



**Desarrollo de aleaciones $Ti_{(1-x)}Mg_x$ y $Mg_{(1-x)}Ti_x$ con bajos contenidos de aleante
($x \leq 2\%$ wt.)**

Alex Humberto Restrepo Carvajal

Tesis doctoral presentada como requisito para optar al título de Doctor en Ingeniería de
Materiales

Director

Ph. D. Félix Echeverría Echeverría

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Centro de Investigación, innovación y Desarrollo de Materiales –

CIDEMAT

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Medellin, Colombia

2023

Cita	(A. H. Restrepo, 2023)
Referencia	A. H. Restrepo (2023). <i>Desarrollo de aleaciones $Ti_{(1-x)}Mg_x$ y $Mg_{(1-x)}Ti_x$ con bajos contenidos de aleante. ($x \leq 2\%$ wt.).</i> [Tesis de doctorado]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Doctorado en Ingeniería de Materiales.
 Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales CIDEMAT
 Sede de Investigación Universitaria (SIU)
 Calle 62 # 52-59, Medellín, Colombia.



Centro de documentación ingeniería CENDOI

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

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.

Artículos Publicados Derivados de la Presente Tesis Doctoral

Alex Humberto Restrepo Carvajal, Jesús María Ríos, Alejandro Alberto Zuleta, Francisco Javier Bolívar, Juan Guillermo Castaño, Esteban Correa, Félix Echeverría, Mickaël Lambrecht, María Isabel Lasanta, Francisco Javier Pérez Trujillo. “Development of low content Ti- x%wt. Mg alloys by mechanical milling plus hot isostatic pressing”. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2023). DOI: 10.1007/s00170-023-11126-5

Alex Humberto Restrepo Carvajal, Alejandro Alberto Zuleta Gil, Juan Guillermo Castaño G, Jesús María Ríos Arbeláez, Esteban Correa Bedoya, Francisco Javier Bolívar Osorio, Félix Echeverría Echeverría. “Influence of the milling conditions on the compressive strength of Ti/TiC composite materials sintered at atmospheric pressure” *Ceramics International*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.109>.

A. H. Restrepo, J. M. Ríos, F. Arango, E. Correa, A. A. Zuleta, A. Valencia-Escobar, F. J. Bolívar, J. G Castaño, F. E. Echeverría. “Characterization of titanium powders processed in n-hexane by high-energy ball milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2020). <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05991-7>

Ríos, J.M., **Restrepo, A.H.**, Zuleta, A.A. 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* 121, 187–196 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09299-6>

Rios, J.; **Restrepo, A.**; Zuleta, A.; Bolívar, F.; Castaño, J.; Correa, E.; Echeverría, F. Effect of Ball Size on the Microstructure and Morphology of Mg Powders Processed by High-Energy Ball Milling. *Metals* 2021, 11, 1621. <https://doi.org/10.3390/met11101621>

Eventos

XXIX International Materials Research Congress, Cancun, August 15 - 20, 2021.

1. Presentation Oral titulada: "SYNTHESIS PROCESS FOR Mg-5% AT Ti BY MECHANICAL MILLING PLUS HOT ISOSTATIC PRESSURE.
2. Poster: COMPACTION MOULD DESIGN FOR PM OF MAGNESIUM ALLOYS.

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a las diferentes personas que han aportado en el proceso y desarrollo de mis estudios de doctorado y en especial a:

Mi familia que se mantuvo firme durante este proceso, al apoyo de mi esposa Denis y mi hijo Samuel, de mi madre Raquel y de mi hermana Ana.

A los profesores del laboratorio de CIDEMAT quienes me han guiado y acompañado en este proceso, especialmente a Juan Castaño y Francisco Bolívar quienes dedicaron parte de su tiempo a esta investigación, y a todos los profesores de la UCM, especialmente a Francisco Javier Pérez y a Cristian Correa del ITM.

A muchos amigos que ya son Doctores y que han sido fuente de motivación dentro de los cuales recuerdo a Zuleta, Tamayo, Botero, Aleris, Correa, Gil, Galvis, Baena, Aguirre, Vásquez, y a todos los actuales integrantes de CIDEMAT y a aquellos que ya no están, los cuales me brindaron su amistad la cual valorare durante toda la vida.

Un agradecimiento muy especial a mi tutor Félix Echeverría por su constante apoyo y consejo y quien hace varios años vio potencial en mi para afrontar este tipo de retos.

La presente tesis doctoral ha sido realizada en el centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales –CIDEMAT de la Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia., financiado por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación-COLCIENCIAS (hoy MINCIENCIAS) a través de la beca de doctorado número 785 y hace parte del proyecto “Obtención de nuevas aleaciones ligeras de alto valor agregado para contribuir al desarrollo de las industrias de biomateriales y aeronáutica del país” (Proyecto #111580862830, contrato 183-2019). Se expresan mis agradecimientos.

Resumen

El presente trabajo de Doctorado contiene los resultados de la investigación enfocada en obtener aleaciones $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$ así como $Mg_{(1-x)}Ti_{(x)}$ donde el valor del porcentaje de elemento aleante está por debajo de 2%wt. (peso/peso). Aunque a la fecha ya se ha reportado el éxito en obtener dichas aleaciones, no hay trabajos que utilicen de manera sistemática la técnica de molienda de alta energía en conjunto con prensado isostático en caliente (HIP) como alternativa viable para sintetizar este tipo de materiales. Como punto de inicio, la investigación se enfoca en obtener parámetros de molienda que permitan unas características en los polvos adecuadas para ayudar en el proceso de unión de ambos materiales. Así entonces cada polvo, Ti y Mg se estudiaron por separado por HEBM, encontrando que el titanio tiene una respuesta más favorable en el proceso de molienda, ya que además de cambiar su morfología y tamaño, también puede generarse cambios cristalinos que pueden incidir en las propiedades buscadas. Por el lado del magnesio el proceso de molienda no evidencia grandes cambios, sin embargo, la respuesta final en la solubilidad si se ve influenciada por dicho proceso. Aunque pueden existir un sinnúmero de posibilidades con la molienda de estos materiales que implican utilizar equipo con más energía, o procesos más limpios con tecnología mucho más sofisticada, nuestra investigación nos llevó a escoger polvos de titanio con molienda de alta energía de 1400rpmx2h y polvos de magnesio con molienda de dos etapas 1000rpm/6h/1400rpm/3h.

Finalizada la etapa del estudio de las condiciones más adecuadas de molienda, se procedió a realizar las investigaciones de los procesos por HIP, seleccionado para cada material dos temperaturas de proceso. Así para el material de matriz titanio se seleccionó una temperatura por encima de la beta transus, pero por debajo del punto de evaporación del magnesio (alta temperatura) y una segunda temperatura por debajo de la beta transus, pero por encima del punto de fusión del Mg, ambas temperaturas que están en el rango de las temperaturas comúnmente utilizadas en procesos HIP para aleaciones de titanio. Para el material de matriz magnesio se seleccionó una temperatura por encima del punto de fusión del magnesio y una

temperatura por debajo de dicho punto, teniendo presente a partir de nuestra experiencia previa que el proceso de HIP permite trabajar con aleaciones de Mg hasta 900°C sin dificultad, dependiendo de los parámetros seleccionados.

Para el material de matriz titanio encontramos una aleación, claramente verificada química y microestructuralmente, cuyo contenido de Mg aumenta conforme disminuye la temperatura de proceso y conforme aumenta el grado de molienda de alta energía. A pesar de no alcanzar altas densidades, algunos materiales tienen una mejor respuesta en su comportamiento anticorrosivo en relación a su metal de partida, así como altas propiedades de resistencia a la compresión y dureza; sin embargo, se corrobora el detrimento de la propiedad de ductilidad debido a la incorporación de elemento aleante.

Para el material de matriz magnesio el proceso de HIP genera una buena unión de las fases, incluso a nivel cristalino en algunas zonas, pero dadas sus características microestructurales no podríamos hablar de aleación, pues sigue existiendo un material de características más similares a un material compuesto. La adición de Ti trae consigo para algunas composiciones, mejoras en la resistencia a la compresión, dureza y en sus porcentajes de deformación, sin embargo, la respuesta a la corrosión de estos materiales sigue siendo pobre en comparación con aleaciones comerciales de Mg y por tanto se necesitaría evaluar mecanismos de protección adicionales para posibles aplicaciones de este material. El proceso de HIP para este tipo de materiales a base magnesio no ha sido ampliamente estudiado, por lo que la presente investigación trae un aporte en el conocimiento en este sentido mostrando mejoras considerables en la densificación, y cambios significativos en las fases formadas a alta temperatura, así como fenómenos de texturización en dichos materiales. Las muestras procesadas a baja temperatura HIP y con menor energía en la molienda, así como bajos porcentajes de Ti, tienen mejor respuesta en micro dureza, esfuerzo de fluencia a compresión, adecuada ductilidad, así como menores velocidades de corrosión.

El comportamiento frente a la corrosión de estos materiales $Ti_{(1-x)}Mg_x$ y $Mg_{(1-x)}Ti_x$ es, bajo nuestro punto de vista, la propiedad más interesante, dadas las nuevas tendencias en

investigación enfocadas en posibles aplicaciones de tratamientos de tumores cancerígenos, lo que justificaría enormemente continuar en su investigación y producción.

Keywords: Ti-Mg alloys, Mg-Ti alloys, Powder Metallurgy, Hot Isostatic Pressing

Contenido

1	Introducción.....	1
2	Estado del Arte.....	4
2.1	Aspectos Generales del Titanio y el Magnesio	4
2.1.1	<i>Titanio</i>	4
2.1.2	<i>Magnesio</i>	14
2.2	Molienda de Alta Energía	20
2.2.1	<i>Parámetros de la Molienda de Alta Energía</i>	21
2.2.2	<i>Molienda de Polvos de Titanio</i>	21
2.2.3	<i>Molienda de Polvos de Magnesio</i>	23
2.2.4	<i>Molienda de Polvos Titanio-Magnesio y Magnesio-Titanio</i>	24
2.3	Prensado Isostático en Caliente-HIP	35
2.3.1	<i>Generalidades del Proceso HIP</i>	35
2.3.2	<i>HIP de Aleaciones de Titanio</i>	38
2.3.3	<i>HIP de Aleaciones de Magnesio</i>	39
3	Hipótesis.....	42
4	Objetivos	43
4.1	Objetivo General	43
4.2	Objetivos Específicos	43
5	Procedimiento Experimental.....	44
5.1	Materias Primas, Mezclas, Procesos y Equipos Utilizados.....	44
5.2	Procesos de Sinterización Mediante HIP	50
5.3	Estudio del Comportamiento Mecánico de las Aleaciones.....	55
5.4	Evaluación de las Aleaciones Frente a la Corrosión Mediante Técnicas Electroquímicas.....	56
5.4.1	<i>Análisis de Corrosión Mediante Curvas de Polarización</i>	56
5.4.2	<i>Análisis de Corrosión Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica</i>	59

5.4.3	<i>Análisis de Corrosión Mediante Evolución de Hidrógeno</i>	60
6	Resultados y Análisis	62
6.1	Molienda de Alta Energía de Polvos de Titanio.....	62
6.1.1	<i>Polvos de Partida, Composición, Morfología y Distribución de Tamaño de Partícula</i>	62
6.1.2	<i>Determinación de las Mejores Condiciones de Molienda</i>	64
6.1.3	<i>Análisis Cristalográfico de Polvos Ti-Cp Molidos Mediante HEBM</i>	67
6.1.4	<i>Conclusiones Parciales</i>	70
6.2	Molienda de Alta Energía de Polvos de Magnesio.....	71
6.2.1	<i>Polvos de Partida, Composición, Morfología y Distribución de Tamaño de Partícula</i>	71
6.2.2	<i>Determinación de las Mejores Condiciones de Molienda</i>	72
6.2.3	<i>Conclusiones Parciales</i>	77
6.3	Procesamiento Mediante HIP Aleaciones de Matriz Titanio $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$	79
6.3.1	<i>Análisis de Composición Química, Intersticiales y Densidad</i>	79
6.3.2	<i>Análisis Microestructural</i>	84
6.3.3	<i>Análisis por Difracción de Rayos X</i>	97
6.3.4	<i>Análisis por TEM</i>	100
6.3.5	<i>Propiedades Mecánicas Aleaciones de Matriz Titanio</i>	106
6.3.6	<i>Comportamiento Frente a la Corrosión Aleaciones de Matriz Titanio</i>	117
6.3.7	<i>Conclusiones Parciales</i>	129
6.4	Procesamiento Mediante HIP Aleaciones de Matriz Magnesio $Mg_{(1-x)}Ti_{(x)}$	131
6.4.1	<i>Análisis de Composición Química y Densidad</i>	131
6.4.2	<i>Análisis Microestructural</i>	134
6.4.3	<i>Análisis por Difracción de Rayos X</i>	137
6.4.4	<i>Análisis por TEM</i>	140

6.4.5	<i>Propiedades Mecánicas Aleaciones de Matriz Magnesio</i>	146
6.4.6	<i>Comportamiento Frente a la Corrosión Aleaciones de Matriz Magnesio</i>	159
6.4.7	<i>Conclusiones Parciales</i>	167
6.5	Análisis Estadístico	169
7	Conclusiones Generales	173
8	Trabajos Futuros	177
9	Bibliografía	180

Lista de Figuras

Figura 1. Disposiciones entre la celda unitaria de Ti- α y Ti- β durante la transformación alotrópica. [43].....	5
Figura 2. Esquema que representa la transformación alotrópica de Ti β \leftrightarrow Ti α	6
Figura 3. Diferentes modos de deslizamiento presentes en el titanio de estructura HCP. [44]	7
Figura 4. Planos de simetría (“Twinning”) para el Ti- α policristalino (3 primeros) y monocristalino (todos)[43].....	8
Figura 5. Planos de deslizamiento y números de sistemas de deslizamiento en los cristales con estructura BCC [45].....	8
Figura 6. Clasificación de aleaciones de titanio en el diagrama de fases β -seudo binario [46].....	9
Figura 7. Imágenes de micrografías ópticas a 100X y 150X de Ti-Cp con distintos procesos térmicos o distintos contenidos de elementos intersticiales[47].	11
Figura 8. Gama de variaciones microestructurales de una aleación de titanio alfa más beta- Ti64 [47].....	12
Figura 9. Estructura bimodal de la aleación IMI834 enfriada desde la zona beta, (a) Baja velocidad e enfriamiento (b) Alta velocidad de enfriamiento [49].	13
Figura 10. Ejemplos de dos microestructuras para la aleación β -CEZ (a) Side-Plates (b) Bimodal	14
Figura 11. Estructura cristalina de la celda hexagonal, planos principales y direcciones en el magnesio [57] [50].....	16
Figura 12. Sistemas de deslizamiento en Mg basal y no basal (a) y maclas de deslizamiento (b). ..	17
Figura 13. Valores de CRSS para los modos de deformación en el Mg y relación entre textura basal y CRSS [59].	18
Figura 14. Diagrama de fases Mg-Ti (FactSage®).....	26
Figura 15. Representación esquemática de la variación de la energía libre de las fases titanio y magnesio durante la aleación mecánica a partir de polvos pre molidos [6].	27
Figura 16. Solubilidad sólida de Ti en Mg a diferentes tiempos de molienda [81].	28
Figura 17. Parámetro de red para la fase FCC calculada para el Ti molido y las composiciones Ti-Mg [65].	29
Figura 18. Diagrama de fases presión vs temperatura para el sistema unitario magnesio [122].	41
Figura 19. Imagen de la GloveBox MBRAUN (a) y molino de alta energía E-max Retsch (b).	46
Figura 20. Prensas utilizadas para obtener materiales en verde, (a) Ferton 30T para muestras de 5 mm x 5 mm x 10 mm y (b) Prensa semi-industrial para muestras de 8 mm x 8 mm x 60 mm.	49
Figura 21. Ciclo de Presión y Temperatura aplicados en los respectivos procesos de HIP.	51
Figura 22. Secuencia de los procesos de HIP para un lote o grupo de muestras.	52
Figura 23. Equipo marca GAMRY para realizar las pruebas electroquímicas (a) y celda de trabajo (b).....	58
Figura 24. Evolución de hidrógeno para los materiales de matriz Mg-x% wt. Ti procesados a diferentes temperaturas de HIP.....	61

Figura 25. (a) Imagen SEM donde se muestra la morfología de los polvos de partida Ti-Cp. (b) análisis a altos aumentos partícula Ti-Cp, (c) Distribución de tamaño de partículas de los polvos de partida Ti Cp determinada por Master Sizer. (d) DTA polvo de titanio Ti-Cp.	63
Figura 26. Imágenes SEM del polvo de titanio Ti Cp molidos a (a) 1000 rpmx2h, (b) 1000 rpmx4h, (c) 1000 rpmx6h, (d) 1400 rpmx2h, (e) 1400 rpmx4h (f) 1400 rpmx6h, (g) 1700 rpmx2h, (h) 1700 rpmx4h, (i) 1700 rpmx6h.	65
Figura 27. DRX para polvos de Ti-Cp molidos a 1000 rpm,1400 rpm y 1700 rpm por (a) 2 horas y (b) 6 horas.	67
Figura 28. (a) Imagen SEM donde se muestra la morfología de los polvos de partida Mg. (b) análisis metalográfico del polvo y tamaño de grano, (c) Distribución de tamaño de partículas de los polvos de partida Mg determinado por Master Sizer. (d) DTA polvo de Magnesio con su punto de fusión.	72
Figura 29. Imágenes SEM molienda de polvos de Mg en uno y dos pasos.	73
Figura 30. Patrones DRX de los polvos de Mg puro sin moler y molidos tanto durante la primera etapa (Mg-600rpm x10h y Mg-1000rpmx6h) como en la segunda etapa (Mg-600rpm x 6h/1400rpm x 3h y Mg-1000 rpm x 6h/1400 rpm x 3h).....	75
Figura 31. Determinación del porcentaje en peso de aleante (%wt. Mg) por XRF o ICP-OES. (a) HIP1050°C (b) HIP 800°C.....	80
Figura 32. Densidad relativa en función de las variables de procesamiento en HIP para aleaciones de matriz titanio. $Ti_{(1-x)}-Mg_{(x)}$	82
Figura 33. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de dos pasos (2S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.	85
Figura 34. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de un paso (1S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.	86
Figura 35. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras procesadas en HIP a 1050°C.....	88
Figura 36. Análisis SEM-EDS sobre dos muestras sinterizadas a HIP1050°C (a) Ti-0,5%wt. Mg (1S)-HIP1050°C fase α y (b) Ti-1%wt. Mg (1S)-HIP1050°C, fase dual α/β	89
Figura 37. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 800°C en HIP para polvos con molienda de un paso (1S) y dos pasos (2S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.	91
Figura 38. Imágenes SEM de las microestructuras características de las muestras procesadas en HIP a 800°C.....	94
Figura 39. Análisis SEM_EDS para la muestra Ti-0,5%wt. Mg (2S)-HIP 800°C.	95
Figura 40. Análisis SEM_EDS para la muestra Ti-1%wt. Mg (1S)-HIP 800°C.	95
Figura 41. Análisis por DRX de las muestras de matriz titanio Ti-x%wt. Mg sinterizados a HIP-1050°Cx2h, (a) Proceso dos pasos (2S) y (b) Proceso un paso (1S).....	98
Figura 42. Análisis por DRX de las muestras de matriz titanio Ti-x%wt. Mg sinterizados a HIP-800°Cx1h. (a) Proceso dos pasos (2S) y (b) Proceso un paso (1S).	99
Figura 43. Imagen HAADF de la muestra Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP 1050°C y su correspondiente mapeo por FESEM-EDX.	101
Figura 44. Imagen HAADF de la muestra Ti-2%wt. Mg(2S)-HIP 800°C y su correspondiente mapeo por FESEM-EDX	102

Figura 45. Imagen HRTEM de la interfaz coherente entre Mg (cristal superior) y titanio (cristal inferior) tomada en la muestra Ti-2%wt. Mg (2S)-HIP 800°C.	103
Figura 46. Análisis SAED de la interfaz coherente entre Mg y Ti tomada en la muestra Ti-2%wt. Mg (2S)-HIP 800°C.	105
Figura 47. Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de titanio sin aleantes procesados a diferentes temperaturas de HIP.	106
Figura 48. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra Ti-x%wt. Mg para bajos contenidos de aleante sinterizadas a diferentes temperaturas de HIP, (a) HIP 1050°C-(2S), (b) HIP 1050°C-(1S), (c) HIP 800°C-(2S), (d) HIP 800°C-(1S).	107
Figura 49. Curvas de tendencia de resistencia máxima promedio a compresión para muestras Ti- x %wt. Mg sinterizados a diferentes temperaturas (a) Polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) polvos sinterizados a 800°C y (d) polvos sinterizados a 1050°C.	111
Figura 50. Curvas de porcentaje de deformación de las muestras Ti- x%wt. Mg consolidadas a diferentes temperaturas en HIP. (a) Polvos con un paso de molienda de alta energía (1S) a ambas temperaturas (b) polvos con dos pasos de molienda de alta energía (2S) a ambas temperaturas, (c) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 800°C (d) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 1050°C.	112
Figura 51. Curvas de Microdureza Vickers (HV) de las muestras Ti – x%wt. Mg consolidados a diferentes temperaturas en HIP. (a) polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) efecto del procesamiento mecánico a 800°C y (d) efecto del procesamiento mecánico a 1050°C.	115
Figura 52. Curvas de Polarización de las aleaciones de matriz titanio, (a) HIP 1050°C y (b) 800°C.	119
Figura 53. Representación gráfica de valores de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión en 2D (b) y 3D (c) mediante curvas de polarización materiales de matriz titanio.	120
Figura 54. Diagramas de Nyquist para las muestras de material Ti-x%wt. Mg procesados en condiciones de uno y dos pasos a HIP-1050°C.	124
Figura 55. Diagramas de Nyquist para las muestras de material Ti-x%wt. Mg procesado en condiciones de uno y dos pasos a HIP-800°C.	125
Figura 56. Determinación del porcentaje en peso de aleante (%wt. Ti) por ICP-OES o SEM-EDX. (a) HIP800°C (b) HIP 580°C.	132
Figura 57. Densidad relativa en función de las variables de procesamiento en HIP para aleaciones de matriz magnesio. Mg _(1-x) -Ti _(x)	133
Figura 58. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras.	135
Figura 59. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras.	137
Figura 60. Análisis por DRX Mg-x%wt. Ti sinterizadas bajo las siguientes condiciones; (a) HIP-800°C proceso dos pasos (2S), (b) HIP-800°C proceso un paso (1S), (c) HIP-580°C proceso dos pasos (2S) y (d) HIP 580°C proceso un paso (1S).	139
Figura 61. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una región en la muestra Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP 800°C.	141
Figura 62. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una segunda región en la muestra Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP 800°C.	142

Figura 63. Imagen HRTEM de la zona de unión de una partícula de titanio y la matriz de Mg, así como su correspondiente SAED. Muestra Mg- 1,5%wt. Ti(2S)- HIP 800°C.	143
Figura 64. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una región en la muestra Mg-2%wt. Ti (2S)-HIP 580°C.....	144
Figura 65. Imagen HAADF (a), FESEM (b) y HRTEM (c) de la interfaz coherente entre el cristal de Mg y titanio tomada en la muestra Mg-2%wt. Ti (2S)-HIP 580°C.....	145
Figura 66. Curvas de esfuerzo-deformación de los Blancos de magnesio procesados a diferentes temperaturas de HIP.....	147
Figura 67. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra Mg-x% wt. Ti para bajos contenidos de aleante consolidada a diferentes temperaturas de HIP, , (a) HIP 800°C-(1S), (b) HIP 800°C-(2S), (c) HIP 580°C-(1S), (d) HIP 580°C-(2S).	148
Figura 68. Curvas de tendencia de resistencia máxima promedio a compresión (UCS) y a la fluencia (YCS) para muestras Mg- x %wt. Ti sinterizadas mediante uno (a,e) y dos pasos (b,f) de molienda a ambas temperaturas HIP 800°C y 580°C, y sus correspondientes gráficas (UCS) y (YCS) a HIP- 800°C (c,g) y HIP 580°C (d,h) en función del proceso de molienda.....	153
Figura 69. Curvas de porcentaje de deformación para muestras Mg- x %wt. Ti sinterizadas a diferentes temperaturas en HIP. (a) muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) a ambas temperaturas (b) muestras con dos pasos de molienda (2S) a ambas temperaturas, (c) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 800°C, (d) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 580°C.	154
Figura 70. Curvas de Microdureza Vickers (HV) de las muestras Mg – x%wt. Ti consolidados a diferentes temperaturas en HIP. (a) polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) efecto del procesamiento mecánico a 800°C y (d) efecto del procesamiento mecánico a 580°C.	158
Figura 71. Curvas de Polarización de los materiales de matriz magnesio, (a) HIP 800°C y (b) 580°C.	160
Figura 72. Representación gráfica de valores de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión en 2D (b) y 3D (c) mediante curvas de polarización, material de matriz magnesio.	161
Figura 73. Curvas de evolución de hidrógeno para los materiales Mg-x% wt. Ti procesados bajo dos condiciones de molienda y dos temperaturas de procesamiento en HIP (a) curvas materiales sinterizados a HIP 800°C (b) curvas materiales sinterizados a HIP 580°C.....	167
Figura 74. (a) Probetas planas para ensayos de tracción y (b) prototipo tipo arandela fabricados con muestras Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP1050°C.....	177
Figura 75. Materiales anodizados por PEO y ensayos de adhesión celular y citotoxicidad.....	178

Lista de Tablas

Tabla 1. Características generales de algunas aleaciones de Mg [53].....	19
Tabla 2. Propiedades del titanio y magnesio.	24
Tabla 3. Condiciones del procesamiento de polvos de Ti- x%wt. Mg y de Mg- x%wt. Ti	48
Tabla 4. Composiciones evaluadas según la temperatura utilizada en el HIP.....	51
Tabla 5. Composición química de polvo de titanio de partida (Ti-Cp) correspondiente a Grado 2 (%wt-porcentaje en peso).....	62
Tabla 6. Distribución de tamaños de particular para polvos Ti Cp molidos mediante HEBM bajo diferentes condiciones de molienda.	66
Tabla 7 . Datos de estructura cristalina obtenidos a partir del DRX del Ti-Cp a diferentes condiciones de velocidad y tiempo durante la molienda de alta energía.	69
Tabla 8. Composición química de polvo comercial de magnesio.....	71
Tabla 9. Distribución de tamaños de particular para polvos de Mg molidos mediante HEBM en uno y dos pasos.	74
Tabla 10. Datos de la estructura cristalina del Mg puro en diferentes condiciones de molienda.	76
Tabla 11. Contenidos de Intersticiales en muestras de Ti-Cp así como Ti(1-x) Mg(x) seleccionadas.	83
Tabla 12. Desajustes del espacio interatómico junto con las posibles direcciones coincidentes entre la matriz de Ti y Mg [166].	104
Tabla 13. Desajuste del espacio interplanar entre posibles planos coincidentes de matriz de Ti y Mg [166].....	104
Tabla 14. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) sinterizadas a HIP 1050°C Y HIP 800°C	108
Tabla 15. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominados(2S).....	108
Tabla 16. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominada (1S).	109
Tabla 17. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominadas (2S).	109
Tabla 18. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominada (1S).....	114
Tabla 19. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominada (2S.).....	114
Tabla 20. Parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización, material de matriz titanio.	118
Tabla 21. Parámetros de ajuste del circuito equivalente propuesto para las muestras procesadas a HIP-1050°C e HIP-800°C.....	128
Tabla 22. Resultados de composición química para dos muestras de matriz Mg por ICP-OES. ...	131

Tabla 23.. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominados 1S, matriz magnesio.	149
Tabla 24. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía 2S, matriz magnesio.	149
Tabla 25. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) matriz magnesio.	150
Tabla 26. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía (2S) matriz magnesio.	150
Tabla 27. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) matriz magnesio.	157
Tabla 28. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía (2S) matriz magnesio.	157
Tabla 29. Parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización materiales de matriz Mg.....	159

Lista de Abreviaturas

AM	Aleación Mecánica
HIP	Hot Isostatic Pressing (prensado isostático en caliente)
PM	Pulvimetalúrgica.
DRX	Difracción de Rayos X.
HEBM	Molienda de Alta Energía
PCA	Agente Controlador de Proceso
CRSS	Tensión de Cizallamiento Crítica Resuelta
BPR	Relación de Bolas a Polvo
SPS	Spark Plasma Sintering
DMD	Disintegrated Melt Deposition
ICP-OES	Espectrometría de Emisión con Fuente de Excitación ICP

1 Introducción

Desde los años 40 ha habido un gran interés en estudiar la solubilidad del titanio y el magnesio; y para la época despertaba curiosidad que a pesar de ser dos metales con características muy similares según los principios de Hume-Rothery, no podían ser estudiados por métodos térmicos tradicionales, ni por difracción de Rayos X y algunas técnicas analíticas mostraban alta variabilidad en los resultados [1]. Es en 1986 que Murray [2] publica un diagrama de fases binario Ti-Mg representando en él los valores termodinámicos más representativos de este sistema. Es común encontrar en la literatura que el límite de solubilidad de titanio en magnesio y vice versa es cercano al 2% en peso y que además no se forman compuestos intermetálicos entre ambos elementos [3][4][5]; sin embargo bajo condiciones de equilibrio, la solubilidad sólida del magnesio en titanio es cercana a 0,7% at. (0,35% wt.) a 890°C y es tan baja como 0,2% at. (equivalente a 0,10% wt.) a 500°C. Por el lado del titanio en el magnesio la solubilidad es mucho menor, y es por ello que a partir de una interpretación directa del diagrama de fases se puede leer un valor de 0,01% at. (0,02 % wt.) a 300°C, y en fase líquida se ha estimado en 0,015% a 850°C[1][2][6].

Varios estudios han permitido ampliar la solubilidad de ambos elementos por medio de la fabricación de películas delgadas por técnicas como Vapor Quenching [7][8], Deposición Física de Vapor (PVD)[9][10] [11] [12] o Magnetron Sputtering [13][14][15], sin embargo el proceso de fabricación de aleaciones por medio de molienda de alta energía es una de las técnicas fuera del equilibrio más estudiadas y empleadas en los últimos años para mejorar la solubilidad de ambos elementos [16][17][18]. Suryaranyana y Froes [19][20] han dedicado buena parte de sus investigaciones no solo a definir los conceptos teóricos que fundamentan la molienda de alta energía, sino también a investigar los mecanismos que gobiernan el procesado de Ti y Mg por dicho método [3] [6] [21][22], y de la misma manera un amplio grupo de investigadores han apostado a técnicas de sinterización mas nuevas como el Spark Plasma para fabricar materiales en bulk mezclando ambos elementos.

Tomando este último aspecto en consideración, investigaciones de la última década realizadas por Liang y colaboradores comenzaron mezclando altas cantidades de ambos elementos, encontrando propiedades interesantes en la biocompatibilidad a pesar de su pobre desempeño frente a la corrosión [23], así como una adecuada respuesta in vitro e in vivo [24][25]. El mismo grupo de investigadores trabajaron la aleación Ti-Mg con contenidos de aleantes menores a 2,5%wt. (Mg), encontrando que con un valor de 0,625% wt. de Mg se mejoran propiedades de resistencia mecánica y se promueve la adhesión de células de hueso [26]. Tomando los buenos resultados de esta última aleación (Ti-0,625% wt. Mg) han profundizado en sus características cristalinas y en el comportamiento fisiológico, impulsándola como una de las más promisorias para implantes óseos [27]. Otros investigadores como X. Cai se han enfocado más en materiales con alto contenido de magnesio y en determinar no solo su estabilidad térmica sino la unión por procesos con temperaturas superiores a la de fusión del Mg [28][29][30].

Los recientes avances en los procesos de fabricación de estas aleaciones y materiales compuestos han permitido encontrar investigaciones donde se observan materiales y piezas ya fabricadas que ponen de manifiesto el amplio potencial que pueden tener en el campo biomédico este tipo de aleaciones [31][32][33] [34][35][36].

Aunque los enfoques preliminares de la investigación de este material daban cuenta del potencial que tenían cada uno de los elementos por separado y que por tanto la mezcla de ambos no solo mejoraría propiedades como la densidad, (por ser un material más ligero)[3][22], el módulo de elasticidad (acercándose más al del hueso) [23] o la respuesta a la corrosión (por la adición de un metal más noble) [23] [37] ; reportes recientes muestran un alto potencial de la mezcla Ti-Mg en aplicaciones relacionadas con posibles tratamientos de cáncer [38]. En estudios realizados con micro partículas de Ti-Mg se ha encontrado una respuesta citotóxica frente a células de osteosarcoma tipo SAOS2 y preosteoblastos MC3T3 en concentraciones de 1000-1250 µg/ml, donde la unión galvánica es en parte responsable de este comportamiento [39]. Igualmente se ha probado que dichas partículas son capaces de atacar bacterias como la E-coli, lo que permitiría tener materiales libres de biofilm o de bacterias para posteriores usos en implantes [40].

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo pretende además de hacer un aporte al conocimiento en estos nuevos materiales, determinar si es posible por métodos de manufactura como pulvimetalurgia y sinterizado por prensado isostático en caliente (HIP), obtener aleaciones tanto $Ti_{(1-x)}-Mg_{(x)}$ como $Mg_{(1-x)}-Ti_{(x)}$ con bajos contenidos de aleante ($x \leq 0,02$) y estudiar su efecto sobre las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

El propósito de esta tesis es estudiar variables del proceso de molienda y sinterización por HIP que permitan sintetizar materiales adecuados y determinar el efecto que el elemento de aleación tiene sobre las propiedades mecánicas y de respuesta comparativa a la corrosión en un medio específico. Así también se busca determinar si las variables de proceso tienen influencia en la microestructura y comportamiento de esos nuevos materiales. Este trabajo fue escalado en la fabricación de un prototipo de aleación ligera Ti-Mg que está en proceso de evaluación.

2 Estado del Arte

2.1 Aspectos Generales del Titanio y el Magnesio

2.1.1 Titanio

Desde el momento en que fue descubierto en 1791 por el mineralogista británico William Gregor [41] hasta la época actual, el titanio ha merecido especial atención no solo por la dificultad que representa su obtención como metal sino también como material de altas prestaciones en aplicaciones de ingeniería. Se encuentra ampliamente distribuido en el universo, tanto que ha sido encontrado en las estrellas, en los meteoritos y en la superficie de la tierra y su distribución lo hace el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre [42]. De los cuatro metales ligeros, a saber, aluminio ($\rho = 2,70 \text{ gr/cm}^3$), magnesio ($\rho = 1,73 \text{ gr/cm}^3$), titanio ($\rho = 4,51 \text{ gr/cm}^3$), y berilio ($\rho = 1,85 \text{ gr/cm}^3$), el titanio es el más pesado de ellos. Con el pasar de los años, el titanio ha encontrado variedad de aplicaciones que lo han hecho migrar como material exclusivo de la industria aeroespacial, sin embargo, la creciente demanda de aleaciones especiales supone un repunte del consumo en los próximos años para ese sector.

2.1.1.1 Estructura Cristalina

Al igual que el hierro, el cobalto y el estaño, el titanio puro presenta alotropía pasando durante el calentamiento de una estructura cristalina HCP a una BCC a aproximadamente $882 \pm 2^\circ\text{C}$. El titanio y la mayoría de las aleaciones de este metal cristalizan a baja temperatura en una estructura hexagonal compacta casi ideal llamada α -Ti cuyo parámetro de red "a" es 0,2 nm y "c" = 0,468 nm dando una relación c/a de 1,587 que difiere de la relación ideal en un -2,82%. Para la estructura de alta temperatura BCC llamada titanio- β , el parámetro de red "a" es de 0,332nm [41]. Durante el calentamiento o enfriamiento lento, la transformación alotrópica procede por nucleación y crecimiento de los cristales de la fase nueva, mientras que para altas velocidades, la transformación alotrópica tiene características de transformación martensítica. Independientemente de la velocidad de enfriamiento, la transformación $\text{Ti } \beta \leftrightarrow \text{Ti } \alpha$ ocurre en toda la muestra y no hay posibilidad de obtener fase beta en titanio puro a temperatura ambiente [43].

La transformación alotrópica procede en estricta concordancia con las relaciones cristalográficas entre la fase inicial y la final, tal como se ilustra en la Figura 1. Las relaciones cristalográficas entre la fase alfa (Ti- α) y la beta (Ti- β) son las siguientes [43]:

$$(0001) \alpha \parallel (110) \beta; \langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha \parallel \langle 111 \rangle \beta$$

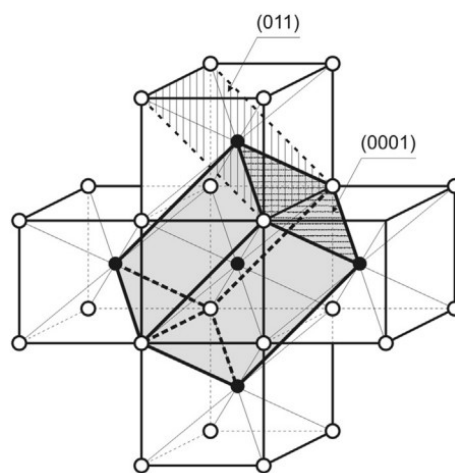


Figura 1. Disposiciones entre la celda unitaria de Ti- α y Ti- β durante la transformación alotrópica. [43].

Además de las relaciones cristalográficas, es necesario la reposición o desplazamiento de los átomos individuales. La reconstrucción de las celdas unitarias en la red cristalina durante la transformación de fase $Ti\beta \leftrightarrow Ti\alpha$ se basa en el desplazamiento de los átomos a lo largo de la familia de planos $\{112\}$ y la dirección $\langle 111 \rangle$ con la consecuente expansión y compresión de la celda unitaria, y la modificación de los parámetros de red y los ángulos. Finalmente, la transformación de cuatro celdas unitarias de titanio beta generan una celda unitaria de titanio alfa hexagonal (Figura 2).

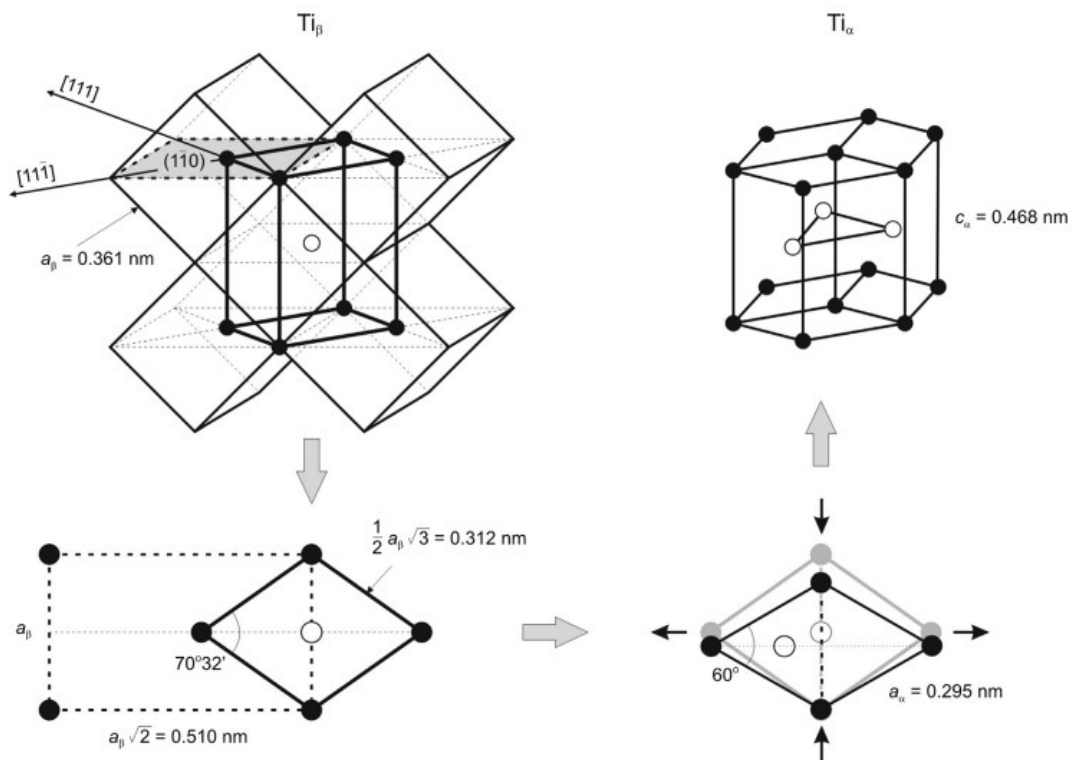


Figura 2. Esquema que representa la transformación alotrópica de $Ti\beta \leftrightarrow Ti\alpha$.

La existencia de dos estructuras cristalinas diferentes y su correspondiente temperatura de transformación alotrópica son la base para una amplia variedad de propiedades en el titanio. Ambas, la deformación plástica y la velocidad de difusión están estrechamente relacionadas con la respectiva estructura cristalina. La deformación del titanio, tanto a temperatura ambiente como elevada, se produce por deslizamiento y por planos de simetría o “twinning”[43]. La plasticidad del titanio depende en gran medida de los sistemas de deslizamiento de cada estructura en particular, así entonces el número de sistemas de deslizamiento está determinado por el número de planos de deslizamiento multiplicado por el número de direcciones. Aquellos planos y dirección de más alto empaquetamiento son energéticamente más favorables para que ocurra la deformación plástica [41]. De manera general el número de sistemas de deslizamiento es solo de 3 para la estructura HCP mientras

que es de 12 para la estructura BCC lo que facilita una mayor deformación plástica de esta última. El diagrama de la Figura 3 permite visualizar los modos de deslizamiento de la estructura HCP.

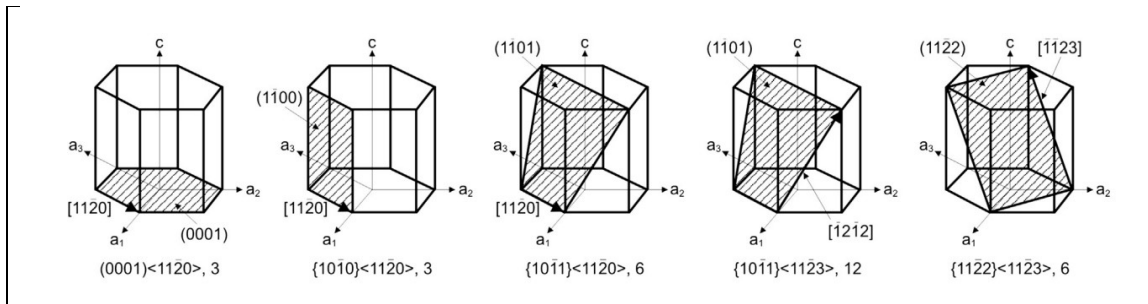


Figura 3. Diferentes modos de deslizamiento presentes en el titanio de estructura HCP. [44]

Los sistemas de deslizamiento primarios del Ti- α son $\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ y $\{1\bar{1}01\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Los granos gruesos y los cristales puros de titanio alfa deforman en el sistema $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, debido a que la energía de fallas de apilamiento y la densidad de empaquetamiento atómico es mayor en los planos $\{1\bar{1}00\}$ que en los planos $\{0001\}$.

Por el lado de los planos de simetría (“twinning”) la deformación en cristales policristalinos de Ti- α ocurre en las familias de planos $\{1\bar{1}02\}$, $\{1\bar{1}21\}$, $\{1\bar{1}22\}$. El parámetro del valor de esfuerzo de corte crítico (τ_{crss}) que determina el esfuerzo de corte necesario para deslizar las dislocaciones en un cristal es más bajo en los planos $\{1\bar{1}02\}$. La Figura 4 complementa los planos de simetría para el titanio alfa policristalino y monocristalino.

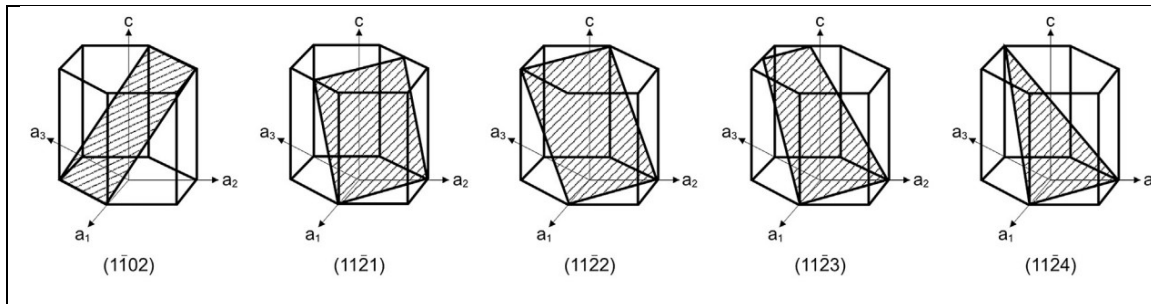


Figura 4. Planos de simetría (“Twinning”) para el Ti- α policristalino (3 primeros) y monocristalino (todos)[43].

La deformación plástica en el titanio beta (BCC) opera bajo 48 sistemas individuales de deslizamiento. De los sistemas de deslizamiento, 12 se encuentran en la familia $\{110\} \langle 111 \rangle$, 12 en la familia $\{112\} \langle 111 \rangle$ y 48 en la familia $\{123\} \langle 111 \rangle$, los cuales junto con los sistemas de simetría $\{112\} \langle 111 \rangle$ determinan la deformación (Figura 5). Los elementos de aleación también afectan la plasticidad del titanio beta [43][45].

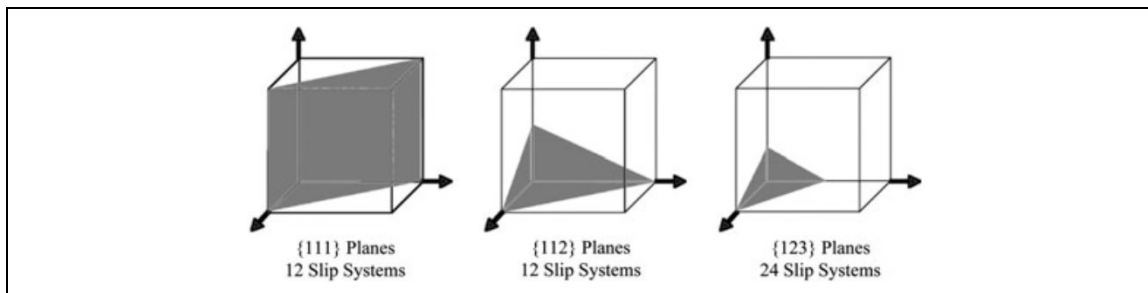


Figura 5. Planos de deslizamiento y números de sistemas de deslizamiento en los cristales con estructura BCC [45].

2.1.1.2 Clasificación de las Aleaciones de Titanio y Microestructuras

Las aleaciones de titanio pueden ser clasificadas de acuerdo a su microestructura. El criterio de clasificación corresponde a la respuesta que tienen las aleaciones a los tratamientos térmicos [42]. La clasificación más común permite separar las aleaciones en aleaciones α , aleaciones casi α , aleaciones $\alpha+\beta$, aleaciones β metaestable y aleaciones beta estables (Figura 6).

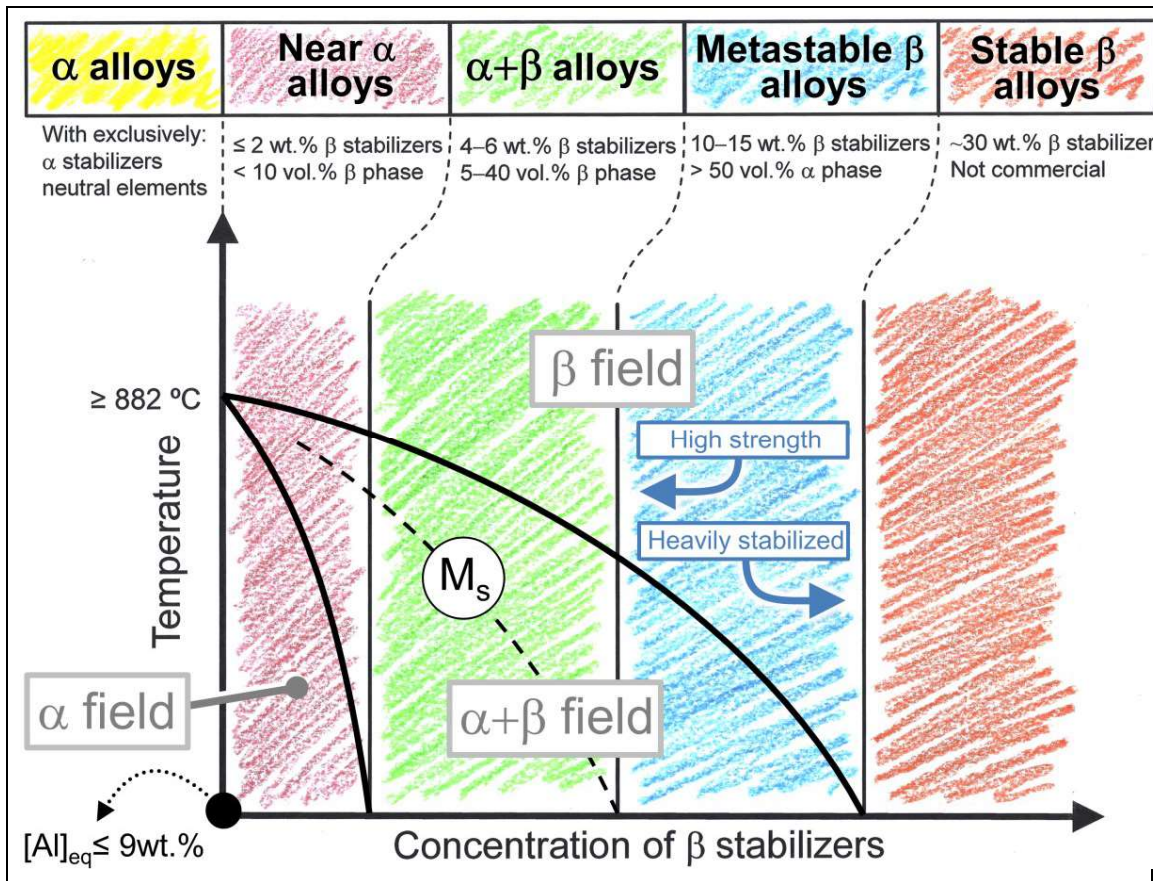


Figura 6. Clasificación de aleaciones de titanio en el diagrama de fases β -seudo binario [46].

Aleaciones α : El titanio comercialmente puro (Ti-Cp) con grados de 1-4 hacen parte de estas aleaciones. Este grupo de aleaciones es empleado en la industria química gracias a su excelente resistencia a la corrosión. Los elementos intersticiales como el oxígeno, carbono y nitrógeno aumentan la resistencia de las aleaciones gracias a fenómenos de endurecimiento por precipitación. La aleación no se modifica por tratamiento térmico. Los elementos alógenos inhiben la formación de la fase beta durante la etapa de calentamiento en procesos como la deformación en caliente y, por tanto las aleaciones de titanio alfa son aleaciones mono fase [42]. El aluminio, indio y galio también son elementos estabilizadores de la fase alfa, junto con elementos neutros como el zirconio y estaño que aportan a su endurecimiento.

Siendo el Ti-Cp un material monofásico, la microestructura depende de si el material ha sido o no trabajado en frío y del tipo específico de recocido empleado. Además, durante su enfriamiento desde la región beta, la estructura también es función del proceso de enfriamiento, ya que la progresión de la transformación de beta a alfa se ve afectada por este, generando diferentes tamaños y formas en los granos. Ejemplos de estas variaciones son las microestructuras de grano equiaxial obtenidas en Ti-Cp luego del recocido a 800°C (Figura 7a.). Para procesos de recocido en la región beta a 1000°C y templado en agua (rápido enfriamiento) se producen microestructura de grano alfa aserradas e irregular, de mayor resistencia que las equiaxiales (Figura 7b). Para el mismo tratamiento térmico anterior, pero enfriando el material en horno (enfriamiento lento) se producen estructuras de grano alfa con límites menos irregulares las cuales son un poco menos resistentes que las anteriores (Figura 7c). Los elementos de aleación intersticiales también modifican la microestructura final obtenida. Así para contenidos bajos de oxígeno y de nitrógeno (<0,3% wt.) la microestructura del titanio Cp tienen una estructura denominada Widmannstetter que difiere de las mostradas con anterioridad (Figuras 7d y 7f).

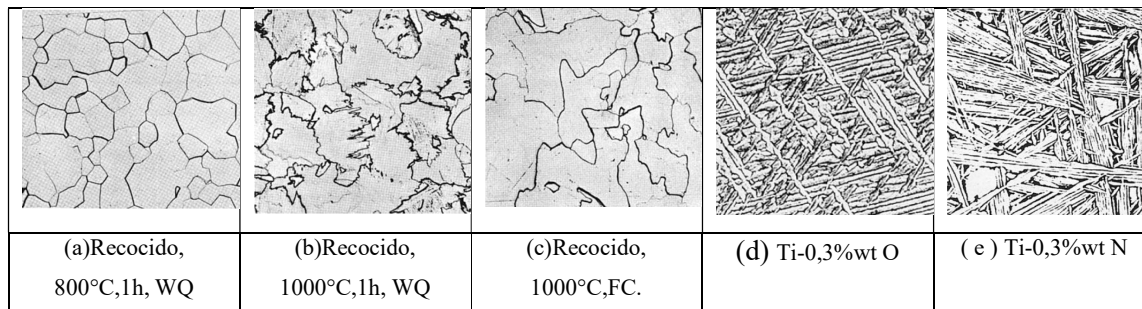


Figura 7. Imágenes de micrografías ópticas a 100X y 150X de Ti-Cp con distintos procesos térmicos o distintos contenidos de elementos intersticiales[47].

Otras aleaciones alfa de interés además del Ti-Cp incluyen aquellas utilizadas en aplicaciones criogénicas (Ti5Al2,5Sn -ELI)

Aleaciones casi α : Son aleaciones con pequeños porcentajes de elementos betágenos como V, Nb o Mo (1-2% wt.) que les permiten la formación de menos del 10% de fase beta. Algunas de estas aleaciones tienen aplicaciones de alta temperatura dadas sus buenas propiedades de fluencia en caliente.

Aleaciones $\alpha + \beta$: Estas aleaciones contienen adiciones de elementos alfa genos y de elementos estabilizadores de la fase beta tales como V, Mo, Nb, Ta, Re, Fe, Mn, Cr, Si, Co, Ni, Cu, H hasta en un 6% que les permite obtener entre 5-40% de la fase β a temperatura ambiente. Son utilizadas en aplicaciones donde se desean niveles óptimos de características que compiten entre sí. Este balance de propiedades puede ser: Alto esfuerzo tensil vs resistencia a la fractura o buena resistencia a la fluencia vs fatiga entre otras [48].

Estas aleaciones pueden desarrollar una variedad de microestructuras derivadas de la aplicación de distintos tratamientos térmicos y termo mecánicos (deformación +TT). Se puede encontrar una estructura completamente laminar, totalmente equiaxial o una dúplex que combine ambas [42]. Igualmente, la descomposición de la fase beta puede tener lugar a través de la transformación martensítica generando variedad de estructuras aciculares. De manera ilustrativa en la Figura 8 se observan las variaciones microestructurales en una aleación Ti64. De modo general la fase alfa primaria tiene morfología equiaxial, pero la fase

beta transformada puede ser acicular o alargada. En la Figura 8a se observa una microestructura de grano alfa equiaxial y beta intergranular, en la Figura 8b se observa una microestructura compuesta por granos alfa equiaxiales y aciculares y una pequeña fracción de beta intergranular, en la Figura 8c se observa una microestructura de alfa equiaxial inmersa en una matriz de alfa acicular (derivada de la beta transformada), en la Figura 8d se observa pocas cantidades de alfa equiaxial en un matriz acicular (beta transformada), en la Figura 8e se observa la estructura acicular alfa tipo placas y alfa en los límites de grano beta previos, y en la Figura 8f se observan estructura en bloque tipo placas de alfa acicular así como alfa en los límites de grano beta previos.

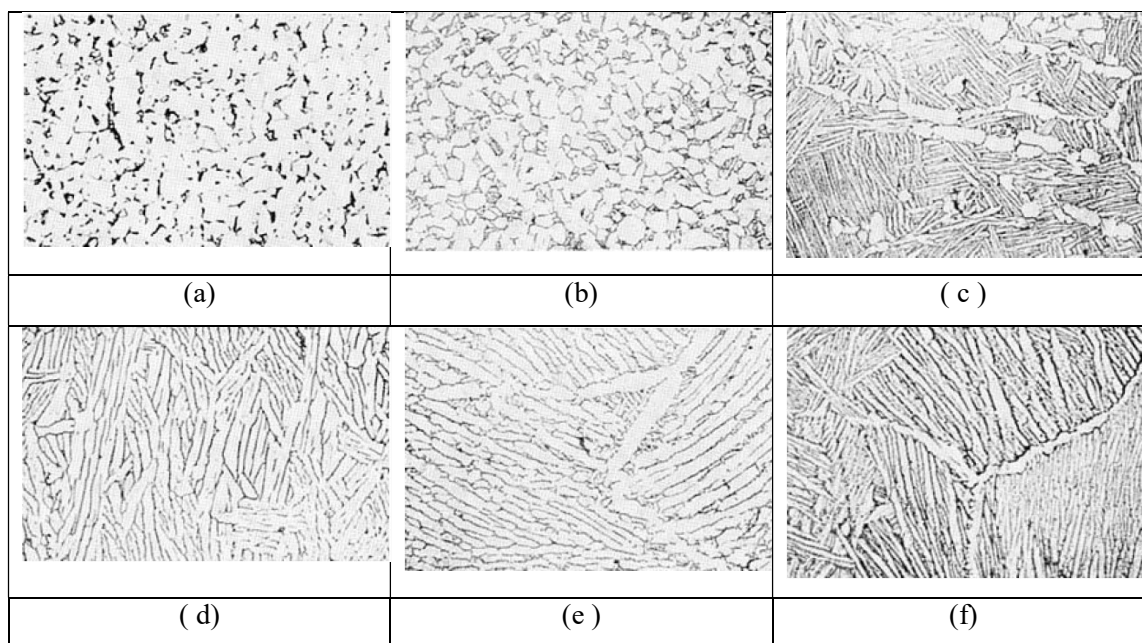


Figura 8. Gama de variaciones microestructurales de una aleación de titanio alfa más beta-Ti64 [47].

De igual manera, para las aleaciones alfa+beta existen gran variedad de tratamientos térmicos que generan gran variedad de microestructuras y diferentes propiedades. Las velocidades de enfriamiento, la temperatura y tiempo al que se realice dicho tratamiento influye

considerablemente en la microestructura obtenida. A modo de ejemplo la Figura 9 presenta dos microestructuras bimodales de la misma aleación cuyo procesamiento difiere solo en la velocidad de enfriamiento desde la zona beta. Las características del tamaño final de la fase equiaxial alfa primaria son evidentes [49].

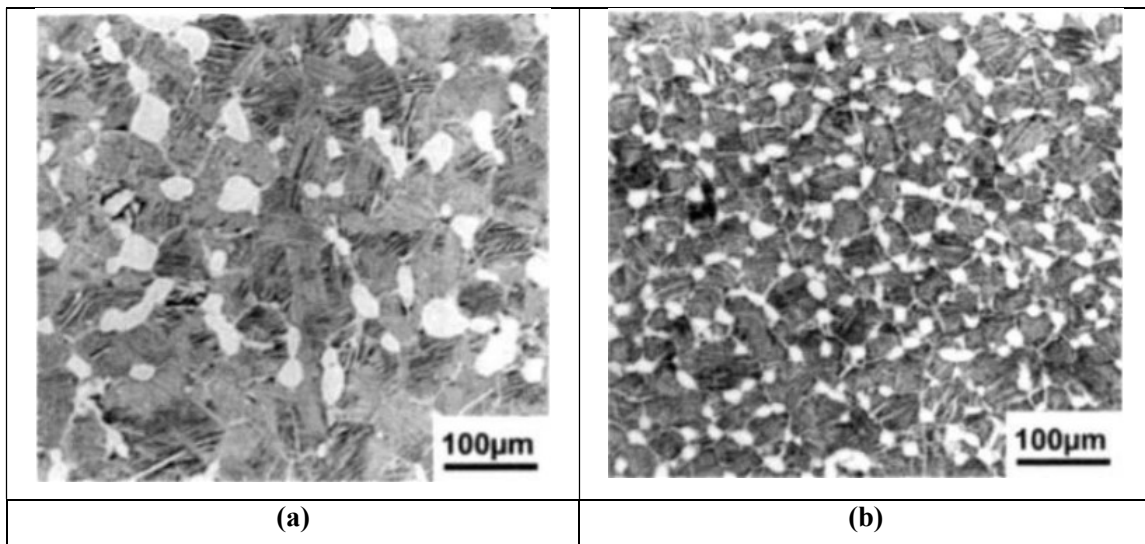


Figura 9. Estructura bimodal de la aleación IMI834 enfriada desde la zona beta, (a) Baja velocidad e enfriamiento (b) Alta velocidad de enfriamiento [49].

Aleaciones β Metaestable: Debido al alto contenido de elementos estabilizadores de la fase beta, estas aleaciones no se transforman martensíticamente durante el enfriamiento rápido. Estas aleaciones tienen muy buenas propiedades como buena conformabilidad y resistencia a la fatiga. Permiten tratamiento térmico.

Aleaciones β : Son aleaciones con porcentajes de elementos betágenos superiores al 30% en peso que les permiten la retención de la fase beta a temperatura ambiente. Los elementos betágenos como el hidrógeno, vanadio, molibdeno, cromo y cobre disminuyen la temperatura beta transus, lo que permite que estas aleaciones presenten la posibilidad de realizar tratamientos térmicos a más baja temperatura. Una de las características microestructurales más importantes es la forma en que la fase alfa nuclea en los límites de grano de la fase beta en dichas aleaciones, lo que permite obtener microestructuras bastante distintas con

propiedades particulares. La Figura 10a presenta una microestructura característica de la aleación beta-CEZ (Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe) donde se forman capas continuas de fase alfa en los límites de grano de beta a partir del proceso y las bajas velocidades de enfriamiento. Los procesos térmicos para estas aleaciones pueden incluir varias etapas finales de tratamientos como recristalización, recocido y envejecimiento, donde la misma aleación presenta microestructuras tipo bimodal y propiedades distintas (Figura 10b). Las aleaciones beta son utilizadas en sectores como el aeronáutico en piezas como el tren de aterrizaje del Boeing 777 (Ti-10V-2Fe-3Al) [50].

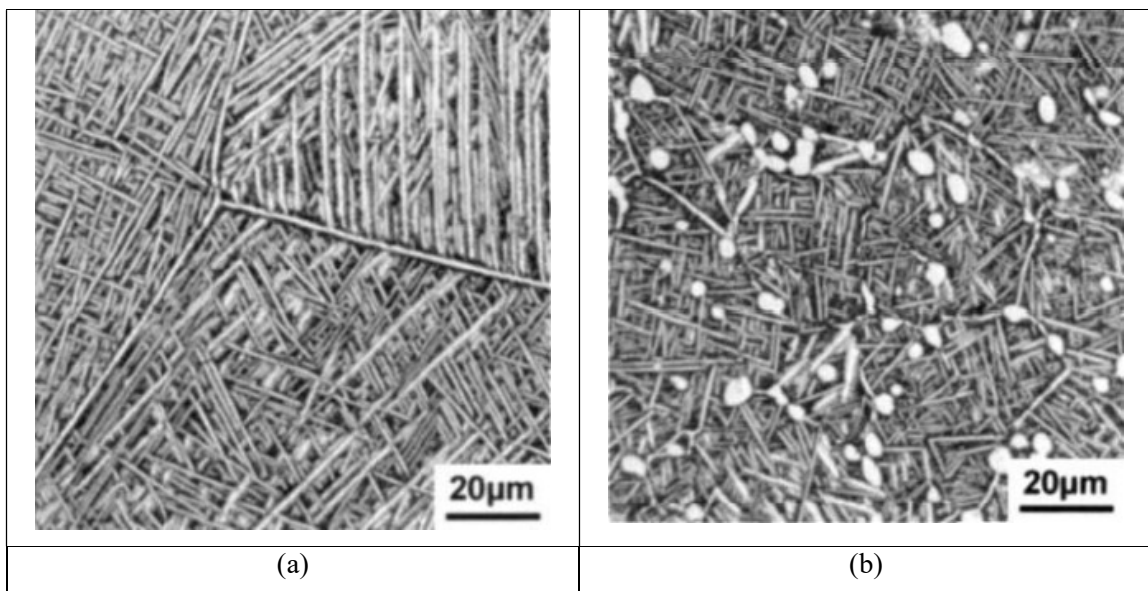


Figura 10. Ejemplos de dos microestructuras para la aleación β -CEZ (a) Side-Plates (b) Bimodal

2.1.2 *Magnesio*

El magnesio es el metal estructural más ligero. En términos de disponibilidad, es el sexto elemento más abundante de la corteza terrestre (2% masa) y el tercero en el agua de mar con

una disponibilidad de 1,1 Kg/m³. El magnesio presenta otras ventajas, como una excelente colabilidad, una gran capacidad de amortiguación, sirve como blindaje electromagnético, es un metal fácilmente mecanizable y requiere menos energía para su producción que el aluminio. Las limitaciones del magnesio son su bajo módulo elástico y ductilidad, su escasa resistencia a la fluencia, a la abrasión y su elevada velocidad de corrosión, principalmente en medios con cloruros. Estas limitaciones se han superado mediante el desarrollo de nuevas aleaciones de magnesio y la adición de refuerzos para crear materiales compuestos de magnesio [51]. Desde que fue descubierto por Sr. Humphery Davy en 1808 [52], comienza su explotación comercial en Alemania en aplicaciones de pirotecnia y como muchos otros materiales es impulsado por la segunda guerra mundial. La creciente demanda de aleaciones ligeras motivo el interés de su uso en el sector automotriz y aeroespacial, así como en accesorios deportivos y electrónica [53]. En los últimos años ha sido muy atractivo para aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad, bidegradabilidad y similaridad de propiedades mecánicas con el hueso cortical [51] [37] [54] [55][56].

2.1.2.1 Estructura Cristalina

La red cristalina hexagonal compacta y los principales planos cristalográficos del magnesio se observan en la Figura 11. Con un parámetro de red “a” =0,318 nm y “c” 0,519 nm, el Mg presenta una relación c/a de 1,62354 un poco más grande que la de otros metales HCP como el Ti o Be.

