateriales-caracteristicas-y-aplicaciones/> (accessed November 21, 2019).
- [8] G.M. Raghavendra, K. Varaprasad, T. Jayaramudu, Biomaterials: Design, Development and Biomedical Applications, Nanotechnol. Appl. Tissue Eng. (2015) 21–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9>.
- [9] K. Prasad, O. Bazaka, M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, R. Symes, M. Tieppo, C. Collins, A. Cao, D. Markwell, K. Ostrikov, K. Bazaka, Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities, Materials (Basel). 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10080884>.
- [10] M. Niinomi, M. Nakai, Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone, Int. J. Biomater. (2011). <https://doi.org/10.1155/2011/836587>.

- [11] C. Oldani, A. Dominguez, Titanium as a Biomaterial for Implants, in: Recent Adv. Arthroplast., InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/27413>.
- [12] M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 20 (2013) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.014>.
- [13] N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato, M. Niinomi, Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy: Plate fixation of tibia fracture model in rabbit, in: J. Mater. Sci. Mater. Med., 2008: pp. 1581–1586. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3372-y>.
- [14] C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, M.A. Meyers, Biomedical applications of titanium and its alloys, Jom. 60 (2008) 46–49. <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>.
- [15] Titanium Alloys - Alpha, Beta and Alpha-Beta Alloys, (n.d.). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=915> (accessed September 3, 2019).
- [16] A. Mouritz, Titanium alloys for aerospace structures and engines, in: Introd. to Aerosp. Mater., Elsevier, 2012: pp. 202–223. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.202>.
- [17] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiquee, Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review Surface Modifications through FSP View project MACHINING View project, Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater. Eng. 8 (2014) 726–731. <https://www.researchgate.net/publication/265396160>.
- [18] T.N. Prasanthi, C. Sudha, Ravikirana, S. Saroja, Formation and reversion of metastable fcc phase in a Ti-5Ta-2Nb explosive clad, Mater. Charact. 116 (2016) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.03.022>.
- [19] P. Atterjee, S.P.S. Upta, An X-ray diffraction study of strain localization and anisotropic dislocation contrast in nanocrystalline titanium, Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop. 81 (2001) 49–60. <https://doi.org/10.1080/01418610108216617>.
- [20] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis process of Mg-Ti BCC alloys by means of ball milling, J. Alloys Compd. 486 (2009) 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.140>.
- [21] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, H.J. Fecht, Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition, J. Appl. Phys. 93 (2003) 1520–1524.

<https://doi.org/10.1063/1.1530718>.

- [22] E. Pio, SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN Ti-13%Ta-X%Sn MEDIANTE ALEADO MECÁNICO, (2018) 121.
- [23] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and Milling, 2554. <http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>.
- [24] G. Han, X. Lu, Q. Xia, B. Lei, Y. Yan, C.J. Shang, Face-centered-cubic titanium - A new crystal structure of Ti in a Ti-8Mo-6Fe alloy, J. Alloys Compd. 748 (2018) 943–952. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.218>.
- [25] C. Aguilar, C. Martinez, K. Tello, S. Palma, A. Delonca, F. San Martín, I. Alfonso, Thermodynamic analysis of the formation of FCC and BCC solid solutions of ti-based ternary alloys by mechanical alloying, Metals (Basel). 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/met10040510>.
- [26] E. Chicardi, C. García-Garrido, M.J. Sayagués, Y. Torres, V. Amigó, C. Aguilar, Development of a novel fcc structure for an amorphous-nanocrystalline Ti-33Nb-4Mn (at.%) ternary alloy, Mater. Charact. 135 (2018) 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.021>.
- [27] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling, J. Alloys Compd. 480 (2009) 558–563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.086>.
- [28] R.M. German, Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, (2005).
- [29] I. Chang Dr, Y. Zhao, Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857098900>.
- [30] PULVIMETALURGIA, (n.d.). <https://www.cec.uchile.cl/~rhpalma/pulvimetalurgia/index.html> (accessed September 29, 2019).
- [31] G. Buffa, A. Ducato, L. Fratini, FEM based prediction of phase transformations during Friction Stir Welding of Ti6Al4V titanium alloy, Mater. Sci. Eng. A. 581 (2013) 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.009>.
- [32] A. Bautista Hernández, J.H. Camacho García, M. Salazar Villanueva, E. Chigo Anota, A. Macias Cervantes, Esfuerzo triaxial ideal de Ti, Zr y Hf con estructura fcc: Un estudio de primeros principios, Rev. Mex. Fis. 57 (2011) 140–145.

