



**Estudio del efecto de los parámetros de procesamiento por
pulvimetalurgia – prensado isostático en caliente (HIP) en las
propiedades de metales binarios Ti_x-Mg_{100-x}**

Jesus María Rios Arbeláez

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería

Asesores

Félix Echeverría, Doctor (PhD) en Corrosión

Esteban Correa, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería
Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	Rios Arbeláez [1]
Referencia	[1] J. M. Rios Arbeláez, “Estudio del efecto de los parámetros de procesamiento por pulvimetalurgia – prensado isostático en caliente (HIP) en las propiedades de metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} ”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.
Estilo IEEE (2020)	



Maestría en Ingeniería

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Centro de documentación ingeniería CENDOI

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Sara Cristina Vieira Agudelo.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

RESUMEN

Las crecientes problemáticas medioambientales generan una alta demanda de nuevos materiales con poco peso y alta resistencia mecánica, condiciones que cumplen las aleaciones ligeras; en esta categoría se encuentran materiales metálicos de gran interés tecnológico como son el Ti y Mg. Entre las limitantes del magnesio y sus aleaciones a resolver son algunas de sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión. Del otro lado, el titanio entre los metales ligeros es el que posee la mayor densidad. Por tal motivo, se busca desarrollar materiales que combinen las bondades de los dos metales, es decir metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} . A pesar de sus potenciales propiedades para sectores como el aeroespacial, biomédico y energético, fabricarlas es un proceso de alta complejidad y es necesario recurrir a técnicas especializadas. El prensado isostático en caliente (HIP) es una tecnología de manufactura avanzada, que permite la conformación de piezas de materiales complejos de fabricar. En conjunto con la pulvimetalurgia (PM) se vislumbran como alternativas viables en el desarrollo de este tipo de materiales en volúmenes importantes.

Polvos comerciales de magnesio y titanio puro fueron molidos por separado. La evolución microestructural y morfológica de las partículas de polvo molidos, determinó que el tamaño de la bola y la velocidad son los parámetros de molienda que más contribuyeron en la reducción del tamaño de los polvos y en el refinamiento del grano. Después de definir los parámetros de molienda más indicados para cada polvo, se procedió a mezclar los polvos molidos en diferentes composiciones. Luego, las mezclas fueron compactadas para obtener piezas de 10 x 5 x 5 mm a 800 MPa, logrando densidades relativas superiores al 85%. Seguidamente, las piezas compactas fueron sinterizadas mediante HIP con temperaturas por encima o inferior al punto de fusión del Mg. Los ensayos mostraron que las condiciones de presión del HIP permiten consolidar piezas de Ti_x-Mg_{100-x} con alto contenido de Mg (incluyendo el magnesio puro), sin presentar pérdidas importantes del material y manteniendo su forma hasta una temperatura máxima de 800°C. Mientras que, en el otro extremo (matriz titanio) es posible hacerlo hasta una temperatura máxima de 900°C. Básicamente, la microestructura de las piezas estaba compuesta de partículas finas y gruesas de titanio, que fueron rodeadas de magnesio. Sin embargo, la interacción entre el Mg y Ti en combinación con la temperatura de sinterización aplicada, generaron ciertos cambios cristalográficos y microestructurales en

las muestras obtenidas. Otro detalle observado fue la presencia de zonas atípicas en las piezas sinterizadas, las cuales se formaron a partir de los aglomerados provenientes de la etapa de mezclado. Ahora, los resultados relacionados con las propiedades mecánicas de estos materiales mostraron que la adición del titanio ocasionó un incremento en la dureza, resistencia mecánica y ductilidad del Mg, dependiendo de la temperatura de sinterización utilizada. En cambio, la adición de Mg en el titanio presenta el efecto contrario, una disminución de estas propiedades. Por último, durante el procesamiento se formaron fases como MgO y TiC, las cuales tienen incidencia en el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	9
1.1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.2. OBJETIVOS	11
1.2.1. Objetivo general	11
1.2.2. Objetivos específicos.....	11
CAPÍTULO 2	12
2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEORICO	12
2.1. Metales ligeros.....	12
2.2. Materiales Ti_x-Mg_{100-x}	13
2.2.1. Aplicaciones del Ti-Mg.....	13
2.2.2. Aplicaciones del Mg-Ti.....	14
2.3. Procesamiento de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x}	15
2.3.1. Procesamiento de recubrimientos Ti_x-Mg_{100-x}	17
2.3.2. Procesos pulvimetalúrgicos de Ti_x-Mg_{100-x}	18
2.4. Molienda de bolas de alta energía (HEBM)	21
2.4.1. Variables del proceso	22
2.5. Prensado isostático en caliente (HIP)	25
2.6. Difusión en materiales cristalinos e influencia de las variables termodinámicas.	27
CAPÍTULO 3	29
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Materias primas	29
3.2. Molienda de bolas de alta energía	29
3.3. Mezclas.....	30
3.4. Compactación	31
3.4.1. Densidad en verde	32
3.5. Sinterización por prensado isostático en caliente (HIP).....	33
3.6. Caracterización química, morfológica y microestructural	34
3.7. Pruebas mecánicas.....	35
CAPÍTULO 4	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
4.1. Molienda de bolas de alta energía de polvos elementales.....	36
4.1.1. Morfología.....	36

4.1.3. Cálculo de la energía de molienda mediante el modelo de colisión	44
4.1.4. Discusión.....	47
4.2. Procesamiento y propiedades mecánicas de muestras Ti_x-Mg_{100-x}	51
4.2.1. Mezclado	51
4.2.2. Compactación uniaxial	53
4.2.3. Prensado isostático en caliente	54
4.2.4. Propiedades mecánicas de Ti_x-Mg_{100-x}	62
4.2.5. Discusión.....	68
CAPÍTULO 5	73
5.1. CONCLUSIONES.....	73
5.2. TRABAJOS FUTUROS.....	74
REFERENCIAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases binario de Mg-Ti.....	17
Figura 2. Diagrama de fases obtenido de la base de datos del Materials Project.....	31
Figura 3. Rampas de presión y temperatura del (a) HIP1, (b) HIP2 y (c) HIP3.	34
Figura 4. (a) Imagen SEM, (b) análisis EDX y (c) distribución del tamaño de partícula de los polvos de Mg como fueron recibidos.....	36
Figura 5. (a) Imagen SEM, (b) análisis EDX y (c) distribución del tamaño de partícula de los polvos de Ti como fueron recibidos.....	37
Figura 6. Imágenes SEM y distribución de tamaño de los polvos de Mg molidos durante: (a, b) primera etapa y (c, d) segunda etapa.	38
Figura 7. Imágenes SEM y distribución de tamaños de los polvos de Ti molidos a diferentes velocidades: (a) 1000 rpm, (b) 1400 rpm y (c) 1700 rpm.....	39
Figura 8. Patrones DRX de los polvos de Mg puro sin moler (M0) y molidos tanto durante la primera etapa (M1-1 y M2-1) como en la segunda etapa (M1-2 y M2-2).	41
Figura 9. Patrones DRX de los polvos de Ti puro sin moler (M3) y molidos (M4, M5 y M6).	41
Figura 10. Patrones DRX de las muestras M5 y M6 sinterizadas a 1100 °C.....	52
Figura 11. Mapeo elemental EDX de las mezclas de polvos: (a) Ti ₃₃ -Mg ₆₇ y (b) Ti ₆₇ -Mg ₃₃	52
Figura 12. Efecto de la composición de las probetas compactadas con una presión de 800 MPa.....	53
Figura 13. Imágenes SEM (electrones retrodispersados) de las muestras: (a) Ti ₁₇ -Mg ₈₃ y (b) Ti ₃₃ -Mg ₆₇	54
Figura 14. Imágenes SEM (electrones retrodispersados) de las muestras: (a) Ti ₅₀ -Mg ₅₀ , (b) Ti ₆₇ -Mg ₃₃ y (c) Ti ₇₅ -Mg ₂₅	55
Figura 15 . Mapeo elemental EDX de las probetas: (a) Ti ₁₇ -Mg ₈₃ (b) Ti ₅₀ -Mg ₅₀ y (c) Ti ₆₇ -Mg ₃₃ sinterizadas a 800°C.	56
Figura 16. Micrografía óptica del titanio puro sinterizado a 900°C.....	57
Figura 17. Microestructura de las partículas de titanio de (a) Ti ₆₇ -Mg ₃₃ y (b) Ti puro consolidadas a 800°C.	58
Figura 18. Imágenes SEM de una zona atípica de probetas consolidadas por HIP a una temperatura de (a) 600°C y (b) 800°C.....	58
Figura 19. Patrones DRX de las muestras consolidadas a 900°C y 600°C.	61
Figura 20. Patrones DRX de las muestras consolidadas a 800°C.	62
Figura 21. Efecto de la heterogeneidad de las probetas en las mediciones de microdureza.	63
Figura 22. Efecto de la composición en la dureza de las muestras consolidadas a 800°C..	64
Figura 23. Curvas de esfuerzo-deformación de probetas Mg-Ti sinterizadas a diferentes temperaturas.....	65
Figura 24. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra Ti ₅₀ -Mg ₅₀ consolidada a diferentes temperaturas.....	66
Figura 25. Curvas de esfuerzo-deformación de probetas Ti-Mg sinterizadas a diferentes temperaturas.....	66
Figura 26. Fractura de la probeta Ti ₃₃ -Mg ₆₇ sinterizada a (a, b) 800°C y 600 °C (c).....	67

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química para los polvos comerciales de magnesio en % wt.	29
Tabla 2. Composición química para los polvos comerciales de titanio grado 2 en % wt. ...	29
Tabla 3. Parámetros utilizados durante la molienda de magnesio puro.	30
Tabla 4. Parámetros utilizados durante la molienda de titanio puro.	30
Tabla 5. Densidad teórica de las muestras Ti_x-Mg_{100-x} según la regla de las mezclas.	32
Tabla 6. Composiciones evaluadas según la temperatura utilizada en el HIP.....	33
Tabla 7. “Agreement indices” del refinamiento Rietveld de los polvos.....	40
Tabla 8. Parámetros del pico principal y relación de intensidades.....	42
Tabla 9. Datos de la estructura cristalina del Mg puro en diferentes condiciones de molienda.	43
Tabla 10. Datos de la estructura cristalina del Ti puro en diferentes condiciones de molienda.	43
Tabla 11. Parámetros principales y energía de molienda con respecto a las etapas del proceso HEBM del Mg.....	46
Tabla 12. Parámetros principales y energía de molienda del proceso HEBM del Ti.....	47
Tabla 13. Concentraciones de Mg y Ti de las muestras sinterizadas por HIP, medidas por FRX.	59
Tabla 14. Rangos de densidad y esfuerzo de cedencia a la compresión de algunas aleaciones comerciales [163], [164].....	68

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUCCIÓN

El titanio (Ti) y sus aleaciones son ampliamente utilizados en diferentes aplicaciones, destacándose la aeroespacial y la biomédica, gracias a su excelente relación de resistencia mecánica/densidad, alta resistencia a la corrosión, buenas características superficiales y de biocompatibilidad [1], [2]. Del otro lado, el magnesio (Mg) y sus aleaciones también son de gran interés tecnológico [3], [4]. El Mg ha sido muy atractivo para sectores como el aeroespacial y transporte porque es el metal estructural más liviano [5], [6]. Además, presenta gran potencial de uso no solamente por su baja densidad, sino porque también posee otras propiedades como la biodegradabilidad, bioactividad y biocompatibilidad que son importantes para las aplicaciones biomédicas [7]–[9].

El uso del Mg y sus aleaciones ha sido restringido en ciertas aplicaciones por su limitada resistencia mecánica y su baja resistencia a la corrosión [10]–[13]. Mientras que para el Ti la principal desventaja, en comparación con los otros metales ligeros, es su alta densidad [14]. Por tal motivo, se busca desarrollar materiales que combinen las bondades de los dos metales, es decir metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} [15]. Diferentes resultados señalan que tales materiales son atractivos para el almacenamiento de hidrógeno, y los sectores aeroespacial y biomédico [8], [16]–[18]. Sin embargo, existen dos obstáculos para su obtención. El primero es su procesamiento por métodos convencionales debido a la gran diferencia que existe entre la temperatura de ebullición del magnesio y fusión del titanio (Mg 1091°C vs. Ti 1668°C), y el otro es que la miscibilidad entre ellos es extremadamente baja en condiciones de equilibrio termodinámico [19], [20]. En consecuencia, para aumentar la solubilidad sólida del Ti en Mg o viceversa, ha sido necesario recurrir a técnicas de fabricación especializadas en condiciones fuera del equilibrio termodinámico, siendo sintetizadas principalmente en forma de partículas o películas delgadas, con atractivas propiedades y la particularidad de ser soluciones sólidas supersaturadas independientemente de la matriz [21]–[24]. Ahora, los avances reportados referentes al procesamiento de estos materiales en volúmenes importantes muestran que es un proceso con un alto grado de complejidad, limitado a ciertas geometrías y dimensiones [7], [25], [26].

La metalurgia de polvos (PM) es un proceso que tiene la ventaja de preparar materiales fuera del equilibrio y ser muy versátil [27]. Entre los procesos pulvimetalúrgicos para la consolidación de polvos metálicos con altas densificaciones se encuentra el prensado isostático en caliente (en inglés Hot Isostatic Pressing o HIP). Adicionalmente, dicha técnica es ampliamente utilizada para la elaboración de materiales de difícil fabricación por métodos tradicionales y pertenece a las tecnologías “Near Net Shape”, las cuales son capaces de conformar piezas con diferentes geometrías y volúmenes [28]–[30]. Ahora, los reportes en la literatura acerca de la aplicación del HIP en el sistema Ti_x-Mg_{100-x} son escasos y pocos prometedores [31], [32], indicando que todavía hay un gran vacío por explorar y resolver referente al procesamiento de estos materiales mediante el uso del HIP.

En este trabajo, se plantea el desarrollo de un proceso compuesto entre la pulvimetalurgia y el sinterizado HIP con el propósito de lograr la consolidación de metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} en volumen, especialmente en límites fuera de la solubilidad ($18 \leq x \leq 75$ en % mol). Acompañado de una caracterización mecánica y microestructural de los materiales obtenidos por estos procesos; puesto que el balance entre Mg y Ti juega un papel importante en el desempeño de las propiedades de interés ingenieril.

Hipótesis: Las partículas de polvo sufren unas series de transformaciones tanto a nivel microestructural como morfológico mediante procesos de molienda de alta energía. En consecuencia, al realizarse mezclas a partir de polvos elementales de Mg y Ti molidos, es posible que estas mezclas, al ser sometidas a un proceso bajo condiciones de presión y temperatura en el HIP, experimenten una mejor sinterización de las partículas, acompañado de posibles cambios a nivel mecánico y microestructural de los metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} .

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de los parámetros de molienda y sinterización mediante prensado isostático en caliente (HIP) de polvos de magnesio y titanio sobre la microestructura y propiedades mecánicas de metales binarios Ti_x-Mg_{100-x}

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar el efecto de las condiciones del procesamiento por molienda de bolas de alta energía (HEBM) tanto para polvos de titanio como de magnesio, sobre las características microestructurales de los polvos.
- Evaluar el efecto de las condiciones de sinterización mediante HIP en la microestructura y propiedades mecánicas (dureza y compresión) de metales binarios Ti_x-Mg_{100-x} .

CAPÍTULO 2

2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEORICO

2.1. Metales ligeros

El término metales ligeros se refieren a metales que poseen una densidad menor que el acero y esfuerzos específicos altos, siendo aprovechados para disminuir el peso de un componente o de la estructura a la que pertenecen [14].

En esta categoría se abarcan cuatro metales: el aluminio ($\rho_{Al} = 2,70 \text{ g/cm}^3$), el magnesio ($\rho_{Mg} = 1,75 \text{ g/cm}^3$), el titanio ($\rho_{Ti} = 4,51 \text{ g/cm}^3$) y el berilio ($\rho_{Be} = 1,85 \text{ g/cm}^3$), generalmente la estructura cristalina de éstos a temperatura ambiente es hexagonal compacta (HCP) a excepción del aluminio que es cúbica centrada en las caras (FCC) [14].

Entre los metales estructurales el magnesio es el más liviano, con solo dos tercios de la densidad del aluminio y una cuarta parte de la del hierro, ocupa el tercer puesto en abundancia [10], [33], [34]. En cambio el titanio a pesar de su densidad, casi el doble a la densidad del aluminio, es catalogado como metal ligero debido a su excelente relación resistencia mecánica/densidad (esfuerzo específico) y ocupa la cuarta posición en la clasificación mencionada anteriormente (abundancia) [35].

El empleo de los metales ligeros y el desarrollo de sus respectivas aleaciones han estado enfocadas principalmente para el sector transporte, más específicamente en el aeroespacial, debido a que una reducción de peso se traduce directamente en ahorro de combustible y en la disminución de emisiones, contribuyendo así a un desarrollo ecológico y económicamente sostenible [14], [36].

Es importante recalcar que estos metales tienen otras propiedades de notable importancia tecnológica [14]. Por ejemplo, la biocompatibilidad y resistencia a la corrosión hacen que el titanio y sus aleaciones sean materiales de elección para implantes quirúrgicos [36]. En los últimos años el magnesio y sus aleaciones han tenido especial atención en este tipo de aplicaciones, ya que se ha encontrado que por su baja densidad y módulo elástico se asemeja al

hueso. Asimismo, posee otras propiedades que son de suma importancia como la biocompatibilidad, bioactividad y biodegradabilidad [8].

2.2. Materiales Ti_x-Mg_{100-x}

Los materiales Ti_x-Mg_{100-x} (aleaciones y compuestos) han sido estudiados desde mediados del siglo XX y el interés en su investigación ha ido creciendo durante los últimos 10 años. Inicialmente, los estudios se enfocaron en el sistema Ti-Mg y luego surgieron trabajos relacionados con el sistema Mg-Ti.

2.2.1. Aplicaciones del Ti-Mg

La forma más eficaz para reducir el peso estructural de las aeronaves es mediante la disminución en la densidad, ya que es más efectivo (entre 3 y 5 veces) que aumentar el módulo elástico o la resistencia [17]. Por lo tanto, varios estudios se centraron en disminuir la densidad del Ti mediante el aleado con elementos más ligeros. Las aleaciones Ti-Mg son particularmente atractivas debido a que presentan muy bajas densidades con altas resistencias específicas [17], [37], [38]. Una reducción de peso del 15% se alcanzó con una aleación de titanio con 11% de magnesio [37]. Se estima que cada 1% atómico de magnesio en solución sólida conduce a una reducción de densidad aproximada del 1% [39], [40].

El titanio es un metal ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas (odontología y ortopedia) gracias a sus excelentes propiedades y biocompatibilidad [18], [24]. Sin embargo, presenta dos problemáticas: 1) apantallamiento de tensiones y 2) baja bioactividad [18]. El primer caso se debe a que las propiedades mecánicas del titanio son muy superiores a las del hueso, causando problemas de osteoporosis, pérdida de implantes e incluso la fractura del hueso autógeno. Del otro lado, su carácter bioinerte no induce al crecimiento del hueso [41]. El Mg por ser un metal con excelente bioactividad, biodegradabilidad y biocompatibilidad, se ha presentado como un candidato interesante para solucionar los problemas del titanio. La adición del Mg al Ti provoca la formación de poros, los cuales facilitan la adhesión celular,

inducen la formación de fosfato y minimizan el efecto de apantallamiento. Todas estas características sugieren el gran potencial que presentan las aleaciones o materiales compuestos Ti-Mg en el campo de las aplicaciones biomédicas [7], [9], [18], [41], [42].

Otra desventaja que presenta el titanio es su capacidad de disolverse en soluciones de fluoruro, provocando problemas de corrosión en los dispositivos dentales [43]. Por esta razón se ha motivado el desarrollo de nuevas aleaciones de Ti que presenten resistencia a la corrosión en este tipo de soluciones [43]. Entre las posibles alternativas, se encontró que una aleación de Ti-Mg con una concentración de 0.2 % atómico de Mg alcanzó una resistencia a la corrosión 80 veces mayor que la del Ti puro en una solución de ácido débil que contiene iones de fluoruro. Durante el ensayo de inmersión, la aleación Ti-Mg se cubrió naturalmente con una película pasiva de fluoruro de magnesio que evita la disolución activa, conllevando a una mayor resistencia a la corrosión de la aleación frente a estos medios [43].

2.2.2. Aplicaciones del Mg-Ti

Los combustibles fósiles se están agotando lentamente, por tal motivo se deben encontrar alternativas que satisfagan las demandas energéticas futuras [44]. Dentro de las estrategias se encuentra el desarrollo de una economía impulsada por el hidrógeno [44]. Es en este campo que las aleaciones Mg-Ti encuentran su mayor atractivo para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno y han sido ampliamente estudiadas por investigadores de todo el mundo [45]. El Mg y el Ti son los metales ligeros con mayor afinidad a la formación de hidruros donde el MgH_2 y TiH_2 son los más estables con contenidos de 7.6% y 4.0% de masa de hidrógeno respectivamente [46]. Ahora, la adición del Ti en Mg conlleva al mejoramiento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y una disminución en la histéresis de absorción y desorción del Mg puro [47]. Las aleaciones Mg-Ti son materiales prometedores para aplicaciones como los electrodos negativos para baterías de Ni-MH, fuentes de H_2 para celdas de combustible, espejos conmutables para colectores solares inteligentes y detectores ópticos de hidrógeno [48]–[51].

Las aleaciones o materiales compuestos Mg-Ti también poseen otras propiedades que son de gran interés como es el mejoramiento de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión del magnesio. El uso de titanio como refuerzo es beneficioso para las propiedades mecánicas del Mg porque causa un aumento en la resistencia, ductilidad, dureza y estabilidad térmica [52]–[56]. Asimismo, el Ti y Mg presentan una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), lo cual puede formar una interfaz coherente Mg / Ti y así aliviar problemas de compactibilidad [6], [56], [57]. Otra de las ventajas, es que el Ti no solo es más abundante y barato en comparación con los elementos de tierras raras (usados para incrementar las propiedades mecánicas del Mg), sino que también es mucho más ligero [58], [59]. Por lo tanto, el desarrollo de aleaciones o compuestos Mg-Ti no solo será atractivo por sus propiedades mecánicas sino por la disponibilidad de los materiales en el mercado global [58]–[60].

Ilona Hoffmann [8] demostró que se alcanza una mayor resistencia a la corrosión cuando hay la formación de una solución sólida en comparación con la simple adición del titanio en magnesio. Cuando las aleaciones Mg-Ti fueron sumergidas en una solución Hank a 37°C, la velocidad de corrosión fue menor que la del magnesio puro, probablemente debido a la formación gradual de una película pasiva durante el ensayo [8], [61]. Este experimento indica que alear magnesio con titanio tiene un impacto significativo en el retraso de la corrosión en medios fisiológicos [8], [61]. En consecuencia, las aleaciones magnesio-titanio son materiales prometedores para aplicaciones como implantes temporales [8], [61].

2.3. Procesamiento de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x}

En la literatura se encuentran trabajos sobre el procesamiento tanto de aleaciones como materiales compuestos Ti_x-Mg_{100-x} . En esta sección, solo nos centraremos en los reportes referentes al tema de aleaciones debido a que en esta se abarcan una gran variedad de técnicas de procesamiento. Asimismo, varios de los métodos que analizaremos a continuación también han sido implementados en los denominados materiales compuestos e incluyen los estudios referentes al uso del HIP.

Teóricamente, debería existir una solubilidad sólida apreciable entre ambos metales (Mg-Ti o Ti-Mg). Basado únicamente en los criterios de Hume-Rothery, se puede establecer que: 1)

poseen la misma estructura cristalina (HCP), 2) el magnesio posee un tamaño atómico de 1.60 Å, siendo apenas un 9% más grande que el titanio, 3) sus electronegatividades (Ti 1.54 vs Mg 1.31) son muy similares, sin embargo 4) la valencia del titanio es +4 mientras el magnesio es +2. Por consiguiente, solo el último factor no es favorable para que ocurra una solubilidad sólida significativa [31], [32], [62], [63]. El zirconio, por ejemplo, posee el mismo tamaño atómico que el Mg y similar electronegatividad (1.33), tiene un 100% de solubilidad sólida en el sistema Ti-Zr, mientras que en el sistema Mg-Zr su solubilidad sólida es casi nula. Estos resultados reafirman que la diferencia en valencia es de hecho un factor determinante [32], [44]. En los diagramas de fase se puede apreciar que la solubilidad de cada metal en el otro es menor al 2% atómico, no hay presencia de fases binarias ni compuestos intermetálicos (ver Figura 1) [15], [21], [22]. La entalpía de formación teórica del sistema Ti_x-Mg_{100-x} presenta valores positivos [64], [65], causando que las fases del sistema tiendan a separarse y tengan muy poca solubilidad mutua [66]–[68]. En conclusión, la formación de una solución sólida en condiciones de equilibrio termodinámico no es factible [15].

Otro punto negativo es la complejidad que radica en su procesamiento. Básicamente, los métodos convencionales (rutas pirometalúrgicas) fracasaron debido a la diferencia que existe entre la temperatura de fusión del titanio (1668°C) y de ebullición del magnesio (1091°C); Al mantenerse el titanio fundido se conduce a pérdidas sustanciales del magnesio por procesos de evaporación [19], [31], [32]. Los primeros reportes en el sistema Ti-Mg confirmaron que en condiciones de equilibrio es baja la miscibilidad del Mg en Ti. La mayoría de estos experimentos buscaron mantener la aleación en fase líquida con altas presiones superpuestas para suprimir los procesos de evaporación del magnesio [31], [32]. Por otra parte, una serie de técnicas no-convencionales también se estudiaron, pero ninguna de ellas logró aumentar apreciablemente la solubilidad sólida [31], [32], [38], [62], [63]. Por todos los obstáculos presentados se ha motivado la utilización de técnicas de procesamiento por fuera del equilibrio termodinámico para alear Ti y Mg [21]. Entre estas, las tecnologías más importantes en la fabricación de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x} son la metalurgia de polvos (PM) y la deposición física de vapor (PVD), como se analizará en secciones posteriores.