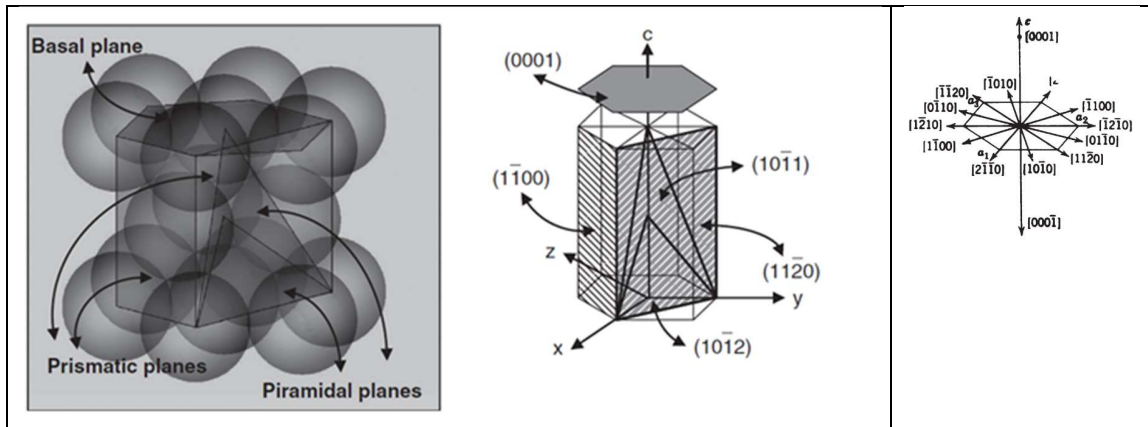


Figura 11. Estructura cristalina de la celda hexagonal, planos principales y direcciones en el magnesio [57] [50].

Además de su estructura cristalina, su diámetro atómico de 0,320 nm le permite tener un factor favorable de tamaño para alearse con otros elementos tales como el aluminio, zinc, cerio, plata, torio, itrio y zirconio. Por ejemplo, la solubilidad del Mg con el cadmio es de 100% wt, con aluminio e itrio es cercana al 12% wt, mientras que con cerio y titanio es de 0,5%wt. y 0,2% wt. respectivamente [50]. Con el Mg es posible también obtener una gran variedad de compuestos intermetálicos, los cuales pueden adoptar otras estructuras cristalinas tales como la cúbica u ortorrómbica [53].

Debido a los pocos sistemas de deslizamiento que presenta su estructura HCP y a que por lo general presenta una textura basal en procesos de fabricación primarios, el magnesio presenta una baja deformación plástica a temperatura ambiente en comparación con materiales como el aluminio, que cristaliza en una estructura FCC [58]. Para materiales policristalinos, de acuerdo al criterio de Von Mises, más de cinco sistemas de deslizamiento independientes deben ser activados con el fin de alcanzar una deformación uniforme sin que el material falle.

Existen dos tipos de deslizamientos en el Mg (i) sistemas de deslizamiento basal que pueden operar en el plano basal (0001) y (ii) sistemas de deslizamiento no basal que operan en planos no basales, como los planos prismáticos $\{10\text{-}11\}$ y los planos piramidales $\{10\text{-}11\}$ y $\{11\text{-}22\}$ (Figura 12) [59]. A temperatura ambiente, pueden funcionar 3 sistemas de deslizamiento

basal con valores bajos de tensión de cizallamiento crítica resuelta (CRSS). Por el contrario, los altos valores de CRSS en los sistemas de deslizamiento no basales restringirán la activación de estos sistemas a temperatura ambiente. Como resultado, el número de sistemas de deslizamiento independientes disponibles a temperatura ambiente (3 sistemas basales) es inferior al número necesario para lograr la deformación uniforme en el material. En consecuencia, debido al menor número de sistemas de deslizamiento independientes en el Mg, las maclas, como mecanismo de deformación secundario, pueden contribuir a acomodar la deformación plástica. Los modos de maclas más comunes en Mg son maclas de tensión $(10\bar{1}2)[10\bar{1}1]$, que acomodan la extensión a lo largo del eje c, y maclas de compresión $(10\bar{1}1)[10\bar{1}2]$, que acomodan las deformaciones de contracción a lo largo del eje c [59].

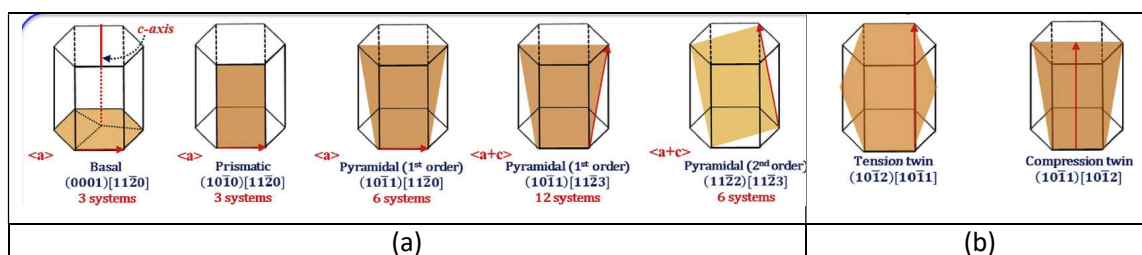


Figura 12. Sistemas de deslizamiento en Mg basal y no basal (a) y maclas de deslizamiento (b).

El nivel de tensión de cizallamiento crítica (CRSS) es particular de un sistema de deformación mecánica. Indica el nivel de tensión de cizallamiento que se resuelve en ese sistema específico de deslizamiento/macla a través de la ley de Schmid, en cuyo nivel se movilizan las dislocaciones o las maclas en ese sistema. Dado que también está relacionado con la nucleación de dislocaciones, la evaluación comparativa de los valores de CRSS puede considerarse muy significativa [57].

Los valores CRSS determinados experimentalmente para el deslizamiento basal y no basal están en el rango de 0,5 y 55 MPa, respectivamente. Los experimentos con monocristales revelaron valores CRSS en el rango de 5 MPa para deslizamiento basal, 10 MPa para macla

por extensión, 20 MPa para deslizamiento prismático, 40 MPa para deslizamiento piramidal y 70–80 MPa para macla por contracción [57]. Varios valores de CRSS se presentan gráficamente en la Figura 13 relacionados con la deformación del magnesio [59].

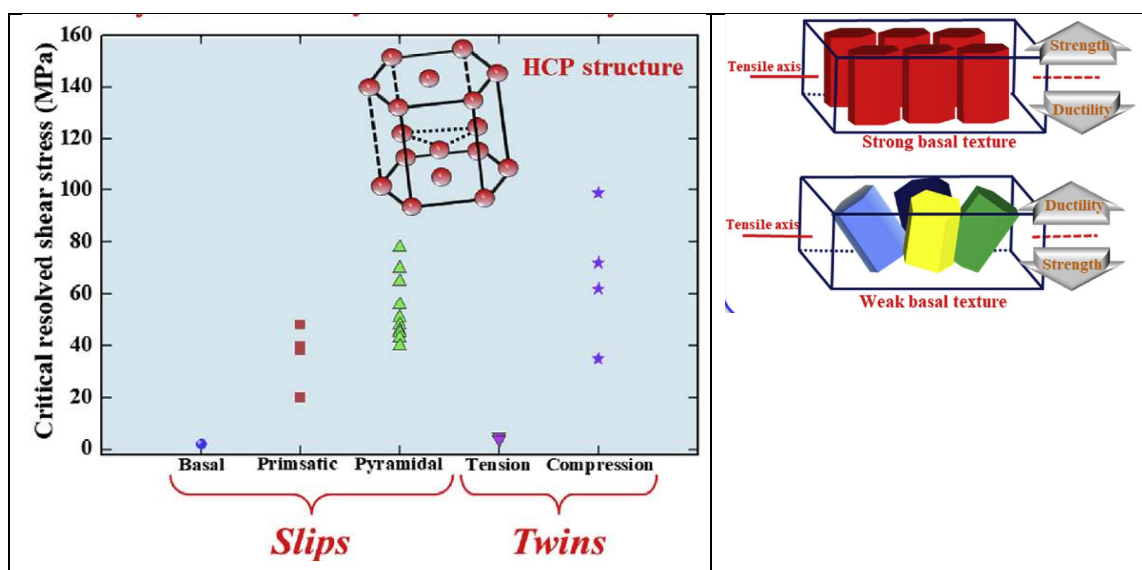


Figura 13. Valores de CRSS para los modos de deformación en el Mg y relación entre textura basal y CRSS [59].

El magnesio, que tiene un cristal inherentemente anisotrópico, debido a su baja simetría, está particularmente inclinado a desarrollar textura por deslizamiento y maclas. La textura desarrollada después de un procesamiento primario (laminación, extrusión, etc.) de materiales a base de Mg puede desempeñar un papel importante para mejorar la ductilidad del material.

2.1.2.2 Clasificación de las Aleaciones de Magnesio y Microestructuras

Entre las aleaciones de magnesio de mayor uso están aquellas que contienen aluminio, cinc y manganeso. Dentro de las aleaciones comerciales de magnesio, la familia que comprende el sistema ternario Mg–Al–Zn (llamadas aleaciones AZ), es la más ampliamente usada para aplicaciones industriales debido a su relativo bajo costo, buena resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica [58]. No existe ningún código internacional para designar las aleaciones de magnesio, aunque ha habido una tendencia a adoptar el método utilizado por la American Society for Testing Materials (ASTM). Se utiliza un sistema de una o dos letras que van seguidas de números que representan las posiciones nominales de estos elementos de aleación principales en % en peso [50]. La letra X indica que la aleación es experimental, y los tratamientos térmicos se designan de manera similar a las aleaciones de aluminio. De acuerdo a la norma ASTM B951 (2018) no existe codificación para aleaciones de Mg que contengan titanio. En la Tabla 1 se han incluido algunas de las familias más populares de aleaciones de magnesio junto con sus características generales [53].

Tabla 1. Características generales de algunas aleaciones de Mg [53].

<i>Designación ASTM</i>	<i>Composición Química Nominal</i>	<i>Propiedades de la aleación</i>
AZ91	Al: 9.5, Zn: 0.5, Mn: 0.3	Aleación de propósito general
AM50	Al: 5, Mn: 0.3	Apropiada para colado a alta presión
AS41	Al: 4, Zn: 0.3, Si: 1	Buenas propiedades de termofluencia a 150°C
EZ33	Zn: 2.7, Zr: 0.7, RE: 3.2	Buena colabilidad, soldable, resistente a termofluencia a 250°C
HK31	Zr: 0.7, Th: 3.2	Buena colabilidad, soldable, resistente a la termofluencia a 350°C
HZ32	Zn: 2.2, Zr: 0.7, Th: 3.2	Similar a HK31
QE22	Zr: 0.7, RE: 2.5, Ag:2.5	Soldable, alta resistencia a la tensión a 250°C
WE54	Zr: 0.5, RE: 3.25, Y: 5.1	Alta resistencia mecánica a alta temperatura, buena resistencia a la corrosión, soldable.

2.2 Molienda de Alta Energía

La molienda de alta energía y la aleación mecánica han ganado una considerable atención como proceso de no equilibrio que permite aumentar los límites de solubilidad de las aleaciones en estado sólido y la formación de materiales amorfos o nanoestructurados [60]. La aleación mecánica tiene la capacidad de producir grandes volúmenes de material a bajo costo mientras se alcanza la homogeneidad química y microestructural, además de permitir un control directo sobre la composición de la aleación [61][62].

Durante la molienda se produce la deformación plástica de los metales y estos se mezclan debido a las colisiones de las superficies por el movimiento de los cuerpos moledores y del recipiente de molienda. El movimiento de las bolas también causa cizalladura de las partículas. Como resultado de la fractura de las partículas, defectos en el cristal tales como límites de grano, dislocaciones, interfaces, fallas de apilamiento y vacancias son generados permitiendo así un camino para la una rápida difusión de los materiales para alearse [63]. Ya que el proceso de la molienda ocurre a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, la densidad numérica de los defectos acumulados y la energía relacionada a estos puede alcanzar valores críticos suficientes para la iniciación de fases de transición fuera del equilibrio; como resultado, el mecanismo de reacción mecano-química puede diferir enormemente del mecanismo tradicional de síntesis térmica [64].

Debido a la diferencia en la relación c/a del Ti y el Mg, la deformabilidad de la estructura HCP varia. Los metales con estructura cristalina HCP se deforman no solo por deslizamiento de planos sino también por maclas de deformación. Tomando en consideración que una estructura HCP ideal se acerca a una relación c/a de 1.63, el Mg poli cristalino (con $c/a=1.62$) presenta una relación casi ideal, siendo el plano basal y las direcciones $\langle 11\cdot 20 \rangle$ los planos y direcciones más densas. Debido a esto, el Mg se deforma solamente por su plano basal en sus tres direcciones de deslizamiento como se mostró previamente [65]. Aunque lo anterior confirma que el magnesio es deformado principalmente por el deslizamiento del plano basal $\{0001\}$ $\langle 12\cdot 10 \rangle$, pueden activarse otros planos como el prismático $\{10\cdot 10\}$ $\langle 12\cdot 10 \rangle$ por la

adición de otros elementos como el litio. Para el Ti la relación c/a es 1.58 lo que implica que su plano basal es menos compacto que el del Mg y es comparable con su plano prismático y piramidal. De allí que la deformación del titanio puede entonces ocurrir en los planos prismáticos y piramidal, resultando en más sistemas de deslizamiento de los que presentaría el magnesio [65]. La deformación del Ti también ocurre por maclaje a temperatura ambiente $\{11\cdot22\}$ [17].

2.2.1 Parámetros de la Molienda de Alta Energía

La molienda de alta energía es un proceso complejo que implica la optimización de un número de variables que permiten alcanzar una fase o microestructura deseada. Casi todos los parámetros tienen un efecto en la constitución final de los polvos molidos, y esos parámetros del proceso no son completamente independientes. La atmósfera de molienda, la relación de bolas a polvo (BPR), la velocidad de molienda, el tamaño y composición de las bolas, el tiempo, el agente controlador de proceso (PCA), el tamaño inicial del polvo y sus propiedades deben ser consideradas para lograr los cambios deseados [18].

2.2.2 Molienda de Polvos de Titanio

Una de las dificultades para desarrollar materiales a base de titanio por medio de la molienda o la aleación mecánica es la reactividad de los polvos, los cuales absorben oxígeno y nitrógeno a partir de la continua exposición de las superficies de metal a la atmósfera. La contaminación principalmente proviene del material de molienda y de la atmósfera, aunque también puede estar presente en el material de partida [60] [66]. Así por ejemplo, en procesos de molienda en húmedo de Ti-Cp (G2) reciclado se ha encontrado un incremento de oxígeno de 20,73% a luego de 2.5 horas de molienda [67].

El titanio es simultáneamente un formador de carburos e hidruros. En la literatura, el proceso de la aleación mecánica de titanio en medio de hidrocarburos tiene varias posiciones. Una de las corrientes afirma que el titanio reacciona químicamente con los elementos C y H

formando soluciones sólidas intersticiales cuya estructura característica es FCC [68]. Se sabe que en el titanio no existen fases de equilibrio con estructura FCC [64]. Por tanto, las transiciones de estructura de HCP \rightarrow FCC es una transformación de fases iniciada por impurezas que aparecen en la muestra durante la molienda. Estas impurezas pueden derivarse principalmente de la descomposición de los PCA utilizados en el proceso que pueden generar TiC_x , TiH_x u otros compuestos [68][64][69], sin embargo en ciertos casos es necesaria una cantidad importante de energía durante la molienda o un proceso térmico posterior de alta temperatura para que algunas de estas fases aparezcan visibles al DRX [70][68]. De otro lado la segunda corriente afirma que esta transformación es una propiedad inherente de metal que ocurre durante la molienda, tal como ocurre en otros metales como Zr, Hf y Co [64]. Esta transformación es explicada por la presión hidrostática negativa que surge de la nano cristalización y por la alta deformación plástica experimentada por el material durante la molienda [71]. Es posible que la transformación en estado sólido se obtenga si el impacto de las bolas sobre los granos nanométricos es lo suficientemente alto para que la estructura HCP se deforme plásticamente [62]. La formación de una estructura FCC en el titanio puede producir una variedad de defectos tales como fallas de apilamiento y dislocaciones. La presencia de dicha fase se considera favorable para la ductilidad del Ti [72]. Se ha encontrado por DRX que la deformación plástica durante los ensayos de tensión de láminas delgadas de titanio presenta también esa transición de fase HCP \rightarrow FCC. En términos de relación cristalográfica, la transición de HCP hacia FCC es posible cuando un número de fallas de apilamiento son introducidas en los planos más compactos. El plano (0001) de la estructura HCP coincide con el plano (111) de la estructura FCC [68], sin embargo otro reporte indica que es coincidente con el plano (001) [72]. El apilamiento de $\{111\}$ planos de átomos en la secuencia ABCABC da como resultado la formación de una estructura FCC, mientras que el apilamiento de $\{0001\}$ planos en la secuencia ABA-BABA da como resultado la estructura HCP. A partir de la similitud de la disposición de los átomos, se hace evidente que la introducción (o eliminación) de capas de átomos (fallas de apilamiento) a intervalos regulares puede convertir una estructura en la otra [21]. En consecuencia, una transformación de fase es factible entonces por procesos de deformación tales como la molienda de alta energía. Estos procesos de deformación en últimas permiten incrementar la solubilidad de un segundo

aleante. Así, por ejemplo, la solubilidad del Mg en el titanio se ha visto incrementada luego de 48 horas de aleación mecánica hasta un 9%wt. en una atmósfera de argón sin el uso de PCA [61].

2.2.3 Molienda de Polvos de Magnesio

Los polvos de Mg son muy pegajosos y demasiado difíciles de trabajar en frío debido a la recuperación dinámica durante la aleación mecánica [28]. Esto trae consigo problemas de refinamiento y de reducción de tamaños de partículas [73][74]. Estudios sobre molienda de Mg han encontrado que para lograr un proceso de conminución efectivo se debe lograr una transición de mecanismos de fractura dúctil hacia mecanismos de fractura frágil [75]; es así como los procesos de molienda criogénica han sido bastante utilizados en el estudio del Mg [74].

Varias estrategias han sido utilizadas para obtener una adecuada molienda de Mg. Una de ellas tiene relación con la adición de partículas más duras [75][76], las cuales alteran el mecanismo de ruptura y aumentan la reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, la desventaja de usar agentes controladores de proceso (PCA) es la contaminación derivada de los mismos. Otras estrategias tienen relación con aplicar suficiente presión en procesos como el ECAP para deformar el material [74]; sin embargo, son necesaria altas presiones para tener un cambio significativo en el Mg [77].

Uno de los procesos que tiene hasta el momento mayor éxito tanto para obtener un cambio de morfología en los polvos como en disminución de tamaño de cristalito lo constituye la molienda de dos pasos, donde en el primer paso se deforma el material y el segundo se refina hasta un tamaño adecuado para su uso [76]. En este sentido, los estudios de molienda de Galindez [58] y Ríos [78][79] explican varios procesos que con ayuda de PCA permiten obtener las características adecuadas para utilizar los polvos de magnesio para fabricar diferentes materiales.

2.2.4 Molienda de Polvos Titanio-Magnesio y Magnesio-Titanio

2.2.4.1 Generalidades

Teniendo en cuenta los principios teóricos de los criterios de Hume-Rothery debería existir una apreciable solubilidad sólida del magnesio en el titanio debido a que cumple varios principios como: (i) un favorable tamaño atómico (ii) una estructura cristalina similar (iii) electronegatividades cercanas entre ambos elementos. Sin embargo, es el último principio, la (iv) valencia, el principal factor que puede prevenir la posibilidad de tener una extensa solución sólida en este sistema [21].

La tabla 2 presenta algunas de las principales propiedades de ambos elementos tomadas de la literatura.

Tabla 2. Propiedades del titanio y magnesio.

PROPIEDAD	TITANIO	MAGNESIO	UNIDADES
Densidad	4.51	1.73	$\times 10^3$ Kg/m ³
Punto de Fusión	1941	923	°K
Punto de Ebullición	3562	1363	°K
Estructura Cristalina	HCP	HCP	
Parámetros de Red			
(a)	0.29508	0.32089	nm
(c)	0.46885	0.52101	nm
Electronegatividad	1.54	1.31	
Valencia	4	2	
Coefficiente de expansión Térmica (CTE)	9.1×10^{-6}	26.8×10^{-6}	(1/°K)

Stacking Energy	Fault	350	125	mJ/mm ²
Volumen Atómico		10,64	13,97	cm ³ /mol

Según el diagrama de fases desarrollado por Murray existe una muy baja solubilidad entre el magnesio y el titanio y no hay formación de compuestos intermetálicos [2], además, el procesamiento de estas aleaciones mediante técnicas convencionales no es posible debido a la alta presión de vapor del magnesio [61].

La solubilidad del titanio en el magnesio es mayor en la fase sólida, que en la fase líquida, llegando a valores de 0,1% at (0,2%wt) en cercanías a 650°C [2] que corresponde al punto de fusión del Mg. Por encima de esta temperatura de fusión exactamente a 850°C es de 0,003% at [6].

Hacia el lado que corresponde a la fase rica en titanio, la solubilidad es mucho mejor. Bajo condiciones de equilibrio la solubilidad sólida del magnesio en el titanio está cercana al 0.7% atómico (0,35% wt.) a una temperatura de 890°C y es mucho menor (cercana al 0.2%at- (0,1% wt.)) a 500°C [6]. Los anteriores valores corresponderían a la solubilidad en titanio alfa, la cual según las tablas especificadas por Murray podrían llegar hasta un 1,6%at (0,8%wt.) [2] [80]. A partir de análisis químicos se puede encontrar un porcentaje de Mg en la fase beta Ti de 2.6% at. (1,35% wt.) a 1400°C, y de 1.2% at. (0,6 % wt.) de Mg en la fase beta Ti a 1200°C. Basado en la tendencia del oxígeno que se encuentra como impurezas y estabiliza la fase alfa Ti se piensa que el magnesio es un elemento que estabiliza la fase beta [2].

El diagrama de fases de Murray es elaborado mediante el software FactSage de una manera más detallada y se muestra en la Figura 14.

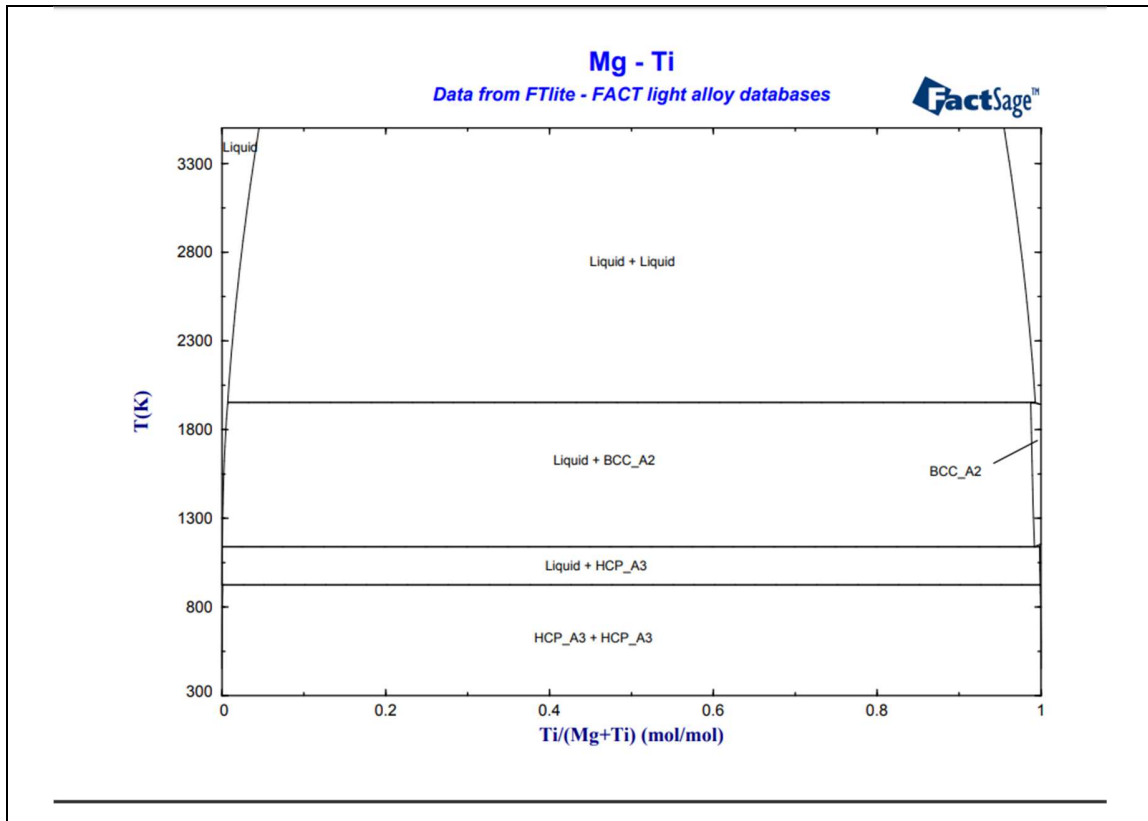


Figura 14. Diagrama de fases Mg-Ti (FactSage®).

Se ha encontrado un incremento en la solubilidad de ambos materiales cuando los polvos de titanio y magnesio se muelen por separado y luego se mezclan y alean mecánicamente. La solubilidad sólida del magnesio en titanio incrementa hasta 3.6% atómico (1.9% wt.) debido a que la energía mecánica es almacenada en las partículas y por tanto la energía libre de cada fase individual se incrementa. Esquemáticamente se representa de acuerdo a la Figura 15, donde se observa un aumento en la solubilidad del magnesio desde la región representada como C1 hasta la región representada con C2 luego del proceso de molienda de cada polvo [6].

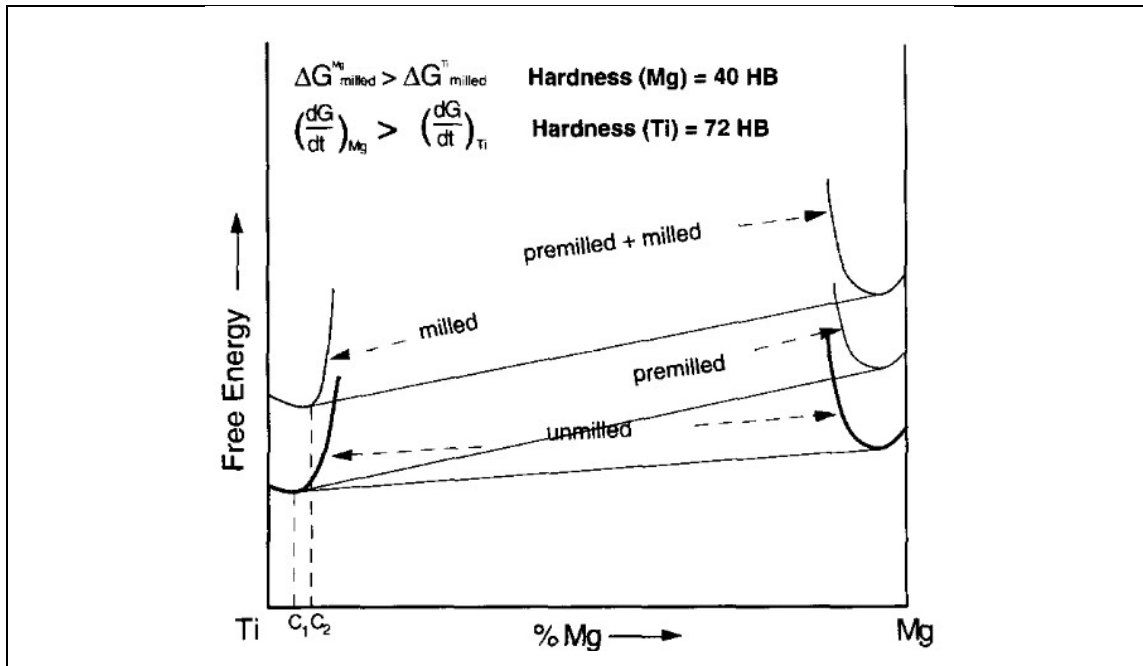


Figura 15. Representación esquemática de la variación de la energía libre de las fases titanio y magnesio durante la aleación mecánica a partir de polvos pre molidos [6].

La solubilidad sólida de Mg-Ti ha sido estudiada por varios autores que han trabajado procesos de molienda. Se ha reportado que la molienda mecánica puede expandir los límites de solubilidad en aleaciones nanocristalinas [80].

Para procesos de molienda de mezclas ricas en magnesio, la solubilidad sólida de Ti en Mg puede ser estimada a partir de los parámetros de red por la ley de Vegard, que puede ser expresada por la siguiente ecuación [81]:

$$a = xa_1 + (1 - x)a_2 \quad (1)$$

Donde a , a_1 y a_2 son los parámetros de red (a) para la aleación binaria (calculada a partir del DRX) y los correspondientes parámetros “ a ” de los metales puros respectivamente tomados de la literatura. Al despejar el valor de x se obtiene el porcentaje de solubilidad.

Para materiales nanocristalinos altos en magnesio se han encontrado porcentajes de solubilidad de titanio en magnesio luego de molienda por 60 horas de 0,56%at. de Ti para la mezcla Mg95Ti5, 1,32%at. de Ti para mezclas Mg90Ti10 y 2,35 %at. Ti para mezclas Mg85Ti15 [81]. Para mezclas de Mg80Ti20 se estimó un rango de 3-5%at. Ti [80]. La Figura 16 presenta una curva de solubilidad del titanio en magnesio a diferentes tiempos de molienda.

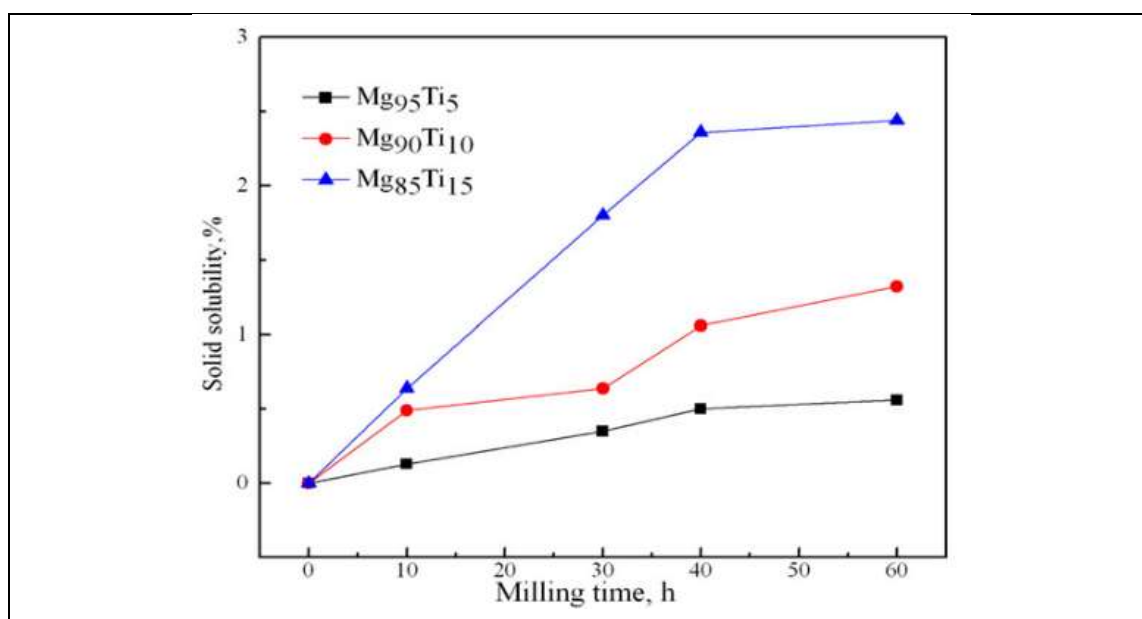


Figura 16. Solubilidad sólida de Ti en Mg a diferentes tiempos de molienda [81].

Ya que en algunos casos la aleación Ti-Mg sufre una transformación de fase a FCC, el parámetro de red de la aleación Ti-Mg varía con el contenido de cada fase (Figura 17). El efecto del incremento del parámetro de red con el aumento del % de magnesio se debe a la diferencia en los radios atómicos del Ti y el Mg. Durante los procesos de molienda, una alta

densidad de defectos puntuales y lineales es producido debido a la alta deformación plástica causada por la colisión de los cuerpos molidores y el polvo, lo cual desestabiliza las fases cristalinas. Cuando los átomos de Mg se disuelven aleatoriamente estos ocupan sitios vacantes e intersticiales produciendo como consecuencia la desestabilización de la estructura y por tanto el incremento del parámetro de red [65]. Es difícil obtener grandes cantidades de Mg en Ti durante los eventos de molienda cuando el titanio permanece en estructura HCP luego de la molienda [82].

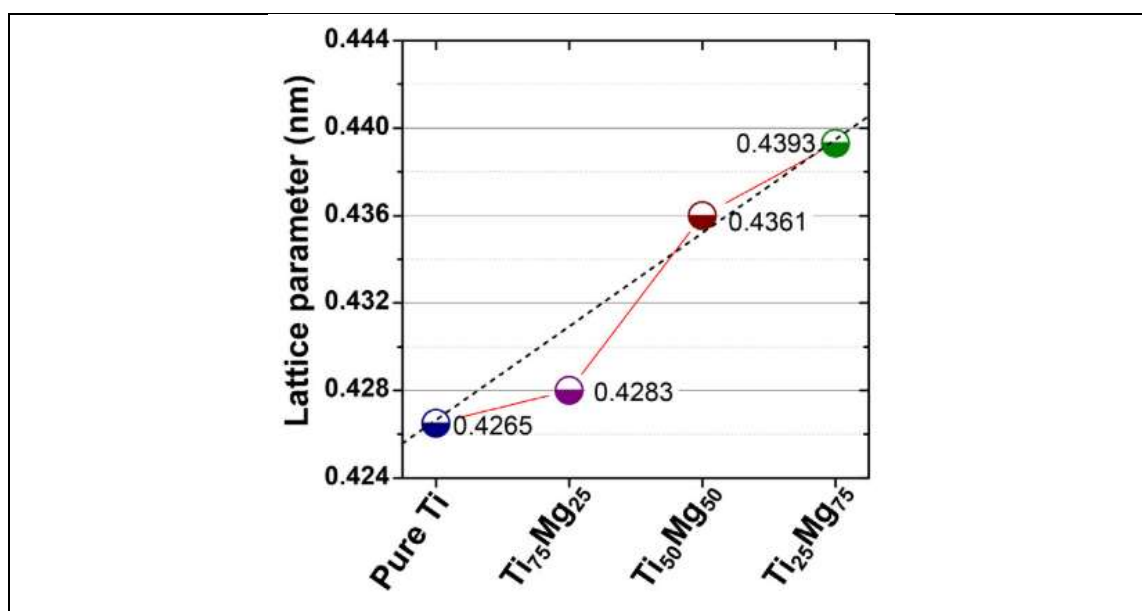


Figura 17. Parámetro de red para la fase FCC calculada para el Ti molido y las composiciones Ti-Mg [65].

2.2.4.2 Molienda y Aleaciones con Mayor Contenido de Titanio, $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$

Como se ha explicado anteriormente, técnicas de procesado por fuera del equilibrio son requeridas para alear Ti y Mg aumentando la solubilidad de estos elementos. El siguiente apartado resume las investigaciones enfocadas en aleación mecánica y posterior sinterización de varios investigadores.

C. Suryanarayana y F. Froes [21] desarrollaron una de las primeras aleaciones Ti-Mg obtenidas mediante aleación mecánica de molienda de alta energía, con un proceso de consolidación usando prensado isostático en caliente HIP a 700°C y 40000 psi. En su investigación obtuvieron una solución sólida nanocrystalina de composición Ti-3Mg (%wt.) de estructura FCC a partir de una mezcla de polvos comercialmente puros Ti-9%wt. Mg con estructura HCP, lo que implicaría que la aleación tendría (1/3) del valor de Mg original. De su trabajo se derivan como conclusiones importantes que la extensión de la solubilidad sólida se debe al tamaño de grano nanométrico y a la alta fracción volumétrica de límites presentes en la estructura nanocrystalina. El efecto del tamaño de grano en la estabilidad de metales con estructura HCP ha sido investigado durante la molienda y se ha mostrado que cuando el tamaño de grano se reduce hasta aproximadamente 10 nm, la fase FCC se vuelve estable en el titanio [77]. Posteriores investigaciones desarrolladas a partir de la misma composición mostraron un aumento de la solubilidad del magnesio en el titanio hasta el 9%wt. Mg en atmósfera de argón libre de PCA luego de 48 horas de molienda [61].

M. Hida et al. [80] ampliaron el rango de composición de las aleaciones a Ti-10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 95% at. Mg adicionando 2% de NaCl como agente antiadherente. Sus resultados mostraron inicialmente que el Mg es un metal muy difícil de trabajar en frío debido a su recuperación dinámica. En el lado magnesio casi puro la solubilidad del magnesio en el titanio es bastante limitada y puede estar por el orden de 2-6% atómico para aleaciones Ti-80Mg, sin embargo, cuando la composición es cercana al Ti-50% at Mg se forma una estructura metaestable BCC luego de 20 horas de molienda que se descompone por recocido a 400°C por 1 hora. Esta composición atómica Ti50Mg50 ha sido estudiada por otros investigadores encontrando que la solución sólida BCC se ve favorecida cuando se trabaja con polvos de titanio y magnesio finos (<45 µm) procesados por más de 24 horas a 400 y 800 rpm en un Simoloyer-HEBM [18]. Tejeda Ochoa et al. [65] encontraron una transformación completa de la misma aleación anterior Ti50Mg50 a FCC luego de 25 horas de molienda en un Spex8000M, donde la adición del 50%at. Mg acelera la transformación. K. Asano et al. explican la existencia de las dos estructuras metaestables (BCC y FCC) luego de molienda de polvos Ti50Mg50 a partir del control de las condiciones de molienda y de la energía

dinámica generada por el material de los cuerpos molidores. Para aleaciones molidas por 200 horas en argón sin PCA y con acero inoxidable se generó la estructura BCC mientras que para aleaciones molidas con óxido de circonio se generó la FCC [4]. Para composiciones con menores contenidos de magnesio, entre el 10 y 20% se han formado soluciones sólidas Ti-Mg con 16 horas de molienda [82]. Una gran cantidad de energía es requerida para forzar una cantidad más alta de magnesio en la estructura cristalina del titanio. Cuando la energía impartida a la mezcla de polvos es baja como ocurre cuando el tiempo o la velocidad son muy bajas, solo una pequeña cantidad de Mg entra en la red de titanio [82].

La estabilidad térmica del polvo y del material consolidado es otro de los retos que se presentan al hablar de estas aleaciones que contienen fases metaestables. Análisis térmicos por DSC de aleaciones Ti-10%Mg y Ti-20%Mg muestran temperaturas de descomposición de la solución sólida TiMg de 478°C y 527°C respectivamente [82] mientras que con altos contenidos de magnesio (Mg-20%at Ti) la temperatura de descomposición es de 300°C [16]. En procesos térmicos de elevada velocidad como el SPS se presenta en los polvos Ti-10%wt Mg (sinterizados) presencia de Mg puro desde la matriz de titanio supersaturada debido a la precipitación de equilibrio durante el sinterizado a altas temperaturas. Dichos procesos generan además algo de evaporación de magnesio. Sin embargo, en la microestructura final analizada por TEM existe una mezcla de Mg nanocristalino distribuido homogéneamente en la matriz de Ti, lo que implica que el proceso térmico a alta velocidad es un método efectivo para consolidar polvos de manera rápida sin generar muchos cambios en la estructura de no equilibrio [23]. La estabilidad del polvo nanocristalino Ti-Mg ha sido estudiada en diferentes rangos de temperatura y composición de mezclas. Graetz et al. [83] encontraron que las aleaciones hasta con 20%at Mg sinterizadas hasta 300°C x 8 horas mantienen la microestructura nanocristalina alcanzada desde la molienda. X. C. Cai [29] trabajó con composiciones altas en magnesio y encontró que el Mg nanocristalino es estabilizado por el titanio hasta 350°C. Además, realizó un tratamiento de recocido a baja temperatura (200°C x 10 horas) para ayudar a aumentar la concentración de Ti en la matriz de Mg encontrando que dicho tratamiento permite evitar el crecimiento anormal del grano de Mg a mayores

temperaturas de sinterización. Para Mg-5%at. Ti sinterizando a 400°C se encontró un buen balance entre microestructura y propiedades mecánicas [28].

2.2.4.3 Molienda y Aleaciones con Mayor Contenido de Magnesio, Mg_(1-x) Ti_(x)

Los primeros trabajos desarrollados dan cuenta de la preparación de un material compuesto de Mg-Ti por diferentes técnicas como DMD (Disintegrated Melt Deposition) o mezcla de polvos seguido de extrusión en caliente presentando una distribución uniforme de las partículas de titanio e integridad interfacial [84] así como buenas propiedades mecánicas sin sacrificar la elongación del material compuesto [85]. Por la misma técnica, pero con adición de nanopartículas de titanio se pudo mejorar tanto la resistencia a la tracción como a compresión con adiciones solo de 5%wt. y 1,5%wt. de nanopartículas de Ti respectivamente. De los trabajos de M. Gupta [86] y colaboradores se puede concluir que el tamaño de partícula puede influir notablemente en fenómenos como el refinamiento de grano de las aleaciones de magnesio y en la restricción al movimiento de dislocaciones que permiten mejorar las propiedades mecánicas.

Otros materiales compuestos fabricados con mezclas de polvos elementales con bajos porcentajes de aleante (Ti < 5% wt.) y consolidados mediante procesos de Spark Plasma Sintering (SPS) no presentan mejoras en sus propiedades mecánicas debido a la pobre unión entre las partículas de titanio alfa y la matriz [87], sin embargo la técnica de SPS está siendo muy utilizada en la actualidad para estas aleaciones Mg-Ti dadas su características de altas velocidades de procesamiento. I. Hoffman [37] se enfocó en tres aleaciones principales Mg₉₅Ti₅, Mg₈₀Ti₂₀, Mg₆₅Ti₃₅ fabricadas a partir de polvos de 44 μm mediante la técnica combinada de molienda de alta energía y SPS optimizado a una temperatura de 215°C. Dentro de los resultados más importantes encontró que la aleación de Mg-Ti tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión que el magnesio puro, y que ésta aleación puede ser utilizada como material biodegradable con promisorias aplicaciones biomédicas.

La extensión de la solubilidad sólida del titanio en la matriz de magnesio presenta un mayor grado de dificultad debido a la recuperación dinámica de este último durante los procesos de molienda. Los primeros trabajos de Liang y Schulz [16] lograron disolver cerca del 12.5% at. de Ti en la red de Mg por medio de aleación mecánica; sin embargo, la solución supersaturada se volvía inestable y se descomponía en sus fases durante el tratamiento térmico a temperaturas superiores a 200°C.

Los cambios en la estructura cristalina de las mezclas Mg-Ti han sido evidenciados en trabajos como los de K. Asano et al. [17], donde por medio de molienda de alta energía con bola de acero inoxidable se obtienen estructuras BCC en aleaciones con contenidos de magnesio desde 25 % a 65% atómico y estructuras FCC con aleaciones con contenidos de magnesio de 65 % a 80% pero cuando las bolas son de circonio [4]. Dicha transformación es explicada por la alta densidad de fallas de apilamiento introducidas durante la molienda, y se puede constatar un favorecimiento en la aleación mecánica de ambas fases cuando primero se realiza la molienda de magnesio en un tiempo de 50 horas y luego se adiciona el titanio, ya que este último actúa como material abrasivo. El mismo autor estudia que con adiciones de litio se activan planos diferentes al plano basal en el Mg y se reduce el tiempo para la formación de las fases BCC [88].

Tejeda-Ochoa et al. [65] manifiestan que la adición de un 75%at. de Mg puede afectar la transformación de fase FCC, presentando una combinación de FCC y HCP en aleaciones Mg-Ti. En mezclas Mg50Ti50, K. Maweja [89] encuentra una fase intermedia ω -FCC que permite una dilución de Ti en el Mg a medida que avanza la molienda. El resultado de la dilución de más titanio en esta fase metaestable permite la transformación final a una estructura BCC en altos tiempos de molienda de 48 a 72 horas. Este esquema de transformación de tres fases HCP-FCC-BCC se atribuye al deslizamiento del plano basal en el magnesio. La formación de fases FCC o BCC en otros procesos que incluyen alta energía (como algunos de torsión a alta presión) se atribuye también al efecto del tamaño de grano. Se ha encontrado que cuando el tamaño de grano se reduce a nivel nanométrico, fases que usualmente solo son estables a alta temperatura se vuelven estables a temperatura ambiente. La alta fracción de límites de grano en los altamente deformados materiales nanométricos

incrementa la energía interna (sin incrementar la temperatura externa) y estabiliza las fases de alta temperatura. Esto puede explicar por qué la fase BCC es estabilizada en muestras de Mg/Ti [77] .

El interés despertado en las transformaciones de fase del sistema Mg-Ti se basa entre otras a sus propiedades para el almacenamiento de hidrógeno y en las aplicaciones de baterías. Las aleaciones BCC son más apropiadas para la absorción de hidrógeno, y como tal, el magnesio y el titanio son los elementos metálicos ligeros más apropiados para formar hidruros estables [90]. Ambos elementos reaccionan con el hidrógeno produciendo MgH_2 y TiH_2 (con contenidos de hidrógeno de 7,6% wt. y 4% wt. respectivamente) y por tanto son considerados como candidatos para almacenamiento de hidrógeno; sin embargo para dichas aplicaciones es también importante encontrar elementos que disminuyan la temperatura de des-hidrogenación.

En aplicaciones para baterías, S. Rousselot encuentra que la aleación Mg50Ti50 es la que presenta la más alta capacidad de descarga debido a que presenta la más alta proporción de la fase BCC, todo esto ayudado por la adición de paladio [91] [92].

La estabilidad térmica de las aleaciones de Mg-Ti ha sido uno de los mayores inconvenientes para consolidar procesos que permitan obtener estas aleaciones a moderada y alta temperatura. X. C. Cai y colaboradores han estudiado la estabilidad térmica de aleaciones Mg-1,5%at. Ti permitiendo consolidarlas a 400°C cuando la presión se mantiene a 4 GPa obteniendo buenas propiedades mecánicas, atribuibles a la segregación de átomos de titanio en los límites de grano que previene el crecimiento de grano [29]. Otros metales como cromo, cobalto, talio y zirconio también han sido evaluados mediante aleación mecánica y sinterización para encontrar elementos que permitan estabilidad térmica del Mg nanocristalino, siendo el titanio en mayor medida y el zirconio en menor medida los únicos elementos que favorecen dicho comportamiento [28]. De los trabajos de Cai se desprende otro hecho importante que deriva de un proceso térmico que ayuda a la difusión de átomos de titanio en la matriz, los cuales se distribuyen más homogéneamente y luego migran a los límites de grano. El proceso de pre-recocido a 200°C por 10 horas permitió mejorar las propiedades de crecimiento de grano anormal a 350°C, y en un proceso similar pero con altas

concentraciones de titanio, Graetz [83] estabiliza la nanoestructura a 300°C por 8 horas. De lo anterior se desprende que un proceso previo a baja temperatura puede ser útil para consolidar las aleaciones a mayor temperatura, siendo 200°C la temperatura más adecuada.

Aunque el magnesio puro es el principal material de la matriz en el presente caso, varios estudios se han enfocado a desarrollar materiales principalmente compuesto con mezclas Ti y de aleaciones de magnesio tipo AM y AZ dadas sus mejores propiedades de resistencia mecánica en comparación con el magnesio puro [93] [94][95][96] [97] lo que refuerza el gran interés despertado en la unión de estos dos materiales.

2.3 Prensado Isostático en Caliente-HIP

2.3.1 Generalidades del Proceso HIP

El proceso de HIP fue inventado en 1955 para aplicaciones en la industria nuclear [98] e implica la aplicación simultánea de alta presión y temperatura elevada en un recipiente especialmente construido [99]. La presión se aplica con un gas (normalmente inerte) y, por tanto, es isostática [100]. Bajo estas condiciones de calor y presión, los poros internos o defectos dentro de un cuerpo sólido colapsan y se produce unión por difusión [101].

Normalmente cuando se consolida un polvo para desarrollar una forma específica o tamaño, el polvo es primero ubicado en un contenedor o envoltura que tiene la misma forma final de la pieza. El contenedor se escoge con un material que pueda deformarse plásticamente a la temperatura y presión del tratamiento, y que además no reaccione con el contenido interno del mismo. Cuando la densificación ocurre, el contenedor y el polvo se contraen de manera similar en todas las direcciones debido a que la presión es isostática. Posteriormente se retira el contenedor por medios mecánicos o químicos y se obtiene la pieza. El proceso HIP se puede realizar también sin uso de contenedores, pero con cuidados especiales.

Usualmente se utilizan temperaturas de proceso que son 0.7 veces el punto de fusión del material, pero por lo general son necesarias altas temperaturas para bajar el esfuerzo de fluencia a límites razonables e incrementar la difusividad en el material lo suficiente para que se cierren los poros en un periodo razonable de tiempo.

Con relación a la presión, una presión típica de 100 MPa (1000 atm, 14500 psi) es comparativamente equivalente a la presión en el fondo de la fosa más profunda del océano; sin embargo, para generar cambios microestructurales en algunos materiales se necesitan presiones del orden de GPa, por lo que el proceso HIP difícilmente genera un cambio microestructural solo con la presión. Los principales efectos del HIP en la microestructura son la remoción de porosidad y el crecimiento del grano. Con respecto a los poros, según modelos se ha establecido que la fuerza para cerrar un poro de 0,1 mm es aproximadamente 40 Kpa, por lo que las presiones utilizadas en HIP sobrepasan este valor causando que los gases se disuelvan en la matriz. Igualmente, bajo presión, los gases difunden hacia la superficie más que hacia otro poro como ocurre normalmente en la sinterización sin presión. Es solo cuando el poro se reduce hasta un diámetro de aproximadamente 40 nm que la fuerza impulsora debido a su energía superficial se vuelve comparable con aquella derivada de la presión externa aplicada [101].

Ya que el proceso térmico puede inducir porosidad, es importante minimizar el gas atrapado en los poros mediante un proceso de desgasificación y evitar temperaturas donde una de las especies (fase) pueda descomponerse o reaccionar generando vapor. Otras precauciones a tener en cuenta, están relacionadas con el gas presurizador, ya que este incide sobre la porosidad conectada a la superficie como si fuera una extensión de la superficie del objeto; por lo tanto, dicha porosidad externa conectada no se elimina con el proceso de HIP. Los poros conectados a la superficie pueden ser defectos críticos en muchas aplicaciones (por ejemplo, matrices y rodillos), por lo que deben tomarse medidas para minimizar dichas conexiones superficiales. Si el objeto está recubierto o encapsulado, la porosidad conectada a la superficie se convierte en la porosidad interna comprensible y se elimina mediante el tratamiento de HIP. Una ruta para eliminar la necesidad de encapsulación es una

presinterización a un estado en el cual se pueda cerrar la porosidad externa. Esto puede ser logrado en el mismo proceso mediante el paso sinterización + HIP [101].

Las altas presiones alcanzadas mediante HIP pueden tener influencia en los procesos de transformación de fases, cambiar los puntos de fusión generando un leve incremento en los mismos y romper partículas frágiles, permitiendo mejorar la porosidad cuando se encuentran partículas frágiles en matrices dúctiles. Por su parte las altas temperaturas mejoran la difusión de especies, permiten alcanzar estados de fluencia más rápidamente y sinterizan el material de una manera más adecuada.

Los equipos de HIP son relativamente simples. Consisten básicamente en un recipiente que soporta alta presiones y que se refrigera mediante un sistema chiller, incluyen un sistema de calentamiento interno, termocuplas de control, un suministro de gas, unas bombas de presurización y vacío y una serie de controladores [98] [102]. Un ciclo HIP consta de varias fases distintas, a saber: carga, desgasificación por vacío, calentamiento y presurización, seguidas de una inmersión en calor (paso controlado por fluencia), enfriamiento, despresurización y descarga. Se pueden realizar varios tratamientos de presión y temperatura: así por ejemplo se puede trabajar con ciclos de incremento sucesivo de la temperatura y la presión para reducir el tiempo de duración del ciclo, se puede primero aplicar temperatura, seguida de un aumento de presión (este tipo de ciclo se aplica a los materiales encapsulados en vidrio y algunos cerámicos) o se puede sinterizar al vacío y luego realizar ciclos de presión [102]. Todos los anteriores ciclos tienen la ventaja de trabajar en una atmósfera inerte (Ar, He o N), lo que minimiza considerablemente los fenómenos de oxidación de los materiales.

Una de las principales ventajas del proceso HIP en el área de PM es que se pueden unir muchos materiales similares y disímiles, normalmente en una operación de un solo paso. Generalmente se deben preparar los materiales previamente para el proceso, y en la medida de lo posible trabajar con metales de alta pureza como los obtenidos por atomización. Cuando las dos superficies se juntan bajo presión y a alta temperatura, se produce un flujo plástico de las zonas superficiales. Puede producirse una unión metálica y las películas superficiales se alteran considerablemente. Si se prolonga el tiempo de contacto, puede

producirse una deformación por fluencia y adicionalmente, se producirá una eliminación controlada por difusión de la interfaz original, que puede implicar recristalización, difusión superficial, transporte atómico y disolución de la película superficial o del óxido por el metal base. En algunos casos, la interdifusión de los materiales disímiles modifica la composición de la interfaz de manera que se forma una fase diferente de soldadura por difusión [98].

Bajo los anteriores conceptos, no resultaría extraño proponer la unión de metales disímiles como el Ti y el Mg, donde hasta la fecha pocos reportes relacionados con el procesamiento por HIP de estos materiales juntos se han encontrado [21]. Sin embargo, si es mucho mayor la investigación en HIP relacionada con cada uno de ellos o de sus aleaciones por separado, donde las características particulares de cada elemento separan considerablemente cada una de los procesos. Veamos algunos detalles:

2.3.2 HIP de Aleaciones de Titanio

El proceso de HIP para titanio y aleaciones de titanio ha sido ampliamente estudiado, pues claramente trae consigo una mejora en las propiedades del material y representa un parámetro importante cuando de calidad del material se trata. Es uno de los procesos más utilizados para consolidación de polvos pre-aleados de Ti [103].

Así entonces se han estudiado no solo las variables del proceso tales como temperatura [104], presión [105][106], tiempo [42], sino también otras como envejecimiento de los polvos [107], tamaños de los mismos [108], tipos de polvo [109] y superficies de contacto interno de las cápsulas [110].

El procedimiento HIP generalmente usa una presión de 1000 bar (100MPa) en una atmósfera inerte a aproximadamente 900°C-920°C (proceso sugerido para Ti-64) [111], sin embargo uno de los rangos más comunes de temperatura para materiales base Ti es entre 850°C hasta 1200°C [103]. A estas temperaturas y presiones, el material puede deslizarse sin afectar negativamente la estabilidad dimensional macroscópica [112].

Los tratamientos por HIP no responden a una regla general, es por ello que para materiales de titanio alfa (Ti- α) se han realizado tratamientos a 950°C, mientras que para otras

aleaciones de titanio con aplicaciones aeroespaciales los tratamientos son a temperaturas mucho mayores (1260°C) [113]. Por lo tanto, en aras de la máxima integridad y propiedades mecánicas del producto, prácticamente todas las piezas de fundición aeroespacial se compactan isostáticamente en caliente. El HIP permite que las piezas de fundición cumplan las normas de inspección no destructiva aeroespacial [47].

Para materiales Ti-Mg se han reportado tratamientos a bajas temperaturas en HIP [21]. Además de efectivamente cerrar las porosidades y mejorar la densidad de las aleaciones de titanio, los procesos por HIP muestran una mejora en la respuesta a la fatiga de muchas aleaciones de titanio [47] [114] [115].

2.3.3 HIP de Aleaciones de Magnesio

D. Hübler et al. estudiaron el efecto del HIP en la densificación, microestructura y propiedades mecánicas de un material nanocompuesto Mg- (1% vol.) SiC, encontrando un incremento en densidad mas no en propiedades mecánicas. De su argumentación se deriva que el proceso de HIP para materiales a base Mg es una buena alternativa debido a que ayuda a prevenir la texturización que comúnmente sucede durante otros procesos como la extrusión en caliente [116].

Se ha buscado reducir los defectos de porosidad por contracción de algunas aleaciones de magnesio producidas por fundición, encontrando que el proceso de HIP no es efectivo en materiales con alto grado de porosidad [117], sin embargo en aleaciones producidas por otras técnicas como la manufactura aditiva el proceso de reducción de porosidades mediante HIP es más efectivo y genera mejoras no solo en propiedades mecánicas sino también en ductilidad [118].

Y. Galindez [119] procesó muestras de aleaciones de magnesio AZ en temperaturas de 500°C y 600°C en HIP a 100MPa alcanzando densidades relativas el 99% con resultados de dureza comparables a los obtenidos por procesos de fundición en materiales similares. Otro estudio sobre AZ61 fabricas por Selective Laser melting (SLM) más post tratamiento HIP (HIP

450°C, 103MPa, 3h) mostro un aumento en la elongación del material desde 3% hasta 8% derivado de la densificación y de la precipitación discontinua de la fase frágil [120].

Por otra parte, J. Ríos [121] trabajó con materiales binarios Mg-Ti procesados por HIP a temperaturas superiores al punto de fusión del Mg, encontrando cambios cristalográficos y microestructurales en las muestras, así como incrementos en la dureza, resistencia a compresión y ductilidad que depende de las condiciones del proceso [79].

Es bastante importante tener un buen conocimiento de las propiedades termodinámicas y de los diagramas de fase a alta temperatura y alta presión para los sistemas unitarios Mg y Ti.

Bajo condiciones de presión por debajo de 101 KPa es bastante conocido que la fase gaseosa del magnesio corresponde a las especies Mg(g) y Mg₂(g), y las fases condensadas son la fase hexagonal (HCP A3) y la líquida. Para alta presión se presenta una estructura BCC_A2 que se incluye en diagramas de fase presión vs temperatura. El diagrama de P vs T para bajas y altas presiones se construye a partir de sistemas unitarios. Las relaciones entre fases gaseosas, líquida, HCP A3 y BCC A2 se ilustran en la Figura 18. De este diagrama se obtienen puntos interesantes como que a 300°K (27°C) la transición de la fase hexagonal HCP_A3 a la fase cubica centrada en el cuerpo (BCC_A2) ocurre a una presión de 46.4 GPa. El punto de equilibrio trifásico de líquido, HCP_A3 y BCC_A2 está localizado a 1303 °K (1030°C) y 6,7 GPa. Un segundo punto triple entre las fases sólido HCP_A3, líquido y gas se encuentra a 923°K (650°C) y 380 Pa. Es posible determinar la pendiente de la curva de fusión que se encuentra entre los límites de las fases HCP A3-líquido y BCC A2-líquido, encontrando un valor de 66.2 K/GPa [122].

Según lo anterior, las presiones de trabajo en el HIP no son suficientes para causar un cambio de estructura en el magnesio. Sin embargo, por medio de la presión es posible modificar los puntos de fusión del material y trabajar en rangos un poco más altos mejorando en cierta medida los procesos de sinterización de materiales con altas diferencias en puntos de fusión.

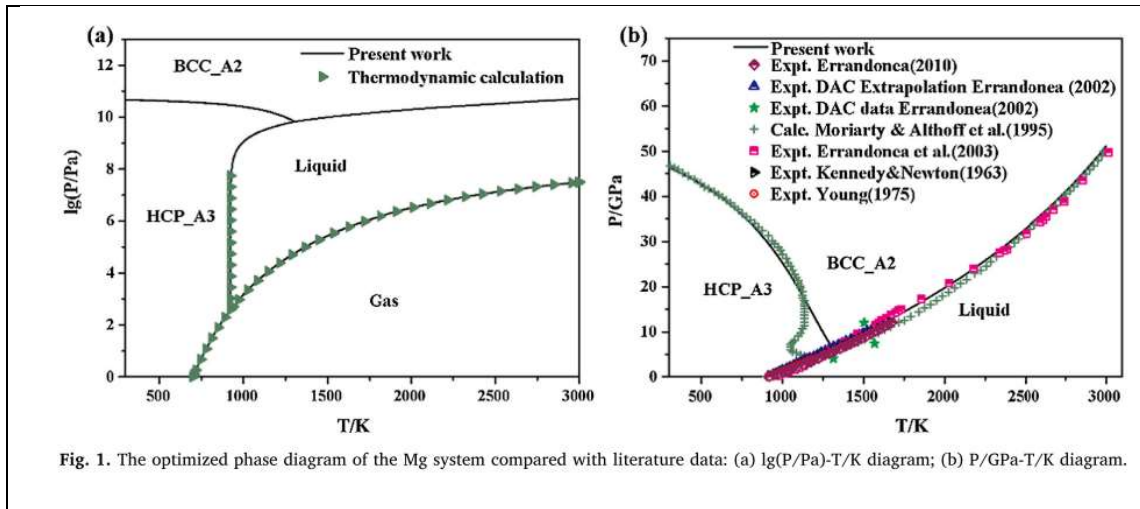


Figura 18. Diagrama de fases presión vs temperatura para el sistema unitario magnesio [122].

3 Hipótesis

Es posible por métodos de manufactura como pulvimetalurgia y sinterizado en HIP, obtener aleaciones tanto Ti-Mg como Mg-Ti con bajos contenidos de aleante con propiedades mecánicas o de corrosión mejoradas en comparación con los materiales estándar, lo cual permitiría extender las aplicaciones de estos materiales de manera que sea aplicables en industrias como la médica en la fabricación de biomateriales o como la aeronáutica en la fabricación de componentes más livianos con buenas propiedades mecánicas.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Obtener aleaciones $Ti_{1-x}Mg_x$ y $Mg_{1-x}Ti_x$ por medio de las técnicas de pulvimetalurgia y prensado isostático en caliente (HIP), con bajos contenidos de aleante ($x \leq 0,02$) y estudiar su efecto sobre las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

4.2 Objetivos Específicos

- Estudiar los efectos microestructurales por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) y/o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la inclusión de porcentajes cercanos al límite de solubilidad de Mg (~ 2%) en una matriz de Ti, y de la inclusión de porcentajes cercanos al límite de solubilidad de Ti (~ 2%) en una matriz de Mg, partiendo de polvos finos de los metales comercialmente puros, sinterizados posteriormente por un proceso HIP.
- Evaluar el efecto de las variables de procesamiento sobre la microestructura, las propiedades mecánicas (mediante pruebas como dureza y compresión) y frente a la corrosión (por medio de pruebas electroquímicas) de las nuevas aleaciones sinterizadas.
- Evaluar el efecto que los porcentajes de aleantes en los materiales desarrollados tienen sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y frente a la corrosión por las mismas técnicas explicadas anteriormente.

5 Procedimiento Experimental

5.1 Materias Primas, Mezclas, Procesos y Equipos Utilizados

Caracterización de Polvos de Partida

-Composición Química de los polvos de partida y Análisis de Tamaño de Partícula

Para la presente tesis se utilizaron polvos comerciales con elevado grado de pureza que cumplieran las características necesarias para ser procesados por molienda de alta energía y posterior prensado isostático en caliente (HIP). Para el desarrollo de este estudio se escogieron polvos de titanio y de magnesio procesado por la técnica de Atomización por Gas Argón (GA) de las empresas AP&C (GE Additive Company) y Tangshan Weihao Magnesium Powder Co.Ltd. respectivamente. La composición Química de los polvos de partida se tomó de las tablas del fabricante, mientras que la distribución de tamaños de partícula se verificó mediante la técnica de difracción láser dada su morfología esférica mediante el uso de un equipo Mastersizer 2000E de Malvern Instrument dispersando las partículas en Etanol de acuerdo con la norma ASTM B822.

-Morfología y Microestructura

La morfología y microestructura de los polvos se evalúa mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV provisto de analizador de energía de rayos X dispersados (EDS) que permite un análisis semi-cuantitativo de la composición química. Estos análisis por SEM-EDS se utilizan a lo largo del desarrollo de toda la tesis para el estudio en general de todas las muestras.

Otras caracterizaciones microestructurales se llevaron a cabo mediante óptica utilizando un equipo para análisis metalográfico Nikon eclipse-E200. Para las muestras en particular de aleaciones la preparación incluyó además del desbaste con lijas de granulometría decreciente

#100,240,320,400,600,1000,1200, un pulido final con pasta de diamante lubricado con extendedor libre de agua LECO. Los reactivos de ataque para cada grupo de aleaciones en particular corresponden a solución de Kroll para matriz a base de titanio y Nital 2 para base magnesio.

-Análisis Térmico Diferencial

Para estudiar los diferentes fenómenos de transformación o reacción se llevaron a cabo análisis térmicos diferenciales de los polvos de partida. El equipo utilizado fue un SDT Q-600 (TA Instruments) y las muestras fueron calentadas a 10°C/min hasta 1100°C máximo empleando gas Argón.

Molienda de Alta Energía y Mezclado de Polvos

-Molienda de Alta Energía Polvos de Titanio y Magnesio

Una vez adquiridos los polvos, los cuales llegaron de fábrica en recipientes con cierto grado de hermeticidad reduciendo la posible contaminación externa, se procede a ingresarlos en una Glove Box MBraun que opera bajo atmósfera de argón con contenidos de O₂ y H₂O inferiores a 0,5 ppm. En adelante y para todos los procesos posteriores de Molienda de alta energía los polvos se manipulan al interior de la Glove Box.

El proceso de molienda de alta energía se realiza en un molino E-max Retsch utilizando recipientes de acero inoxidable recubiertos internamente con zirconia (ZrO₂) y bolas de zirconia de 3mm y 10 mm. Como agente de control de proceso se utilizan por separado n-Hexano y Acido Esteárico, ambos comúnmente utilizados en procesos de molienda de alta energía de estos metales. El molino opera a velocidades comprendidas entre 300 y 2000 rpm, en un movimiento similar al de los molinos planetarios. Para cada polvo individual se realiza un estudio que permita determinar las mejores condiciones de molienda que generen cambios significativos para posteriores procesos de mezcla y sinterizado HIP. De igual manera se

determinan los parámetros de velocidad y tiempos que garanticen una buena condición de mezcla. La imagen de la Figura 19. ilustra los dos equipos utilizados en el presente proceso.

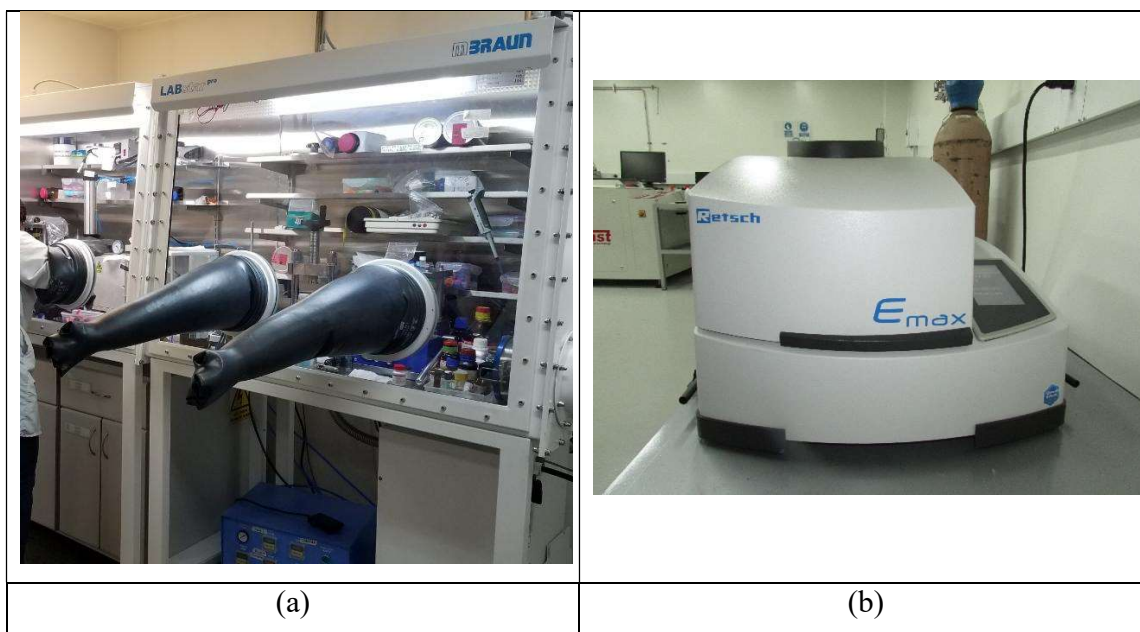


Figura 19. Imagen de la GloveBox MBRAUN (a) y molino de alta energía E-max Retsch (b).

