



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**EFFECTO DEL PRENSADO ISOSTÁTICO EN
CALIENTE (HIP) EN EL PROCESAMIENTO DE
MEZCLAS Mg-10%wtTi POR VÍA
PULVIMETALÚRGICA**

Autor
Felipe Arango López

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2020



Efecto del prensado isostático en caliente (HIP) en el procesamiento de mezclas Mg-10wt%Ti
por vía pulvimetalúrgica

Felipe Arango López

Informe de trabajo de grado como requisito para optar al título de:
Ingeniero de Materiales

Asesor

PhD. Félix Echeverría Echeverría

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2020

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN	6
2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. El Magnesio.....	8
2.2. El Titanio	9
2.3. Proceso de Molienda Mecánica (MM)	9
2.4. Mezclas magnesio-titanio	11
2.5. Prensado isostático en caliente (HIP).....	12
3. OBJETIVOS	14
3.1. Objetivo General.....	14
3.2. Objetivos Específicos	14
4. METODOLOGÍA.....	15
4.1. Molienda de polvos metálicos	15
4.2. Mezclas magnesio-titanio	15
4.3. Compactación de las mezclas magnesio-titanio.....	15
4.4. Sinterizado en horno	16
4.5. Sinterizado mediante prensado isostático en caliente.....	16
5. RESULTADOS	18
5.1. Molienda y mezcla de polvos metálicos	18
5.2. Compactación uniaxial de la mezcla Mg-10%wtTi.....	21
5.3. Sinterizado	23
5.3.1. Tratamiento en horno a presión ambiental	23
5.3.2. Prensado isostático en caliente	27
6. CONCLUSIONES.....	32
7. BIBLIOGRAFÍA	35

Lista de figuras

Figura 1. Estructura cristalina y planos de deslizamiento en el magnesio. (Imagen adaptada) [16].	8
Figura 2. Diagrama de fases magnesio- titanio [4].	11
Figura 3. Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de sinterizado	17
Figura 4. Rampas de presión y temperatura del proceso de HIP a) a 580°C durante 7 horas a una presión de 14500 psi (HIP1) b) a 580°C durante 3 horas a una presión de 25000 psi (HIP2) c) a 700°C durante 1,5 horas a una presión de 25000 psi (HIP3).	17
Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos de magnesio	18
Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos de titanio.....	19
Figura 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de mezclas de Mg-10%wtTi a) mezcla 1 - 300 rpm durante 3 horas b) mezcla 4 - 600 rpm durante 10 horas.	20
Figura 8. Difractograma de polvos de magnesio molido, titanio molido y mezclas 1 y 4.	21
Figura 9. Curva de densidad relativa en verde vs presión de compactación de polvo Mg-10%wtTi (Mezcla 2).	22
Figura 10. Micrografías ópticas de las muestras (Mezcla 2) compactadas a diferentes presiones a) 200 Mpa b) 300 Mpa c) 400 MPa d) 500 MPa y e) 600 MPa.	22
Figura 11. Micrografías ópticas de muestras (Mezcla 1) sinterizadas a) 600°C b) 610°C c) 620°C d) 630°C e) 640°C f) 650°C	23
Figura 12. Micrografías ópticas de muestras (Mezcla 2) sinterizadas a 620°C durante varios tiempos a) 1 hora b) 2 horas c) 3 horas.	24
Figura 13. Difractograma de muestras (Mezcla 2) sinterizadas a 620°C a 1 y 3 horas	25
Figura 14. Micrografías ópticas de muestras sinterizadas a) mezcla 1 b) mezcla 4	26
Figura 15. Imagen de microscopía electrónica de barrido de muestra de mezcla 1 sinterizada con análisis EDS	26
Figura 16. Imagen de microscopía electrónica de barrido de muestra de mezcla 4 sinterizada con análisis EDS	27
Figura 17. Microscopias ópticas de las muestras sinterizadas mediante HIP.....	28
Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras sinterizadas mediante HIP para a) mezcla 1 b) mezcla 4	29
Figura 19. Difractogramas de las muestras sinterizadas mediante HIP. Para la mezcla 4 bajo las condiciones de a) HIP1 b) HIP2 c) HIP3 y para la mezcla 1 en condiciones de d) HIP 3.	31

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones de velocidad y tiempo para las mezcla de polvos de magnesio y titanio.....	16
Tabla 2. Valores de densidad de las muestras sinterizadas de mezcla 2 a 620°C durante varios tiempos	24
Tabla 3. Valores de densidad relativa y dureza para las mezclas sinterizadas.....	27
Tabla 4. Valores de densidad relativa y dureza para las mezclas sinterizadas mediante HIP.....	31