- [33] D.H. Hong, T.W. Lee, S.H. Lim, W.Y. Kim, S.K. Hwang, Stress-induced hexagonal close-packed to face-centered cubic phase transformation in commercial-purity titanium under cryogenic plane-strain compression, *Scr. Mater.* 69 (2013) 405–408. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.038>.
- [34] D. He, J.C. Zhu, S. Zaefferer, D. Raabe, Y. Liu, Z.L. Lai, X.W. Yang, Influences of deformation strain, strain rate and cooling rate on the Burgers orientation relationship and variants morphology during  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation in a near  $\alpha$  titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 549 (2012) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.110>.
- [35] Z. Li, X. Cheng, J. Li, H. Wang, Formation of face-centered cubic titanium in laser surface re-melted commercially pure titanium plate, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 767–773. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.004>.
- [36] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Arkhipov, A.E. Shestakov, Phase transitions in crystals with a BCC structure, *Phys. Met. Metallogr.* 109 (2010) 568–584. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10060025>.
- [37] G.B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC  $\rightarrow$  BCC and other martensitic transformations, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 1905–1914. <https://doi.org/10.1007/BF02654988>.
- [38] A.N.D.D. Of, Pergamon SYNTHESIS , PROCESSING , A N D DEFORMATION OF BULK N A N O P H A S E Fe-28Al-2Cr INTERMETALLIC M . JAIN and T . CHRISTMAN, 42 (1994) 1901–1911.
- [39] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, Displacement reactions during mechanical alloying, *Metall. Trans. A.* 21 (1990) 2789–2794. <https://doi.org/10.1007/BF02646073>.
- [40] W. Lee, S.I. Kwun, mechanisms, 6 (1996).
- [41] L. Takacs, V. Šepelák, Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5487–5489. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039271.90810.5b>.
- [42] BASES TEORICAS PULVIMETALURGIA, (n.d.). <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4924/fichero/Capitulo+2.pdf> (accessed March 17, 2021).
- [43] M. Oehring, R. Bormann, Nanocrystalline alloys prepared by mechanical alloying and ball milling, *Mater. Sci. Eng. A.* 134 (1991) 1330–1333. <https://doi.org/10.1016/0921->

5093(91)90984-U.