Luego de los procesos de molienda se procede a caracterizar la morfología y las características cristalográficas de los polvos obtenidos. Los primeros análisis se realizan por medio de microscopia electrónica de barrido SEM-EDS de similar manera a como se analiza el polvo de partida, sin embargo, la distribución de tamaño de partículas (luego de deformación) se realiza por análisis de imagen SEM usando software libre ImageJ usando el criterio del diámetro de Feret. La estructura cristalina y composición de fases fue analizada por difracción de rayos X (Empyrean, Malvern Panalytical) con fuente de radiación de Cu ($\lambda = 0.1540598$ nm). Los datos se tomaron en el rango de 2θ ($20-80^\circ$), con un paso de 0.02° , a 45 kV y 40 mA. Se utilizó el software X'pert High Score plus para calcular el ancho máximo del medio del pico (FWHM) y determinar los parámetros de red, tamaño de cristalito,

dislocaciones además de la identificación de la estructura por medio de las bases de datos ICSD. Los cambios en los patrones DRX de las muestras molidas fueron comparados con respecto a los polvos de partida. Para las muestras de titanio se utilizó la fórmula de Williamson-Hall basado en el modelo de deformación uniforme.

$$Br \cos \theta = \frac{\lambda}{\varepsilon} + 2\eta \sin \theta \quad (2)$$

Donde Br es el ancho del pico resultado del tamaño de los cristalitas (ε), 2η es la cantidad de deformación no homogénea y λ es la longitud de onda de la radiación usada.

Para las muestras de magnesio, el tamaño del cristallito de los polvos molidos se calculó a partir de los parámetros del pico de Bragg más intenso mediante la ecuación de Scherrer.

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

Donde D es el tamaño del cristallito, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β representa el efecto del tamaño de grano en el FWHM y Θ es el ángulo. La corrección instrumental se realiza por medio de un cristal de silicio puro (estándar). Las micro deformaciones y la densidad de dislocaciones se hallan de manera similar.

-Mezclado de Polvos

A partir de los anteriores análisis se escogen las condiciones de molienda que servirán como punto de partida para la selección de polvos premolidos tanto de titanio como de magnesio. Como se mostró en la literatura, los polvos premolidos tienen características especiales que permiten condiciones favorables de sinterización, difusión de elementos y en ultimas generan una respuesta diferentes frente a sus propiedades mecánicas. Ya que los polvos se muelen por separado, se debe realizar un proceso de mezcla en condiciones similares bajo atmósferas inertes. Esta segunda mezcla o molienda se realiza igualmente en el E-max utilizando los parámetros de mezclado uniforme determinados previamente en materiales compuestos Mg-10Ti, donde las mejores condiciones se realizaron a 600 rpm x 10 horas.

A partir de aquí a las mezclas que tienen polvos previamente molidos se les denominará mezclas de dos pasos (2S)- (“Two Steps”). El segundo grupo de muestras corresponde solamente a tomar los polvos en su estado de llegada, los cuales tienen un alto grado de pureza y cristalinidad, realizando solo la mezcla uniforme a 600 rpm x 10 horas en atmósfera inerte para alcanzar un buen grado de homogeneidad entre los materiales. Se realizan los respectivos pesos de polvo de titanio y polvo de magnesio (“as received”) al interior de la GloveBox y se procede con la mezcla. A este grupo se le denominara mezcla de un solo paso o “One Step” (1S). Un resumen de ambas condiciones se presenta de manera ilustrativa en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones del procesamiento de polvos de Ti- x%wt. Mg y de Mg- x%wt. Ti

Código	Proceso	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)	BPR	Tamaño de la Bola (mm)
1S	Mezclado	600	10	8:1	10
2S	Paso 1	Ti-1400	2	4,6:1	3
	HEBM	Mg-(1000/1400)	9	8:1/10:1	10/3
	Paso 2 Mezclado	600	10	8:1	10

-Proceso de Compactación en Verde de los Polvos

La compactación de las muestras se llevó a cabo mediante prensado uniaxial empleando una prensa FERTON de capacidad de hasta 30T, así como una matriz de acero D2, especialmente diseñada para obtener piezas pequeñas de geometría 5 mm x 5 mm x 10 mm. Las paredes de la matriz fueron pulidas a espejo y para la obtención de las piezas en verde se lubricaban con estearato de magnesio. Para piezas de geometrías mayores se utiliza igualmente un molde

también en acero D2 de paredes móviles y una máquina industrial para ensayos de compresión con capacidad hasta de 20T. La Figura 20 presenta una imagen del proceso de compactación a escala laboratorio (a) y semi-industrial (b).



Figura 20. Prensas utilizadas para obtener materiales en verde, (a) Ferton 30T para muestras de 5 mm x 5 mm x 10 mm y (b) Prensa semi-industrial para muestras de 8 mm x 8 mm x 60 mm.

Para cada material la presión de compactación fue determinada mediante la respectiva curva de compactación, determinando así la presión a aplicar para las piezas en verde. Este proceso se lleva a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión, debido no solo a las características de los equipos utilizados sino también buscando una ruta que permita obtener materiales a escala semi-industrial. En este punto es importante anotar que los polvos salen de la GloveBox, pues como se observa en las imágenes anteriores los procedimientos de prensado a altas presiones implican utilizar máquinas de altas capacidades que se encuentran al ambiente. Sin embargo, en estas etapas se trato de optimizar no solo los tiempos de procesos sino también los procedimientos de manipulación de materiales de manera que fuese mínima la posible iteración de las materias primas con posibles fuentes contaminantes.

5.2 Procesos de Sinterización Mediante HIP

A partir de los análisis previos se escogieron las temperaturas para sinterización y los tiempos de sostenimiento para cada grupo de materiales según se especifica en la Tabla 4. Para evitar posibles variaciones en los procesos térmicos, todas las muestras compactadas se procesan en un mismo lote, así por ejemplo un grupo de muestras de matriz titanio estaba compuesto de aproximadamente 46 muestras que corresponden a 20 aleaciones (1S), 20 aleaciones (2S) y seis blancos sin alear. Las muestras sin encapsular, se procesan al interior de un crisol de alúmina recubierto internamente con una capa de Itria utilizada para fundición de titanio para minimizar su reactividad con el cerámico. Un lote o grupo de muestras conteniendo todas las composiciones de titanio fueron sinterizadas a alta temperatura $1050^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$, el segundo lote o grupo de muestras que incluye la matriz titanio por un lado y a la matriz magnesio por el otro fueron sinterizadas a $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ y el último lote o grupo de muestras que corresponde a la matriz magnesio y la menor temperatura de trabajo fue sinterizada a $580^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$. En todos los ciclos, se aplicó una presión de 193 MPa (28000 psi) y se realizó un precalentamiento a 200°C por 1-2h bajo una presión de 35 psi con el fin de evaporar los restos de lubricante y PCA presentes en las muestras. La máxima presión de trabajo fue alcanzada antes de que la temperatura llegara a 600°C y para el enfriamiento se sostuvo la presión máxima hasta lograr una temperatura de 500°C , que para el caso presente corresponde a 150°C por debajo de temperatura teórica de fusión del Mg. Una vez se enfría hasta esta temperatura (500°C), se libera el gas y se genera un enfriamiento en argón al interior del HIP que simula condiciones de temple, llegando hasta aproximadamente 250°C . El esquema de los ciclos aplicados en los respectivos HIP así como la secuencia de los procesos es presentado en las Figuras 21 y 22.

Tabla 4. Composiciones evaluadas según la temperatura utilizada en el HIP.

<i>Matriz</i>	<i>Denominación</i>	<i>Temperatura x tiempo</i>	<i>Muestras procesadas</i>
Titanio	HIP-1050°C	1050°Cx2h	Ti-2%wt. Mg(1S), Ti-1,5wt. Mg(1S), Ti-1%wt. Mg(1S), Ti-0,5%wt. Mg(1S), Ti-2%wt. Mg(2S), Ti-1,5%wt. Mg(2S), Ti-1%wt. Mg(2S), Ti-0,5%wt. Mg(2S) y blancos Ti (1S, 2S)
Titanio y Magnesio	HIP-800°C	800°Cx1h	Ti-2%wt. Mg(1S), Ti-1,5wt. Mg(1S), Ti-1%wt. Mg(1S), Ti-0,5%wt. Mg(1S), Ti-2%wt. Mg(2S), Ti-1,5%wt. Mg(2S), Ti-1%wt. Mg(2S), Ti-0,5%wt. Mg(2S) y blancos Ti (1S, 2S) Mg-2%wt. Ti(1S), Mg-1,5wt. Ti(1S), Mg-1%wt. Ti(1S), Mg-0,5%wt. Ti(1S), Mg-2%wt. Ti(2S), Mg-1,5%wt. Ti(2S), Mg-1%wt. Ti(2S), Mg-0,5%wt. Ti(2S) y blancos Mg (1S, 2S)
Magnesio	HIP-580°C	580°Cx1h	Mg-2%wt. Ti(1S), Mg-1,5wt. Ti(1S), Mg-1%wt. Ti(1S), Mg-0,5%wt. Ti(1S), Mg-2%wt. Ti(2S), Mg-1,5%wt. Ti(2S), Mg-1%wt. Ti(2S), Mg-0,5%wt. Ti(2S) y blancos Mg (1S, 2S)

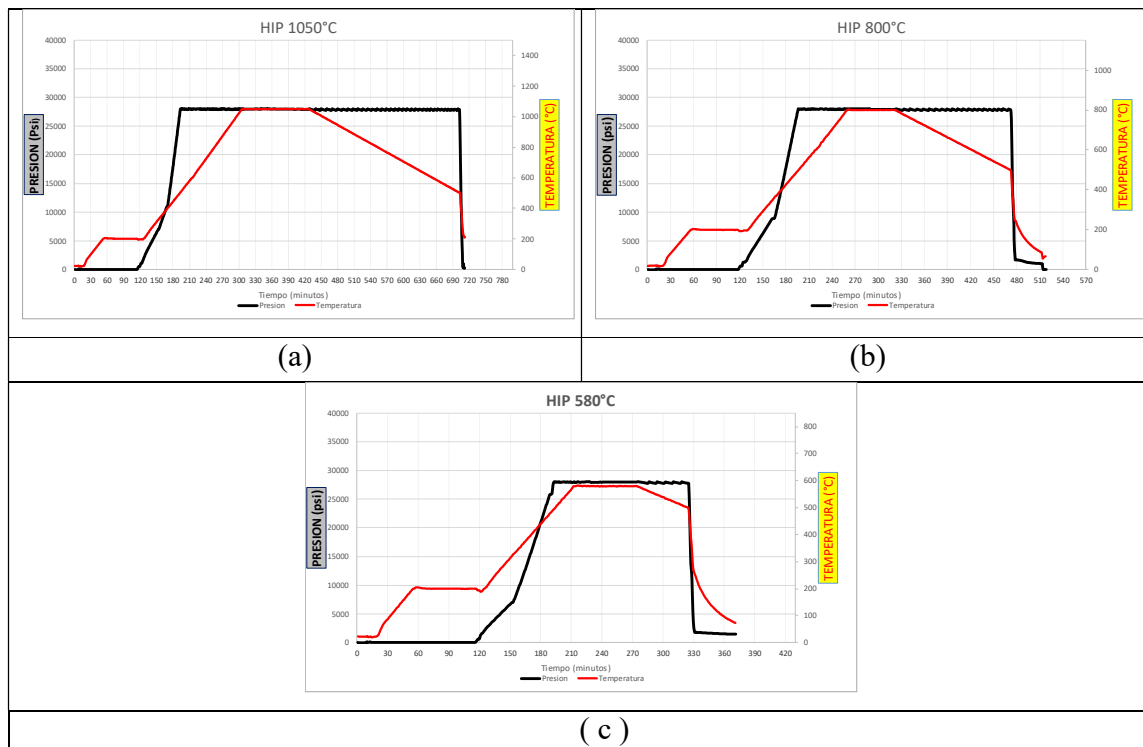


Figura 21. Ciclo de Presión y Temperatura aplicados en los respectivos procesos de HIP.



Figura 22. Secuencia de los procesos de HIP para un lote o grupo de muestras.

Una vez sinterizadas las probetas de dimensiones 5 mmx 5 mmx 10 mm se dispone de aproximadamente 5 piezas por cada composición para realizar los respectivos análisis posteriores, para la cual la optimización de las muestras mediante corte con disco de diamante es fundamental. Algunos ensayos tales como las pruebas de compresión, curvas de polarización, evolución de hidrógeno, TEM, ICP-OES, son destructivos sobre el material, lo que implica en la mayoría de los casos que solo se cuenta con una muestra única para su

análisis. Otros ensayos permiten obtener replicas sobre una misma muestra o utilizar dicha muestra para varios análisis lo que favorece la reproducibilidad de los datos.

Análisis de las Aleaciones Sinterizadas

-Análisis de Composición Química de las Aleaciones

La composición química de las aleaciones de matriz titanio fue estimada de manera semicuantitativa mediante el análisis por Espectrometría de Fluorescencia de rayos X según la norma ASTM E539, mediante el uso de un equipo PAnalytical AXIOS. Las muestras fueron embebidas en resina libre de elementos metálicos y se centraron en los dos elementos principales a saber titanio y magnesio. Algunas muestras fueron confirmadas por ICP-OES.

Para las muestras de matriz magnesio se realizaron inicialmente pruebas mediante espectrometría de emisión con fuente de excitación ICP (ICP-OES) solo a muestras previamente seleccionadas, confirmando que efectivamente el material se ajustaba a las composiciones esperadas en la mezcla. El equipo utilizado fue un Spectro ARCOS (Ametek). Posterior a dicha verificación y para el resto de muestras se determinó realizar la verificación semicuantitativa de Mg y Ti mediante SEM_EDS. Esta técnica, aunque no es muy común para el análisis de metales, permitió estimar las cantidades aproximadas de los elementos aleantes, ya que en este caso el material presentaba características similares a un material compuesto por tener dos fases claramente identificables mediante microscopia electrónica de barrido. Los análisis por XRF e ICP_OES se realizaron en la Universidad Complutense de Madrid en la Facultad de Ciencias Geológicas.

-Análisis de Densidad

La densidad media de cada muestra compactada y sinterizada fue calculada a partir de la medida de masa y volumen. Para ello se utiliza una micro balanza Mettler Toledo-UMX5 con precisión de $\pm 0,1 \mu\text{g}$ y un micrómetro Mitutoyo con precisión de 0,001 mm. Las medidas se toman en tres probetas distintas estimando así el promedio de la aleación, y para los

cálculos de la densidad relativa se comparan las densidades obtenidas con la densidad teórica de cada aleación estimada mediante la regla de las mezclas tomando como valores de densidades absolutas de 4,51 gr/cm³ para el Ti y 1,73 gr/cm³ para el Mg.

-Análisis Microestructural de la Aleaciones

La microestructura de las aleaciones sinterizadas se evalúa a bajos aumentos por medio de técnicas metalográficas y observación microscópica mediante SEM-EDS de manera similar a como se describe en el apartado anterior de caracterización de polvos. De igual manera a las muestras sinterizadas se les realiza análisis por difracción de rayos X para determinar la presencia de nuevas fases o los cambios cristalinos de las fases iniciales, grado de solubilidad y otros parámetros.

-Análisis Mediante Microscopia Electrónica de Transmisión TEM

Los análisis por microscopia electrónica de transmisión se realizaron en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica (ICTS) de Madrid. La preparación de muestras consistió en cortar una lámina delgada de la aleación mediante corte con hilo de diamante y luego proceder a su desgaste con lijas de grano fino hasta llegar a un espesor aproximado de 10 micrómetros, una vez allí se pasa al equipo Gatan Precision Ion Polishing (PIPS) el cual mediante un bombardeo de iones Ar realiza una perforación central a un ángulo de 6°. Las muestras se conservan en vacío o al interior del equipo antes de su análisis para evitar la oxidación, principalmente de los materiales de matriz magnesio. Los análisis de imágenes en modo STEM y la información morfológica y de tamaños (TEM) se realizó en un equipo de Transmisión JEM-3000F.

-Análisis de Elementos Intersticiales

En las aleaciones de titanio es importante determinar el contenido de elementos intersticiales, ya que las presencias de ellos influyen significativamente en las propiedades mecánicas del titanio y de sus aleaciones. El oxígeno y nitrógeno fueron determinados mediante un equipo LECO TC-500 de acuerdo a las normas ASTM B1409 y ASTM B1937, mientras que el carbono se realiza en un equipo LECO CS-200 según la norma ASTM B1941. Ambos equipos se validan mediante patrones de calibración y se corren con la metodología y procedimientos especificados por LECO. Los análisis de Intersticiales se realizaron en la Universidad Carlos III de Madrid, España.

5.3 Estudio del Comportamiento Mecánico de las Aleaciones

-Análisis de Dureza

Las mediciones de dureza Vickers (HV) se realizaron de acuerdo a la norma ASTM E384 solo sobre muestras sinterizadas mediante el uso de un durómetro Shimadzu Micro Vickers HMV-G 21, utilizando una carga de 1Kg con 15s de permanencia y realizando 5 mediciones por muestra.

-Ensayos de Compresión

los ensayos de compresión fueron realizados usando una maquina universal de tracción Instron 5582 con una tasa de deformación de 0,05 mm/min. Los datos de esfuerzo de fluencia, resistencia máxima y deformación se toman de cada una de las curvas. Para la mayoría de las aleaciones sinterizadas las curvas se realizaron por duplicado, puliendo las caras del paralelepípedo de 5 mm x 5 mm x 10 mm y garantizando superficies planas en las superficies de contacto con el equipo.

5.4 Evaluación de las Aleaciones Frente a la Corrosión Mediante Técnicas Electroquímicas

5.4.1 Análisis de Corrosión Mediante Curvas de Polarización

Los métodos de ensayo para caracterizar el comportamiento y las tasas de corrosión pueden dividirse de manera general en técnicas no polarizadas y polarizadas, siendo la diferencia la presencia de una fuerza motriz electroquímica en los métodos polarizados. Los métodos no polarizados incluyen mediciones basadas en la pérdida de masa, la evolución del hidrógeno y los cambios de pH [37]. Las curvas de Polarización son quizás la prueba electroquímica más empleada para estudiar el comportamiento de la corrosión del magnesio y muchas otras aleaciones. Normalmente, las muestras se dejan estabilizar en contacto con la solución de prueba durante un tiempo determinado hasta que alcanzan un potencial estable. Durante la prueba se realiza un barrido de voltaje a una velocidad predefinida entre potenciales seleccionados con corriente que fluye entre el electrodo de trabajo, es decir, la muestra, y un contra-electrodo de metal inerte (Platino, Carbono, Inox). Los escaneos suelen comenzar con tensiones inferiores a la OCP y proceden a valores cada vez más positivos. Así, la muestra se expone primero a condiciones catódicas que se vuelven más anódicas a medida que avanza el escaneo. Como la muestra experimenta una perturbación significativa durante los escaneos, sólo se puede realizar un único escaneo en cada muestra. Estas muestras tampoco son útiles para el análisis de la superficie corroída porque las reacciones fueron aceleradas artificialmente [123].

Para el caso específico de la matriz magnesio ciertos cuidados son tenidos en cuenta para realizar las curvas de polarización. Una de las consideraciones importantes es el tiempo de permanencia antes de comenzar el barrido. Cuando un metal se expone inicialmente a un electrolito, la superficie tarda un tiempo finito en formar una doble capa eléctrica y la correspondiente redistribución de especies en el electrolito. Realizar exploraciones antes de que se haya completado este periodo de estabilización puede dar lugar a incoherencias en la

corriente necesaria para alterar el potencial y variación en las reacciones del electrodo. Sin embargo, el riesgo de esperar una cantidad infinita de tiempo es que la corrosión prosiga y la superficie medida cambie, influyendo en los resultados obtenidos. Por ello, la mejor práctica consiste en definir un tiempo de espera adecuado registrando el OCP y determinando cuándo se vuelve relativamente estable. Desgraciadamente, no se sabe hasta qué punto puede haberse alterado el área superficial cuando se inicia la prueba, lo que hace que la selección de un tiempo de inicio de polarización ideal sea difícil de generalizar y probablemente dependa del entorno y de la aleación [123]. Tal vez estas sean las razones por las cuales es difícil encontrar en la literatura los valores del tiempo de espera para las aleaciones Mg-Ti antes de iniciar la polarización. Lo cierto es que la reacción de corrosión es casi inmediata, y la evolución de hidrógeno en la superficie del metal es evidente al inicio del ensayo, por tanto, para efectos prácticos hemos definido un tiempo de < 5 min en todas las pruebas para iniciar en el mismo punto las curvas para el Mg-x%wt. Ti.

El rango potencial sobre el que se realiza un barrido es otra consideración especialmente relevante para el Mg y sus aleaciones. La polarización anódica de una muestra de Mg más alejada de su OCP puede hacer que se produzcan perturbaciones en la superficie de la muestra antes de que el escaneo pudiera completarse y alterar el pH local. Para las numerosas aleaciones de Mg en SBF (Simulated Body Fluid-Fluido corporal simulado), se encontró que un rango de 150 mV por debajo del OCP a 500 mV por encima proporcionaba datos de la muestra para el análisis sin afectar notablemente el proceso de corrosión [123], para aleaciones AZ91D utilizaron un barrido desde -2,5V hasta +0,5V [124][125] y para aleaciones Mg-Ti se han utilizado barridos desde -2,0V hasta -0.4 V [126]. Las aleaciones con mayores porcentajes de titanio (Ti-x%wt. Mg) admiten rangos más amplios como -2,0V hasta +1,0V [127][128], observando fenómenos de pasivación, sin embargo una de las relaciones más comunes es escoger un rango por encima y por debajo del OCP que puede oscilar en los ± 250 mV [26].

Una vez analizado nuestro caso particular con bajos contenidos de aleante, se ha escogido un rango de -2,0 hasta +0,0 V de barrido a una velocidad de 0,5 mv/seg para las muestras Mg-x%wt.Ti. Cada una de las muestras fue ubicada en una celda especialmente diseñada que

permite aislar una porción de área de $0,196 \text{ cm}^2$ para exposición, por lo que la densidad de corriente se normaliza respecto al área. La curva de polarización fue realizada en una celda con 30 ml de solución de Na_2SO_4 0,01M que corresponde a un electrolito menos agresivo para ciertas aleaciones de Mg [125], utilizando un capilar Luggin y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El electrodo auxiliar corresponde a una barra de grafito y para el presente caso se utilizó un equipo Potenciostato/Galvanostato GAMRY –Interface1010E. En la Imagen de la Figura 23 se presenta el montaje para las pruebas electroquímicas.

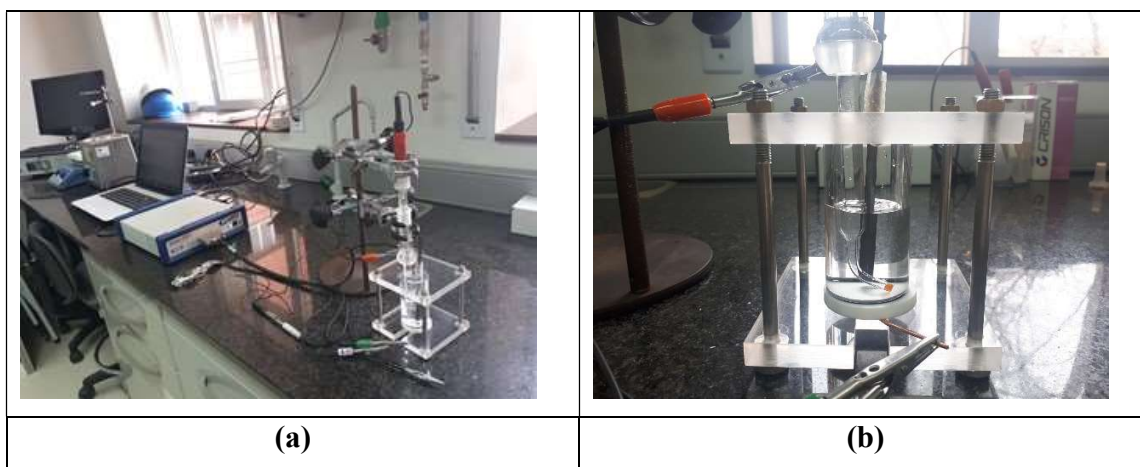


Figura 23. Equipo marca GAMRY para realizar las pruebas electroquímicas (a) y celda de trabajo (b).

Para las muestras de Matriz titanio ($\text{Ti-x}\% \text{wt. Mg}$) se utiliza el mismo montaje y equipos variando los rangos desde -1V hasta $+1\text{V}$ con un tiempo de estabilización de 25 minutos, dadas las características de este material.

Las corrientes de corrosión, potenciales de corrosión y velocidad de corrosión (del ensayo) son calculadas a partir de las pendientes Tafel y las respectivas ecuaciones.

5.4.2 Análisis de Corrosión Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La corrosión es un fenómeno de superficie, que tiene lugar en la interface metal/electrolito por la acción de éste sobre aquel, como consecuencia de la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y en cantidad proporcional al flujo de corriente (o cargas) suscitado por el fenómeno. En consecuencia, la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos [129].

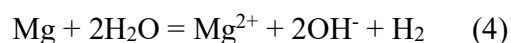
Los sistemas electroquímicos se pueden simular, por una combinación de resistencias, condensadores y bobinas, que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. Un modelo de circuito equivalente que reproduce bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles, cuyos componentes tienen el siguiente significado: La resistencia de transferencia de carga (R_T), determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interface. (R_e) es la resistencia de la solución y (C_d) es la capacitancia de los condensadores. Algunos circuitos tienen más componentes que incluyen Inductores (L) y efectos de transporte de masa por difusión (W).

El circuito de Randles, como todas las generalizaciones, es una aproximación y una simplificación al mismo tiempo. Cada sistema real tiene su circuito equivalente, que no difiere solo en la magnitud de sus componentes, sino también en el número y forma de combinarlos. La asimilación de las interfaces electroquímicas, tales como la superficie de un metal que se corroe, a un circuito equivalente, hace que, aunque la corriente de las pilas de corrosión es continua, pueda estudiarse su efecto con excitaciones sinusoidales como las de corriente alterna. Al aplicar un potencial sinusoidal a un sistema metal/medio, o a un circuito equivalente, se obtiene como respuesta una intensidad sinusoidal con cierto ángulo de desfase ϕ . La relación entre $\Delta E/\Delta I$ es otra función sinusoidal denominada la impedancia Z . Los diagramas de impedancia permiten estimar los valores atribuibles al sistema en estudio [129]. Al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: de adsorción, difusión, transferencia, etc., tal

como sucede con corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo de desarrollarse antes de la inversión de polaridad de la señal de corriente alterna. La obtención de los diagramas de impedancia en el más amplio dominio de frecuencias constituye un examen analítico (una especie de firma espectral), de los diversos procesos que, de otra manera, intervienen y manifiestan global y simultáneamente en una sollicitación por corriente continua del sistema estudiado [129]. Para las muestras de aleación de titanio (Ti-x%wt. Mg) las pruebas de impedancia se corrieron desde una frecuencia de 10^6 Hz hasta 10^{-2} Hz con una amplitud de 10mV y 10 puntos/década. Para los materiales base Mg-x%wt. Ti, no se realizaron curvas de Impedancia debido a que las muestras con bajos contenidos de aleantes experimentan una respuesta inestable derivado de su comportamiento activo de corrosión en concordancia con lo reportado por otros investigadores [37], razón por la cual para estas muestras se recurre a la evolución de hidrógeno.

5.4.3 Análisis de Corrosión Mediante Evolución de Hidrógeno

Es bien conocido que la reacción general del Mg en solución acuosa en su potencial de corrosión es:



Lo que significa que la disolución de un átomo de magnesio genera una molécula de gas hidrógeno, y en teoría medir el volumen de hidrógeno es equivalente a medir la pérdida de masa del magnesio disuelto [130]. Para las aleaciones de magnesio el mecanismo se complica un poco dado que tienen múltiples fases, sin embargo, para la mayoría de las aleaciones la matriz o fase alfa del Mg siempre es la que se corroe preferencialmente.

El dispositivo para la medición de la evolución de hidrógeno consiste en una bureta acoplada a un embudo y llena inicialmente con la solución de prueba. El hidrógeno de la reacción desplaza la solución y se puede medir así el volumen desplazado y convertirlo en moles de hidrógeno. Asumiendo que el número de moles de hidrógeno generado es igual al número de moles de magnesio disuelto, se puede calcular la pérdida de masa o la velocidad de pérdida de masa de la aleación [130]. A pesar de las limitaciones relacionadas con la solubilidad del gas H_2 en agua ($1,4 \text{ mg Kg}^{-1}$), de su permeabilidad en los materiales poliméricos y de la variación con la presión atmosférica, así como otras consideraciones concernientes a la metalurgia de aleaciones evaluadas [123], la prueba de evolución de hidrógeno ha sido ampliamente aceptada por investigadores para complementar los estudios concernientes a la corrosión de las aleaciones de magnesio [131]. La imagen de la Figura 24 ilustra el montaje de evolución de hidrógeno realizado en el presente caso solo para los materiales Mg-x%wt. Ti.



Figura 24. Evolución de hidrógeno para los materiales de matriz Mg-x% wt. Ti procesados a diferentes temperaturas de HIP.

6 Resultados y Análisis

6.1 Molienda de Alta Energía de Polvos de Titanio

6.1.1 Polvos de Partida, Composición, Morfología y Distribución de Tamaño de Partícula

Para la presente investigación se tomaron como materias primas polvos comercialmente puros de titanio que según la composición química reportada por los fabricantes (APδC GE Additive Company) mostrada en la Tabla 5. En la Figura 25 se observa la morfología de las partículas donde se puede ver que el polvo de titanio exhibe una morfología esférica con diámetros entre 10 μm y 100 μm . Un corte transversal de una partícula pulida ha acabado espejo y luego atacada con solución de Kroll permite observar la microestructura y tamaño de grano al interior de la partícula. El análisis de distribución de tamaños de partícula realizado por difracción laser en un Master Sizer Malvern muestra que el polvo Ti Cp tiene 90% de la distribución de partículas en tamaños menores o iguales a 67,25 μm ($D_{0.90}^-$) y que el diámetro medio de partícula es del orden de ($D_{0.5}^-$) 41,37 μm con un ($D_{0.1}^-$) de 24,43 μm confirmando la información suministrada por el fabricante (Figura 25).

Tabla 5. Composición química de polvo de titanio de partida (Ti-Cp) correspondiente a Grado 2 (%wt-porcentaje en peso).

Element	O	N	C	H	Fe	Ti
Content (% wt.)	0,15	0,02	0,02	0,001	0,04	matrix

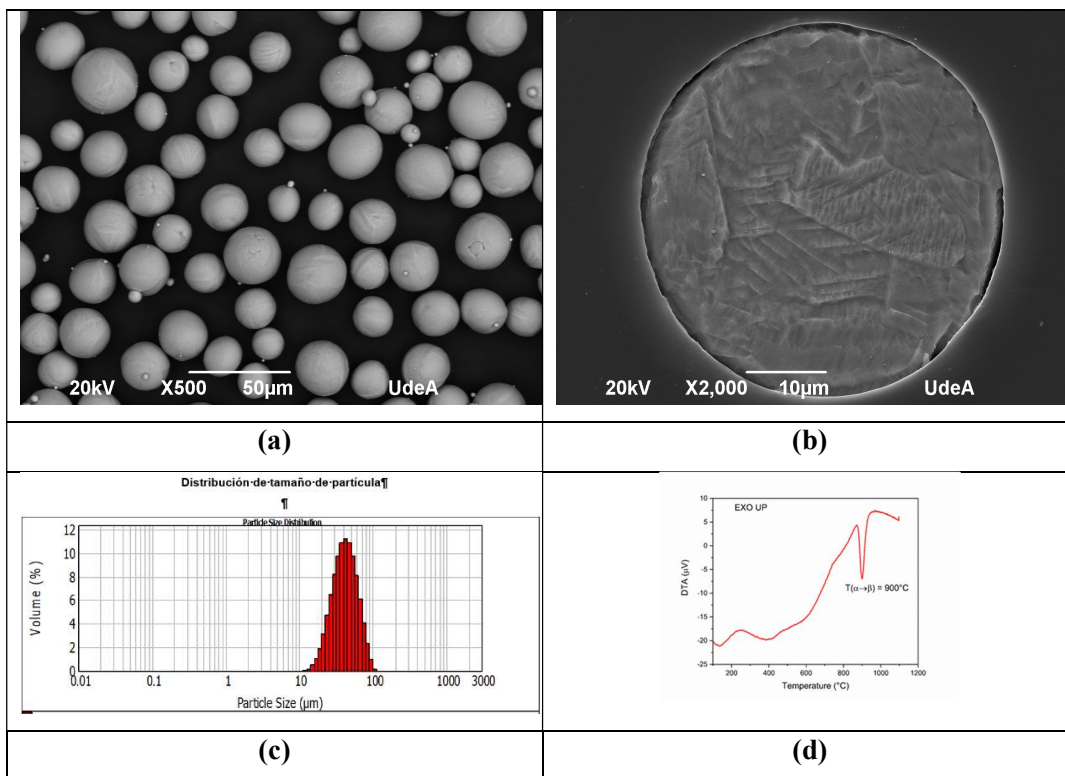


Figura 25. (a) Imagen SEM donde se muestra la morfología de los polvos de partida Ti-Cp. (b) análisis a altos aumentos partícula Ti-Cp, (c) Distribución de tamaño de partículas de los polvos de partida Ti Cp determinada por Master Sizer. (d) DTA polvo de titanio Ti-Cp.

La caracterización térmica de los polvos de titanio mediante DTA en atmósfera de argón se muestra de manera similar en la Figura 25. Se puede apreciar un inicio de la temperatura de transformación alotrópica desde la fase α -Ti a la fase β -Ti de 880°C y un pico máximo endotérmico a 900°C, que corresponde al valor de temperatura reportado para dicha transformación [47].

6.1.2 Determinación de las Mejores Condiciones de Molienda

Como se describió previamente, el proceso de molienda se realiza en un molino de alta energía Retsch E-max, utilizando viales recubiertos con zirconia y bolas del mismo material y empleando un agente controlador de proceso (PCA) tal como lo especifica la literatura [132] [133]. Varios PCA han sido estudiados para la molienda de Ti-Cp, sin embargo, los procesos con hidrocarburos líquidos permiten realizar operación de conminución a mayores velocidades, sin aumento considerable de la temperatura de proceso, característica que es fundamental para el trabajo con estos materiales. En este orden de ideas y siguiendo los protocolos del fabricante del E-Max se seleccionó el n-hexano como el PCA a utilizar en ambos materiales. Alrededor de 24g de Ti-Cp se adicionan en el recipiente de molienda con 110 gramos de bolas de ZrO₂ de 3 mm de diámetro y 20 ml de hexano conservando un BPR de 4,6 : 1. Tres diferentes velocidades de rotación fueron seleccionadas: 1000 rpm, 1400 rpm y 1700 rpm, así como tres tiempos efectivos de molienda: 2, 4 y 6 horas. La Figura 26 muestra las imágenes SEM obtenidas a esas condiciones de molienda. Se puede apreciar que a condiciones de 1000 rpm x 2 horas y 1000 rpm x 4 horas la forma de las partículas es aplanada y de tipo hojuela delgada con una morfología similar a la descrita por Bolokang et al. y Xu et al., [69] [134]. El grado de aplanamiento depende de la ductilidad del polvo y de la magnitud del impacto y la acción moledora impuesta por las bolas [63]. A mayores velocidades se obtienen altas deformaciones y reducciones del tamaño de partícula, exhibiendo una morfología angular/irregular similar a la de los polvos obtenidos por hidrurado/dehidrurado [135].

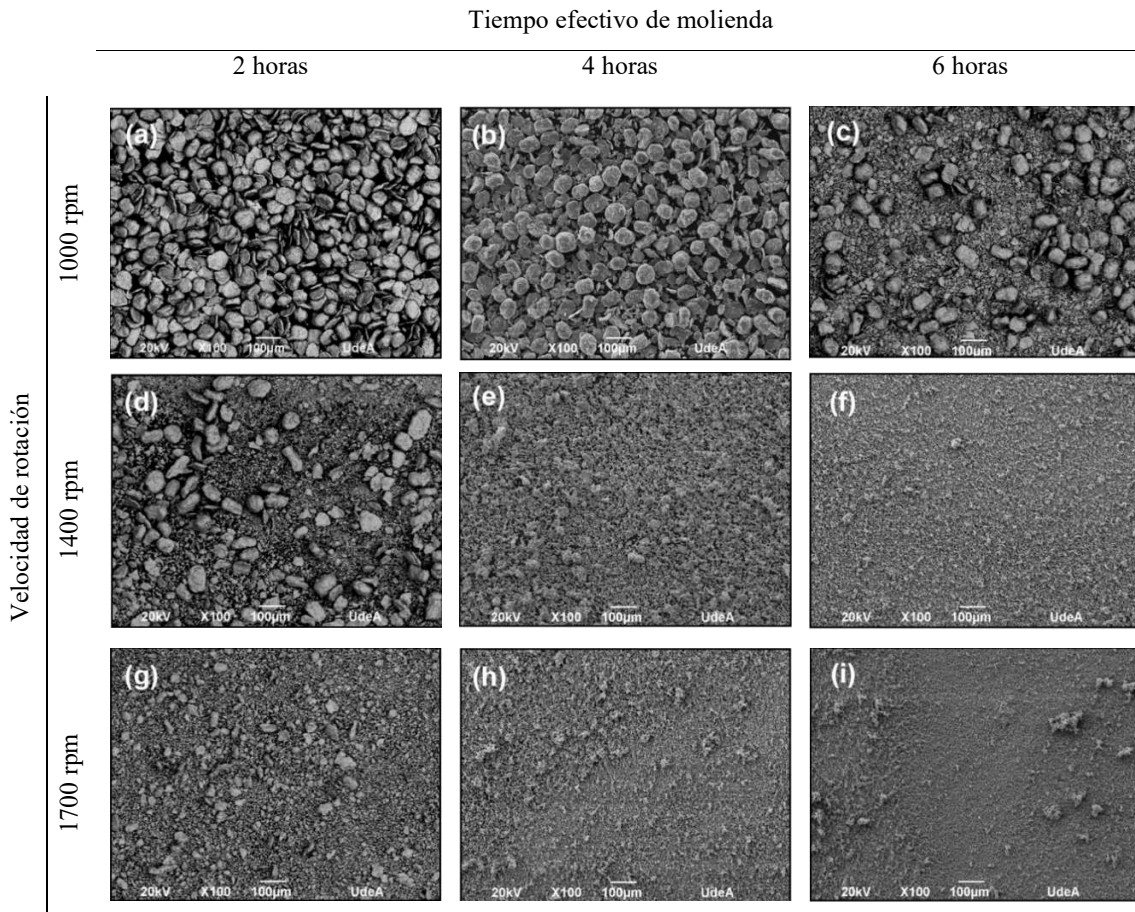


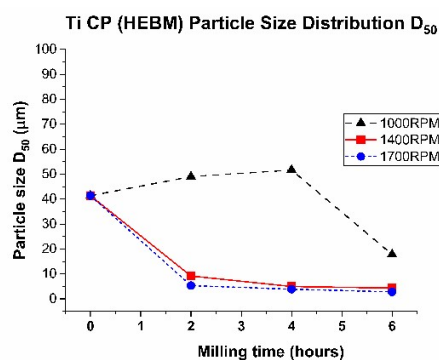
Figura 26. Imágenes SEM del polvo de titanio Ti Cp molidos a (a) 1000 rpmx2h, (b) 1000 rpmx4h, (c) 1000 rpmx6h, (d) 1400 rpmx2h, (e) 1400 rpmx4h (f) 1400 rpmx6h, (g) 1700 rpmx2h, (h) 1700 rpmx4h, (i) 1700 rpmx6h.

La Tabla 6 presenta los valores D_{10} , D_{50} and D_{90} obtenidos luego del proceso de molienda. Para las menores velocidades y cortos tiempos se observa un incremento en el tamaño de partícula y solo para mayores periodos de molienda las partículas de Ti-Cp experimentan una reducción de tamaño. La condición de 1000 rpm x 6 horas exhibe una distribución bimodal que implica la presencia de partículas gruesas y finas con un $D_{0.5}$ de 17,81 μm . El proceso

de molienda a altas velocidades (1400 rpm y 1700 rpm) trae consigo una disminución considerable del tamaño de partícula incluso desde las primeras 2 horas de proceso. A pesar de la disminución de tamaños, para la mayor condición de velocidad y tiempo se observó una aglomeración de partículas pequeñas en las muestras (1700 rpm x 6h). De acuerdo con los anteriores resultados, la fragmentación de las partículas de titanio ocurre durante las primeras dos horas de proceso para velocidades de 1400 rpm y superiores, alcanzando el estado estacionario en 6 horas de proceso.

Tabla 6. Distribución de tamaños de particular para polvos Ti Cp molidos mediante HEBM bajo diferentes condiciones de molienda.

Velocidad x tiempo	D_{0,1} (μm)	D_{0,5} (μm)	D_{0,9} (μm)
Ti-Cp	24,43	41,37	67,25
1000rpmx2h	37,81	49,03	63,45
1000rpmx4h	13,27	51,67	73,56
1000rpmx6h	10,17	17,81	59,69
1400rpmx2h	4,24	9,19	60,36
1400rpmx4h	2,95	4,96	10,03
1400rpmx6h	2,42	4,36	8,80
1700rpmx2h	2,22	5,35	27,74
1700rpmx4h	2,07	3,88	7,52
1700rpmx6h	1,64	2,82	4,71



6.1.3 Análisis Cristalográfico de Polvos Ti-Cp Molidos Mediante HEBM

La evolución de las transformaciones cristalinas ocurridas en los procesos de molienda de alta energía fue estudiada mediante difracción de rayos X. La Figura 27 muestra los patrones de DRX de los polvos de partida Ti-Cp y de las condiciones extremas en tiempo de 2 y 6 horas para todas las velocidades. De acuerdo con la ficha ICSD 98-007-6265 los picos de difracción de las muestras sin molienda corresponden a α -Ti.

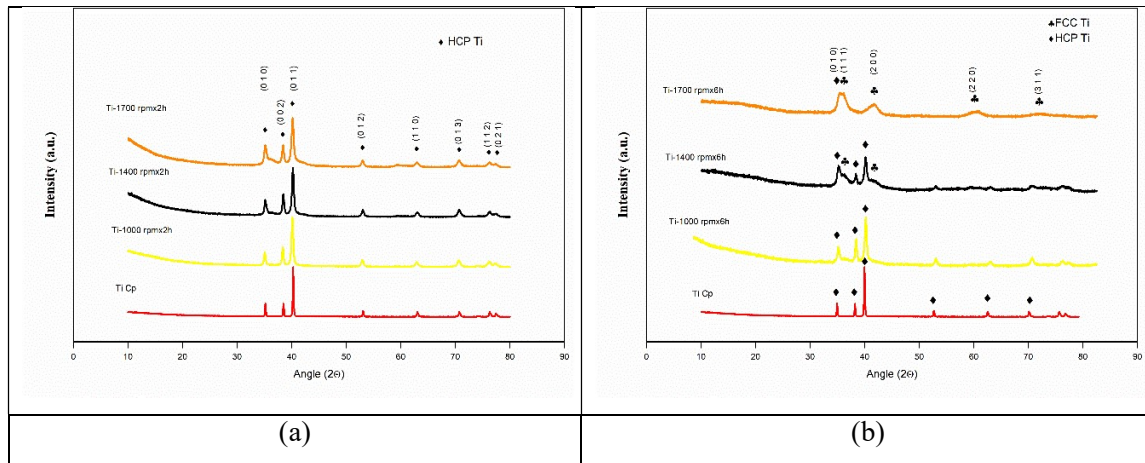


Figura 27. DRX para polvos de Ti-Cp molidos a 1000 rpm, 1400 rpm y 1700 rpm por (a) 2 horas y (b) 6 horas.

Se puede observar en los resultados DRX de muestras molidas por tiempos cortos (2 horas), que aun cuando hay un incremento en el ancho de los picos, su posición no varía, lo que significa que la estructura HCP del Ti se conserva. Para las muestras molidas a 1700 rpm se presenta gran ensanchamiento en los picos. El incremento en los anchos de un pico puede explicarse por la reducción del tamaño de cristalito debido a la formación de maclas[17]. Para la muestra 1400 rpm x 6 horas, además del ensanchamiento se observa un leve desplazamiento hacia mayores ángulos. De acuerdo con la ley de Bragg, un cambio en la posición de los picos hacia altos ángulos de difracción es debido a la reducción de las

distancias interplanares en el material [63]. El ensanchamiento del pico y el cambio en los ángulos de difracción es el resultado de la reducción del tamaño de cristalito y la generación de micro tensiones no uniformes en la red del titanio, respectivamente [17].

La Tabla 7, presenta los análisis de los parámetros estimados a partir de la evolución de los espectros DRX. Se pudo estimar que para polvos con molienda de 1000 rpm x 2 horas, el tamaño de cristalito se reduce en un 52%, mientras que para polvos con 1700 rpm x 6 horas la reducción alcanza el 84%. Las micro tensiones en la red del titanio también pueden calcularse a partir de los espectros. A 1000 rpm x 2 horas el incremento fue desde 0,00115% hasta 0,00385%, pero a mayor energía (1400 rpm x 6 horas) se obtienen variación de un orden de magnitud mayor llegando a valores de 0,0165%. El incremento de las microtensiones puede inducir un aumento en las imperfecciones estructurales a lo largo de los límites de grano [136]. En general este valor tiende a incrementar con el tiempo de molienda. Algunos reportes indican que las microtensiones continuamente incrementan a medida que disminuye el tamaño de cristalito[63].

La evolución de la densidad de dislocaciones en función de la velocidad y el tiempo de molienda muestra un ligero incremento durante los primeros estados de molienda pasando de $1,11 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ a $1,46 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ para 1000 rpm desde 2 a 6 horas. Sin embargo, para altas velocidades y tiempos de proceso (1700 rpm x 6h), la densidad de dislocaciones incrementa considerablemente hasta $22,4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Los valores de densidad de dislocaciones son comparables con aquellos obtenidos en dislocaciones de borde en metales con alta deformación plástica [137].

Los parámetros de red “a” y “c” de las muestras molidas por alta energía se distancian sutilmente del valor original del Ti-Cp. Las desviaciones en los parámetros de red a y c son causadas por las deformaciones generadas por el impacto de las partículas con las bolas y el esfuerzo compresivo generado, el cual provoca la fractura de los granos en pequeños granos nanocristalinos durante la molienda [63] [138]. Solo para altas velocidades y largos tiempos (1700 rpm x 6 horas), el parámetro de red no coincide con la estructura HCP hexagonal del Ti. Esta estructura puede ser indexada con una fase con un parámetro de red “a” promedio de 0,4329 que corresponde más con una estructura FCC. Esta estructura derivada del proceso

de molienda de alta energía ha sido verificada en el titanio por varios investigadores [21] [139] [71][72] [140] [141].

Tabla 7 . Datos de estructura cristalina obtenidos a partir del DRX del Ti-Cp a diferentes condiciones de velocidad y tiempo durante la molienda de alta energía.

Vel. de Molienda y tiempo	Parámetro de Red (nm)		Tamaño de Cristalito (nm)	Microtensión (%)	Densidad de Dislocaciones. ($\times 10^{16}/\text{m}^2$)
	(a)	(c)			
Condición Inicial. Ti-Cp	0,2946	0,4680	102,71	0,00115	0,016
1000rpmx2h	0,2955	0,4690	49,70	0,00385	0,111
1000rpmx6h	0,2951	0,4687	27,03	0,00275	0,146
1400rpmx2h	0,2949	0,4685	34,24	0,00385	0,162
1400rpmx6h	0,2933	0,4686	30,21	0,01655	0,792
1700rpmx2h	0,2949	0,4686	32,10	0,00460	0,206
1700rpmx6h	0,4329	-----	16,39	0,03250	2,244

Los procesos de molienda de los polvos de titanio nos permiten concluir que la condición definida como Ti-1400rpmx2h, presenta características interesantes a saber: Una distribución de partículas dual, donde el D_{50} es inferior a 10 micras, cambios en el tamaño de cristalito y aumento en los defectos de red manteniendo la estructura cristalina del titanio según los espectros de DRX. El estudio del comportamiento bajo sinterización en atmósfera de argón de estos polvos el cual se encuentra en el artículo propio de la referencia [142], nos permitió concluir que condiciones de baja energía de molienda permiten obtener materiales con bajas propiedades mecánicas a compresión y con poca formación de segundas fases, mientras que altas energías de molienda permiten obtener materiales con alta resistencia a la

compresión, muy baja ductilidad y alta presencia de segundas fases. La condición de polvos Ti-1400rpmx2h sinterizados en atmósfera de Argón a 1100°C presenta un buen balance de propiedades mecánicas con bajos niveles de formación de segundas fases duras de TiC (<6%) y de óxidos, por lo que los polvos con condición de molienda Ti-1400rpmx2h constituye un buen candidato para posteriores procesos de mezcla y sinterización con polvos de magnesio.

6.1.4 Conclusiones Parciales

- Los polvos de titanio de partida están acordes a lo especificado para el material Ti Cp grado 2 fabricado por procesos de atomización, con un tamaño de partícula adecuado para ser utilizado en posteriores procesos de sinterización.
- Durante los procesos de molienda de alta energía de titanio es posible encontrar tamaños de partícula promedio inferiores a 10 micras durante las primeras dos horas de molienda, pero con altas velocidades de rotación, conservando la estructura HPC del titanio en buena medida. Para altas velocidades de molienda y mayores tiempos (cerca de 6 horas) la estructura cristalina se modifica e incluso puede cambiar de HCP a FCC.
- Aunque el proceso de molienda de alta energía utilizando PCA orgánico puede inducir a contaminación cruzada y a pesar de trabajar en atmósferas inertes ricas en argón al interior de la Globebox, los procesos térmicos de sinterización de polvos de Ti indican que se deben seleccionar polvos cuyas modificaciones permitan obtener bajas cantidades de segundas fases en las posteriores etapas de sinterización por HIP. De igual manera se deben seleccionar polvos modificados por HEBM con adecuadas características de distribución de tamaños de partículas de manera que se favorezcan los posteriores procesos de aleación. En este sentido los hallazgos del presente capítulo, junto con los artículos de autoría propia nos permiten concluir que la mejor selección de polvos para posteriores procesos de aleación con Mg la constituye los polvos con HEBM de Ti - 1400 rpm x 2h.

6.2 Molienda de Alta Energía de Polvos de Magnesio

6.2.1 Polvos de Partida, Composición, Morfología y Distribución de Tamaño de Partícula

La composición química de los polvos de magnesio (suministrados por: Tangshan Weihao Magnesium Powder Co Ltd.) se muestra en la Tabla 8. En la Figura 28 se observa la morfología de las partículas. En ella se puede observar que el polvo de magnesio exhibe una morfología esférica con diámetros superiores a 10 μm . Un corte transversal de una partícula pulida espejo y luego atacada con Nital 2 permite observar la microestructura de granos equiaxiales al interior de la partícula. Los análisis de distribución de tamaños de partícula realizados por Master Sizer muestran que el polvo comercial de magnesio tiene 90% de la distribución de partículas en tamaños menores o iguales a 39,67 μm ($D_{0.90}^-$) y que el diámetro medio de partícula es del orden de ($D_{0.5}^-$) 23,73 μm con un ($D_{0.1}^-$) de 12,77 μm , lo que confirma la información entregada por el fabricante (dato del fabricante $D_{0.5}^- = 22,5 \mu\text{m}$). La caracterización térmica de los polvos de Mg mediante DSC se muestra en la Figura 28. Se puede apreciar un pico correspondiente a la temperatura de fusión del Mg que para el caso presente correspondería a 654,05°C.

Tabla 8. Composición química de polvo comercial de magnesio.

Elemento	Zn	C	Fe	Otros	Volatiles	Mg
Contenido (% wt.)	0,0077	0,004	0,008	0,09	0,08	99,81

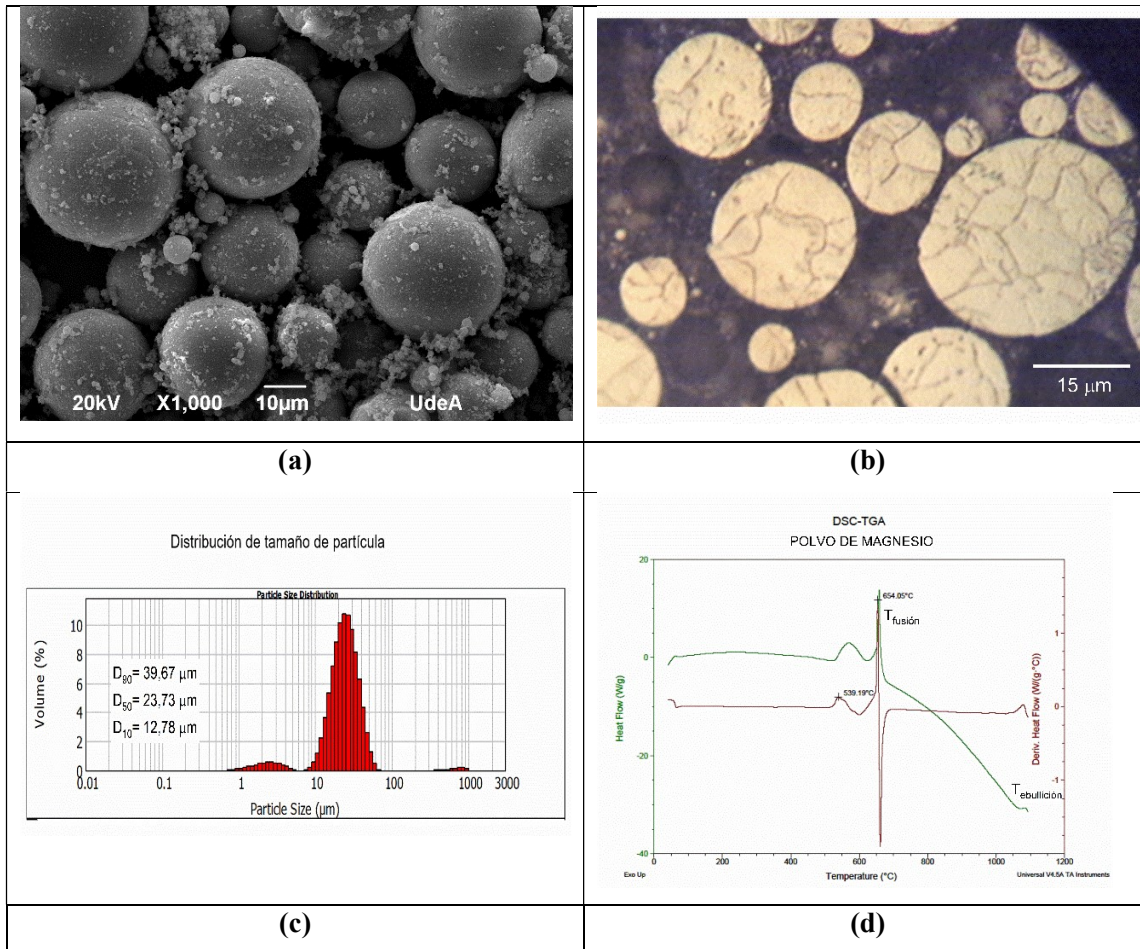


Figura 28. (a) Imagen SEM donde se muestra la morfología de los polvos de partida Mg. (b) análisis metalográfico del polvo y tamaño de grano, (c) Distribución de tamaño de partículas de los polvos de partida Mg determinado por Master Sizer. (d) DTA polvo de Magnesio con su punto de fusión.

6.2.2 Determinación de las Mejores Condiciones de Molienda

A partir de estudios previos, se ha establecido que para alcanzar un mejor efecto de conminución, se hace necesario generar una transición del mecanismo dúctil hacia un mecanismo frágil. Para ello se estudian entonces las variables de velocidades de molienda y tiempo que permitan en dos estados de proceso o dos etapas generar esos cambios en el Mg

[58] [75]. Durante el primer estado, se busca aplicar un alto grado de deformación plástica y durante el segundo estado se busca refinar las partículas a partir de la intensidad del esfuerzo aplicado a las mismas.

Se seleccionaron entonces dos pasos o etapas de molienda utilizando n-hexano como PCA y las mismas condiciones de proceso descritas en la metodología para evitar oxidación. El primer paso utiliza bolas de ZrO_2 de 10 mm de diámetro a dos velocidades, 600 y 1000 rpm y un BRP de 8:1. Los tiempos escogidos para este paso fueron de 10 y 6 horas, respectivamente. El segundo paso utiliza bolas más pequeñas de 3 mm a una velocidad de 1400 rpm con un BPR de 10:1 por 3 horas. Las imágenes SEM de la combinación de los pasos 1 y 2 se presenta en la Figura 29.

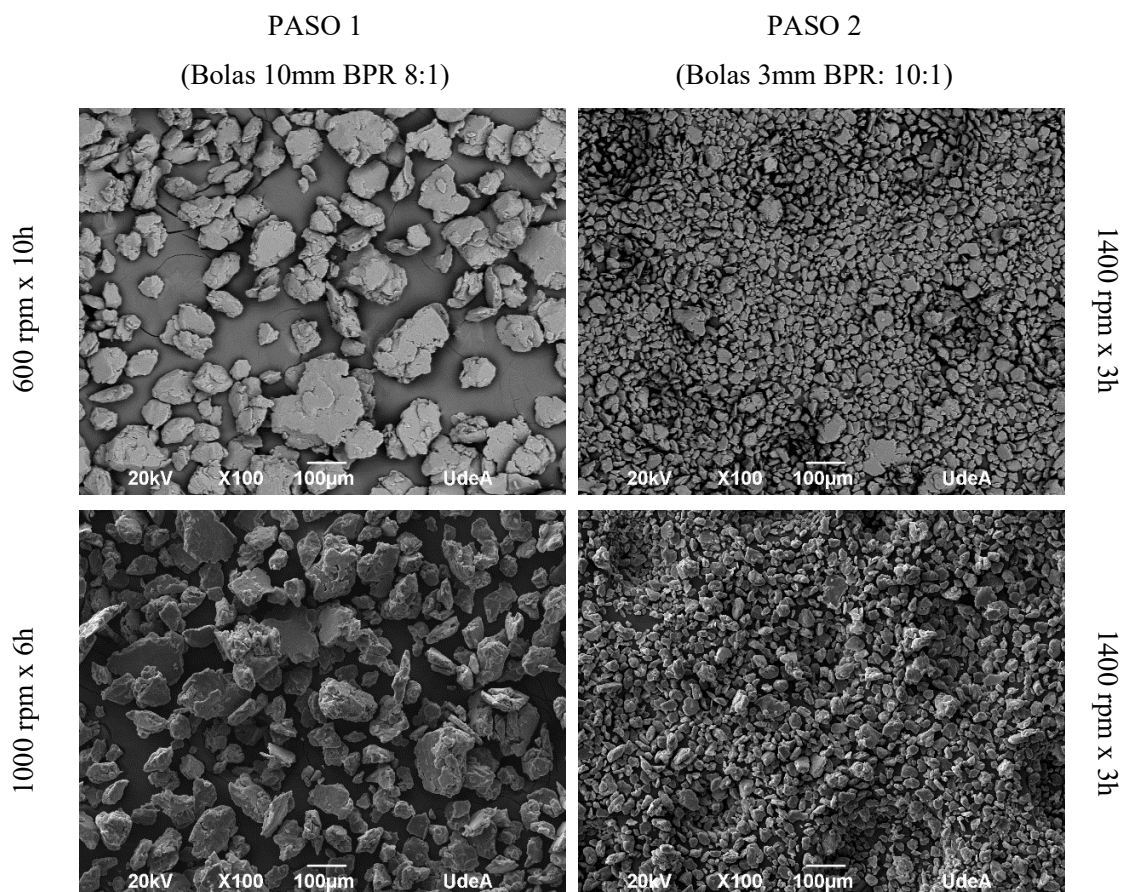


Figura 29. Imágenes SEM molienda de polvos de Mg en uno y dos pasos.

Tabla 9. Distribución de tamaños de particular para polvos de Mg molidos mediante HEBM en uno y dos pasos.

	PASO 1			PASO 2		
Velocidad x tiempo	600 rpm x 10h			1400 rpm x 3h		
	D _{0,1} (μm)	D _{0,5} (μm)	D _{0,9} (μm)	D _{0,1} (μm)	D _{0,5} (μm)	D _{0,9} (μm)
	16,83	53,40	99,32	5,82	14,66	25,78
Velocidad x tiempo	1000 rpm x 6h			1400 rpm x 3h		
	D _{0,1} (μm)	D _{0,5} (μm)	D _{0,9} (μm)	D _{0,1} (μm)	D _{0,5} (μm)	D _{0,9} (μm)
	17,50	55,33	91,48	6,74	15,07	28,45

La Tabla 9 presenta los valores D₁₀, D₅₀ and D₉₀ obtenidos luego del proceso de molienda de Mg en uno y dos pasos. Los polvos de partida traen una distribución de tamaño promedio de 23,73 μm, por tanto, se evidencia que en el primer paso el tamaño de las partículas aumenta hasta valores de 53,4-55.3 μm. Esto se debe principalmente a la deformación que sufren los polvos, además de la aglomeración y soldadura entre partículas. En el segundo paso evidentemente los polvos disminuyen de tamaño y llegan a valores promedio de 14,66 μm-15,07 μm. Sin embargo, al tener presente la similitud en los valores finales, se puede decir que la condición más adecuada es aquella en la que se gaste menos tiempo y corresponde a la establecida como Mg- 1000 rpm x 6h/ 1400 rpm x 3h cuyo D₅₀ presenta un tamaño promedio de partícula de 15,07 μm.

De manera similar al polvo de Ti y con el objetivo de estudiar los posibles cambios cristalográficos del polvo de Mg con HEBM, se realizaron los análisis respectivos por DRX. En la Figura 30 se observan los patrones DRX de las muestras de polvo de Mg. Basados en los resultados, se puede apreciar que los picos de Mg de los polvos molidos sufrieron ensanchamiento, lo cual está asociado a una disminución del tamaño del cristalito y al incremento en las microdeformaciones [81] [143]. Adicionalmente, se observan cambios en la intensidad de los picos principales de los polvos molidos, donde el pico correspondiente

al plano (002) sufrió cambios de intensidad, siendo más notorio durante la primera etapa de molienda que en la segunda. En la literatura se ha reportado que el Mg se deforma principalmente por el plano basal (001) [144] [145]. El plano (002) tiene la misma disposición atómica que el plano basal (001) y cualquier cambio que presenta el Mg (002) es producto del Mg (001). Como resultado, el incremento del pico Mg (002) de la etapa 1 se encuentra asociado a la aparición de una textura basal en Mg (001) que ocurre por la alta deformación a que fueron sometidas las partículas en esta etapa [79][78]. Luego, durante la segunda etapa de molienda, entiéndase la etapa final de 1400 rpm x 3h, se aprecia una disminución de la altura de este pico, debido a que al ser la etapa de mayor intensidad de molienda (con una energía 33,2 y 18 veces mayor que la de la energía total de la etapa 1), generó una mayor disipación de energía en forma de calor, causando un reordenamiento de sus cristales debido a fenómenos de recristalización del Mg [79].

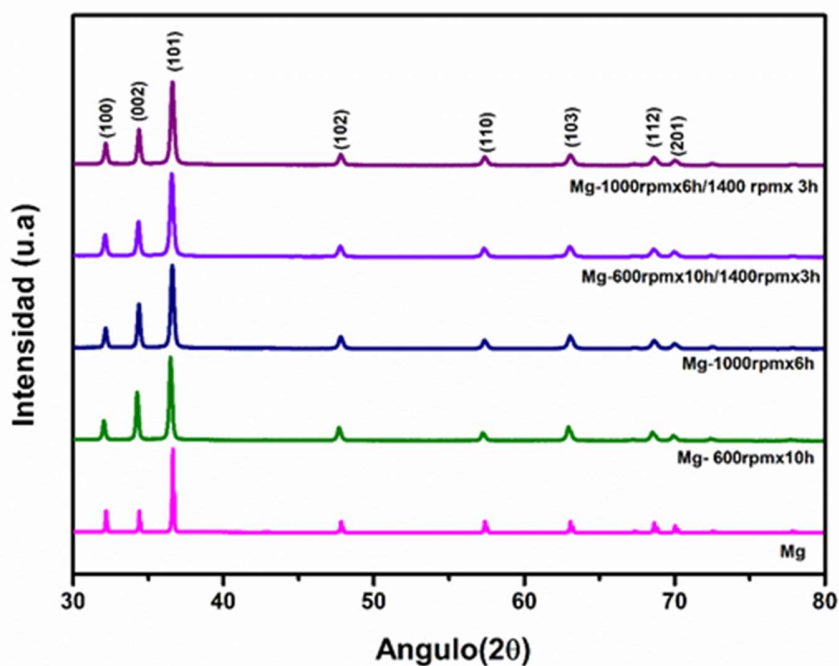


Figura 30. Patrones DRX de los polvos de Mg puro sin moler y molidos tanto durante la primera etapa (Mg-600rpm x10h y Mg-1000rpmx6h) como en la segunda etapa (Mg-600rpm x 6h/1400rpm x 3h y Mg-1000 rpm x 6h/1400 rpm x 3h).

En la Tabla 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 empleados. En la primera etapa de la molienda del Mg, la condición de 600 rpm x 10h y 1000 rpm x 6h alcanzaron disminuciones del tamaño de cristalito del 59% y 65% respectivamente; acompañados de un aumento en las microdeformaciones de ~2 y ~3 veces. Posteriormente, la segunda etapa permite que los polvos molidos alcanzaran una reducción total del tamaño del cristalito del 68% para 600 rpm x 10h/ 1400 rpm x 3h y 69% para 1000 rpm x 6h/ 1400 rpm x 3h, con un leve incremento de las microdeformaciones. De manera similar al titanio, los valores obtenidos en densidad de dislocaciones para el Mg son comparables a los valores límites de densidad de dislocaciones en metales conseguidos por deformación plástica [137], alcanzando un incremento de ~ 10 veces al final de las moliendas. A pesar de la deformación plástica a las que fueron sometidos los polvos de Mg; los parámetros de red "a" y "c" de las muestras molidas de Mg no tiene un cambio considerable en comparación a la muestra original.