1. INTRODUCCIÓN

El uso de magnesio como un material de ingeniería, se ha ido ampliando en los últimos años gracias a sus características como su baja densidad, buena relación peso-esfuerzo y disponibilidad en la corteza terrestre. Por lo tanto algunas de sus aleaciones, particularmente de la serie AZ, se encuentran en diversas aplicaciones especialmente en la industria automotriz [1], logrando una reducción del peso final de la pieza elaborada. Sin embargo, el magnesio presenta algunas dificultades como un bajo módulo elástico, poca ductilidad, baja resistencia al creep y a la abrasión, así como una alta tasa de corrosión [2]. Es por ello que se busca mejorar algunas propiedades o aumentar su desempeño en un ambiente específico, sin generar una variación en su principal característica como es su baja densidad. En la actualidad, existen diversas estrategias para mejorar ciertas propiedades del magnesio, entre ellas, reforzar con partículas cerámicas o metálicas, con tierras raras o mediante deformación plástica. La forma más común es mediante partículas cerámicas, siendo las más utilizadas las partículas de SiC y Al₂O₃. Sin embargo, estas técnicas presentan algunos inconvenientes como la baja mojabilidad y baja compatibilidad de los refuerzos con la matriz de magnesio, traduciéndose esto en problemas en la interfaz [3]. En cuanto al uso de partículas metálicas para ser usadas como refuerzo se encuentran comúnmente de materiales como Al, Cu y Ti. Este tipo de partículas presentan algunas dificultades, debido a que estos metales tienen una densidad bastante mayor que el magnesio, generando un aumento de la densidad del material. En otros casos se presentan grandes diferencias en las temperaturas de trabajo y baja solubilidad en la matriz de magnesio [3].

El caso con el titanio como material de refuerzo es muy particular debido a que la solubilidad entre ambos es muy baja y adicional a esto no se forman fases secundarias [4]. La diferencia de más de 1000°C que existe entre las temperaturas de fusión del magnesio y titanio, hace que sea un reto su procesabilidad, y es por esto, que por medios tradicionales de fundición no es posible obtener una aleación. La incorporación de titanio en una matriz de magnesio presenta gran interés debido a que ambos son metales ligeros, cuyo aumento en la densidad del material no es tan significativa y además son biocompatibles [5]. Dado el carácter de ambos elementos como biomateriales, se posibilita su uso en aplicaciones en el campo biomédico, además de proveer mejoras en las propiedades mecánicas como el esfuerzo a la cedencia y la dureza [6]-[7], obteniendo un material con una buena relación peso-esfuerzo. Al ser un refuerzo metálico puede presentar algunas ventajas como alta mojabilidad, mejor ductilidad y buena compatibilidad, presentando una mejor resistencia y mayor módulo elástico [2].

El uso de la pulvimetalurgia se presenta como una alternativa para el procesamiento de ambos materiales; además, el uso de la molienda de alta energía permite trabajar en condiciones metaestables [8], brindando la posibilidad de que ocurran fenómenos que no sucederían en condiciones de equilibrio. Para el caso de la formación de un material de magnesio y titanio se puede presentar un aumento en la solubilidad entre ambos [9], permitiendo el proceso de aleado a nivel nanométrico donde se involucran grandes cantidades de energía durante el proceso [10]. Como técnica de procesamiento adicional para la conformación de piezas obtenidas a partir de polvos, se realiza un procesamiento a alta temperatura, entre los que se

destaca el uso de prensado isostático en caliente (HIP), por sus sigla en inglés. Con el uso de esta técnica se logran altos valores de densificación en la mezcla de polvos metálicos e incluso una mejora en las propiedades mecánicas [11]-[12]. En la literatura se encuentran reportados pocos trabajos relacionados con el uso de esta técnica para mezclas de magnesio y titanio, se destaca el uso del prensado isostático en caliente en la preparación de un material de matriz titanio con refuerzo de magnesio, obteniendo algunas dificultades para la consolidación final del material, debido a la evaporación de magnesio [13]. Otro de los trabajos consistió en la fabricación de piezas obtenidas por fundición de aleaciones de magnesio reforzadas con partículas de Ti6Al4V, encontrando una buena distribución del refuerzo y una baja porosidad [14]. Adicionalmente, Sundaresan y Froes [15], en su trabajo mostraron diversas técnicas empleadas en el sistema titanio-magnesio, donde se destaca el calentamiento a altas presiones, encontrando deformación de la celda unitaria y muy baja solubilidad, o la fundición bajo presión con un enfriamiento rápido, logrando una solubilidad mayor del magnesio y precipitados de titanio en fase- β . No obstante, el uso del prensado isostático en caliente en el sistema específico de una matriz de magnesio reforzado con titanio a partir de polvos metálicos, no se encuentra reportado. Por lo anterior, este trabajo tiene como objeto el estudio de la influencia del prensado isostático en caliente (HIP) en algunas características de la mezcla Mg-10%wtTi, comparado con la sinterización a presión atmosférica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. El Magnesio

El magnesio es el sexto material en abundancia en la corteza terrestre, este presenta una densidad de $1,739 \text{ g/cm}^3$ lo que hace que sea considerado como un material ultraligero. Su temperatura de fusión es de 650°C , su número atómico es 12 y tiene un aspecto blanco plateado. Presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), como se muestra en la Figura 1, los parámetros de red son $a = 0.32060 \text{ nm}$ y $c = 0.52090 \text{ nm}$. En este tipo de estructura se destacan tres tipos de planos de deslizamiento, el basal a $\{0001\}$, el prismático a $\{01\bar{1}1\}$ y el piramidal a $\{01\bar{1}0\}$; en todos los casos con una preferencia en la dirección $\langle \bar{2}110 \rangle$, lo cual es característico de las estructuras HCP.