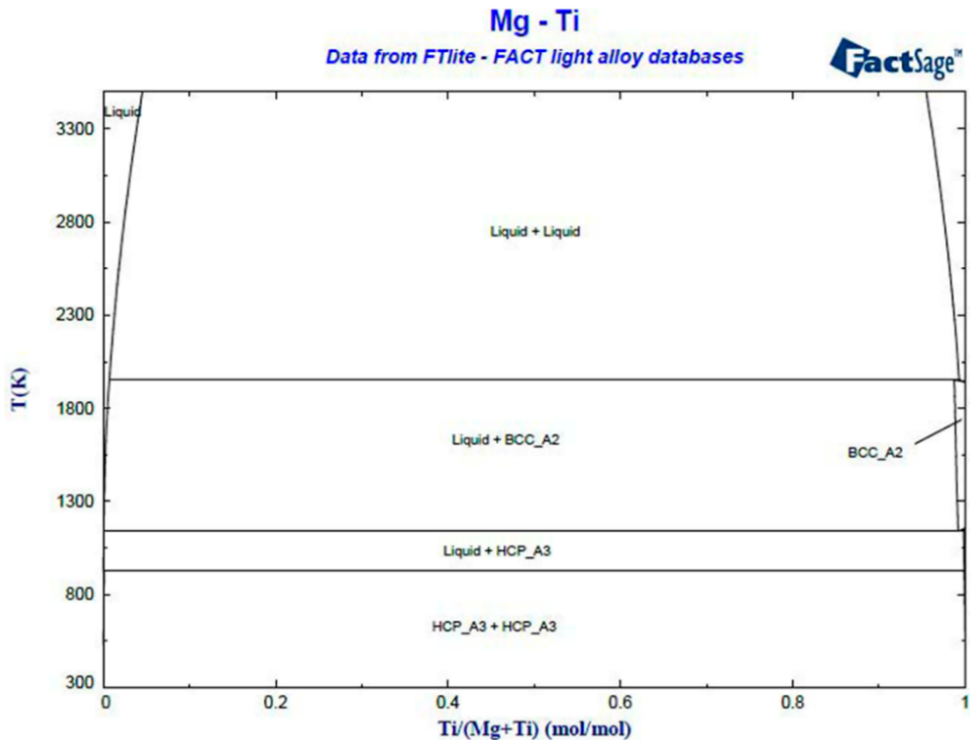


Figura 1. Diagrama de fases binario de Mg-Ti.

2.3.1. Procesamiento de recubrimientos Ti_x-Mg_{100-x}

La deposición física en fase vapor (PVD) es un proceso físico que logra mezclar los elementos más allá de los límites de solubilidad, generando la estabilización de fases metaestables o la formación de materiales amorfos [24], [38]. Las técnicas de depósito en fase vapor que han logrado la fabricación de recubrimientos Ti_x-Mg_{100-x} son: el depósito por haz de electrones (EBD), el depósito por evaporación (Vapor Quenching) y la pulverización catódica (Sputtering).

“Vapor Quenching” fue el primer método en ser estudiado, logrando la formación de aleaciones de Ti-Mg con estructura HCP y alcanzándose hasta un máximo de 28% wt de Mg en solución sólida con el titanio [21]. Posteriormente Zheng *et al.* [38] continuaron con el depósito de una aleación Ti-Mg con un 45% atómico de Mg obteniendo una solución sólida altamente sobresaturada de microestructura columnar.

Ahora por el lado del sistema Mg-Ti también se logró aumentar apreciablemente la solubilidad sólida del titanio en el magnesio. Borsa *et al.* [49] sintetizaron aleaciones Mg_xTi_{100-x} ($55 < x < 95$) en forma de películas delgadas con estructura HCP mediante la pulverización conjunta (magnetron co-sputtering) de Mg y Ti en atmósfera de argón.

2.3.2. Procesos pulvimetalúrgicos de Ti_x-Mg_{100-x}

La metalurgia de polvos es un proceso que tiene la ventaja de preparar materiales con composiciones fuera del equilibrio, ya que se pueden mezclar diferentes elementos partiendo de materiales en forma de polvos [45]. Gracias a su alta versatilidad, se ha logrado la formación de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x} tanto en polvo como en volumen [19], [27].

2.3.2.1. Aleación mecánica de Ti_x-Mg_{100-x}

La aleación mecánica (MA) es el proceso más popular en la fabricación de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x} [45] porque posee una alta eficiencia en la obtención de una gran variedad de materiales en polvo, tanto en condiciones de equilibrio como de no-equilibrio a temperatura ambiente. Consiste en un proceso de molienda en el que polvos elementales o prealeados son mezclados para obtener una aleación homogénea o un material compuesto. La interacción entre las bolas y los polvos causan la aparición de los fenómenos de soldadura en frío y la fractura de las partículas, minimizando la distancia de difusión entre cada compuesto. Asimismo, el impacto de las bolas provoca una alta densidad de defectos cristalinos en las partículas y un aumento de la temperatura local, siendo responsables de la fuerza motora de la difusión [69]–[71].

F. Sun y F.H. Froes [37] mezclaron polvos de composiciones $Ti - xMg$ ($x=4, 9, 12, 15, 21, 24$ % at) por MA durante 48 h bajo una atmósfera de argón de alta pureza. Los resultados muestran que el refinamiento del grano y el aumento de la fracción volumétrica de los límites de grano dependían del contenido inicial del Mg. Los límites de grano juegan un papel importante en la solubilidad del magnesio en el titanio porque el Mg migra desde los límites de grano hacia el interior del grano del Ti. Adicionalmente, el tamaño nanométrico del grano es clave en la extensión de la solubilidad sólida.

G. Liang y R. Schulz [64] estudiaron dos mezclas de Mg-xTi (x= 10 y 20 % at), molidos durante 31 h bajo una atmósfera de argón de alta pureza. Se descubrió que la aleación mecánica de Mg y Ti da como resultado una aleación nanocristalina de Mg-Ti con una extensión de la solubilidad del Ti en Mg. En el caso de la mezcla Mg-20 % at Ti, aproximadamente el 12.5% at Ti se disolvió en la red de Mg, causando una contracción volumétrica de la red cristalina del Mg de 0.0464 a 0.0442 nm³. Como regla general, la disolución del Ti en Mg provoca una contracción en la red cristalina del magnesio, mientras que la disolución del Mg en el Ti ocasiona una expansión en la red cristalina del titanio [37], [64].

Kohta Asano *et al.* [22] estudiaron el proceso de síntesis por molienda de Mg-Ti en molino planetario partiendo de polvos de 150 y 45 μm respectivamente con porcentajes de titanio desde 75 hasta 20% atómico. Se obtuvieron aleaciones de estructura HCP, FCC y BCC. Las composiciones Mg₆₅Ti₂₅ y Mg₈₀Ti₂₀ presentaron una estructura HCP, mientras que las composiciones Mg₃₅Ti₆₅, Mg₅₀Ti₅₀ y Mg₆₀Ti₄₀ mostraron estructuras BCC o FCC. La estructura HCP se formó debido a la solución sólida de Ti en Mg mientras que la estructura BCC fue gracias a la solución sólida de Mg en Ti y la FCC por introducción de fallas de apilamiento en la estructura HCP del Mg y del Ti.

2.3.2.2. Aleaciones Ti_x-Mg_{100-x} en volumen

La ruta más ampliamente estudiada para la obtención de Ti_x-Mg_{100-x} en volumen es mediante la combinación de aleación mecánica y procesos de consolidación por técnicas pulvimetalúrgicas. Los polvos de las aleaciones formadas por MA son posteriormente compactadas para darle su forma “en verde” y sinterizadas con una apropiada combinación de temperatura y tiempo [19]. Pero el principal inconveniente de esta metodología es que durante la etapa de sinterización convencional se requieren altas temperaturas, afectando la estabilidad de las soluciones sólidas formadas debido a su naturaleza metaestable y las bajas temperaturas de descomposición que presentan [8], [72]. Además, se han implementado tecnologías avanzadas que permitan su consolidación en volumen, destacándose procesos como: la sinterización por spark plasma (SPS) [73] y el prensado isostático en caliente (HIP) [31].

2.3.2.2.1. Consolidación de aleaciones Ti_x-Mg_{100-x} mediante tecnologías avanzadas.

Dentro de esta categoría, el prensado isostático en caliente (HIP) fue el primer proceso en ser estudiado. C. Suryanarayana y F.H Froes [31] intentaron consolidar la aleación Ti-9 % wt Mg obtenida por MA mediante el prensado isostático en caliente a 973 K (700°C) con 40.000 psi durante 1 h y prensado en caliente al vacío a 973 K con 30.000 psi durante 1 h. La consolidación en ambos casos fue incompleta debido a procesos de evaporación y distribución no homogénea del magnesio. Previamente R.Sundaresan y F.H Froes [32] llegaron a resultados similares al tratar de consolidar sus muestras con las mismas técnicas anteriores. Y. Ruan *et al.* [74] establecieron cálculos termodinámicos para determinar el diagrama de fases del Mg en función de la presión y la temperatura. De ahí se puede establecer teóricamente que las presiones utilizadas en el prensado isostático en caliente pueden mantener el estado líquido hasta temperaturas superiores al punto de ebullición del Mg (1090°C). Esto motiva a pensar que a una temperatura de 973K y a estas presiones (del orden de los MPa) no deberían presentarse pérdidas considerables del Mg por procesos de evaporación. En consecuencia, todavía hay un gran vacío por explorar y resolver referente al procesamiento de aleaciones o compuestos Ti_x-Mg_{100-x} por este método.

La sinterización por spark plasma (SPS) es un proceso que normalmente se caracteriza por una velocidad de calentamiento rápida y un tiempo de sinterización corto, permitiendo la preservación de estructuras de no-equilibrio [7]–[9]. Yong Liu *et al.* [7] estudiaron aleaciones Ti-Mg con porcentajes de 5, 10, 15 (% wt) mediante la combinación de MA y SPS a una temperatura de 800°C. Los resultados muestran la formación de una matriz de Ti con partículas nanocristalinas de Mg homogéneamente distribuidas y mínimas pérdidas de evaporación del Mg. Los picos DRX mostraron que la intensidad del pico de Mg aumentaba conforme al contenido de Mg en la muestra durante la consolidación. L. Liang *et al.* [75] aplicaron la misma metodología anterior pero con la diferencia en que los porcentajes de Mg eran muy bajos (0.312, 0.625, 1.25 y 2.5% wt), logrando un gradiente de contenido de Mg desde el interior de los granos de Ti hasta los límites de grano.

Ilona Hoffmann [8] aplicó la misma ruta de procesamiento en el sistema Mg-Ti, evaluando porcentajes de 5, 20, 35 (% at) y temperaturas de sinterización comprendidas entre 215 °C – 350 °C. Los resultados arrojados mostraron que a 215 °C la estructura de las aleaciones no era alterada, pero se sacrificaban otras propiedades (mecánicas) debido a la porosidad residual y conforme la temperatura se aumentaba el riesgo de descomposición de la solución sólida.

L. Y. Ding *et al.* [76] elaboraron diferentes mezclas de polvos comerciales de Ti_x-Mg_{100-x} ($20 \leq x \leq 80$ en % wt.). Ellos encontraron que la temperatura del proceso por SPS no debería ser mayor a 833 °K (560 °C) y que sólo en los límites de una mezcla $Ti_{50}Mg_{50}$ se aprecia la formación de una pequeña cantidad de solución sólida (Ti en Mg). Mientras tanto, Shen Qiang *et al.* [73] realizó un estudio similar, revelando que una mezcla de Mg-75wt%Ti el Mg se difundió en el Ti, formándose una pequeña cantidad de solución sólida (Mg en Ti).

Por último, aunque este reporte se encuentra catalogado entre los materiales compuestos Ti_x-Mg_{100-x} . Es importante mencionarlo, ya que desarrollaron un equipo novedoso que permite la sinterización de los polvos con presión asistida, como es el caso del HIP y SPS. X. Cai *et al.* [25] mezclaron polvos de Ti con porcentaje en volumen del 0, 20, 40, 50, 60, 80, 90 y 100 con polvos de Mg bajo una atmósfera de argón mediante un molino de bolas planetario. Luego, se sinterizaron las probetas con una condición de presión de 4 GPa y 1000°C, logrando así la consolidación de muestras Ti_x-Mg_{100-x} en una temperatura muy cercana al punto de ebullición del Mg. Basados en la ecuación de Clausius – Clapeyron, los autores determinan que gracias a la alta presión aplicada, el punto de fusión se eleva y permite utilizar temperaturas mucho más altas a las que habitualmente se han trabajado en este tipo de materiales [25], [77].

2.4. Molienda de bolas de alta energía (HEBM)

La molienda de bolas de alta energía (HEBM) ha sido ampliamente utilizada como una técnica pulvimetalúrgica en la preparación de polvos. El término "alta energía" se usa a menudo para diferenciar de las moliendas convencionales debido a las grandes cantidades de energía involucradas durante los procesos de reducción y refinamiento de las partículas de polvo,

permitiendo así la obtención de polvos de tamaños ultrafinos y la producción de materiales nanoestructurados y amorfos [78], [79]. Además, tiene la capacidad de generar transformaciones en estado sólido por fuera de las condiciones de equilibrio como son la formación de fases metaestables y soluciones sólidas supersaturadas [79], [80]. Por lo tanto, se constituye como el proceso mecánico más actual, económico y simple, para la obtención de polvos con propiedades y composiciones imposibles de alcanzar por otros métodos de procesamiento [79], [81].

El principio del proceso consiste en cargar una cantidad específica de polvo en un vial del molino, se trituran rápida y efectivamente por impacto, fricción y fuerzas cortantes, derivado de las colisiones de bola-a-pared y de bola-a-bola [82], [83]. Existen una serie de variables que deben ser consideradas. Por un lado, la naturaleza y el tamaño inicial de los polvos de partida. Del otro lado, los parámetros de molienda como la atmósfera, la relación bola/carga (BPR), la velocidad de molienda, el tamaño de las bolas, el tiempo, el uso de agentes de control (PCA) y la relación de llenado del vial (FVR). Todas las variables mencionadas son dependientes una de las otras e influyen en la constitución final de los polvos molidos [82], [84].

Dos términos diferentes se usan comúnmente en la literatura para denotar el procesamiento de partículas de polvo en HEBM. La aleación mecánica (MA) describe el proceso cuando las mezclas de polvos se muelen en conjunto, con el fin de obtener una aleación homogénea o compuesto. Por otro lado, la molienda mecánica (MM) se refiere a menudo a la molienda de polvos de un solo componente, como metales puros, intermetálicos o polvos prealeados. Generalmente MA es considerado como un término genérico, y algunos investigadores lo han usado para incluir los procesos de molienda mecánica [85], [86].

2.4.1. Variables del proceso

En esta sección discutiremos las principales variables del proceso que pueden condicionar la evolución de la molienda y las características finales del polvo.

2.4.1.1. Materias primas

Las características del polvo inicial determinan una evolución definida del proceso de molienda debido a que su respuesta específica frente a la energía suministrada por las bolas determina los fenómenos que pueden ocurrir y los resultados finales [81].

En este estudio utilizaremos como materia prima polvos que fueron obtenidos por la técnica de atomización. Estos polvos son caracterizados por tener formas esféricas o redondeadas que normalmente presentan bajos contenidos de óxidos en la superficie. El proceso de atomización consiste en la fragmentación de un chorro fino del metal líquido por medio del impacto de chorros gaseosos o líquidos [87], [88].

2.4.1.2. Atmósfera

El oxígeno presente en la atmósfera del aire es considerado como uno de los problemas más graves en la molienda de bolas. Para evitar la oxidación y la contaminación de los polvos durante la molienda, el proceso normalmente se realiza en una atmósfera inerte o al vacío. Las atmósferas controladas suelen ser de gases nobles como el argón (Ar), el helio (He) y en algunos casos el nitrógeno (N) [89], [90].

2.4.1.3. Tipo de molino

La selección del molino es un factor importante en el proceso gracias a que su configuración tendrá incidencia sobre los resultados finales. En nuestro estudio, contaremos con un molino de alta energía Retsch Emax. El cual tiene la capacidad de combinar las ventajas de diferentes tipos de molinos: impacto a alta frecuencia (molino mezclador), fricción intensa (molino de discos vibratorios) y los movimientos circulares controlados de los recipientes de molienda (molino planetario de bolas), logrando la unión de manera efectiva de dos mecanismos de trituración: el impacto y la fricción, lo que hace posible obtener partículas ultrafinas en tiempos extremadamente cortos [91]–[93].

2.4.1.4. Relación bola / carga

La relación bola/carga (BPR) es la proporción entre las masas de las bolas y el polvo introducidos en el recipiente. En general, cuanto mayor sea este parámetro, menor es el tiempo requerido para lograr el resultado buscado. Esto se debe a que el número de colisiones por unidad de tiempo (frecuencia de colisión) es proporcional al incremento del número de bolas. El BPR suele oscilar normalmente entre 10:1 y 20:1 dependiendo del tipo de molino [86], [89], [90].

2.4.1.5. Velocidad y tiempo

La velocidad y el tiempo de molienda son de los parámetros más importantes en el control del proceso de molienda puesto que son los encargados de proporcionar al molino la energía requerida para generar: 1) procesos de refinamiento, 2) reacciones en estado sólido, 3) mezcla en estado sólido y 4) transformaciones de fase. Como regla general se ha determinado que a mayores velocidades se genera un incremento en la energía y por tanto, una reducción en el tiempo de molienda [90], [94].

2.4.1.6. Tipo de bola

Los medios de molienda poseen un rendimiento significativo en términos de la energía de molienda e influencia en el producto final. La selección del medio de molienda adecuado depende de los siguientes factores:

- El material de la bola debe ser más duro que el material en polvo a moler, por tal motivo son hechos de materiales duros como acero, carburo de tungsteno, óxido de zirconio, entre otros.
- La densidad de la bola debe ser lo suficientemente alta para crear la suficiente fuerza de impacto sobre el polvo.
- El tamaño de las bolas se debe elegir cuidadosamente en relación tanto al tamaño como a la naturaleza de los polvos iniciales. En general, las bolas grandes tienen la capacidad de moler las partículas más grandes y duras, mientras que las bolas pequeñas se encargan del refinamiento de los polvos [90].

2.4.1.7. Agente de control de procesos (PCA)

Las partículas de polvo en el molino de bolas están sometidas a colisiones de alta energía. Esto conlleva a que las partículas dúctiles presenten problemas de aglomeración y por tanto se afecte los procesos de reducción y homogenización de los polvos [95]. No obstante, los PCA son agentes lubricantes o compuestos orgánicos surfactantes. Los cuales se adsorben sobre la superficie de los polvos molidos y actúan como inhibidores de la aglomeración, beneficiando la eficiencia de la molienda [90].

2.4.1.8. Temperatura

La temperatura es un parámetro que se encuentra involucrado de manera crítica en la microestructura final y en la cinética de formación de las fases debido a que influye tanto en la energía de activación de las reacciones como en las transformaciones en estado sólido que puedan ocurrir durante la molienda [90], [96].

Las temperaturas que se miden durante el proceso son las siguientes: *(i)* la temperatura macroscópica y *(ii)* la temperatura local. La primera se relaciona con las condiciones del equipo de molienda y puede ser contralada con sistemas de refrigeración. Mientras que la segunda surge de las colisiones. Las cuales pueden provocar calentamientos que tiene la característica de ser intensos y localizados. Para identificar el efecto de esta temperatura, es necesario realizar estudios de la microestructura de los polvos [90], [96].

2.5. Prensado isostático en caliente (HIP)

El prensado isostático en caliente (HIP) es un proceso de consolidación de polvos que implica la aplicación simultánea de presión y temperaturas elevadas. La presión se aplica a través de un medio isostático y, como resultado, se transmite al material con la misma carga en todas las direcciones [27], [97].

El equipo tiene una capacidad de alcanzar presiones y temperaturas de hasta 200 MPa y 2000 °C respectivamente. El medio de transferencia del calor y presión es normalmente argón

como fluido, siendo un medio lo suficientemente pesado para transmitir la presión incluso a temperaturas elevadas [27], [97], [98].

Los materiales procesados por HIP presenta las siguientes ventajas: 1) como la presión se aplica isostáticamente, el material obtenido es completamente isotrópico en todas sus propiedades, 2) el efecto combinado de presión y temperatura mejora la eficiencia de la sinterización porque se requiere una menor temperatura de procesamiento, lo que resulta en tamaños de grano más pequeños y 3) se puede alcanzar densidades muy cercanas a la teórica. Además, la porosidad residual es pequeña y redonda, la cual no es perjudicial para las propiedades mecánicas del material. En resumen, al usarse el HIP, podemos obtener un material con alto control de la composición química, densidad máxima, propiedades isotrópicas y un buen control de la microestructura [27].

Existen dos variantes del proceso HIP según el estado del material de partida que se introduce en la prensa. La primera variante del proceso corresponde al post-procesado que se realiza a los materiales PM obtenidos mediante prensado y sinterización. Los cuales se someten a HIP con la finalidad de obtener una microestructura libre de porosidad [99]. Actualmente, hay un interés tecnológico en realizar este tipo de procesos a piezas obtenidas mediante manufactura aditiva (AM), para mejorar su desempeño mecánico [100].

En la segunda variante del proceso HIP se parte inicialmente del polvo de la aleación que se desea sinterizar, siendo encapsuladas al vacío en una preforma que será introducida en la prensa HIP. Alcanzándose un conformado muy cercano a la forma final (“Near Net Shape”). De esta manera se pueden obtener materiales pulvimetalúrgicos con características imposibles de conseguir mediante otras técnicas de procesamiento [99].

Este tipo de procesos ha sido utilizado en la consolidación de polvos de materiales de altas prestaciones, como los son las superaleaciones de níquel, titanio y aluminio, materiales compuestos o aceros rápidos [14]. Con respecto a las aleaciones de Mg, rara vez se han informado de estos estudios y más aun partiendo en forma de polvos [101].

Por último, es importante mencionar que la tecnología HIP se ha utilizado para otras aplicaciones interesantes como son la eliminación de la porosidad de los componentes fabricados por otras rutas de procesamiento, el rejuvenecimiento de piezas y la unión de materiales disímiles [27], [97], [98].

2.6. Difusión en materiales cristalinos e influencia de las variables termodinámicas.

La difusión es el transporte de materia de un punto a otro generado por el movimiento térmico de átomos o moléculas. Los procesos difusivos son importantes para la mayor parte de las reacciones en estado sólido de metales y aleaciones [102].

Los mecanismos de difusión atómica en sólidos cristalinos están estrechamente relacionados con sus defectos, donde las vacancias o intersticios son los defectos más simples y a menudo son los principales mecanismos de difusión en estructuras cristalinas. Otros tipos de defectos presentes son las dislocaciones, límites de grano, límites de fase, entre otras. Éstos pueden actuar como rutas de alta difusividad porque la movilidad de los átomos a lo largo de éstos suele ser mucho mayor que en la red [71], [102], [103].

El tipo de estructura cristalina es otra variable importante ya que entre menor sea su factor de empaquetamiento es mayor la difusión alcanzada. En el caso del Mg solo cristaliza en una estructura HCP [4], mientras que el Ti puede cristalizar en HCP (α -Ti) o BCC (β -Ti) donde la hexagonal compacta (α) es estable a bajas temperaturas y la cúbica centrada en el cuerpo (β) a partir de 882°C hasta el punto de fusión [14]. En sistemas cristalinos iguales se esperan valores de difusividad similares. Ahora si ocurre una transformación de la estructura HCP a BCC, la difusividad aumenta en casi tres órdenes de magnitud dada la diferencia en densidad atómica de las dos estructuras [102], [104].

Los procesos difusivos son dependientes de las variables termodinámicas como temperatura, presión y composición. La difusividad es una función dependiente de la temperatura y está expresada por una ecuación tipo Arrhenius (1). De otro lado, el efecto de la presión solo es considerable en altísimas presiones (del orden de los Gigapascals), ocurriendo una disminución en la difusión [102].

$$D = D_0 \exp(-\Delta Q/RT) \quad (1)$$

D_0 es el factor de frecuencia, ΔQ energía de activación de la difusión, T la temperatura absoluta y R la constante de gases.

La energía de activación para la difusión es igual a la suma de la energía de activación para formar y mover una vacante:

$$\Delta Q = \Delta Q_f + \Delta Q_m \quad (2)$$

Donde ΔQ_f es la energía de activación para crear vacantes y ΔQ_m es la energía de activación para el movimiento de vacantes. Los procesos de MM/MA permite la formación de vacantes, generando así una disminución en la energía de activación necesaria para la creación de vacantes y por tanto la energía de activación necesaria para la difusión se reduce [71].

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materias primas

Se utilizaron polvos comerciales de magnesio y titanio (grado 2) como materia prima. Los polvos de Mg y Ti fueron importados por las empresas Tangshan Weihao Magnesium Powder Co., Ltd y AP&C (GE Additive Company), respectivamente. La composición química reportada por los proveedores de los polvos se encuentra detallada en las tablas 1 y 2. En ambos casos, los polvos fueron producidos por la técnica de atomización con tamaños de partícula promedio de 22.5 μm para el Mg y 46 μm para el Ti según datos del proveedor.

Tabla 1. Composición química para los polvos comerciales de magnesio en % wt.

Mg	Mg	Zn	Fe	C	Otras impurezas	Material volátil
	99.81	0.0077	0.008	0.004	0.09	0.08

Tabla 2. Composición química para los polvos comerciales de titanio grado 2 en % wt.