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

Vel. de molienda x tiempo	Tamaño de cristalito (nm)	Microdeformaciones (%)	Densidad de dislocaciones ($\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)	Parámetros de red (nm)	
				(a)	(c)
Condición inicial	121.3	0.101	1.10	0.3209	0.5211
600 rpm x 10h	49.8	0.233	6.17	0.3215	0.5221
1000 rpm x 6h	42.5	0.271	8.42	0.3212	0.5216
600 rpm x 10h/ 1400 rpm x 3h	38.0	0.301	10.46	0.3212	0.5214
1000 rpm x 6h/ 1400 rpm x 3h	38.9	0.294	9.99	0.3211	0.5214

Algunas investigaciones han establecido que para la molienda de polvos de Mg se debe buscar una transición de su característica dúctil a la frágil por medio de un proceso de pre deformación de los polvos [74] [146], y de allí se deriva que los procesos de molienda de este metal en particular se realicen en dos pasos. Luego del paso 1 de molienda las partículas

adquieren cierto grado de fragilidad, mientras que el paso 2 permite lograr un mayor grado de conminución de la partícula, modificando no solo el tamaño de la misma, sino también generando disminución en el tamaño de cristalito y aumento de las micro deformaciones y densidad de dislocaciones [79]. La energía transferida por el proceso de molienda es mucho mayor cuando se utiliza el proceso que incluye el paso a la mayor velocidad pero menor tiempo, lo cual se traduce en mayores defectos en el cristal que pueden ser aprovechados para posteriores procesos de aleación [121]. Si tomamos en consideración solo la respuesta en el tamaño final de la partícula, también encontraremos favorable la escogencia de un menor tiempo global de procesamiento por molienda de alta energía. Según lo anterior, los procesos de molienda de los polvos de magnesio nos permiten concluir que la condición más apropiada para posteriores procesos de mezclado y sinterización corresponde a la definida como Mg-1000 rpm x 6h/ 1400 rpm x 3h.

6.2.3 Conclusiones Parciales.

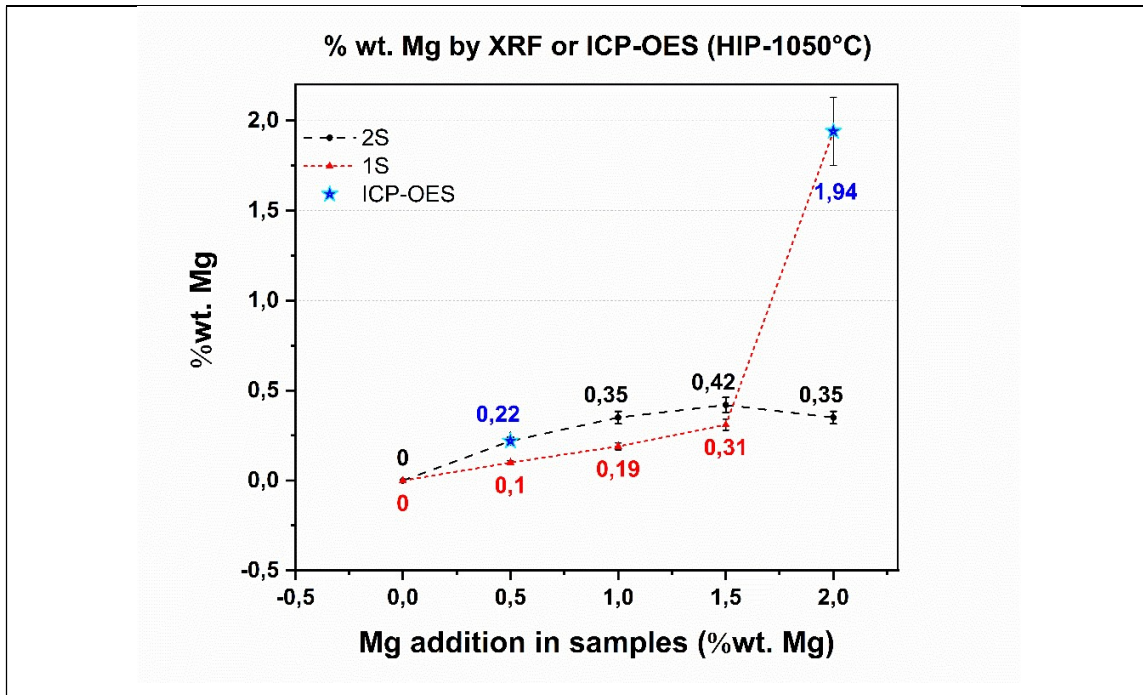
- El proceso de molienda de alta energía de polvos de magnesio indica que la mejor condición de molienda se obtiene en dos etapas. Para nuestro caso particular la primera etapa realizada a 1000 rpm x 6 h permite una adecuada deformación de la partícula mientras que la segunda etapa (1400 rpm x 3 h) permite refinar la partícula obteniendo al final de ambas etapas un tamaño medio de partícula cercano a 15 μm .
- El proceso de molienda de alta energía genera leves cambios cristalográficos del polvo de magnesio identificados mediante los patrones de DRX, sin embargo, a pesar de la alta energía generada en los procesos de molienda, no es posible modificar la estructura cristalina del material ni causar una fuerte texturización. De igual manera no se generan segundas fases durante los procesos de molienda con PCA orgánico, ni contaminación cruzada, lo que indica que el magnesio permanece en gran medida con muchas de las condiciones originales.
- Según lo anterior, la selección de la mejor condición corresponde a aquella en la que se obtenga un tamaño de partícula promedio adecuada y condiciones al interior de la

partícula apropiadas con mayores defectos en el cristal que permitan su posterior aleación con el titanio. En este orden de ideas la mejor condición para el presente estudio se obtiene a partir de la molienda de magnesio a 1000 rpm6h/1400rpm3h.

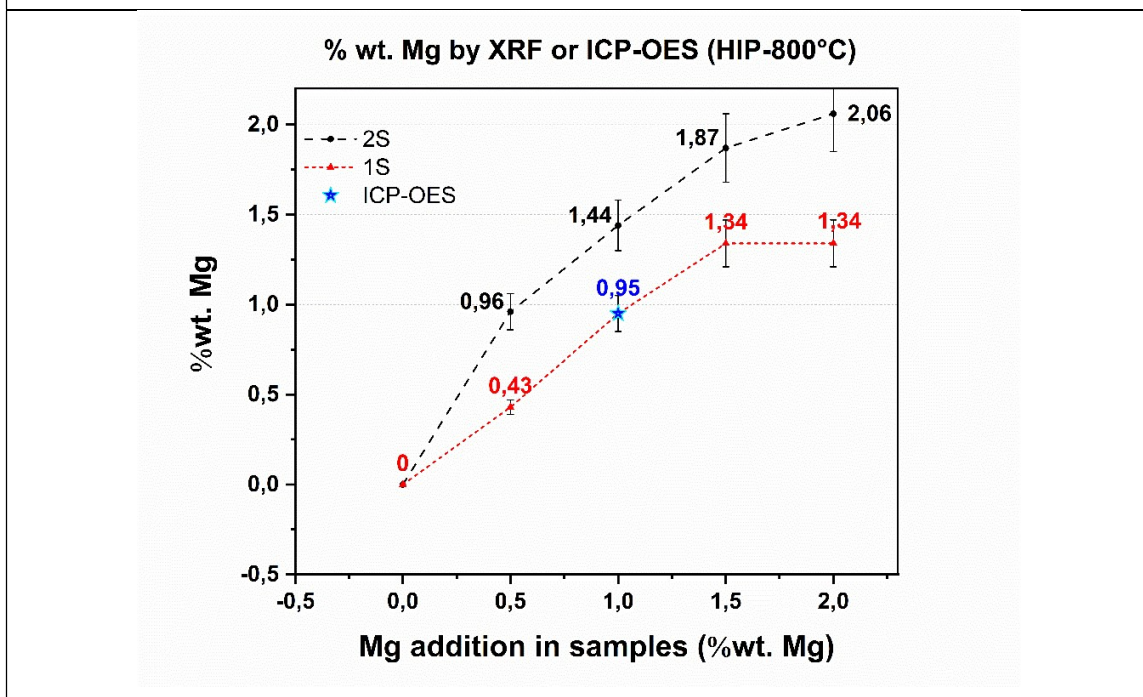
6.3 Procesamiento Mediante HIP Aleaciones de Matriz Titanio $Ti_{(1-x)}-Mg_{(x)}$

6.3.1 Análisis de Composición Química, Intersticiales y Densidad

Las imágenes de la Figura 31 presentan los análisis de composición química obtenidos por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Aunque no es común la cuantificación del elemento de aleación para las aleaciones de titanio, los nuevos equipos como el Axios-Panalytical incluyen cristales multicapa para mejorar la precisión del análisis de elementos ligeros que permiten medir desde berilio hasta el magnesio [147] y el análisis de aleaciones de Ti por esta técnica está indicado en las normas ASTM E-539 (Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry) y ASTM B988 (Powder Metallurgy (PM) Titanium and Titanium Alloy Structural Components). Otras técnicas analíticas como la espectrometría de emisión con fuente de excitación ICP (ICP-OES), permiten obtener mayor precisión de los análisis, manejando límites de detección menores, del orden de partes por millón. Solo un grupo de muestras seleccionadas se evaluó por dicha técnica ya que se trata de una técnica destructiva y de alto costo. El error de medida estimado por el laboratorio para ICP-OES es del 10%.



(a)



(b)

Figura 31. Determinación del porcentaje en peso de aleante (%wt. Mg) por XRF o ICP-OES. (a) HIP1050°C (b) HIP 800°C

Aunque las cantidades de Mg obtenidas no coinciden exactamente con la cantidad de Mg añadida a las mezclas, es evidente que en las muestras sinterizadas a alta temperatura (1050°C) la cantidad de Mg incorporada a la aleación es mucho menor que en las muestras sinterizadas a 800°C, lo que implica una pérdida de magnesio en el proceso a alta temperatura debido a la volatilización del Mg [26]. A alta temperatura, la cantidad de Mg incorporada en las muestras 2S (dos pasos) es mayor que en las muestras 1S, excepto en la muestra denominada Ti-2%wt. Mg (1S) HIP1050°C, la cual presenta un comportamiento atípico distanciándose de la tendencia. Esta muestra atípica fue verificada por XRF, ICP-OES y SEM-EDS presentando en todos los casos valores cercanos al 2% en peso.

A 800°C en el HIP, se observa una clara tendencia de aumento progresivo del % de Mg incorporado en la aleación, acercándose a la composición esperada en las mezclas. De forma similar para las muestras 2S la cantidad de Mg incorporada en la aleación es mayor comparada con la 1S, lo que significa que en la mayoría de los casos el proceso de molienda en dos pasos incorpora más magnesio al titanio.

Densidad

Para estimar el grado de densificación alcanzado por las muestras, las densidades experimentales se relacionaron contra las densidades teóricas obteniendo así el porcentaje de densidad relativa (%DR). Para efectos prácticos las muestras son cotejadas en función del porcentaje de aleante adicionado en la mezcla original y no en función del porcentaje real estimado por XRF/ICP-OES. La Figura 32 presenta las gráficas de %DR vs aleación para cada condición de procesamiento en el HIP. Se puede observar que las muestras procesadas a mayor temperatura (1050°C) presentan los valores más altos de densidad relativa en comparación con las muestras de 800°C. Para adiciones de magnesio de hasta 1,5% en peso hay un incremento en la densidad relativa con relación al proceso de molienda, siendo mayor la densidad para el proceso denominado de dos pasos (2S) para todas las temperaturas evaluadas. Las muestras de titanio con altas adiciones de magnesio (2% wt.) presentan bajos

valores de densidad relativa para todas las condiciones de proceso en HEBM o HIP lo que implica que a cantidades mayores de adición de Mg las tendencias en el comportamiento de la aleación varían considerablemente. Puede observarse que las muestras de Ti-Cp a 1050°C y 800°C presentan bajas densidades relativas con un comportamiento contrario a las demás mezclas, donde los polvos de un paso (1S) con morfología alargada presentan mayor densificación que los polvos de dos pasos (2S) con mayor conminución.

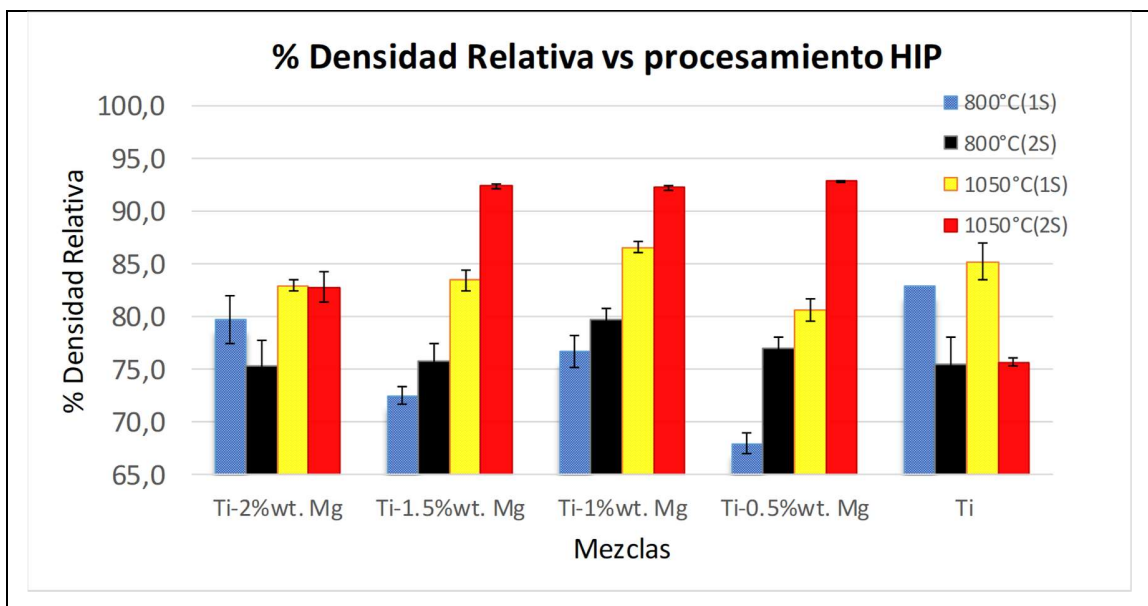


Figura 32. Densidad relativa en función de las variables de procesamiento en HIP para aleaciones de matriz titanio. $Ti_{(1-x)}-Mg_{(x)}$.

Intersticiales

Para ciertas aleaciones se realizaron análisis de los elementos intersticiales a saber oxígeno, carbono y nitrógeno en porcentaje utilizando un equipo LECO CS-200. Los resultados promedio de tres mediciones de cada elemento se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Contenidos de Intersticiales en muestras de Ti-Cp así como Ti(1-x) Mg(x) seleccionadas.

<i>Muestra</i>	<i>Contenido en Carbono (%)</i>	<i>Contenido en Oxígeno (%)</i>	<i>Contenido en Nitrógeno (%)</i>
Ti-Cp (HIP 1050°C)	2,626	1,84	0,028
Ti-2%wt.Mg(1S)-HIP1050°C	2,220	3,59	0,071
Ti-1%wt.Mg(2S)-HIP1050°C	1,649	2,35	0,191
Ti-1%wt.Mg(2S)-HIP 800°C	3,089	3,98	0,198
Ti-0,5%wt.Mg(1S)HIP 800°C	1,399	5,89	0,215

Se puede observar un aumento en el contenido de oxígeno y carbono del Ti-Cp procesado por HEBM y sinterizado en HIP a 1050°C si lo comparamos con sus polvos de partida (Tabla 5), donde tanto el carbono como el oxígeno aumentan considerablemente y solo el nitrógeno se mantiene en los valores nominales. Se sabe del efecto que el oxígeno intersticial tiene en la resistencia mecánica de Ti-Cp, donde incrementos de hasta 0,5% oxígeno puede aumentar al doble su resistencia mecánica [42]. Sin embargo, para la muestra Ti-Cp -HIP 1050°C, los valores analizados en oxígeno son bastante altos y por tanto están más relacionados con los altos niveles de porosidad que presentan las muestras. Tal afirmación se realiza a partir de análisis SEM-EDX del polvo de partida Ti-1400rpmx2h y de los valores de resistencia mecánica a compresión, así como la ductilidad de la muestra sinterizada, la cual no presenta grandes desviaciones del comportamiento típico del Ti-Cp. Se observa que las aleaciones Ti-0,5%wt. Mg(1S)-HIP800°C con más alta concentración en oxígeno son también las de más baja densidad (más porosas) y que la aleación de menos concentración es la de más alta densidad, por lo que la concentración estimada está íntimamente ligada a la porosidad interna del material.

Por el lado del porcentaje de carbono es sabido del efecto que el elemento tiene y la facilidad termodinámica para difundirse en el titanio a moderada y alta temperatura, por lo que la presencia de este elemento tiene relación con el proceso de molienda de alta energía de estos

materiales, más específicamente aportado por los PCA utilizados a saber n-hexano y Acido Esteárico, los cuales, bajo ciertas condiciones de molienda aportan el carbono debido a su descomposición y posterior procesado térmico [64] [68] [69] [148] [142].

6.3.2 *Análisis Microestructural*

El análisis metalográfico se utilizó como punto de partida para el análisis microestructural de los materiales sinterizados. En el presente caso por tratarse de aleaciones con altos contenidos de titanio se hace necesario el ataque preferencial de la fase que corresponde a la matriz. En algunos casos se puede observar que el reactivo de ataque Kroll disuelve o ataca algunas fases específicas que se presentan en la superficie o en puntos como límites de grano o zonas de unión entre partículas; sin embargo, las imágenes metalográficas complementadas con SEM-EDS permiten diferenciar las características de las muestras y las fases presentes.

La Figura 33 presenta las microestructuras de las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de dos pasos (2S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla. Se puede observar para las muestras de 0,5%, 1% y 1,5% de Mg una microestructura bimodal compuesta por granos gruesos-alargados de Ti- α derivados del proceso de deformación por molienda [149] y granos finos de Ti- α , en donde los granos finos rodean a los granos gruesos siendo estos últimos la matriz. A bajos aumentos es posible observar algunos poros en la muestra; sin embargo, en las zonas libres de porosidades se observa una buena unión entre los granos lo que presume un buen proceso de sinterización a dicha temperatura. Para la muestra Ti-2%wt.Mg(2S)-HIP1050°C se observa una microestructura distinta compuesta principalmente de granos gruesos de Ti- α con dos morfologías, la primera de carácter equiaxial típica del titanio de elevada pureza y la segunda bimodal ($\alpha+\beta$) típica de materiales a base titanio con altos contenidos de aleantes, principalmente betágenos [150]. A esta magnificación es posible observar poros de gran tamaño, lo cual está acorde al valor de densidad estimado previamente. De las imágenes se concluye que a pesar de utilizar un proceso que incluye una alta presión de compactación y

adecuado tiempo de sostenimiento, factores que reducen los poros largos localizados [151] y utilizar altas temperaturas que reducen el grado de porosidad en el Ti [152], no se alcanza una completa densificación [153]. Se estima que usar temperaturas más altas, entre 1200°C y 1300°C es necesario para reducir considerablemente el volumen final de microporosidades [154], aunque no se eliminan un 100% [151].

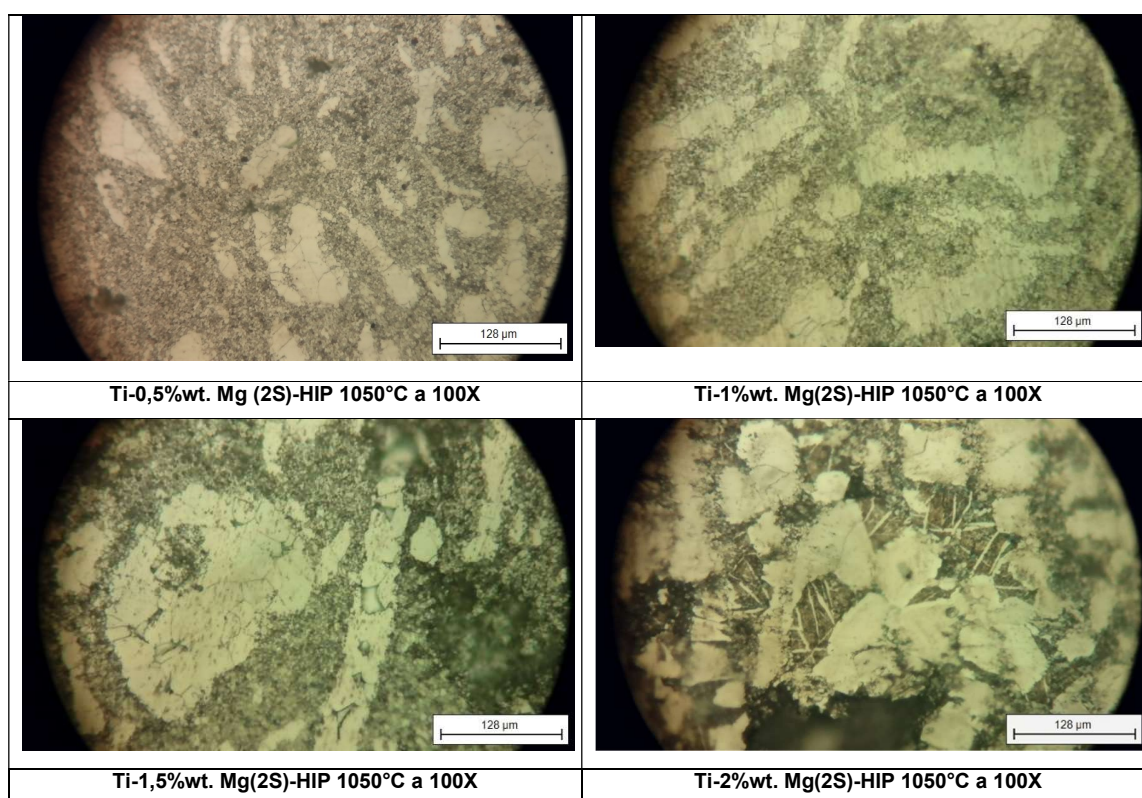


Figura 33. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de dos pasos (2S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.

La Figura 34 presenta las microestructuras de las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de un paso (1S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla. Se puede observar para las muestras de 0,5% y 1,5% de Mg una microestructura de

grano fino equiaxial de Ti- α más homogénea en tamaño y para adiciones de 1%wt. y 2%wt. de Mg se observan las dos microestructuras; la dual α/β (Zonas más oscuras de la imagen) y la equiaxial fina de Ti- α . Según otros reportes, esta estructura acicular gruesa (dual) también fue observada en muestras Ti-Mg producidas por inmersión de placas de Ti en vapor de Mg por 48h [127].

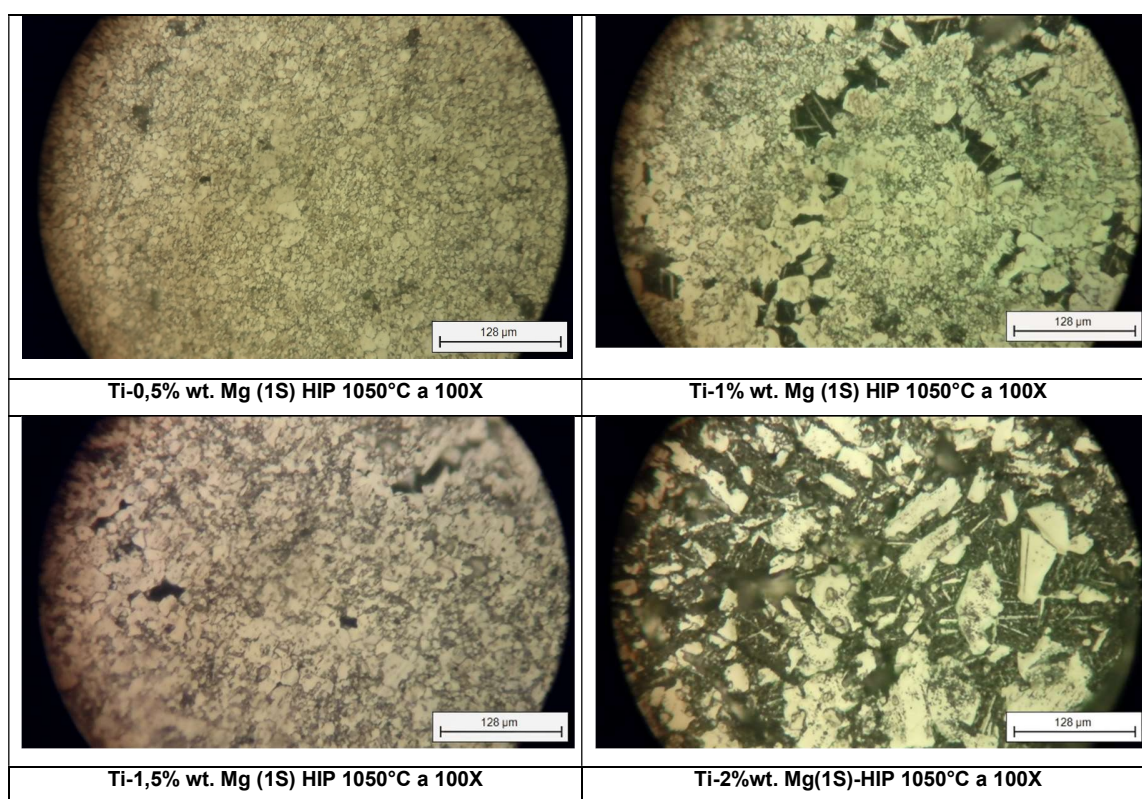
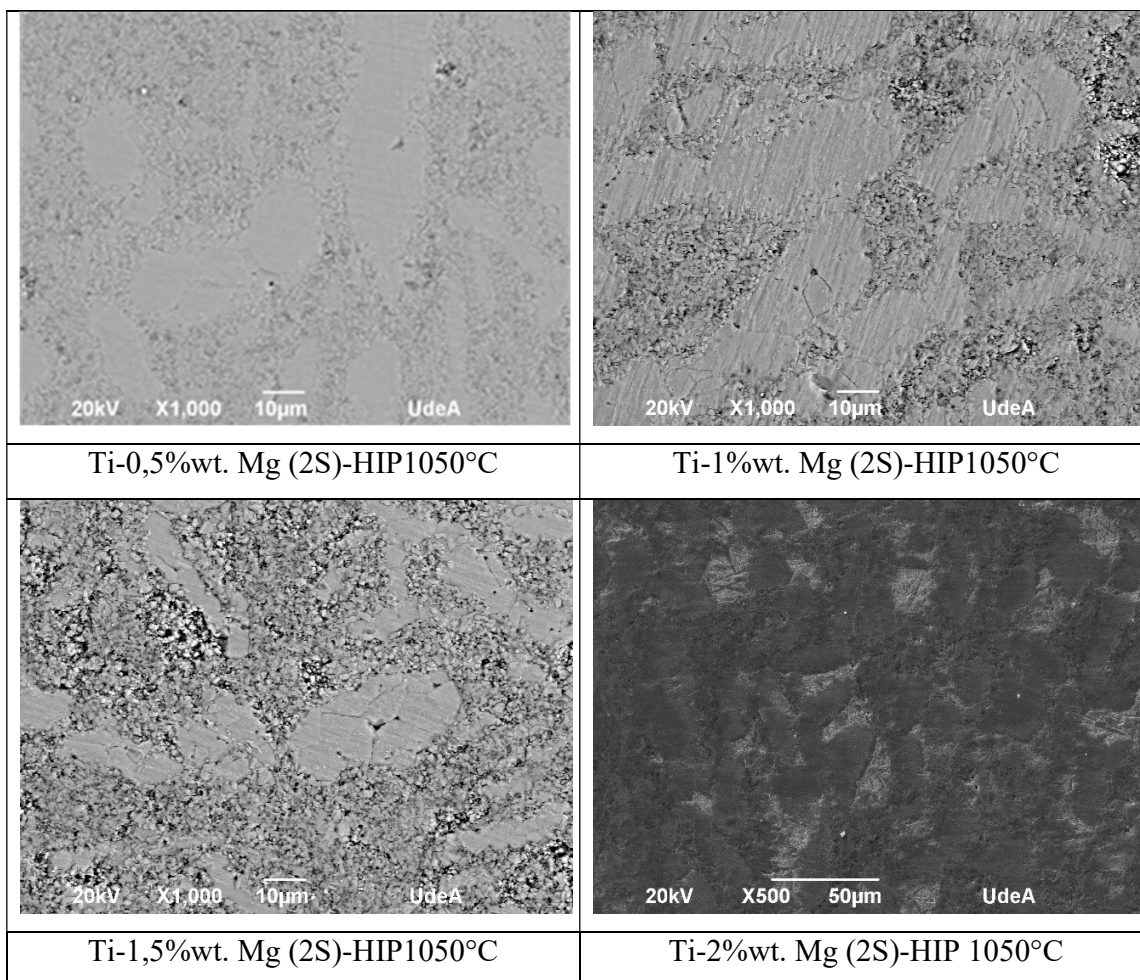


Figura 34. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 1050°C en HIP para polvos con molienda de un paso (1S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.

Para observar con mayor detalle las principales características de las anteriores microestructuras se realizaron análisis mediante SEM-EDS en zonas representativas. Las

imágenes de la Figura 35 presentan los detalles de las microestructuras. Para las muestras Ti-0,5%wt. Mg(2S)-HIP1050°C, Ti-1%wt. Mg(2S)-HIP1050°C y Ti-1,5%wt. Mg(2S)-HIP1050°C se observa la similitud de sus microestructuras presentando zonas de grano fino y zonas de grano grueso alargadas, mientras que la microestructura de la muestra Ti-2%wt. Mg(2S)-HIP 1050°C tiene granos más uniformes, de tamaño similar y regiones de microestructura dual (de color claro en la imagen). Para las muestras Ti-0,5%wt. Mg(1S)-HIP 1050°C y Ti-1,5%wt. Mg(1S)-HIP1050°C se observa la microestructura de grano equiaxial fino, mientras que para las muestras Ti-1%wt. Mg(1S)-HIP1050°C y Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP1050°C se observa la microestructura dual (α/β) y equiaxial α . Es importante destacar en estas últimas dos muestras la presencia de esa estructura dual y su morfología acicular típica de materiales con fases alfa y beta.



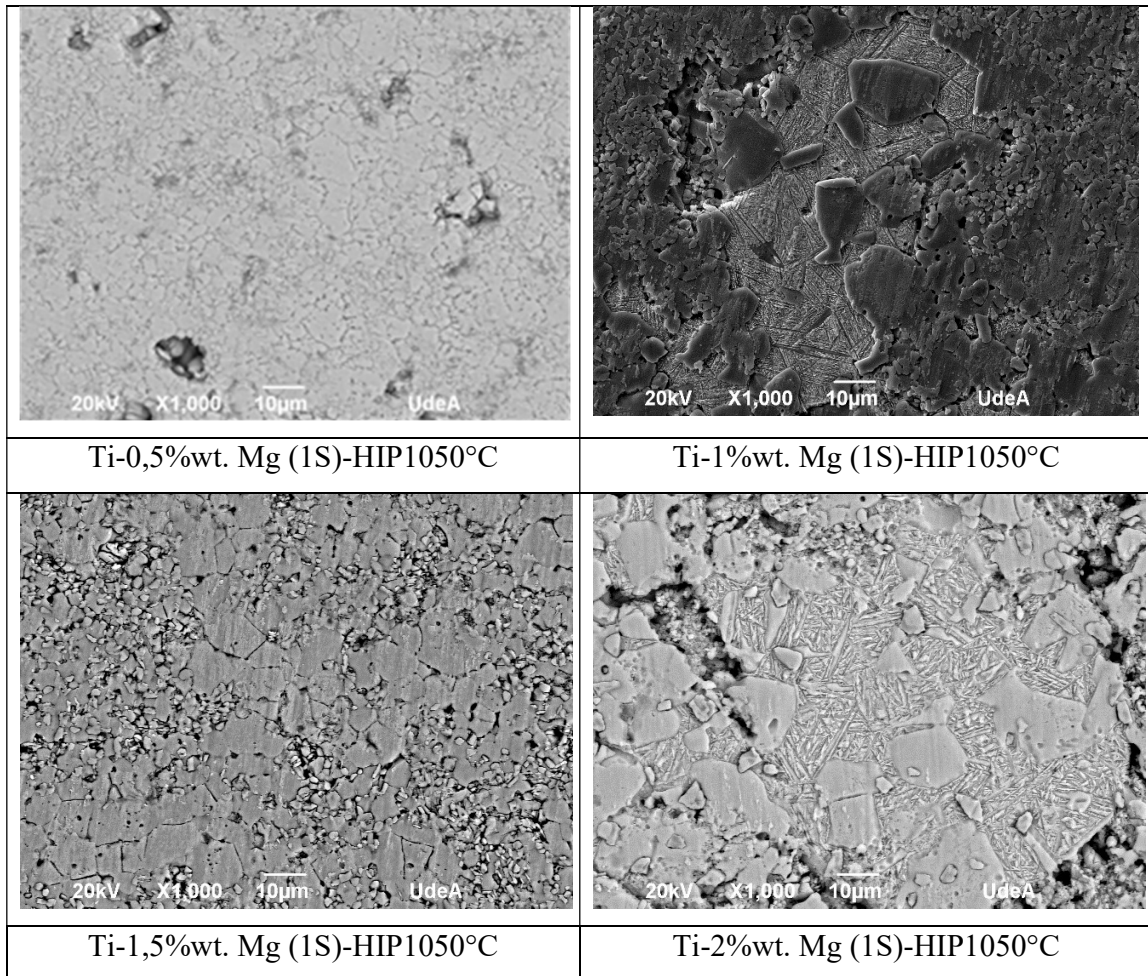


Figura 35. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras procesadas en HIP a 1050°C.

Ya que las cantidades de magnesio presentes en las muestras procesadas a alta temperatura son mucho menores que las cantidades nominales adicionadas durante el proceso de molienda de alta energía y mezclado, se hace difícil realizar evaluaciones mediante la sonda de Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) cuyo límite de detección es cercano al 0,1%. Así entonces en el presente caso es difícil encontrar el elemento aleante por dicha técnica en las muestras de HIP-1050°C; sin embargo, al realizar análisis por zonas se podría determinar donde existe mayor abundancia de este elemento al interior de la muestra. Un análisis puntual sobre la fase alfa de las muestras Ti-0,5%wt. Mg(1S)-HIP1050°C no presenta cuentas del elemento Mg (Figura 36 a) posiblemente por presentar un valor de 0,1%

por XRF muy cercano al límite de detección. De manera similar, un análisis general de la muestra Ti-1%wt. Mg(1S)-HIP1050°C cuyo contenido de Mg en mayor y está cerca de 0,19 %wt. (XRF) corrobora que efectivamente no es posible detectar cuentas del elemento Mg por SEM_EDS bajo ciertas condiciones. Sin embargo, al realizar un barrido más profundo sobre la muestra se determinó que las mayores concentraciones de Mg se encuentran en la fase acicular que está relacionada con la microestructura dual α/β (Figura 36 b). Según lo anterior, la presencia de esta fase dual (α/β) podría favorecer en cierta medida la incorporación de Mg a la aleación, sin embargo sabemos que dadas las temperaturas tan altas de procesamiento es difícil encontrar dicho elemento en la aleación debido a su cercanía al punto de evaporación del Mg [30][155].

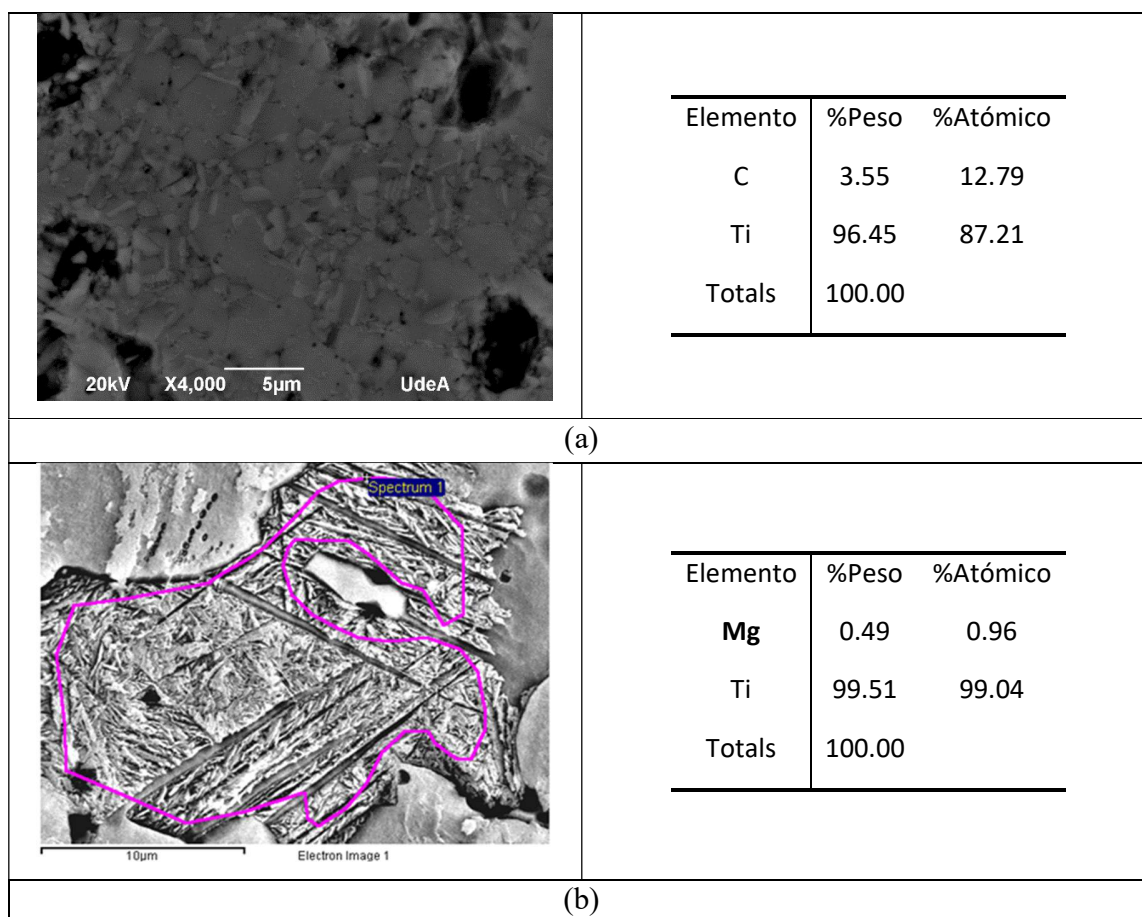
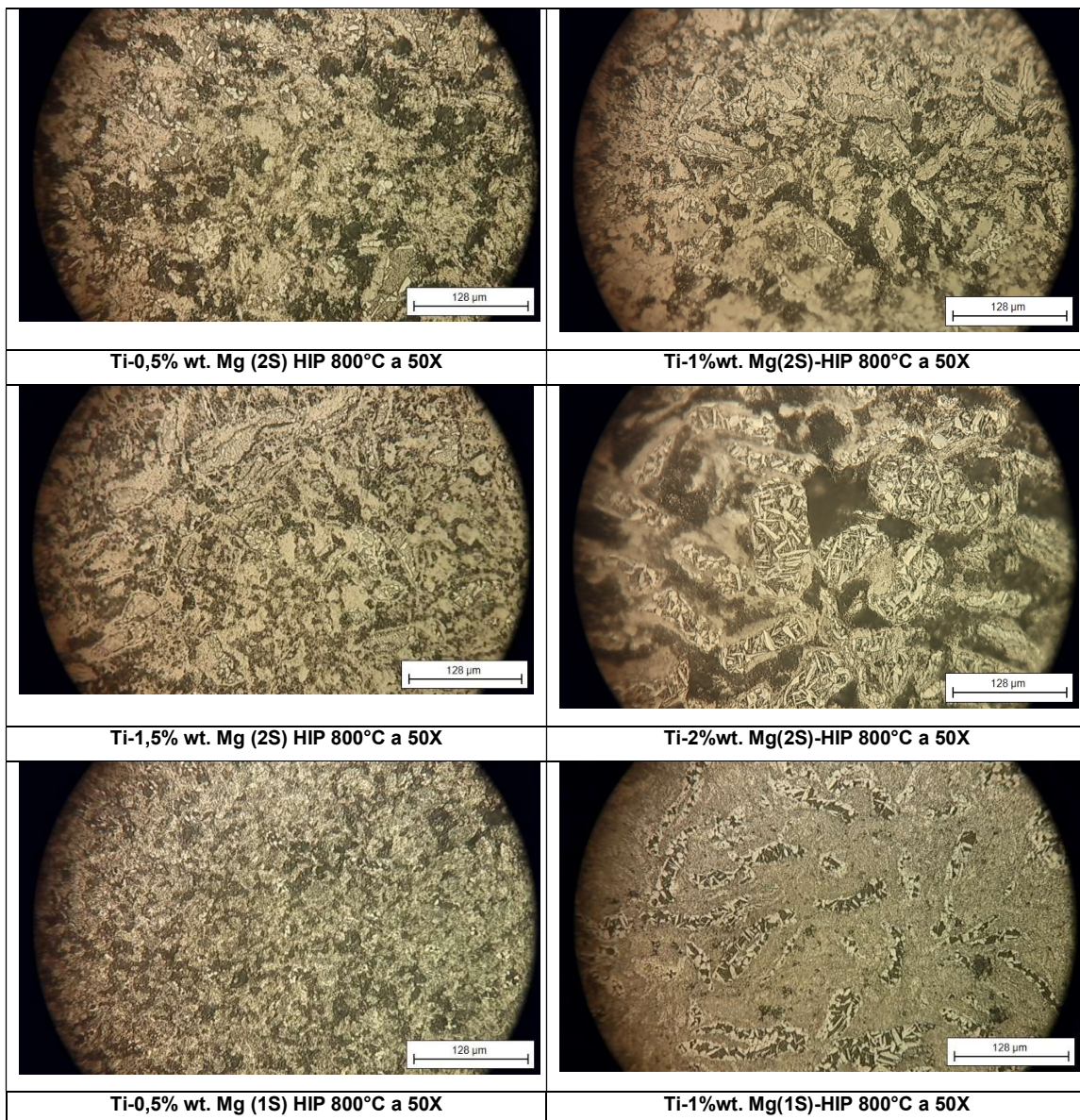


Figura 36. Análisis SEM-EDS sobre dos muestras sinterizadas a HIP1050°C (a) Ti-0,5%wt. Mg (1S)-HIP1050°C fase α y (b) Ti-1%wt. Mg (1S)-HIP1050°C, fase dual α/β

Un análisis microestructural similar se realiza en las muestras procesadas a menor temperatura para la matriz titanio. Las imágenes de la Figura 37 presentan las microestructuras de las muestras procesadas a 800°C en HIP para polvos con molienda de dos pasos (2S) y de un paso (1S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.



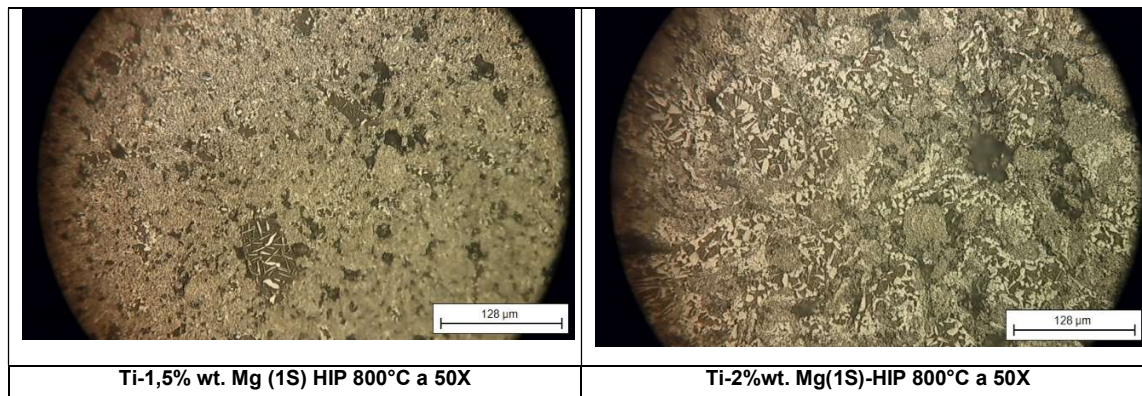
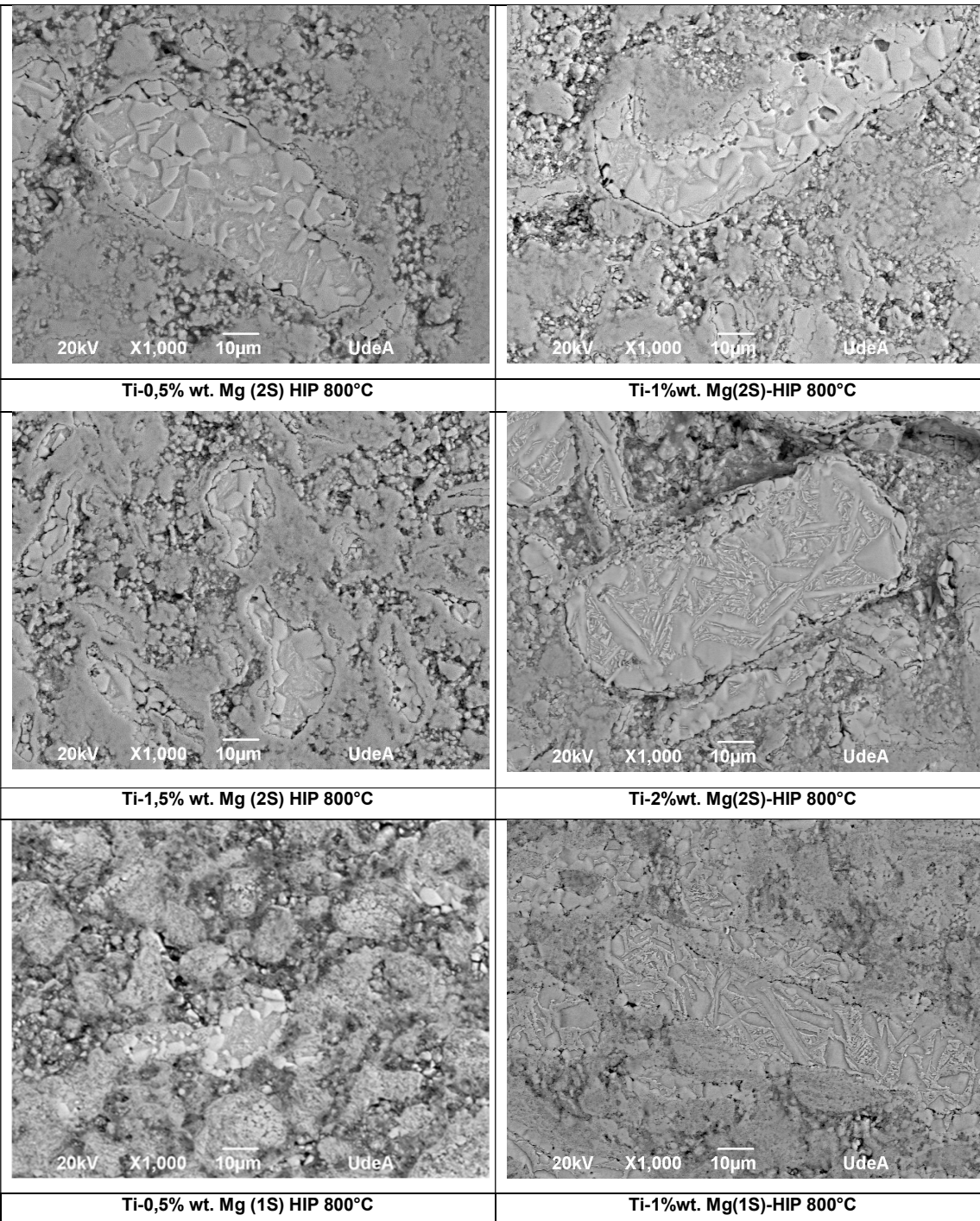


Figura 37. Imágenes metalográficas las muestras procesadas a 800°C en HIP para polvos con molienda de un paso (1S) y dos pasos (2S) en función del contenido de magnesio adicionado a la mezcla.

De las imágenes metalográficas se puede observar de manera general una microestructura de Ti- α fina, más una fase acicular (derivada de la partícula original)[149] con una forma ligeramente alargada. Cuanto mayor es la cantidad de esta fase alargada mayor es la cantidad de magnesio incorporada en la muestra según el análisis composicional por XRF. En estas condiciones de procesamiento a 800°C las muestras en general presentan algunas cavidades. Estas cavidades están relacionadas con el ataque químico en la superficie y las discontinuidades en la matriz debido a su menor temperatura de sinterización. Las temperaturas necesarias para sinterizar completamente el titanio son siempre superiores a 1000°C, por ello la reducción de la temperatura de sinterización conducirá inevitablemente a una matriz de Ti poco cohesionada [30]. Cotejando las imágenes metalográficas con las imágenes por SEM (Figura 38) podemos observar mejor los detalles de las fases presentes y la morfología de los granos alargados anteriormente descrita. En algunas zonas tales como el borde de las partículas alargadas se puede observar la estructura equiaxial poliédrica, lo que confirma que los procesos de sinterización por debajo del beta transus levemente permiten modificaciones microestructurales a través de mecanismos de recristalización [152].

En todas las condiciones de mezcla están presentes ambas fases, y es importante anotar que estas muestras en particular presentan superficies porosas las cuales son fácilmente desbastadas durante el proceso de pulido. Los poros son generados debido al espacio entre partículas gruesas, los cuales no son cerrados completamente durante la sinterización [63]. Adicionalmente debido a los procesos de molienda, algunas partículas son finas y otras largas dando como resultado en la compactación zonas internas irregulares. Los resultados de densidad relativa confirman un menor grado de densificación a esta temperatura (800°C), por lo que podemos afirmar que las condiciones térmicas de procesamiento tienen marcada influencia en el proceso de sinterización. La densidad relativa de las muestras de Ti sinterizadas depende de factores como la presión de compactación, la densidad en verde, la temperatura de sinterización y el tiempo, la forma de sinterizar y la química de los materiales a procesar [63].

Las imágenes obtenidas por SEM en modo BES y SEI dan cuenta de la uniformidad del material y de la no presencia de partículas que permitan observar dos fases de metales distintos a saber magnesio y titanio como ocurre en los materiales compuestos o en las aleaciones binarias [24] [30] [34] [121]. A pesar de que los polvos de partida de magnesio tienen un diámetro medio de 24 micras y que el proceso por mezcla de un paso -1S- es energéticamente menor (lo que permitiría encontrar cantidades de Mg sin moler), no hay presencia de partículas grandes de esas dimensiones en los materiales luego de sinterización. Lo anterior implica que una buena cantidad de magnesio se encuentra formando solución sólida con el matriz titanio a las condiciones de sinterización por HIP anteriormente descritas.



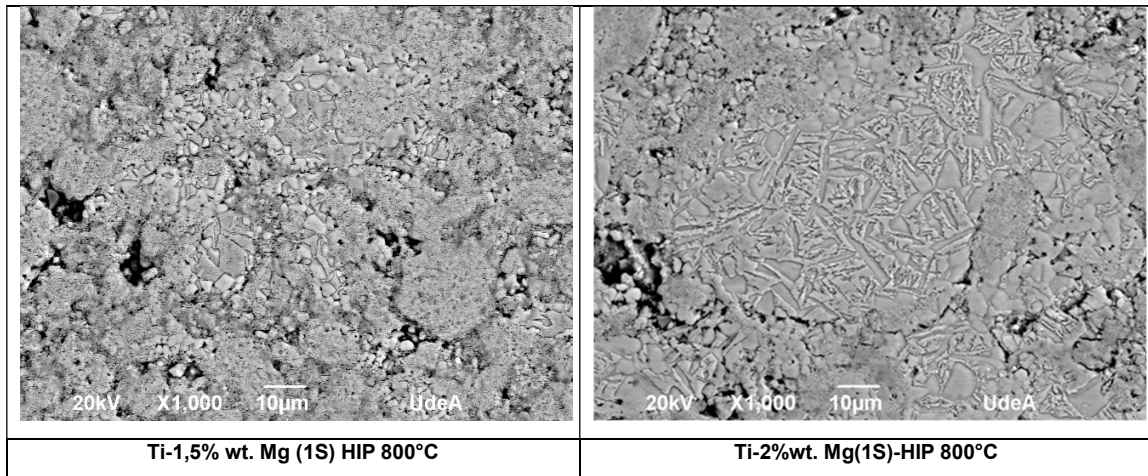


Figura 38. Imágenes SEM de las microestructuras características de las muestras procesadas en HIP a 800°C

Para corroborar la presencia del magnesio y su distribución a lo largo de toda la matriz, un análisis SEM-EDS se realizó en las muestras con bajas y altas adiciones de Mg procesado en HIP a 800°C. Se puede observar en las imágenes de las Figuras 39 y 40 que el elemento de aleación (Mg) se encuentra uniformemente distribuido en la matriz. El material procesado a 800°C presenta mayores cantidades de Mg que lo determinado del análisis por XRF, por lo que la determinación semicuantitativa por SEM-EDS puede ser también utilizada para estos materiales procesados a menores temperaturas (<800°C).

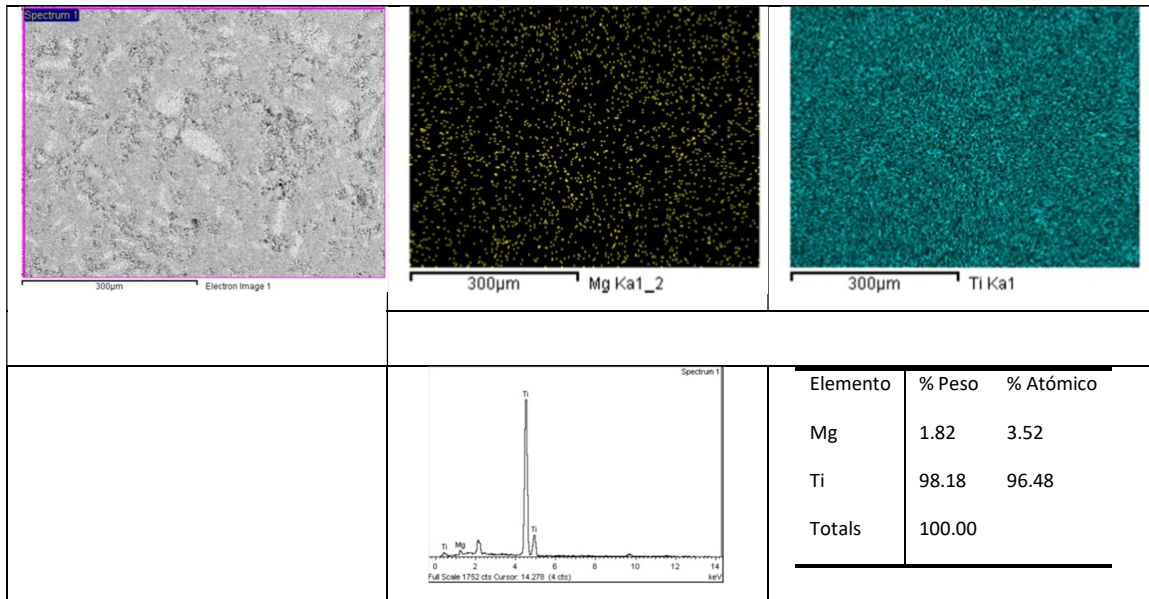


Figura 39. Análisis SEM_EDS para la muestra Ti-0,5%wt. Mg (2S)-HIP 800°C.

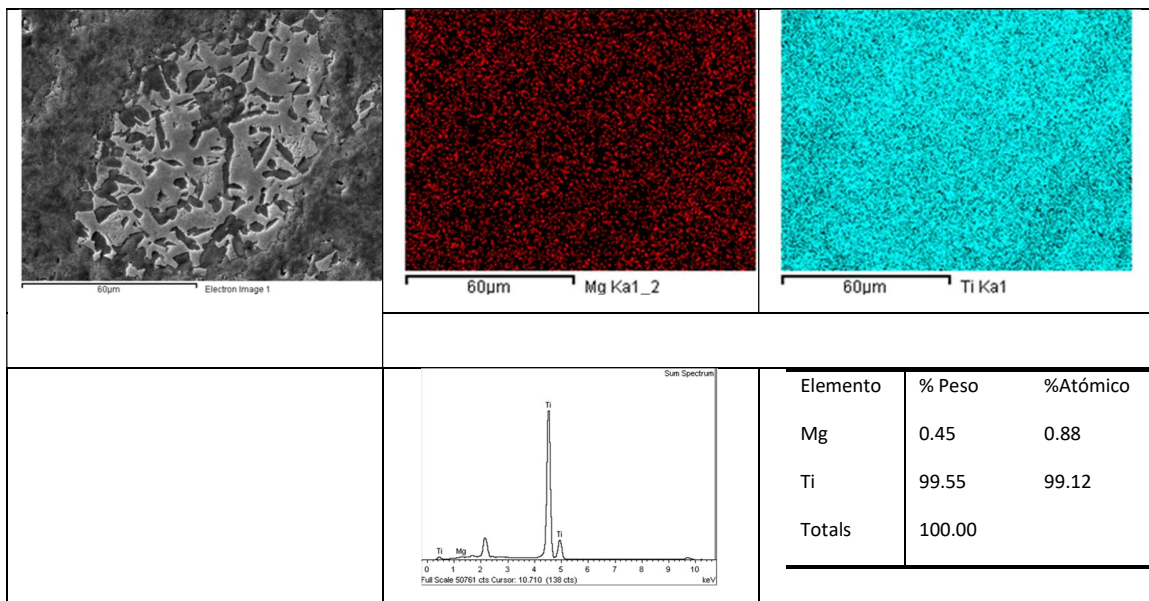


Figura 40. Análisis SEM_EDS para la muestra Ti-1%wt. Mg (1S)-HIP 800°C.

Según lo anterior, el proceso de HIP-800°C incorpora mayores cantidades de magnesio a la aleación, y la microestructura donde existe la fase dual permite mayor incorporación de este elemento tanto a baja temperatura como a alta temperatura.

Las microestructuras están directamente asociadas a las temperaturas alcanzadas durante cada proceso de HIP. Como se dijo anteriormente, a alta temperatura de sinterización en HIP (1050°C) puede perderse una mayor cantidad de Mg debido a la proximidad del punto de ebullición del Mg. Esta temperatura que está por encima del β Transus estimado (900°C por DSC) para el Ti, debería generar un cambio de fase de este metal después del calentamiento; esto no solo por estar a alta temperatura sino también por los procesos HEBM, que generan una condición energética diferente en el polvo [82] [63] [139], y por la incorporación de elementos de aleación y/o elementos contaminantes [150] [60]. La presencia de la fase alfa durante el enfriamiento desde un punto superior a la temperatura alotrópica podría desarrollarse debido a los estabilizadores alfa como el oxígeno y el carbono, y la presencia de la fase beta parece producirse debido al Mg que es un estabilizador de esta fase [2][156]. Esta fase dual también se reportó en la sinterización por HIP de polvos HDH Ti64-HIP980°C debido al sobrecalentamiento local y a la salida de elementos estabilizadores beta [109] como ocurre en nuestro caso por la salida de este elemento de la aleación debido a la alta temperatura en el HIP al acercarse a la temperatura de vaporización del magnesio. El ciclo térmico también juega un papel importante para la fase dual. Durante el enfriamiento más lento, la fase alfa se nuclea en el límite del grano beta y la beta se transforma en fases $\alpha+\beta$, como puede verse en las imágenes SEM. Las tasas de enfriamiento más lentas del proceso de sinterización en el HIP deberían reducir la tasa de nucleación de la fase α . En el presente caso, utilizamos una velocidad de enfriamiento de 5°C/min y se pudo observar la agrupación α/β en la microestructura, similar a otras microestructuras reportadas en Ti [157].

A baja temperatura de sinterización en el HIP (800°C), el proceso térmico es más similar al tratamiento térmico de recocido utilizado para las aleaciones de titanio, en el que se alcanza una temperatura por debajo de beta transus y luego se enfría la muestra en el horno. Esto puede dejar rastros de trabajo en frío o en caliente en las microestructuras de las muestras muy trabajadas y ayuda a obtener una recristalización. En el caso de las aleaciones

comerciales de Ti-Cp y casi- α , la temperatura del tratamiento de recocido es cercana a los 800°C [47]. La microestructura final en nuestras muestras es una recristalización incompleta α , con una fracción de volumen de fase dual ($\alpha+\beta$).

6.3.3 Análisis por Difracción de Rayos X

Las figuras 41 y 42 presentan los patrones de difracción de rayos X de las diferentes muestras sinterizadas a 1050°C y 800°C, así como la identificación de las fases.

Bajo las condiciones de procesamiento en HIP-1050°C para las muestras de un paso (1S) o de dos pasos (2S), se identificaron tres fases: Ti- α , TiC y Ti- β ; estando esta última presente con una intensidad baja sólo en la muestra Ti-0,5%wt Mg(1S)-HIP1050°C. Se puede observar a partir de la altura de los picos que para las muestras con proceso de molienda de dos pasos la cantidad de TiC es mayor que para las muestras de un paso. Los picos correspondientes al Mg no son visibles a pesar de que el Mg fue encontrado por XRF, lo que significa que el elemento está en solución o su fracción de volumen estaba por debajo del límite de detección de la técnica del 0,1%.

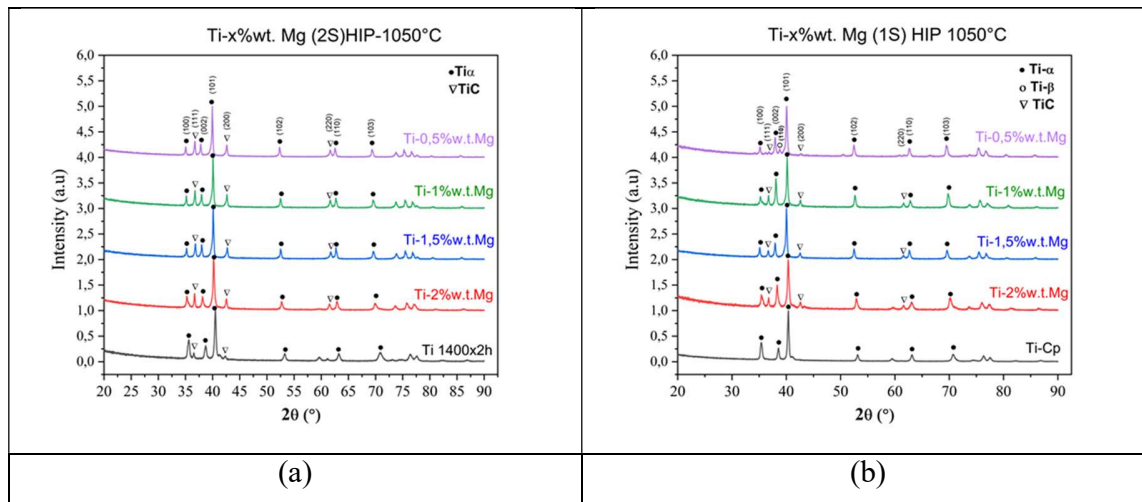


Figura 41. Análisis por DRX de las muestras de matriz titanio Ti-x%wt. Mg sinterizados a HIP-1050°Cx2h, (a) Proceso dos pasos (2S) y (b) Proceso un paso (1S).

Para las condiciones de procesamiento correspondientes a HIP-800°C, se pueden observar las fases Ti- α , Mg y óxido de Ti. A esta temperatura para las muestras de un solo paso, la intensidad de los picos de los óxidos de Ti aumentó a medida que disminuye el porcentaje de Mg. Estos óxidos pueden estar asociados a la fina capa de óxido presente en los polvos de partida [30], así como a reacciones químicas entre el titanio con el oxígeno atrapado en los poros que quedan tras el proceso de compactación en verde, ya que al alcanzar aproximadamente los 600°C de temperatura se favorece termodinámicamente la reacción [34] [60] [139]. Es interesante observar un pico a $2\theta = 50,5^\circ$, que no se observó en las muestras de alta temperatura y no coincide con los planos cristalinos de ninguna de las fases analizadas. Sin embargo, por la posición del pico, esta señal puede estar asociada al hidróxido de magnesio presente en la superficie [9] derivado de una reacción con la humedad del ambiente dada la alta reactividad del Mg y su mayor contenido en las muestras a HIP-800°C [34] o un carburo de titanio no estequiométrico de fórmula Ti_xC_y .

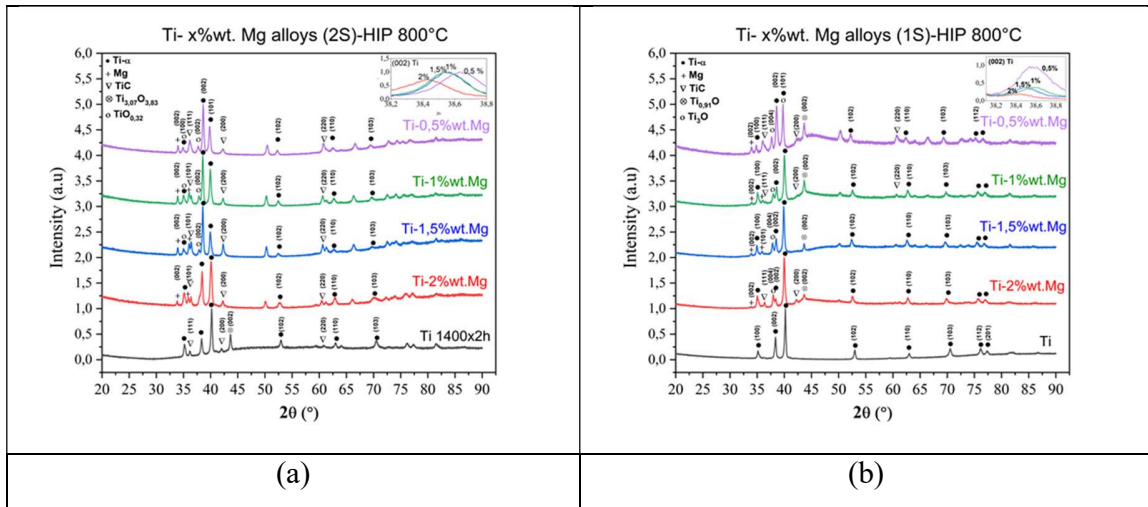


Figura 42. Análisis por DRX de las muestras de matriz titanio Ti-x%wt. Mg sinterizados a HIP-800°Cx1h. (a) Proceso dos pasos (2S) y (b) Proceso un paso (1S).