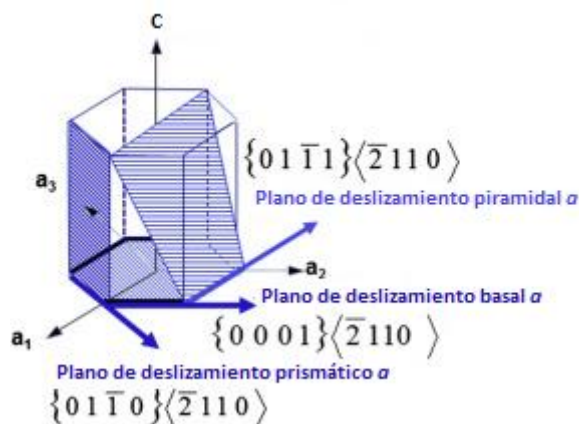


Figura 1. Estructura cristalina y planos de deslizamiento en el magnesio. (Imagen adaptada) [16].

Las aleaciones de magnesio en general son ampliamente utilizadas en diversos campos como el de la biomedicina, automovilística, aeroespacial y en productos electrónicos [17], gracias a la combinación de buenas propiedades como la baja densidad, bajo punto de fusión y alta rigidez. Adicionalmente, el uso de la pulvimetalurgia ofrece una ruta única para enfocarse en el logro de nuevas composiciones y microestructuras que conducen a aplicaciones de magnesio de alto rendimiento. El polvo rápidamente solidificado y el uso de polvo nanoestructurado han sido estudiados y reportados en la literatura con resultados prometedores [17].

Sin embargo, existen ciertas limitaciones, para el uso del magnesio que pueden traer algunas consecuencias peligrosas, debido a que se trabaja a altas temperaturas en presencia de oxígeno, se genera una rápida reacción de combustión. Además, en condiciones ambientales normales este presenta una gran afinidad para formar óxido, razón por la cual, una de las mayores desventajas del magnesio es su baja resistencia a la corrosión.

2.2. El Titanio

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, cuya densidad es $4,506\text{g/cm}^3$ siendo considerado como un material ligero. Tiene una excelente resistencia mecánica y resistencia a la corrosión y también tiene una buena relación resistencia/peso a elevadas temperaturas, dado que, su temperatura de fusión es de 1668°C . En la corteza terrestre se encuentra ubicado como el noveno más abundante.

A diferencia del magnesio, el titanio presenta un cambio de fase alotrópico que incluye las fases titanio- α y titanio- β . A bajas temperaturas presenta una estructura hexagonal compacta (HCP), cuyos parámetros de red son $a = 0.29440\text{ nm}$ y $c = 0.46780\text{ nm}$, conocido como titanio- α . La transformación alotrópica ocurre a una temperatura de 882°C , logrando pasar a titanio- β , cambiando a una fase cristalina de tipo cúbica centrada en el cuerpo (FCC) con un parámetro de red $a = 0.31650\text{ nm}$ [18].

El uso de titanio y sus aleaciones es amplio debido a su buena resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión; esta última gracias a la formación de una capa pasiva de TiO_2 , el cual es un óxido estable que protege al material base. Es por ello, que en campos como el aeroespacial y sectores que demanden alta estabilidad en las propiedades, es de gran utilidad el uso del titanio. Otro sector donde este elemento ha tomado gran importancia es el biomédico, en particular la aleación de Ti-6Al-4V, gracias a su buen desempeño dentro del cuerpo humano [19].

La alta tasa de enfriamiento que la tecnología de pulvimetalurgia (PM) permite, hace posible asegurar que cantidades significativamente mayores de elementos de aleación permanezcan en solución sólida en comparación con metalurgia de lingotes, y por lo tanto, puede influir sustancialmente en la composición y propiedades del material final. Al mismo tiempo, el procesamiento a través de metalurgia de polvos permite que las piezas se acerquen a su forma final, por lo tanto, esto conduce a una reducción de las pérdidas de material y disminución de los costos de producción [20].