Ti	Ti	O	C	N	H	Fe
	99.77	0.15	0.02	0.02	0.001	0.04

3.2. Molienda de bolas de alta energía

Los polvos comerciales de Mg y Ti fueron molidos por separado en un molino de alta energía Retsch Emax, usando bolas de óxido de zirconio en un recipiente de 50 ml de acero inoxidable con recubrimiento de zirconia y llenado con n-hexano como agente controlador de proceso (PCA). Para evitar la oxidación de los polvos, la manipulación del recipiente se realizó en una Glove Box MBRAUN bajo atmósfera de argón con contenidos de O_2 y H_2O inferiores a 0.5 ppm. Los polvos se molieron mediante un proceso compuesto de una o dos etapas, basados en condiciones de trabajos previos desarrollados en el Centro de Investigación, In-

novación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT [105], [106]. La cantidad de polvo utilizados durante las moliendas de Mg y Ti son 6 g y 24 g respectivamente. Por último, las tablas 3 y 4 describen los parámetros de molienda que fueron estudiados en cada caso.

Tabla 3. Parámetros utilizados durante la molienda de magnesio puro.

Muestra	Etapa	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)	BPR	Tamaño de bola (mm)
M0	---	---	---	---	---
M1	1	600	10	8:1	10
	2	1400	3	10:1	3
M2	1	1000	6	8:1	10
	2	1400	3	10:1	3

Tabla 4. Parámetros utilizados durante la molienda de titanio puro.

Muestra	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)	BPR	Tamaño de bola (mm)
M3	---	---	---	---
M4	1000	2	4.6:1	3
M5	1400	2	4.6:1	3
M6	1700	2	4.6:1	3

3.3. Mezclas

Una vez encontrados los parámetros de molienda más adecuados para los polvos de Mg y Ti (ver sección 4.2.1), se procedió a realizar mezclas Ti_x-Mg_{100-x} , siendo $x = 17, 33, 50, 67$ o 75% molar. La selección de las composiciones fue tomada con base en los resultados mostrados en el diagrama de fases del Materials Project [107] (ver figura 2). Es decir, aquellas combinaciones que presentaron la mayor cantidad de “fases” (independientemente de que sean estados inestables), fueron las escogidas para el estudio planteado debido a que en cualquiera de estas composiciones seleccionadas existe alguna posibilidad de que pueda ocurrir un resultado microestructural novedoso. Dichas mezclas se realizaron también en el molino de alta energía con una atmósfera inerte (Glove box) y parámetros de molienda que fueron basados en el trabajo realizado previamente por Felipe Arango [108]; el cual consistió en

evaluar condiciones de mezclado que permitieran una dispersión homogénea entre los polvos molidos de titanio y magnesio. Los parámetros seleccionados para realizar la mezcla de los polvos molidos en el molino de bolas son los siguientes: 600 rpm, 10 h, bolas de 3 mm, BPR de 8:1 y 1.5 % wt o 2% wt de ácido esteárico (PCA) dependiendo de las proporciones de las mezclas.

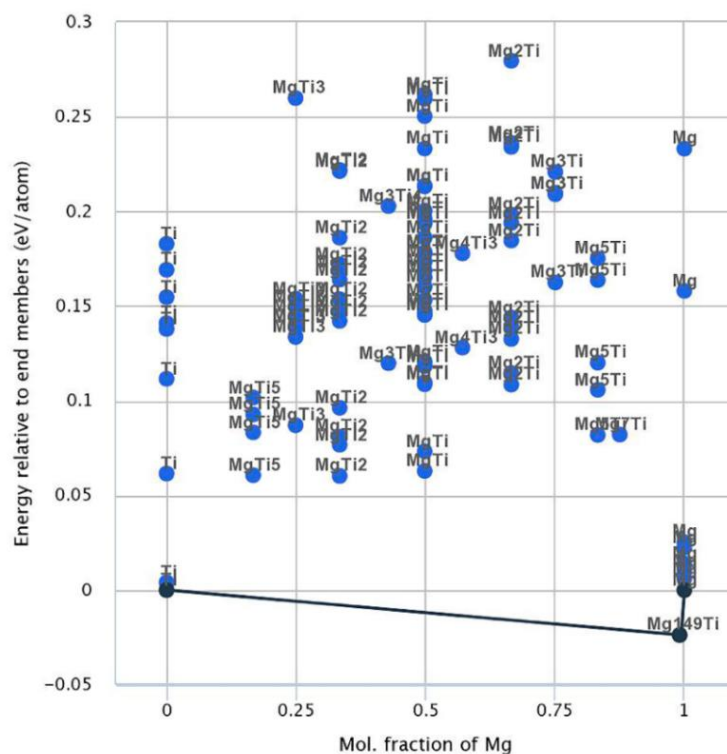


Figura 2. Diagrama de fases obtenido de la base de datos del Materials Project.

3.4. Compactación

Las mezclas anteriores y los polvos molidos seleccionados se llevaron a una prensa hidráulica 30 T Ferton para la fabricación de muestras rectangulares de 5 x 5 x 10 mm, empleando un molde metálico y una presión uniaxial de 800 MPa durante 15 minutos (tiempo de sostenimiento). Para evitar la soldadura del material en las paredes del molde y facilitar el desmoldeo de la pieza, se utilizó estearato de magnesio como agente lubricante.

D. Penther *et al.*[109] estudiaron la relación entre la presión aplicada y el grado de compactación alcanzada en probetas de Mg puro con polvos molidos, encontrando que 500 MPa es

una presión suficiente para lograr una alta densificación. No obstante, como las muestras Ti_x-Mg_{100-x} se encuentran compuestas por dos materiales de diferentes durezas, es necesario aplicar una presión más alta al valor anterior (500 MPa), siendo 800 MPa el valor más adecuado, dado que se lograron densificaciones mayores al 85% en estas probetas, como se detalla en la sección 4.2.2.

3.4.1. Densidad en verde

La prueba de densidad se realizó de acuerdo con la norma ASTM B311. La cual consistió en pesar las muestras compactadas en una microbalanza electrónica Mettler Toledo-UMX5 con precisión de 0.1 μ g y tomar las dimensiones empleando un micrómetro digital marca Mitutoyo con una precisión de 0.001 mm. Luego, con los datos obtenidos se determinó la densidad en verde de cada probeta. Para estimar el grado de compactación alcanzado por las muestras, las densidades teóricas (ver tabla 5) y experimentales fueron utilizadas para realizar cálculos de densidad relativa [110].

Tabla 5. Densidad teórica de las muestras Ti_x-Mg_{100-x} según la regla de las mezclas.

Muestra	Densidad teórica (g/cm³)
Mg	1.74
Ti ₁₇ -Mg ₈₃	2.11
Ti ₃₃ -Mg ₆₇	2.49
Ti ₅₀ -Mg ₅₀	2.94
Ti ₆₇ -Mg ₃₃	3.42
Ti ₇₅ -Mg ₂₅	3.66
Ti	4.51

3.5. Sinterización por prensado isostático en caliente (HIP)

Las piezas compactas Ti_x-Mg_{100-x} fueron sinterizadas por HIP en un equipo AIP8-30H con atmósfera de argón. En la tabla 6 se resumen las condiciones de temperatura a las que fue sometida cada composición. Un grupo de muestras conteniendo todas las composiciones fueron sinterizadas a 800°C. Otro grupo, compuesto solo de muestras con alto contenido de titanio fueron sinterizadas a 900°C, mientras que un último grupo estuvo compuesto por muestras altas en Mg, las cuales fueron sinterizadas a 600°C. La composición equimolar ($Ti_{50}-Mg_{50}$) fue la única estudiada en todas las condiciones de temperatura. En todos los ciclos, se aplicó una presión de 193 MPa (28000 psi) y se realizó un precalentamiento a 200°C por 1h bajo una presión de 35 psi con el fin de evaporar los restos de lubricante y PCA presentes en las muestras. La máxima presión fue alcanzada antes de que la temperatura llegara a los 600°C y para el enfriamiento se sostuvo la presión máxima hasta lograr una temperatura de 500°C. El esquema de los ciclos aplicados en los respectivos HIP es presentado en la figura 3. Posteriormente, las muestras sinterizadas fueron pulidas hasta espejo y analizadas por microscopia óptica en un equipo Nikon eclipse E200.

Es importante mencionar que para determinar los límites superiores de temperatura de la matriz Mg (800°C) y Ti (900°C) fue necesario realizar unos estudios previos en el HIP. En el cual se evaluó diferentes temperaturas a 28000 psi con probetas de Mg puro, encontrando que a 900°C se empieza a notar una pérdida considerable del Mg y que en este punto solo era factible estudiar las composiciones altas en titanio.

Tabla 6. Composiciones evaluadas según la temperatura utilizada en el HIP.

Denominación	Temperatura	Muestras procesadas
HIP1	900°C	$Ti_{50}-Mg_{50}$, $Ti_{67}-Mg_{33}$, $Ti_{75}-Mg_{25}$ y Ti
HIP2	800°C	Mg, $Ti_{17}-Mg_{83}$, $Ti_{33}-Mg_{67}$, $Ti_{50}-Mg_{50}$, $Ti_{67}-Mg_{33}$, $Ti_{75}-Mg_{25}$ y Ti
HIP3	600°C	Mg, $Ti_{17}-Mg_{83}$, $Ti_{33}-Mg_{67}$, $Ti_{50}-Mg_{50}$

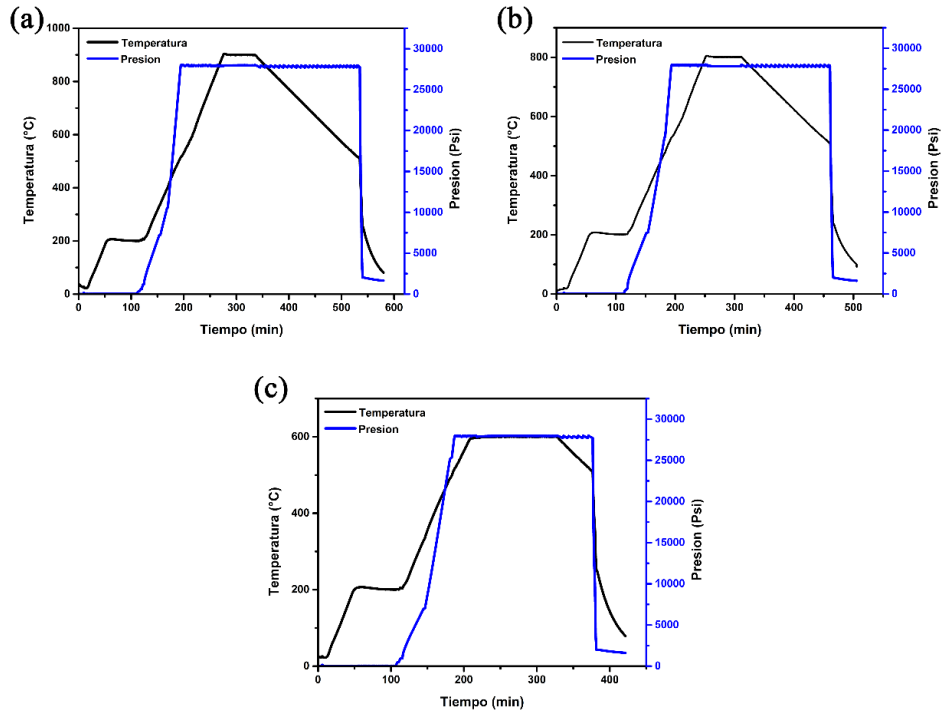


Figura 3. Rampas de presión y temperatura del (a) HIP1, (b) HIP2 y (c) HIP3.

3.6. Caracterización química, morfológica y microestructural

La morfología de los polvos, la microestructura de las muestras sinterizadas y la composición química tanto del material particulado como del consolidado, se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV, equipado con una microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments). La distribución del tamaño de partícula de los polvos molidos se determinó a partir de las imágenes SEM y el software image J, analizando cada partícula bajo el diámetro de Feret [105]. Para garantizar la representatividad de cada condición de molienda, se eligieron tres imágenes de bajos aumentos como fuentes de medición. Aproximadamente 500 mg de los polvos de partida fueron dispersados con etanol y medidos mediante difracción láser (Máster Sizer 2000E). La composición química elemental de las muestras consolidadas fue posteriormente analizada por FRX (Thermo ARL Optim'X WDXRF). Mientras que la composición de las fases cristalinas de las muestras en polvo y sinterizada fue realizada con DRX (Empyrean Malvern-PANalytical), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ barrido en el rango de $2\theta=10^\circ-90^\circ$ con un paso de 0.01° . La identificación de las fases cristalinas y los anchos a media altura de los picos DRX (FWHM) fueron determinados con el software X'pert High Score Analysis y la base de datos ICSD. El tamaño del

cristalito y las microdeformaciones de los polvos se calcularon a partir de los parámetros del pico de Bragg más intenso y las ecuaciones que se presentan a continuación [59], [111], [112]:

$$D = \frac{0.9*\lambda}{\beta*\cos \theta} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4*\tan \theta} \quad (4)$$

Donde D es el tamaño del cristalito, ε son las microdeformaciones, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β representa solo el efecto del tamaño de grano en el FWHM y θ el ángulo de Bragg. Para evitar la ampliación instrumental se hizo la corrección mediante un cristal de silicio puro (estándar) [113] y la ecuación (5) [114].

$$\beta = \sqrt{\beta_{experimental}^2 - \beta_{instrumental}^2} \quad (5)$$

Donde $\beta_{experimental}$ es el FWHM de las muestras y $\beta_{instrumental}$ es FWHM del estándar. A partir de los valores de los parámetros de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones. La densidad de dislocaciones (δ) fue calculada por medio de la siguiente ecuación [115]:

$$\delta = \frac{2\sqrt{3}*\varepsilon}{B_v*D} \quad (6)$$

Donde B_v es el vector de Burgers que es igual a $\frac{a*\sqrt{6}}{3}$ para la estructura hexagonal compacta.

3.7. Pruebas mecánicas

Se realizaron pruebas de compresión (ASTM E9) y microdureza Vickers (ASTM E384) a las muestras sinterizadas. Las mediciones de dureza fueron obtenidas mediante un durómetro Shimadzu Micro Vickers HMV-G 21 bajo una carga de 1 kgf durante 15 s en probetas con pulido espejo. Por último, los ensayos de compresión fueron realizados en una máquina Instron 5582 por triplicado a probetas que tienen dimensiones de 4 x 4 x 8 mm con una tasa de deformación de 0,05 mm/min usando una celda de carga de 100 kN.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Molienda de bolas de alta energía de polvos elementales

4.1.1. Morfología

La composición química, la morfología y la distribución del tamaño de partícula de los polvos de Mg y Ti, tal y como fueron recibidos del proveedor, son mostradas en las figuras 4 y 5. Se puede observar que los polvos de Mg y Ti exhiben formas esféricas con una distribución de tamaños bimodal y normal, respectivamente. Además, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) para Mg fue de $23.73 \mu\text{m}$, mientras que para Ti fue de $41.37 \mu\text{m}$. Según el análisis EDX, la pureza de los polvos fue del 96% wt para el Mg (restante en oxígeno) y 100% wt para el Ti.

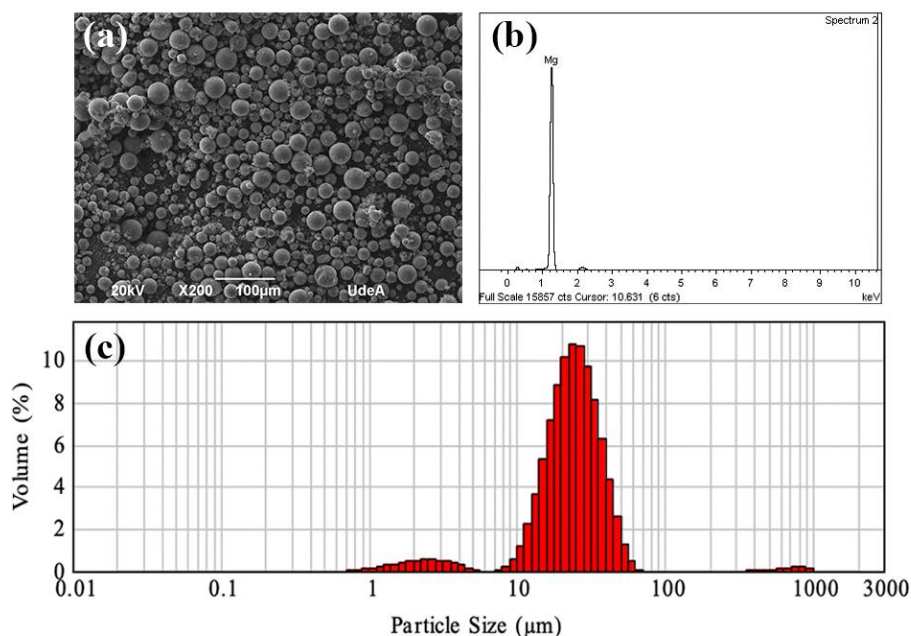


Figura 4. (a) Imagen SEM, (b) análisis EDX y (c) distribución del tamaño de partícula de los polvos de Mg como fueron recibidos.

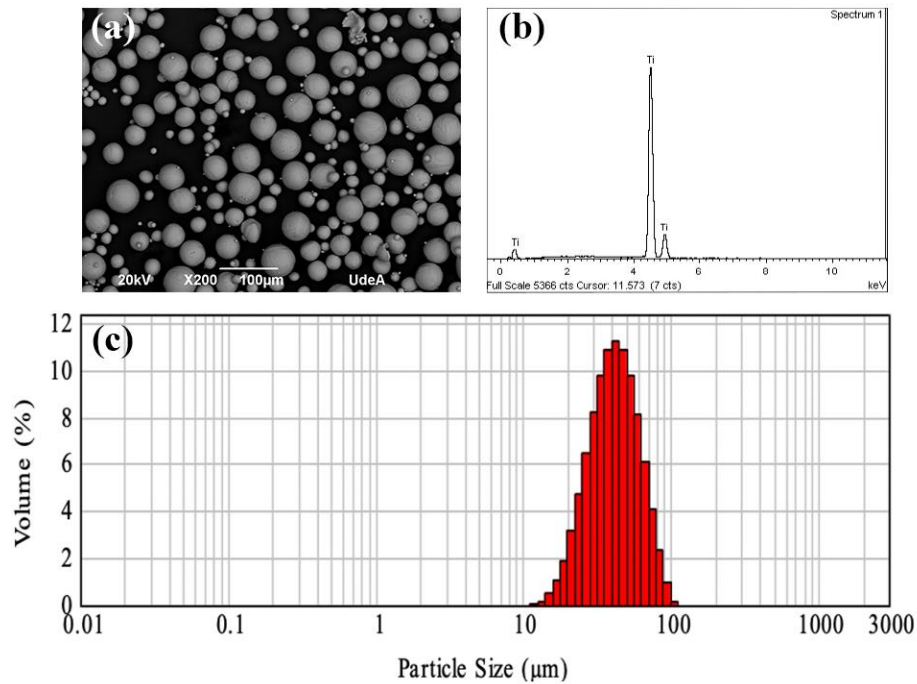


Figura 5. (a) Imagen SEM, (b) análisis EDX y (c) distribución del tamaño de partícula de los polvos de Ti como fueron recibidos.

Las imágenes SEM y la distribución de tamaño de los polvos de magnesio después de las etapas del proceso HEBM son presentadas en la figura 6. Durante la primera etapa, los polvos de Mg fueron deformados y presentan morfologías de placas y hojuelas (Fig. 6a y b). Además, se evidencia la adhesión entre partículas, característico del proceso de soldadura en frío [116], [117]. Asimismo, la distribución de tamaños mostró un incremento en el tamaño de los polvos, siendo 55.38 µm la frecuencia más alta para M1 (Fig. 6a), mientras que 68.89 µm fue la correspondiente para M2 (Fig. 6b). Posteriormente en la segunda etapa, las partículas de Mg son más finas, planas y con formas irregulares (Fig. 6c y d). Los fenómenos de desaglomeración, endurecimiento y fractura son responsables de los resultados anteriores [10], [105], [118]. El D_{50} final de las muestras fue de 14.66 µm (Fig. 6c) y 15.07 µm (Fig. 6d) para M1 y M2 respectivamente. En consecuencia, M2 con la mayor velocidad inicial y menor tiempo de molienda, alcanzó resultados muy similares a la muestra M1; a pesar de haber presentado una mayor aglomeración durante la etapa inicial.

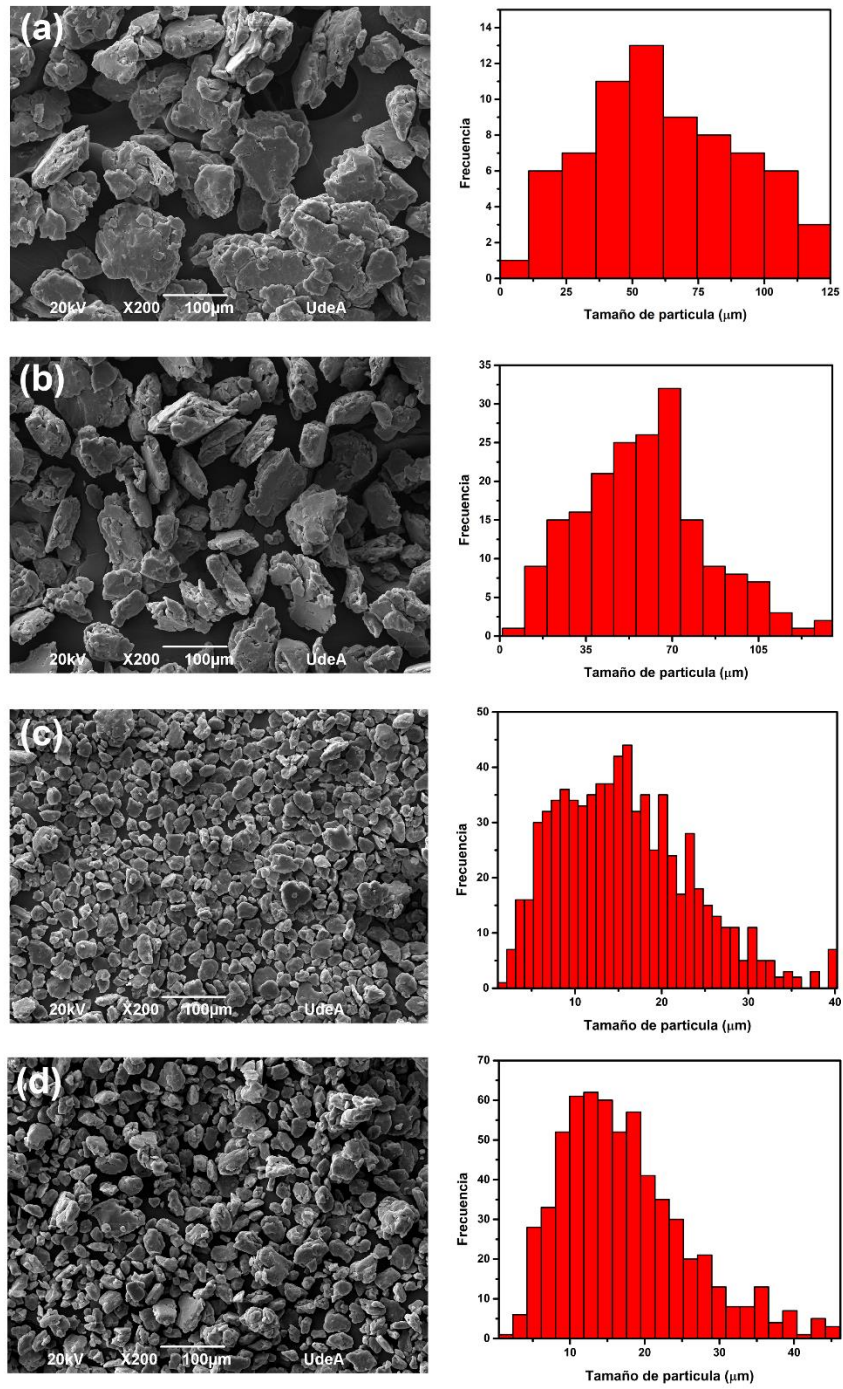


Figura 6. Imágenes SEM y distribución de tamaño de los polvos de Mg molidos durante: (a, b) primera etapa y (c, d) segunda etapa.

Las imágenes SEM y la distribución de tamaño del titanio molido a diferentes velocidades son presentadas en la figura 7. En la condición de 1000 rpm (M4), el polvo de Ti se deformó y presentan morfologías de placas y hojuelas (Fig.7a) con un tamaño de partícula similar al del polvo de partida ($D_{50}=49.03\mu\text{m}$). Ahora, los procesos HEBM que fueron realizados a altas velocidades (Fig. 7 b y c) condujeron a una reducción del tamaño de los polvos y a la obtención de morfologías angulares/irregulares debido a que las partículas de polvo experimentaron un proceso repetido de deformación plástica y fractura [59], [106], [119]. Aunque estos polvos no son tan planos como los de magnesio y hay algunas partículas todavía muy grandes, la gran cantidad de partículas pequeñas influyó para que los D_{50} correspondientes a M5 y M6 sean $9.19\mu\text{m}$ y $5.35\mu\text{m}$.