Cuando se estudia el sistema Ti-Mg, es claro que existe una serie de picos representativos en la región $2\theta=30^{\circ}-41^{\circ}$ correspondientes a los planos (100), (002) y (101) del Ti o del Mg hexagonales, u otras estructuras cristalinas de ambos elementos como la BCC [90] [17] [16] o la FCC [4][158]. Según nuestros resultados, cuando se comparan los espectros DRX con diferentes contenidos de magnesio, aparece un desplazamiento de los picos en este rango. El desplazamiento sistemático de los picos desde la posición del magnesio hacia la del titanio indica la formación de una solución sólida monofásica y posiblemente, una aleación exitosa [159] [13]. El desplazamiento de la posición de los picos en los rangos de 2θ $35^{\circ}-35,5^{\circ}$ y $37,8^{\circ}-38,4^{\circ}$ concuerdan con la literatura que indica una sobresaturación de Mg en Ti en las estructuras HCP [77]. La condición anterior se cumple para ambos estados de procesamiento en los polvos sinterizados a HIP-800°C (S1 y S2); sin embargo, a 1050°C el cambio es menos notable que a 800°C, dadas las pocas cantidades de Mg presentes en las aleaciones sinterizadas a alta temperatura (1050°C). Los DRX de las aleaciones Ti-x%wt. Mg bajo condiciones de procesamiento HIP-800°C muestran un claro cambio de intensidad y posición en el pico del plano (002) de Ti- α ; el cambio hacia un ángulo de difracción más bajo se asocia con el mayor radio atómico del Mg, que provoca la expansión del parámetro de red del plano

(002) en el Ti [15] [160]. Cuando la adición de Mg no afecta significativamente la posición de los picos de difracción del Ti, se puede interpretar como que el elemento de aleación (Mg) no se difunde en la matriz de Ti [161] o su contenido es demasiado bajo para producir una variación detectable. A estas condiciones de HIP-800°C también se observa una disminución de la altura de los picos y un ensanchamiento progresivo del plano (002) a medida que aumenta el contenido de Mg para ambos grupos (1S y 2S -ver inserto Fig. 42), lo que sugiere que la textura del plano (002) en las muestras se suprime a medida que se mezclan más átomos de Mg en el Ti. De los difractogramas DRX de las muestras sinterizadas a baja temperatura (800°C) también se observa que las texturas de los planos (100) y (101) se ven favorecidas en las muestras Ti-x%wt. Mg, de forma similar a lo reportado para aleaciones de Ti-Mg obtenidas por *magnetron sputtering* [13]. El desplazamiento de los picos de difracción es un claro indicio de formación de aleación y solución sólida entre ambos elementos.

6.3.4 *Análisis por TEM*

Los análisis por TEM fueron realizados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de Madrid (España). Para ello se seleccionaron muestras específicas de materiales ya sinterizados que se prepararon de acuerdo a la metodología establecida por el centro para secciones delgadas en muestras metálicas. Las primeras imágenes tomadas en modo STEM permiten identificar las zonas en las cuales existen ambos materiales o fases, tanto la matriz (para el presente caso titanio) como el aleante (Mg). Luego de identificar la zona donde coexisten ambos elementos se analiza en modo TEM y se realizan las imágenes de alta resolución HRTEM y sus correspondientes SAED. Con ayuda de software como el Gatan® y el CrysTBox® se determinan los planos cristalográficos, los ejes de zona, las distancias interplanares y se cotejan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Para la matriz titanio se realizan análisis a dos muestras, una por cada temperatura de sinterización a saber 1050°C y 800°C.

Las imágenes de la Figura 43. presentan las imágenes HAADF de la muestra codificada como Ti-2%wt. Mg (1S) HIP1050°C en la cual se observan grupos de granos nanométricos de Mg, que formaron una región rica en dicho elemento, cerca de los límites de los granos y al interior de los granos de Ti. A partir de las imágenes por mapas de colores se pudieron observar algunos cristales de óxido de magnesio; sin embargo, la fase Mg no está uniformemente distribuida en toda la muestra, ya que fue difícil identificar su presencia tanto por FSEM-EDX como por TEM. La distribución de los cristales nanométricos de Mg nos permite inferir que el elemento no siempre se deposita en los límites de grano de la matriz de titanio (Figura 43).

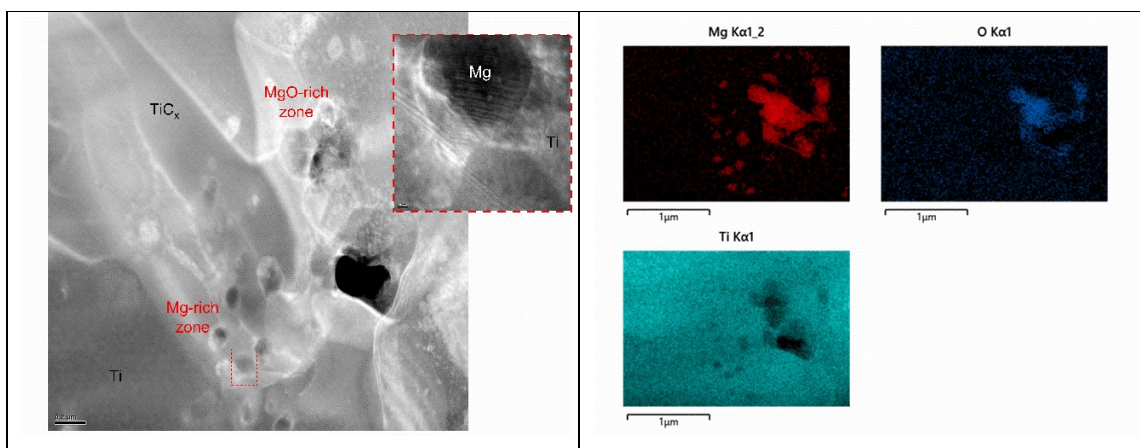


Figura 43. Imagen HAADF de la muestra Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP 1050°C y su correspondiente mapeo por FESEM-EDX.

Para las muestras de matriz titanio sinterizadas a baja temperatura (Ti-2%wt. Mg (2S) HIP 800°C), se presenta un comportamiento distinto en cuanto a la distribución de las fases. La imagen de la Figura 44 presenta los análisis de composición, donde la imagen STEM mostró una mejor distribución de Mg en toda la muestra.

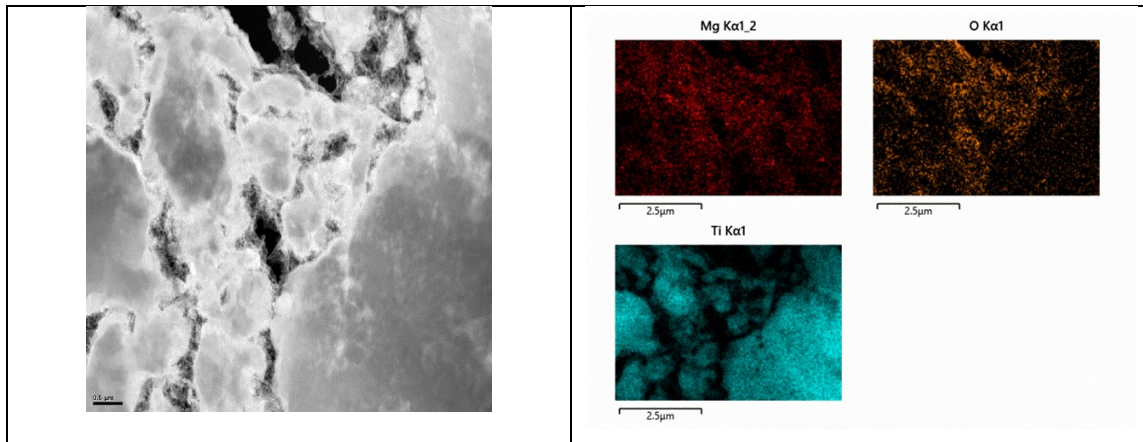


Figura 44. Imagen HAADF de la muestra Ti-2%wt. Mg(2S)-HIP 800°C y su correspondiente mapeo por FESEM-EDX

Tanto Ti como Mg tienen la misma estructura cristalina hexagonal compacta, lo que puede hacer posible formar la relación de red coherente en la interfaz Mg/Ti [81] [95][162]. Las interfaces coherentes normalmente se forman cuando los desajustes de la red son $< \pm 10\%$. Las interfaces semi-coherentes se forman para un desajuste de red de $< 20\%$, y los desajustes superiores al 20% dan como resultado la formación de una interfaz incoherente [163] [164]. El desajuste de la red entre dos cristales diferentes, se expresa como una relación porcentual entre los parámetros de la red de los elementos, pero es posible calcularlo en función del espaciado interplanar de los planos de la red.

Una imagen detallada por HRTEM permite observar cristales de Ti y Mg que forman una interfaz coherente, lo que confirma la iteración entre el Ti y el Mg a escala atómica [95]. Al procesar las imágenes y medir los espacios interplanares de cada fase en la región delimitada por el cuadro de puntos rojos (Figura 45), encontramos valores de 0,232 nm en la región inferior, que corresponde a la fase Ti y 0,245 en la región superior que corresponde a la fase Mg. Las distancias obtenidas se compararon con la distancia interplanar establecida por DRX correspondiente a 0,236 nm y 0,249 nm para el Ti (ICSD 980053784) y Mg (COD 969013063), respectivamente. De acuerdo con el presente resultado, se encuentra una interfaz coherente entre el plano (002) Ti ($d = 0,232$ nm) y el plano (101) Mg ($d = 0,245$ nm).

Además, los parámetros de la red "a" según el análisis DRX fueron 0,297 nm y 0,326 nm para las fases de Ti y Mg, respectivamente.

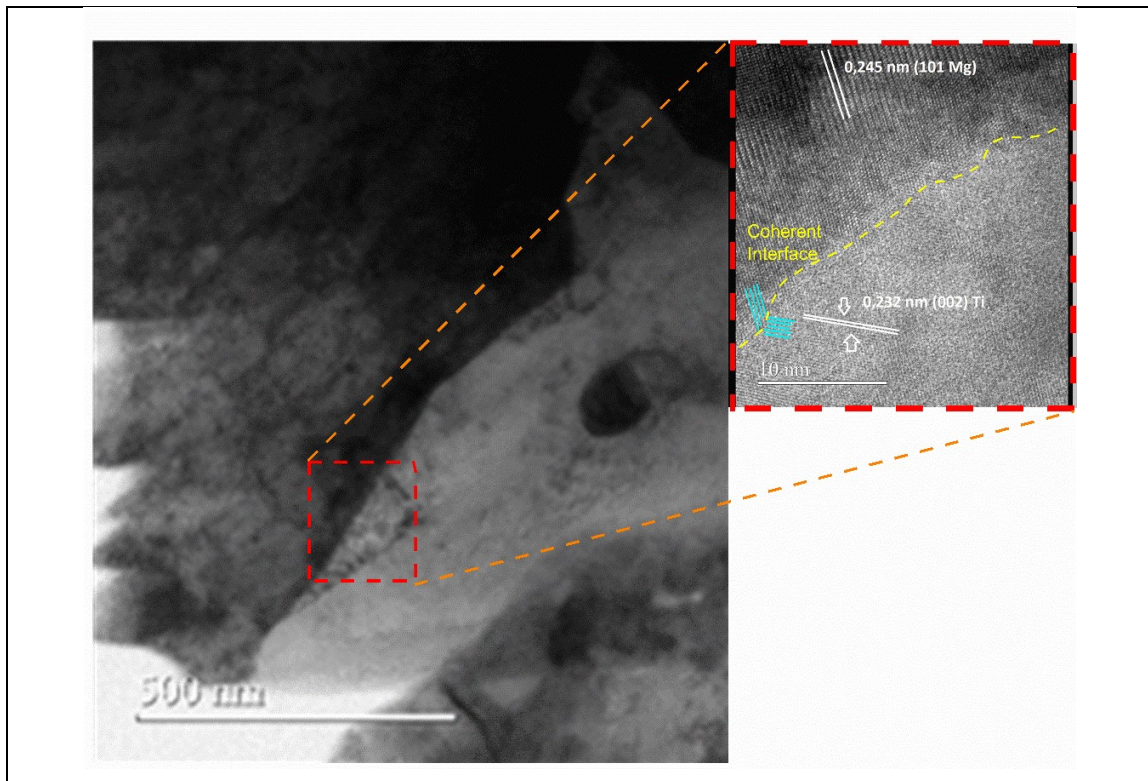


Figura 45. Imagen HRTEM de la interfaz coherente entre Mg (cristal superior) y titanio (cristal inferior) tomada en la muestra Ti-2%wt. Mg (2S)-HIP 800°C.

Yan et al. [165] calcularon los desajustes de espaciado interatómico de Ti y Mg junto con la posible dirección de coincidencia, y los desajustes de espaciado interplanar entre posibles planos de coincidencia para evaluar si un metal puede actuar como un refinador de grano efectivo para la matriz metálica. Como se puede observar en algunos planos y direcciones seleccionados para Mg y Ti (Tablas 12 y 13), todos sus desajustes son iguales o menores al 10%, especialmente para direcciones $\langle 10\text{-}10 \rangle_{\text{Mg}} / \langle 11\text{-}23 \rangle_{\text{Ti}}$ y los planos $\{0002\}_{\text{Mg}} / \{10\text{-}10\}_{\text{Ti}}$ con valores bajos de 4% y 2%, respectivamente y con un valor bajo de 4% para $\{101\}$

Mg // {002} Ti [166]. Según lo anterior y teniendo en cuenta los dos planos encontrados por HRTEM que concuerdan con los planos (101) Mg y (002) Ti, así como el desajuste de los parámetros de celda “a” determinados por DRX que corresponden a 9,76 %, podemos afirmar que tenemos una interfaz coherente en esa zona concreta de la muestra.

Tabla 12. Desajustes del espacio interatómico junto con las posibles direcciones coincidentes entre la matriz de Ti y Mg [166].

The interatomic spacing misfits along with possible matching directions between Ti and Mg matrix [59].						
Matching directions	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ti}}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Ti}}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{Ti}}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{Ti}}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ti}}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Mg}} //$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ti}}$
Interatomic, Mg, nm	0.3209	0.2779	0.3060	0.2779	0.3060	0.2779
Spacing, Ti, nm	0.2951	0.2556	0.2768	0.2768	0.2951	0.2951
Interatomic misfit, %	8	8	10	4	4	6

Tabla 13. Desajuste del espacio interplanar entre posibles planos coincidentes de matriz de Ti y Mg [166].

Interplanar spacing misfit between possible matching planes of Ti and Mg matrix [59].							
Matching planes	$\{0002\}_{\text{Mg}} //$ $\{0002\}_{\text{Ti}}$	$\{10\bar{1}0\}_{\text{Mg}} //$ $\{10\bar{1}0\}_{\text{Ti}}$	$\{10\bar{1}1\}_{\text{Mg}} //$ $\{10\bar{1}1\}_{\text{Ti}}$	$\{10\bar{1}2\}_{\text{Mg}} //$ $\{10\bar{1}2\}_{\text{Ti}}$	$\{0002\}_{\text{Mg}} //$ $\{10\bar{1}0\}_{\text{Ti}}$	$\{10\bar{1}1\}_{\text{Mg}} //$ $\{10\bar{1}0\}_{\text{Ti}}$	$\{10\bar{1}1\}_{\text{Mg}} //$ $\{0002\}_{\text{Ti}}$
Interplanar, Mg, nm	0.2605	0.2779	0.2452	0.1901	0.2605	0.2452	0.2452
Spacing, Ti, nm	0.2342	0.2556	0.2243	0.1727	0.2556	0.2556	0.2342
Interplanar misfit, %	10	8	9	9	2	4	4

El análisis SAED en la región delimitada permite determinar tanto el Eje de Zona y los planos correspondientes a la fase Mg y la fase Ti. El área seleccionada muestra señales intensas para los planos (100), (101), (001) y (-101) del eje de la zona [0-10] del cristal de Mg. Para la fase Ti en la misma región, pero con un eje de zona [-1-10] se muestra la identificación de los planos (1-10), (1-11), (001) y (-111). Los puntos de coincidencia de las fases de Mg y Ti están relacionados con los planos (100)Mg//(-1-10)Ti y dicha correspondencia está de acuerdo

con lo encontrado por otros investigadores (Figura 46) [27][26], por lo que podemos afirmar que en el punto específico que se ha analizado existe sin lugar a duda una aleación de Ti-Mg.

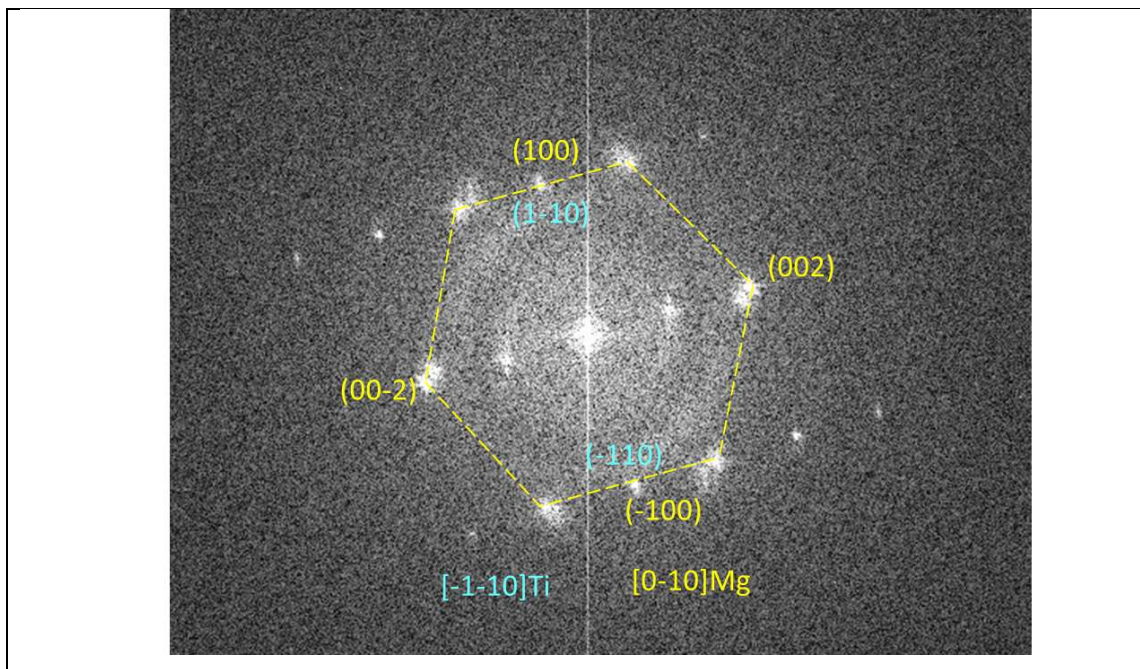


Figura 46. Análisis SAED de la interfaz coherente entre Mg y Ti tomada en la muestra Ti-2%wt. Mg (2S)-HIP 800°C

6.3.5 Propiedades Mecánicas Aleaciones de Matriz Titanio

6.3.5.1 Pruebas de Resistencia a la Compresión

En las Tablas 14 y 15 se presentan los valores de resistencia máxima a compresión (UCS) obtenidos en las muestras de matriz titanio con sus respectivas desviaciones. Los valores de resistencia a la fluencia al 0,2% se encuentran en la columna denominada (YCS). De manera general, estos valores de resistencia a la fluencia coinciden en su mayoría con los valores de resistencia máxima dada la naturaleza frágil de estas muestras de matriz titanio que se evidencia en el comportamiento de las curvas. Las curvas de esfuerzo de compresión vs deformación para las muestras procesadas a diferentes temperaturas en HIP se observan en las Figuras 47 y 48.

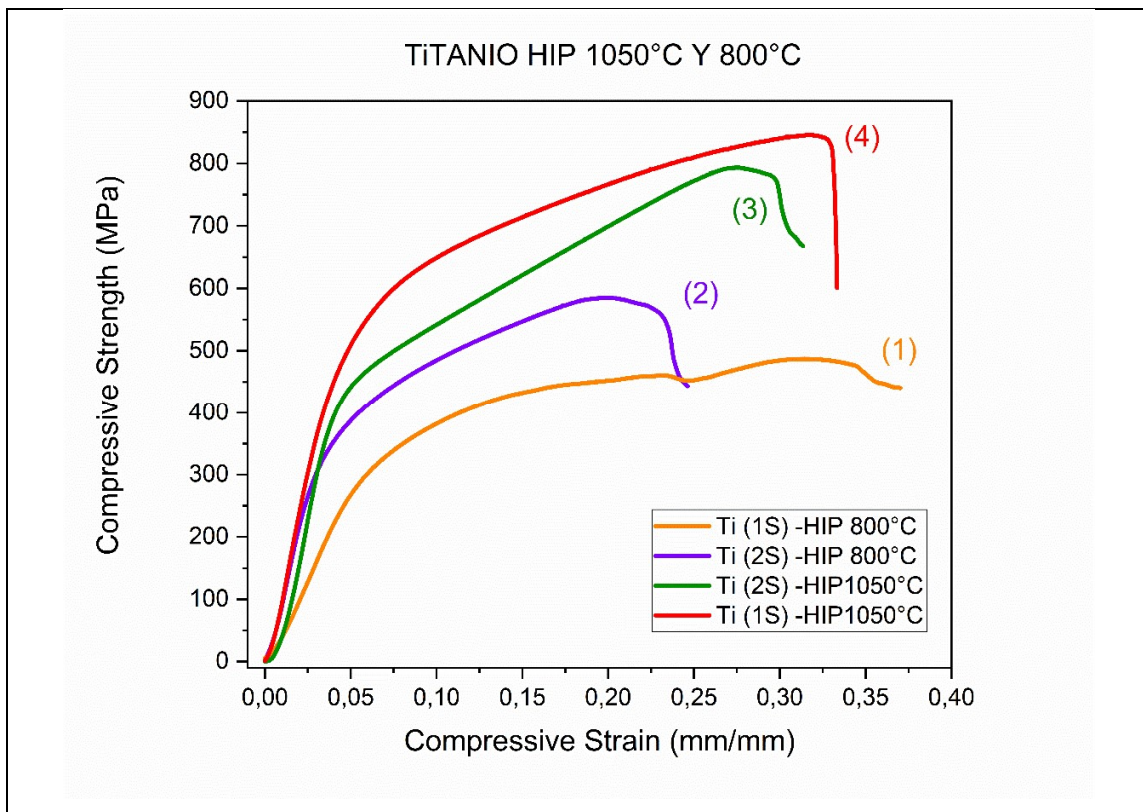


Figura 47. Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de titanio sin aleantes procesados a diferentes temperaturas de HIP.

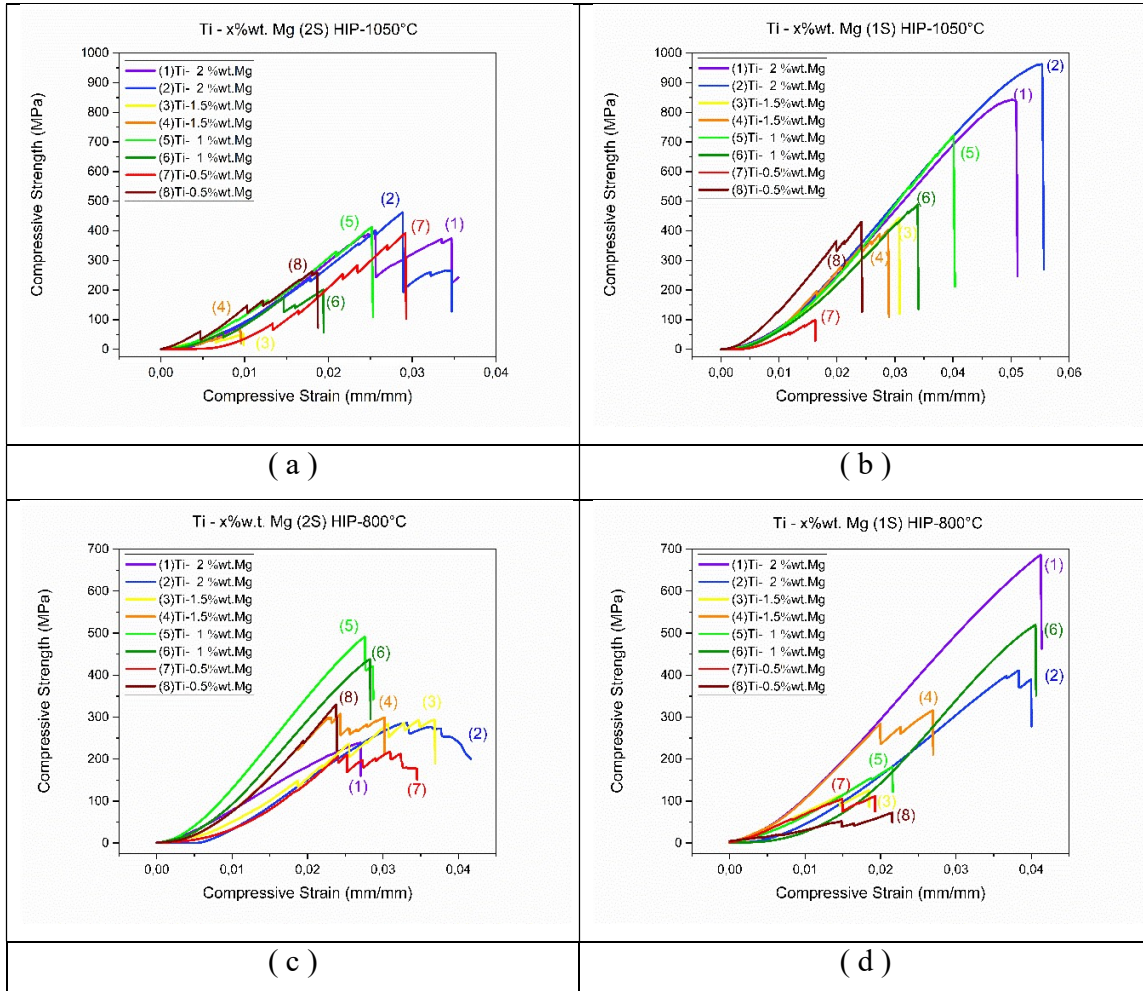


Figura 48. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra Ti-x%wt. Mg para bajos contenidos de aleante sinterizadas a diferentes temperaturas de HIP, (a) HIP 1050°C-(2S), (b) HIP 1050°C-(1S), (c) HIP 800°C-(2S), (d) HIP 800°C-(1S).

Tabla 14. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) sinterizadas a HIP 1050°C Y HIP 800°C

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Ti - 2% wt. Mg(1S)		Ti - 1,5% wt. Mg(1S)		Ti - 1% wt. Mg(1S)		Ti - 0,5% wt. Mg(1S)		Ti-(1S)	
	VALORES	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)
1050°C	1	842,4	842,4	443,1	443,1	723,0	723,0	99,0	99,0	400,0	845,7
	2	962,72	962,7	403,5	403,5	488,6	488,6	340,6	430,2		
	PROM.	902,6	902,6	423,3	423,3	605,8	605,8	219,8	264,6	400,0	845,7
	DESIV.	85,1	85,1	28,0	28,0	165,7	165,8	170,8	234,2		
800°C	1	686,3	686,3	112,8	125,4	181,6	181,6	104,5	111,7	262,8	487,3
	2	411,2	411,2	273,4	315,7	519,2	519,2	52,0	72,4		
	PROM.	548,8	548,8	193,1	220,5	350,4	350,4	78,3	92,1	262,8	487,3
	DESIV.	194,5	194,5	113,6	134,6	238,7	238,7	37,1	27,8		

Tabla 15. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominados(2S).

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Ti - 2% wt. Mg(2S)		Ti - 1,5% wt. Mg(2S)		Ti - 1% wt. Mg(2S)		Ti - 0,5% wt. Mg(2S)		Ti (2S)	
	VALORES	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)
1050°C	1	401,2	401,2	44,5	51,8	413,5	413,5	74,2	392,0	350,3	818,4
	2	462,5	462,5	68,8	68,8	173,5	201,5	59,8	262,7	375,6	793,6
	PROM.	431,9	431,8	56,7	60,3	293,5	307,5	67,0	327,4	363,0	806,0
	DESIV.	43,3	43,4	17,2	12,0	169,7	149,9	10,2	91,4	17,9	17,6
800°C	1	238,6	238,6	235,7	293,3	490,5	490,5	205,2	216,8	260,0	500,3
	2	286,3	286,3	295,5	308,0	437,8	437,8	329,8	329,8	276,5	585,1
	PROM.	262,5	262,5	265,6	300,6	464,2	464,2	267,5	273,3	268,3	542,7
	DESIV.	33,7	33,8	42,3	10,4	37,3	37,3	88,1	79,9	11,7	59,9

En la Tabla 16 y 17, así como en la Figura 50 se observan los valores de ductilidad para las muestras de matriz titanio por duplicado. Se puede observar de las tablas que todas las aleaciones presentan valores de ductilidad inferiores al 5,5%, lo que implica que la adición de Mg al Ti afecta esta propiedad, independientemente de si las muestras parten de polvos con un paso de molienda (1S) o con dos pasos de molienda de alta energía (2S).

Tabla 16. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominada (1S).

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Ti - 2% wt. Mg(1S)	Ti - 1,5% wt. Mg(1S)	Ti - 1% wt. Mg(1S)	Ti - 0,5% wt. Mg(1S)	Ti (1S)
1050°C	1	5,1	3,1	4,0	1,6	33,3
	2	5,5	2,9	3,4	2,4	
	PROM.	5,3	3,0	3,7	2,0	33,3
	DESV.	0,3	0,1	0,4	0,6	
800°C	1	4,1	1,9	2,2	1,9	45,4
	2	4,0	2,7	4,1	2,2	
	PROM.	4,1	2,3	3,1	2,0	45,4
	DESV.	0,1	0,6	1,3	0,2	

Tabla 17. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominadas (2S).

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Ti - 2% wt. Mg(2S)	Ti - 1,5% wt. Mg(2S)	Ti - 1% wt. Mg(2S)	Ti - 0,5% wt. Mg(2S)	Ti (2S)
1050°C	1	4,3	1,0	2,5	2,9	36,2
	2	3,5	1,0	1,9	1,9	31,4
	PROM.	3,9	1,0	2,2	2,4	33,8
	DESV.	0,6	0,0	0,4	0,7	3,4
800°C	1	2,7	3,7	2,9	3,5	21,4
	2	4,2	3,0	2,8	2,4	24,6
	PROM.	3,4	3,4	2,9	2,9	23,0
	DESV.	1,0	0,5	0,0	0,7	2,3

En la Figura 49 se observan las curvas de tendencia del comportamiento a compresión (UCS) de las muestras de matriz titanio con bajos contenidos de aleante, sinterizadas por HIP a diferentes temperaturas.

Para el primer grupo de muestras denominadas de un paso (1S), el efecto del contenido de magnesio en la matriz de Ti es más notorio cuando las probetas fueron sinterizadas a temperatura de 1050°C (Fig. 49a). A esta temperatura (1050°C) y para todas las

concentraciones de %wt. de Mg se presentan los mayores valores promedio de resistencia última a la compresión (UCS), Figura 49 d. Por otro lado, la resistencia de compresión del material con 2%wt. de Mg en condición de molienda (1S) mostró una resistencia última a la compresión ligeramente mayor al alcanzado por las muestras de Ti sin aleante (100%Ti) en todas las temperaturas de HIP evaluadas (Fig. 49 c y d). Por la forma de las curvas y a todas las temperaturas de HIP, se observa una tendencia decreciente a disminuir su valor de resistencia promedio a la compresión, en condición 1S, conforme disminuye el porcentaje de magnesio adicionado a las mezclas (Figura 49 a). El mayor valor de resistencia promedio a la compresión de $902,6 \pm 85$ MPa, se obtuvo con la muestra Ti - 2%w.t. Mg (1S), sinterizada HIP 1050°C.

Para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominadas 2S se observa que los valores promedio de resistencia máxima a compresión son inferiores al de su correspondiente muestra de Ti sin aleante (100%Ti) en las dos temperaturas de sinterización (Fig. 49 b). Contrario al grupo anterior (muestras 1S), el comportamiento a compresión no presenta una tendencia asociada al contenido de magnesio (%Mg wt.), mostrando valores promedio cercanos entre sí; se exceptúa la muestra Ti-1,5%w.t. Mg(2S)-HIP 1050°C cuyo valor promedio es inferior a 70 MPa, siendo la muestra de menor valor de resistencia promedio a la compresión de todo el grupo (Fig. 49 d).

Las propiedades mecánicas a compresión de varios materiales compuestos y/o aleaciones Ti-x%Mg varían considerablemente dependiendo no solo del contenido de aleante (%Mg) sino también del método de procesamiento empleado [25]. Así por ejemplo se pueden obtener materiales Ti-Mg por infiltración ultrasónica con ductilidades tan altas como 28% con UCS de 500.7MPa [167], hasta materiales Ti-Mg con ductilidades tan bajas como 4% con UCS de 1800MPa por pulvimetalurgia mas SPS [23]. En la literatura, al tratarse de materiales con relativamente altos contenidos del elemento de aleación, hay una tendencia más clara a disminuir su resistencia mecánica a medida que aumenta el porcentaje en peso del elemento aleante [23][25][24][34]. Según nuestros resultados; cuando se fabrican aleaciones Ti-Mg con bajas cantidades del elemento aleante (por debajo del límite de solubilidad ($\leq 2\%$ wt.) no

se conserva esta tendencia de resistencia a compresión, pues las muestras con mayor contenido de magnesio son las que presentan una mayor resistencia mecánica.

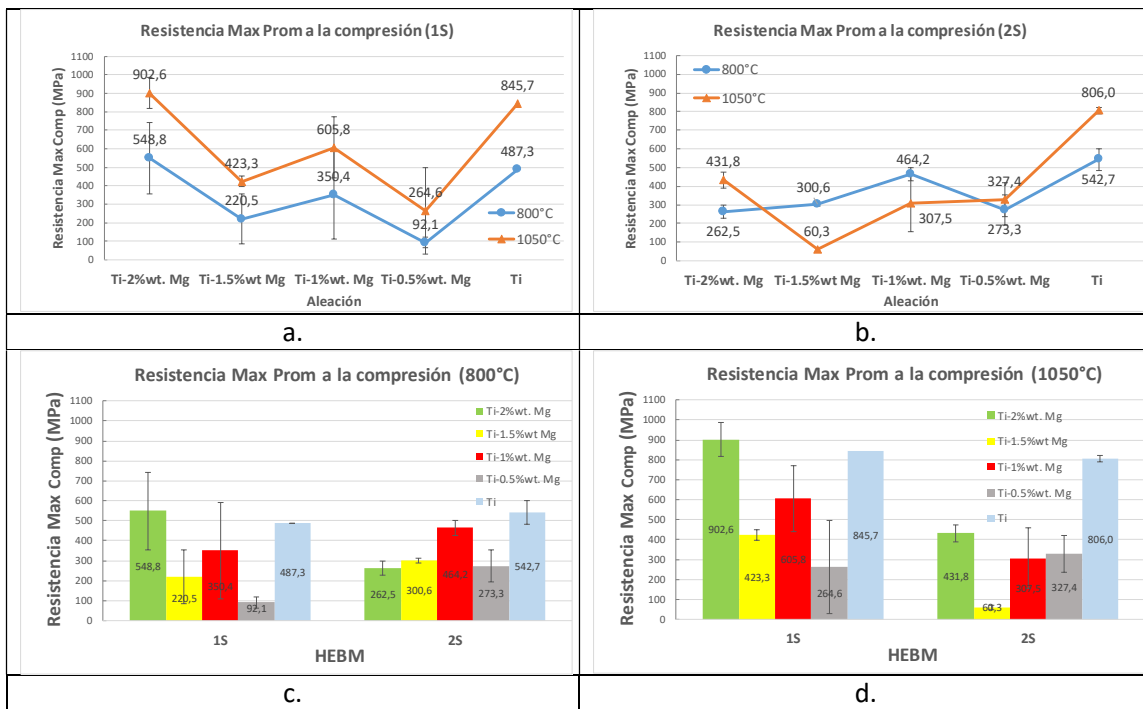


Figura 49. Curvas de tendencia de resistencia máxima promedio a compresión para muestras Ti- x %wt. Mg sinterizados a diferentes temperaturas (a) Polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) polvos sinterizados a 800°C y (d) polvos sinterizados a 1050°C

Con relación a la ductilidad (Figura 50) se aprecia un comportamiento desfavorable en esta propiedad con la adición de Mg en comparación con las muestras de Ti sin aleante (100%Ti) a ambas temperaturas de sinterización. Para el grupo de muestras con un paso de molienda (1S) se observa una tendencia decreciente a disminuir el valor de porcentaje de deformación conforme disminuye el porcentaje de magnesio adicionado en las mezclas (Fig. 50 a), mientras que para las muestras de dos pasos (2S) no es tan claro este comportamiento (Fig. 50 b). Y. Liu [23] y Liang [26] encontraron una tendencia decreciente de la ductilidad conforme disminuye el porcentaje de Mg desde 15%wt. hasta 1,25%wt. en muestras

sinterizadas por SPS a 800°C, explicada a partir de la sobresaturación de Mg en Ti. En muestras con bajos contenidos de aleantes cercanos a 0,6-0,3%wt. Mg, la ductilidad presenta un leve incremento [26], similar al comportamiento de nuestras aleaciones solo que para el caso presente las mayores ductilidad esta en 2%wt, con procesos de un paso de molienda (1S) a ambas temperaturas (Figura 50-a). La enorme pérdida de ductilidad para ambas condiciones de molienda y con cualquier porcentaje de Mg adicionado se observa mejor gráficamente en las Fig. 50 c y d, donde las variaciones en perdida de ductilidad con respecto a la muestra sin aleante (100%Ti) son considerables. La pérdida de ductilidad de estas aleaciones está asociada a la distribución de la fase Mg donde al enriquecer el límite de grano del Ti afecta tanto la ductilidad como la resistencia mecánica de la aleación [26].

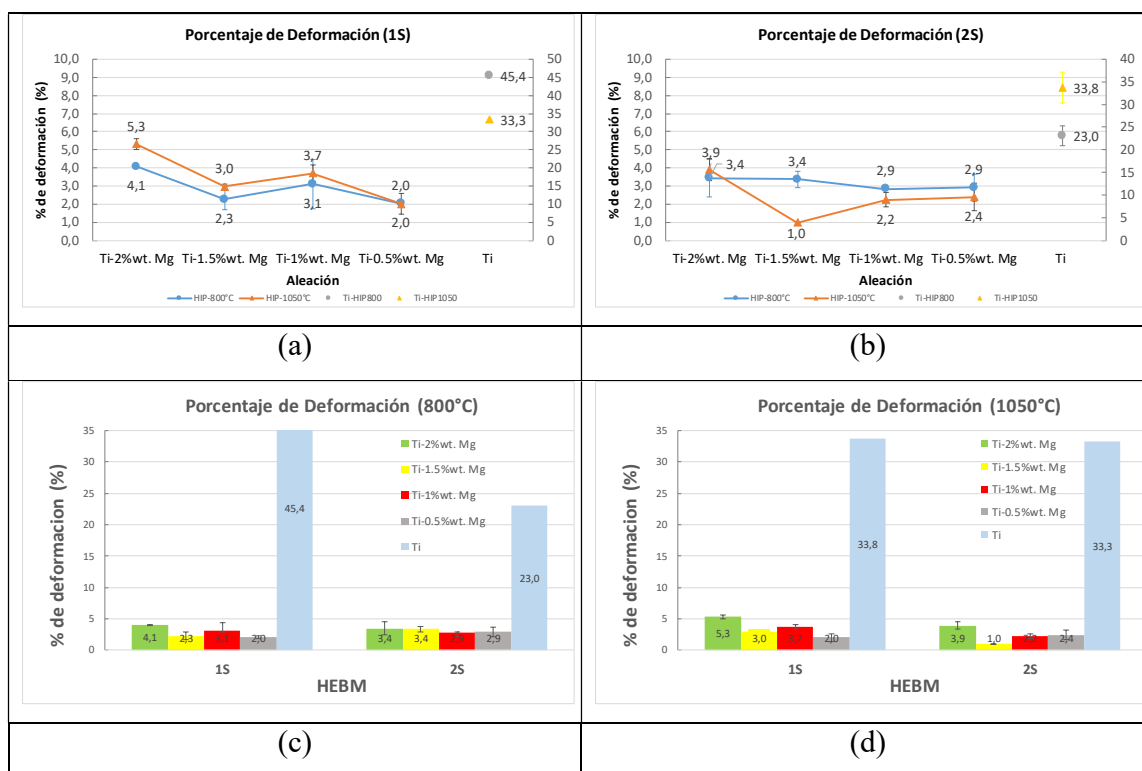


Figura 50. Curvas de porcentaje de deformación de las muestras Ti- x%wt. Mg consolidadas a diferentes temperaturas en HIP. (a) Polvos con un paso de molienda de alta energía (1S) a ambas temperaturas (b) polvos con dos pasos de molienda de alta energía (2S) a ambas temperaturas, (c) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 800°C (d) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 1050°C.

6.3.5.2 Pruebas de Microdureza

Los valores y las gráficas de tendencia para los valores de dureza en función de la composición y la temperatura de sinterización en el HIP se observan en las Tablas 18 y 19 y en la Figura 51. Se puede apreciar que, para una misma temperatura de proceso, las muestras de matriz titanio del grupo 1 con un paso en el proceso de molienda de alta energía (1S) presentan menores valores de dureza que las de dos pasos (2S) (Fig. 51 c y d). Para las muestras 1S se aprecia una leve tendencia de las curvas a aumentar el valor de dureza conforme disminuye el porcentaje de Mg, alcanzando un máximo en valores cuyo contenido de aleante es cercano al 1% wt. Mg y luego disminuye nuevamente, con excepción de la muestra Ti-2% wt. Mg (1S) procesada a HIP-800°C (Fig. 51 a). De este grupo, solo la muestra denominada Ti-1,5%wt. Mg (1S) HIP-800°C presenta un valor de microdureza de $144,2 \pm 4,7$ ligeramente inferior al correspondiente Ti sin aleante ($152,6 \pm 5,5$), lo que significa que la adición de Mg como aleante genera en estos materiales un aumento de la micro dureza [61][37][127].

De la Figura 51-b se observa que los mayores valores de micro dureza (entre 600-700 HV) se obtienen en las muestras con dos pasos de molienda de alta energía (2S) sinterizadas a HIP-1050°C. En una investigación relacionada con la presente tesis encontramos altos valores de dureza (608 HV) en el Ti-Cp con HEBM a 1400rpmx6h y sinterizado en Ar a 1100°C, los cuales están relacionados con la formación de más del 50% de la fase TiC en el metal [142]. Para las tres muestras de más alta dureza que corresponden a porcentajes en peso de Mg de 0,5-1,5%wt. con dos pasos (2S) y HIP1050°C, la intensidad del pico de la fase TiC y por tanto el porcentaje de esa fase es mucho mayor, lo que implica que la formación de dicha fase dura contribuye en primera medida al aumento de la dureza del material.

Tabla 18. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominada (1S)

ALEACIÓN \ TEMPERATURA HIP °C	VALORES DE MICRODUREZA VICKERS (HV)			
	800°C		1050°C	
	Promedio	Desv.	Promedio	Desv.
Ti-2 %wt. Mg (1S)	286,2	19,2	250,6	11,2
Ti-1.5 %wt. Mg (1S)	144,2	4,7	385,0	13,7
Ti-1 %wt. Mg (1S)	242,8	22,8	427,8	13,6
Ti-0.5 %wt. Mg (1S)	215,6	3,9	376,4	4,8
Ti	152,6	5,5	196,6	4,9

Tabla 19. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía denominada (2S.)

ALEACIÓN \ TEMPERATURA HIP °C	VALORES DE MICRODUREZA VICKERS (HV)			
	800°C		1050°C	
	Promedio	Desv.	Promedio	Desv.
Ti-2 %wt. Mg (2S)	190,0	13,3	295,4	19,4
Ti-1.5 %wt. Mg (2S)	330,2	10,4	657,2	17,7
Ti-1 %wt. Mg (2S)	307,2	19,5	595,8	28,0
Ti-0.5 %wt. Mg (2S)	266,0	6,9	697,6	28,9
Ti	106,4	4,2	134,2	8,6

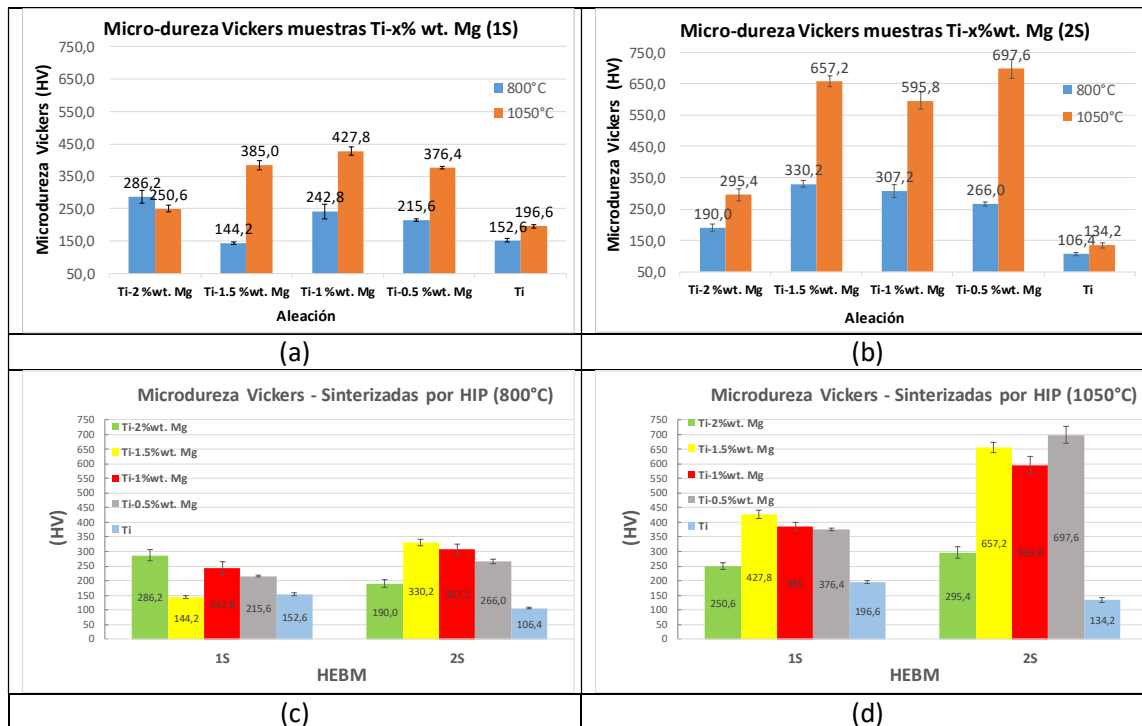


Figura 51. Curvas de Microdureza Vickers (HV) de las muestras Ti – x%wt. Mg consolidados a diferentes temperaturas en HIP. (a) polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) efecto del procesamiento mecánico a 800°C y (d) efecto del procesamiento mecánico a 1050°C.

Si comparamos los valores de dureza de las aleaciones con la muestra sin aleante, encontramos que la adición de magnesio confiere mayores valores de microdureza a las muestras Ti-Mg en comparación con el titanio sin aleante (100% Ti), lo cual corrobora que el magnesio es el segundo factor que contribuye al incremento de la dureza. La correlación entre la concentración de magnesio y la dureza de muestras de Ti-Mg a bajas concentraciones ha sido estudiada por Haruna et al. [127], encontrando una relación positiva y casi lineal entre los dos parámetros y reportando un valor de alrededor de 190 HV para concentraciones tan bajas como 0,1%wt. de Mg, siendo este valor 1,2 veces más alto que el Ti puro. En las concentraciones evaluadas en la presente tesis no se evidencia ese comportamiento lineal, ya que la dureza de todas las muestras inicialmente incrementa con el contenido de Mg y luego decrece cuando la adición es cercana al 2% wt. En muestras Ti-Mg producidas por la técnica

de deposición de vapor (Vapor Quenching) la dureza de los depósitos realizados a 200°C presenta una tendencia creciente y luego decreciente con la concentración de Mg alcanzando un valor máximo de 300 HV para concentraciones de 4%wt., y disminuyendo a valores de 250 HV al llegar al 10%wt. Mg [7]. Según lo anterior la dureza de la aleación alcanza un máximo a una concentración específica para luego decrecer, y en nuestro caso particular dicho comportamiento depende también de las condiciones de proceso. Para las muestras de un paso de molienda (1S) procesadas a 1050°C en HIP el máximo se presenta con adiciones de 1%wt. Mg, mientras que para las 2S está a 0,5%wt. Mg. De manera similar, para las muestras procesadas a HIP 800°C los mayores valores de dureza están en porcentajes de 1,5% (2S) y 2% (1S), pero aun así siguen siendo muy inferiores que los de las muestras procesadas a alta temperatura HIP (1050°C). Estudios similares han reportado un incremento casi lineal en los valores de dureza de las aleaciones Ti-Mg con la temperatura hasta 600°C con bajas adiciones en %wt. de Mg [7]. Se puede observar que los valores de dureza de las aleaciones tienen relación con las gráficas de densidad relativa ya que muestran la misma tendencia, siendo mayores las durezas y las densidades relativas de las muestras sinterizadas a alta temperatura y con dos procesos de molienda (HIP-1050°C y 2S). Se sabe que los procesos de molienda de alta energía con mayores tiempos incrementan la dureza tanto del Ti-Cp como de las aleaciones debido a fenómenos como el trabajo en frío y la solubilización sólida [63]. Una posible razón de la menor dureza de las muestras sinterizadas a HIP-800°C tiene relación con una incompleta unión por difusión a través de los poros, debido a la baja temperatura de sinterización para esta matriz en particular y/o al menor tiempo de sostenimiento durante el proceso térmico [103]. La dureza del titanio aumenta con la temperatura de procesamiento exactamente igual que la densidad relativa, que es el comportamiento habitual de los componentes P/M y este incremento se debe a la reducción de la porosidad residual en conjunto con un adecuado proceso de HIP [42].

En cuanto a la participación de los elementos intersticiales que podrían generar un incremento de la dureza, podríamos decir que no tienen una marcada influencia en el proceso ya que se esperaría que aquellas muestras que presente mayores cantidades de oxígeno, nitrógeno y carbono tengan mayor dureza [42]. Según los valores de la Tabla 11, los elementos

intersticiales tienen mayor concentración de oxígeno y carbono para la muestra Ti-2%Mg(1S)-HIP 1050°C que para la muestra Ti-1%wt. Mg (2S)-HIP 1050°C cuyas durezas son 250.6 HV y 595.8 HV respectivamente. Aunque la presencia de carbono y oxígeno ha sido confirmada por varias técnicas, al parecer no tienen influencia considerable en la presente propiedad.

6.3.6 Comportamiento Frente a la Corrosión Aleaciones de Matriz Titanio

6.3.6.1 Evaluación Mediante Curvas de Polarización

En la Figura 52 se observa el comportamiento frente a la corrosión mediante curvas de polarización de las aleaciones de matriz titanio en solución de Na₂SO₄ [0,01M]. Para este grupo de muestras, la muestra sin aleante corresponde a la condición seleccionada desde el proceso de molienda a saber Ti-Cp 1400rpmx2h, por lo que las curvas a diferentes temperaturas se comparan con respecto a esta muestra. Para el caso presente, algunos valores de potencial tienden hacia valores positivos, principalmente los de las muestras procesadas a alta temperatura (HIP-1050°C) con dos pasos de molienda y con contenidos de Mg entre 0,5%-1,5% wt. Estas muestras, igualmente presentan los menores valores de velocidad de corrosión, incluso más bajas que las del respectivo titanio sin aleante (Tabla 20). Es bien conocida la capacidad que tienen las aleaciones de titanio a soportar ambientes agresivos, pero se esperaría que la adición de magnesio trajera consigo un aumento en la velocidad de corrosión y no una disminución. Este comportamiento esperado se observa en las muestras sinterizadas a HIP-800°C, en todas las composiciones, donde los potenciales de corrosión tienden hacia valores más negativos con las adiciones de Mg [126] y los valores de velocidad de corrosión son mayores a los del respectivo Ti sin aleante, situación que es similar tanto para muestras de los grupos 1S como 2S. Los valores de potencial y velocidad de corrosión para las muestras procesadas a HIP-800°C son similares a los reportados para aleaciones Ti-Mg con altos contenidos de aleante (10%v/v-30%v/v Mg) fabricadas por SPS y evaluados en

SBF [25], lo que nos permite decir que la variable temperatura HIP influye de manera preferencial en el comportamiento frente a la corrosión de esta aleación.

Tabla 20. Parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización, material de matriz titanio.

CODIGO MUESTRA	MATRIX TITANIO						
	Ecorr(V)	Bc	Ba	i (Corr)	Rp	Rp	Vcorr
	(V)	(V)	(V)	(A/cm ²)	(Ω*cm ²)	KΩ*cm ²)	(mm/Y)
Ti- (HIP 1050°C)	-0,277	0,1183	0,1155	1,60E-06	15832,8999	15,83	0,013
Ti-2%wt.Mg (2S)-HIP1050°C	-0,477	0,1163	0,1226	2,55E-06	10167,4546	10,17	0,022
Ti-1,5%wt. Mg(2S)-HIP1050°C	-0,168	0,1223	0,1498	7,66E-07	38170,5124	38,17	0,006
Ti-1%wt. Mg(2S)-HIP1050°C	-0,268	0,1176	0,1433	8,97E-07	31271,1044	31,27	0,007
Ti-0,5%wt. Mg(2S)-HIP1050°C	-0,214	0,1049	0,1444	6,44E-07	40963,2404	40,96	0,005
Ti-2%wt.Mg (1S)-HIP1050°C	-0,335	0,1102	0,1486	1,38E-06	19847,859	19,85	0,012
Ti-1,5%wt. Mg(1S)-HIP1050°C	-0,343	0,1436	0,142	1,33E-06	23383,5572	23,38	0,011
Ti-1%wt. Mg(1S)-HIP1050°C	-0,538	0,129	0,1624	1,41E-06	22125,3227	22,13	0,012
Ti-0,5%wt. Mg(1S)-HIP1050°C	-0,283	0,1401	0,1451	1,37E-06	22568,8663	22,57	0,011
Ti- (HIP800°C)	-0,343	0,1376	0,1542	5,07E-06	6221,65461	6,22	0,044
Ti-2%wt.Mg (2S)-HIP800°C	-0,771	0,1153	0,1398	1,85E-05	1481,23089	1,48	0,161
Ti-1,5%wt. Mg(2S)-HIP800°C	-0,728	0,1163	0,1371	1,21E-05	2257,54955	2,26	0,105
Ti-1%wt. Mg(2S)-HIP800°C	-0,778	0,1172	0,1437	2,05E-05	1367,67716	1,37	0,178
Ti-0,5%wt. Mg(2S)-HIP800°C	-0,849	0,1221	0,1537	2,07E-05	1425,95076	1,43	0,180
Ti-2%wt.Mg (1S)-HIP800°C	-0,750	0,1083	0,1529	1,07E-05	2574,46063	2,57	0,093
Ti-1,5%wt. Mg(1S)-HIP800°C	-0,674	0,1235	0,1478	1,61E-05	1809,492	1,81	0,140
Ti-1%wt. Mg(1S)-HIP800°C	-0,731	0,1163	0,1584	1,01E-05	2871,95297	2,87	0,088
Ti-0,5%wt. Mg(1S)-HIP800°C	-0,527	0,1347	0,1392	9,90E-06	3002,03392	3,00	0,086

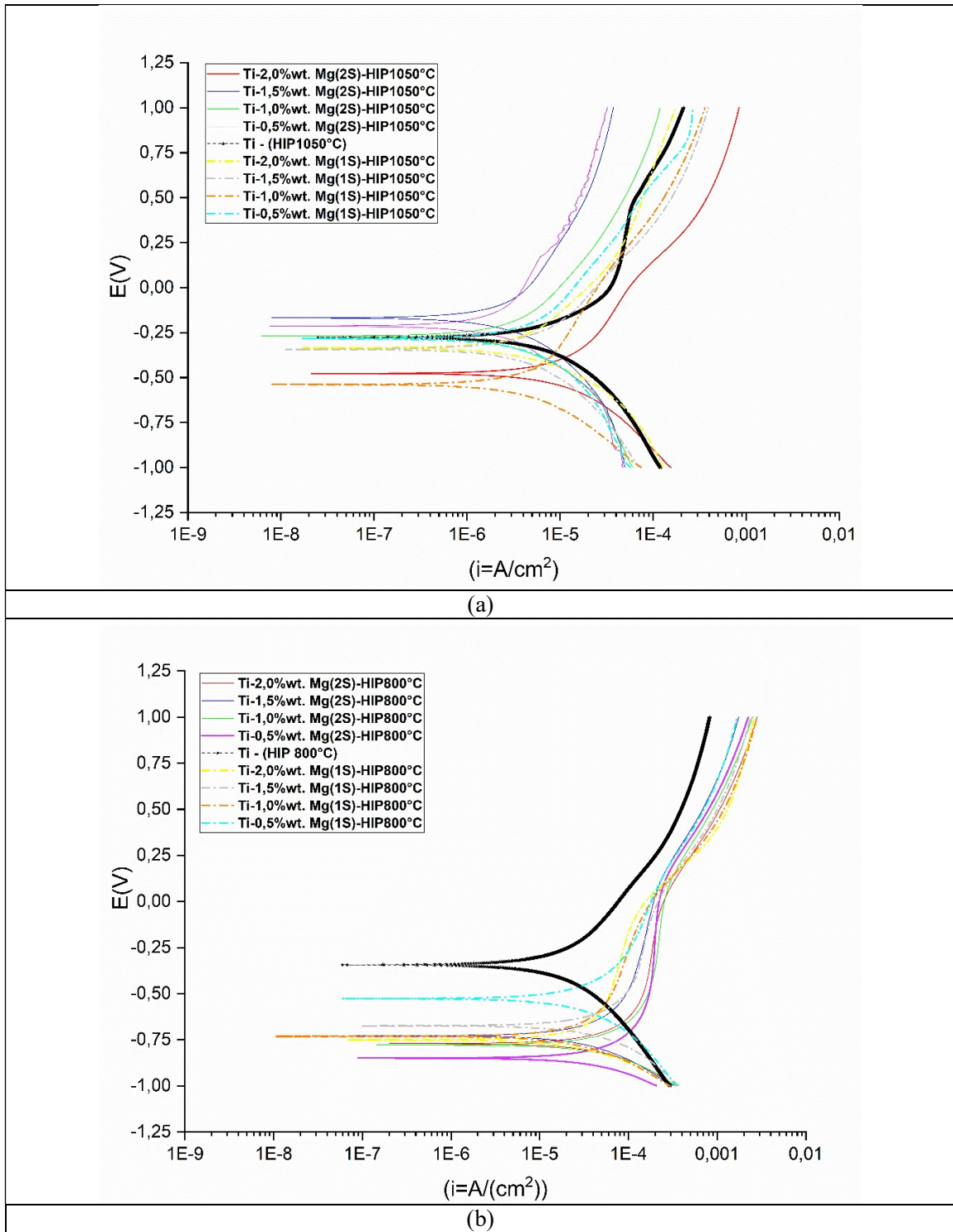


Figura 52. Curvas de Polarización de las aleaciones de matriz titanio, (a) HIP 1050°C y (b) 800°C.

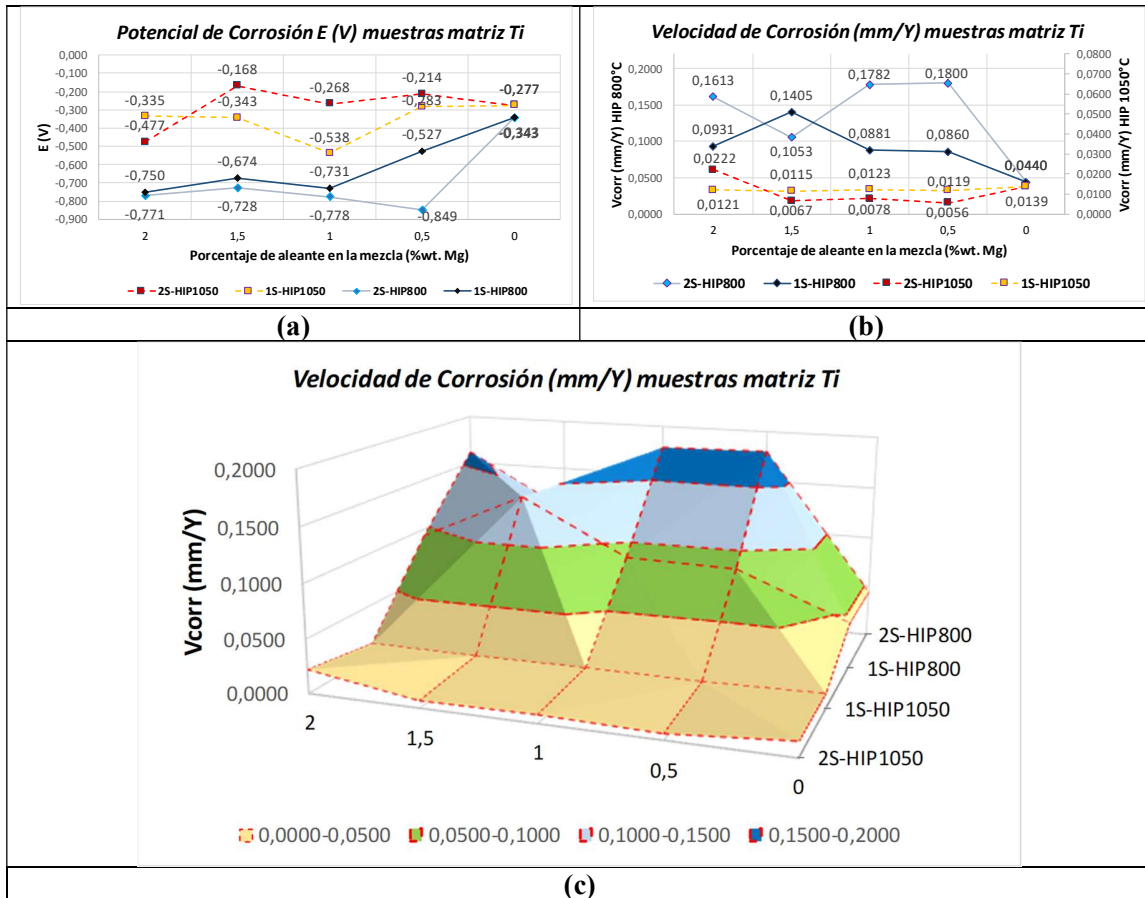


Figura 53. Representación gráfica de valores de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión en 2D (b) y 3D (c) mediante curvas de polarización materiales de matriz titanio.

Algunos investigadores cuyos trabajos se enfocan en aleaciones Ti-Mg con bajos contenidos de aleante han encontrado que la adición progresiva de Mg en el rango de 0,312%wt. hasta 2,5%wt. reduce la resistencia a la corrosión de la aleación y mueve el potencial hacia valores más negativos [26]. Bajo ciertas condiciones de proceso tales como HIP 800°C y condición de proceso 1S nuestros hallazgos concuerdan (Figura 53), lo que significa que a esta temperatura y con cualquier condición de proceso la adición de Mg trae consigo un detrimento en las características frente a la corrosión del titanio. Este deterioro de las características anticorrosivas intrínsecas que tiene el material de la matriz, esta efectivamente

asociado a la formación de celdas galvánicas en ambientes acuosos, donde mayores contenidos de magnesio traen consigo una consecuente formación de más celdas galvánicas y una disminución de la resistencia a la corrosión del material [26]. En efecto, los análisis composicionales por XRF/ICP-OES verifican que efectivamente las muestras de aleación Ti-Mg procesadas a HIP-800°C tienen mayores cantidades de Mg incorporado, lo que soporta en parte su mayor velocidad de corrosión.

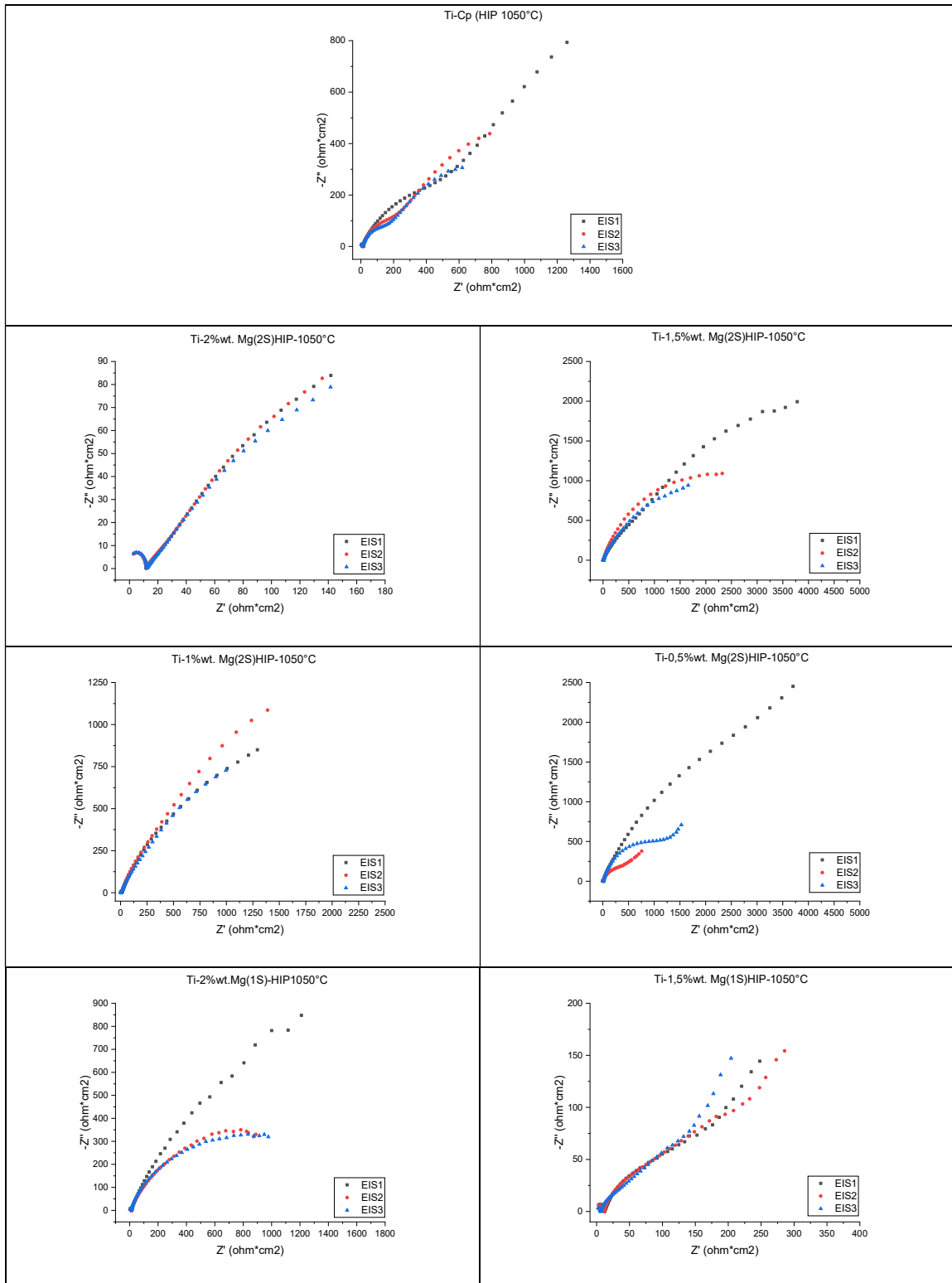
Por el contrario, para las muestras procesadas a alta temperatura en HIP (1050°C) y con adiciones específicas de un paso de molienda con porcentajes entre (0,5-1,5%wt.) de Mg, el comportamiento frente a la corrosión evaluado mediante curvas de polarización se sale de lo esperado, mostrando valores de velocidad de corrosión 50% menores al de la muestra de titanio (Figura 53). Se ha reportado disminución en los valores de velocidades de corrosión en muestras de aleación Ti-Mg (0,22% at. Mg) procesadas a 950°C y en soluciones de fluoruros de hasta 80 veces menos en relación con el Ti [127], lo que significa que no solo el medio en el cual se encuentran estas aleaciones sino también las cantidades de Mg y las temperaturas de sinterización puede favorecer los procesos de corrosión. Algunos estudios sugieren que cuando el Ti y el Mg están en solución sólida no se esperan efectos microgalvánicos entre los componentes [12]. Otros sugieren que cuando se genera la fase supersaturada de Ti(Mg) a alta presión y temperatura, se afecta el potencial de corrosión en el cátodo y sus correspondientes propiedades frente a la corrosión [168]. Aunque varios de estos efectos pueden ocurrir en la aleación Ti-xMg sinterizada a alta temperatura, creemos que la unión microestructural de una fase catódica que intrínsecamente presenta un buen comportamiento pasivo, sumado a su tamaño de grano generado por la molienda influye notoriamente. Cuando el tamaño de grano de la aleación es pequeño y la fracción de la fase catódica es alta, la distribución de la fase catódica provee una protección frente a la corrosión por un efecto de capa barrera [169]. De igual manera la presencia cristales nanométricos de Mg distribuidos de manera aleatorio en las aleaciones sinterizadas a alta temperatura podrían interactuar con el medio corrosivo cuando estos se encuentren cerca de la superficie del metal; sin embargo una vez presentado el proceso de corrosión en ellos, el desprendimiento de las partículas de Mg resultaría en la finalización del proceso de corrosión, siguiendo un

mecanismo similar al propuesto por L. Xu et, al [168]. Igualmente se sabe del efecto protector que presenta la capa de óxido de titanio el cual al formarse sobre la superficie de la aleación suprime la disolución del metal más activo, en este caso el Mg [12] [170]. Así entonces cualquier efecto superficial que permita pasivar la superficie de los materiales Ti-Mg genera mejoras no solo en la respuesta a la corrosión, sino en otros posibles procesos biológicos o de crecimiento celular [36].