2.3. Proceso de Molienda Mecánica (MM)

Los polvos metálicos presentan propiedades similares a las del material en volumen, es decir, similar esfuerzo de cedencia o dureza, sin embargo, cuando estas pequeñas partículas son agrupadas, el material resultante puede presentar cambios en estas propiedades. De ahí la importancia de la pulvimetalurgia, que a pesar de posiblemente presentar la misma composición química de un material obtenido por fundición sus propiedades pueden variar, siendo en algunos casos mejores.

La molienda mecánica (MM) es aplicada como una forma de procesamiento previo en la metalurgia de polvos, permitiendo llevar a cabo los procesos de conminución, en los cuales se genera una disminución en el tamaño de las partículas, cambios en la morfología de las mismas y suministro de energía sobre el sistema. De otro lado, en la aleación mecánica (MA), se busca mezclar distintos polvos, hasta generar la formación de una aleación homogénea a través de la transferencia de material.

En la molienda mecánica están involucrados varios factores, que tienen gran influencia sobre las características finales del polvo, entre estos factores se encuentran:

- Tipo de molienda (alta energía- baja energía)
- Material de los cuerpos moledores
- Tiempo de molienda
- Velocidad de molienda

El tipo de molienda tiene gran influencia sobre el resultado del proceso, el cual depende del tipo de molino que se utilice, entre los cuales se encuentran los planetarios de bolas, vibradores de bolas y de rodillos. Dependiendo del objetivo, con molienda de alta energía se obtienen disminuciones de tamaño en cortos tiempos de proceso, con los cuales, se pueden alcanzar partículas de tamaño nanométrico y distribuciones de tamaño más estrechas. Por su lado, con moliendas de baja energía se logra menor contaminación y funciona como método de dispersión [21].

El material de los cuerpos moledores puede tener una influencia en el resultado final de la mezcla mecánica. Existen diferentes materiales disponibles para estos cuerpos moledores, entre ellos acero inoxidable, zirconia, acero endurecido y nitruro de silicio. La principal diferencia entre ellos es la dureza; para el caso del acero inoxidable se tiene una dureza aproximada de 2.4 GPa, este es uno de los materiales más comunes. En cambio, para cuerpos moledores elaborados en zirconia, la dureza se encuentra alrededor de 12.5 GPa, además estas tienen una buena resistencia a la abrasión.

Asano et al. [22] trabajaron con mezclas de magnesio y titanio, encontrando que la estructura cristalina de aleaciones de Mg_x-Ti_{100-x} , está altamente influenciada por el material de los cuerpos moledores y el recipiente de molienda. Es así, que para una aleación de Mg80-Ti20, se tiene que después de una molienda de 200 horas, con el uso de cuerpos moledores de zirconia se obtiene una combinación entre estructuras cristalinas HCP y FCC. En cambio, si el material molidor es acero inoxidable, el polvo presenta solamente la fase HCP, lo cual muestra que los polvos no sufren un cambio significativo de estructura cristalina.

El tiempo cumple un rol fundamental en la molienda mecánica de bolas, debido a que este tiene una marcada influencia sobre las propiedades estructurales, morfológicas, de estabilidad térmica, mecánicas, químicas y físicas de los materiales molidos. A su vez, el tiempo de molienda depende de otras variables del proceso como la relación polvo/cuerpos moledores y la velocidad de molienda. Cabe destacar que se debe buscar un estado estable entre la fractura y la soldadura en frío, que son los principales fenómenos que ocurren durante el proceso [8]. Igualmente, este va a depender del tipo de molino empleado. Por ejemplo, los molinos de bolas de alta energía permiten que la reacción en estado sólido, las transformaciones de fase y la reducción del tamaño de partícula, se logren en un tiempo más corto en comparación con los molinos de bolas de baja energía [21].

Por su parte, la velocidad de molienda también es una variable muy importante. Ésta igualmente permite controlar la reducción del tamaño de partícula, refinamiento de grano, reacciones en estado sólido y transformaciones de fase. La definición de este parámetro está estrechamente relacionada con la energía que se suministra al polvo. Sin embargo, existen algunas limitantes, porque no en todos los casos es beneficiosa una mayor velocidad para una mayor energía; puede ocurrir contaminación del polvo debido a la alta fricción con los cuerpos moledores cuando estos sufren desgaste. Además, las bolas puede pasar mayor tiempo sobre las paredes del recipiente, evitando el contacto abrasivo con el polvo, y por último, también puede suceder un aumento en la temperatura, lo cual no siempre es deseado [21].

2.4. Mezclas magnesio-titanio

Se han reportado técnicas que permiten superar la dificultad de la diferencia en las temperaturas de trabajo de ambos materiales, entre ellas se encuentran *Spark Plasma Sintering* (SPS) [23]-[24] y *Disintegrated Melt Deposition* (DMD) [6]-[7]-[25]. Sin embargo, a pesar de algunos factores que podrían favorecer la formación de una aleación como: una diferencia de radios atómicos inferior al 10%, poseer la misma estructura cristalina (HCP) y no haber gran diferencia en las electronegatividades, la diferencia de valencia, que para el titanio es de 4 y para el magnesio es de 2, hace que se vea limitada la posibilidad de formar una solución sólida [13]. Igualmente, como se muestra en la Figura 2, en el diagrama de fase de ambos no es apreciable la formación de soluciones sólidas, ni intermetálicos a ninguna condición de temperatura o de composición. Es por esto, que en condiciones de equilibrio es difícil obtener algo diferente a un material compuesto con estos dos materiales.