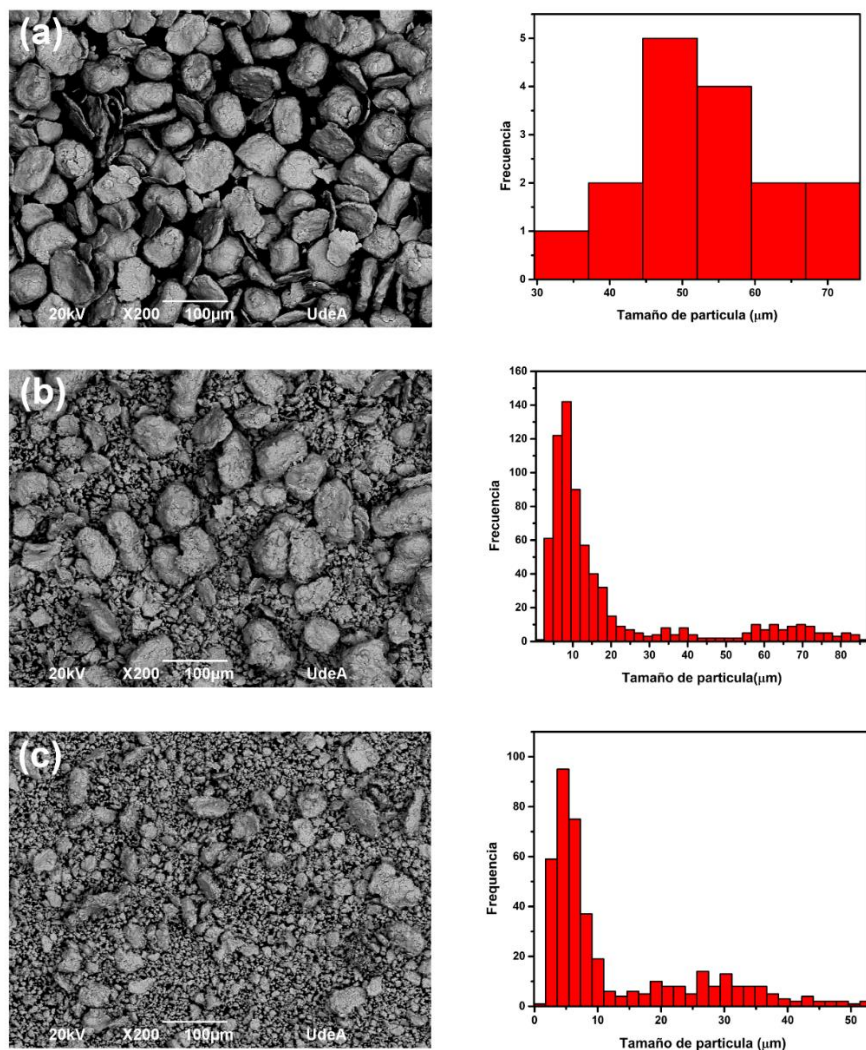


Figura 7. Imágenes SEM y distribución de tamaños de los polvos de Ti molidos a diferentes velocidades: (a) 1000 rpm, (b) 1400 rpm y (c) 1700 rpm.

4.1.2. Microestructura

En las figuras 8 y 9 se observan los patrones DRX normalizados de las muestras en polvo de Mg y Ti. De acuerdo con los resultados, los polvos presentaron el patrón típico tanto del Mg puro como del Ti puro. Sin embargo, los picos de Mg y Ti de los polvos molidos sufrieron ensanchamiento, siendo más fuerte este efecto para el caso del Ti. El ensanchamiento de los picos se atribuyó posiblemente a una fuerte disminución del tamaño del cristalito y al incremento en las microdeformaciones [59], [117], [120]. Luego, los difractogramas de los diferentes polvos fueron refinados por Rietveld con el software Highscore Plus. Los refinamientos de todas las muestras siguieron las estrategias y parámetros adoptados por Scott Speakman [121]. En todos los casos, se evidenció un buen ajuste porque el “goodness of fit” fue menor a 4 y el “ R_{profile} ” ponderado fue menor a 10 (ver tabla 7) [121]. Este mismo procedimiento (refinamiento rietveld) fue posteriormente aplicado a los difractogramas de la sección 4.2.3, teniendo presente que los parámetros anteriores (Agreement indices) deben estar debajo de los límites mencionados.

Tabla 7. “Agreement indices” del refinamiento Rietveld de los polvos.

Muestra	Nombre de la fase	Numero ICSD	Goodness of Fit	Rwp
M0	Magnesio	98-005-2260	1.94504	5.95526
M1-1			1.06046	3.37582
M2-1			1.18806	3.48767
M1-2			1.61413	5.23428
M2-2			1.13853	3.26690
M3	Titanio	98-005-2522	0.96494	4.82464
M4			0.92248	4.77426
M5			1.75985	6.68476
M6			1.75587	7.92679

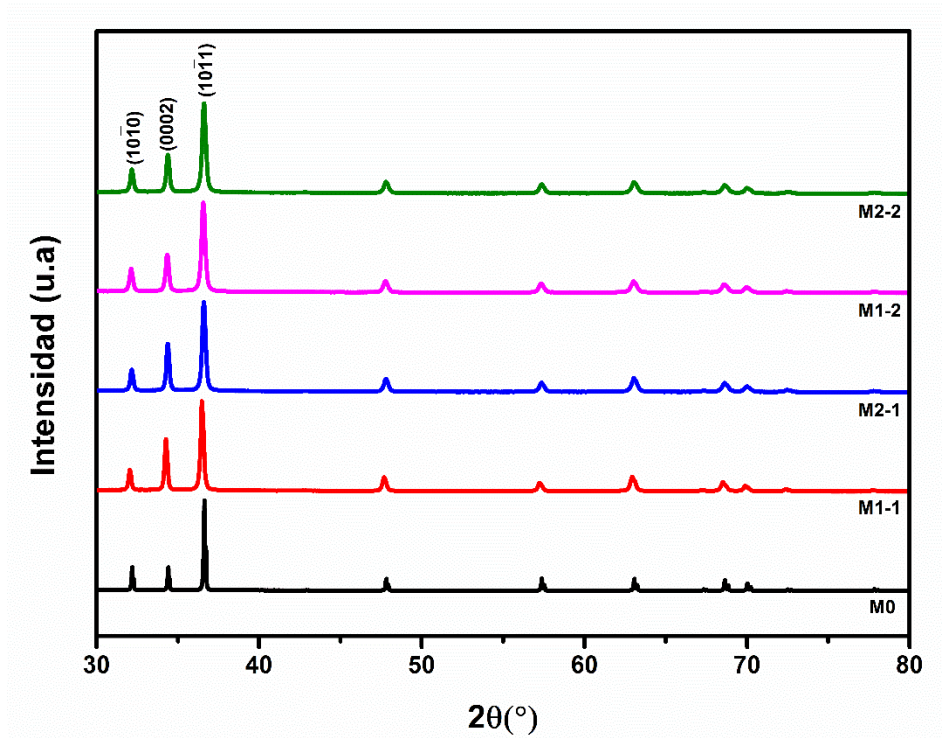


Figura 8. Patrones DRX de los polvos de Mg puro sin moler (M0) y molidos tanto durante la primera etapa (M1-1 y M2-1) como en la segunda etapa (M1-2 y M2-2).

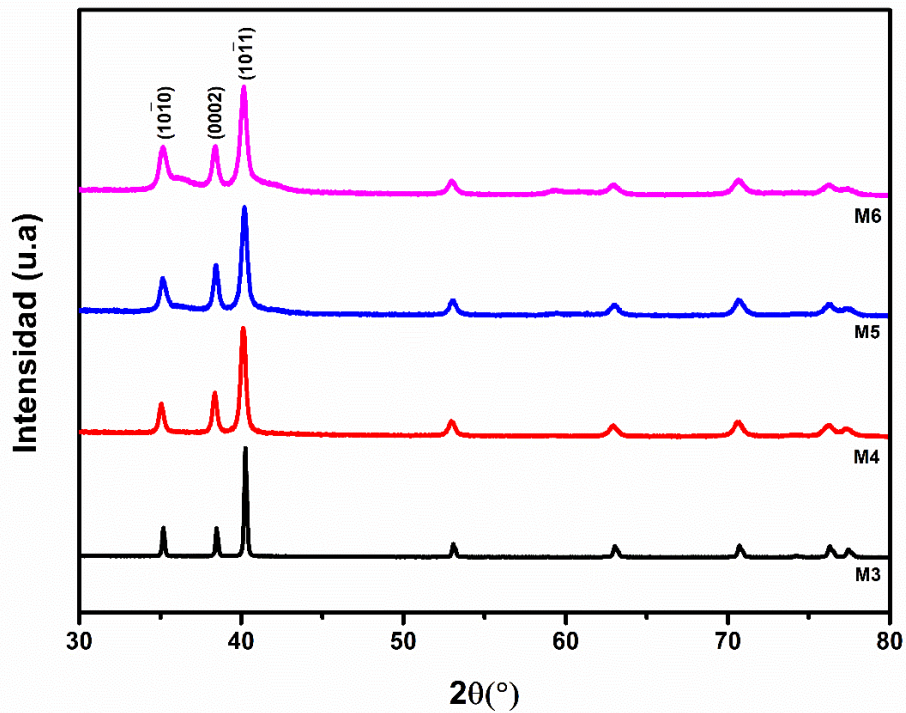


Figura 9. Patrones DRX de los polvos de Ti puro sin moler (M3) y molidos (M4, M5 y M6).

En la tabla 8 se reporta los parámetros del pico principal, mostrando que efectivamente el FWHM de las muestras aumento con la aplicación de la molienda. Adicionalmente, se determinó el cambio en la intensidad de los picos principales en función del pico estándar. Por el lado del Mg, el pico correspondiente al plano (0002) sufrió cambios de intensidad, siendo más notorio durante la primera etapa de molienda. Mientras que en el Ti se evidencia un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a los planos (10 $\bar{1}$ 0) y (0002) en función de la velocidad utilizada.

Tabla 8. Parámetros del pico principal y relación de intensidades

Muestra	FWHM	2 Θ°	I _(10$\bar{1}$0) / I _(10$\bar{1}$1)	I ₍₀₀₀₂₎ / I _(10$\bar{1}$1)
M0	0.077	36.614	0.26	0.26
M1-1	0.176	36.459	0.24	0.58
M2-1	0.205	36.567	0.25	0.54
M1-2	0.228	36.534	0.27	0.43
M2-2	0.223	36.575	0.26	0.43
M3	0.119	40.342	0.27	0.27
M4	0.337	40.092	0.30	0.41
M5	0.361	40.180	0.35	0.47
M6	0.430	40.128	0.44	0.45

En las tablas 9 y 10 se presenta la evolución del tamaño del cristalito, las microdeformaciones, la densidad de dislocaciones y los parámetros de red de las muestras según los parámetros de molienda. En la primera etapa de la molienda del Mg, se alcanzaron disminuciones del tamaño de cristalito correspondientes al 59% y 65% para M1 y M2. Mientras que las microdeformaciones aumentaron en ~2 y ~3 veces, respectivamente. A pesar de lo complejo que puede ser el proceso de refinamiento para la segunda etapa debido a los tamaños alcanzados en la etapa anterior. Se logró continuar con el refinamiento, alcanzándose una reducción total del 69% para M1 y 68% para M2, con un leve incremento en las microdeformaciones de ambas muestras. Respecto a M4, M5 y M6, se alcanzaron reducciones del cristalito del 66%, 68% y 74%, respectivamente. Ahora, las microdeformaciones aumentaron ~ 3 veces para M4 y M5, mientras que para M6 fue ~ 4 veces mayor. La densidad de dislocaciones en

ambos materiales aumentó ~ 10 veces al final de las moliendas, exceptuando a M6 que alcanzó un incremento de ~ 15 veces. Además, los valores obtenidos en este estudio son comparables a los valores límites de densidad de dislocaciones en metales conseguidos por deformación plástica [106], [115]. Los parámetros de red "a" y "c" de las muestras molidas de Mg y Ti, no tienen un cambio significativo en comparación a las muestras originales. Lo cual indica que, a pesar de la deformación plástica sufrida, no es suficiente para modificar la estructura HCP que presentan ambos metales.

Tabla 9. Datos de la estructura cristalina del Mg puro en diferentes condiciones de molienda.

Muestra	Etapa	Tamaño de cristalito (nm)	Microdeformaciones (%)	Densidad de dislocaciones ($\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)	Parámetros de red (Å)	
					(a)	(c)
M0	0	121.3	0.101	1.10	3.209	5.211
M1	1	49.8	0.233	6.17	3.215	5.221
M2		42.5	0.271	8.42	3.212	5.216
M1	2	38.0	0.301	10.46	3.212	5.214
M2		38.9	0.294	9.99	3.211	5.214

Tabla 10. Datos de la estructura cristalina del Ti puro en diferentes condiciones de molienda.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Microdeformaciones (%)	Densidad de dislocaciones ($\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)	Parámetros de red (Å)	
				(a)	(c)
M3	76.2	0.141	2.66	2.948	4.680
M4	25.7	0.403	22.53	2.953	4.689
M5	24.0	0.432	25.89	2.950	4.684
M6	19.7	0.522	38.07	2.953	4.684

4.1.3. Cálculo de la energía de molienda mediante el modelo de colisión

En la literatura se han propuesto diferentes modelos para calcular la energía transferida durante la molienda de bolas con el fin de describir o predecir la relación entre las variables del proceso y el producto final [83], [122]. Entre los propuestos se encuentra el modelo de Magini *et al.* [123], el cual supone que la colisión es el principal modo de transferencia de energía. En este modelo se evalúa la energía cinética de las bolas y la cantidad de material atrapado en el evento de colisión para calcular la energía transferida por unidad de masa por cada colisión (J/g.hit) en un molino planetario [83], [122], [123]. M. Sivakumar *et al.* [92] establecieron que este modelo parece ser apropiado para la configuración que presenta el Emax debido a la similitud que tiene con el movimiento circular controlado de los recipientes de un molino planetario. Adicionalmente, se cumple la condición de este modelo, el cual consiste en que el recipiente del molino utilizado no debe estar muy lleno de bolas porque esto favorece más los fenómenos de desgaste que la colisión [123], [124]. La ecuación (7) representa la expresión matemática de este modelo.

$$E_C = [7.66 \times 10^{-2} \times R_D^{1.2} \times \rho^{0.6} \times \varepsilon^{0.4}] d_b \omega_D^{1.2} / \sigma \quad (7)$$

Donde R_D es el radio del disco de soporte, ρ es la densidad de la bola de molienda, ε es el módulo elástico de las bolas de molienda, d_b es el diámetro de las bolas de molienda, ω_D es la velocidad angular del disco y σ es la densidad superficial del polvo que cubre la bola [123], [124].

En vista de que el molino Emax no tiene un disco de soporte, se ha asumido a R_D como la mitad de la distancia desde el centro de un disco a otro como se describió en el trabajo realizado por M. Sivakumar *et al.*[92]. El parámetro σ se estimó midiendo el peso de las bolas en función del tiempo de la molienda [124]. Este resultado experimental fue posteriormente comparado con el resultado teórico de la ecuación (8), arrojándonos resultados similares [122].

$$\sigma \approx \rho_p d_p \quad (8)$$

Donde ρ_p es la densidad del polvo y d_p es el diámetro promedio de los polvos.

En las tablas 11 y 12 se reportaron los valores calculados de la energía por colisión y la energía total para cada metal puro mediante la ecuación (2). Los resultados referentes a la energía para una sola colisión (E_c) de los materiales estudiados se encuentran en función de la velocidad, el diámetro de la bola y la densidad superficial. Por ejemplo, una bola de 10 mm genera 3.3 veces más energía por cada colisión que una bola de 3 mm. Luego, con solo variar la velocidad de 600 rpm a 1000 rpm, este factor de energía se incrementa en 1.84 veces. Por último, si comparamos la densidad superficial del titanio y el magnesio (0.1285 kg/m^2 y 0.040 kg/m^2), la energía por cada colisión que reciben las partículas de polvo de Mg será 2.9 veces mayor que para Ti.

La energía para una sola colisión de las etapas HEBM del Mg son 1.2 (M1) y 2.2 (M2) mayores en sus respectivas etapas 1 comparadas con la etapa 2. Esto a pesar de que en la última etapa se utilizó una velocidad de 1400 rpm, la cual provocó que una bola de 3mm obtuviera una energía por cada colisión, casi equivalente a una bola de 10 mm con una velocidad de 514 rpm. Referente a las moliendas de Ti, la energía por colisión aumentó gradualmente a medida que la velocidad se incrementaba. Igualmente, se analizó que una bola de 3 mm a 1000 rpm, 1400 rpm y 1700 rpm tiene una energía equivalente a una bola de 10 mm con una velocidad de 367 rpm, 514 rpm y 624 rpm, respectivamente. Ahora, si comparamos la condición de 1400 rpm (146.61 rad/s) de ambos metales, el Ti presentó una menor energía por cada colisión debido a las características iniciales de los polvos. Es importante mencionar que un aumento en la energía por cada colisión también implica una mayor disipación de energía en forma de calor y deformación [122], [125].

Aunque la energía por cada colisión decrece con la disminución del tamaño de bola, el caso contrario ocurre con la energía total, siendo superior para tamaños pequeños (tabla 11). La explicación de lo anterior se fundamenta en que, para un mismo BPR, se requiere una mayor cantidad de bolas pequeñas para generar el mismo peso equivalente de bolas grandes [126], [127]. Así, en el caso de la molienda de Mg, donde adicionalmente se aumentó el BPR en la segunda etapa, y sabiendo que se necesita un equivalente aproximando de 37 bolas de 3mm para generar el mismo peso de una bola de 10 mm, las energías totales para la etapa 2 de las muestras M1 y M2 son casi 34 y 18 veces mayores a aquellas de la etapa 1. A pesar de que

en la molienda de titanio se utilizó una cantidad considerable de bolas pequeñas (1250 bolas) y altas velocidades; la energía total de la etapa 2 para las muestras de Mg (M1 y M2) es mayor que las moliendas de Ti, incluso que M6, la de mayor energía para este material. Lo cual determina que la densidad superficial de los polvos (tablas 11 y 12) sigue influyendo mucho más en estos cálculos de energía, que la cantidad de bolas utilizadas.

Tabla 11. Parámetros principales y energía de molienda con respecto a las etapas del proceso HEBM del Mg.

Parámetros	Etapas de molienda		
	M1-1	M2-1	(M1yM2)-2
Radio del disco, R_D	0.11	0.11	0.11
Densidad de las bolas de ZrO_2 , ρ (kg/m^3)	6000	6000	6000
Módulo elástico de la bola, ϵ (N/m^2)	2.05×10^{11}	2.05×10^{11}	2.05×10^{11}
Densidad superficial del polvo que cubre la bola, σ (kg/m^2)	0.040	0.040	0.040
Tamaño de bola, d_b (m)	0.010	0.010	0.003
Velocidad angular del disco, ω_D (rad/s)	62.83	104.72	146.61
Numero de bolas, N	17	17	681
Energía de molienda por golpe, E_c (J/g.hit)	1205.68	2225.71	999.88
Energía total, $E_c \times N$ (kJ/g)	20.50	37.84	680.92

Tabla 12. Parámetros principales y energía de molienda del proceso HEBM del Ti.

Parámetros	Muestra		
	M4	M5	M6
Radio del disco, R_D	0.11	0.11	0.11
Densidad de las bolas de ZrO_2 , ρ (kg/m^3)	6000	6000	6000
Módulo elástico de la bola, ε (N/m^2)	2.05×10^{11}	2.05×10^{11}	2.05×10^{11}
Densidad superficial del polvo que cubre la bola, σ (kg/m^2)	0.125	0.125	0.125
Tamaño de bola, d_b (m)	0.003	0.003	0.003
Velocidad angular del disco, ω_D (rad/s)	104.72	146.61	178.02
Numero de bolas, N	1250	1250	1250
Energía de molienda por golpe, E_c (J/g.hit)	213.84	320.22	404.22
Energía total, $E_c \times N$ (kJ/g)	267.30	400.28	505.28

4.1.4. Discusión

La evolución morfológica y microestructural de las partículas de polvo de magnesio y titanio está en función de los diferentes fenómenos ocurridos durante la molienda: soldadura en frío, fractura y deformación plástica. Algunos autores [95], [128] han establecido que para lograr un efectivo proceso de conminución de polvos dúctiles como el Mg puro, se debe modificar el material de manera que ocurra un cambio de comportamiento dúctil a frágil, es decir se debe buscar fragilizar el polvo. Como resultado, se han implementado estrategias como el uso de agentes de molienda y la molienda criogénica, los cuales modifican los mecanismos de ruptura de los polvos de Mg, aumentando así la eficiencia en la reducción del tamaño de los polvos [95], [129]. Çakmak y Öztürk [95] propusieron predeformar primero los polvos de Mg, haciendo que los polvos tiendan a ser más frágiles durante la molienda de bolas. Por esta razón, el proceso de molienda empleado en este trabajo está compuesto de 2 etapas. Al principio de la molienda por la naturaleza dúctil de los polvos de Mg tienden a deformarse plásticamente en vez de fracturarse [7], [130]. Por consiguiente, es importante introducir una cantidad suficientemente alta de energía por impacto (bolas grandes) para que las partículas

de polvo se deformen plásticamente y se fracturen; aun cuando esto también conlleva soldadura en frío [105], [131]. Además, conforme se incremente la velocidad inicial y el tiempo de molienda, mayor será el endurecimiento por deformación de las partículas del Mg, ocasionando una disminución en su ductilidad y un incremento en la fractura [10], [84], [113], [117]. Igualmente, la ventaja de realizar la molienda en húmedo es que el n-hexano se adsorbe en la superficie de las partículas, posibilitando la formación de una capa líquida delgada y homogénea que evita el contacto limpio polvo a polvo. De esta manera se reduce tanto la soldadura en frío como la aglomeración [114], [132], [133].

Así, teniendo en cuenta el estado en el que se encuentran las partículas (más frágiles) luego de la etapa 1, la configuración de la etapa 2 tenía la finalidad de aplicar una alta intensidad de esfuerzos a las partículas, lo cual permitiría alcanzar un mecanismo de fractura masiva. A partir de los resultados obtenidos para el Mg, es posible que no se haya alcanzado la intensidad óptima para este material de naturaleza dúctil, por lo cual no se logró la activación de este mecanismo pero sí otros tipos de mecanismos de conminución (desgaste y debilitamiento de partícula) [125], [128], [134]. En cambio en el titanio, la combinación de las altas velocidades y la eficiencia de las bolas pequeñas lograron introducir un alto grado de deformación plástica y la posible activación del mecanismo de fractura masiva en un tiempo relativamente corto debido a que es un material de naturaleza mucho más frágil [59], [106], [119].

Generalmente, entre más pequeño sea el tamaño de bolas de molienda utilizada, la molienda será mucho más rápida, puesto que en un volumen determinado se incrementa tanto la cantidad de bolas como la superficie de contacto. Es decir, las partículas de polvo serán confinadas en espacios más angostos, ocasionando que el número de choques entre partículas y bolas sea más intenso, dando como resultado materiales más finos y homogéneos [126], [127]. Ahora, la desventaja de las bolas pequeñas es que su masa es considerablemente baja y por lo tanto la fuerza de impacto será menor. Esto conlleva a que los cuerpos molidores pequeños, produzcan mayormente abrasión y desgaste, que son mecanismos de rotura menos eficientes [135]. Por esta razón, algunos autores han recomendado la combinación de tamaños de bolas, en donde las bolas más grandes sean lo suficientemente pesadas para moler las

partículas más grandes y duras mientras que las bolas pequeñas sean responsables del refinado del polvo [90], [135]. Sin embargo, el incremento de la velocidad de giro del molino, ocasiona que se aumente la fuerza de impacto y de esa manera se aprovechan los beneficios que conlleva el solo utilizar bolas de tamaños pequeños [136]; especialmente en un molino de alta energía como el Emax, que puede alcanzar velocidades de rotación hasta de 2000 rpm [93]. Por otro lado, la utilización de las bolas grandes implica tener un mayor control en la velocidad de molienda, ya que un incremento excesivo de este parámetro podría causar los siguientes efectos adversos: (i) aumentar la probabilidad de fractura de las bolas y (ii) generar un fuerte predominio de la soldadura en frío de los polvos, afectando así los procesos de refinamiento y homogenización del tamaño de partícula [92], [127].

Los metales HCP pueden deformarse por deslizamiento o por maclado. El valor del esfuerzo cortante crítico resuelto (CRSS) a temperatura ambiente del sistema de deslizamiento del plano basal del Mg, es aproximadamente dos órdenes de magnitud más pequeño en comparación al sistema de deslizamiento del plano prismático [22], [45]. Por lo tanto, durante la molienda de bolas es probable que el Mg se deforme principalmente por el deslizamiento del plano basal de mayor densidad atómica, es decir el (0001) $[11\bar{2}0]$ [137], [138]. El análisis DRX mostró que la intensidad del pico (0002) cambió durante las etapas de molienda (tabla 8). El plano basal (0002) tiene la misma disposición atómica que el plano basal (0001). Cualquier cambio en Mg (0001) se verá reflejado en Mg (0002) e indicará que efectivamente el deslizamiento basal se está produciendo [137], [139], [140]. Como la etapa 1 es la de mayor deformación, esto condujo posiblemente al desarrollo de una textura basal [141] y por ende, a un incremento de este pico. Ka Ram Kim *et al.* [139] mostraron que a medida que avanzaba el proceso de molienda del Mg, los granos tienden a orientarse aleatoriamente y el plano (0002) disminuir en su intensidad [142]. En nuestro caso, como la segunda etapa fue la de mayor intensidad de molienda, la disipación de energía en forma de calor es también mucho mayor, por lo que se pudo presentar fenómenos de recristalización en el Mg y ocasionar un reordenamiento de sus cristales; produciendo una leve disminución en la intensidad de este plano [81], [122], [143].

En el caso del Ti, el valor del CRSS del sistema de deslizamiento del plano basal es ligeramente mayor que el sistema del plano prismático por lo que el mecanismo de deformación por maclas es mucho más factible [22], [45]. Dicho de otro modo, el Ti se puede deformar principalmente por la macla $(11\bar{2}2)$ en condiciones ambientales [144], [145]. No obstante, basados en los resultados de la tabla 8, las intensidades de los picos $(10\bar{1}0)$ y (0002) se incrementaron a medida que la velocidad de molienda fue mayor. Esto significa que gracias a las dislocaciones generadas durante el proceso, se logró la activación de los planos de deslizamiento basal y prismático [145]. Recordemos que el plano $(10\bar{1}0)$ corresponde al plano prismático $(10\bar{1}0)[11\bar{2}0]$ [140]. En consecuencia, las muestras M5 y M6 fueron deformadas posiblemente tanto por deslizamiento como por maclado [144], [145]. Lo cual se traduce que se halla presentado un grado de textura basal y prismático [141].