Con respecto a la temperatura de proceso, algunas pruebas de corrosión en pares Mg-Ti procesados desde 540°C hasta 600°C mostraron una mejor resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización en las muestras de mayor temperatura de proceso [171], sin embargo estas temperaturas son muy bajas comparadas con las nuestras, a pesar de que en nuestros resultados también el comportamiento de la corrosión en función de la temperatura es mejor a alta temperatura (HIP 1050°C) que a baja temperatura de proceso (HIP 800°C). Es probable que este comportamiento este asociado a la fase Mg que intervienen en el proceso de difusión a cada temperatura. En procesos de 800°C una fracción del Mg termodinámicamente se encontraría en fase líquida y otra fracción en fase sólida (debido a la alta presión en el HIP) por lo que la formación de la aleación se da en estado sólido-líquido. En los procesos a mayor temperatura (HIP1050°C) una fracción del Mg está en fase líquida y la otra esta es fase vapor (por su cercanía al punto de ebullición) por lo que la formación de la aleación se da en estado sólido (Ti) - Vapor (Mg). En aleaciones Ti-Mg con bajos contenidos de aleante (<0,2 at.) se ha reportado que el método de procesado utilizando la fase Mg vapor contribuye de manera más efectiva en el comportamiento de la resistencia a la corrosión que cuando se alea en fase líquida [127], por tanto la mejor resistencia a la corrosión de nuestro material al procesarlo a una temperatura tan alta como 1050°C puede tener relación con este fenómeno.

6.3.6.2 Evaluación Mediante Curvas de Impedancia Electroquímica

Las imágenes de las Figura 54 y 55 presentan los diagramas de Nyquist de las muestras de matriz titanio sinterizadas a HIP-1050°C y 800°C, tanto con procesos de dos pasos de molienda como de un paso de molienda.



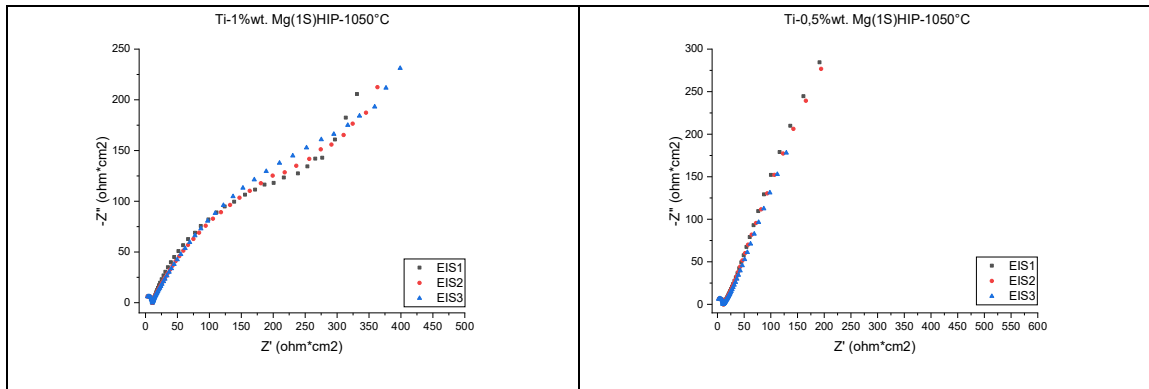
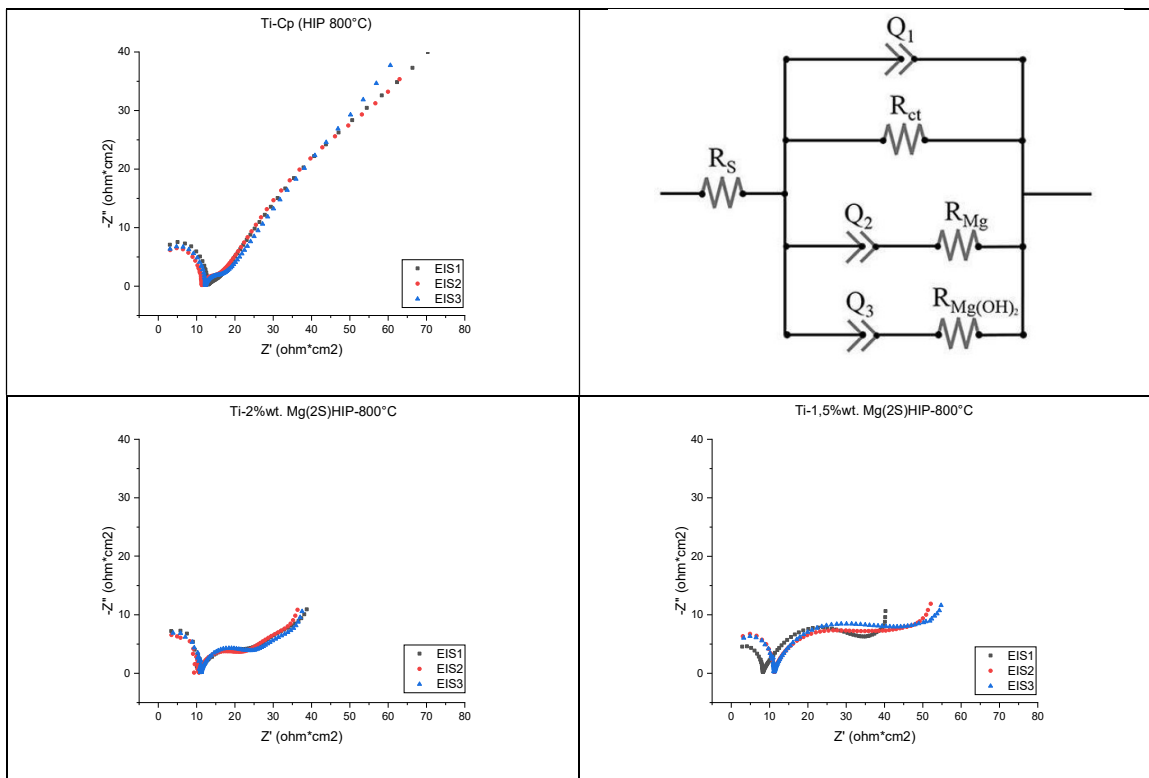


Figura 54. Diagramas de Nyquist para las muestras de material Ti-x%wt. Mg procesados en condiciones de uno y dos pasos a HIP-1050°C.



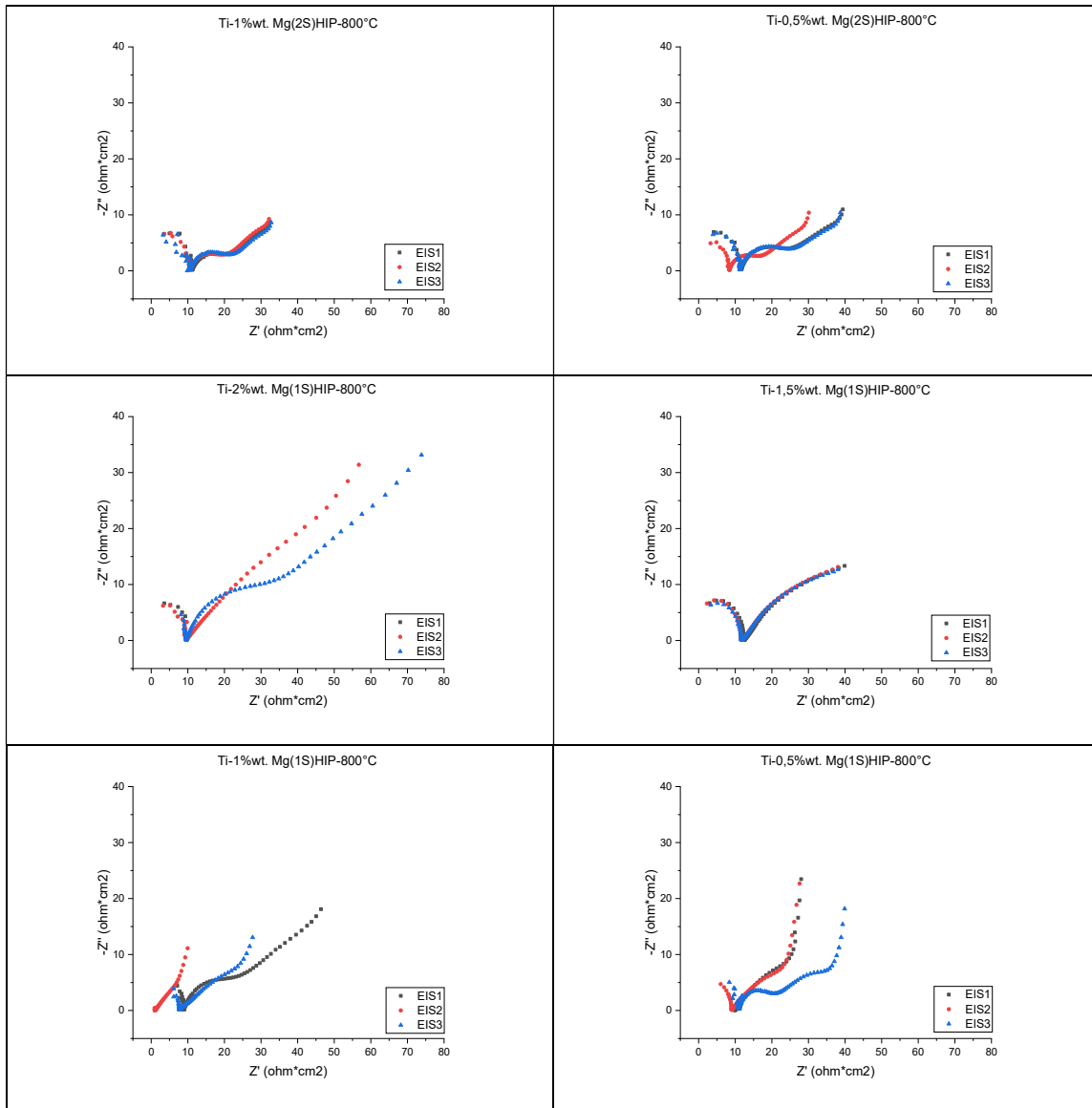


Figura 55. Diagramas de Nyquist para las muestras de material Ti-x%wt. Mg procesado en condiciones de uno y dos pasos a HIP-800°C.

En los diagramas de impedancia se ven claras diferencias entre las gráficas obtenidas a alta temperatura (1050°C) con relación a las de baja temperatura de HIP (800°C). Para estudiar el comportamiento del material se ha simulado con un circuito equivalente en el cual se tienen presente las diferentes respuestas del material. Varios circuitos equivalentes han sido

propuestos para estudiar el comportamiento electroquímico de materiales compuestos Ti-Mg [171][172], sin embargo sólo un circuito equivalente que se aproxime con exactitud a las reacciones y capas reales presentes en la superficie proporcionará una interpretación significativa de los datos. Esto requiere una comprensión de los mecanismos de corrosión y de las capas potenciales que pueden estar formándose [123]. En nuestro caso, el circuito equivalente se toma similar al reportado por Lai et al. [161] el cual incluye varios elementos tales como la resistencia de la solución (R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]), los elementos de fase constante (Q1 [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^n$]) que representan la desviación del comportamiento capacitivo ideal, (R_{ct} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]) representa la resistencia a la transferencia de carga, R_{Mg} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] representa la resistencia del elemento Mg a la corrosión y $R_{Mg(OH)}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] representa la resistencia de productos de corrosión derivados del proceso. De igual manera (Q2) y (Q3) [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^n$] son los respectivos elementos de fase constante y (n) sus exponentes. No hay elementos Inductivos (L) en ninguno de los diagramas y el aporte de cada elemento en el circuito dependerá de los procesos que ocurran en la superficie del metal (Ver Fig. 55). Para el material sin aleante se adoptó ajustarlo bajo el mismo circuito, teniendo presente que las capas formadas corresponden en ese caso a los óxidos del respectivo material (Ti-Cp) [173][174].

Para las muestras procesadas a 1050°C tanto en dos pasos (2S) como en un paso (1S) los diagramas de Nyquist están caracterizados por la presencia de dos arcos capacitivos, uno a alta frecuencia y el segundo a media frecuencia y puntos dispersos a baja frecuencia (Figura 54). El arco capacitivo a media frecuencia se atribuye a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y a la capacitancia de la doble capa eléctrica (Q1), mientras que el arco a alta frecuencia se relaciona con la resistencia a la corrosión del magnesio (R_{Mg}) y su capacitancia (Q2). Así, por ejemplo, para las muestras de dos pasos e HIP- 1050°C los mayores valores de R_{ct} corresponden a adiciones de Mg de 1%wt. - 1,5%wt. mientras que para las muestras de un paso (1S) los mayores valores de R_{ct} corresponden a adiciones de 0,5%wt. y 2%wt, siendo entonces estas muestras más resistentes a la corrosión en el medio que se está evaluando (Na_2SO_4), incluso más que su respectivo Ti-Cp sin aleante. Valores del orden de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en R_{ct} han sido reportados en muestras Ti-Mg con formación de capas altamente

protectoras [161], por lo cual podríamos concluir que en muestras como la Ti-0,5%wt. Mg(1S), Ti- 0,5%wt. Mg (2S), Ti-1%wt. Mg (2S) Y Ti-1,5%wt. Mg (2S) procesadas a HIP1050°C hay presencia de estas capas y por tanto se justifica su menor respuesta de velocidad de corrosión obtenida anteriormente mediante LPR. Igualmente, en algunas muestras como las Ti-1,5%wt. Mg (2S) y la Ti-2%wt. Mg (1S), durante el proceso de inmersión se forman en algunas zonas finas capas de Mg(OH)₂ sobre la superficie, interpretadas a partir de la tendencia en el valor del exponente n_3 hacia 0,5 y en un mayor valor de la $R_{Mg(OH)_2}$ [161]. No hay una tendencia clara con relación al valor de R_{Mg} manteniendo por lo general valores relativamente bajos, exceptuando los de la muestra Ti-1%wt. Mg (2S) cuyo valor de resistencia es tres órdenes de magnitud mayor lo cual es atribuido a una desaceleración de la degradación del Mg (Tabla 21).

Para las muestras procesadas a menor temperatura (HIP-800°C), el comportamiento es distinto. Primero, se aprecian menores valores en general de resistencia, lo cual se evidencia solo con observar las escalas de los ejes imaginario y real del diagrama de Nyquist, lo que indica por tanto mayores velocidades de corrosión asociadas a estas aleaciones y sus procesos. Segundo, se observan dos arcos capacitivos, a alta y media frecuencia y en algunas muestras una tendencia a formar un tercer arco a baja frecuencia, fenómenos que están asociados tanto a la corrosión del Mg como a la formación de productos de corrosión tales como óxidos u hidróxidos del mismo elemento (Figura 55). La variación en la respuesta de la impedancia esta efectivamente relacionada con la corrosión del Mg, donde un gradual decrecimiento de la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} está asociado a la disolución del Mg. De los parámetros de impedancia, los mayores valores de R_{ct} corresponden a las muestras con 2%wt. Mg con molienda de un paso (1S), valores que van disminuyendo gradualmente conforme disminuye el porcentaje de magnesio adicionado a la aleación. Estos valores para los procesos de un paso (1S) a esta temperatura HIP son 26% menores que su respectivo Ti sin alear, lo que indica un alto comportamiento corrosivo de todas las aleaciones procesadas a esta temperatura. Para todas las muestras procesadas a HIP 800°C, los valores de $R_{Mg(OH)_2}$ son relativamente bajos. Se han reportado valores del orden de $2,3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en muestras de Mg-Ti con capas protectoras de Mg(OH)₂ evaluadas en SBF [172] valor que es

muy superior al más alto de nuestras muestras ($102 \Omega \cdot \text{cm}^2$) lo que indica que la formación de este tipo de productos sobre la superficie de las aleaciones Ti-x%wt. Mg procesados a HIP 800°C no confiere una mayor protección adicional sobre el material. Lo anterior tiene explicación si se tiene en cuenta la tendencia de aniones como el sulfato y el cloruro a desestabilizar la película superficial de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por disolución, anulando así la protección parcial proporcionada por la película superficial de los productos de corrosión del magnesio [169][171].

Los resultados obtenidos por EIS concuerdan con los obtenidos por polarización, donde la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti-x%wt. Mg aumentan al aumentar la temperatura de sinterización en HIP, y aumenta con el parámetro de procesamiento por molienda de dos pasos (2S) con bajas adiciones de Mg,

Tabla 21. Parámetros de ajuste del circuito equivalente propuesto para las muestras procesadas a HIP-1050°C e HIP-800°C.

	Rs	Q1	n1	Rct	Q2	n2	RMg	Q3	n3	RMgOH	GoF
Ti-Cp HIP1050°C	1,23E-05	9,69E-09	1,00E+00	1,800E+03	6,62E-04	7,73E-01	1,38E+01	4,77E-03	5,90E-01	2,26E+02	1,18E-03
Ti-2%wt.Mg(2S) - HIP1050°C	5,35E-06	1,00E-08	1,00E+00	4,340E+02	3,71E-03	5,69E-01	2,26E+01	2,06E-02	5,47E-01	2,75E+01	1,07E-03
Ti-1.5%wt.Mg(2S) HIP1050°C	6,31E-05	1,15E-08	1,00E+00	5,868E+03	5,43E-04	8,11E-01	1,04E+01	7,88E-04	5,00E-01	3,67E+02	1,65E-03
Ti-1%wt.Mg(2S) - HIP1050°C	3,40E-05	1,31E-08	1,00E+00	6,108E+03	3,59E-03	7,07E-01	1,87E+03	2,20E-03	6,68E-01	8,81E+00	1,38E-03
Ti-0.5%wt.Mg(2S) HIP1050°C	5,04E-05	1,14E-08	1,00E+00	5,824E+03	2,25E-04	8,71E-01	1,30E+01	5,77E-04	5,23E-01	1,03E+02	1,78E-03
Ti-2%wt.Mg(1S) - HIP1050°C	2,57E-04	9,80E-09	1,00E+00	2,774E+03	1,22E-03	7,67E-01	1,29E+01	1,36E-03	5,00E-01	4,46E+02	8,61E-04
Ti-1.5%wt.Mg(1S) HIP1050°C	3,36E-05	1,24E-08	9,99E-01	4,649E+02	3,53E-03	7,12E-01	7,47E+01	6,31E-03	5,60E-01	5,06E+01	1,06E-03
Ti-1%wt.Mg(1S) - HIP1050°C	1,41E-05	9,88E-09	1,00E+00	2,103E+03	4,26E-03	6,37E-01	1,12E+01	1,37E-02	6,01E-01	4,82E+02	1,14E-03
Ti-0.5%wt.Mg(1S) HIP1050°C	2,97E-06	1,04E-08	1,00E+00	2,896E+09	9,99E-03	8,08E-01	7,07E+01	1,35E-02	5,63E-01	1,35E+01	1,45E-03
Ti-Cp HIP800°C	2,20E-05	9,90E-09	1,00E+00	2,701E+02	5,14E-02	5,33E-01	1,79E+01	5,75E-04	5,97E-01	4,72E+01	1,05E-03
Ti-2%wt.Mg(2S) - HIP800°C	3,39E-05	9,04E-09	1,00E+00	6,719E+01	1,12E-03	6,77E-01	2,06E+01	5,63E-02	5,07E-01	3,58E+01	1,87E-03
Ti-1.5%wt.Mg(2S) HIP800°C	6,98E-11	1,08E-08	1,00E+00	7,346E+01	1,95E-03	6,43E-01	1,43E+01	3,85E-02	5,49E-01	7,25E+01	1,22E-03
Ti-1%wt.Mg(2S) - HIP800°C	6,04E-06	9,83E-09	1,00E+00	5,672E+01	1,29E-03	6,23E-01	2,10E+01	7,14E-02	5,61E-01	3,58E+01	2,05E-03
Ti-0.5%wt.Mg(2S) HIP800°C	7,20E-05	8,60E-09	1,00E+00	6,289E+01	8,05E-04	6,97E-01	2,18E+01	4,39E-02	5,04E-01	3,94E+01	1,16E-03
Ti-2%wt.Mg(1S) - HIP800°C	3,11E-13	9,22E-09	1,00E+00	1,995E+02	3,48E-03	6,38E-01	1,84E+01	4,54E-02	5,34E-01	2,99E+01	1,27E-03
Ti-1.5%wt.Mg(1S) HIP800°C	0,00E+00	1,00E-08	1,00E+00	1,054E+02	4,63E-02	5,12E-01	1,58E+01	7,82E-02	5,06E-01	1,02E+02	1,29E-03
Ti-1%wt.Mg(1S) - HIP800°C	5,05E-03	2,89E-08	9,99E-01	5,760E+01	9,99E-02	5,43E-01	1,82E+01	2,06E-03	6,14E-01	1,51E+01	8,01E-04
Ti-0.5%wt.Mg(1S) HIP800°C	2,16E+00	6,96E-08	9,59E-01	4,981E+01	7,08E-04	6,37E-01	9,90E+01	4,49E-02	5,00E-01	9,60E+00	4,93E-04

6.3.7 Conclusiones Parciales

- Los procesos de HEBM mas HIP permiten incorporar el elemento de aleación (Mg) en mayor o menor grado. A la mayor temperatura de proceso (HIP 1050°C) la incorporación es menor que a la menor temperatura seleccionada (HIP 800°C). La variable molienda juega un papel fundamental, donde los procesos con dos pasos (2S) permiten por un lado una mayor incorporación del elemento de aleación favoreciendo de esta manera los procesos de difusión y por otro lado permiten obtener muestras de mejor densidad relativa principalmente a la mayor temperatura de proceso.
- A pesar de trabajar con condiciones muy apropiadas tales como: materiales de alta pureza, atmósferas inertes, equipos de alta tecnología y cuidados especiales en los procesos, no es posible garantizar la no incorporación de elementos externos, principalmente el carbono y el oxígeno, los cuales están presentes en algunas de las muestras sinterizadas en forma de óxidos y carburos. Varias de estas fases fueron identificadas principalmente a la menor temperatura de proceso, sin embargo, la aparición de ellas no impide que se forme la solución sólida de Ti-Mg. La solución sólida fue determinada a la menor temperatura de proceso a partir del desplazamiento de los picos de los planos correspondientes de las fases titanio y magnesio por DRX.
- A 1050°C se produce un adecuado proceso de sinterización de la matriz titanio, con una variedad de microestructuras que están relacionadas con las aleaciones alfa Ti y la presencia de una fase dual donde es posible detectar la presencia de Mg. Es muy probable que esta fase dual detectada de manera regular en las metalografías y microscopias electrónicas de barrido contribuya de manera significativa a la incorporación del Mg al interior de la aleación, ya que su presencia es mucho mayor en las muestras procesadas a HIP-800°C y se correlaciona con un mayor contenido de Mg al interior del material. Las imágenes SEM dan cuenta de un material uniforme con una microestructura propia de las aleaciones de titanio y de la no presencia de partículas de magnesio como segunda fase visible como ocurre en los materiales compuestos. Seguidamente, en los análisis por microscopía electrónica de transmisión se encontró que en algunas zonas del material se forma una interfaz

coherente entre los cristales de Ti y Mg así como una correspondencia de planos de las estructuras HCP del Mg y el Ti, lo que verifica la interacción a escala atómica de ambos elementos, situación que es propia de la formación de aleaciones.

- Las propiedades mecánicas de las aleaciones $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$ varían considerablemente y se puede decir que en algunos casos mejoran y en otros empeoran.

Así, por ejemplo, la ductilidad de todas las aleaciones disminuye considerablemente, presentando valores menores al Ti sin aleante y son en general inferiores al 5,5%. La resistencia última a compresión aumenta con la temperatura de proceso, pero no se observa una clara tendencia de las curvas con relación al contenido de magnesio.

La propiedad que más se ve favorecida no solo por la incorporación de magnesio, sino también por las variables de procesamiento es la dureza, donde en algunos casos alcanza valores 5 veces mayores que la del respectivo titanio sin alea.

- En cuanto a su comportamiento anticorrosivo, las aleaciones $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$ procesadas a alta temperatura y de preferencia con dos pasos de molienda presentan mejor comportamiento frente a la corrosión que las muestras de titanio sin aleante, situación que está asociada a la formación de capas protectoras en la superficie del material.

6.4 Procesamiento Mediante HIP Aleaciones de Matriz Magnésio Mg_(1-x)-Ti_(x)

6.4.1 Análisis de Composición Química y Densidad

Dadas las características particulares de esta matriz, los análisis de la composición química de las mezclas Mg_(1-x)-Ti_(x) (x ≤ 2% wt.) se realizaron de la siguiente manera:

Primero y de manera similar a lo desarrollado en el análisis de composición química de la matriz anterior se llevaron a cabo dos análisis por espectrometría de emisión con fuente de excitación (ICP-OES) con un protocolo de digestión diferente para esta matriz de Mg. El procesamiento consistió en una digestión ácida controlada de la muestra sólida en solución compuesta por 4ml HNO₃+5ml HCl+0,5ml HF+3ml H₂O₂ procesada en digestor de microondas con posterior calentamiento hasta 200°C en rampas controladas y liberación de presión. Las muestras se corrieron en un equipo Spretro-ARCOS con los resultados que se presentan en la Tabla 22.

Tabla 22. Resultados de composición química para dos muestras de matriz Mg por ICP-OES.

<i>MUESTRA</i>	Mg-1.5 Ti HIP-800	Mg- 0.5 Ti HIP-800
<i>PARÁMETRO</i>		
Mg (%)	98.5**.	99.5**
Ti (%)	1.42 ± 0.14	0.51 ± 0.05
Zr (µg.g⁻¹)	<20	<20

Estos resultados son cotejados con relación a los análisis realizados mediante SEM-EDX en 10 puntos distintos por muestra tomando un área de 500X y reportando el promedio de las

medidas tal como se ilustra en la Figura 56. Para estos materiales en particular claramente se distinguen las fases Mg como matriz y Ti en forma de partículas, con una tendencia clara de incremento progresivo de la cantidad de titanio en la muestra, donde la técnica ICP-OES/EDX nos permite decir que las muestras se acercan al valor nominal de Ti adicionado en las mezclas, pero los valores de %Ti determinados por EDX son en general siempre mayores al valor nominal adicionado. Similares pruebas EDX se han realizado a materiales compuestos Mg-Ti sinterizados por microondas a 600°C con desviaciones superiores al 12.2%[175]. Según lo anterior para esta matriz es más apropiado el análisis químico por ICP-OES; sin embargo, la técnica semicuantitativa nos da una idea clara de la tendencia lineal buscada en la adición progresiva de titanio en estas muestras, por lo que concluimos que el análisis mediante SEM-EDX es válido para esta matriz.

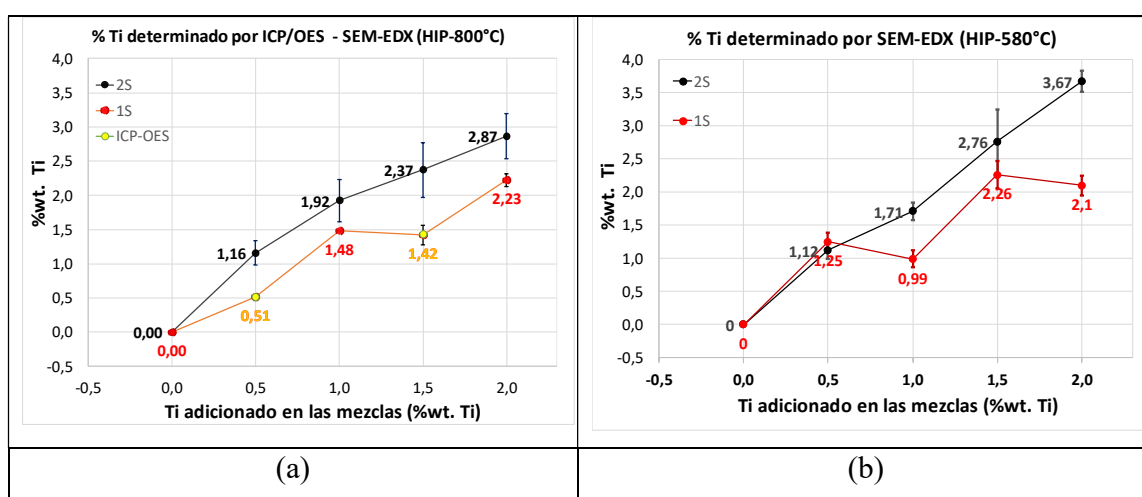


Figura 56. Determinación del porcentaje en peso de aleante (%wt. Ti) por ICP-OES o SEM-EDX. (a) HIP800°C (b) HIP 580°C

Densidad

La Figura 57 presenta las gráficas %DR vs material para cada condición de procesamiento en el HIP. Se puede observar que todas las muestras procesadas presentan valores de %DR

superiores al 90%, siendo menor la densificación de las muestras de magnesio sin ningún elemento de aleación. Para las muestras con titanio, hay una tendencia a aumentar la densidad relativa promedio conforme disminuye el porcentaje de aleante (%wt. Ti) observándose los mayores valores de densidad relativa promedio en las muestras de Mg-0,5%wt. Ti procesadas en ambas condiciones de molienda o temperatura. Las barras de error indican que con excepción de las muestras Mg-2%Ti(2S)-HIP800°C y Mg-1,5Ti(2S)-HIP800°C todas las muestras con aleante presentan altos grados de densificación alcanzan do en algunos casos el 100% de densificación. Según lo anterior, la adición de titanio en bajos porcentaje en peso ayuda a la densificación del material y la condición de procesamiento donde se alcanzan los mayores valores de densidad relativa corresponde a polvos con molienda de dos pasos (2S) procesados en HIP a temperaturas de 580°C.

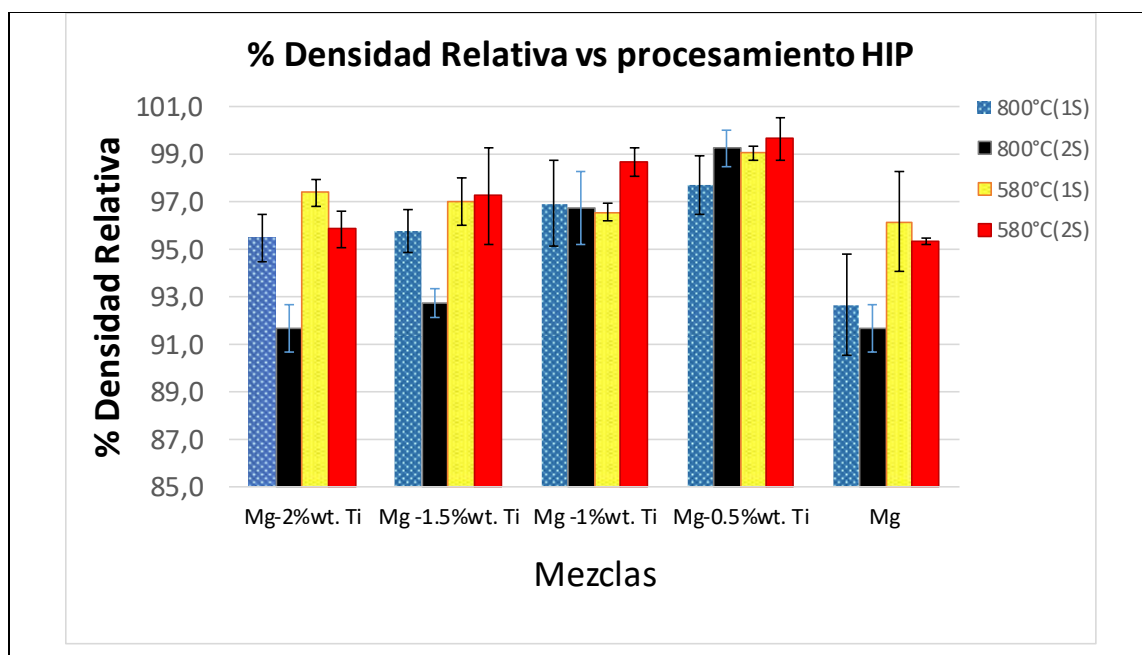
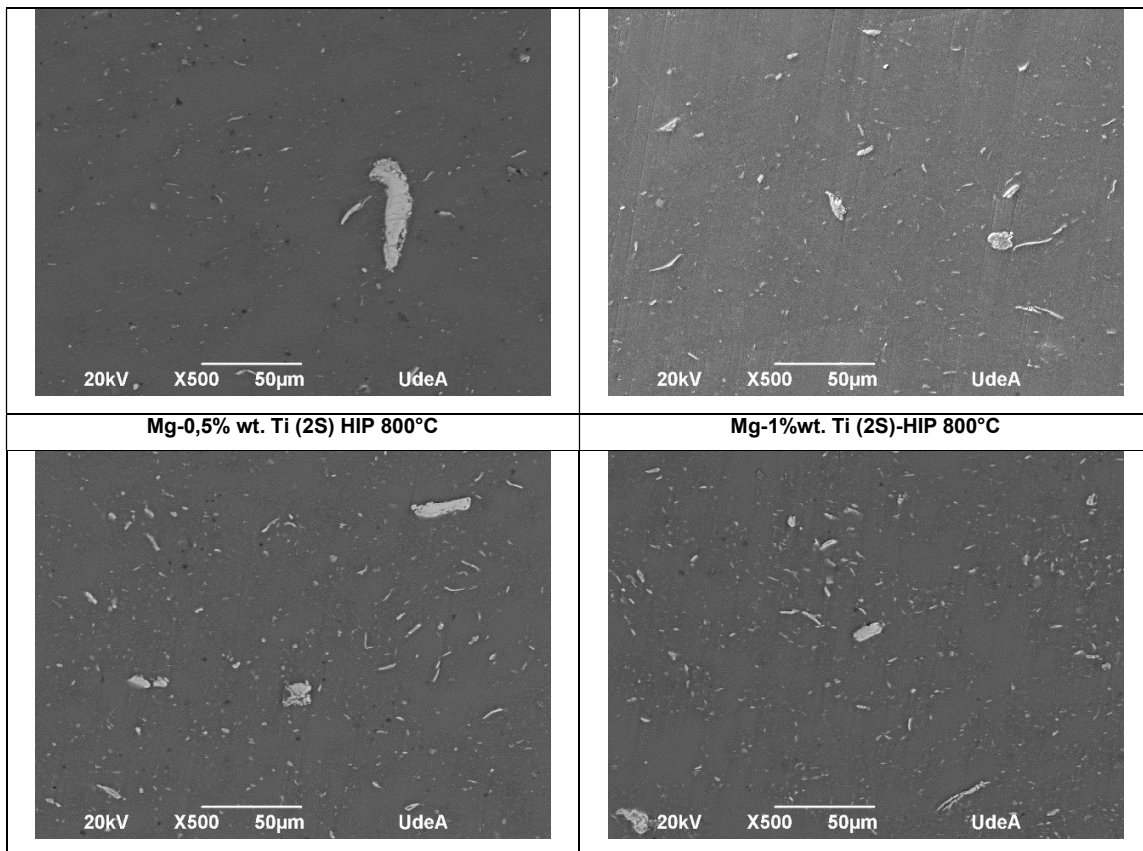


Figura 57. Densidad relativa en función de las variables de procesamiento en HIP para aleaciones de matriz magnesio. Mg_(1-x)-Ti_(x).

6.4.2 Análisis Microestructural

Para estos materiales en particular y como punto de partida para el análisis microestructural se evaluaron las fases presentes por medio de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS en muestras con pulido espejo y/o atacadas con Nital 2. Las imágenes de la Figura 58 presentan los materiales con bajos contenidos de aleante sinterizados en HIP en condiciones de 800°C x 1h. Es clara la presencia de la fase titanio inmersa en una matriz continua de magnesio, con una buena unión física en algunos casos entre las partículas finas de titanio y la matriz de magnesio. No obstante, en muestras con un paso de molienda donde existen partículas de mayor tamaño claramente se observan microgrietas y porosidad. Para los procesos con dos pasos de molienda (2S) las partículas de Ti son mucho más finas y con formas alargadas, mientras que para los procesos de un paso (1S) se distinguen partículas grandes (< 50 µm) con geometrías esféricas típicas de los polvos de partida.



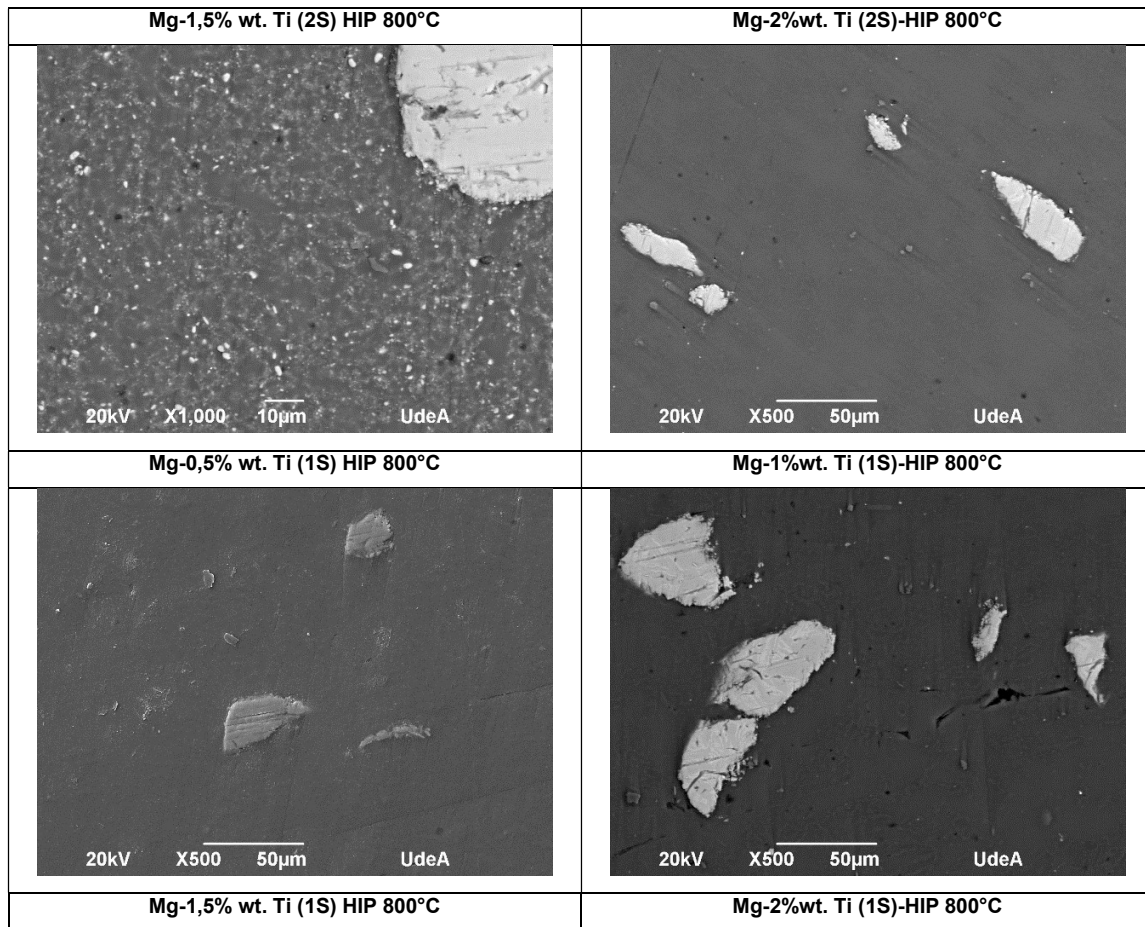
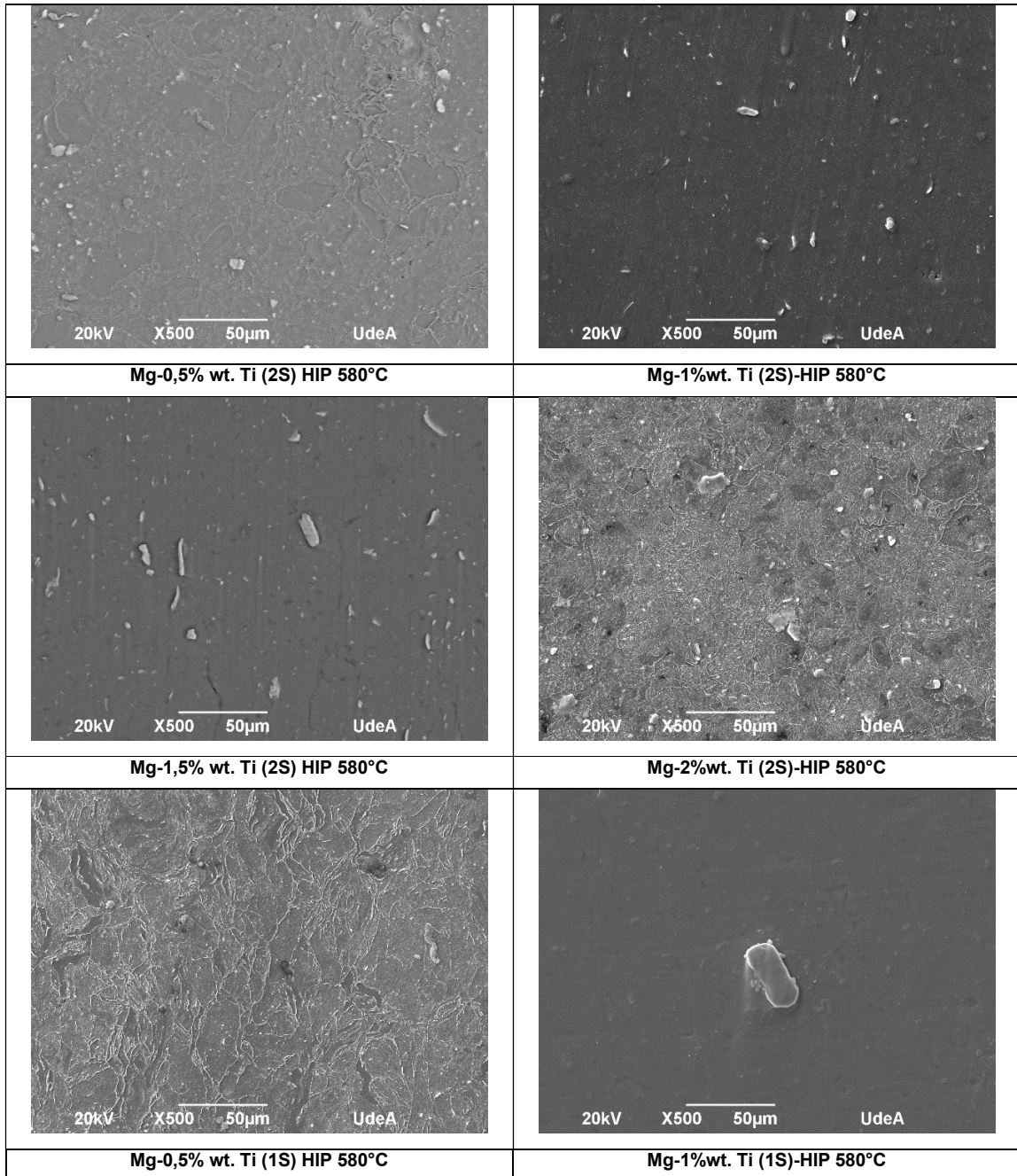


Figura 58. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras $Mg_{(1-x)}-Ti_{(x)}$ procesadas por HIP a 800°C.

Para las muestras procesadas a HIP 580°C x 1h se distinguen de manera similar ambas fases Ti y Mg con una distribución de partículas de titanio uniforme a lo largo de la matriz, presentando igualmente características típicas de un material compuesto con buen grado de unión física entre ambas fases (Figura 59). De manera similar las partículas de Ti son más finas para muestras (2S) que para (1S), y en ambas se observa una buena distribución de partículas a lo largo del material. Es posible en algunas muestras observar los límites de grano de las partículas de magnesio, algunas de ellas de morfología equiaxial y otras alargadas. No se observan poros en las microestructuras a esta magnificación, lo que está

acorde a los altos valores de densidad alcanzados en la mayoría de estas muestras, procesadas a 580°C en HIP.



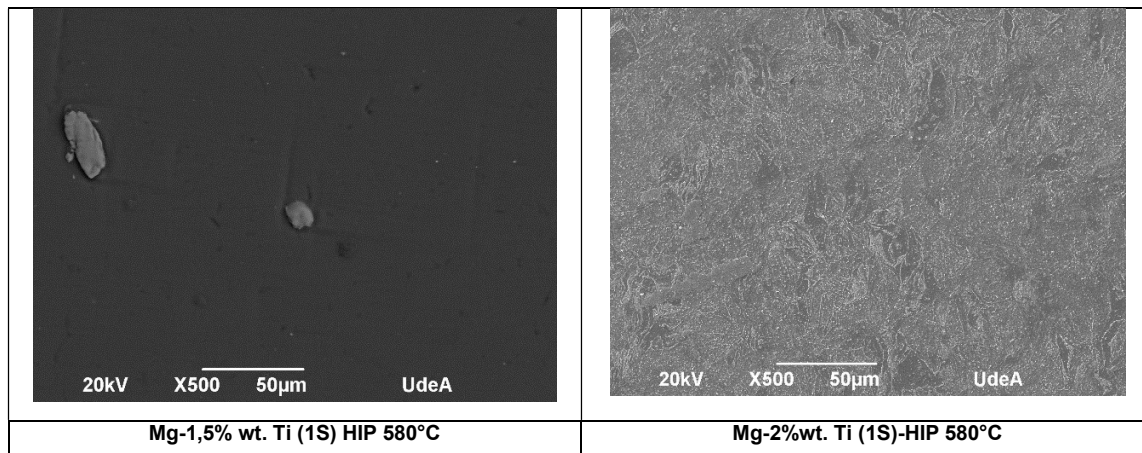
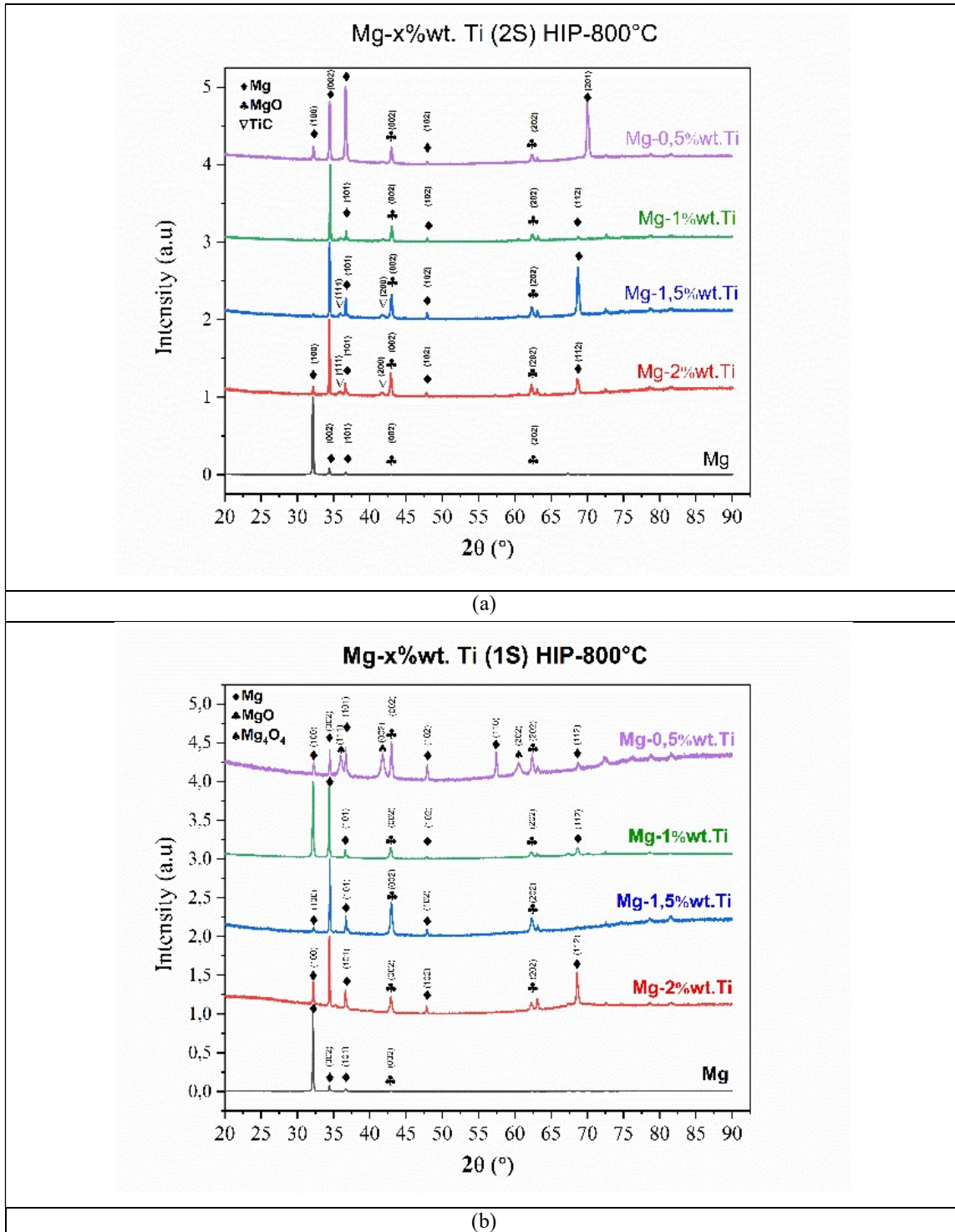


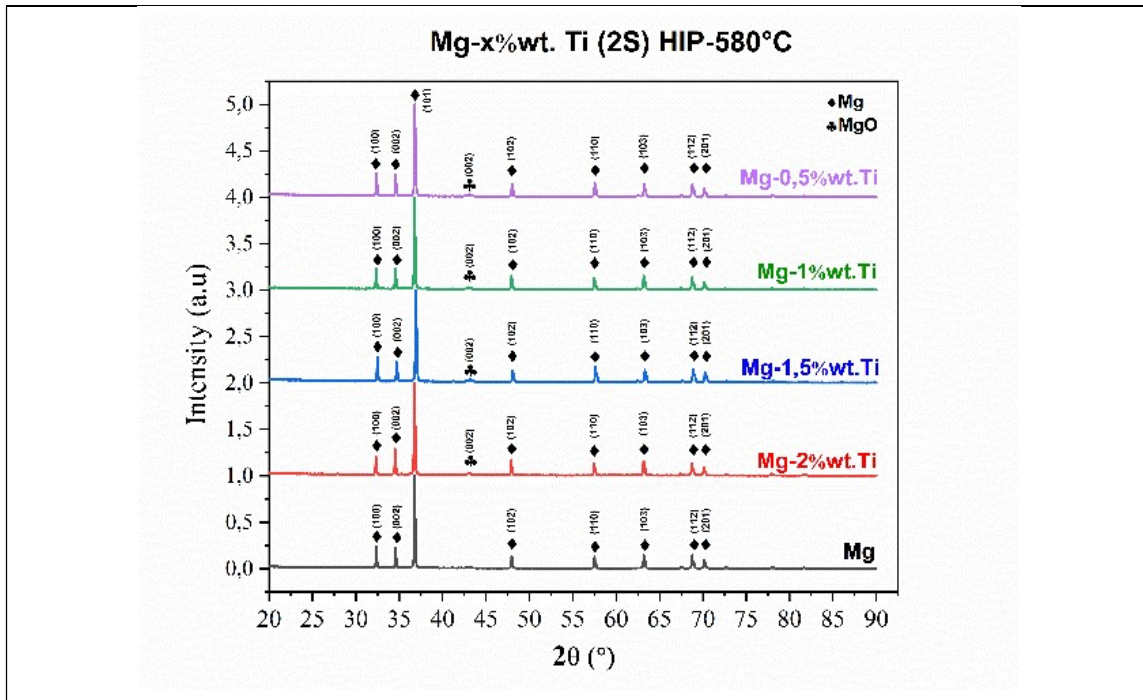
Figura 59. Imágenes SEM de las Microestructuras características de las muestras $Mg_{(1-x)}-Ti_{(x)}$ procesadas por HIP a 580°C

6.4.3 *Análisis por Difracción de Rayos X*

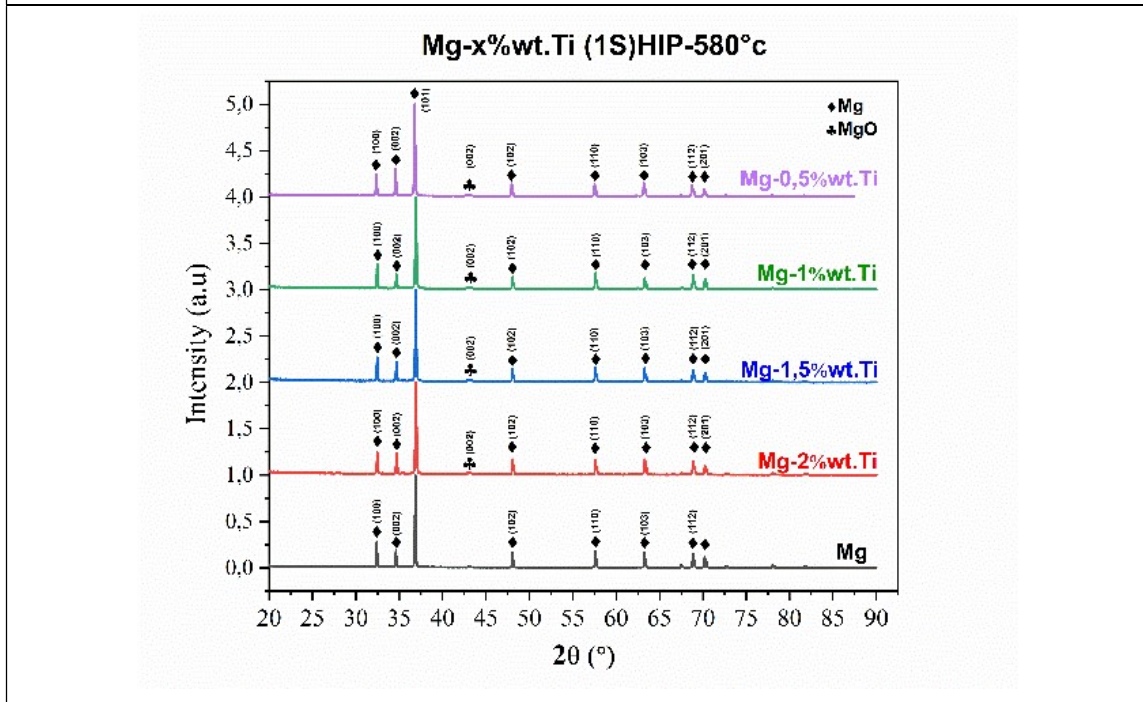
En la Figura 60 se muestran los difractogramas de la matriz Mg obtenidas por HIP a 580°C y 800 °C. Aunque los patrones DRX exhiben básicamente la presencia de las fases Mg y MgO en los materiales sinterizados, también se observa algunas diferencias cristalográficas en el Mg ocasionados principalmente por la temperatura y porcentaje de titanio utilizado. Por el lado de los materiales sinterizados a baja temperatura (Mg-x% wt. Ti HIP-580°C) con procesos de uno y dos pasos (1S y 2S) se conservan los picos relacionados con el patrón típico del Mg (COD #96-901-3059) acompañado de algunos cambios leves de intensidad en los picos pertenecientes a los planos (100) y (002). Se puede observar una gran similitud entre los espectros, lo que supondría pocos cambios significativos a nivel cristalográfico. Por el contrario, para las muestras sinterizadas a alta temperatura (Mg-x %wt. Ti HIP-800°C) tanto con molienda de uno o dos pasos (1S y 2S) se presentó una orientación preferencial en la mayoría de las composiciones en el plano (002). Curiosamente en la muestra de Mg puro a HIP-800°C la texturización ocurrió en el plano (100). Estos resultados son inesperados

puesto que el HIP es conocido por ser un proceso que no genera texturización en los materiales metálicos [116].





(c)



(d)

Figura 60. Análisis por DRX Mg-x%wt. Ti sinterizadas bajo las siguientes condiciones; (a) HIP-800°C proceso dos pasos (2S), (b) HIP-800°C proceso un paso (1S), (c) HIP-580°C proceso dos pasos (2S) y (d) HIP 580°C proceso un paso (1S).

D. Bovand et al. [176] encontraron que efectivamente bajas adiciones de titanio menores al 1,5% wt. pueden influir en la orientación cristalográfica del Mg tal como ocurrió en los resultados HIP a 800°C del presente trabajo. Algunas muestras como la Mg-1%wt. Ti (1S)-HIP 800°C y Mg-2%wt. Ti (1S)-HIP 800°C presentan además de la texturización del plano basal (002) una fuerte texturización en el plano prismático (100) del Mg, por lo que se podría decir que bajo ciertas condiciones de proceso las adiciones de titanio contribuyen a una reorganización de los átomos de Mg y por tanto a una respuesta en la orientación cristalográfica del material. Según cálculos por primeros principios, es posible que el titanio promueva la aparición de texturas basales e incluso la activación de otros planos de deslizamiento [177]. Los resultados DRX a HIP-800°C muestra un crecimiento preferencial en el plano (002) y ya que este tiene la misma disposición atómica que el plano basal (001), esto es, cualquier cambio en Mg (001) se verá reflejado en Mg (002), es probable que la adición del titanio tienda a activar dicho plano [144][78]. En otro reporte de materiales binarios y compuestos Mg-xTi también se observa una tendencia a que el plano (002) fuera activado por la presencia del titanio, incluso en condiciones de temperatura de sinterización inferiores al punto de fusión del Mg. Con respecto al HIP a 580°C no se alcanzan a evidenciar cambios cristalográficos tan marcados como los presentados en los difractogramas de alta temperatura, lo que implica que para contenidos de Ti menores al 2%wt., mayores temperaturas de sinterización en HIP, generan una respuesta más marcada en los cambios cristalográficos del material Mg- x wt. %Ti.

6.4.4 Análisis por TEM

De manera similar y teniendo presente las temperaturas de sinterización en HIP, dos muestras fueron seleccionadas para el análisis TEM. La primera corresponde a la muestra procesada a mayor temperatura y codificada como Mg-1,5%wt. Ti(2S)-HIP 800°C y la segunda

corresponde a una muestra obtenida a menor temperatura, codificada como Mg- 2%wt. Ti(2S)-HIP 580°C.

Las imágenes de la Figura 61 presentan los análisis HAADF y FESEM de la muestra de matriz Mg procesada a alta temperatura (HIP 800°C). La primera característica observada en esta muestra es la presencia de cristales de óxido de magnesio claramente definidos al interior de la matriz de acuerdo con su análisis elemental. En esta zona específica de la muestra no se observa de manera clara la presencia del elemento aleante, en este caso Ti. Estos cristales de MgO han sido identificados por DRX y no corresponden a un artefacto relacionado con el proceso de preparación de la muestra previo a su análisis TEM.

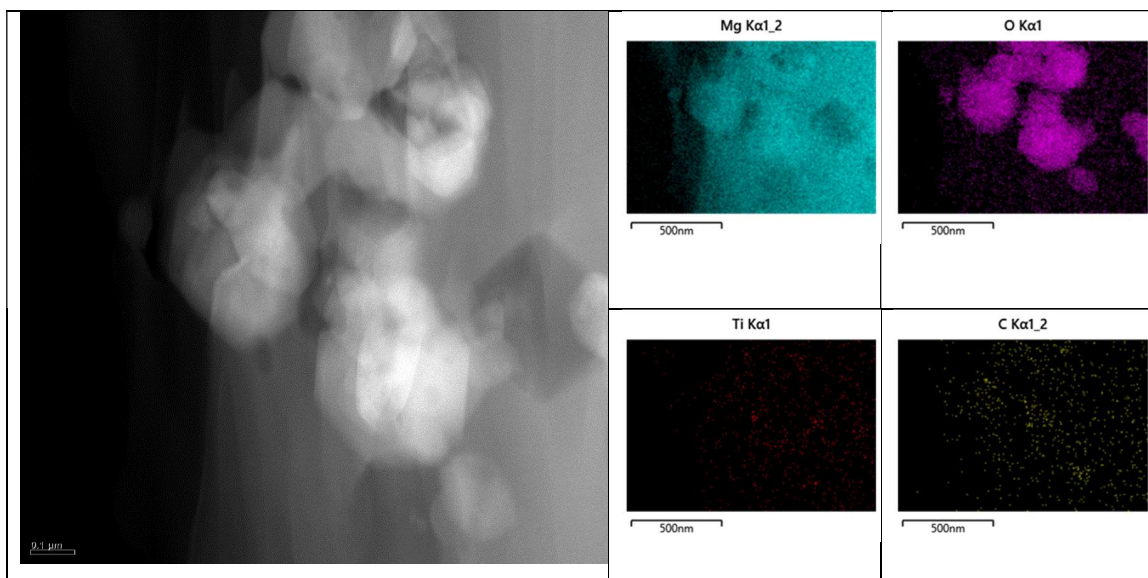


Figura 61. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una región en la muestra Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP 800°C.

Un segundo análisis HAADF en otra zona específica (Figura 62) permite observar la presencia del titanio, formando partículas alargadas de varios micrómetros de longitud. El análisis composicional verifica que efectivamente se trata de titanio en una matriz compuesta por Mg/MgO. Se verifica también la presencia de carbono en toda la muestra.

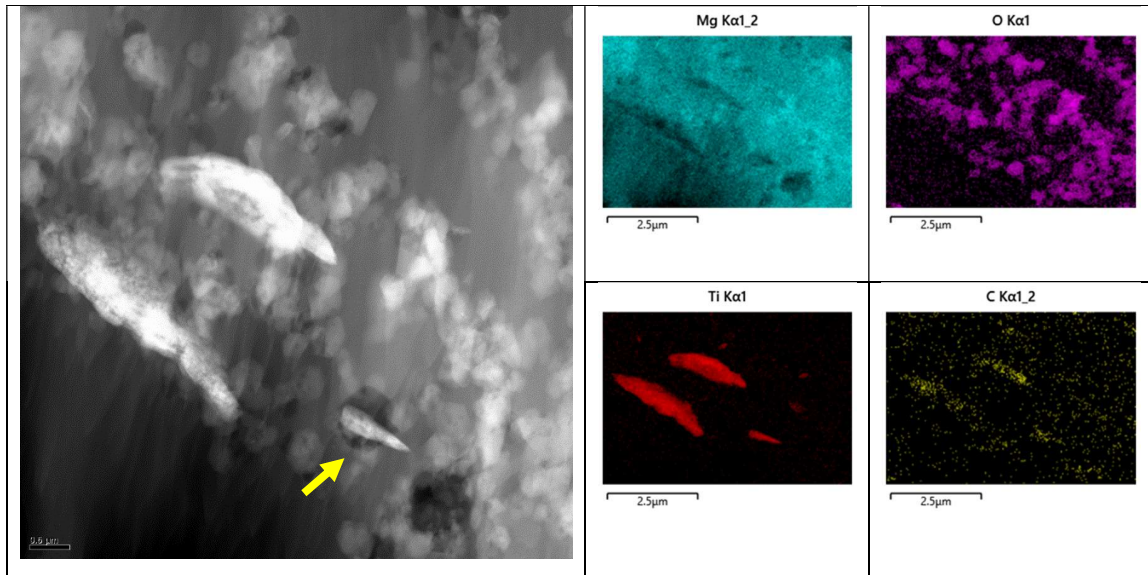


Figura 62. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una segunda región en la muestra Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP 800°C.

Realizando el análisis a mayores aumentos de la zona de unión entre las partículas más pequeñas de Ti y la matriz de Mg podemos observar la posible iteración a escala atómica entre los dos elementos; así entonces para el presente análisis se selecciona una partícula específica que efectivamente esté rodeada de Mg y no de cristales de óxido. Las imágenes de la Figura 63 corresponden a un detalle ampliado de la imagen anterior en el cual se analiza una partícula de Ti con forma de “aguja” (ver flecha amarilla Fig. 62) y la zona de unión con la matriz de Mg. En la zona 1 que corresponde a la fase Mg puede calcularse a partir de la imagen HRTEM una distancia interplanar de 0,245 nm que corresponde al plano (101) del elemento Mg. En la zona 2 identificada con el elemento Ti, la distancia interplanar estimada es de 0,255nm y corresponde al plano (100) del Ti (Figura 63). Las correspondientes imágenes SAED permiten apreciar las diferencias cristalográficas en cada zona a pesar de la corta distancia entre las mismas, donde es clara la diferencia entre la zona 1 (Mg) y la zona 2 (Ti).