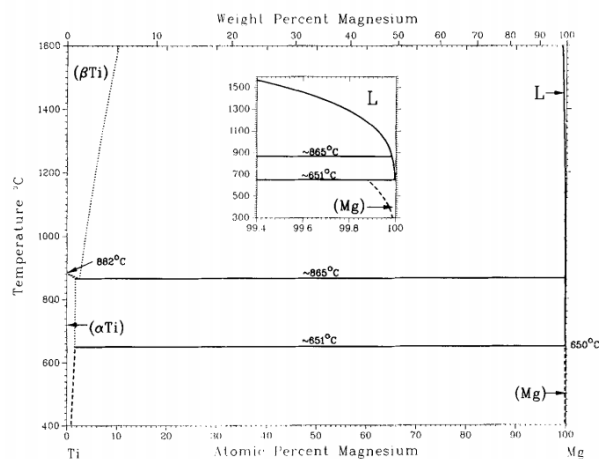


Figura 2. Diagrama de fases magnesio- titanio [4].

Igualmente, los límites de solubilidad a temperatura ambiente son muy reducidos. Se tiene que la solubilidad del magnesio en el titanio es de 0.2%at (0.5%wt) y en el otro caso, la solubilidad del titanio en el magnesio es aún menor, 0.05%at (0.09%wt) [9]. Además de la gran diferencia entre las temperaturas de fusión, que está por encima de los 1000°C, teniendo en cuenta que la temperatura de ebullición del magnesio se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del titanio, se presenta un reto para su procesamiento.

En cuanto al desempeño mecánico de materiales de matriz de magnesio y refuerzo de titanio, se destaca el trabajo de Umeda et al. [23], en el cual encontraron que con 3%wtTi, se presentaban los mayores valores en resistencia mecánica en tensión, en esfuerzo de cedencia (192 Mpa) y resistencia última a tracción (251 MPa). En este caso, tiene la particularidad el procesamiento previo de las materias mediante atomización por agua antes del proceso de consolidación a través de SPS. Sin embargo, con los mismos materiales, pero sin realizar el procesamiento previo, se obtienen mejores valores de elongación, alrededor del 15% comparado con un 10% del magnesio pulvimetalúrgico. El mejoramiento de esta propiedad es de suma importante debido a que la poca ductilidad del magnesio es una de sus limitaciones.

El comportamiento de resistencia a la compresión, igualmente es importante. Meenashisundaram y M. Gupta [6], evaluaron dicha propiedad, Encontrando el mejor comportamiento para Mg-2.5%wtTi, obtenido por el proceso por DMD. En este trabajo, el uso de partículas de tamaño nanométrico de titanio, entre 30-50 nm, genera una disminución en el valor del coeficiente de expansión térmica del Mg, y por lo tanto incrementando su estabilidad dimensional. Además, los nanocompuestos mostraron un refinamiento de grano significativo y una mejora sustancial en la dureza con la adición de Ti.

Las temperaturas de trabajo varían de acuerdo al tipo de proceso empleado. En términos generales se trabajan con temperaturas para generar un sobrecalentamiento y bajo una atmosfera inerte que evite una oxidación del magnesio. Es por ello, que la mayor temperatura utilizada es de 750°C. En algunos casos, es utilizado un proceso posterior de extrusión en caliente entre 350°C y 450°C, con el fin de obtener piezas cilíndricas a partir de los polvos [6]-[23]-[26]. Rashad et al. [26] reportan un proceso semipulvimetalúrgico en el cual no emplean molienda, sino una mezcla de polvos metálicos con la composición Mg-10%wtTi en un solvente orgánico, adicional a esto, el proceso de sinterizado lo realizan mediante un horno convencional a 630°C, obteniendo una consolidación exitosas del material, incluyendo una mejora en la ductilidad.

2.5. Prensado isostático en caliente (HIP)

El prensado isostático en caliente, más conocido como HIP, por sus siglas en inglés (*Hot Isostatic Pressing*), es un proceso que busca mediante la aplicación de gas a altas presiones y temperaturas, densificar componentes presinterizados, consolidar polvos o unir superficies. En estas condiciones de calor y presión, los poros internos o los defectos dentro de un cuerpo sólido colapsan y se unen por difusión. Tanto el polvo encapsulado como los componentes sinterizados se densifican para brindar mejores propiedades mecánicas y una reducción en la dispersión de las propiedades, dando que se puede evitar el crecimiento del tamaño de grano [27].