Los resultados de las tablas 11 y 12 concuerdan con los reportados por M. Sivakumar *et al.* [92] donde demuestran que la energía transferida por el Emax es considerablemente más alta en comparación a un molino planetario de bolas convencional. Asimismo, los resultados de las tablas 9 y 10 comprueban lo anterior, ya que estos resultados son similares a varios reportes en la literatura, pero a tiempos más reducidos [146], [147]. Ahora, la explicación de por qué el titanio presentó un mayor refinamiento en comparación al magnesio en un tiempo de molienda más corto se fundamenta en lo siguiente: el mínimo valor del tamaño de grano alcanzable por molienda de bolas viene determinado por la competencia entre la deformación plástica por movimiento de dislocaciones (disminución del tamaño de grano) y el comportamiento de recuperación y recristalización del material (aumento del tamaño de grano) [146], [148]. Este equilibrio fija un límite para el tamaño del grano de metales puros y aleaciones [148]. Por consiguiente, para metales con bajo punto de fusión como el Mg que son más susceptible a sufrir procesos de recuperación dinámica, el tamaño de grano obtenido por molienda será mucho mayor en comparación con metales puros de estructura HCP con altos puntos de fusión como el Ti [146], [148].

4.2. Procesamiento y propiedades mecánicas de muestras Ti_x-Mg_{100-x}

4.2.1. Mezclado

Una de las barreras para el desarrollo de cualquier material a base de titanio por el proceso de molienda es su afinidad con los elementos intersticiales: oxígeno (O), nitrógeno (N), carbono (C) e hidrógeno (H). Como resultado, se debe tener un control de la contaminación que producen los medios de molienda, la atmósfera, el PCA y los presentes en la materia prima [119], [149]. Generalmente, los PCA pueden sufrir procesos de descomposición durante la molienda de bolas de alta energía [89], [150]. En consecuencia, al utilizarse n-hexano es factible que se descomponga en C e H [80], [151], facilitando de esta manera la formación de otras fases durante la sinterización del material, como se ha estudiado ampliamente en el titanio [80], [147]. Por esa razón, antes de escoger la condición de molienda indicada para el titanio, se realizó un estudio de sinterización a 1100 °C durante 2 h en un horno tubular con flujo de argón a las muestras que presentaron los cambios más drásticos (M5 y M6). La figura 10 presenta los resultados DRX de la sinterización de las muestras donde efectivamente se evidencia la contaminación proveniente del PCA y que los picos correspondientes al TiC eran más intensos en la muestra M6. Con base en el análisis Rietveld, se resuelve trabajar con las condiciones que se usaron en la muestra M5 porque presentaron una contaminación menor con C y consecuentemente menor presencia de TiC luego de la sinterización. Esto confirma que a medida que los polvos sufren un mayor refinamiento del grano y reducción del tamaño de partícula durante la molienda con n-hexano, se tiene una mayor reactividad y favorabilidad para la formación de TiC [152].

Como los resultados de molienda de magnesio fueron muy similares y como M2 fue el proceso de molienda más eficiente (menor tiempo de molienda), se estableció que las condiciones de molienda empleadas en M2, fueran las seleccionadas para la etapa posterior (mezclado de polvos). Inicialmente, durante los procesos de mezclado se planteó utilizar como PCA un agente sólido en bajas concentraciones (1.5% wt en ácido esteárico), con el propósito de disminuir la contaminación proveniente del PCA. No obstante, a medida que el porcentaje de Mg se incrementaba hasta ser el elemento mayoritario, se vio necesario aumentar también la concentración del ácido esteárico (a 2% wt), con el fin de reducir la aglomeración que

generan los polvos de Mg [63], [95]. Por último, como en esta etapa se tiene como objetivo lograr una adecuada mezcla entre las partículas de polvo de ambos metales, se utilizaron bolas pequeñas debido a su alta área superficial y eficiencia en una condición de velocidad relativamente baja (600 rpm), la cual no genera alta aglomeración ni soldadura en frío [108]. En la figura 11 se presenta el análisis SEM-EDX realizado a dos composiciones de mezcla, mostrando que existe una dispersión homogénea entre los polvos. Además, se identificó que este proceso tiene poco efecto en cuanto al tamaño y forma de las partículas de polvo [108], acompañado de la presencia de algunos aglomerados.

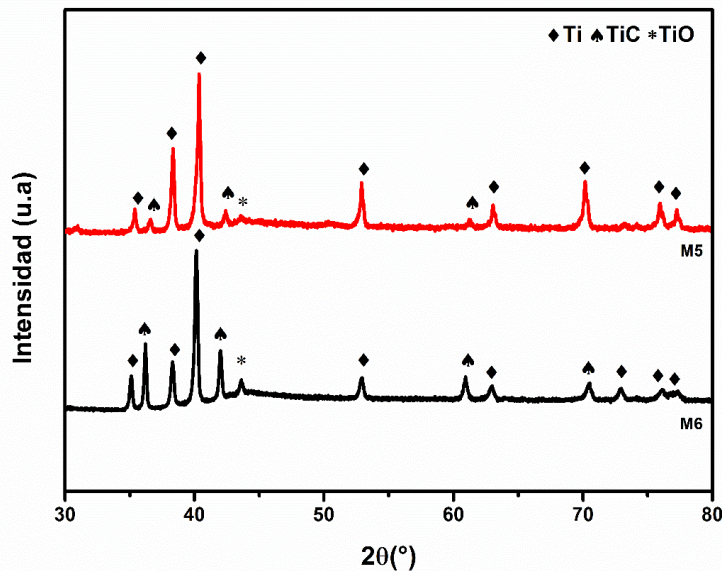


Figura 10. Patrones DRX de las muestras M5 y M6 sinterizadas a 1100 °C.

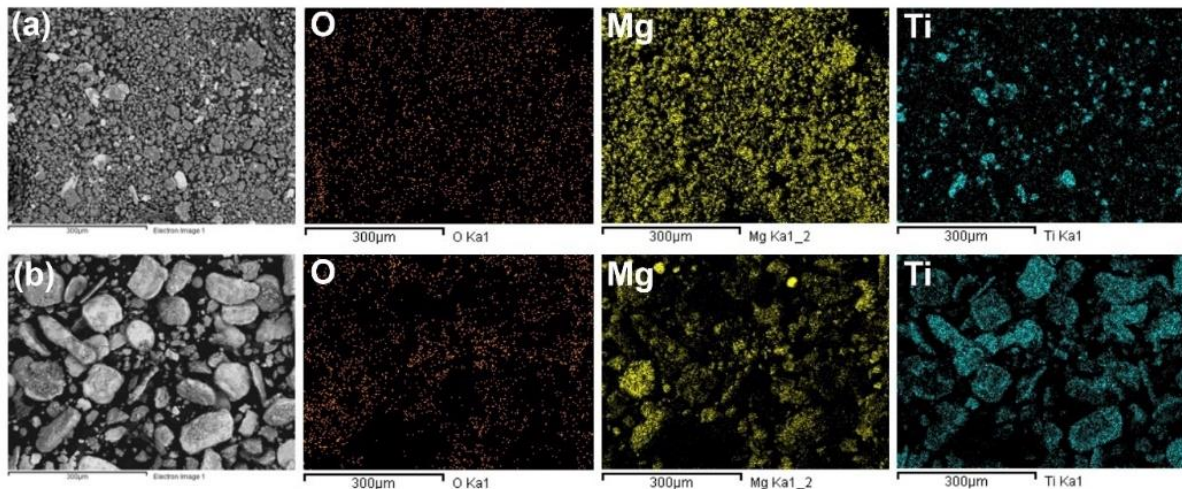


Figura 11. Mapeo elemental EDX de las mezclas de polvos: (a) $Ti_{33}-Mg_{67}$ y (b) $Ti_{67}-Mg_{33}$.

4.2.2. Compactación uniaxial

El efecto de la composición de las mezclas en la compactación de los polvos es presentado en la figura 12. Este resultado muestra que luego de la etapa de compactación, las mezclas alcanzaron densificaciones por encima del 85%. Esto comprueba que, al utilizar una alta presión durante la compactación, efectivamente se pueden alcanzar altas densidades en verde [109]. Asimismo, la composición juega un papel determinante, ya que a medida que la cantidad de Mg se incrementa, la densidad relativa es mayor. La explicación de lo anterior se fundamenta en que el Mg reduce la dureza del polvo por lo cual mejora la deformabilidad plástica y el área de contacto entre partículas [103]. Sin embargo, después de un punto (Ti₅₀-Mg₅₀), la composición parece dejar de ser una variable que tenga un gran efecto en la compactación. Esto se debe a que 800 MPa es una condición de presión que puede estar por encima de la presión crítica; por encima de la cual, por más presión que se aplique, no se mejora la densificación del material de manera evidente [108], [109]. En resumen, la alta presión aplicada, la morfología irregular, la deformabilidad plástica y la distribución de tamaño que presentan las respectivas mezclas son factores que contribuyen a la compactación de las probetas [103], [109], [153].

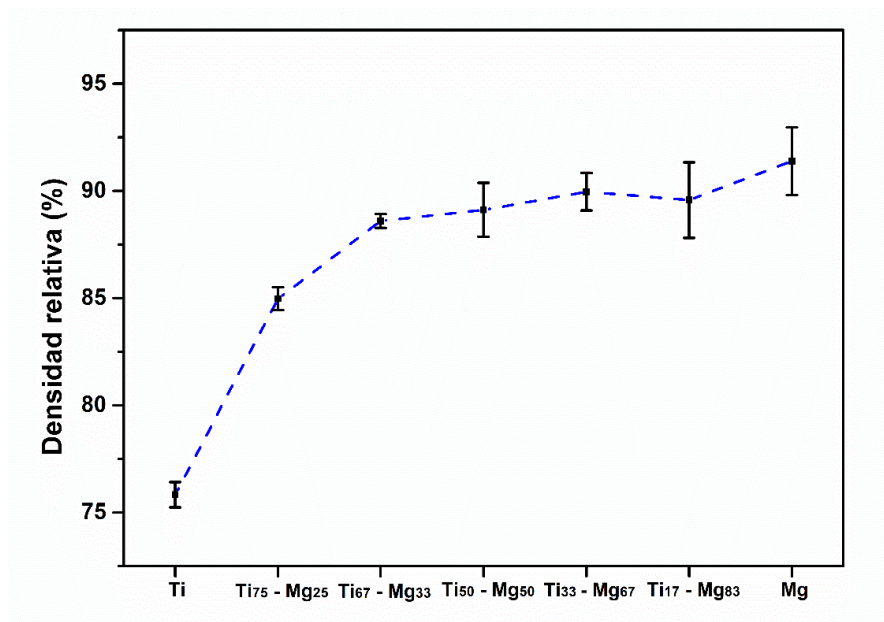


Figura 12. Efecto de la composición de las probetas compactadas con una presión de 800 MPa.

4.2.3. Prensado isostático en caliente

Las figuras 13, 14 y 15 muestran los resultados SEM-EDX de las probetas en función de la composición y la temperatura de sinterización aplicada. Las muestras que fueron mayoritariamente Mg (Fig.13) exhiben una microestructura compuesta de partículas finas y gruesas de titanio dispersas en una matriz continua de magnesio, como se confirma en la Fig.15a. Además, no se perciben espacios entre las partículas, indicando que hay una buena unión interfacial entre el titanio y magnesio. Las altas temperaturas pueden conducir a un engrosamiento de la microestructura del Mg, generando efectos en la distribución de la fase dispersa [108], [154]. F. Arango [108] reportó este tipo de fenómeno, cuando una muestra Mg-10%wtTi fue sinterizada por HIP a una temperatura de 700°C. En nuestro caso, los resultados obtenidos no muestran diferencias notorias por el efecto térmico entre los especímenes de la misma composición. Una posible explicación es que al utilizar mayores cantidades de titanio que F. Arango [108], estas actuaron como barrera que evitó el engrosamiento de la matriz (Mg) y, por ende, influyó en la dispersión del Ti [6], [154], [155].

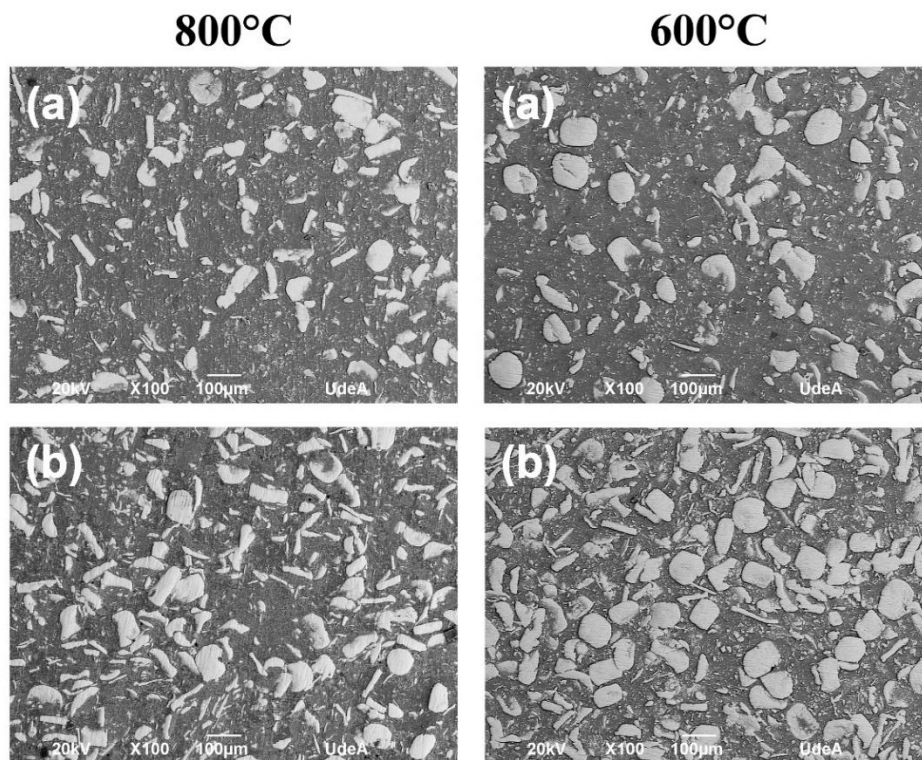


Figura 13. Imágenes SEM (electrones retrodispersados) de las muestras: (a) $Ti_{17}-Mg_{83}$ y (b) $Ti_{33}-Mg_{67}$.

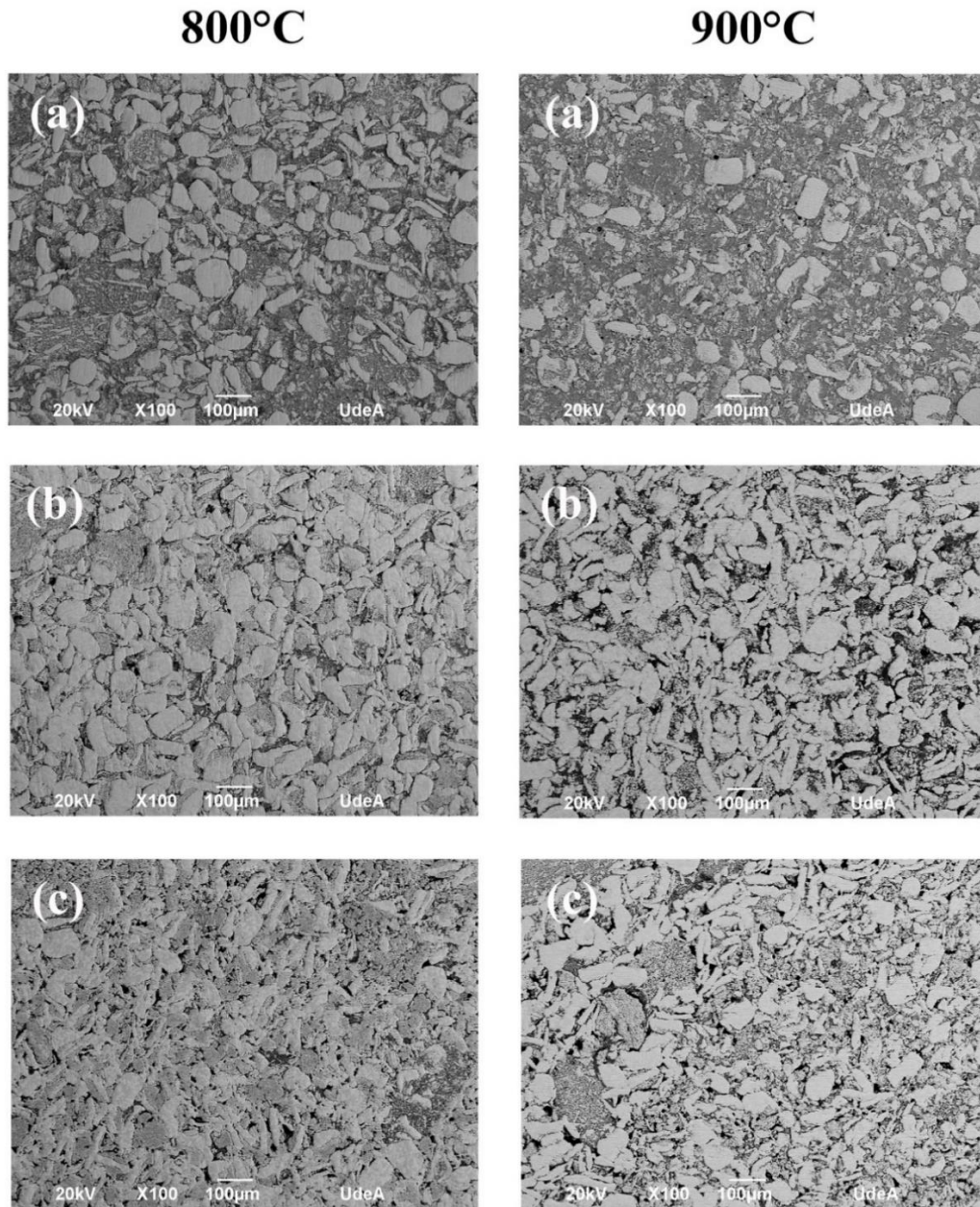


Figura 14. Imágenes SEM (electrones retrodispersados) de las muestras: (a) $Ti_{50}-Mg_{50}$, (b) $Ti_{67}-Mg_{33}$ y (c) $Ti_{75}-Mg_{25}$.

Respecto a la muestra $Ti_{50}-Mg_{50}$ (Fig.14 a), se logra visualizar una fase continua de Mg que rodea las partículas grandes y finas de titanio, como se evidencia en la Fig. 15b. Adicionalmente, se identificó la presencia de algunos cúmulos de partículas finas de titanio sinterizadas; especialmente en la probeta consolidada a $900^{\circ}C$. Al incrementar la cantidad de titanio (Fig. 14 b y c), las partículas más finas de Ti se acomodaron entre las más grandes y luego

de aplicar un proceso térmico, estas por ser muy energéticas (energía de deformación y superficial) se unieron [156], formando nuevas partículas. Otro punto es que, a diferencia de las otras composiciones, la presencia del Mg formando fase continua, no es tan marcada y solo se alcanza a visualizar bien en ciertas zonas específicas y dentro de algunos cúmulos. El mapeo EDX (Fig.15 c) muestra claramente que dentro de los cúmulos sinterizados puede haber presencia de Mg. Asimismo, que la distribución del magnesio trata de mantener la configuración que presentaron las otras composiciones. Por otra parte, estas muestras exhibieron microporosidades, fenómeno que no había aparecido anteriormente con los otros especímenes. Como en estas probetas el titanio es el elemento mayoritario, la temperatura de sinterización aplicada no parece ser lo suficiente alta para generar sinterizados libres de porosidad [25], como se discute en el siguiente párrafo.

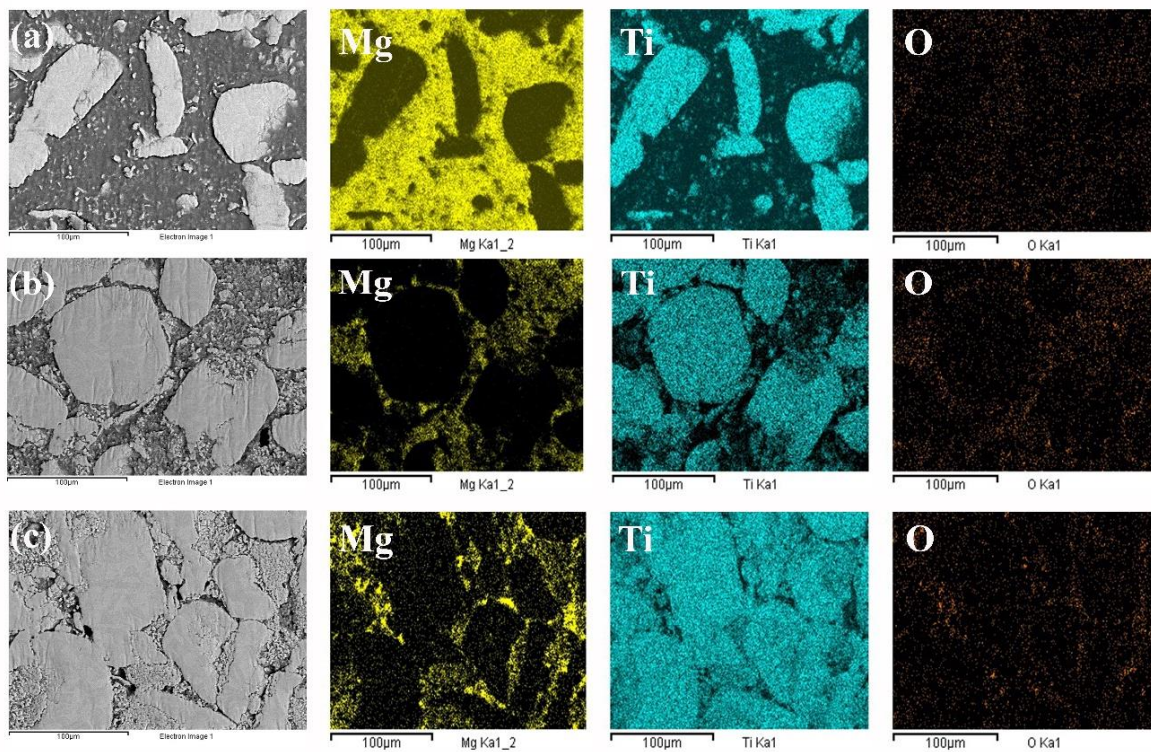


Figura 15 . Mapeo elemental EDX de las probetas: (a) $Ti_{17}-Mg_{83}$ (b) $Ti_{50}-Mg_{50}$ y (c) $Ti_{67}-Mg_{33}$ sinterizadas a $800^{\circ}C$.

La figura 16 muestra la micrografía óptica del titanio puro sinterizado por HIP a 900°C. Este resultado revela que esta temperatura no es lo suficiente adecuada para sinterizar el titanio, ya que se observan todavía los límites de varias partículas. Normalmente, el titanio necesita temperaturas superiores a los 1000 °C para lograr una buena sinterización [25]. Esto explica, en parte, los resultados que obtuvimos anteriormente con las probetas Ti-Mg. Adicionalmente, los poros del titanio puro son más grandes que de las muestras Ti-Mg. Esto puede estar relacionado al hecho de que las muestras Ti-Mg presentaron una densidad en verde mucho mayor que el titanio puro y a la presencia de una fase líquida (Mg) durante el tratamiento térmico, la cual puede contribuir a la densificación de las probetas [157].



Figura 16. Micrografía óptica del titanio puro sinterizado a 900°C

La microestructura del titanio puro y $Ti_{67}Mg_{33}$, obtenidos después del HIP son observados en la figura 17. Las partículas grandes de titanio mezclado con magnesio revelan una microestructura diferente a la del titanio puro. Es decir, las probetas Ti_xMg_{100-x} (incluyendo las de matriz titanio) mantienen una microestructura de granos deformados acompañados de estructuras aciculares en las partículas del titanio; mientras que el titanio puro tiene la apariencia de presentar granos equiaxiales. Por otra parte, la figura 18 muestra la morfología de zonas atípicas encontradas en las probetas $Ti_{33}Mg_{67}$ (Fig.18 a) y $Ti_{75}Mg_{25}$ (Fig. 18 b). En estas zonas predomina una fase continua de Mg que contiene partículas finas de titanio en su interior y aparecen a lo largo de las probetas de forma aleatoria y con diferentes tamaños. Una posible explicación de esto es que aquellas zonas inusuales son originadas por la aglomeración de partículas que se presentó durante el proceso de mezclado, donde partículas pequeñas de la fase dura (Ti) se adhieren a clústeres de fase blanda (Mg).

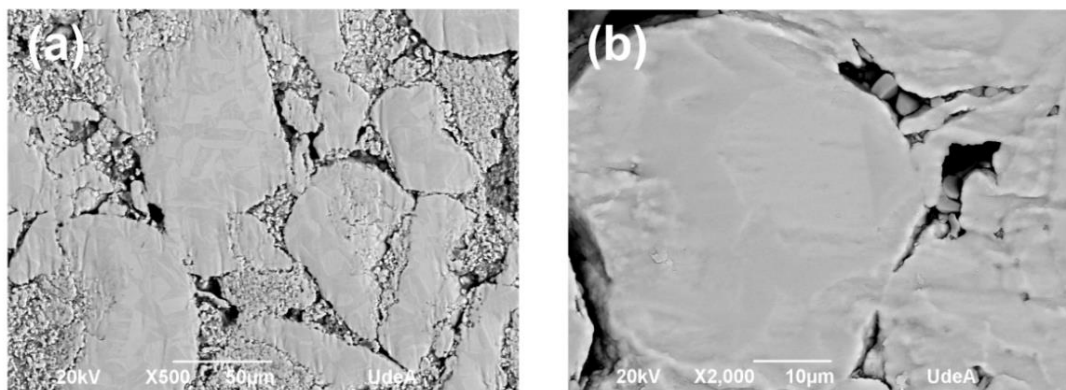


Figura 17. Microestructura de las partículas de titanio de (a) Ti₆₇-Mg₃₃ y (b) Ti puro consolidadas a 800°C.