- [44] E. Szewczak, J.W. Wyrzykowski, SIZE OF Ti-Al POWDERS, *Acta Metall.* 12 (1999) 171–174.
- [45] Titanium Properties and Characteristics, (n.d.). <https://www.thebalance.com/metal-profile-titanium-2340158> (accessed September 30, 2019).
- [46] F. Cardarelli, F. Cardarelli, Less Common Nonferrous Metals, *Mater. Handb.* (2018) 317–695. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7_4).
- [47] D. Eylon, S. Fujishiro, P.J. Postans, F.H. Froes, High-Temperature Titanium Alloys—A Review, *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 36 (1984) 55–62. <https://doi.org/10.1007/BF03338617>.
- [48] F.H. Froes, Titanium. *Physical Metallurgy Processing and Applications.*, n.d.
- [49] A. Bhattacharjee, B. Saha, J.C. Williams, Titanium Alloys: Part 1—Physical Metallurgy and Processing, in: Springer, Singapore, 2017: pp. 91–115. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_5).
- [50] Metallurgy of Titanium and its Alloys, (n.d.). <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/titanium.html> (accessed September 30, 2019).
- [51] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials Properties Handbook - Titanium Alloys: 17.7 High-Temperature Strength*, 1994. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt007TGO51/materials-properties/ti-5al-2-5sn-high-temperature>.
- [52] J. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM Int. (1987).
- [53] The Lockheed SR-71 “BLACKBIRD” | TMS Titanium, (n.d.). <https://tmstitanium.com/the-lockheed-sr-71-blackbird/> (accessed June 21, 2020).
- [54] Titanium, the metal of choice in Sporting Goods | Titanium Supplier | Buy Titanium Metal, (n.d.). <https://titaniumprocessingcenter.com/titanium-the-metal-of-choice-in-sporting-goods/> (accessed June 21, 2020).
- [55] M. Balazic, J. Kopac, M.J. Jackson, W. Ahmed, Review: titanium and titanium alloy applications in medicine, 2007. <https://doi.org/10.1504/IJNBM.2007.016517>.
- [56] Y. Luo, L. Yang, M. Tian, *Application of biomedical-grade titanium alloys in trabecular bone and artificial joints*, Woodhead Publishing Limited, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857092205.181>.

- [57] H. Koizumi, Y. Takeuchi, H. Imai, T. Kawai, T. Yoneyama, Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses, *J. Prosthodont. Res.* 63 (2019) 266–270. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2019.04.011>.
- [58] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1661–1669. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>.
- [59] D.R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 2003. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [60] C. Aguilar, D. Guzmán, F. Castro, V. Martínez, F. De Las Cuevas, S. Lascano, T. Muthiah, Fabrication of nanocrystalline alloys Cu-Cr-Mo super saturated solid solution by mechanical alloying, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.060>.
- [61] C. Aguilar, P. Martin, E. Pio, C. Salvo, G.O. Neves, Materials analysis applying thermodynamic (MAAT) software: A friendly and free tool to analyze the formation of solid solutions, amorphous phases and intermetallic compounds, *Comput. Phys. Commun.* 259 (2021) 107573. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107573>.
- [62] Molino de bolas planetario PM 400 - RETSCH - molienda rápida y potente, (n.d.). <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-400/funcionamiento-caracteristicas/> (accessed March 17, 2021).
- [63] S. Petrick Casagrande, R.C. Blanco, Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, 2 (2004) 1–5.
- [64] M. Dittrich, G. Schumacher, Evolution of crystallite size, lattice parameter and internal strain in Al precipitates during high energy ball milling of partly amorphous Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub> alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 604 (2014) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.004>.
- [65] H.S. Kim, B. Madavali, T.J. Eom, C.M. Kim, J.M. Koo, T.H. Lee, S.J. Hong, Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron al-powders, *Arch. Metall. Mater.* 60 (2015) 1235–1239. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0105>.
- [66] M. Dittrich, G. Schumacher, Materials Science & Engineering A Evolution of crystallite size , lattice parameter and internal strain in Al precipitates during high energy ball milling of partly amorphous, 604 (2014) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.004>.