El prensado isostático consiste en la aplicación de presión en todas las direcciones. Al hacer uso de un gas para la aplicación de dicha presión se obtiene un resultado más uniforme e igualmente evitar el contacto con agentes externos que pueden generar fricción y así inducir variaciones en la aplicación de la presión.

El proceso de HIP se puede realizar con diferentes tipos de ciclos tanto de presión como de temperatura. Se clasifican en cuatro tipos [28]:

- Ciclo 1: Es un ciclo de carga en frío, donde la temperatura aumenta y después de un tiempo aumenta la presión, alcanzando ambos su pico al mismo tiempo; esto proporciona un buen control geométrico en la encapsulación de la pieza.
- Ciclo 2: Es un ciclo de carga en caliente, donde la temperatura empieza a aumentar con presión baja de gas, y se aplica la presión después de que la temperatura ha alcanzado el valor deseado.
- Ciclo 3: En este la temperatura se eleva solo después de que la presión alcanza su valor deseado, de modo que la recristalización de las partículas de polvo se mejora a través de la deformación plástica, permitiendo el uso de una temperatura más baja.
- Ciclo 4: Un ciclo de equilibrio, donde la presión y la temperatura aumentan simultáneamente, para reducir el tiempo de procesamiento.

El proceso de HIP es utilizado en piezas fundidas, materiales cerámicos y materiales a partir de polvos metálicos. Específicamente en la producción y manufactura de piezas pulvimetalúrgicas, se presentan las ventajas de poder obtener un material homogéneo, propiedades isotrópicas y disminuir la segregación. La presencia de segregaciones en la estructura de los materiales es perjudicial, debido a que estas generan variación de las propiedades. Además, se mejora el refinamiento de grano, permite la elaboración de piezas complejas y para algunas aplicaciones específicas podría existir una reducción de costos [28].

El uso del prensado isostático en caliente se ha empleado en diversas aplicaciones, especialmente aeroespaciales [29]. En dicha área, esta técnica es una estrategia prometedora para la obtención de dispositivos de alto desempeño, con una defectología mínima que aseguren operaciones de alta integridad a largo plazo. A medida que las exigencias de bajo peso y alta integridad continúan aumentando, se establecen mayores niveles de rendimiento.

Los resultados obtenidos con la aplicación del prensado isostático en caliente para diferentes materiales han mostrado la mejora en sus propiedades, especialmente mecánicas. Wener et al. [30] reportan mejoras en el desempeño de una aleación AZ91 obtenida por fundición en arena y con HIP, lograron un leve aumento en la densidad final y buenos resultados en la resistencia a la tracción, debido a una reducción de la porosidad de la fundición y una estructura de precipitación más fina. Igualmente, Zhoun et al. [31] para una aleación Mg-6Gd-3Y-0.5Zr (GW63), obtuvieron mejoras gracias al uso de prensado isostático en caliente, encontrando que en muestras que se sometieron a este proceso comparadas con las que no, el esfuerzo último a tracción aumentó de 269 a 335 MPa, el esfuerzo de cedencia pasó de 204 a 218 MPa y en la elongación tuvo una mejora de 1.21% a 5.06%. En cuanto a materiales que contengan tanto titanio como magnesio, Suryanarayana [13] reporta la elaboración de un material Ti-9%wt Mg, bajo las condiciones de 700°C y 40000 psi durante 1 hora. El procesamiento previo lo realizó mediante molienda mecánica, pero el resultado de la consolidación del material final no fue exitoso.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudiar la influencia del prensado isostático en caliente (HIP) sobre algunas características de mezclas Mg-10%wtTi fabricadas a partir de polvos metálicos.

3.2. Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones de mezclado de polvos de magnesio y titanio que permitan obtener una distribución homogénea del Ti en la matriz de Mg.
- Establecer el efecto de la presión de compactación de la mezcla de polvos sobre la densidad y la microestructura de las muestras en verde.
- Evaluar el efecto de la temperatura y tiempo del proceso de sinterizado en la densidad y microestructura de las muestras.
- Estudiar el efecto de la temperatura del proceso de prensado isostático en caliente (HIP) sobre la densidad, microestructura y dureza de la mezcla Mg-10%wtTi.



4. METODOLOGÍA

4.1. Molienda de polvos metálicos

Como materia prima se emplearon polvos comerciales de magnesio y titanio. Estos polvos se sometieron a un proceso de molienda, seleccionando las condiciones del proceso de acuerdo a trabajos previos desarrollados en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT [32], tomando como criterio de selección aquellos con menor D_{80} . En todos los casos los procesos de molienda y mezclas de polvos se realizaron haciendo uso de un molino de bolas de alta energía Emax Retsch, recipientes de acero inoxidable con un recubrimiento de zirconia y cuerpos moledores de zirconia.