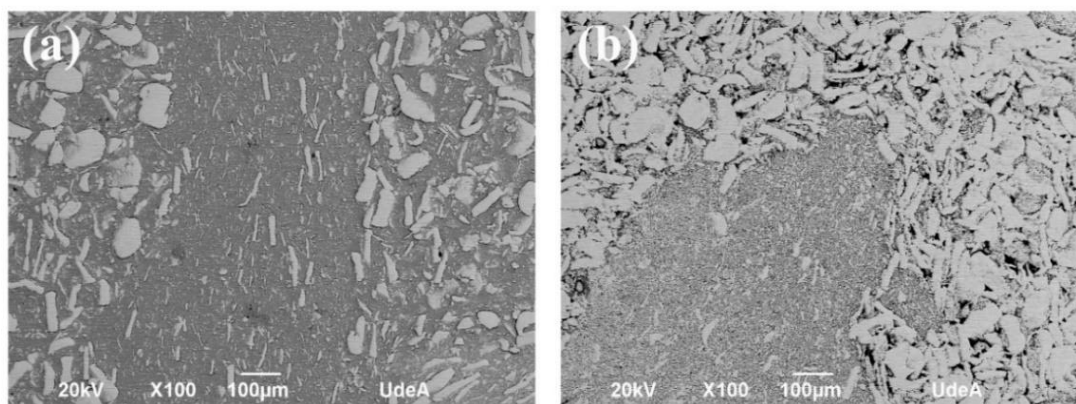


Figura 18. Imágenes SEM de una zona atípica de probetas consolidadas por HIP a una temperatura de (a) 600°C y (b) 800°C.

Las concentraciones de Ti y Mg de las muestras sinterizadas son detalladas en la tabla 13. De manera sorprendente se registra que la mayoría de los casos el contenido de Mg medido fue más alto al esperado; esto teniendo en cuenta que es más factible que ocurriese pérdida de Mg dadas las condiciones térmicas empleadas, particularmente en las muestras procesadas a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del Mg. Sin embargo, la sobrevaloración de Mg se observa incluso para las muestras procesadas a 600°C. Ahora, cuando comparamos el efecto de la temperatura de sinterización aplicada en cada composición, no se logra distinguir diferencias notables entre los valores obtenidos. Solamente, la muestra Ti₃₃-Mg₆₇ se logró ver cierta desviación, la cual se deba a efectos relacionados con etapas previas al proceso térmico.

Tabla 13. Concentraciones de Mg y Ti de las muestras sinterizadas por HIP, medidas por FRX.

Muestra	Temperatura (°C)	% Molar	
		Ti	Mg
Ti ₇₅ -Mg ₂₅	900	76.31	23.69
	800	77.53	22.47
Ti ₆₇ -Mg ₃₃	900	60.14	39.86
	800	57.16	42.85
Ti ₅₀ -Mg ₅₀	900	41.78	58.22
	800	43.29	56.71
Ti ₃₃ -Mg ₆₇	800	30.34	69.66
	600	23.45	76.45
Ti ₁₇ -Mg ₈₃	800	12.61	87.39
	600	13.42	86.58

En las figuras 19 y 20 se muestran los difractogramas de las probetas obtenidas mediante los procesos de prensado isostático en caliente (HIP). Esencialmente, los patrones DRX exhiben la presencia del Mg y Ti con acompañamiento de otras fases como el TiC (principalmente en la matriz Ti) y el MgO. Ahora, comparando los resultados de las probetas Ti₁₇-Mg₈₃ y Ti₃₃-Mg₆₇ sinterizadas a 600°C con el Mg puro (Fig.19), se evidencia que la muestra de Mg puro presenta el patrón DRX típico, mientras que las mezclas presentan un crecimiento en la intensidad del plano (0002), siendo inclusive un poco más alto que la del pico (10 $\bar{1}$ 1). En cambio, las muestras conteniendo mayormente Mg, Ti₁₇-Mg₈₃ y Ti₃₃-Mg₆₇ consolidadas a 800°C (Fig.20), exhiben una orientación preferencial dependiendo de la composición del material; para el Mg puro la texturización se presentó en el plano (10 $\bar{1}$ 0), mientras que para el Ti₁₇-Mg₈₃ y Ti₃₃-Mg₆₇ ocurrió en el plano (0002) y (10 $\bar{1}$ 1) respectivamente. Los fenómenos de texturización pueden conllevar algunos cambios en las propiedades de estas muestras. Por ejemplo, la resistencia a la corrosión es favorecida cuando el plano texturizado corresponde a uno de alta densidad atómica [139]. De igual manera, las muestras Ti₅₀-Mg₅₀ sinterizada a 800°C (curva dorada) y 900°C (curva verde) muestran una texturización del Mg en el plano

(0002). Lo cual no fue evidenciado durante la sinterización de esta probeta a una temperatura de 600°C (curva rosada).

Los picos correspondientes a titanio en las muestras $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$, $\text{Ti}_{67}\text{-Mg}_{33}$ y $\text{Ti}_{75}\text{-Mg}_{25}$ consolidadas en altas temperaturas (800°C y 900°C) presentan leves variaciones. Destacándose, las muestras $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ y $\text{Ti}_{67}\text{-Mg}_{33}$ que exhibieron una mayor intensidad en el plano (10 $\bar{1}$ 0) con respecto al plano (0002); tanto para la condición de 800°C como 900°C. En cambio, la probeta $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ consolidada a 600°C (curva rosada) se observa el caso contrario, siendo el plano (0002) mucho más intenso que el plano (10 $\bar{1}$ 0). Otro detalle importante, es que esta muestra ($\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$) no presenta picos relacionados al TiC, mientras que las muestras $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ consolidadas a altas temperaturas se observan picos de TiC mucho más intensos en comparación a los que presentan las muestras de titanio puro. Además, este comportamiento se cumple también en las muestras $\text{Ti}_{67}\text{-Mg}_{33}$ y $\text{Ti}_{75}\text{-Mg}_{25}$ sinterizadas a 800°C y 900°C, respectivamente. Aunque el análisis Rietveld no es un método preciso en la cuantificación real de la composición de las probetas, este nos puede dar indicios que los materiales $\text{Ti}_{75}\text{-Mg}_{25}$, $\text{Ti}_{67}\text{-Mg}_{33}$ y $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ presentaron posiblemente una mayor formación del TiC porque el contenido de esta fase en estos materiales sinterizados a 900°C era ~3.5 veces mayores al titanio puro sinterizado a la misma temperatura (Fig.19). Adicionalmente, la temperatura parece influir en la formación del TiC puesto que la cantidad de esta fase se incrementó ~1.3 veces para el $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ y ~1.6 veces para $\text{Ti}_{67}\text{-Mg}_{33}$ y $\text{Ti}_{75}\text{-Mg}_{25}$ respectivamente al pasar de 800°C a 900°C. Para el caso de las muestras de titanio puro, el aumento de la temperatura no parece incidir un incremento de la fase carburo.

Considerando las condiciones atmosféricas utilizadas durante el tratamiento térmico (Argón UHP) y basados en los resultados DRX del Mg consolidado a 800°C, esto evidencia que a pesar de que se utilizó una alta temperatura [158], la atmósfera es lo suficiente inerte para no generar procesos oxidativos. Sin embargo, la presencia del MgO en las muestras sinterizadas a 600°C ($\text{Ti}_{17}\text{-Mg}_{87}$, $\text{Ti}_{33}\text{-Mg}_{67}$ y $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$) es ~ 2 veces menor en comparación a las muestras consolidadas a 800°C. Esto indica que hay una reacción interna en las muestras $\text{Ti}_x\text{-Mg}_{100-x}$ que está ocasionando la formación del MgO. Basados en el diagrama de Ellingham [159] y la temperatura del proceso (800°C), es factible que desde la energía libre de Gibbs se

esté presentado una reacción de oxido-reducción entre el magnesio y el óxido de titanio, donde el Mg se oxida mientras que el TiO_2 se reduce [7]; lo cual explicaría el incremento de esta fase en las probetas.

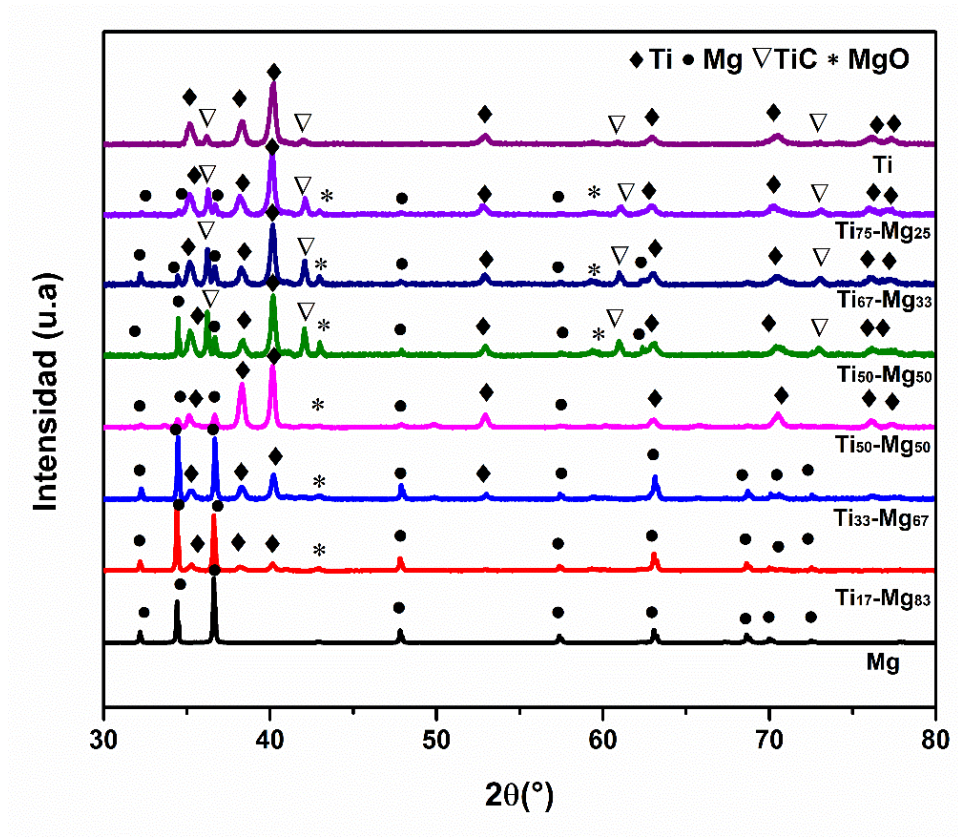


Figura 19. Patrones DRX de las muestras consolidadas a 900°C y 600°C.

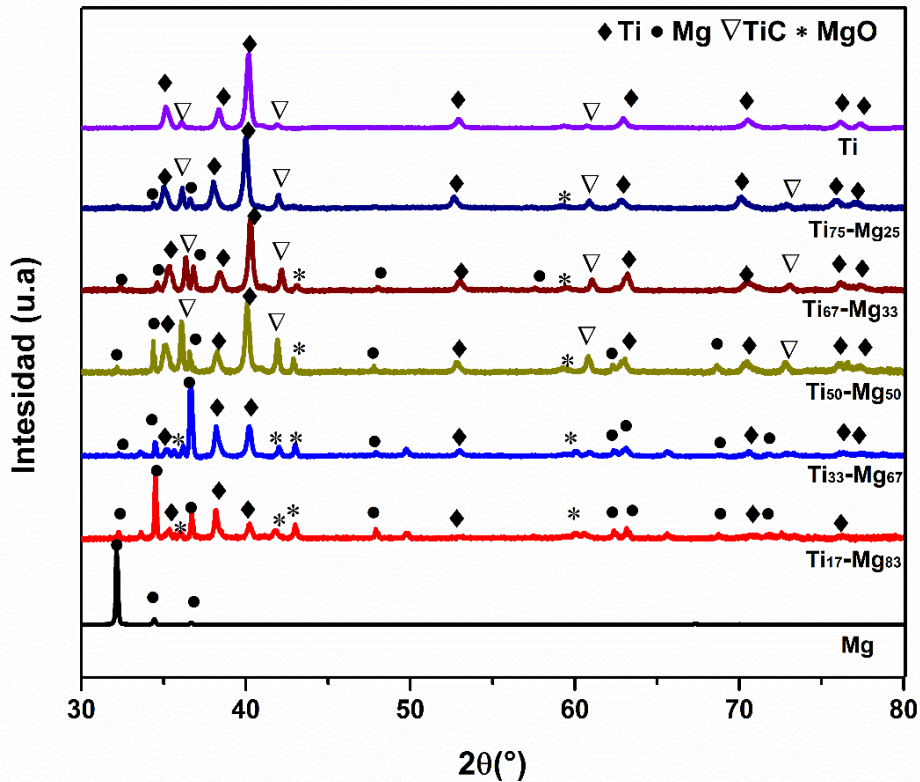


Figura 20. Patrones DRX de las muestras consolidadas a 800°C.

4.2.4. Propiedades mecánicas de Ti_x-Mg_{100-x}

4.2.4.1. Ensayos de microdureza

Inicialmente, se realizaron mediciones de microdureza con una carga baja, encontrando variaciones debido a la heterogeneidad de las muestras, particularmente por el efecto de las partículas de Ti; en la figura 21 se presentan los cambios de dureza dependiendo del tamaño de las partículas de Ti de la región indentada. Se observa como en regiones con partículas grandes de titanio se obtiene una dureza mayor en comparación a una región compuesta de partículas finas de Ti mezclada con Mg. Debido a la variabilidad obtenida inicialmente en las medidas de dureza al emplear cargas muy bajas, se evaluó el efecto de aumentar la carga y se pudo observar que para cargas de 1kgf fue posible tener medidas reproducibles. En la figura 22 se presenta el comportamiento de la dureza en función de la composición de las probetas. De este grafico se intuye que la dureza tiende a aumentar en proporción al contenido de titanio en el material. Lo anterior era un resultado esperado, considerando que el Ti presenta una dureza más alta en comparación al Mg; una muestra de titanio puro, obtenida con

polvos molidos y sinterizados a 1050°C presenta una dureza de 193.4 HV \pm 10.50, mientras que una de magnesio conformada con polvos molidos y sinterizados a 600°C alcanza un valor de dureza de 50.02 HV \pm 2.20. Ahora, la influencia de la temperatura en las mediciones de dureza revela que las muestras Ti₁₇-Mg₈₃ y Ti₃₃-Mg₆₇ consolidadas a 600°C tienen una dureza de 55.66 HV \pm 2.18 y 58.04 HV \pm 1.96, respectivamente; estos valores son menores a los obtenidos a 800°C (Fig.22). En cambio, las probetas Ti₅₀-Mg₅₀, Ti₆₇-Mg₃₃ y Ti₇₅-Mg₂₅ sintetizadas a 900°C alcanzaron los siguientes valores: 105 HV \pm 4.36, 125.60 HV \pm 7.37 y 168.20 HV \pm 10.13 respectivamente. Lo cual determina que hubo una leve disminución en las durezas de las probetas, exceptuando la muestra Ti₅₀-Mg₅₀ que sufrió un ligero incremento. Normalmente, la dureza de los materiales tiende a disminuir con el incremento de la temperatura debido al crecimiento del grano [60]. En consecuencia, los resultados obtenidos pueden estar influenciados también por otros factores como es la posible presencia del MgO y TiC que pueden generar un endurecimiento del material [158], [160].

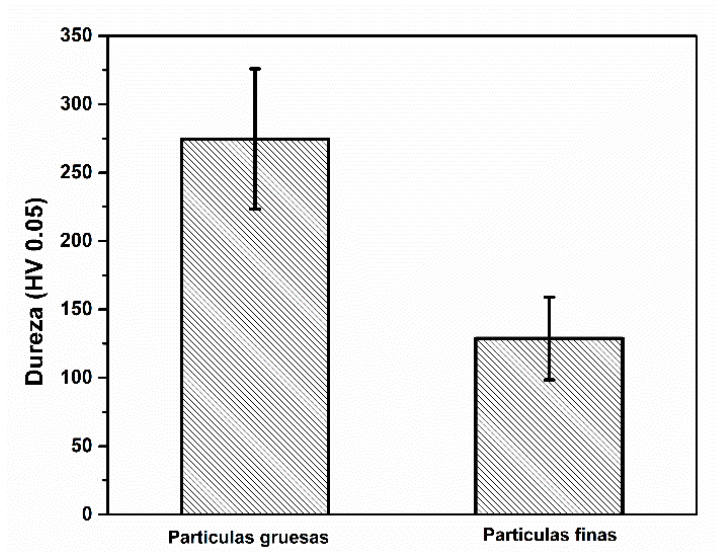


Figura 21. Efecto de la heterogeneidad de las probetas en las mediciones de microdureza.

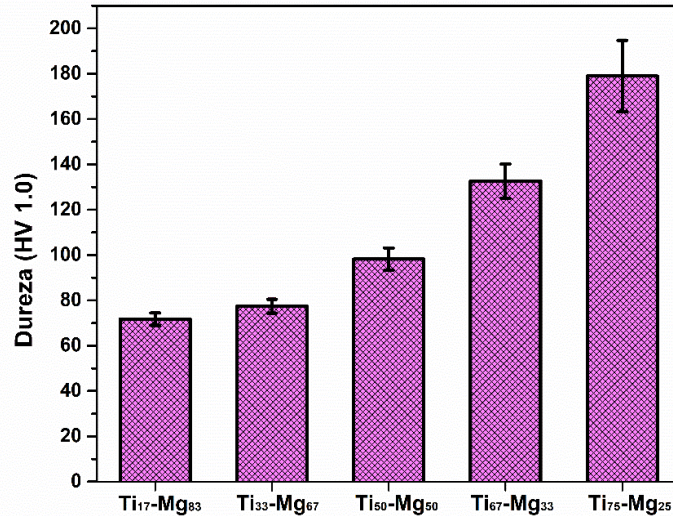


Figura 22. Efecto de la composición en la dureza de las muestras consolidadas a 800°C.

4.2.4.1. Ensayos de compresión

Los resultados de los ensayos de compresión de las muestras Ti_x-Mg_{100-x} sinterizadas a diferentes temperaturas son presentadas en las figuras de la 23 a la 25. En la figura 23 se observa el comportamiento mecánico de las muestras Mg-Ti. En ambas temperaturas (600°C y 800°C), el esfuerzo de cedencia y compresión son superiores a las del Mg puro. Sin embargo, los comportamientos mecánicos son diferentes. Es decir, las muestras consolidadas a 600 °C presentaron una alta capacidad de deformación durante los ensayos y las curvas exhiben una tendencia de ser cóncavas hacia arriba correspondiente a los mecanismos de endurecimiento por deformación y maclado [5]. En cambio, las muestras consolidadas a 800°C presentan un comportamiento más frágil en comparación a las anteriores. De todos modos, la muestra Ti₁₇-Mg₈₃ presentó una mayor deformación en rotura ($26.54 \% \pm 4.24$) que la probeta de Mg puro. Además, este valor es similar al resultado obtenido para el lingote de magnesio puro comercial (99.9%), el cual presenta una deformación en rotura del 26 % aproximadamente [161]. Igualmente, el efecto del contenido de titanio en la matriz Mg fue más notorio cuando las probetas fueron sinterizadas a las temperaturas más altas. Por otro lado, la resistencia a la compresión del material de colada mostró un esfuerzo de cedencia de 55.5 ± 6.2 MPa y una resistencia a la compresión de 181.8 ± 9.6 MPa [161], siendo inferiores a las resistencias alcanzadas por las muestras Mg-Ti y Mg puro fabricadas por el proceso desarrollado en este trabajo [161].

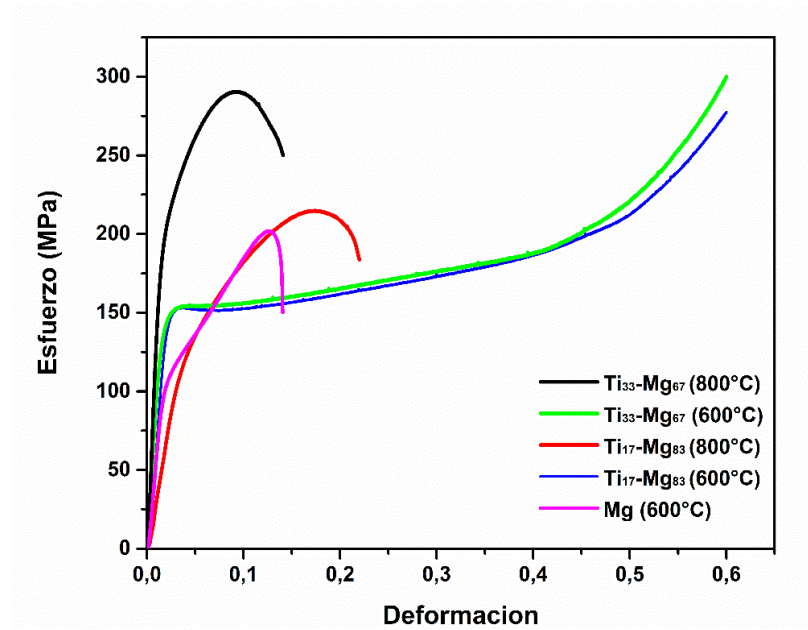


Figura 23. Curvas de esfuerzo-deformación de probetas Mg-Ti sinterizadas a diferentes temperaturas.

La figura 24 presenta el efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades a compresión de la muestra $Ti_{50}-Mg_{50}$. Generalmente, al incrementar la temperatura de sinterización implica una mejor unión metalúrgica entre las partículas de titanio, lo cual se traduce en un incremento en la resistencia y deformación, como lo evidenció X. Cai *et al.* [77] en una muestra de Ti-Mg con 20% en volumen de Mg. En nuestro caso, se cumple la tendencia que reportó el autor anterior sobre el incremento de la resistencia del material conforme la temperatura es aumentada. No obstante, respecto al caso de la deformación no se cumple el mismo comportamiento, mostrando una disminución de esta. Para las otras composiciones, igualmente la resistencia aumenta con la temperatura, pero la ductilidad se mantiene casi igual, como se observa en la figura 25. Asimismo, dependiendo de la cantidad de Mg en el Ti provoca una mayor disminución de las propiedades mecánicas, como lo reportaron [18], [25], [42]. Otro punto por mencionar es que el esfuerzo en cedencia de las muestras Ti-Mg sinterizadas en altas temperaturas fueron mayores que para el titanio puro de lingote (165 MPa) [42]. Sin embargo, la resistencia a la compresión en todos los casos fue menor en comparación a este metal (722 MPa) [42]. El efecto de la molienda sobre las características y propiedades del material en polvo (ver curva para el Ti en Fig. 25)[162], conllevan al au-

mento en propiedades mecánicas, como el esfuerzo en cedencia ($434.84 \text{ MPa} \pm 7.12$) y resistencia a la compresión ($1084.82 \pm 13.89 \text{ MPa}$); siendo muy superiores a los del material obtenido por colada [42]. Por último, no se descarta que la presencia de las microporosidades (fig.14) y la existencia de fases frágiles (TiC y MgO) [163] generaron modificaciones en el comportamiento a compresión de los materiales.

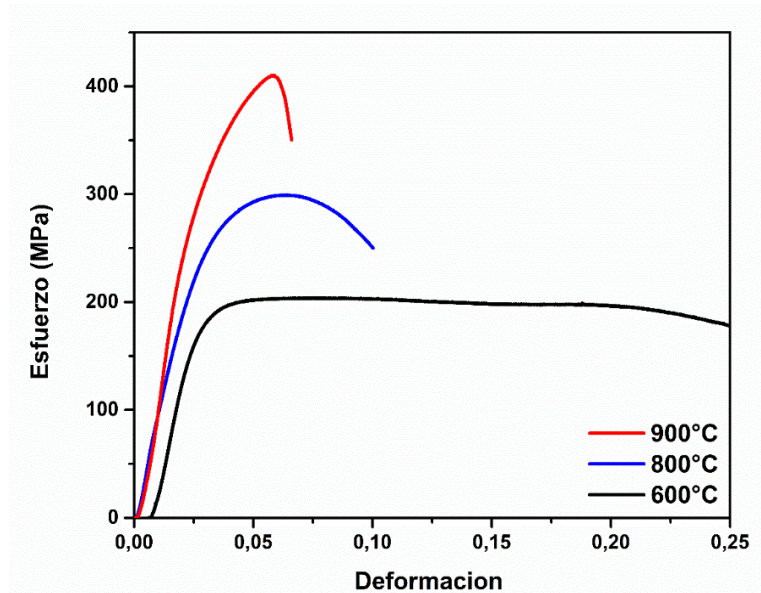


Figura 24. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra $\text{Ti}_{50}\text{-Mg}_{50}$ consolidada a diferentes temperaturas.

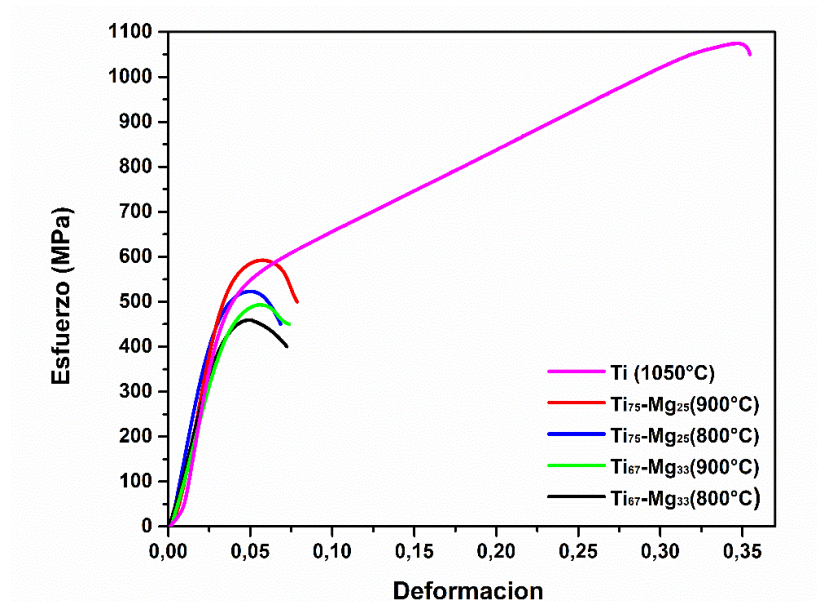


Figura 25. Curvas de esfuerzo-deformación de probetas Ti-Mg sinterizadas a diferentes temperaturas.