- [67] W. Guo, S. Martelli, F. Padella, M. Magini, N. Burgio, E. Paradiso, U. Franzoni, F.C.C. Metastable Phase Induced in the Ti-Al System by Mechanical Alloying of Pure Elemental Powders, Mater. Sci. Forum. 88–90 (1992) 139–146. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.88-90.139>.
- [68] J.C. Williams, Belov A. F., Titanium and Titanium Alloys, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1758-7>.
- [69] I.I. Kornilov, Solubility of the elements in tit, (1953) 329–335.
- [70] N. Al-Aqeeli, C. Suryanarayana, M.A. Hussein, Formation of an amorphous phase and its crystallization in the immiscible Nb-Zr system by mechanical alloying, J. Appl. Phys. 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4825325>.
- [71] S. Sharma, C. Suryanarayana, Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys, J. Appl. Phys. 102 (2007) 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.2800840>.
- [72] U. Patil, S.J. Hong, C. Suryanarayana, An unusual phase transformation during mechanical alloying of an Fe-based bulk metallic glass composition, J. Alloys Compd. 389 (2005) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.020>.
- [73] M.H. Carvalho, M.R. Piton, O.. Lemine, H.V.A. Galeti, E.C. Pereira, Y.G. Gobato, A.J.A. Oliveira, Effects of strain, defects and crystal phase transition in mechanically milled nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, Nanotechnology. 29 (2018).
- [74] L. Lu, M.O. Lai, S. Zhang, Diffusion in mechanical alloying, J. Mater. Process. Technol. 67 (1997) 100–104. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02826-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02826-9).
- [75] C.C. Koch, Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities, Nanostructured Mater. 9 (1997) 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00014-7).
- [76] Q. Jiang, H.M. Lu, Size dependent interface energy and its applications, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 427–464. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.07.001>.
- [77] P. Bhaskar, A. Dasgupta, V.S. Sarma, U.K. Mudali, S. Saroja, Mechanical properties and corrosion behaviour of nanocrystalline Ti-5Ta-1.8Nb alloy produced by cryo-rolling, Mater. Sci. Eng. A. 616 (2014) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.08.016>.
- [78] V. Salinas, C. Aguilar, R. Espinoza-González, F. Lund, N. Mujica, In situ monitoring of dislocation proliferation during plastic deformation using ultrasound, Int. J. Plast. 97 (2017) 178–193. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.06.001>.

- [79] L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method, J. Appl. Crystallogr. 23 (1990) 246–252. <https://doi.org/10.1107/S0021889890002382>.
- [80] D. Hull, D.. Bacon, Introduction to dislocations, 1966. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90102-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(66)90102-0).

## ANEXOS

### ANEXO A: Procedimiento experimental detallado

#### Pesaje de medios de molienda y polvos metálicos

Se realiza el pesaje de los polvos metálicos y los medios de molienda en una balanza analítica ( $\pm 1^{-4}$ g), los porcentajes y pesos agregados a los recipientes se pueden observar en las tablas Tabla 10 y Tabla 11. Posteriormente al vaciado de los polvos metálicos y al ACP a los recipientes, se trasladan a la pre-cámara, la cual es purgada y enriquecida de gas argón (Ar), para realizar el sellado de los recipientes, Finalmente se extraen de la cámara de guantes.

Tabla 10: Pesaje de polvos.

| Muestra   | Peso polvos metálicos [g] |         |        |         |        | % atómico<br>% peso |             |           |             |            | 2%wt<br>Ácido<br>esteárico<br>[g] |
|-----------|---------------------------|---------|--------|---------|--------|---------------------|-------------|-----------|-------------|------------|-----------------------------------|
|           | Ti                        | Ta      | Mn     | Nb      | Sn     | Ti                  | Ta          | Mn        | Nb          | Sn         |                                   |
| Ti13Ta6Mn | 19,5971                   | 11,8345 | 1,6584 | -       | -      | 81<br>59,11         | 13<br>35,86 | 6<br>5,03 | -           | -          | 0,66                              |
| Ti30Nb6Sn | 15,4039                   | -       | -      | 14,0147 | 3,5814 | 64<br>46,68         | -           | -         | 30<br>42,47 | 6<br>10,85 |                                   |
| Total     | 35,001                    | 11,8345 | 1,6584 | 14,0147 | 3,5814 |                     |             |           |             |            |                                   |

Tabla 11: Medios de molienda,

| Medios de molienda                   |                     |
|--------------------------------------|---------------------|
| Peso bolas de diámetro 5 [mm] [g]    | 150                 |
| Peso de bolas de diámetro 11[mm] [g] | 150                 |
| Peso total de bolas [g]              | 300                 |
| PBR inicio/final/ <b>promedio</b>    | 9,1/12/ <b>10,2</b> |
| Peso total de polvos [g]             | 33                  |