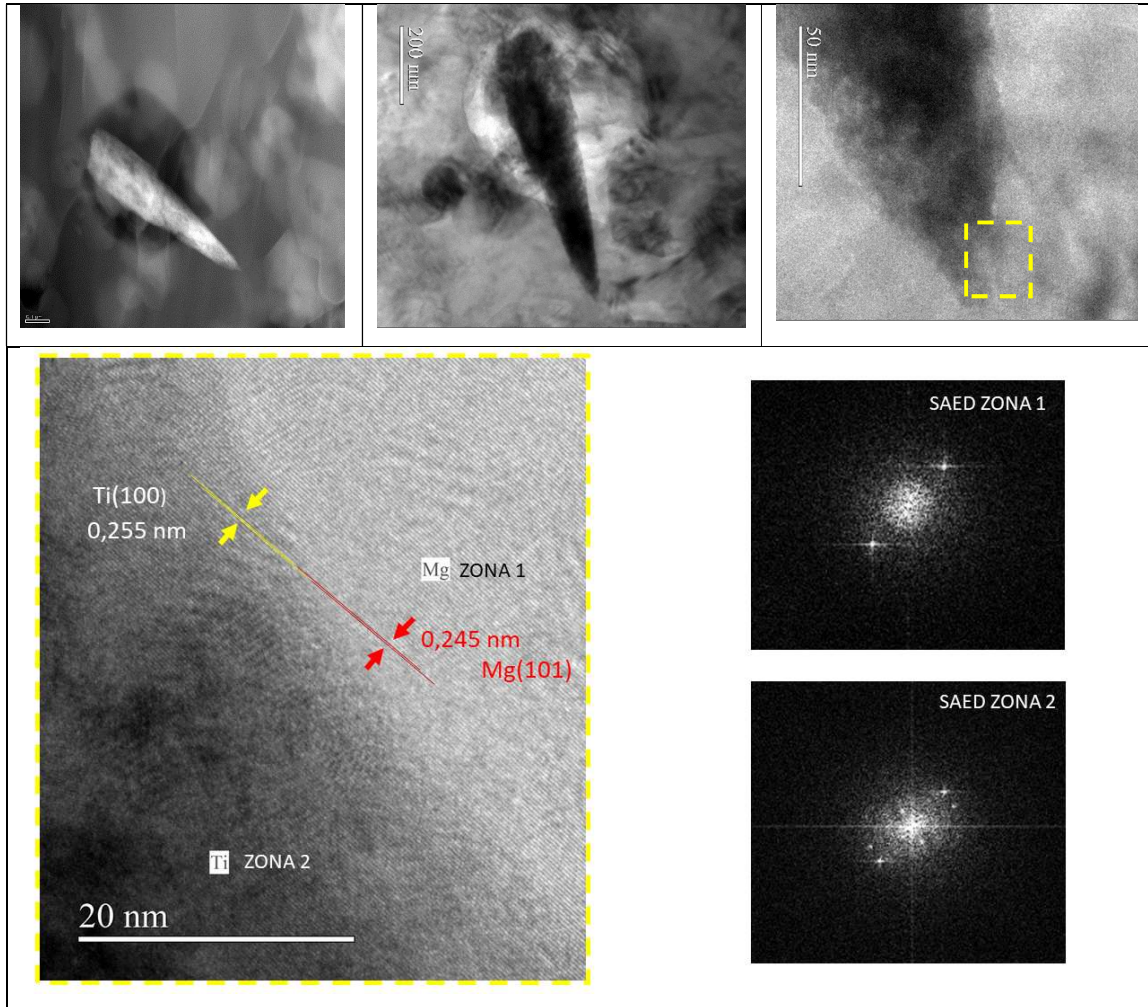


Figura 63. Imagen HRTEM de la zona de unión de una partícula de titanio y la matriz de Mg, así como su correspondiente SAED. Muestra Mg- 1,5%wt. Ti(2S)- HIP 800°C.

Para la muestra sinterizada a baja temperatura, un análisis similar mediante HAADF (Figura 64) permite determinar que la concentración de óxido de magnesio es mucho menor, lo cual está acorde a lo encontrado por DRX, sin embargo, y a pesar de sinterizarse por debajo de la temperatura de fusión del magnesio no se evita la formación de óxido durante el proceso. En la imagen por mapas de colores de la Figura 64, pueden distinguirse algunas líneas continuas

de óxido que forman contornos alrededor del titanio o que acompañan los límites de grano de la matriz.

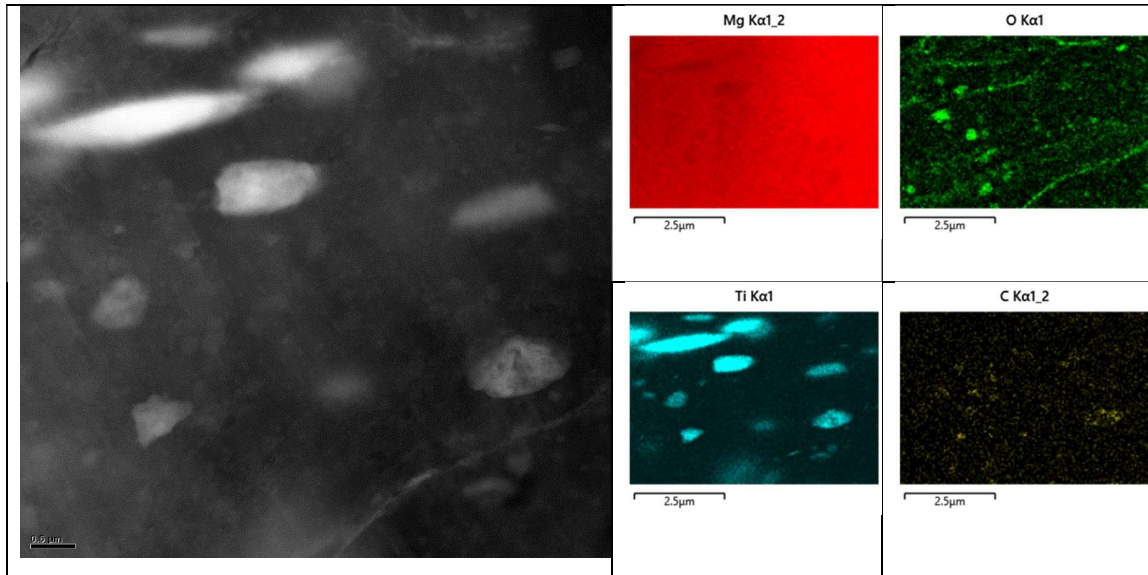


Figura 64. Imagen HAADF y análisis por mapeo FESEM de una región en la muestra Mg-2%wt. Ti (2S)-HIP 580°C

El análisis a altos aumentos en otra zona, entre la partícula de Ti y el material de la matriz permite observar igualmente la zona de interacción entre ambos elementos. En las imágenes de la Figura 65 se puede observar un cristal de Mg equiaxial de aproximadamente 200 nm con una partícula alargada de Ti en su periferia. Un mapeo por EDX permite determinar que efectivamente el cristal es de magnesio (color rojo) y no de óxido ya que al comparar las señales de Mg y O estas no se superponen ni en distribución ni en intensidad. En la misma imagen se puede observar la zona de unión entre el Ti-Mg. Un análisis a mayores aumentos en esa zona nos permite observar mediante HRTEM los planos del cristal de magnesio, los cuales permiten calcular una distancia interplanar de 0,269 nm en concordancia con el plano (002) Mg. Para la zona correspondiente al cristal de Ti la distancia interplanar es de 0,254 y corresponde al plano (100) Ti. Ambos planos presentan una interfaz con matriz coherente de manera similar como se ha observado en los materiales Mg/Ti [30] y AZ/Ti [95][97] [178].

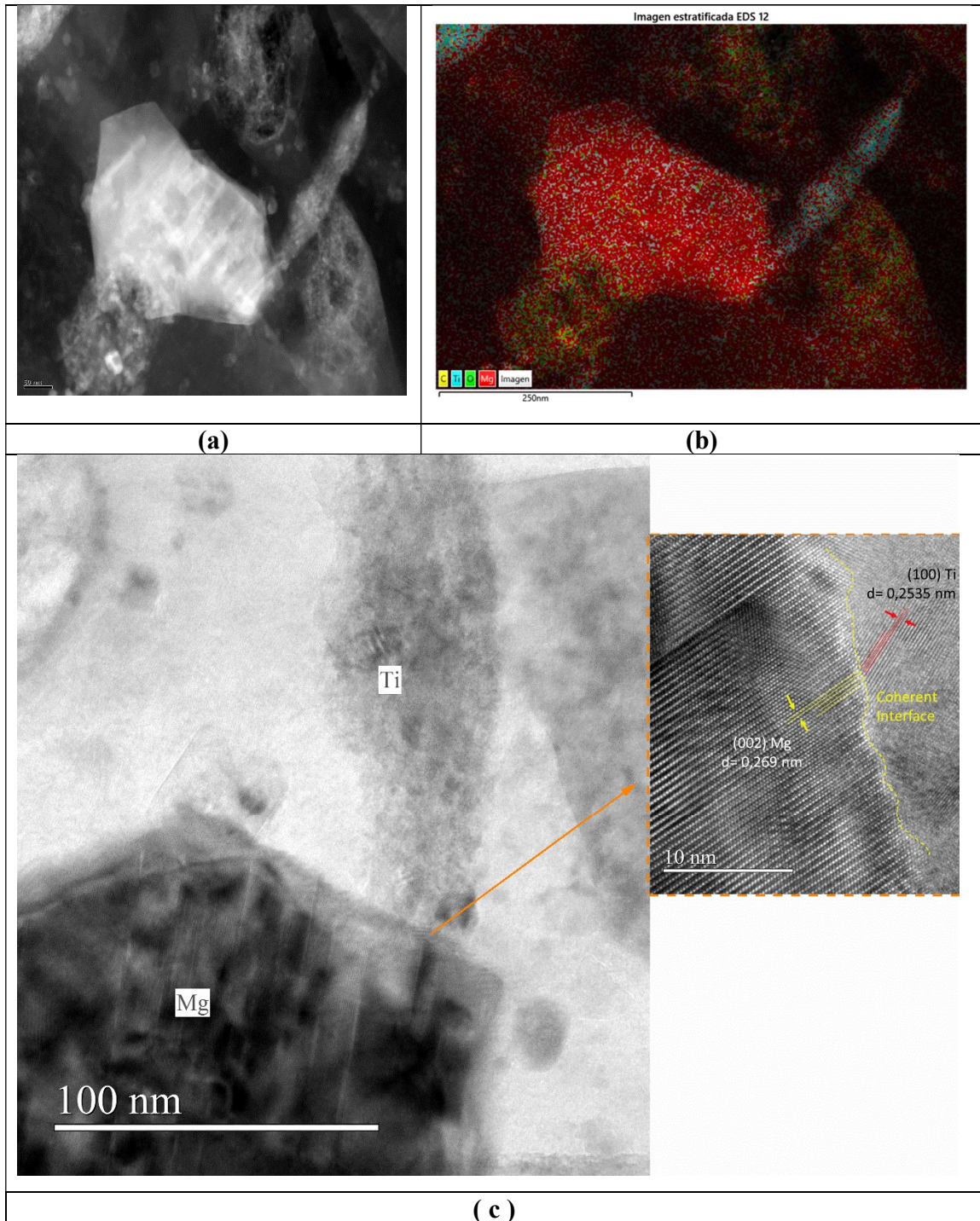


Figura 65. Imagen HAADF (a), FESEM (b) y HRTEM (c) de la interfaz coherente entre el cristal de Mg y titanio tomada en la muestra Mg-2%wt. Ti (2S)-HIP 580°C.

Como se ha analizado previamente, es posible encontrar una interfaz coherente entre la matriz Mg y el Ti, principalmente en la zona de unión de ambos elementos. Tanto el Ti como el Mg tienen la misma estructura cristalina hexagonal compacta, lo que puede hacer posible la formación de una relación reticular coherente en la interfaz Mg/Ti [81][162]. Para el presente caso a alta temperatura se determinó la coincidencia entre los planos (100)Ti//((002)Mg que está de acuerdo con la literatura [165] y que además corresponde a los planos coincidentes con menor desajuste del espaciado interplanar (2%) reportado en la literatura [165][166]. A pesar de que el material a escala microscópica muestra características más relacionadas con un material compuesto, podemos decir que en la zona de unión de algunos cristales de ambos elementos se presentan interfaces coherentes que permiten obtener una buena unión interfacial lo cual repercutirá en sus posteriores propiedades como se verá más adelante.

6.4.5 Propiedades Mecánicas Aleaciones de Matriz Magnesio

6.4.5.1 Pruebas de Resistencia a la Compresión

En la Tabla 23 y 24 se presentan los valores de resistencia máxima a compresión (UCS) en MPa, así como los valores de resistencia a la fluencia en compresión al 0,2% (YCS) para las muestras de aleación de Mg con bajos contenidos de titanio como aleante procesadas a 800°C y 580°C mediante HIP. Se presenta como anteriormente, dos grupos de muestras: Las del grupo 1 con un paso de molienda de alta energía denominado 1S y las del grupo dos con dos pasos de molienda denominadas 2S.

En la Figura 66 se observan las curvas que corresponden a los materiales con diferentes procesos de molienda y a diferentes temperaturas de HIP para el magnesio sin aleante. En general los materiales de Mg que se obtienen a partir de polvos del grupo 2S sinterizados a ambas temperaturas presenta mayores valores de resistencia última a compresión y para las muestras sinterizadas por HIP a 580°C se presentan los más altos valores de resistencia a la

fluencia (YCS). Igualmente se puede observar una ductilidad superior al 30% en la muestra procesada a 800°C a partir de polvos con un paso (1S), pero un valor de resistencia a la fluencia a compresión bastante bajo.

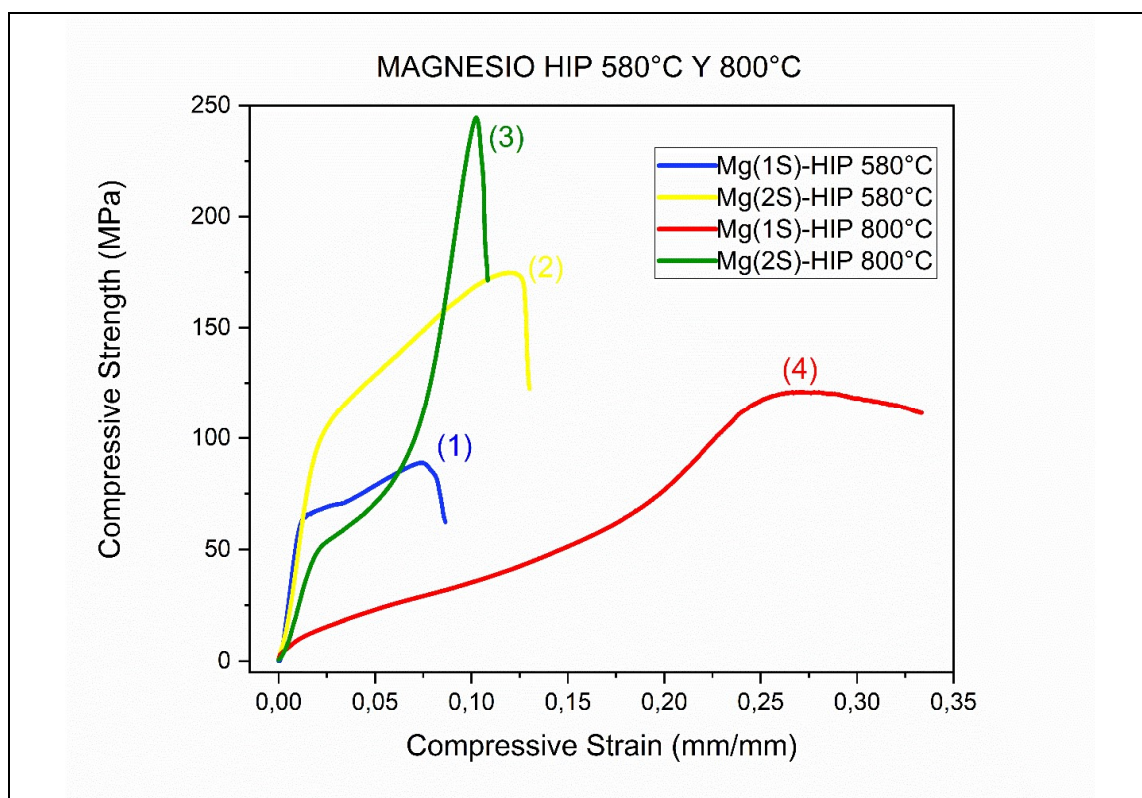


Figura 66. Curvas de esfuerzo-deformación de los Blancos de magnesio procesados a diferentes temperaturas de HIP.

En la Figura 67 se observan las gráficas esfuerzo-deformación a compresión para las muestras de magnesio con bajos contenidos de aleantes sinterizadas a dos temperaturas mediante HIP. Se puede observar que a altas temperaturas de procesamiento (800°C) los valores de resistencia a la fluencia son mucho menores que a baja temperatura (580°C) y que existe una meseta en las curva de alta temperatura típica de este tipo de materiales [87]. A 800°C la curva de tensión-deformación bajo compresión muestra una naturaleza cóncava

ascendente que corresponde a los mecanismos de macla y endurecimiento por deformación [179]. Para las muestras sinterizadas a HIP 580°C las curvas llegan al valor de esfuerzo de fluencia y tiende a presentar leve concavidad poco pronunciada que también se atribuye a poco endurecimiento por deformación [29]. Algunas de ellas presentan valores de deformación a la fractura muy superiores a 0,3 mm/mm que son habituales en materiales Mg-Ti nanocristalinos [28]. En las Tablas 25 y 26 se encuentran los valores tabulados de ductilidad a compresión para ambos grupos de muestras.

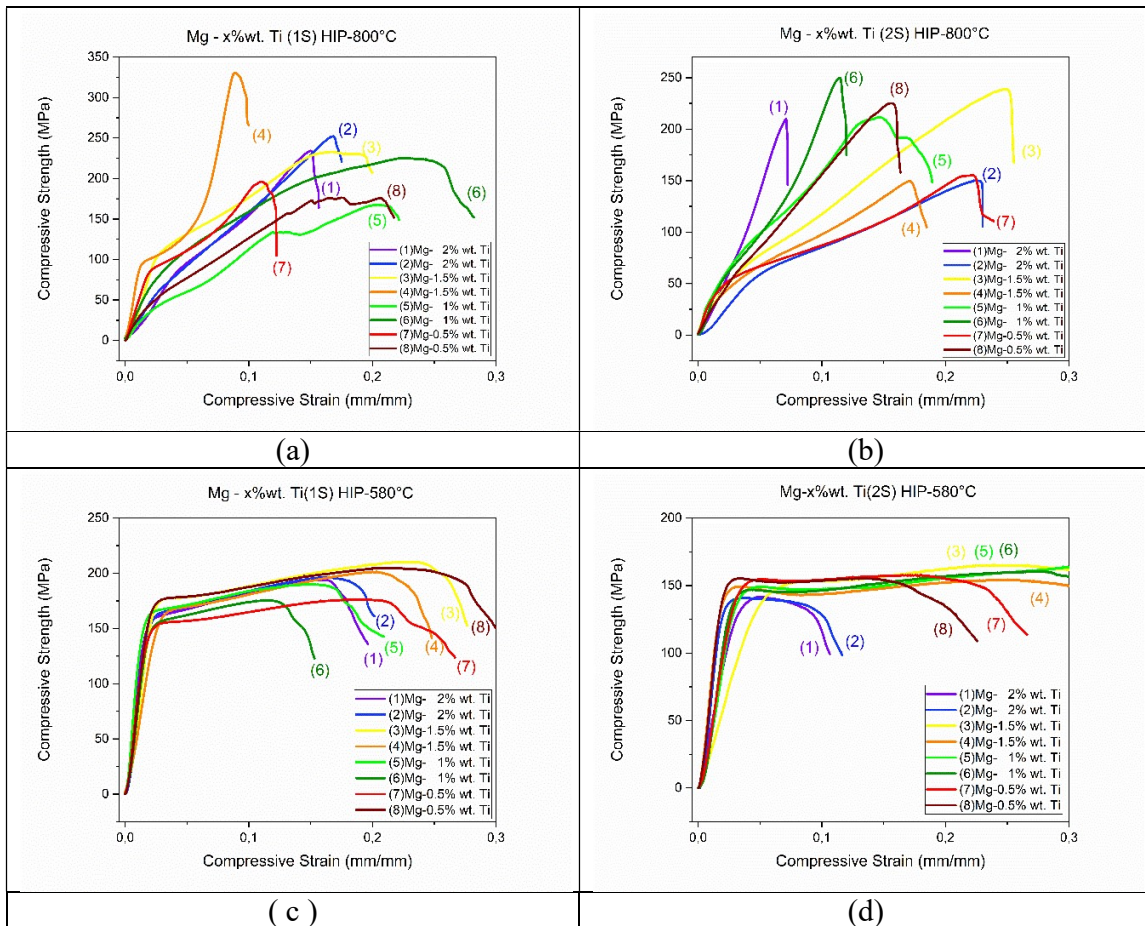


Figura 67. Curvas de esfuerzo-deformación de la muestra Mg-x% wt. Ti para bajos contenidos de aleante consolidada a diferentes temperaturas de HIP, (a) HIP 800°C-(1S), (b) HIP 800°C-(2S), (c) HIP 580°C-(1S), (d) HIP 580°C-(2S).

Tabla 23.. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con un paso de molienda de alta energía denominados 1S, matriz magnesio.

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Mg - 2% wt. Ti (1S)		Mg - 1,5% wt. Ti (1S)		Mg - 1% wt. Ti (1S)		Mg - 0,5% wt. Ti (1S)		Mg	
	VALORES	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)
800°C	1	50,9	252,3	75,1	330,9	90,9	225,6	61,4	176,4	13,8	121,1
	2	87,7	234,3	51,6	233,1	102,1	167,8	85,5	196,4		
	PROM.	69,3	243,3	63,4	282,0	96,5	196,7	73,5	186,4	13,8	121,1
	DESV.	26,0	12,7	16,6	69,1	7,9	40,9	17,0	14,1		
580°C	1	138,6	194,1	159,8	210,6	142,7	190,0	133,8	176,3	60,9	84,9
	2	145,2	196,4	150,4	202,1	139,5	175,6	158,2	205,2	60,1	89,0
	PROM.	141,9	195,3	155,1	206,3	141,1	182,8	146,0	190,7	60,5	86,9
	DESV.	4,7	1,6	6,6	6,0	2,3	10,2	17,3	20,4	0,6	2,8

Tabla 24. Valores de resistencia máxima y a la fluencia a compresión para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía 2S, matriz magnesio.

TEMP. HIP °C	ALEACIÓN	Mg - 2% wt. Ti (2S)		Mg - 1,5% wt. Ti (2S)		Mg - 1% wt. Ti (2S)		Mg - 0,5% wt. Ti (2S)		Mg	
	VALORES	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)	YCS (MPa)	UCS (MPa)
800°C	1	96	150,2	97,9	149,5	71,9	249,8	59,2	225,3	47,8	244,7
	2	54,3	209,8	89,1	239,0	65,6	211,9	70,8	155,2		
	PROM.	75,2	180,0	93,5	194,3	68,8	230,8	65,0	190,2	47,8	244,7
	DESV.	29,5	42,2	6,2	63,3	4,5	26,8	8,2	49,6		
580°C	1	117,6	141,8	118,6	164,7	115,6	148,9	130,0	158,3	75,0	174,8
	2	120,4	140,9	128,5	154,1	128,0	146,7	133,0	155,5	94,2	172,7
	PROM.	119,0	141,3	123,6	159,4	121,8	147,8	131,5	156,9	84,6	173,7
	DESV.	2,0	0,7	7,0	7,5	8,8	1,6	2,1	2,0	13,6	1,5

Tabla 25. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) matriz magnesio.

	ALEACIÓN	Mg - 2% wt. Ti (1S)	Mg - 1,5% wt. Ti (1S)	Mg - 1% wt. Ti (1S)	Mg - 0,5% wt. Ti (1S)	Mg
TEMP. HIP °C	VALORES	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
800°C	1	25,2	12,7	35,6	21,7	33,4
	2	15,7	33,9	36,2	12,2	
	PROM.	20,4	23,3	35,9	17,0	33,4
	DESV.	6,8	15,0	0,5	6,7	
580°C	1	19,7	27,7	21,0	26,7	7,6
	2	20,1	24,8	15,3	30,9	8,7
	PROM.	19,9	26,2	18,1	28,8	8,1
	DESV.	0,3	2,0	4,0	3,0	0,7

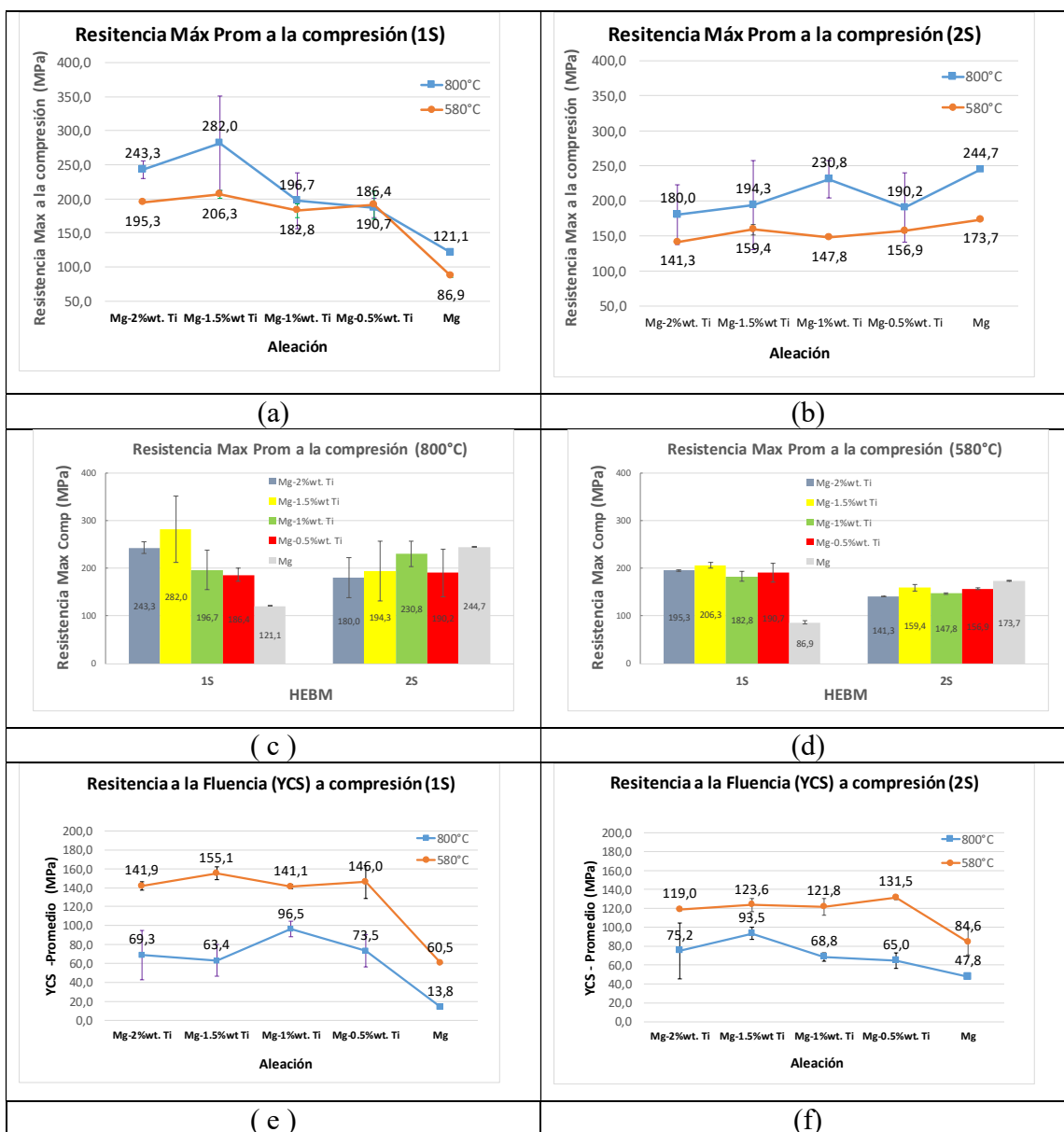
Tabla 26. Valores de ductilidad (% de Deformación) para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía (2S) matriz magnesio.

	ALEACIÓN	Mg - 2% wt. Ti (2S)	Mg - 1,5% wt. Ti (2S)	Mg - 1% wt. Ti (2S)	Mg - 0,5% wt. Ti (2S)	Mg
TEMP. HIP °C	VALORES	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
800°C	1	7,2	25,5	12,0	16,4	10,9
	2	23,0	18,5	18,9	23,9	
	PROM.	15,1	22,0	15,5	20,1	10,9
	DESV.	11,2	5,0	4,9	5,3	
580°C	1	10,7	40,0	40,0	26,6	13,0
	2	11,7	40,0	40,0	22,6	13,1
	PROM.	11,2	40,0	40,0	24,6	13,1
	DESV.	0,7	0,0	0,0	2,9	0,1

Para analizar el comportamiento mecánico de los materiales de matriz magnesio, se realizaron gráficas de los valores de resistencia promedio a la fluencia (YCS) y resistencia máxima a compresión (UCS) en función del contenido de titanio adicionado al material en la mezcla. Contrario al comportamiento en fluencia, los valores de resistencia máxima a la compresión (UCS) a 800°C son mayores que los valores a 580°C (Fig. 68 a y b); sin embargo, la variabilidad del UCS para 800°C es bastante alta (Figura 68 c). Para el grupo de muestras con un paso de molienda (1S) sinterizados a 580°C, todas las probetas presentan un valor de resistencia a la fluencia cercano a 150 MPa, siendo levemente superior al de los materiales que parten de polvos con más condición de molienda (2S) (Fig. 68h). Si comparamos los valores de resistencia a la fluencia de los materiales sin aleante (100%Mg) para cualquier condición de procesamiento, podemos decir que la adición de titanio al magnesio confiere mejores propiedades mecánicas de resistencia a compresión a fluencia en cualquier grupo de muestras, ya sea con un paso de molienda (1S) o con dos pasos (2S) (Fig. 68 g y h). El incremento en el esfuerzo de fluencia es el resultado de la buena dispersión del material Ti en la matriz, el cual restringe el movimiento de dislocaciones bajo las cargas aplicadas [87], y en nuestro caso particular es el resultado de una buena elección de los parámetros de mezcla. Este mismo comportamiento en relación al material sin aleante (100% Mg) no es tan pronunciado cuando se analiza la resistencia última a compresión, ya que los polvos de dos pasos de molienda (2S) presentan valores similares en (UCS) a su respectivo material sin aleante Mg (100%) a ambas temperaturas (Fig. 68 c y d).

No parece existir una tendencia clara en los valores de YCS y UCS con respecto al porcentaje de Ti adicionado en las mezclas como en otras investigaciones [155]; sin embargo, se puede observar una leve tendencia en las curvas de YCS y UCS correspondientes a polvos de un paso (1S) procesados por HIP 580°C (Fig. 68 a y e), y en las curvas de YCS correspondientes a polvos de dos pasos procesados a 800°C (Fig. 68 f) donde los mayores valores se presentan con la adición de 1,5% wt. de titanio. En materiales compuestos Mg-Ti (1,5% wt. Ti nanométrico) con similares contenidos de aleante se encontraron incrementos del 34% en el YCS en comparación con el Mg puro, con un leve decrecimiento en la deformación hasta falla [86], situación similar a nuestro comportamiento con la diferencia de que en la presente

investigación se obtiene valores más altos en YCS (151,1Mpa) manteniendo alta la ductilidad a compresión, siendo un valor comparable con los más altos reportados hasta el momento en materiales compuestos con bajos contenidos de aleante [86][29].



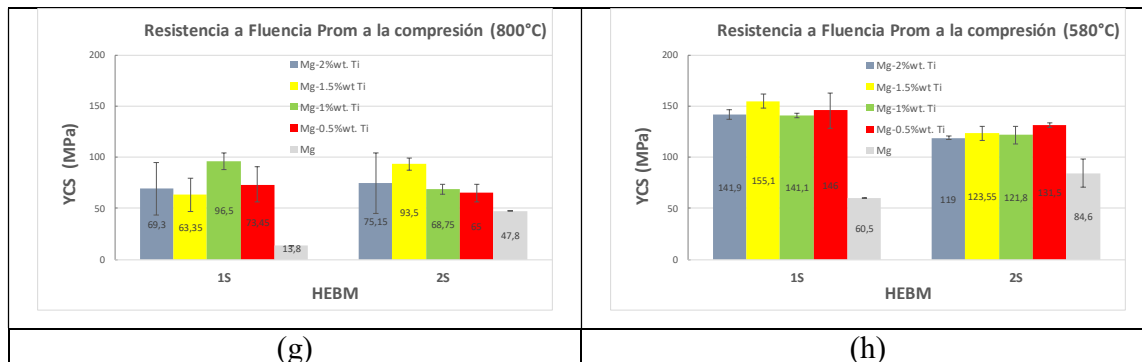


Figura 68. Curvas de tendencia de resistencia máxima promedio a compresión (UCS) y a la fluencia (YCS) para muestras Mg- x %wt. Ti sinterizadas mediante uno (a,e) y dos pasos (b,f) de molienda a ambas temperaturas HIP 800°C y 580°C, y sus correspondientes gráficas (UCS) y (YCS) a HIP-800°C (c,g) y HIP 580°C (d,h) en función del proceso de molienda.

Con relación a la ductilidad, la Figura 69 presentan los valores promedio de % de Deformación a compresión en función del porcentaje de titanio adicionado en las mezclas para las muestras de matriz magnesio.

Los porcentajes de deformación de todas las muestras son en general superiores al 8%, pero presentan alta variabilidad sobre todo para las muestras procesadas a alta temperatura (800°C) independiente del tratamiento de los polvos en la molienda (Fig. 69 c). Algunas muestras presentan un comportamiento de alta deformación, con valores superiores al 40% similar al observado en otros materiales como las espumas metálicas, donde el material no experimenta un valor de resistencia última a compresión [30]. Estas muestras en particular se presentaron en polvos con molienda de dos pasos con porcentajes de titanio de 1,5% y 1% wt. Ti y a HIP-580°C (Fig. 69 b y d). No hay una tendencia clara del comportamiento en ductilidad con relación al porcentaje de titanio adicionado en la mezcla; sin embargo, si se aprecia en las gráficas que la adición de este elemento trae consigo una mejora en el comportamiento a ductilidad principalmente a HIP-580°C si lo comparamos con la muestra de magnesio sin alear (100%Mg) (Fig. 69 d). Una posible explicación tiene relación con la forma de las partículas de Ti, las cuales para los mayores valores de ductilidad son finas y tienen formas ovaladas o redondeadas, mientras que para los menores valores tienen formas

irregulares y son en general más gruesas. las partículas afiladas y angulosas contribuyen a la concentración de tensiones, lo que se traduce en una menor ductilidad. La sustitución de estas partículas por otras redondeadas y de bordes romos ayudaría a conservar la ductilidad sin reducir el efecto de refuerzo [180].

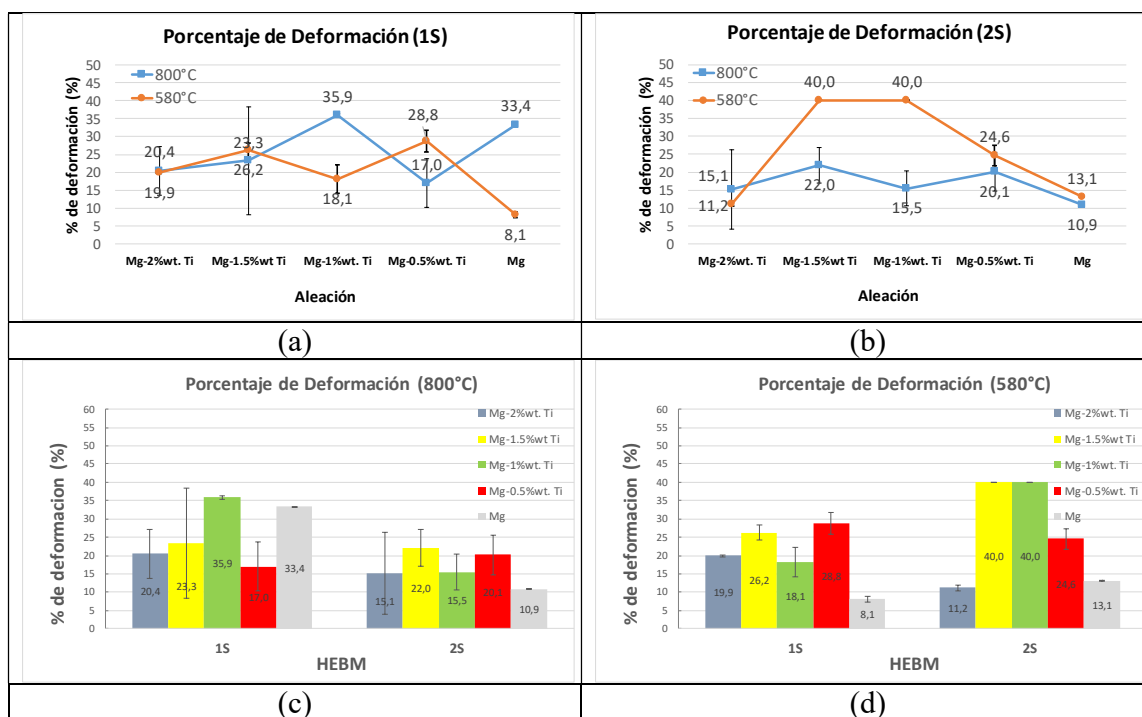


Figura 69. Curvas de porcentaje de deformación para muestras Mg- x %wt. Ti sinterizadas a diferentes temperaturas en HIP. (a) muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) a ambas temperaturas (b) muestras con dos pasos de molienda (2S) a ambas temperaturas, (c) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 800°C, (d) procesamiento mecánico polvos sinterizados a 580°C.

Un posible factor que contribuye a la disminución de la ductilidad es la presencia de partículas cerámicas de MgO y carburos TiC, principalmente en las muestras sinterizadas a HIP-800°C. De los análisis por DRX y TEM de las muestras sinterizadas a HIP 800°C es claro que a esta temperatura hay mayor cantidad de estas fases. Se sabe que las partículas cerámicas son más difíciles de deformar bajo carga que las metálicas lo que constituye un

primer factor para la pérdida de ductilidad. Segundo, cuando hay presencia de Ti se conduce el calor a mas alta velocidad que en un cerámico y por lo tanto no se produce un endurecimiento por trabajo innecesario de la matriz cerca de la partícula, lo que ayuda a lograr un flujo plástico adecuado de la matriz en presencia de titanio [96]. Otro factor importante lo constituye la presencia de finas partículas de Ti que junto con las de MgO de tamaño nanométrico pueden efectivamente restringir el movimiento de las dislocaciones. El Mg tiene solo tres sistemas de deslizamiento, y el maclado es un importante mecanismo que contribuye a su ductilidad. Sin embargo, la contribución a la ductilidad debida al maclado puede ser restringida por la presencia de finas partículas de Ti y MgO en los granos, y en consecuencia se afectaría la ductilidad de manera desfavorable [181].

A pesar de estar trabajando con bajos contenidos de aleantes, las microestructuras del material permiten ver las dos fases principales (Mg y Ti) y por tanto podríamos decir que nuestro material conserva muchas de las características de ductilidad de los materiales compuestos Mg-Ti. X. Cai [155] y colaboradores han establecido que, bajo compresión la plasticidad de los compuestos ricos en Mg decrece con el contenido de Ti hasta llegar a un mínimo (en la zona de bajos contenidos de aleante). La concentración de tensiones debido a la incompatibilidad en la deformación entre el Mg y el Ti, así como la interfaz Mg/Ti, la cual a pesar de mostrar buena adherencia no es lo suficientemente fuerte para resistir una iniciación de grietas con posterior propagación, son las principales razones para la baja ductilidad y el comportamiento frágil de este tipo de materiales.

6.4.5.2 Pruebas de Microdureza

Los datos y las gráficas de tendencia para los valores de dureza en función de la composición y la temperatura de sinterización en el HIP se observan en la Tablas 27 y 28, así como en la Figura 70. Se puede apreciar que la adición de titanio genera en casi todas las muestras un incremento considerable en la propiedad de dureza en comparación con el Mg sin aleantes [52][181]. Igualmente, las muestras con un paso de molienda (1S) procesada a 580°C

mediante HIP presentan ligeramente mayores valores de dureza que las del grupo 2 (2S) (Fig. 70 d). Para las muestras procesadas a 800°C el comportamiento es más variable y no hay una tendencia clara del comportamiento de la dureza en función del método de procesamiento de los polvos (Fig. 70 b).

Con relación al porcentaje de titanio, para muestras de matriz magnesio procesadas en dos pasos con molienda (2S) los valores de dureza son relativamente constantes si se tienen en cuenta las barras de error de las gráficas, por lo que se podría concluir que la temperatura de proceso no influye de manera significativa en dicha propiedad, ya que ambas curvas son muy similares (Fig. 70 b). Sin embargo, para polvos con un paso de molienda las gráficas presentan un leve incremento en dureza cuando se adiciona 1,5% wt. de titanio en ambas temperaturas de procesamiento (Fig. 70 a). Solo para HIP-800°C y condición de molienda 1S hay una tendencia clara de primero aumentar la dureza hasta alcanzar el máximo a 1,5%wt de Ti y luego se disminuye el valor conforme disminuye el porcentaje de titanio en la mezcla (Fig. 70 c). Se puede decir que con bajos contenidos de aleante (< 2% wt.) no se observa la tendencia clara del incremento de dureza con relación a la adición de Ti tal como se observa con altos contenidos [121]. Similares valores de dureza fueron reportados por Kumar y Gupta, quienes atribuyen el incremento en la dureza a la presencia de nanopartículas de Ti cuya dureza es más elevada que la matriz, y a la restricción impuesta por esas partículas a la indentación, así como al menor tamaño de grano [86]. Otro factor que afecta la dureza es la presencia de la fase MgO en las muestras de alta temperatura. Se ha reportado que la presencia de partículas gruesas de MgO (> 100 µm) pueden incrementar la microdureza y la resistencia de la matriz de magnesio, mientras que las finas pueden mejorar la plasticidad [182]. En el presente caso las partículas de MgO detectadas por TEM a alta temperatura son muy finas y por tanto al parecer no aportan considerablemente en la respuesta a dureza del material.

Tabla 27. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con un paso de molienda de alta energía (1S) matriz magnesio.

ALEACION\TEMPERATURA HIP °C	VALORES DE MICRODUREZA VICKERS (HV)			
	800°C		580°C	
	Promedio	Desv.	Promedio	Desv.
Mg-2%wt. Ti (1S)	44,2	1,4	52,1	0,8
Mg -1.5%wt Ti (1S)	50,5	0,6	54,8	0,8
Mg -1%wt. Ti (1S)	43,1	1,1	47,2	0,6
Mg-0.5%wt. Ti (1S)	33,7	0,3	53,7	0,9
Mg	35,6	0,6	30,1	0,7

Tabla 28. Valores de micro dureza Vickers para las muestras con dos pasos de molienda de alta energía (2S) matriz magnesio.

ALEACION\TEMPERATURA HIP °C	VALORES DE MICRODUREZA VICKERS (HV)			
	800°C		580°C	
	Promedio	Desv.	Promedio	Desv.
Mg-2%wt. Ti (2S)	48,0	1,5	48,8	0,8
Mg -1.5%wt Ti (2S)	44,6	2,7	47,4	0,8
Mg -1%wt. Ti (2S)	46,7	1,2	48,4	0,5
Mg-0.5%wt. Ti (2S)	46,8	0,7	49,1	0,7
Mg	38,6	1,1	39,8	0,9

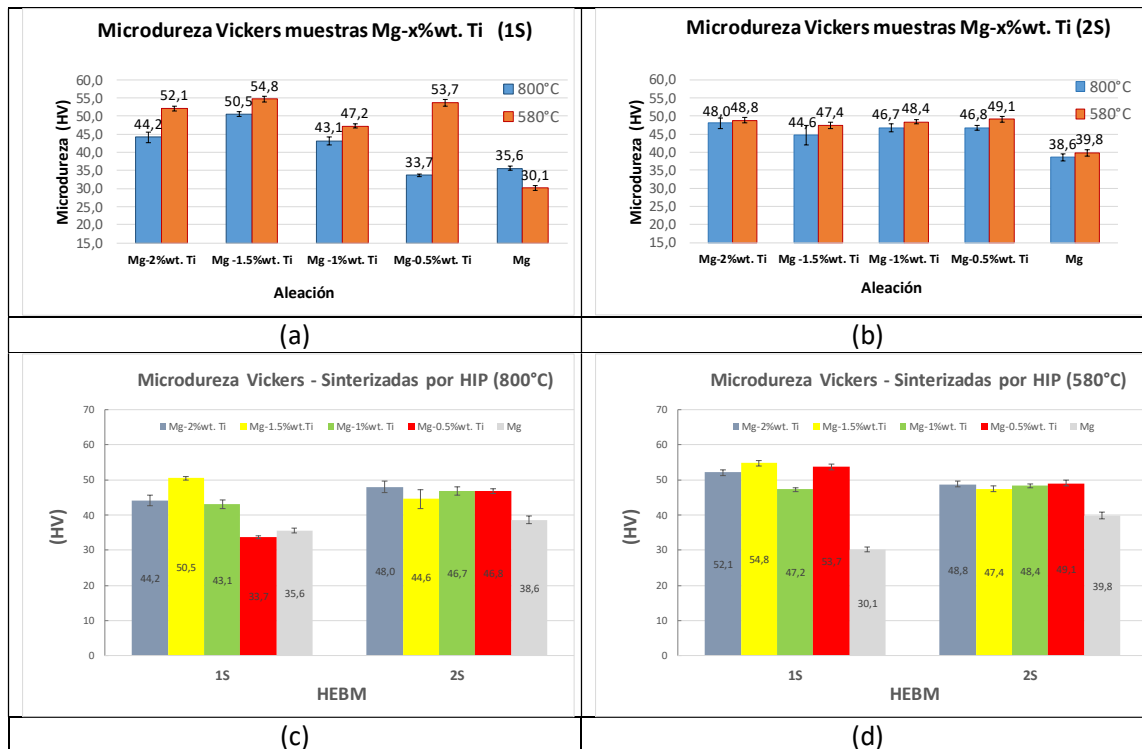


Figura 70. Curvas de Microdureza Vickers (HV) de las muestras Mg – x%wt. Ti consolidados a diferentes temperaturas en HIP. (a) polvos con un paso (1S) a ambas temperaturas, (b) polvos con dos pasos (2S) a ambas temperaturas, (c) efecto del procesamiento mecánico a 800°C y (d) efecto del procesamiento mecánico a 580°C.

Varios investigadores han postulado que la mejora de las propiedades de resistencia del Mg-x%wt. Ti puede atribuirse a: (i) la presencia de partículas de Ti de alta resistencia [96], alto módulo y dureza, (ii) diferencia en los valores de coeficientes de expansión térmica entre Ti y Mg, lo que aumenta las tensiones residuales en la matriz (iii) resistencia al movimiento de dislocación que ofrecen los refuerzos de Ti (iv) la reducción del tamaño medio de grano (v) la adecuada unión metalúrgica en la interfase [86] [180][28]. Se coincide con este análisis, pero además encontramos que las variables de procesamiento en este caso juegan un papel importante en la respuesta mecánica del material Mg-Ti. Para el caso presente la temperatura de sinterización más adecuada es de 580°C en HIP, donde las adiciones de bajas cantidades de Ti permiten un buen balance de propiedades.

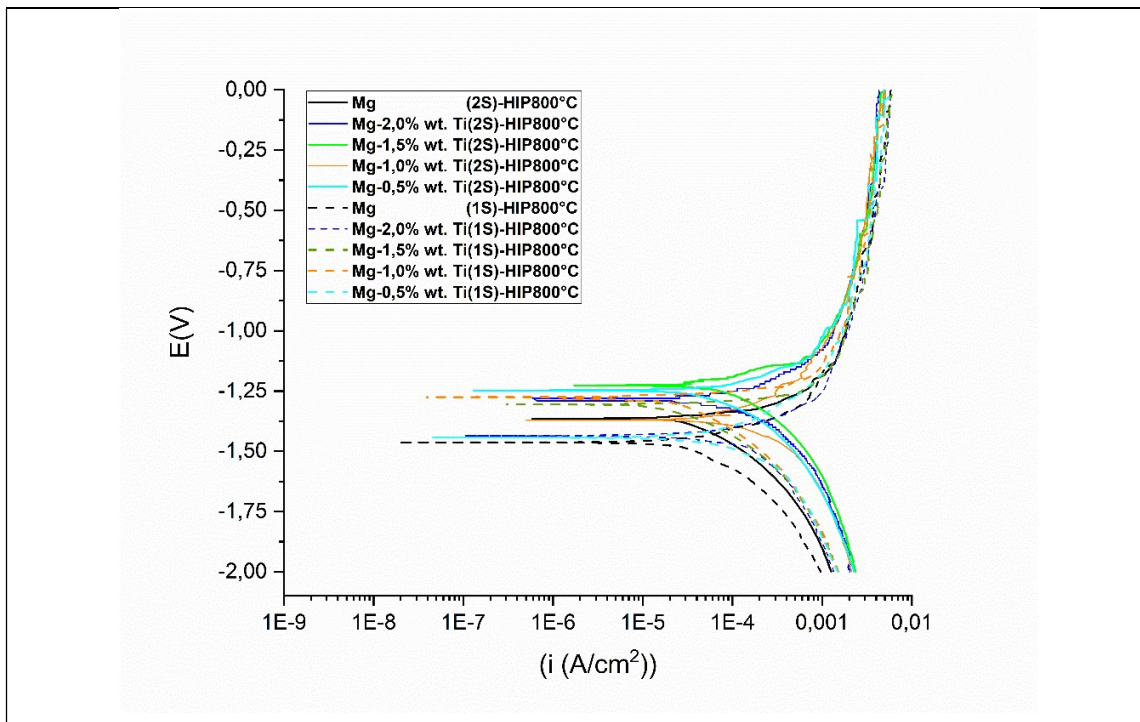
6.4.6 Comportamiento Frente a la Corrosión Aleaciones de Matriz Magnesio

6.4.6.1 Evaluación Mediante Curvas de Polarización

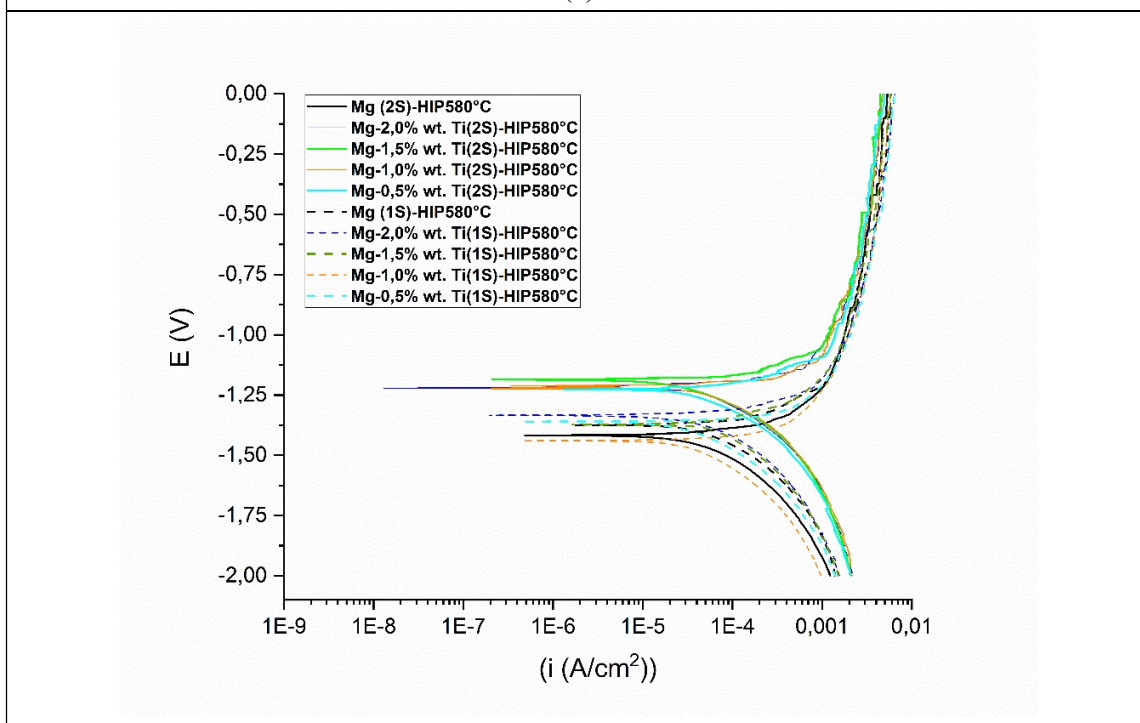
De manera similar al Ti se realizaron las curvas de polarización de la matriz magnesio, teniendo presente que el comportamiento frente a la corrosión del magnesio y sus aleaciones presentan características particulares. En la Tabla 29 se detallan los valores de los parámetros obtenidos a partir de dichas curvas, para ambas condiciones de procesamiento de polvos (1S y 2S) y para ambas temperaturas (HIP 800°C y HIP 580°C). Las gráficas se presentan en las Figuras 71 y 72.

Tabla 29. Parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización materiales de matriz Mg.

CODIGO MUESTRA	MATRIX MAGNESIO						
	Ecorr(V) (V)	Bc (V)	Ba (V)	i (Corr) (A/cm ²)	Rp (Ω*cm ²)	Rp KΩ*cm ²)	Vcorr (mm/Y)
Mg - (2S)-HIP580°C	-1,417	-0,247	-0,247	4,07E-05	1316,57632	1,32	0,935
Mg- 2%wt. Ti(2S)-HIP580°C	-1,223	-0,184	-0,184	3,91E-05	1022,88319	1,02	0,868
Mg-1,5%wt. Ti(2S)-HIP580°C	-1,186	-0,157	-0,157	2,15E-05	1582,35638	1,58	0,483
Mg- 1%wt. Ti(2S)-HIP580°C	-1,224	-0,177	-0,177	4,34E-05	884,878687	0,88	0,981
Mg-0,5%wt. Ti(2S)-HIP580°C	-1,226	-0,186	-0,186	3,25E-05	1243,186	1,24	0,740
Mg- 2%wt. Ti(1S)-HIP580°C	-1,334	-0,235	-0,235	4,43E-05	1152,72786	1,15	0,984
Mg-1,5%wt. Ti(1S)-HIP580°C	-1,373	-0,247	-0,247	5,93E-05	904,08408	0,90	1,330
Mg- 1%wt. Ti(1S)-HIP580°C	-1,440	-0,237	-0,237	3,23E-05	1595,47874	1,60	0,729
Mg-0,5%wt. Ti(1S)-HIP580°C	-1,360	-0,218	-0,218	2,84E-05	1668,86536	1,67	0,646
Mg - (1S)-HIP580°C	-1,374	-0,212	-0,212	4,08E-05	1126,91952	1,13	0,938
Mg (2S)-HIP800°C	-1,364	-0,249	-0,2488	3,78E-05	1428,8939	1,43	0,868
Mg- 2%wt. Ti(2S)-HIP800°C	-1,280	-0,370	-0,37	1,38E-04	581,178313	0,58	3,075
Mg-1,5%wt. Ti(2S)-HIP800°C	-1,226	-0,266	-0,266	9,08E-05	636,156988	0,64	2,035
Mg- 1%wt. Ti(2S)-HIP800°C	-1,371	-0,274	-0,274	1,55E-04	382,592869	0,38	3,514
Mg-0,5%wt. Ti(2S)-HIP800°C	-1,248	-0,150	-0,15	3,66E-05	889,026443	0,89	0,834
Mg- 2%wt. Ti(1S)-HIP800°C	-1,436	-0,329	-0,3285	1,13E-04	631,104096	0,63	2,514
Mg-1,5%wt. Ti(1S)-HIP800°C	-1,305	-0,214	-0,21445	2,51E-05	1853,42161	1,85	0,563
Mg- 1%wt. Ti(1S)-HIP800°C	-1,275	-0,212	-0,21174	2,27E-05	2025,71908	2,03	0,513
Mg-0,5%wt. Ti(1S)-HIP800°C	-1,443	-0,146	-0,14624	5,00E-05	635,075424	0,64	1,139
Mg (1S)-HIP 800°C	-1,463	-0,309	-0,3086	4,63E-05	1445,91297	1,45	1,064



(a)



(b)

Figura 71. Curvas de Polarización de los materiales de matriz magnesio, (a) HIP 800°C y (b) 580°C.

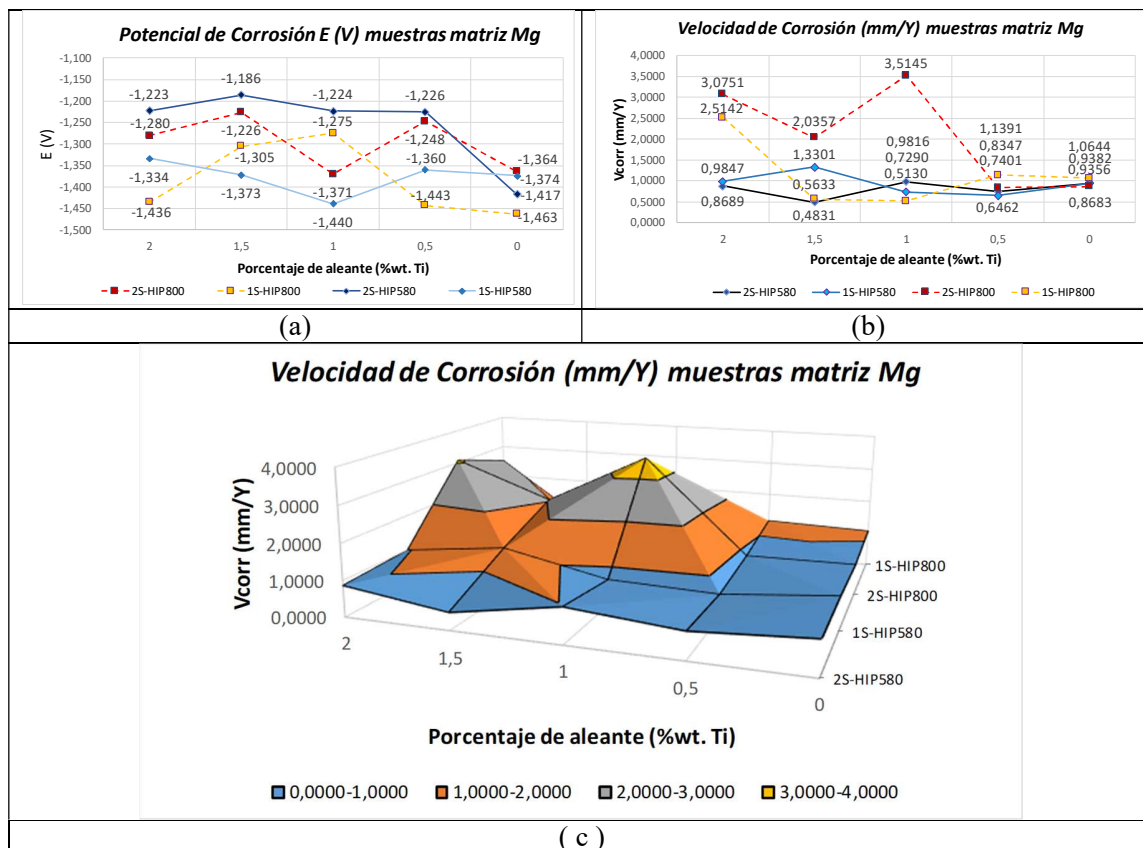
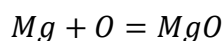
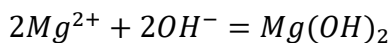
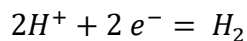
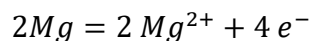


Figura 72. Representación gráfica de valores de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión en 2D (b) y 3D (c) mediante curvas de polarización, material de matriz magnesio.

La curva de polarización anódica representa la oxidación anódica de la aleación de magnesio, mientras que la curva catódica representa la evolución de hidrógeno a través de la reducción de agua en el cátodo. La formación de productos de corrosión tiene lugar durante el proceso anódico, y las reacciones involucradas son bien conocidas y se muestran a continuación [171]:



Para algunas de las curvas, en la rama anódica se puede observar un leve punto de inflexión, caracterizado por dos pendientes diferentes, indicando una barrera a la cinética posiblemente por la deposición de una película de hidróxido de magnesio, seguida por su disolución a altos potenciales anódicos [169]. Este es el caso por ejemplo de las curvas Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP800°C y Mg-1,5%wt. Ti (2S)-HIP580°C de la Figura 71.

Para las muestras procesadas a HIP-800°C los menores valores de velocidad de corrosión se obtienen en condiciones de procesamiento de un paso de molienda con porcentajes de 1%wt. de Ti y 1,5%wt. de Ti. Para la condición de baja temperatura (HIP-580°C) las menores velocidades de corrosión se presentan en ambas condiciones de molienda 2S y 1S con porcentajes de 1,5 %wt. Ti y 0,5%wt. Ti respectivamente. A partir de los datos de velocidad de corrosión, se puede observar una tendencia general hacia menores velocidades de corrosión para las muestras de Mg procesadas a baja temperatura que en muestras procesadas a alta temperatura en HIP. Los valores de velocidad de corrosión están acordes con los valores reportados por inmersión en sulfatos [169] y/o medios fisiológicos donde la adición de Ti genera una respuesta favorable en la disminución de la velocidad de corrosión del Mg [183] [184].

Con relación al potencial, se desea un potencial lo más noble posible, es decir hacia valores positivos, destacándose la tendencia de las muestras procesadas a baja temperatura (HIP-580°C) en dos pasos de molienda, donde las adiciones de Ti tan bajas como 0,5%wt. generan una variación positiva de potencial de al menos 200mV [126]. Para la misma temperatura, pero con molienda de un paso, el potencial es casi constante, mientras que para las muestras procesadas a alta temperatura los potenciales oscilan y no presentan una tendencia clara

respecto al contenido de %wt. Ti ni a la variable de proceso en molienda del material. De las curvas de polarización es claro que la mayoría se mueven hacia potenciales más positivos en comparación con la muestra sin aleante correspondiente (100%Mg), con excepción de las muestras Ti-1%wt. Mg(2S)-HIP800°C y Ti-1%wt. Mg (1S)-HIP580°C las cuales se mueven hacia potenciales más negativos. Aunque con los presentes contenidos de aleante cercanos al límite de solubilidad, la tendencia no es tan clara como ocurre a altos contenidos [168], era de esperarse que a medida que aumenta el contenido de Ti sea más positivo el potencial de corrosión [14]. La adición de metales de transición relativamente nobles como el titanio, hace que las aleaciones de magnesio sean menos activas y sugiere que las aleaciones serán considerablemente menos susceptibles a la corrosión galvánica [170].

La corrosión de los materiales compuestos a base de Mg está directamente correlacionada con la cantidad relativa del elemento [128], de modo que el área superficial relativa de los constituyentes o la proporción de volumen de titanio y magnesio se convierte en un parámetro importante que determina la respuesta a la corrosión. Según la serie galvánica, se esperaría que el titanio muestre efectos adversos frente a la corrosión cuando se combina con magnesio y más aún si no los favorece la relación de áreas superficiales. Para el polvo procesado por dos pasos de molienda (2S) se tienen mayores áreas superficiales de Ti, ya que la mayor conminución de las partículas genera mayor cantidad de superficies de contacto entre ellas. Esto podría explicar el comportamiento de las mayores velocidades de corrosión encontradas en las muestras 2S en comparación con las 1S procesadas a alta temperatura (800°C). Sin embargo, el comportamiento a baja temperatura no es el mismo si se tiene presente que los procesos de molienda son idénticos tanto a alta como a baja temperatura. Una leve aceleración en la corrosión de los compuestos Ti-Mg puede estar relacionada con la mayor área superficial de las regiones de Mg en comparación con las de Ti. Un área catódica relativamente más pequeña o un contenido de titanio más pequeño conduce a una menor reducción de oxígeno y por lo tanto da como resultado corrientes galvánicas más pequeñas [128], razón por la cual los bajos contenidos de Ti de 0,5%wt. presentan en general los menores valores de velocidad de corrosión. Siempre que sea inevitable el situar en contacto metales disimiles debe cuidarse que la relación de área sea siempre favorable al ánodo y no

al revés [185]. Una fuerte reducción de la corrosión y un cambio considerable en los potenciales de corrosión han sido reportados con aleaciones obtenidas por PVD con contenidos de Ti más allá de 25% wt. [10]. Materiales con 8-26%wt. Ti han mostrado velocidades de corrosión en el rango de 2 a 2,6 mm/y (0,5% NaCl, pH 11) similares a las obtenidas en el presente estudio; sin embargo, velocidades de corrosión del orden de 0,5 mm/y (Mg-1,5%wt.Ti-HIP580°C) todavía son consideradas como altas, lo que implica la necesidad de utilizar una protección adicional [10][25]. Según lo anterior y para una aplicación de cualquiera de los materiales a base Mg fabricados por la técnica utilizada en la presente tesis, una protección por medio de Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO) sería muy conveniente [186].

6.4.6.2 Evaluación de la Corrosión Mediante Evolución de Hidrógeno

Los resultados de las pruebas de evolución de hidrógeno por duplicado para muestras de matriz magnesio procesadas bajo dos condiciones de molienda tanto a alta (HIP-800°C) como a baja (HIP-580°C) temperatura se observan en la Figura 73.

Para las muestras procesadas a alta temperatura no hay una separación clara de las tendencias de las curvas en relación a la variable molienda, ya que las muestras de dos pasos (2S) se entrelazan con las de un paso (1S). Sin embargo, al parecer las muestras con contenidos de aleante (Ti) del orden de 1%wt. - 1,5% wt. con un paso de molienda presentan una menor pendiente de la curva, lo que permite determinar menores tasas de evolución de hidrógeno en el tiempo. No obstante, y a esta temperatura, la muestra denominada Mg sin aleante (1S) es la que presenta menores tasas de evolución de hidrógeno y por ende menor velocidad de corrosión, lo que implica que a esta temperatura de proceso en HIP (800°C) la adición de Ti trae consigo un efecto acelerante de la velocidad de corrosión. Una tendencia similar de aumento de la velocidad de corrosión a medida que aumenta el nivel de aleación de Ti en Mg se ha encontrado en aleaciones Mg-8%wt. Ti fabricadas por PVD, el cual es atribuible a procesos de exfoliación de los productos de corrosión y a fenómenos micro galvánicos [12].

Para las muestras procesadas a baja temperatura en HIP (580°C) es claro el efecto que la variable molienda presenta en el comportamiento de las muestras y su respuesta a la corrosión. Para los materiales Mg-x%wt. Ti con molienda de dos pasos (2S) las curvas de evolución de hidrógeno presentan una pendiente más alta y por ende mayor velocidad de corrosión en comparación con las muestras de un paso (1S). Se distinguen dos grandes grupos dentro de los cuales el grupo de muestras con dos pasos claramente incrementa su valor de velocidad de corrosión a medida que aumenta el contenido de titanio en la muestra. Así, para la muestra Mg-2%wt. Ti(2S)-HIP 580°C la velocidad de corrosión es mayor que para la muestra Mg-0,5% wt. Ti (2S)-HIP 580°C, y los menores valores de este sub-grupo se presentan para el Mg sin aleante.

Curiosamente para dos de las muestras de magnesio con un paso de molienda procesadas a baja temperatura (Mg-0,5%wt. Ti(1S)-HIP580°C y Mg-1%wt. Ti(1S)-HIP580°C) se presenta la menor pendiente de todas, lo que se traduce en menores velocidades de corrosión, incluso menores que a los respectivos Mg sin aleante correspondientes (Ver líneas punteadas roja y café Fig. 73b). Este comportamiento donde se alcanzan menores velocidades de corrosión por curvas de evolución de hidrógeno de aleaciones Mg-Ti en relación con la muestra de magnesio puro, también fue encontrado en aleaciones Mg80Ti20 en solución de Hank [159].