En la figura 26 se observa el estado de las probetas luego de las pruebas de compresión. Todos los materiales que fueron sinterizados en altas temperaturas (Fig. 26 a) presentaron el fallo principalmente a través de una grieta que se propagó a 45° con respecto al eje de compresión. Al analizar la fractura (Fig. 26 b), se comprobó la presencia de microhoyuelos, característicos de una falla dúctil. Ahora, los especímenes sinterizados con la menor temperatura (Fig. 26 c) mostraron un mayor aumento del área transversal que las probetas sinterizadas a altas temperaturas durante la realización del ensayo, contribuyendo así a un mejor soporte de la carga aplicada. En ninguno de los ensayos realizados se evidenció la fragmentación de las probetas.

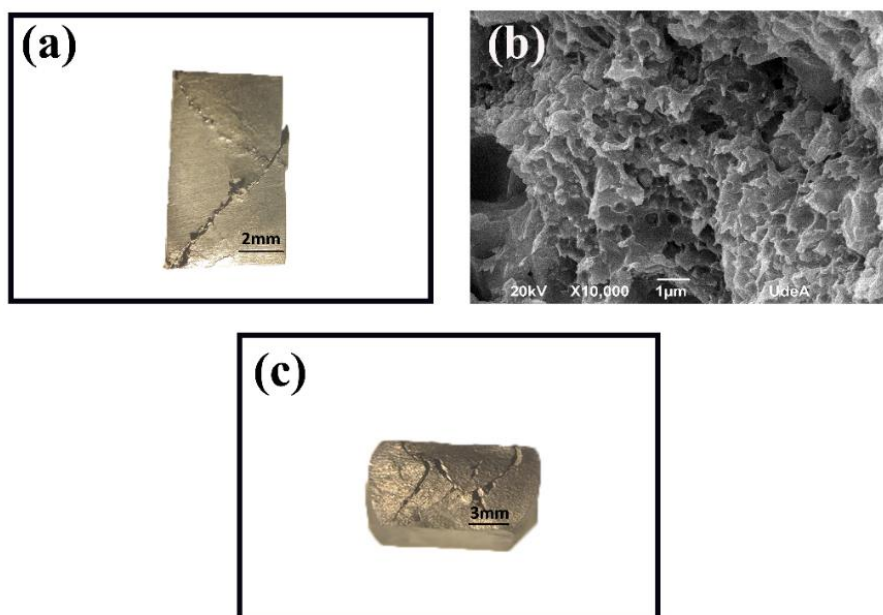


Figura 26. Fractura de la probeta $Ti_{33}Mg_{67}$ sinterizada a (a, b) $800^\circ C$ y $600^\circ C$ (c).

En la tabla 14 se presenta valores de densidad y esfuerzo de cedencia a la compresión tanto de aleaciones comerciales como de los materiales Ti_xMg_{100-x} sinterizados por HIP. En el caso del Ti-Mg, los resultados muestran que la resistencia alcanzada es inferior a las aleaciones de Ti y Co-Cr. Ahora, como estos materiales poseen una densidad menor que las aleaciones de Ti, esto permitió que la resistencia específica (resistencia/densidad) del Ti-Mg fuera mayor en comparación a las aleaciones Co-Cr; sin embargo, no es lo suficientemente alta para superar a las aleaciones de titanio. De todas maneras, está la posibilidad de que otras

composiciones del sistema puedan alcanzar por lo menos una resistencia específica similar a las de algunas de las aleaciones de titanio. Lo realmente interesante es que encontramos una condición de temperatura de sinterización (600°C) y composición (Ti₅₀-Mg₅₀), que permite obtener una resistencia y densidad similar al hueso cortical, valor de resistencia que no poseen varias de las aleaciones presentadas en la tabla y que son utilizadas para aplicaciones biomédicas [41], [164]. Por el lado del Mg-Ti, se identificó que las resistencias alcanzadas pueden ser más altas en comparación a las aleaciones AZ obtenidas por colada; a pesar de que la densidad es más alta, los valores de resistencia específica entre AZ y Mg-Ti son cercanas.

Tabla 14. Rangos de densidad y esfuerzo de cedencia a la compresión de algunas aleaciones comerciales [163], [164]

Material	Esfuerzo de cedencia a la compresión (MPa)	Densidad (g/cm³)
Hueso cortical	130-150	1.8-2.1
Aleaciones de Ti	758-1117	4.4-4.5
Aceros inoxidables	170-310	7.9-8.1
Aleaciones Co-Cr	450-1000	8.3-9.2
Aleaciones AZ	80-120	1.8
Ti-Mg	145-496	2.9-3.5
Mg-Ti	108-155	2.2-2.5

4.2.5. Discusión

Inicialmente, las microestructuras de los materiales obtenidos dependieron claramente de la distribución del tamaño de partícula (DTP) de los polvos molidos seleccionados y su posterior compactación. Seleccionar adecuados DTP de los polvos permite que durante el proceso de compactación, las partículas más finas de titanio y las partículas de Mg llenen el espacio que dejan las partículas gruesas del titanio y así se alcance un aumento en el empaquetamiento de los polvos [109], [110]. Por lo anterior, en las micrografías de las microestructuras obtenidas luego del proceso de compactación se evidenció la presencia de partículas finas de

titanio o cúmulos de éstas (especialmente en las muestras con alto contenido de titanio) distribuidas homogéneamente entre las partículas más grandes. Ahora bien, entendiendo que el proceso HIP tiene como objetivo unir y aumentar los puntos de contacto entre todas las partículas de polvo compactadas por acción de la temperatura [165], esta última debe ser seleccionada cuidadosamente en función del material a sinterizar. Esto es, la temperatura de sinterización deberá diferir en función de la composición química de los materiales a procesar, toda vez que aquellos con contenidos superiores de Ti deben ser sinterizados a temperaturas que superan el punto de fusión del magnesio [25], [77], [166], implicando esto que eventualmente se presente una inevitable oxidación y evaporación del Mg, afectando la integridad del material [25], [77]. La tecnología HIP, al ser un proceso que aplica presión isostática mediante el empleo de argón en estado gaseoso (causando esto una atmósfera inerte) [154], minimiza el efecto de los fenómenos anteriormente descritos (oxidación y evaporación) tal y como fue analizado en los resultados del proceso HIP realizado a 800°C. Durante este proceso, fueron sinterizadas todas las composiciones químicas incluyendo muestras de magnesio puro. Estas últimas presentaron algunas pérdidas de masa, sin embargo, se logró un grado de consolidación aceptable e inclusive, la muestra presenta modificaciones menores de su forma original. Ahora, con respecto a las muestras en las que el magnesio es el componente principal, se espera que la estabilidad dimensional de la muestra sea mejorada ya que al contar con partículas de titanio el coeficiente de expansión térmico del magnesio debe reducirse [54], [167]. En consecuencia, los resultados del presente trabajo logran un avance importante en el procesamiento de este tipo de materiales por medio del HIP puesto que los reportes previos que utilizaron esta técnica mostraron una consolidación incompleta de sus muestras debido a procesos de evaporación y distribución no homogénea del magnesio [31], [32]. Adicionalmente, las muestras sinterizadas presentaron zonas atípicas, las cuales fueron formadas a partir de la aglomeración de partículas que se produjo durante el proceso de mezclado entre polvos de naturaleza dúctil [95].

Actualmente, existe gran interés en desarrollar aleaciones de titanio con elementos aleantes que puedan acortar el tiempo de sinterización y lograr productos de densidad completa [157]. Además, de la literatura se sabe que para que las aleaciones de titanio alcancen una buena sinterización (unión de partículas) se necesitan temperaturas superiores a los 1000°C [25],

[168]. X. Cai *et al.* [77] evaluaron compuestos binarios de Ti y Mg a diferentes condiciones de temperatura, encontrando que una temperatura de sinterización de 1000°C fue la temperatura más adecuada para obtener una buena unión interfacial entre partículas de Ti-Ti, Ti-Mg y Mg-Mg. Lo anterior a pesar del hecho de que dicha temperatura de trabajo se encuentra bastante cercana a la temperatura de ebullición del magnesio (1090°C). Para llevar a cabo ese proceso fue necesario emplear presiones del orden de los gigapascales (4 Gpa) con el fin de contener la ebullición del magnesio. Luego esto demuestra las limitantes del procesamiento de este tipo de materiales cuando el titanio sea el elemento mayoritario. En el presente caso, para aquellos materiales en los cuales el Ti actúa como el elemento mayoritario, se encontró que las partículas de magnesio reducen considerablemente la porosidad del material resultante al encontrarse en estado líquido durante el proceso de sinterización en comparación con aquellas muestras de titanio puro [41]. Adicionalmente, al utilizarse una temperatura superior a la beta transus del titanio (900°C) y con presiones del orden de los megapascales. Esto permite una mejora sustancial al proceso aplicado debido a que al generarse la transformación de la fase α a β en el titanio, la velocidad de sinterización del titanio aumenta gracias a que la difusividad en esta fase es mucho mayor en comparación a la fase alfa [102], [169], ocasionando una mejor unión metalúrgica de estas partículas y, como respuesta, un incremento de las propiedades mecánicas [77]. En cuanto a los materiales con cantidades iguales de titanio y magnesio (Ti₅₀-Mg₅₀), estos fueron también procesados a una temperatura de 600°C, logrando una resistencia a la compresión cercana a aquella del hueso cortical [42]. Lo cual implica que estos materiales obtenidos (Ti₅₀-Mg₅₀) puedan ser eventualmente utilizados en aplicaciones biomédicas [7], [170].

Generalmente, se ha mostrado que las adiciones de partículas de Ti actúan como barrera para retardar el crecimiento del grano del Mg [54], [56], [171]. En el presente estudio, se encontró que los granos de magnesio cambiaron su orientación cristalográfica debido a la presencia del Ti. Asimismo, la temperatura también jugó un papel importante ya que a 800°C, se puede dar una fuerte recrystalización y cambios en el tamaño de grano [108], [143]. En consecuencia, la combinación de la alta temperatura y presión, junto con partículas de titanio distribuido en la matriz de magnesio, causaron una texturización preferencial de las muestras, a pesar de que el HIP es conocido por ser un proceso que no genera texturización en los materiales

[154]. En el caso contrario (materiales con matriz de titanio), también se evidenciaron algunas diferencias microestructurales. Por ejemplo, las muestras consolidadas a 800°C lograron conservar en cierto grado la microestructura que traían los polvos de titanio originalmente, mientras que la muestra de titanio puro sinterizada a esta temperatura presentó granos equiaxiales debido a fenómenos de recristalización [162].

El incremento en la resistencia y la ductilidad de los materiales con matriz de magnesio puede estar asociado a factores como son la buena distribución de las partículas (Ti) y su adherencia a la matriz (Mg) [54], [172]. No obstante, Las muestras que fueron consolidadas en altas temperaturas (800°C) presentaron un comportamiento mecánico mucho más rígido en comparación a las muestras sinterizadas a menor temperatura (600°C). Esto se debe a que las condiciones de procesamiento generaron un endurecimiento del material tal y como lo indicaron las mediciones de dureza. Durante los procesos pulvimetalúrgicos del Mg, es común encontrar la presencia de finas dispersiones de MgO distribuidas en la matriz (provenientes de la capa natural de óxido que trae los polvos), a pesar de que estos procesos son realizados en atmósferas inertes [11], [109], [173]. Esto implica que la presencia del óxido disperso influye tanto en el incremento de la resistencia como en la dureza del material, e inclusive la ductilidad sea reducida [154], [158], [173]. Por esta razón, no se descarta que en aquellas muestras sinterizadas a 800°C se hubiera presentado un aumento en las dispersiones de MgO, generando así un aumento en el valor de la dureza y la disminución en la capacidad de deformarse plásticamente [110], [158], [174]. Varios autores [7], [25], [52], [77] han establecido que en este sistema puede ocurrir la reducción magnesiocéntrica, que consiste en reducir el óxido de titanio superficial de las partículas de titanio, ocasionando la posible formación de finas dispersiones de MgO dentro del material. Ahora bien, al utilizarse una temperatura considerablemente alta (800°C), la reacción anterior se vuelve termodinámicamente factible y por lo tanto, el contenido de MgO puede ser incrementado [7], [175]. Otro detalle importante es que esta condición de temperatura ocasionó una texturización preferencial en estos materiales, lo cual pudo haber influido también en la respuesta mecánica obtenida. Por otra parte, la presencia de las partículas de titanio en las muestras consolidadas a 600°C pudo haber generado la activación de varios sistemas de deslizamiento (deslizamiento no basal), mejorando así la deformación del Mg [5], [172]. Esto es bastante interesante ya que el Mg es

conocido por poseer un número limitado de mecanismos de deformación disponibles, ocasionando una baja ductilidad del metal [11], [172].

Las propiedades mecánicas de las muestras con matriz de titanio dependen principalmente de la cantidad de magnesio adicionado. Esto debido a que a mayor cantidad de este último elemento menor resistencia mecánica del material procesado, ya que las partículas de magnesio proporcionan una transferencia de carga poco eficaz [18]. Además, otro aspecto importante que puede influir en las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos es la presencia del carburo de titanio. Es bien sabido que la presencia de este compuesto ocasiona variaciones en la dureza, la resistencia mecánica y la ductilidad de los materiales [152], [160]. De acuerdo con los resultados de DRX, las muestras Ti_x-Mg_{100-x} ($x= 50, 67$ y 75) obtenidas a partir de una alta temperatura presentaron un contenido de ~ 3 veces mayor en carburos en comparación a las muestras de titanio puro. Uno de los posibles factores que contribuye al contenido de carburos en estas probetas, se encuentre relacionado con que las mezclas de polvos fueron realizadas con PCA (fuente de carbono), lo cual permitió una mayor disponibilidad de carbono para reaccionar con el titanio. Además, no hay reportes en la literatura donde se reporte que el Mg tenga un efecto en la formación del TiC. Por tal motivo, es necesario realizar primero una investigación experimental más profunda para esclarecer lo que ha sucedido y descartar otros efectos que puedan provenir del procesamiento utilizado. Por último, es importante mencionar que la temperatura de sinterización utilizada en estas muestras parece jugar un papel importante en la cinética de reacción entre el titanio metálico y el C proveniente del PCA [160], [176], [177]

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSIONES

Durante la molienda de Mg y Ti se presentaron fenómenos de soldadura en frío, fractura y deformación plástica. Los cuales provocaron cambios en la morfología y reducción del tamaño de partícula. Asimismo, una disminución del tamaño del cristalito que estuvo acompañado de aumentos tanto en la densidad de dislocaciones como en las microdeformaciones. En consecuencia, estos cambios ocasionan un incremento energético en los polvos y, como resultado, efectos en la respuesta térmica de las mezclas.

El prensado isostático en combinación con la pulvimetalurgia permitió la consolidación de muestras Ti_x-Mg_{100-x} en condiciones de alta temperatura a pesar de la complejidad que presenta este sistema. Además, se encontraron los límites superiores de temperatura para composiciones con altos contenidos de Mg en Ti y viceversa, siendo $900^{\circ}C$ para la matriz Ti mientras que para la matriz Mg fue de $800^{\circ}C$ con algunas pérdidas de masa en ambos casos. Por último, los aglomerados que provienen desde la etapa de mezclado generaron zonas inusuales en las probetas sinterizadas.

Básicamente, la microestructura de las piezas estaba compuesta de partículas finas y gruesas de titanio, que fueron rodeadas de magnesio. Sin embargo, la interacción entre el Mg y Ti en combinación con la temperatura de sinterización aplicada, generaron ciertos cambios cristalográficos y microestructurales que se evidenciaron en las muestras obtenidas.

Durante el procesamiento realizado, las probetas fueron contaminadas de fases como el MgO y TiC. La cantidad y formación del MgO dependieron de la capa de óxido que traían las mezclas realizadas y de la temperatura de sinterización aplicada. En cambio, la formación del TiC es atribuido esencialmente al PCA utilizado durante los procesos de molienda, así como a la temperatura de sinterización usada. Sorpresivamente, las muestras Ti_x-Mg_{100-x} ($x=50,67$ y 75) parecen presentar mayor contenido de esta fase en comparación a las muestras de titanio puro cuando son consolidadas en altas temperaturas. Finalmente, la presencia de

estas fases en el material contribuye a un incremento tanto de la resistencia mecánica como de la dureza, acompañado de una reducción de la ductilidad del material.

Las propiedades mecánicas de las muestras Ti_x-Mg_{100-x} comprueban que la adición del titanio conlleva generalmente un incremento en la dureza, deformación y resistencia a la compresión del Mg, dependiendo de la temperatura de sinterización utilizada. Del otro lado, el magnesio reduce las propiedades mecánicas del titanio y al incrementar esta temperatura conllevó a un aumento de la resistencia mecánica de las probetas Ti-Mg. De igual manera, se encontró que la temperatura de 600°C puede ser una alternativa para desarrollar materiales Ti-Mg con potenciales propiedades para aplicaciones biomédicas, al menos considerando su desempeño mecánico.

5.2. TRABAJOS FUTUROS

De este trabajo queda abierto un interrogante por resolver como es el caso de la formación del TiC en las muestras Ti_x-Mg_{100-x} . Para esto sería interesante cuantificar la concentración real de elementos como el oxígeno y el carbono en las muestras por medio de la técnica leco. Asimismo, realizar experimentos adicionales para establecer si hay un efecto real de Mg en la formación del TiC o es más bien un efecto secundario causado por el procesamiento desarrollado.

Buscar estrategias para minimizar la contaminación con TiC mediante la regulación de la cantidad de n-hexano o la utilización de otros tipos de PCA en las moliendas de los polvos elementales. Luego de establecer los procesos de moliendas, se debe buscar también alternativas que involucren la disminución de los aglomerados formados durante las mezclas.

Caracterizar las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) debido a que este ensayo nos podría dar información más profunda de la microestructura obtenida y consecuentemente se podría realizar un mejor análisis del efecto de la composición de la mezcla Ti_x-Mg_{100-x} sobre el proceso de sinterización y las propiedades del material resultante.

Realizar estudios mecánicos complementarios y otros tipos de ensayos (corrosión y biológicos). Los cuales ayudaran a entender el comportamiento en servicio de estos materiales tanto en aplicaciones estructurales como biomédicas.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Ríos, D. Quintero, J. G. Castaño, F. Echeverría, and M. A. Gómez, “Comparison among the lubricated and unlubricated tribological behavior of coatings obtained by PEO on the Ti6Al4V alloy in alkaline solutions,” *Tribol. Int.*, vol. 128, pp. 1–8, Dec. 2018.
- [2] A. S. Bolokang, M. J. Phasha, D. E. Motaung, F. R. Cummings, T. F. G. Muller, and C. J. Arendse, “Microstructure and phase transformation on milled and unmilled Ti induced by water quenching,” *Mater. Lett.*, vol. 132, pp. 157–161, Oct. 2014.
- [3] L. F. Berrio-Betancur *et al.*, “Development of the magnesium alloy industry in Colombia - an opportunity,” *DYNA*, vol. 84, no. 203, pp. 55–64, 2017.
- [4] D. Eliezer, E. Aghion, and F. H. Froes, “Magnesium science, technology and applications,” *Adv. Perform. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 201–212, 1998.
- [5] S. Sankaranarayanan, R. K. Sabat, S. Jayalakshmi, S. Suwas, and M. Gupta, “Effect of hybridizing micron-sized Ti with nano-sized SiC on the microstructural evolution and mechanical response of Mg-5.6Ti composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 207–217, Oct. 2013.
- [6] H. Yu, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, and H. Zhou, “Microstructure and properties of mechanically milled AZ61 powders dispersed with submicron/nanometer Ti particulates,” *Mater. Charact.*, vol. 127, pp. 272–278, May 2017.
- [7] Y. Liu *et al.*, “Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 241–250, 2015.
- [8] I. Hoffmann, “Magnesium-Titanium alloys for biomedical applications,” University of Kentucky, 2014.
- [9] S. Ouyang, Q. Huang, Y. Liu, Z. Ouyang, and L. Liang, “Powder metallurgical Ti-Mg metal-metal composites facilitate osteoconduction and osseointegration for orthopedic application,” *Bioact. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–42, 2019.

- [10] S. Kamrani, D. Penther, A. Ghasemi, R. Riedel, and C. Fleck, "Microstructural characterization of Mg-SiC nanocomposite synthesized by high energy ball milling," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 7, pp. 1742–1748, Jul. 2018.
- [11] A. K. Chaubey *et al.*, "High-strength ultrafine grain Mg-7.4%Al alloy synthesized by consolidation of mechanically alloyed powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 610, pp. 456–461, Oct. 2014.
- [12] H. Yu, H. Zhou, Y. Sun, L. Ren, Z. Wan, and L. Hu, "Microstructures and mechanical properties of ultrafine-grained Ti/AZ31 magnesium matrix composite prepared by powder metallurgy," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 12, pp. 3241–3249, 2018.
- [13] M. Gupta and W. L. E. Wong, "Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future," *Mater. Charact.*, vol. 105, pp. 30–46, Jul. 2015.
- [14] L. Bolzoni, "Diseño y procesado de aleaciones de Titanio mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas," Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [15] M. Alfreider, J. Jeong, R. Esterl, S. Oh, and D. Kiener, "Synthesis and Mechanical Characterisation of an Ultra-Fine Grained Ti-Mg Composite," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 8, p. 688, Aug. 2016.
- [16] W. P. Kalisvaart and P. H. L. Notten, "Mechanical alloying and electrochemical hydrogen storage of Mg-based systems," *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 8, pp. 2179–2187, 2008.
- [17] C. M. Ward-Close and P. G. Partridge, "The production of titanium-magnesium alloys by vapour quenching," *Mater. Lett.*, vol. 11, no. 8–9, pp. 295–300, 1991.
- [18] M. Balog *et al.*, "Bioactive Ti + Mg composites fabricated by powder metallurgy: The relation between the microstructure and mechanical properties," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 90, pp. 45–53, 2019.
- [19] C. Machio, D. Nyabadza, V. Sibanda, and H. K. Chikwanda, "Characterization of mechanically alloyed f.c.c. Ti-Mg-based powders," *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 387–395, 2011.
- [20] P. Pérez, G. Garcés, and P. Adeva, "Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%)Ti composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 145–151, 2004.
- [21] K. Asano *et al.*, "Synthesis and structural study of Ti-rich Mg-Ti hydrides," *J. Alloys Compd.*, vol. 593, pp. 132–136, 2014.

- [22] K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 558–563, 2009.
- [23] A. Anastasopol, S. W. H. Eijt, H. Schut, F. M. Mulder, F. Plazaola, and B. Dam, "Thermal Stability of Mg_yTi_{1-y} Thin Films Investigated by Positron Annihilation Spectroscopy," *Phys. Procedia*, vol. 35, pp. 16–21, 2012.
- [24] J. Hieda, M. Niinomi, M. Nakai, and K. Cho, "In vitro biocompatibility of Ti-Mg alloys fabricated by direct current magnetron sputtering," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 54, pp. 1–7, 2015.
- [25] X. Cai *et al.*, "Mg-Ti composites fabricated by a novel one-step high-pressure sintering: The correlation between microstructures and mechanical properties," *Compos. Part B Eng.*, vol. 215, no. December 2020, p. 108743, 2021.
- [26] K. Edalati, H. Emami, A. Staykov, D. J. Smith, E. Akiba, and Z. Horita, "Formation of metastable phases in magnesium-titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance," *Acta Mater.*, vol. 99, pp. 150–156, 2015.
- [27] J. M. Torralba and M. Campos, "Toward high performance in Powder Metallurgy," *Rev. Metal.*, vol. 50, no. 2, p. e017, Jun. 2014.
- [28] H. ElRakayby and K. T. Kim, "Effect of stacking fault energy on densification behavior of metal powder during hot isostatic pressing," *Mater. Des.*, vol. 99, pp. 433–438, 2016.
- [29] H. . Atkinson and S. Davies, "Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview : Physical Metallurgical and Materials ...," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. December, 2000.
- [30] K. Zhang, J. Mei, N. Wain, and X. Wu, "Effect of hot-isostatic-pressing parameters on the microstructure and properties of powder Ti-6Al-4V hot-isostatically-pressed samples," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 1033–1045, Apr. 2010.
- [31] C. Suryanarayana and F. H. Froes, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying," *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 9, pp. 1880–1886, 1990.
- [32] R. Sundaresan and F. H. Froes, "Mechanical alloying in the titanium-magnesium system," *Key Eng. Mater.*, vol. 29–31, pp. 199–206, 1989.

- [33] H. Yu, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, and H. Zhou, "The effect of Ti addition on microstructure evolution of AZ61 Mg alloy during mechanical milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 704, pp. 537–544, 2017.
- [34] S. Bemanifar, M. Rajabi, and S. J. Hosseinipour, "Microstructural Characterization of Mg-SiC Nanocomposite Powders Fabricated by High Energy Mechanical Milling," *Silicon*, vol. 9, no. 6, pp. 823–827, 2017.
- [35] D. Rodríguez, "Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas," Universitat Politècnica de Catalunya, 2000.
- [36] H. Dong, Ed., *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [37] F. Sun and F. H. (Sam) Froes, "Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti-xMg alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 340, no. 1–2, pp. 220–225, Jun. 2002.
- [38] J. G. Zheng, P. G. Partridge, J. W. Steeds, D. M. J. Wilkes, and C. M. Ward-Close, "Microstructure of vapour quenched Ti-29 wt % Mg alloy solid solution," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 12, pp. 3089–3099, 1997.
- [39] O. N. Senkov, M. Cavusoglu, and F. H. Froes, "Synthesis of a low-density Ti-Mg-Si alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 297, no. 1–2, pp. 246–252, Feb. 2000.
- [40] C. M. Ward-Close, G. Lu, and P. G. Partridge, "Microstructure of vapour-quenched Ti-Mg alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 189, no. 1–2, pp. 247–255, 1994.
- [41] S. Jiang, L. J. Huang, Q. An, L. Geng, X. J. Wang, and S. Wang, "Study on titanium-magnesium composites with bicontinuous structure fabricated by powder metallurgy and ultrasonic infiltration," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 81, pp. 10–15, May 2018.
- [42] S. Ouyang, Y. Liu, Q. Huang, Z. Gan, and H. Tang, "Effect of composition on in vitro degradability of Ti-Mg metal-metal composites," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 107, Feb. 2020.
- [43] T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita, and T. Oishi, "Corrosion Resistance of Titanium-Magnesium alloy in Weak Acid Solution Containing Fluoride Ions," *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 2, pp. 143–148, 2013.