El criterio y procedimiento con el cual se realizó el pesaje fue el siguiente:

- 1) Se pesan los medios de molienda, primero los de 5mm y posterior los de 11 mm.
- 2) Se colocan los medios de molienda en su correspondiente recipiente y se les asigna a cada uno una aleación.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

- 3) Por cada polvo metálico y ACP, se mantiene una espátula exclusiva y un vidrio reloj, para evitar contaminación cruzada.
- 4) En cada pesaje de polvo se realiza taración de la balanza.
- 5) Se considera una desviación de  $\pm 0,0001$ [g] en los polvos metálicos,
- 6) Al tener lista la cantidad de polvo metálico, este se colocó en su recipiente correspondiente.
- 7) Se transportaron los recipientes con polvo a la pre-cámara.

### **Carga de recipientes y sellado de recipientes en cámara de guantes.**

Para evitar la oxidación de los polvos metálicos, los recipientes son cargados en una atmosfera inerte según los siguientes pasos.

- 1) Los recipientes se colocan en la pre-cámara, en la cual se realizan 3 purgas y 3 enriquecimientos de Ar, llegando hasta una presión de -25 inHg y una presión de 0 inHg respectivamente.
- 2) Para el ingreso de los recipientes a la cámara principal, se abre la pre-cámara la cual debe estar enriquecida con gas argón.
- 3) Se ingresan los recipientes a la cámara principal y se cierra la pre-cámara.
- 4) Se realiza sellado de los contenedores para su extracción, se agrega papel para film entre las uniones de la tapa y el contenedor, para garantizar hermeticidad.
- 5) Para la extracción de los recipientes, se abre la puerta entre la pre-cámara y la cámara, se ingresan los recipientes en la pre-cámara.
- 6) Se enriquece todo el sistema con gas argón y se cierra la puerta entre la pre-cámara y cámara.
- 7) Se retiran los recipientes de la pre-cámara y se realiza una purga a la pre-cámara (-25 inHg), para asegurar siempre la ausencia de oxígeno en el sistema.

### **Aleado mecánico de polvos metálicos en molino Retsch PM 400**

El proceso de aleado mecánico se realiza en el molino planetario Retsch PM 400 siguiendo los siguientes pasos.

- 1) Se pesan los recipientes totalmente cargados, asegurando el mismo peso en ambos contenedores, con una desviación de  $\pm 3$  g.
- 2) Se colocan los recipientes en su base respectiva, colocando uno enfrente del otro.

Análisis del efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de aleaciones de titanio obtenidas por aleado mecánico.

- 3) Se monta el dispositivo de fijación del contenedor, se aprieta el dispositivo hasta lograr que se bloquee el casquillo de protección, asegurando con ello que el recipiente permanezca fijo.
- 4) Se programa el equipo con los tiempos de programación (2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 horas), incluyendo intervalos on/off cada 30 [min], a una velocidad fija de 250 [rpm].

### **Extracción de muestras**

Para la extracción de los polvos se realizó el mismo procedimiento del ingreso de los recipientes a la cámara de guantes en los intervalos de tiempo señalados en el punto 4) de la sección anterior, una vez ingresado los recipientes a la cámara principal, se siguió el procedimiento siguiente:

- 1) Se limpian las espátulas y tubos de punta cónica de 2 [ml].
- 2) Se tara la balanza con el peso del tubo de punta cónica.
- 3) Se abre el contenedor y con la espátula se extrae polvo metálico.
- 4) El polvo extraído se añade a una alícuota hasta lograr obtener 0,25 [g].
- 5) Se repite el montaje de los recipientes y programación, hasta cumplir el tiempo total de molienda y las moliendas.