Cotejando los resultados con las velocidades de corrosión mediante sus respectivas curvas de polarización, podría decirse que estas condiciones de proceso a saber bajos contenidos de aleante cercanos al 0,5% wt. Ti con menor energía de molienda y ciclo de HIP-580°C traen una mejora considerable en el comportamiento frente a la corrosión del material en el medio específico ensayado (Na_2SO_4 [0,01 M]). Ya se ha hablado de que la respuesta frente a la corrosión de los compuestos Mg-Ti esta correlacionada con las cantidades de los elementos, y que el efecto adverso del Ti en el Mg es incrementado cuando el porcentaje volumétrico del Mg es menor comparado con el del titanio [168], por lo que mayores cantidades de Mg y menores de Ti presentan menores corrientes galvánicas, menor reducción de oxígeno [128] y por tanto mejor respuesta a la corrosión. Sin embargo, nada se ha dicho relacionado con los productos de corrosión que se depositan o que vienen como impurezas con los materiales.

En primer lugar, se sabe de la literatura que los polvos producidos por GA o PA tanto de magnesio como de titanio vienen con una fina capa de óxido (de pocos nm). Esta capa para el caso del magnesio corresponde a MgO. En los procesos de molienda de alta energía, se produce una fractura de los materiales y quedan expuestas superficies del metal libre de dicha capa, situación que es más común para los materiales frágiles que para los dúctiles, y por tanto para el caso presente es más fácil obtener superficies libres de óxido en el titanio que de magnesio, por la naturaleza misma de estos metales. Al ser el proceso de molienda de un paso (1S) menos energético que el proceso de dos pasos (2S), es muy probable que en algunas partículas de Mg se conserve parte de esa capa de óxido, minimizando el contacto directo con las partículas de Ti y por tanto presentando una menor respuesta frente a la corrosión, tal como ocurre en la evolución de hidrógeno de las muestras (1S) en comparación con las (2S) procesadas a HIP 580°C. En la imagen TEM de la Figura 64 se puede apreciar una línea continua de óxidos que confirmaría la presencia de esa capa. De manera similar los DRX de las muestras sinterizadas a baja temperatura dan cuenta de la presencia de MgO. La posible presencia de una capa de óxido en la interfase Ti-Mg puede cambiar la respuesta frente a la corrosión de los compuestos y las reacciones de reducción catódica se hacen más lentas y así la velocidad de corrosión de los compuestos decrece [128].

El segundo elemento que tiene relación con la corrosión de estas aleaciones es la capa formada sobre la superficie. La disolución del Mg y por tanto sus cationes reaccionan con los grupos hidroxilos presentes en la solución para formar hidróxido de magnesio [171]. El magnesio y el oxígeno también reaccionan en la superficie para formar MgO. Por su parte el titanio en solución tendera a formar una capa de óxido de TiO₂ mas protectora [168]. En un principio la capa puede tener algún carácter protector, pero luego por la continua evolución de hidrógeno o por otros iones presentes forma sales solubles que se desprenden y aumentan la corrosión en la matriz de Mg. Este comportamiento es general para todas las aleaciones presentes por lo que no lo consideramos un factor diferenciador. La presencia de una capa de productos de corrosión del magnesio podría entonces contribuir a disminuir la velocidad de corrosión de algunas de las aleaciones siempre y cuando mantenga su carácter protector[187][172].

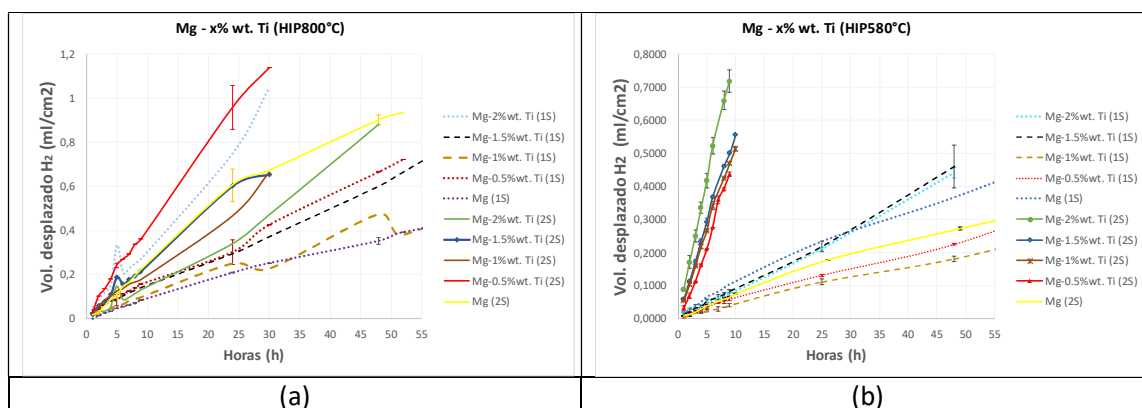


Figura 73. Curvas de evolución de hidrógeno para los materiales Mg-x% wt. Ti procesados bajo dos condiciones de molienda y dos temperaturas de procesamiento en HIP (a) curvas materiales sinterizados a HIP 800°C (b) curvas materiales sinterizados a HIP 580°C.

6.4.7 Conclusiones Parciales

- Para los materiales de matriz magnesio desarrollados en la presente investigación, los porcentajes de titanio esperados en las muestras están acordes con los porcentajes adicionados en la etapa de mezclado. Las imágenes de las microestructuras obtenidas por SEM indican la presencia de dos fases; una fase que corresponde a la matriz de magnesio y una segunda fase dispersa, claramente distinguible y separada por la intercara que corresponde al titanio. Según lo anterior los materiales $Mg_{(1-x)}Ti_{(x)}$ presenta la característica propia de un material compuesto de matriz metálica.
- La variable temperatura HIP y porcentaje de Ti influyen en el comportamiento cristalográfico del material, generando texturización en algunos de los casos, pero sin cambios de la estructura hexagonal de la matriz. De igual manera a mayor temperatura de proceso HIP hay mayor presencia de óxidos de magnesio claramente identificados por TEM y DRX. A pesar de encontrar cristales nanométricos de titanio

y magnesio, y zonas con interfaces coherentes entre ellos, es claro desde las imágenes HAADF la presencia de la fase titanio en forma de partículas inmersas en la matriz con diferentes formas y tamaños.

- En relación a las propiedades mecánicas, la adición de titanio confiere mejores propiedades de resistencia a la compresión en comparación con el Mg (100%), independientemente del proceso de molienda empleado, explicado por fenómenos asociados a una buena dispersión de las partículas de titanio. Igualmente se observa que las muestras presentan una adecuada ductilidad, preferentemente si el proceso de sinterización se da a menor temperatura HIP y si no hay presencia de fases cerámicas y duras.

La respuesta en corrosión también es mejor para las muestras procesadas a menor temperatura HIP. La adición de Ti hace que efectivamente el magnesio sea menos activo debido a corrientes galvánicas más pequeñas y a una menor reducción de oxígeno en el proceso catódico sumado a posibles contribuciones de capas de óxido sobre la superficie de los metales.

Con relación a la propiedad de dureza, el material experimenta un incremento con la adición de titanio explicado a partir de la mayor dureza de la fase de refuerzo y de la presencia de otras fases duras al interior de la matriz claramente determinadas por DRX.

En cuanto a las variables de procesamiento en general el mejor balance de propiedades se presenta en materiales con bajas adiciones de titanio, menor energía de molienda y sinterización a la temperatura más baja (HIP-580°C) que está por debajo del punto de fusión del magnesio.

6.5 Análisis Estadístico

El análisis de los resultados de la investigación se realizó teniendo en cuenta dos diseños factoriales; uno 2^2 que considera como factores el tipo de molienda y la temperatura, cada uno con dos niveles. Es de resaltar que, el diseño se modeló utilizando procedimientos bayesianos, en los cuales se consideraron distribuciones normales no informativas para los parámetros del modelo estadístico y la distribución inversa gamma no informativa para modelar la variabilidad. La función *bugs* de la librería **R2OpenBUGS** del software estadístico R (R Core Team, 2023) [188] fue utilizada para realizar el análisis de los datos, considerando variables Dummy en el ajuste del modelo. Se generaron 10000 valores de la distribución posteriori de los componentes y se quemaron 1000 para garantizar la convergencia de las cadenas de Markov [189].

El diseño es el siguiente:

$$y_{abk} = \mu_0 + \alpha_a + \beta_b + (\alpha\beta)_{ab} + \varepsilon_{abk}$$
$$y_{abk} \sim N(\mu_{ab}, \sigma^2), \text{ con } \mu_{ab} = \mu_0 + \alpha_a + \beta_b + (\alpha\beta)_{ab}$$

Donde, μ_0 es el promedio general, α_a es el factor molienda con dos niveles (S_1, S_2), β_b es el factor temperatura con dos niveles (T1 por ejemplo 800°C y T2 por ejemplo 1050°C), $(\alpha\beta)_{ab}$ es la interacción entre la molienda y la temperatura, y ε_{abk} es el error. Además, $a = 1,2$; $b = 1,2$ y $k = 1, 2, \dots, n$, con n cantidad de observaciones.

El análisis estadístico se realiza con la evaluación de los resultados promedios para la matriz titanio y luego para la matriz magnesio, tomando principalmente aquellos resultados que

tienen relación con las variables respuesta asociadas a la composición del material (% incorporado del elemento aleante), a su comportamiento frente a la corrosión estimado por curvas de polarización (velocidad de corrosión y potencial de corrosión) y a la respuesta mecánica (resistencia a la fluencia a compresión, ductilidad y dureza).

Para los materiales de matriz titanio se encontró que no hay una diferencia estadística al cambiar de molienda utilizando una temperatura de 800°C puesto que el intervalo de probabilidad al 95% contiene el valor de cero con relación a las variables respuesta en %Mg, Esfuerzo de fluencia a compresión, ductilidad y dureza. Igualmente, no se observa diferencia estadística al cambiar la temperatura manteniendo la molienda en las variables anteriores; pero si hay diferencia estadística con la temperatura manteniendo la molienda, en la respuesta del material frente a su Potencial de corrosión y su velocidad de corrosión.

Los materiales de matriz titanio procesados a mayor temperatura (HIP 1050°C) reúnen un mejor balance de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión en el medio estudiado, donde la distribución de la segunda fase y la formación de capas protectoras juega un papel fundamental en esa respuesta del material frente a la corrosión.

El proceso de molienda de alta energía para esta matriz en particular es fundamental para la incorporación de Mg en el Ti a temperaturas por encima del punto de fusión del magnesio, lo que indica que efectivamente los procesos de HEBM ayudan a la difusión del elemento aleante en la matriz. Se evidencia que efectivamente la incorporación del Mg es mucho menor a HIP-1050°C que a 800°C y que su presencia en la aleación se da como cristales nanométricos y como material en solución verificada mediante diferentes técnicas como DRX, ICP-OES y TEM, por lo que podemos afirmar que, al procesar estos materiales por las técnicas propuestas en la presente tesis, nos acercamos más a una aleación que a un material compuesto.

Sabiendo de antemano que el proceso de HIP es ampliamente usado para aumentar la densificación de materiales base titanio y cerrar los poros; esta tesis permite concluir que es posible fabricar materiales disimiles a base Ti-Mg a partir de polvos con aceptables valores de densidad relativa sin necesidad del uso de encapsulamiento lo que constituye una

oportunidad para el estudio de nuevos materiales y de nuevas formas de procesamiento diferentes a las convencionales.

De manera similar se analizan los resultados promedio obtenidos en la segunda matriz, donde las temperaturas de proceso son 580°C y 800°C respectivamente, y evaluando la respuesta en composición química, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Así para la matriz magnesio encontramos que no hay una diferencia estadística al cambiar de molienda utilizando una temperatura de 580°C puesto que el intervalo de probabilidad al 95% para la diferencia promedio contiene el valor de cero para las variables respuesta relacionadas con el porcentaje de aleante (en este caso %Ti), dureza (HV), velocidad de corrosión y deformación, pero si hay diferencia estadística en el potencial de corrosión con la molienda. Ahora, al aumentar la temperatura a 800°C manteniendo la molienda se observa diferencia estadística en la variable resistencia a la fluencia a compresión (YCS), lo que indica que esta variable si cambia considerablemente con la temperatura de proceso.

Para los materiales de matriz magnesio se observan características muy diferentes, pues la incorporación del elemento aleante permite clasificarlo como un material compuesto en lugar de una aleación. La incorporación de la fase Ti al Mg trae consigo mejoras en algunas propiedades, siendo la respuesta mecánica principalmente el esfuerzo de fluencia a compresión y ductilidad las más importantes.

Para esta matriz, algunos de los materiales procesados a menor temperatura en HIP (580°C) reúnen un buen balance de propiedades con un alto grado de densificación por lo que podríamos definir este valor de temperatura como uno de los más adecuados para el procesamiento de materiales en polvo a base Mg por la técnica de sinterización en HIP.

Con relación al procesamiento de este tipo de materiales se pudo verificar que efectivamente mediante las técnicas estudiadas (HEBM + HIP) se pueden procesar materiales base magnesio a temperaturas muy por encima de la temperatura de fusión de este metal, lo que permitirá evaluar diferentes tipos de aleaciones hasta temperaturas cercanas a los 900°C. Sin embargo, el trabajar con estos materiales a alta temperatura trae consigo una mayor tendencia

a la oxidación de la matriz y un posible detrimento de propiedades como la resistencia a la corrosión o la dureza del material. Aunque no se logró conseguir fabricar una aleación de matriz magnesio con contenidos de aleante cercanos al límite de solubilidad teórico, el estudio de las condiciones de procesamiento por las técnicas de HEBM + HIP es novedoso y aporta al conocimiento, pues abre el camino hacia la sinterización de nuevos materiales base magnesio por procesos no convencionales como los anteriormente descritos.

7 Conclusiones Generales

En esta tesis doctoral se buscó contribuir al conocimiento del desarrollo de aleaciones basadas en dos metales ligeros a saber titanio y magnesio con contenidos cercanos al límite de solubilidad, que para este caso corresponde a 2% en peso. Con ese fin se desarrollaron procesos de molienda de alta energía y de sinterización por prensado isostático en caliente (HIP) que permitieron obtener materiales metálicos con características interesantes en relación a su microestructura, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Los aspectos más relevantes de dichos hallazgos se enumeran a continuación:

1. Cada uno de los procesos de molienda independientes en cada material trae consigo no solo cambios morfológicos y de tamaño de partículas, sino también modificaciones en la estructura cristalina, en el grado de deformación generando, y en la formación de defectos internos, lo cual en últimas favorece los procesos de unión metalúrgica entre el titanio y el magnesio. Según nuestros resultados el metal que presenta mayores modificaciones en la molienda de alta energía es el titanio y a partir de la selección de los parámetros adecuados se pueden sinterizar materiales de alta resistencia a compresión y dureza, hasta materiales de menor resistencia con mejor ductilidad. Para el material de magnesio los cambios están más relacionados con el tamaño de partícula y los defectos internos que con modificaciones en la estructura cristalina. Es claro que los procesos de molienda de alta energía de ambos materiales independientes y luego mezclados (denominados en esta tesis como 2S) aumentan el grado de solubilidad de ambos metales, ayudando en últimas a sinterizar un material que para algunos casos es una aleación y para otros es un material compuesto.

2. Al trabajar con materiales con más alto contenido de Ti se puede hablar de aleaciones en lugar de materiales compuestos, pues estas aleaciones presentan las siguientes características:

-No hay presencia de fases individuales separadas en la metalurgia de las aleaciones.

-Hay cambios notorios en las estructuras cristalinas de las muestras evidenciados mediante DRX.

-Hay evidencia de la presencia del elemento aleante tanto cristalográfica como químicamente.

-Hay cambios evidentes en las propiedades del material derivadas de la composición.

Consideramos que el éxito en la fabricación de estos materiales de matriz titanio $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$ radica no solo en los procesos seleccionados (molienda de alta energía y HIP) sino también en las propiedades que la matriz presenta, pues el titanio es un material más modificable ya que puede cambiar su estructura cristalina con la molienda, presenta modificaciones de su temperatura alotrópica, sirve como nucleante del Mg y presenta coherencia cristalográfica.

3. Con relación al material de matriz titanio $Ti_{(1-x)}Mg_{(x)}$ es evidente el detrimento en la propiedad de ductilidad de todas las aleaciones y una regular respuesta a la resistencia a la compresión, lo que implica una limitante para fabricar componentes que estén sometidos a altos esfuerzos de tracción o compresión y por tanto esas propiedades no le permiten competir con algunas aleaciones comerciales de titanio; sin embargo se destaca por sus buenas propiedades de resistencia a la compresión y ductilidad la aleación Ti-2%wt.Mg(1S)-HIP1050°C. De otro lado, podemos destacar mejoras en otras propiedades tales como la dureza y la respuesta a la corrosión, manteniendo una adecuada densidad luego de sinterización de las aleaciones Ti-0,5%wt. Mg (2S)-HIP1050°C y Ti-1%wt. Mg (2S)-HIP1050°C las cuales incorporan [0,22%wt.] y [0,35%wt.] de magnesio al interior de su estructura. Estas aleaciones

podrían tener campo en otra serie de aplicaciones donde la resistencia mecánica no sea el factor fundamental.

4. Con relación al material de matriz magnesio no hay un comportamiento único que refleje claras diferencias en la respuesta de los materiales con relación al porcentaje de Ti añadido en la mezcla. Por ejemplo, se observa un mejor grado de densificación con bajas adiciones de titanio a ambas temperaturas de HIP, pero las respuestas a la fluencia a compresión son muy constantes y no varían considerablemente con el porcentaje añadido, más si con la temperatura de HIP, siendo más altos los valores a 580°C que a 800°C. De manera similar, la dureza es ligeramente más alta a baja temperatura que a alta temperatura, pero el comportamiento frente a la corrosión podría decirse que es más fluctuante. Así, si se buscara un material que reúna buenas propiedades de resistencia mecánica se podría escoger una u otra mezcla, y si se desea baja velocidad de corrosión igual. Hay un material que se considera reúne un balance de propiedades interesantes como son: alto grado de densificación cercano a 99%, aceptable ductilidad y resistencia mecánica a compresión, alto grado de dureza y bajas velocidades de corrosión medidas tanto por evolución de hidrógeno como por curvas de polarización. Este material es el Mg-0,5%wt. Ti (1S)-HIP580°C.
5. En los presentes materiales tanto de matriz titanio como de matriz magnesio se ha encontrado una adecuada unión de partículas con una interfaz coherente entre algunos cristales de magnesio y de titanio que trae como resultado una buena unión interfacial. A pesar de su baja solubilidad es factible obtener cantidades de Mg en Ti cercanas al límite de solubilidad teórico lo que genera una respuesta en propiedades como la velocidad de corrosión, dureza y ductilidad entre otras. Con diferentes parámetros de procesamiento tanto por molienda de alta energía sumados a Hot Isostatic Pressing se obtienen materiales Ti-Mg o Mg-Ti con diferentes características, los cuales pueden ser escalados a piezas de mayor tamaño y en consecuencia podrían ser utilizados para algunas aplicaciones específicas comúnmente conocidas. No hay una propiedad que pueda considerarse mejor que otra, pues las propiedades encontradas

en ambos materiales ya sea matriz titanio o matriz magnesio permiten un amplio número de posibilidades. En este sentido es posible encontrar una aplicación que implique utilizar elementos ligeros y con alta resistencia a la compresión o materiales con fases duras pero livianos, o partículas cuyas propiedades permitan utilizarlas en aplicaciones especiales. En este orden de ideas y solo numerando algunas aplicaciones, concluimos que el potencial que tiene esta nueva aleación mantendrá el interés de nuevos investigadores a continuar en la senda de descubrir nuevos procesos para su fabricación y posible mejora de sus propiedades actuales, o nuevas ideas para la unión de ambos metales disimiles a partir de esta u otras tecnologías.

8 Trabajos Futuros

A lo largo de la presente investigación se ha puesto de manifiesto la posible aplicabilidad de una aleación de este estilo en campos como el biomédico o en aplicaciones que tengan relación con aleaciones ligeras. Esta tesis estuvo enmarcada en un proyecto que paralelamente podía incluir una de estas aplicaciones, razón por la cual algunas pruebas específicas complementarias se realizaron con algunas de las aleaciones o materiales investigados. La primera de ellas consistió en escalar el proceso a piezas más grandes que luego serían maquinadas a geometrías definidas y prototipos. Las imágenes de la Figura 74 presentan los dos elementos fabricados por corte por hilo de paralelepípedos de 60 mm x 8 mm x 8 mm en aleación de Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP1050°C. Aunque se ha pensado que la posible aplicación de este material tiene relación con un componente aeronáutico (dado su bajo peso y buena resistencia a compresión) es necesario investigar otras propiedades que puedan ayudar a identificar nuevas propuestas de aplicación.

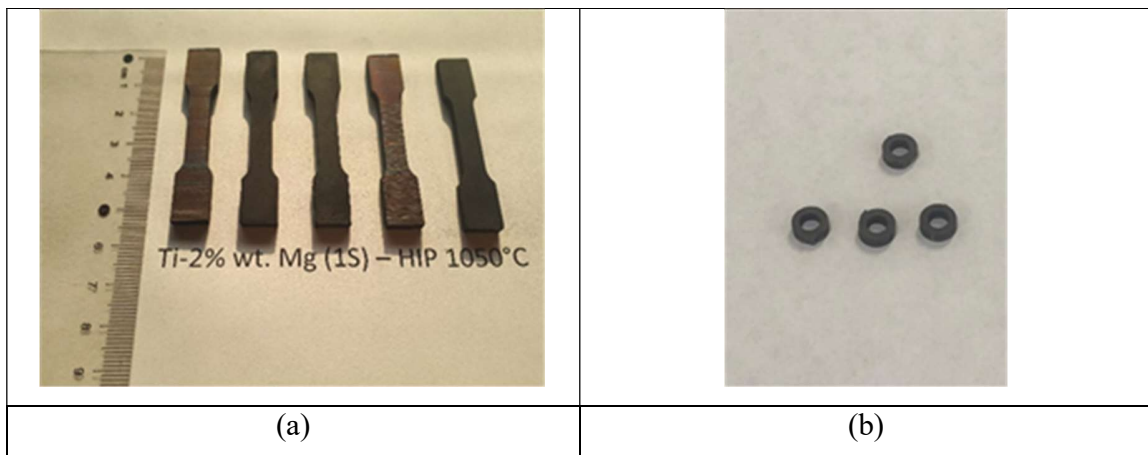


Figura 74. (a) Probetas planas para ensayos de tracción y (b) prototipo tipo arandela fabricados con muestras Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP1050°C.

Como trabajos futuros se propone estudiar nuevos procesos de fabricación de estas aleaciones Ti-x%wt.Mg a partir de HIP en diferentes rangos de temperatura, tiempo y presión o con ciclos de tratamiento térmicos que permitan encontrar nuevas propiedades del material o modificar algunas de las ya evaluadas [103]. Los procesos de tratamientos térmicos en las aleaciones de matriz titanio pueden llevarnos a mejorar propiedades tales como la ductilidad o disminuir la dureza de manera que las nuevas aleaciones desarrolladas tengan mayor aplicabilidad en diferentes campos.

En segundo lugar, para algunos de los materiales de matriz magnesio y matriz titanio recubiertos por la técnica de oxidación electrolítica por plasma (PEO) se realizaron pruebas biológicas complementarias con el fin de evaluar el comportamiento del material cuando entra en contacto con el cuerpo humano mediante pruebas de citotoxicidad, proliferación y adhesión de células Soas-2 ATCC. Las muestras seleccionadas corresponden a la Mg-0,5%wt. Ti (1S)-HIP580°C y la muestra Ti-2%wt. Mg(1S)-HIP1050°C anodizadas en solución de Fosfato.

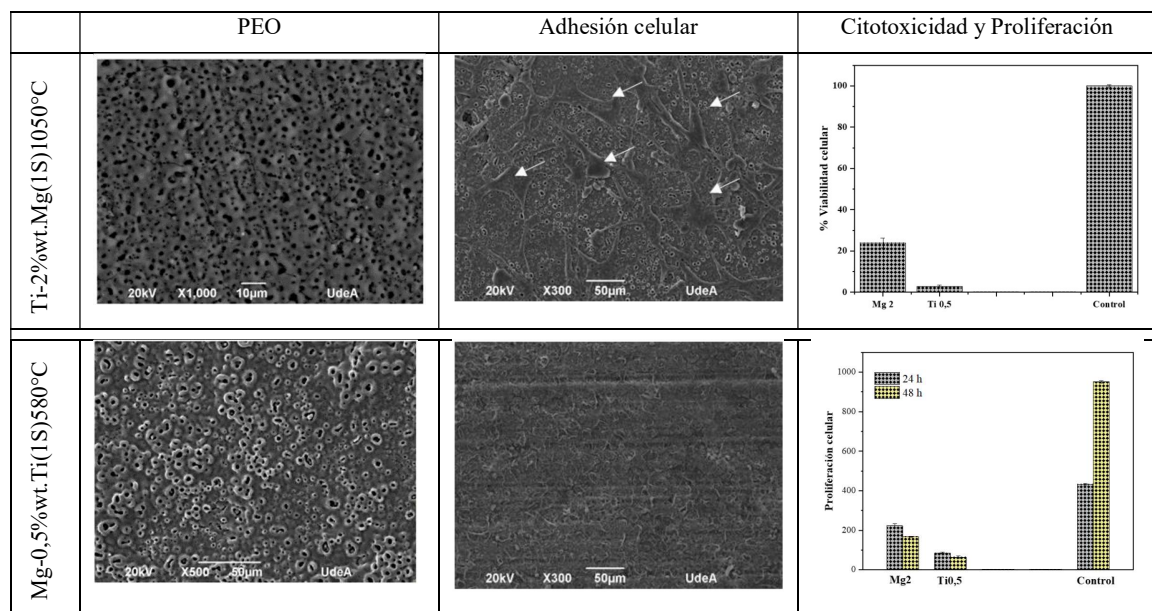


Figura 75. Materiales anodizados por PEO y ensayos de adhesión celular y citotoxicidad.

Las imágenes de la Figura 75 presentan las morfologías de las superficies anodizadas antes y después del ensayo de adhesión celular, así como los resultados de citotoxicidad y proliferación celular, encontrando además de muerte celular, una disminución en la proliferación luego de 48 horas. Lo anterior permite concluir que los materiales evaluados afectan la viabilidad de las células Saos-2 y detienen su proliferación.

Según lo anterior se propone como trabajos futuros evaluar el comportamiento in vivo e in vitro de estos nuevos materiales o sus propiedades citotóxicas, escogiendo aquellos que por sus características corrosivas puedan presentar un alto nivel de agresividad frente a las células cancerígenas, ya que en la literatura se han encontrado estudios realizados con partículas Mg-Ti obtenidas por otras técnicas de fabricación y no por molienda de alta energía + HIP. El presente estudio abre entonces una ventana a profundizar la aplicación de estos materiales en el campo biomédico y en aplicaciones relacionadas con tratamientos frente a tumores cancerígenos por lo que seguir la investigación en esta línea es una apuesta interesante.

9 Bibliografía

- [1] K. T. Aust, L.M. Pidgeon, Solubility of Titanium in Liquid Magnesium, *Met. Trans.* 185 (1949) 585–587.
- [2] J.L. Murray, The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 7 (1986) 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF02868999>.
- [3] O. Senkov, M. Cavusoglu, F.H. (Sam. Froes, Synthesis of a low-density Ti–Mg–Si alloy, *J. Alloys Compd.* 297 (2000) 246–252. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00558-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00558-7).
- [4] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg–Ti binary system by means of ball milling, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 558–563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.086>.
- [5] W.-C. Lu, S.-F. Ou, M.-H. Lin, M.-F. Wong, Hydriding characteristics of Mg–Ti alloys prepared by reactive mechanical grinding and hydrogen pulverization, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.064>.
- [6] E. Zhou, C. Suryanarayana, F.H. (Sam) Froes, Effect of premilling elemental powders on solid solubility extension of magnesium in titanium by mechanical alloying, *Mater. Lett.* 23 (1995) 27–31. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00009-7).
- [7] C.M. Ward-Close, G. Lu, P.G. Partridge, Microstructure of vapour-quenched Ti–Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 189 (1994) 247–255. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90422-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90422-7).
- [8] J.G. ZHENG, P.G. PARTRIDGE, J.W. STEEDS, D.M.J. WILKES, C.M. WARD-CLOSE, Microstructure of vapour quenched Ti–29 wt% Mg alloy solid solution, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3089–3099. <https://doi.org/10.1023/A:1018682130018>.
- [9] T. Mitchell, S. Diplas, P. Tsakirooulos, Characterization of in situ mechanically

worked PVD Mg-Ti alloys, *Philos. Mag.* 85 (2005) 2733–2756.

<https://doi.org/10.1080/14786430500079793>.

- [10] Y. Bohne, C. Blawert, W. Dietzel, S. Mändl, Formation and Corrosion Properties of Mg-Ti Alloys Prepared by Physical Vapour Deposition, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S584–S587. <https://doi.org/10.1002/ppap.200731410>.
- [11] J.E. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review, *J. Alloys Compd.* 336 (2002) 88–113. www.elsevier.com (accessed May 24, 2018).
- [12] T. Mitchell, S. Diplas, P. Tsakirooulos, Characterisation of corrosion products formed on PVD in situ mechanically worked Mg-Ti alloys, *J. Alloys Compd.* 392 (2005) 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.086>.
- [13] G.-L. Song, D. Haddad, The topography of magnetron sputter-deposited Mg-Ti alloy thin films, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 548–552. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.018>.
- [14] Z. Xu, G.L. Song, D. Haddad, Corrosion performance of Mg-Ti alloys synthesized by magnetron sputtering, in: *Miner. Met. Mater. Soc., Minerals, Metals and Materials Society*, 2011: pp. 611–615.
- [15] J. Hieda, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, In vitro biocompatibility of Ti–Mg alloys fabricated by direct current magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. C.* 54 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.029>.
- [16] G. Liang, R. Schulz, Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1179–1184. <https://doi.org/10.1023/A:1022889100360>.
- [17] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis process of Mg–Ti BCC alloys by means of ball milling, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.140>.
- [18] M. Phasha, K. Maweja, C. Babst, Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg

- elemental powders: Operation condition considerations, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.184>.
- [19] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [20] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials, *Research*. 2019 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- [21] C. Suryanarayana, F.H. Froes, Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1880–1886. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1880>.
- [22] F. Sun, F.H. (Sam. Froes, Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti-xMg alloys, *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 220–225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02027-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02027-8).
- [23] Y. Liu, K. Li, T. Luo, M. Song, H. Wu, J. Xiao, Y. Tan, M. Cheng, B. Chen, X. Niu, R. Hu, X. Li, H. Tang, Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 56 (2015) 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.010>.
- [24] Sihui Ouyang, Q. Huang, Y. Liu, Z. Ouyang, L. Liang, Powder metallurgical Ti-Mg metal-metal composites facilitate osteoconduction and osseointegration for orthopedic application, *Bioact. Mater.* 4 (2019) 37–42.
- [25] S. Ouyang, Y. Liu, Q. Huang, Z. Gan, H. Tang, Effect of composition on in vitro degradability of Ti-Mg metal-metal composites, *Mater. Sci. Eng. C.* 107 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110327>.
- [26] L. Liang, Q. Huang, H. Wu, Z. Ouyang, T. Liu, H. He, J. Xiao, G. Lei, K. Zhou, Stimulation of in vitro and in vivo osteogenesis by Ti-Mg composite materials with the sustained-release function of magnesium ions, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 197 (2021) 111360. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111360>.

- [27] L. Liang, D. Song, K. Wu, Z. Ouyang, Q. Huang, G. Lei, K. Zhou, J. Xiao, H. Wu, Sequential activation of M1 and M2 phenotypes in macrophages by Mg degradation from Ti-Mg alloy for enhanced osteogenesis, *Biomater. Res.* 26 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1186/s40824-022-00262-w>.
- [28] X.C. Cai, B.R. Sun, Y. Liu, N. Zhang, J.H. Zhang, H. Yu, J.Y. Huang, Q.M. Peng, T.D. Shen, Selection of grain-boundary segregation elements for achieving stable and strong nanocrystalline Mg, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.058>.
- [29] X.C. Cai, J. Song, T.T. Yang, Q.M. Peng, J.Y. Huang, T.D. Shen, A bulk nanocrystalline Mg–Ti alloy with high thermal stability and strength, *Mater. Lett.* 210 (2018) 121–123. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.021>.
- [30] X. Cai, S. Ding, Z. Li, X. Zhang, K. Wen, L. Xu, Y. Zhang, Y. Peng, T. Shen, 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.* 858 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158344>.
- [31] Y. Estrin, Ultrafine grained titanium and magnesium alloys for permanent and bioresorbable medical implants, (6 August 2016). Alma meeting, Kyoto.
- [32] Y. Qi, K.G. Contreras, H. Do Jung, H.E. Kim, R. Lapovok, Y. Estrin, Ultrafine-grained porous titanium and porous titanium/magnesium composites fabricated by space holder-enabled severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. C.* 59 (2016) 754–765. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.070>.
- [33] S.W. Kim, H.-D. Jung, M.-H. Kang, H.-E. Kim, Y.-H. Koh, Y. Estrin, Fabrication of porous titanium scaffold with controlled porous structure and net-shape using magnesium as spacer, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 2808–2815. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.011>.
- [34] M. Balog, A.M.H. Ibrahim, P. Krizik, O. Bajana, A. Klimova, A. Catic, Z. Schauerl, Bioactive Ti + Mg composites fabricated by powder metallurgy: The relation between the microstructure and mechanical properties, *J. Mech. Behav.*

- Biomed. Mater. 90 (2019) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.10.008>.
- [35] M. Balog, M. Snajdar, P. Krizik, Z. Schauerl, Titanium-Magnesium Composite for Dental Implants (BIACOM), (2017) 271–284. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51493-2>.
- [36] Y. Cetin, A.M.H. Ibrahim, A. Gungor, Y. Yildizhan, M. Balog, P. Krizik, In-vitro evaluation of a partially biodegradable TiMg dental implant: The cytotoxicity, genotoxicity, and oxidative stress, *Materialia*. 14 (2020) 100899. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100899>.
- [37] I. Hoffmann, MAGNESIUM-TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS, (2014). Theses and Dissertations-Chemical and Materials Engineering. 36. https://uknowledge.uky.edu/cme_etds/36
- [38] J. Kim, J.L. Gilbert, Cytotoxic effect of galvanically coupled magnesium–titanium particles, *Acta Biomater*. 30 (2016) 368–377. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2015.11.030>.
- [39] J. Kim, J.L. Gilbert, In vitro cytotoxicity of galvanically coupled magnesium-titanium particles on human osteosarcoma SAOS2 cells: A potential cancer therapy, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater*. 107 (2019) 178–189. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34109>.
- [40] J. Kim, D. Ren, J.L. Gilbert, Cytotoxic effect of galvanically coupled magnesium-titanium particles on *Escherichia coli*, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater*. 109 (2021) 2162–2173. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34864>.
- [41] M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*, (2003). John Wiley and Sons <https://doi.org/10.1002/3527602119>.
- [42] L. Bolzoni, *Diseño y Procesado de Aleaciones de Titanio mediante Técnicas Pulvimetalúrgicas Avanzadas*, (2011) 400. <http://hdl.handle.net/10016/13707>.
- [43] M. Motyka, K. Kubiak, J. Sieniawski, W. Ziąja, Phase Transformations and

Characterization of $\alpha + \beta$ Titanium Alloys, Elsevier, 2014.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00202-8>.

- [44] C. Zhu, V. Livescu, T. Harrington, O. Diplo, G.T. Gray, K.S. Vecchio, Investigation of the shear response and geometrically necessary dislocation densities in shear localization in high-purity titanium, *Int. J. Plast.* 92 (2017) 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.03.009>.
- [45] A.B. Lewis, A.C. Sidiqq, M. Geltmacher, Slip Systems and Initiation of Plasticity in a Body-Centered-Cubic Titanium Alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 41A (2010) 2522–2531. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0284-5>.
- [46] P. Barriobero-Vila, Phase transformation kinetics during continuous heating of $\alpha+\beta$ and metastable β titanium alloys, PhD Thesis TU Vienna Austria. (2015) 2015.
- [47] M. Donachie, TITANIUM, a Technical Guide, 2nd ed., 2000. ASM International
- [48] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in Medicine, Springer US, 2001. <https://doi.org/10.1243/0954411021536432>.
- [49] G. Lutjering, J.C. Williams, Titanium, (2003). Springer. DOI:10.1007/978-3-540-71398-2
- [50] I. Polmear, Light Alloys, 4th ed.,(2006) Elsevier Ltd.
- [51] M. Gupta, W.L.E. Wong, Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future, *Mater. Charact.* 105 (2015) 30–46. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.015>.
- [52] M. Manuel, A. Singh, M. Alderman, N. R. Neelameggham, Magnesium Technology (2015). Springer. <https://doi.org/10.1002/9781119093428>.
- [53] L.F. Berrio-Betancur, M. Echeverry-Rendón, E. Correa-Bedoya, A.A. Zuleta-Gil, S.M. Robledo-Restrepo, J.G. Castaño-Gonzalez, F. Echeverría-Echeverría, Development of the magnesium alloy industry in Colombia - an opportunity, *DYNA.* 84 (2017) 55–64. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n203.66440>.

- [54] A. Torroni, C. Xiang, L. Witek, E.D. Rodriguez, P.G. Coelho, N. Gupta, Biocompatibility and degradation properties of WE43 Mg alloys with and without heat treatment: In vivo evaluation and comparison in a cranial bone sheep model, *J. Cranio-Maxillofacial Surg.* 45 (2017) 2075–2083. <https://doi.org/10.1016/J.JCMS.2017.09.016>.
- [55] C. Castellani, R.A. Lindtner, P. Hausbrandt, E. Tschegg, S.E. Stanzl-Tschegg, G. Zanoni, S. Beck, A.-M. Weinberg, Bone–implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control, *Acta Biomater.* 7 (2011) 432–440. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2010.08.020>.
- [56] M. Meischel, D. Hörmann, J. Draxler, E.K. Tschegg, J. Eichler, T. Prohaska, S.E. Stanzl-Tschegg, Bone-implant degradation and mechanical response of bone surrounding Mg-alloy implants, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 71 (2017) 307–313. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2017.03.025>.
- [57] M.O. Pekguleryuz, K.U. Kainer, A.A. Kaya, *Fundamental of magnesium alloy metallurgy.*, (2013). Elsevier
- [58] Y. Galindez, E. Correa, A.A. Zuleta, A. Valencia-Escobar, D. Calderon, L. Toro, P. Chacón, F. Echeverría E, Improved Mg–Al–Zn Magnesium Alloys Produced by High Energy Milling and Hot Sintering, *Met. Mater. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00490-1>.
- [59] U.M. Chaudry, K. Hamad, J.G. Kim, On the ductility of magnesium based materials: A mini review, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 652–664. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.031>.
- [60] V. V Dabhade, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan, Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling, (2006). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.007>.
- [61] D.M.J. Wilkes, P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, K. Bagnall, J. Steeds, Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying, *Mater. Lett.* 27 (1996) 47–52.

[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00265-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00265-0).

- [62] M.J. Phasha, A.S. Bolokang, P.E. Ngoepe, Solid-state transformation in nanocrystalline Ti induced by ball milling, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1215–1218.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.054>.
- [63] P. Singh, A. Abhash, B.N. Yadav, M. Shafeeq, I.B. Singh, D.P. Mondal, Effect of milling time on powder characteristics and mechanical performance of Ti4wt%Al alloy, *Powder Technol.* 342 (2019) 275–287.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.09.075>.
- [64] G.A. Dorofeev, A.N. Lubnin, V.I. Lad'Yanov, V. V. Mukhgalin, B.E. Puskkarev, Structural and phase transformations during ball milling of titanium in medium of liquid hydrocarbons, *Phys. Met. Metallogr.* 115 (2014) 157–168.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X14020057>.
- [65] A. Tejada-Ochoa, N. Kametani, C. Carreño-Gallardo, J.E. Ledezma-Sillas, N. Adachi, Y. Todaka, J.M. Herrera-Ramirez, Formation of a metastable fcc phase and high Mg solubility in the Ti-Mg system by mechanical alloying, (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.053>.
- [66] V.V. Dabhade, T.R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan, Synthesis of nanosized titanium powder by high energy milling, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 390–393.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00456-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00456-1).
- [67] S.R. Shial, M. Masanta, D. Chaira, Recycling of waste Ti machining chips by planetary milling: Generation of Ti powder and development of in situ TiC reinforced Ti-TiC composite powder mixture, *Powder Technol.* 329 (2018) 232–240.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.080>.
- [68] T.S. Suzuki, Metastable intermediate phase formation at reaction milling of titanium and n-heptane, *Scr. Metall. Mater.* 32 (1995) 1215–1220.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00128-I](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00128-I).
- [69] A.S. Bolokang, D.E. Motaung, C.J. Arendse, T.F.G. Muller, Formation of the

metastable FCC phase by ball milling and annealing of titanium-stearic acid powder, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 632–639.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.01.013>.

- [70] P. Keskinen, Jari; Pogany, Andrew.; Rubin, Jim; Ruuskanen, Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane, *Mater. Sci. Eng. A.* 196 (1995) 205–211.
- [71] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, H.-J. Fecht, Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1520–1524. <https://doi.org/10.1063/1.1530718>.
- [72] C. Chen, S. Qian, S. Wang, L. Niu, R. Liu, B. Liao, Z. Zhong, P. Lu, P. Li, L. Cao, Y. Wu, The microstructure and formation mechanism of face-centered cubic Ti in commercial pure Ti foils during tensile deformation at room temperature, *Mater. Charact.* 136 (2018) 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.12.031>.
- [73] S. Hwang, C. Nishimura, P.. McCormick, Mechanical milling of magnesium powder, *Mater. Sci. Eng. A.* 318 (2001) 22–33. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01767-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01767-1).
- [74] G. Çakmak, T. Öztürk, Milling of magnesium powders without additives, *Powder Technol.* 237 (2013) 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.026>.
- [75] V. Fahimpour, • S K Sadrnezhad, Breakage Mechanism of Mg During Ball Milling with NaCl, KCl and Urea for Nanopowder Production, *Trans. Indian Inst. Met.* 70 (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s12666-016-0979-4>.
- [76] H. Yu, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, H. Zhou, The effect of Ti addition on microstructure evolution of AZ61 Mg alloy during mechanical milling, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.029>.
- [77] K. Edalati, H. Emami, A. Staykov, D.J. Smith, E. Akiba, Z. Horita, Formation of metastable phases in magnesium–titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance, *Acta Mater.* 99 (2015) 150–156.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.060>.

- [78] J. Rios, A. Restrepo, A. Zuleta, F. Bol, J. Castaño, E. Correa, Effect of Ball Size on the Microstructure and Morphology of Mg Powders Processed by High-Energy Ball Milling, (2021) 1–10. <https://doi.org/10.3390/met11101621>.
- [79] J.M. Rios, A.H. Restrepo, A.A. Zuleta, F. Javier Bolívar, J.G. Castaño, E. Correa, F. Echeverria, 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.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09299-6>.
- [80] M. Hida, K. Asai, Y. Takemoto, A. Sakakibara, Solid Solubility in Nanocrystalline Ti/Mg and Mg/Ti Composites Powder Produced by Mechanical Alloying, *Mater. Sci. Forum.* 235–238 (1997) 187–192. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.187>.
- [81] H. Zhou, L. Hu, H. Sun, X. Chen, Synthesis of nanocrystalline Mg-based Mg-Ti composite powders by mechanical milling, *Mater. Charact.* 106 (2015) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.021>.
- [82] C. Machio, D. Nyabadza, V. Sibanda, H.K. Chikwanda, Characterization of mechanically alloyed f.c.c. Ti–Mg-based powders, *Powder Technol.* 207 (2011) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.023>.
- [83] K. Graetz, J.S. Paras, C.A. Schuh, Nanostructure stability and nano-phase separation sintering in the titanium–magnesium system, *Materialia.* 1 (2018) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.05.005>.
- [84] S.F. Hassan, M. Gupta, Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 246–251. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00413-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00413-9).
- [85] P. Perez, G. Garces, P. Adeva, Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%)Ti composite, *Composites Science and Technology* 64 (2004) 145-151. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00215-X).

- [86] G.K. Meenashisundaram, M. Gupta, Low volume fraction nano-titanium particulates for improving the mechanical response of pure magnesium, *J. Alloys Compd.* 593 (2014) 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.157>.
- [87] J. Umeda, M. Kawakami, K. Kondoh, E.S. Ayman, H. Imai, Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 649–657. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.033>.
- [88] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Effect of Li Addition on Synthesis of Mg-Ti BCC Alloys by means of Ball Milling, *Mater. Trans.* 48 (2007) 121–126. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.121>.
- [89] K. Maweja, M. Phasha, N. Van Der Berg, Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg-Ti alloy processed by Simoloyer high-energy ball mill, *Powder Technology* 199 (2010) 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.01.014>.
- [90] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis of Mg–Ti FCC hydrides from Mg–Ti BCC alloys, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 117–120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.019>.
- [91] S. Rousselot, M.P. Bichat, D. Guay, L. Roué, Structure and electrochemical behaviour of metastable Mg₅₀Ti₅₀ alloy prepared by ball milling, *J. Power Sources.* 175 (2008) 621–624. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.022>.
- [92] S. Rousselot, M.-P. Bichat, D. Guay, L. Roué, Structure and Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Mg-Ti Based Materials Prepared by Mechanical Alloying, *ECS Trans.* 16 (2019) 91–100. <https://doi.org/10.1149/1.3112733>.
- [93] H.Z. Ye, X.Y. Liu, Microstructure and tensile properties of Ti6Al4V/AM60B magnesium matrix composite, *J. Alloys Compd.* 402 (2005) 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.175>.
- [94] K.N. Braszczyńska-Malik, E. Przełoczyńska, Analyses of AM50-Ti metal-metal composite microstructure, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 1181–1187.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.157>.

- [95] H. Yu, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, H. Zhou, Microstructure and properties of mechanically milled AZ61 powders dispersed with submicron/nanometer Ti particulates, *Mater. Charact.* 127 (2017) 272–278.
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2017.03.017>.
- [96] I. Dinaharan, S. Zhang, G. Chen, Q. Shi, Titanium particulate reinforced AZ31 magnesium matrix composites with improved ductility prepared using friction stir processing, *Mater. Sci. Eng. A.* 772 (2020) 138793.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138793>.
- [97] H. Yu, H. Zhou, Y. Sun, L. Ren, Z. Wan, L. Hu, Microstructures and mechanical properties of ultrafine-grained Ti/AZ31 magnesium matrix composite prepared by powder metallurgy, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 3241–3249.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.09.001>.
- [98] N.L. Loh, K.Y. Sia, An overview of hot isostatic pressing, *J. Mater. Process. Tech.* 30 (1992) 45–65. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(92\)90038-T](https://doi.org/10.1016/0924-0136(92)90038-T).
- [99] A. Eklund, M. Ahlfors, Heat treatment of PM parts by Hot Isostatic Pressing, *Met. Powder Rep.* 73 (2018) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.01.001>.
- [100] I. Radomir, Densification mechanisms made during creep techniques applied to the hot isostatic pressing, *Procedia-Social Behav. Sci.* 62 (2012) 779–782.
<https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.131>.
- [101] H. V Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 31 (2000) 2981–3000.
<https://doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>.
- [102] D. Richter, G. Haour, D. Richon, Hot isostatic pressing (HIP), *Mater. Des.* 6 (1985) 303–305. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(85\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0261-3069(85)90012-3).
- [103] Z.Z. Fang, J.D. Paramore, P. Sun, K.S.R. Chandran, Y. Zhang, Y. Xia, F. Cao, M.

- Koopman, M. Free, Powder metallurgy of titanium—past, present, and future, *Int. Mater. Rev.* 63 (2018) 407–459. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>.
- [104] K. Zhang, J. Mei, N. Wain, 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.* 41A (2010) 1033–1045. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0149-y>.
- [105] W. Duan, Y. Yin, J. Zhou, M. Wang, H. Nan, P. Zhang, Dynamic research on Ti6Al4V powder HIP densification process based on intermittent experiments, *J. Alloys Compd.* 771 (2019) 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.261>.
- [106] L. Cao, X. Wu, S. Zhu, J. Mei, X. Wu, C. Bettles, The effect of HIPping pressure on phase transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, *Mater. Sci. Eng. A.* 598 (2014) 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.013>.
- [107] R. Guo, L. Xu, Z. Chen, Q. Wang, B.Y. Zong, R. Yang, Effect of powder surface state on microstructure and tensile properties of a novel near α -Ti alloy using hot isostatic pressing, *Mat. Scien. Eng. A* 706 (2017) 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.096>.
- [108] Z. Guang, M. Xiaonan, Z. Yongqing, H. Chaowen, L. Shujin, H. Zhiyu, Y. Fei, Z. Pingxiang, Microstructures and Mechanical Properties of Hot Isostatic Pressed Parts of Ti-6Al-4VELI Alloy Spherical Powders with Three Different Diameter Distributions, *Rare Metal Materials and engineering* 46 (2017) 3197-3203. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30028-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30028-6).
- [109] Y. Kim, E.P. Kim, Y.B. Song, S.H. Lee, Y.S. Kwon, Microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Ti-6Al-4V alloy, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.022>.
- [110] A. Davidson, K. Zhang, W. Yuan, J. Mei, P. Hurley, M.R. Bache, M.H. Loretto, W.E. Voice, X.H. Wu, Influence of surface layer on properties of hiped Ti-6Al-4V, *Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 553–560. <https://doi.org/10.1179/174328406X84085>.

- [111] T. Persenot, G. Martin, R. Dendievel, J.-Y. Buffière, E. Maire, Enhancing the tensile properties of EBM as-built thin parts: Effect of HIP and chemical etching, *Materials Characterization* 143 (2018) 82-93. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.035>.
- [112] R.L. Smith, Titanium and titanium alloys, *Journal of the Franklin Institute* 258 (4) (2003). [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(54\)90914-x](https://doi.org/10.1016/0016-0032(54)90914-x).
- [113] C. Yang, D. Hu, X. Wu, A. Huang, M. Dixon, Microstructures and tensile properties of hot isostatic pressed Ti4522XD powders, *Mater. Sci. Eng. A*. 534 (2012) 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.068>.
- [114] V.A. Popov, A. Katz-Demyanetz, A. Garkun, G. Muller, E. Strokin, H. Rosenson, Effect of Hot Isostatic Pressure treatment on the Electron-Beam melted Ti-6Al-4V specimens, *Procedia Manuf.* 21 (2018) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.102>.
- [115] M.-W. Wu, J.-K. Chen, B.-H. Lin, P.-H. Chiang, Improved fatigue endurance ratio of additive manufactured Ti-6Al-4V lattice by hot isostatic pressing, *Materials and Design* 134 (2017) 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.048>.
- [116] D. Hübler, A. Ghasemi, R. Riedel, C. Fleck, S. Kamrani, Effect of hot isostatic pressing on densification, microstructure and nanoindentation behaviour of Mg–SiC nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 10582–10592. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04758-5>.
- [117] B. Zhou, D. Wu, Y. Ding, R.S. Chen, The Potential Application of Hot Isostatic Pressing for Magnesium Alloys to Reduce Shrinkage Porosity, *Int. J. Met.* 17 (2023) 447–454. <https://doi.org/10.1007/s40962-022-00785-x>.
- [118] L. Sorkhi, J.J. Hammell, G.A. Crawford, Effect of Interlayer Interval Time on the Microstructure and Mechanical Behavior of Additively Manufactured WE43 Mg Alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 51 (2020) 4390–4405. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05896-w>.
- [119] Y. Galindez, Obtención de Aleaciones de Magnesio tipo AZ por Pulvimetalurgia y

Prensado Isostático en Caliente, (2019) Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín-Col, .

- [120] S. Liu, H. Guo, Influence of hot isostatic pressing (HIP) on mechanical properties of magnesium alloy produced by selective laser melting (SLM), *Mater. Lett.* 265 (2020) 127463. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127463>.
- [121] J.M. Rios, Estudio del efecto de los parámetros de procesamiento por pulvimetalurgia – prensado isostático en caliente (HIP) en las propiedades de metales binarios Tix-Mg100-x, (2022) Tesis de Maestría, Univerisidad de Antioquia, Medellín - Col.
- [122] Y. Ruan, C. Li, C. Xu, C. Guo, Z. Du, Thermodynamic assessment of Mg/Zr unary systems, *Comput. Mater. Sci.* 154 (2018) 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.061>.
- [123] N.T. Kirkland, N. Birbilis, M.P. Staiger, Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations, *Acta Biomater.* 8 (2012) 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>.
- [124] A.M. Fekry, R.M. El-Sherif, Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 7280–7285. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.07.047>.
- [125] Y. Tian, L.J. Yang, Y.F. Li, Y.H. Wei, L.F. Hou, Y.G. Li, R.I. Murakami, Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloys in sodium sulphate solutions with different pH values, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) 912–920. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60801-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60801-7).
- [126] G.-L. Song, K.A. Unocic, M.H. Iii, E. Cakmak, M.P. Brady, P.E. Gannon, P. Himmer, Q. Andrews, The corrosion and passivity of sputtered Mg-Ti alloys, *Corros. Sci.* 104 (2016) 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.028>.
- [127] T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita, T. Oishi, Corrosion resistance

of titanium-magnesium alloy in weak acid solution containing fluoride ions, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* 77 (2013) 328–333.

<https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2013026>.

- [128] Z. Esen, B. Dikici, O. Duygulu, A.F. Dericioglu, Titanium–magnesium based composites: Mechanical properties and in-vitro corrosion response in Ringer’s solution, *Mater. Sci. Eng. A.* 573 (2013) 119–126.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.02.040>.
- [129] J.A.G. Fernández, *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Editorial CSIC-CSIC Press, 1989.
- [130] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, An Hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of Magnesium Alloys., *Essential Readings in Magnesium Technology* (2016) 565-572. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48099-2_90
- [131] L. J. T. González, *Desarrollo de recubrimientos resistentes a la corrosión sobre aleaciones de magnesio tipo AZ mediante Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO) y post-tratamiento*, (2021) Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín-Col.
- [132] F. Hosseini-Gourajoubi, M. Pourabdoli, D. Uner, 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, *Advan. Powd. Tech.* 26 (2015) 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.017>.
- [133] H. Kurama, Ş. Erkuş, H. Gaşan, The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB₂ synthesized by high energy ball mill, *Ceram. Int.* 43 (2017) S391–S396. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.274>.
- [134] W. Xu, S. Xiao, X. Lu, G. Chen, C. Liu, X. Qu, Fabrication of commercial pure Ti by selective laser melting using hydride-dehydride titanium powders treated by ball milling, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.058>.

- [135] P.G. Esteban, L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio, *Rev. Metal.* 47 (2011) 169–187.
<https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0943>.
- [136] S. Ali, R. Karunanithi, M. Prashanth, M.A. Rahman, X-ray peak broadening on microstructure, and structural properties of titanium and Ti-6Al-4V alloys, *Materials Today: Proceedings* (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.137>.
- [137] E. Sakher, N. Loudjani, M. Benchiheb, M. Bououdina, Influence of Milling Time on Structural and Microstructural Parameters of Ni50Ti50 Prepared by Mechanical Alloying Using Rietveld Analysis, *J. Nanomater.* 2018 (2018).
<https://doi.org/10.1155/2018/2560641>.
- [138] B. Ghosh, S.K. Pradhan, Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 537–545.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.048>.
- [139] B. Avar, S. Ozcan, Structural evolutions in Ti and TiO₂ powders by ball milling and subsequent heat-treatments, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11123–11130.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.137>.
- [140] G. Han, X. Lu, Q. Xia, B. Lei, Y. Yan, C.J. Shang, Face-centered-cubic titanium - A new crystal structure of Ti in a Ti-8Mo-6Fe alloy, *J. Alloys Compd.* 748 (2018) 943–952. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.218>.
- [141] A.. Restrepo, J.. Rios, F. Arango, E. Correa, A.. Zuleta, A. Valencia-Escobar, F.. Bolivar, J.. Castaño, F. Echeverría E, Characterization of titanium powders processed in n-hexane by high energy ball milling, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 110 (2020) 1681–1690. DOI 10.1007/s00170-020-05991-7.
- [142] A.H. Restrepo Carvajal, A.A. Zuleta Gil, J.G. Castaño G, J.M. Ríos Arbeláez, E.C. Bedoya, F.J. Bolívar Osorio, F.E. Echeverría, Influence of the milling conditions on the compressive strength of Ti/TiC composite materials sintered at atmospheric pressure, *Ceram. Int.* 49 (2023) 17405–17414.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.109>.

- [143] A.K. Chaubey, S. Scudino, M.S. Khoshkhoo, K.G. Prashanth, N.K. Mukhopadhyay, B.K. Mishra, J. Eckert, Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg-7.4%Al powders produced by mechanical alloying, *Metals (Basel)*. 3 (2013) 58–68. <https://doi.org/10.3390/met3010058>.
- [144] H. Chen, H. Xiao, Y. Wang, J. Liu, Q. Yang, 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.* 836 (2020) 155312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155312>.
- [145] K.K. Alaneme, E.A. Okotete, Enhancing plastic deformability of Mg and its alloys- A review of traditional and nascent developments, *J. Magnes. Alloy.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.11.001>.
- [146] V. Fahimpour, S.K. Sadrnezhaad, Breakage Mechanism of Mg During Ball Milling with NaCl, KCl and Urea for Nanopowder Production, *Trans. Indian Inst. Met.* 70 (2017) 1783–1793. <https://doi.org/10.1007/s12666-016-0979-4>.
- [147] PANanalytical, AXIOS The Analytical X-ray Company, (2012) 1–8.
- [148] W.H. Lee, Y.W. Cheon, K.B. Kim, Y.H. Yoon, C.H. Jeong, Y.H. Kim, C.J. Van Tyne, S.Y. Chang, Carbide formation in electric-discharge-sintered Ti 3 Al compact caused by steric acid in ball-milled Ti and Al powder mixture, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.233>.
- [149] Y. Long, W.J. Guo, Y. Li, Bimodal-grained Ti fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 1170–1175. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64216-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64216-4).
- [150] Y. Liu, L.F. Chen, H.P. Tang, C.T. Liu, B. Liu, B.Y. Huang, Design of powder metallurgy titanium alloys and composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 418 (2006) 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.057>.

- [151] W. Chen, Y. Yamamoto, W.H. Peter, M.B. Clark, S.D. Nunn, J.O. Kiggans, T.R. Muth, C.A. Blue, J.C. Williams, K. Akhtar, The investigation of die-pressing and sintering behavior of ITP CP-Ti and Ti-6Al-4V powders q, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.131>.
- [152] A. Miklaszewski, D. Garbiec, K. Niespodziana, Sintering behavior and microstructure evolution in cp-titanium processed by spark plasma sintering, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.010>.
- [153] I.M. Robertson, G.B. Schaffer, Comparison of sintering of titanium and titanium hydride powders, *Powder Metall.* 53 (2010) 12–19. <https://doi.org/10.1179/003258909X12450768327063>.
- [154] B. Li, Z. Li, X. Lu, Effect of sintering processing on property of porous Ti using space holder technique, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 25 (2015) 2965–2973. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63923-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63923-1).
- [155] X. Cai, S. Ding, Z. Li, X. Zhang, K. Wen, L. Xu, Y. Zhang, T. Shen, Mg-Ti composites fabricated by a novel one-step high-pressure sintering: The correlation between microstructures and mechanical properties, *Compos. Part B Eng.* 215 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108743>.
- [156] M.C. Rossi, D.L. Bayerlein, E.D.S. Gouvêa, M.V. Haro Rodríguez, A.V. Escuder, V.A. Borrás, Evaluation of the influence of low Mg content on the mechanical and microstructural properties of β titanium alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 10 (2021) 916–925. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.103>.
- [157] M.S. Moghadam, A. Fayyaz, M. Ardestani, Fabrication of titanium components by low-pressure powder injection moulding using hydride-dehydride titanium powder, *Powder Technol.* 377 (2021) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.075>.
- [158] K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, K. Page, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, Synthesis and structural study of Ti-rich Mg–Ti hydrides, *J. Alloys Compd.* 593 (2014) 132–136. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.01.061>.

- [159] I. Hoffmann, Y.-T. Cheng, D.A. Puleo, G. Song, R.A. Waldo, Mg-Ti: A Possible Biodegradable, Biocompatible, Mechanically Matched Material for Temporary Implants, *MRS Proc.* 1301 (2011) mrsf10-1301-oo06-07. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.566>.
- [160] G. Çakmak, Z. Károly, I. Mohai, T. Öztürk, J. Szépvölgyi, The processing of Mg–Ti for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 10412–10418. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.013>.
- [161] T. Lai, J.L. Xu, J. Huang, Q. Wang, J.P. Zhang, J.M. Luo, Partially biodegradable Ti–Mg composites prepared by microwave sintering for biomedical application, *Mater. Charact.* 185 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111748>.
- [162] H. Yu, H. Zhou, Y. Sun, L. Hu, Z. Wan, Microstructure thermal stability of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.098>.
- [163] A. Bhattacharyya, D. Maurice, On the evolution of stresses due to lattice misfit at a Ni-superalloy and YSZ interface, *Surfaces and Interfaces.* 12 (2018) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.05.007>.
- [164] D. Pu, C. Liu, X. Chen, Y. Junliu, Z. Jie, F. Pan, Microstructure and Mechanical Properties of Ti P / AM60 Composites, *Rare Met. Mater. Eng.* 51 (2022) 4436–4445.
- [165] H. Yang, X. Chen, G. Huang, J. Song, J. She, J. Tan, K. Zheng, Y. Jin, B. Jiang, F. Pan, Microstructures and mechanical properties of titanium-reinforced magnesium matrix composites: Review and perspective, *J. Magnes. Alloy.* 10 (2022) 2311–2333. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.07.008>.
- [166] L. Xiao, L. Liu, S. Esmaceli, Y. Zhou, Microstructure refinement after the addition of titanium particles in AZ31 magnesium alloy resistance spot welds, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43 (2012) 598–609. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0881-y>.

- [167] S. Jiang, L.J. Huang, Q. An, L. Geng, X.J. Wang, S. Wang, Study on titanium-magnesium composites with bicontinuous structure fabricated by powder metallurgy and ultrasonic infiltration, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.02.017>.
- [168] L. Xu, J. Qin, Z. Li, S. Ding, K. Wen, A primary study of the corrosion behavior and superior structure stability of Mg e Ti composites fabricated by high-pressure solid-state sintering, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 1705–1715. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.005>.
- [169] M.G. Acharya, A.N. Shetty, The corrosion behavior of AZ31 alloy in chloride and sulfate media – A comparative study through electrochemical investigations, *J. Magnes. Alloy.* 7 (2019) 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.09.003>.
- [170] K.R. Baldwin, D.J. Bray, G.D. Howard, R.W. Gardiner, D.J. Bray, G.D. Howard, R.W.G. Corrosion, D.J. Bray, G.D. Howard, Corrosion behaviour of some vapour deposited magnesium alloys, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 929–944. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.11.929>.
- [171] E.M. Sherif, A.N. Alhazaa, Manufacturing of Mg-Ti Couples at Di fferent Heat Treatment Temperatures and Their Corrosion Behavior in Chloride Solutions, *Materials (Basel).* 12 (2019) 1–17. Doi: 10.3390/ma12081300
- [172] H. Wu, K. Xi, S. Xiao, A.M. Qasim, R.K.Y. Fu, K. Shi, K. Ding, G. Chen, G. Wu, P.K. Chu, Formation of self-layered hydrothermal coating on magnesium aided by titanium ion implantation: Synergistic control of corrosion resistance and cytocompatibility, *Surf. Coatings Technol.* 401 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126251>.
- [173] A.M. Fekry, The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion behavior of Ti and Ti-6Al-4V alloy in oxalic acid, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 3480–3489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.060>.
- [174] A.M. Fekry, R.M. El-Sherif, Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 7280–7285.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.047>.

- [175] M.A. Imam, R.W. Bruce, J. Feng, A.W. Fliflet, Consolidation of Blended Titanium/Magnesium Powders by Microwave Processing, *Key Eng. Mater.* 551 (2013) 73–85. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.551.73>.
- [176] D. Bovand, H. Abdollah-Pour, O. Mirzaee, S. Bagherifard, Effect of Ti Content on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Sn Alloys Produced by Casting and Hot Extrusion, *J. Mater. Eng. Perform.* 31 (2022) 6835–6845. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06727-2>.
- [177] C. Wang, H.Y. Zhang, H.Y. Wang, G.J. Liu, Q.C. Jiang, Effects of doping atoms on the generalized stacking-fault energies of Mg alloys from first-principles calculations, *Scr. Mater.* 69 (2013) 445–448. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.026>.
- [178] H. Yu, Y. Sun, Z. Wan, H. Zhou, L. Hu, Nanocrystalline Ti / AZ61 magnesium matrix composite : Evolution of microstructure and mechanical property during annealing treatment, *Jour. Alloys and Comp.* 741 (2018) 231-239. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.136>
- [179] S. Sankaranarayanan, R.K. Sabat, S. Jayalakshmi, S. Suwas, 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.* 575 (2013) 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.095>.
- [180] S. Sankaranarayanan, S. Jayalakshmi, M. Gupta, Effect of individual and combined addition of micro/nano-sized metallic elements on the microstructure and mechanical properties of pure Mg, *Mater. Des.* 37 (2012) 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.009>.
- [181] H. Zhou, L. Hu, Y. Sun, H. Zhang, C. Duan, H. Yu, Synthesis of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling, *Mater. Charact.* 113 (2016) 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.014>.

- [182] Y. Chena, Z. Feng, W. Zhang, Effect of MgO content on mechanical properties of directionally solidified pure magnesium, *Mater. Res.* 24 (2021).
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0469>.
- [183] G.K. Meenashisundaram, M.H. Nai, M. Gupta, Effects Of Ti And TiB2 nanoparticulates on room temperature mechanical properties and in vitro degradation of pure Mg, *Magnes. Technol.* 2015-Janua (2015) 413–418.
<https://doi.org/10.1002/9781119093428.ch77>.
- [184] F. Khorashadizade, S. Abazari, M. Rajabi, H.R. Bakhsheshi-Rad, A.F. Ismail, S. Sharif, S. Ramakrishna, F. Berto, Overview of magnesium-ceramic composites: mechanical, corrosion and biological properties, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 6034–6066. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.141>.
- [185] E. Otero, *CORROSION Y DEGRADACION DE MATERIALES*, (1997), Ed. Síntesis Madrid, 1997.
- [186] Pérez Katherine, *Oxidación electrolítica por plasma de metales binarios Ti-Mg fabricados por pulvimetalurgia*, (2023). Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín - Col.
- [187] X. Jia, J. Song, B. Xiao, Q. Liu, H. Zhao, Z. Yang, J. liao, L. Wu, B. Jiang, A. Atrens, F. Pan, Influence of indentation size on the corrosion behaviour of a phosphate conversion coated AZ80 magnesium alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 14 (2021) 1739–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.091>.
- [188] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, (2020).
<https://www.r-project.org/>.
- [189] Ioannis Ntzoufras, *Bayesian Modeling Using WinBugs*, Wiley, 2009.