- [44] W. P. Kalisvaart, H. J. Wondergem, F. Bakker, and P. H. L. Notten, "Mg-Ti based materials for electrochemical hydrogen storage," *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 1640–1649, 2007.
- [45] K. Maweja, M. Phasha, and N. van der Berg, "Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg-Ti alloy processed by Simoloyer high-energy ball mill," *Powder Technol.*, vol. 199, no. 3, pp. 256–263, 2010.
- [46] K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis of Mg-Ti FCC hydrides from Mg-Ti BCC alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 117–120, 2009.
- [47] W.-C. Lu, S.-F. Ou, M.-H. Lin, and M.-F. Wong, "Hydriding characteristics of Mg–Ti alloys prepared by reactive mechanical grinding and hydrogen pulverization," *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 193–198, Apr. 2016.
- [48] S. Rousselot, D. Guay, and L. Roué, "Synthesis of fcc Mg-Ti-H alloys by high energy ball milling: Structure and electrochemical hydrogen storage properties," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 4370–4374, Jul. 2010.
- [49] D. M. Borsa *et al.*, "Structural, optical, and electrical properties of $Mg_y Ti_{1-y} H_x$ thin films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 20, May 2007.
- [50] S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, M. Okada, and K. Yoshimura, "Magnesium–titanium alloy thin-film switchable mirrors," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 2, pp. 224–227, Feb. 2008.
- [51] D. M. Borsa *et al.*, "Mg–Ti–H thin films for smart solar collectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 241910, Jun. 2006.
- [52] J. Umeda, M. Kawakami, K. Kondoh, E. S. Ayman, and H. Imai, "Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 2–3, pp. 649–657, 2010.
- [53] S. F. Hassan and M. Gupta, "Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement," *J. Alloys Compd.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 246–251, 2002.
- [54] G. K. Meenashisundaram and M. Gupta, "Low volume fraction nano-titanium particulates for improving the mechanical response of pure magnesium," *J. Alloys Compd.*, vol. 593, pp. 176–183, 2014.

- [55] H. Yu, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, and H. Zhou, "Microstructure and properties of mechanically milled AZ61 powders dispersed with submicron/nanometer Ti particulates," *Mater. Charact.*, vol. 127, pp. 272–278, 2017.
- [56] H. Yu, H. Zhou, Y. Sun, L. Hu, and Z. Wan, "Microstructure thermal stability of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 39–47, 2017.
- [57] I. Dinaharan, S. Zhang, G. Chen, and Q. Shi, "Titanium particulate reinforced AZ31 magnesium matrix composites with improved ductility prepared using friction stir processing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 772, no. December 2019, p. 138793, Jan. 2020.
- [58] H. Zhou, L. Hu, Y. Sun, H. Zhang, C. Duan, and H. Yu, "Synthesis of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling," *Mater. Charact.*, vol. 113, pp. 108–116, Mar. 2016.
- [59] H. Zhou, L. Hu, H. Sun, and X. Chen, "Synthesis of nanocrystalline Mg-based Mg-Ti composite powders by mechanical milling," *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 44–51, 2015.
- [60] X. C. Cai, J. Song, T. T. Yang, Q. M. Peng, J. Y. Huang, and T. D. Shen, "A bulk nanocrystalline Mg–Ti alloy with high thermal stability and strength," *Mater. Lett.*, vol. 210, pp. 121–123, 2018.
- [61] I. Hoffmann, Y.-T. Cheng, D. A. Puleo, G. Song, and R. A. Waldo, "Mg-Ti: A Possible Biodegradable, Biocompatible, Mechanically Matched Material for Temporary Implants," *MRS Proc.*, vol. 1301, pp. 111–115, Mar. 2011.
- [62] E. Zhou, C. Suryanarayana, and F. H. (Sam) Froes, "Effect of premilling elemental powders on solid solubility extension of magnesium in titanium by mechanical alloying," *Mater. Lett.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 27–31, 1995.
- [63] X. C. Cai *et al.*, "Selection of grain-boundary segregation elements for achieving stable and strong nanocrystalline Mg," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 717, no. January, pp. 144–153, 2018.
- [64] G. Liang and R. Schulz, "Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1179–1184, 2003.

- [65] G. S. Agunbiade, F. Matthew-Ojelabi, T. H. Akande, A. I. Ogundare, and O. O. Awe, "Thermodynamic and structural properties of hcp metals and binary alloys," *Rom. J. Phys.*, vol. 65, no. 9–10, pp. 1–10, 2020.
- [66] R. Arroyave, D. Shin, and Z. K. Liu, "Modification of the thermodynamic model for the Mg-Zr system," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 29, no. 3, pp. 230–238, Sep. 2005.
- [67] L. E. Hazelton, "The effect of composition and milling conditions on the structure of mechanically alloyed Mg-Al based alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 12, pp. 3099–3108, Dec. 2001.
- [68] Y. Wu *et al.*, "Mg-X (X = Ni, Pd, Ti, Nb) interface and atomic mixture effect: a first-principles study," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 1, p. 016305, Oct. 2018.
- [69] S. Rousselot, M. P. Bichat, D. Guay, and L. Roué, "Structure and electrochemical behaviour of metastable Mg50Ti50 alloy prepared by ball milling," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 621–624, 2008.
- [70] Y. F. Zhang, L. Lu, and S. M. Yap, "Prediction of the amount of PCA for mechanical milling," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 89–90, pp. 260–265, 1999.
- [71] L. Lu, M. O. Lai, and S. Zhang, "Diffusion in mechanical alloying," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 67, no. 1–3, pp. 100–104, 1997.
- [72] M. Hida, K. Asai, Y. Takemoto, and A. Sakakibara, "Solid solubility and transformation in mechanically alloyed Ti-Mg powders," *Mater. Trans. JIM*, vol. 37, no. 11, pp. 1679–1683, 1996.
- [73] S. Qiang, Z. Lian-meng, T. Hua, and J. Fu-qian, "Preparation of Mg–Ti system alloy and FGM with density gradient by spark plasma sintering technique," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 19, no. 1, pp. 58–60, Mar. 2004.
- [74] Y. Ruan, C. Li, C. Xu, C. Guo, and Z. Du, "Thermodynamic assessment of Mg/Zr unary systems," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 154, pp. 355–364, Nov. 2018.
- [75] L. Liang *et al.*, "Stimulation of in vitro and in vivo osteogenesis by Ti-Mg alloys with the sustained-release function of magnesium ions," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 197, no. August 2020, p. 11, Jan. 2021.

- [76] L. Y. Ding, G. Q. Luo, Q. Shen, and L. M. Zhang, "Fabrication of Ti-Mg System Composite with Graded Density at a Low Temperature by SPS Method," *Key Eng. Mater.*, vol. 249, pp. 291–294, 2009.
- [77] X. Cai *et al.*, "Simultaneous sintering of low-melting-point Mg with high-melting-point Ti via a novel one-step high-pressure solid-phase sintering strategy," *J. Alloys Compd.*, vol. 858, p. 158344, Mar. 2021.
- [78] H. Liao *et al.*, "Fabrication and characterization of magnesium matrix composite processed by combination of friction stir processing and high-energy ball milling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 683, pp. 207–214, Jan. 2017.
- [79] H. Ghayour, M. Abdellahi, and M. Bahmanpour, "Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study," *Powder Technol.*, vol. 291, pp. 7–13, Apr. 2016.
- [80] G. A. Dorofeev, A. N. Lubnin, V. I. Lad'yanov, V. V. Mukhgalin, and B. E. Puskkarev, "Structural and phase transformations during ball milling of titanium in medium of liquid hydrocarbons," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 115, no. 2, pp. 157–168, Feb. 2014.
- [81] E. M. Ruiz-Navas, C. Edil da Costa, F. Velasco López, and J. M. Torralba Castelló, "Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos," *Rev. Metal.*, vol. 36, no. 4, pp. 279–286, Aug. 2000.
- [82] N. R. Mojarrad, R. Kheirifard, R. T. Mousavian, Y. Afkham, and S. Nakisa, "Filling ratio of vial: An important parameter for ball milling," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 3, pp. 1097–1103, Dec. 2016.
- [83] H. X. Kho, S. Bae, S. Bae, B.-W. Kim, and J. S. Kim, "Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, vol. 21, no. 2, pp. 155–164, Apr. 2014.
- [84] M. Phasha, K. Maweja, and C. Babst, "Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 201–207, 2010.
- [85] C. Suryanarayana, "Chapter 4 Mechanical alloying," in *Non-equilibrium Processing of Materials*, vol. 2, Pergamon Materials Series, 1999, pp. 49–85.

- [86] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [87] A. Ozols, "Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido," Universidad de Buenos Aires, 1998.
- [88] J. P. Acero Garica, "Caracterización de polvos metálicos," Universidad de los Andes, 2003.
- [89] L. Lü and M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, vol. 39, no. 8. Boston, MA: Springer US, 1998.
- [90] M. S. El-Eskandarany, "Controlling the powder milling process," in *Mechanical Alloying*, Elsevier, 2015, pp. 48–83.
- [91] Saepurahman and R. Hashaikeh, "Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 220, no. August, pp. 322–330, 2018.
- [92] M. Sivakumar, A. Dasgupta, C. Ghosh, D. Sornadurai, and S. Saroja, "Optimisation of high energy ball milling parameters to synthesize oxide dispersion strengthened Alloy 617 powder and its characterization," *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 2320–2329, Oct. 2019.
- [93] H. N. Kim, J. W. Kim, M. S. Kim, B. H. Lee, and J. C. Kim, "Effects of Ball Size on the Grinding Behavior of Talc Using a High-Energy Ball Mill," *Minerals*, vol. 9, no. 11, p. 668, Oct. 2019.
- [94] J. Ángel, "Efecto de las condiciones de sinterizado en compactos de polvos de Ti c.p.," Universidad de Sevilla, 2013.
- [95] G. Çakmak and T. Öztürk, "Milling of magnesium powders without additives," *Powder Technol.*, vol. 237, pp. 484–488, Mar. 2013.
- [96] B. Campos Vaquero, "Síntesis y caracterización de los sistemas Eu_2O_3 y Gd_2O_3 por molienda mecánica," Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [97] N. L. Loh and K. Y. Sia, "An overview of hot isostatic pressing," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 30, no. 1, pp. 45–65, 1992.
- [98] H. V Atkinson and S. Davies, "Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 12, pp. 2981–3000, 2000.

- [99] P. G. Esteban, L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, “Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio,” *Rev. Metal.*, vol. 47, no. 2, pp. 169–187, 2011.
- [100] M. W. Wu, J. K. Chen, B. H. Lin, and P. H. Chiang, “Improved fatigue endurance ratio of additive manufactured Ti-6Al-4V lattice by hot isostatic pressing,” *Mater. Des.*, vol. 134, pp. 163–170, Nov. 2017.
- [101] B. Zhou, D. Wu, R. S. Chen, and E. hou Han, “Enhanced tensile properties in a Mg-6Gd-3Y-0.5Zr alloy due to hot isostatic pressing (HIP),” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 9, pp. 1860–1868, 2019.
- [102] H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, vol. 155. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [103] P. Singh, A. Abhash, B. N. Yadav, M. Shafeeq, I. B. Singh, and D. P. Mondal, “Effect of milling time on powder characteristics and mechanical performance of Ti4wt%Al alloy,” *Powder Technol.*, vol. 342, pp. 275–287, Jan. 2019.
- [104] V. V. Dabhade, T. R. Rama Mohan, and P. Ramakrishnan, “Initial sintering kinetics of attrition milled nanocrystalline titanium powders,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 452–453, pp. 386–394, Apr. 2007.
- [105] Y. Galindez *et al.*, “Improved Mg–Al–Zn Magnesium Alloys Produced by High Energy Milling and Hot Sintering,” *Met. Mater. Int.*, Oct. 2019.
- [106] A. H. Restrepo *et al.*, “Characterization of titanium powders processed in n-hexane by high-energy ball milling,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 110, no. 7–8, pp. 1681–1690, Sep. 2020.
- [107] A. Jain *et al.*, “Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Mater.*, vol. 1, no. 1, p. 011002, Jul. 2013.
- [108] F. Arango, “Efecto del prensado isostático en caliente (hip) en el procesamiento de mezclas Mg-10%wtTi por vía pulvimetalúrgica,” Universidad de Antioquia, 2020.
- [109] D. Penther, A. Ghasemi, R. Riedel, C. Fleck, and S. Kamrani, “Effect of SiC nanoparticles on manufacturing process, microstructure and hardness of Mg-SiC nanocomposites produced by mechanical milling and hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 738, pp. 264–272, Dec. 2018.

- [110] K. Ponhan, K. Tassenberg, D. Weston, K. G. M. Nicholls, and R. Thornton, "Effect of SiC nanoparticle content and milling time on the microstructural characteristics and properties of Mg-SiC nanocomposites synthesized with powder metallurgy incorporating high-energy ball milling," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 17, pp. 26956–26969, 2020.
- [111] H. Guo *et al.*, "The preparation and mechanical properties of nano-magnesium alloy bulks," *J. Alloys Compd.*, vol. 819, Apr. 2020.
- [112] B. Avar and S. Ozcan, "Structural evolutions in Ti and TiO₂ powders by ball milling and subsequent heat-treatments," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART B, pp. 11123–11130, 2014.
- [113] A. Ghasemi, D. Penther, and S. Kamrani, "Microstructure and nanoindentation analysis of Mg-SiC nanocomposite powders synthesized by mechanical milling," *Mater. Charact.*, vol. 142, pp. 137–143, Aug. 2018.
- [114] F. Hosseini-Gourajoubi, M. Pourabdoli, D. Uner, and S. Raygan, "Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg–9Ni–Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH₂," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 448–453, Mar. 2015.
- [115] E. Sakher, N. Loudjani, M. Benchiheb, and M. Bououdina, "Influence of Milling Time on Structural and Microstructural Parameters of Ni₅₀Ti₅₀ Prepared by Mechanical Alloying Using Rietveld Analysis," *J. Nanomater.*, vol. 2018, pp. 1–11, 2018.
- [116] H. Kurama, Ş. Erkuş, and H. Gaşan, "The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB₂ synthesized by high energy ball mill," *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S391–S396, Aug. 2017.
- [117] A. K. Chaubey *et al.*, "Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg-7.4%Al powders produced by mechanical alloying," *Metals (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 58–68, Mar. 2013.
- [118] S. Bemanifar, M. Rajabi, and S. J. Hosseinipour, "Microstructural Characterization of Mg-SiC Nanocomposite Powders Fabricated by High Energy Mechanical Milling," *Silicon*, vol. 9, no. 6, pp. 823–827, Nov. 2017.

- [119] V. V. Dabhade, T. R. Rama Mohan, and P. Ramakrishnan, "Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling," *Powder Technol.*, vol. 171, no. 3, pp. 177–183, Feb. 2007.
- [120] S. Ali, R. Karunanithi, M. Prashanth, and M. A. Rahman, "X-ray peak broadening on microstructure, and structural properties of titanium and Ti-6Al-4V alloys," *Mater. Today Proc.*, Oct. 2019.
- [121] J. M. Ríos, D. Quintero, J. G. Castaño, F. Echeverría, and M. A. Gómez, "Effect of EDTA addition on the biotribological properties of coatings obtained from PEO on the Ti6Al4V alloy in a phosphate-based solution," *Surfaces and Interfaces*, vol. 30, no. March, p. 101857, 2022.
- [122] A. Yazdani, M. J. Hadianfard, and E. Salahinejad, "A system dynamics model to estimate energy, temperature, and particle size in planetary ball milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 555, pp. 108–111, Apr. 2013.
- [123] M. Magini, A. Iasonna, and F. Padella, "Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model," *Scr. Mater.*, vol. 34, no. 1, pp. 13–19, Jan. 1996.
- [124] M. Magini and A. Iasonna, "Energy Transfer in Mechanical Alloying (Overview)," *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 2, pp. 123–133, 1995.
- [125] C. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, and A. Kwade, "Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 191–201, Jan. 2018.
- [126] C. Zou, Y. Long, X. Zheng, H. T. Lin, and F. Zhang, "Effect of ball sizes on synthesis of OsB₂ powders by mechanical alloying," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 18, pp. 17111–17115, Dec. 2017.
- [127] S.-M. Hong *et al.*, "Fabrication of titanium carbide nano-powders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents," *Powder Technol.*, vol. 274, pp. 393–401, Apr. 2015.
- [128] V. Fahimpour and S. K. Sadrnezhaad, "Breakage Mechanism of Mg During Ball Milling with NaCl, KCl and Urea for Nanopowder Production," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 70, no. 7, pp. 1783–1793, Sep. 2017.

- [129] J. Rios *et al.*, “Effect of Ball Size on the Microstructure and Morphology of Mg Powders Processed by High-Energy Ball Milling,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 10, p. 1621, Oct. 2021.
- [130] K. Park, J. Park, and H. Kwon, “Effect of intermetallic compound on the Al-Mg composite materials fabricated by mechanical ball milling and spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 739, pp. 311–318, Mar. 2018.
- [131] D. L. Zhang, “Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 537–560, 2004.
- [132] H. W. Wang *et al.*, “Hydrogen absorption properties of Mg₂Ni alloy with excess Mg synthesized by wet milling in toluene without annealing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 491, no. 1–2, pp. 623–626, Feb. 2010.
- [133] H. W. Wang *et al.*, “Amorphous phase formation in intermetallic Mg₂Ni alloy synthesized by ethanol wet milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 330–333, Jun. 2009.
- [134] P. W. Cleary and R. D. Morrison, “Comminution mechanisms, particle shape evolution and collision energy partitioning in tumbling mills,” *Miner. Eng.*, vol. 86, pp. 75–95, Feb. 2016.
- [135] N. Hlabangana, G. Danha, and E. Muzenda, “Effect of ball and feed particle size distribution on the milling efficiency of a ball mill: An attainable region approach,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 79–84, 2018.
- [136] Y. X. Liang *et al.*, “Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 67, pp. 1–8, Sep. 2017.
- [137] H. Chen, H. Xiao, Y. Wang, J. Liu, Q. Yang, and X. Feng, “Insight into the energy conversion and structural evolution of magnesium hydride during high-energy ball milling for its controllable synthesis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 836, p. 155312, 2020.
- [138] K. K. Alaneme and E. A. Okotete, “Enhancing plastic deformability of Mg and its alloys—A review of traditional and nascent developments,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 5, no. 4, pp. 460–475, 2017.
- [139] K. R. Kim *et al.*, “Corrosion behavior of magnesium powder fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering,” *Met. Mater. Int.*, vol. 20, no. 6, pp. 1095–1101, Nov. 2014.

- [140] D. Haddad, G. L. Song, and Y. T. Cheng, “Structure and mechanical properties of magnesium-titanium solid solution thin film alloys prepared by magnetron-sputter deposition,” *Magnes. Technol.*, pp. 617–621, 2011.
- [141] A. Y. M. Rodríguez López, “Propiedades mecánicas del magnesio puro y la aleación AZ31,” Instituto Politécnico Nacional, 2019.
- [142] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, and W. L. Johnson, “Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling,” *Metall. Trans. A*, vol. 21, no. 9, pp. 2333–2337, Sep. 1990.
- [143] P. Cao, L. Lu, and M. O. Lai, “Grain growth and kinetics for nanocrystalline magnesium alloy produced by mechanical alloying,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 981–988, Mar. 2001.
- [144] K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, “Synthesis process of Mg-Ti BCC alloys by means of ball milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 115–123, 2009.
- [145] M. Gong, S. Xu, L. Capolungo, C. N. Tomé, and J. Wang, “Interactions between $\langle a \rangle$ dislocations and three-dimensional $\{112\bar{2}\}$ twin in Ti,” *Acta Mater.*, vol. 195, pp. 597–610, 2020.
- [146] S. Hwang, C. Nishimura, and P. . McCormick, “Mechanical milling of magnesium powder,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 318, no. 1–2, pp. 22–33, Nov. 2001.
- [147] A. S. Bolokang, D. E. Motaung, C. J. Arendse, and T. F. G. Muller, “Formation of the metastable FCC phase by ball milling and annealing of titanium-stearic acid powder,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 632–639, 2015.
- [148] C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials,” *Research*, vol. 2019, pp. 1–17, 2019.
- [149] M. Zadra, “Mechanical alloying of titanium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 583, pp. 105–113, 2013.
- [150] O. D. Neikov, “Mechanical Alloying,” in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2nd ed., vol. 39, no. 8, Elsevier, 2009, pp. 63–79.
- [151] T. S. Suzuki and M. Nagumo, “Metastable intermediate phase formation at reaction milling of titanium and n-heptane,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 8, pp. 1215–1220, Apr. 1995.

- [152] H. Jia, Z. Zhang, Z. Qi, G. Liu, and X. Bian, "Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon sources by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 472, no. 1–2, pp. 97–103, 2009.
- [153] P. P. Seth, N. Singh, M. Singh, O. Prakash, and D. Kumar, "Formation of fine Mg₂Si phase in Mg–Si alloy via solid-state sintering using high energy ball milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 821, p. 153205, Apr. 2020.
- [154] D. Hübler, A. Ghasemi, R. Riedel, C. Fleck, and S. Kamrani, "Effect of hot isostatic pressing on densification, microstructure and nanoindentation behaviour of Mg–SiC nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 24, pp. 10582–10592, Aug. 2020.
- [155] H. Yu, Y. Sun, Z. Wan, H. Zhou, and L. Hu, "Nanocrystalline Ti/AZ61 magnesium matrix composite: Evolution of microstructure and mechanical property during annealing treatment," *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 231–239, Apr. 2018.
- [156] R. M. German, "Thermodynamics of sintering," in *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier, 2010, pp. 3–32.
- [157] Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, and B. Y. Huang, "Design of powder metallurgy titanium alloys and composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 418, no. 1–2, pp. 25–35, 2006.
- [158] Y. Chen, Z. Feng, and W. Zhang, "Effect of MgO Content on Mechanical Properties of Directionally Solidified Pure Magnesium," *Mater. Res.*, vol. 24, no. 2, 2021.
- [159] J. H. . Jeffes, "Ellingham Diagrams," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., 2008, pp. 2751–2753.
- [160] J. B. Fruhauf *et al.*, "Microstructural and mechanical comparison of Ti + 15%TiCp composites prepared by free sintering, HIP and extrusion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 554, pp. 22–32, 2012.
- [161] J. M. Rios *et al.*, "Effects of two-step high-energy ball milling process and hot isostatic pressing on the mechanical properties of PM magnesium," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, no. 0123456789, May 2022.
- [162] Y. Long, W. J. Guo, and Y. Li, "Bimodal-grained Ti fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 26, no. 4, pp. 1170–1175, Apr. 2016.

- [163] N. Tahreen, D. L. Chen, M. Nouri, and D. Y. Li, “Effects of aluminum content and strain rate on strain hardening behavior of cast magnesium alloys during compression,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 594, pp. 235–245, 2014.
- [164] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734, 2006.
- [165] P. Burke, G. J. Kipouros, D. Fancelli, and V. Laverdiere, “Sintering fundamentals of magnesium powders,” *Can. Metall. Q.*, vol. 48, no. 2, pp. 123–132, 2009.
- [166] L. Xu *et al.*, “A primary study of the corrosion behavior and superior structure stability of Mg-Ti composites fabricated by high-pressure solid-state sintering,” *J. Mater. Res. Technol.*, no. 110, p. 131932, Sep. 2021.
- [167] S. F. Hassan and M. Gupta, “Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement,” *J. Alloys Compd.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 246–251, 2002.
- [168] L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, D. Zhang, and E. Gordo, “Modification of sintered titanium alloys by hot isostatic pressing,” *Key Eng. Mater.*, vol. 520, pp. 63–69, 2012.
- [169] M. Qian, G. B. Schaffer, and C. J. Bettles, “Sintering of titanium and its alloys,” in *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier Inc., 2010, pp. 324–355.
- [170] G. Jiang, C. Wang, Q. Li, J. Dong, and G. He, “Porous titanium with entangled structure filled with biodegradable magnesium for potential biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 47, pp. 142–149, Feb. 2015.
- [171] L. Lu, M. O. Lai, and L. Froyen, “Effects of mechanical milling on the properties of Mg-10.3% Ti and Mg-5% Al-10.3% Ti metal-metal composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 387, no. 1–2, pp. 260–264, Jan. 2005.
- [172] U. M. Chaudry, K. Hamad, and J. G. Kim, “On the ductility of magnesium based materials: A mini review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 792, pp. 652–664, Jul. 2019.
- [173] J. Feng, H. Sun, X. Li, J. Zhang, W. Fang, and W. Fang, “Microstructures and mechanical properties of the ultrafine-grained Mg–3Al–Zn alloys fabricated by powder metallurgy,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 550–556, Mar. 2016.
- [174] C. Shuai *et al.*, “Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 1–15, 2021.

- [175] R. Bolívar and B. Friedrich, “Synthesis of titanium via magnesiothermic reduction of TiO₂ (Pigment),” in *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2009*, 2009, vol. 4, pp. 1235–1254.
- [176] K. Fan, F. Zhang, C. Shang, F. Saba, and J. Yu, “Mechanical properties and strengthening mechanisms of titanium matrix nanocomposites reinforced with onion-like carbons,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 132, no. January, p. 105834, 2020.
- [177] W. H. Lee *et al.*, “Carbide formation in electric-discharge-sintered Ti₃Al compact caused by steric acid in ball-milled Ti and Al powder mixture,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, pp. 19771–19778, 2018.