Para la manipulación de las muestras se empleó una cámara de guantes, que cuenta con una atmósfera de argón, con condiciones controladas ($O_2 < 0.5$ ppm, $H_2O < 0.5$ ppm); esto con el fin de garantizar una atmósfera inerte dentro del recipiente de molienda y así evitar reacciones indeseadas de los polvos. Se utilizó una relación bolas/polvo de 8:1 y 1.5% en peso de ácido esteárico como agente controlador de proceso. La molienda del magnesio se llevó a cabo en dos pasos. Una primera molienda con cuerpos moledores de 10 mm a 600 rpm durante 10 horas y posteriormente, una segunda etapa con cuerpos moledores de 3 mm a 600 rpm durante 5 horas. De otro lado, la molienda de titanio se hizo en un solo paso, empleando una relación de bolas/polvo de 4,6:1 y 20 mL de n-Hexano como agente controlador de proceso. En este caso, utilizando cuerpos moledores de 3 mm y el molino operando a 1700 rpm durante 2 horas. Luego del proceso de molienda, los polvos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido, usando un equipo JEOL JSM-6490LV, lo cual permitió estudiar la morfología y tamaño de las partículas. Para determinar la distribución de tamaño de las partículas, se realizó el análisis de estas imágenes mediante el Software ImageJ, empleando el diámetro de Feret en cada partícula y se hizo el análisis estadístico para obtener el D_{80} de cada uno de los materiales de partida.

4.2. Mezclas magnesio-titanio

Para realizar las mezclas de ambos materiales se adicionó un 10% en peso de titanio. Dichas mezclas se realizaron en diferentes condiciones de tiempo y velocidad, en el molino de bolas de alta energía Emax Retsch, las cuales se muestran en la *Tabla 1*. Según lo observado por microscopía óptica, se seleccionaron las mezclas 1 y 4 para realizar la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, además, de análisis EDS.

4.3. Compactación de las mezclas magnesio-titanio

Luego de obtener las mezclas de los polvos, se procedió al proceso de conformado. Se empleó una prensa uniaxial Carver 12T, obteniendo piezas de dimensiones $5 \times 5 \times 10$ mm, adicionando estearato de magnesio como agente lubricante sólido. Para evaluar el efecto de la presión de compactación, se empleó la mezcla 2, utilizando presiones de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 toneladas. Posteriormente, se usó el microscopio óptico Nikon Eclipse E200, para observar las microestructuras. Los valores de densidad se estimaron a partir de los lados de las piezas, empleando un micrómetro Mitutoyo con una incertidumbre de 0.001 mm; para obtener el valor del

peso se utilizó una microbalanza Metter Toledo-UMX5 con incertidumbre de 0.1 μg . Con estos datos, aplicando la definición de densidad, se obtuvieron los valores para cada caso. Para obtener la densidad relativa se tomó un valor teórico de 1,852 g/cm^3 para este material, calculado a partir de la regla de las mezclas, con valores teóricos de densidad del magnesio de 1,739 g/cm^3 y de 4,506 g/cm^3 para el titanio

Tabla 1. Condiciones de velocidad y tiempo para las mezcla de polvos de magnesio y titanio

Mezcla	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)
1	300	3
2	600	3
3	600	6
4	600	10

4.4. Sinterizado en horno

Con el fin de evidenciar el efecto de la temperatura sobre el proceso de sinterización, se utilizó un grupo de muestras previamente procesadas bajo las mismas condiciones, en este caso se realizó sobre muestras prensadas a 3 toneladas de la mezcla 1. En un horno tubular con flujo de argón, se emplearon temperaturas de 600, 610, 620, 630, 640, 650°C con un tiempo de sostenimiento de 3 horas. Estas muestras fueron analizadas por medio de microscopía óptica, con el fin de determinar el efecto de la temperatura sobre el material y de esta forma determinar la temperatura de trabajo más adecuada para el proceso de sinterizado. Para evaluar el tiempo de sinterizado se realizaron sinterizaciones a la temperatura seleccionada en el paso anterior, con tiempos de 1, 2 y 3 horas. Estas muestras se analizaron primero por microscopía óptica y luego por difracción de rayos X a través de un difractómetro EMPYREAN Malvern Panalytical en modo $\theta-2\theta$ con ánodo de Co, con el objetivo de encontrar la influencia del tiempo de sinterizado en la estructura cristalina final. Por último, se tomaron las medidas de densidad con el método mencionado anteriormente. Muestras de las mezclas 1 y 4, fueron compactadas uniaxialmente con las condiciones establecidas en el numeral 4.3 y luego se sometieron a un tratamiento térmico de sinterizado con la rampa que se muestra en la Figura 3, la cual fue establecida con los resultados de los ensayos descritos anteriormente en este mismo apartado. Estas muestras fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido y su composición química estudiada por análisis EDS. Finalmente se llevaron a cabo las medidas de densidad y dureza Vickers con una carga de 5 kg.

4.5. Sinterizado mediante prensado isostático en caliente

Para el proceso de sinterizado a través de prensado isostático en caliente, se realizaron tres ensayos, el primero de ellos a una temperatura de 580°C durante 7

horas a una presión de 14500 psi. En el segundo, igualmente a 580°C pero por 3 horas y con una presión de 25000 psi, y finalmente a una temperatura de 700°C durante 1,5 horas con una presión de 25000 psi. En la Figura 4, se muestran en detalle las rampas de temperatura y presión de cada uno de los procesos. Los procesos se realizaron sobre las mezclas 1 y 4. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, densidad y dureza.

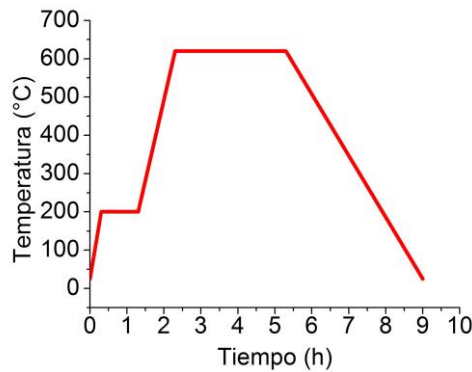


Figura 3. Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de sinterizado

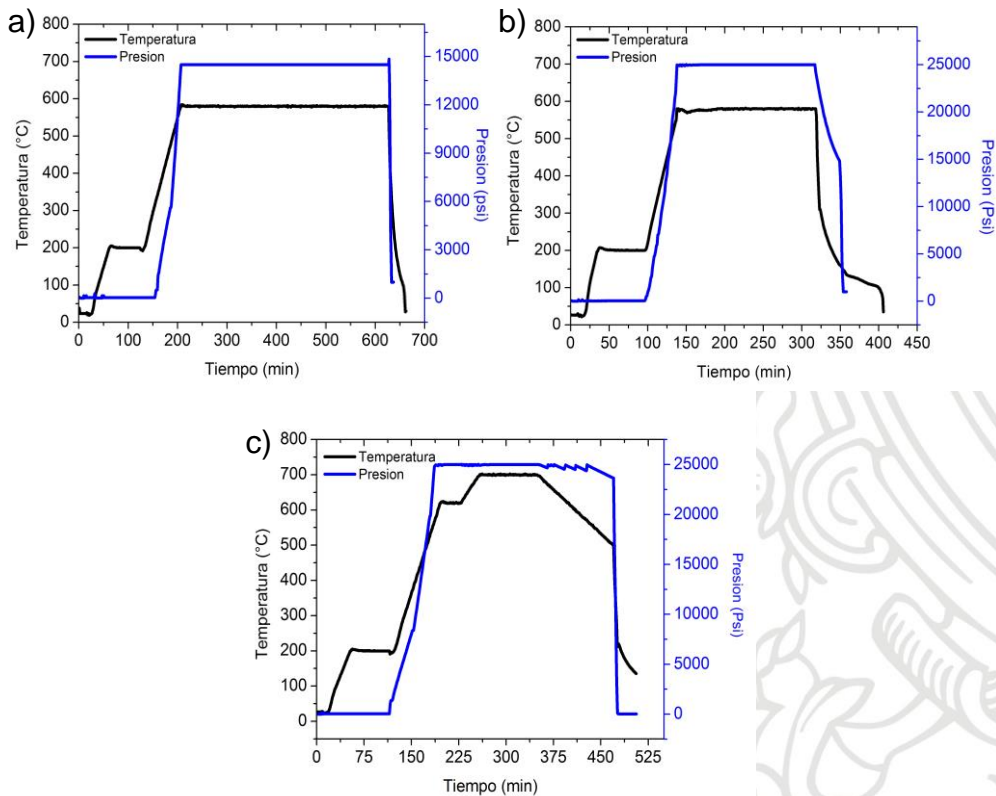


Figura 4. Rampas de presión y temperatura del proceso de HIP a) a 580°C durante 7 horas a una presión de 14500 psi (HIP1) b) a 580°C durante 3 horas a una presión de 25000 psi (HIP2) c) a 700°C durante 1,5 horas a una presión de 25000 psi (HIP3).

5. RESULTADOS

5.1. Molienda y mezcla de polvos metálicos

En la Figura 5 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos de magnesio. En la Figura 5a se observan los polvos en estado inicial, los cuales tienen una forma esférica con D_{80} de $36.75 \mu\text{m}$. En la Figura 5b se muestra el polvo de magnesio molido después de un proceso de 10 horas con cuerpos moledores de 10 mm a una velocidad de 600 rpm; allí se evidencia que las partículas tienen forma de placas, la cual es reportada en la literatura como la forma más común en que se deforman los polvos de magnesio [10]. Lo anterior está relacionado con que el plano comprimido consiste principalmente de un plano basal en la estructura HCP del Mg. Para este punto de molienda el tamaño de partícula calculado fue un D_{80} de $31.39 \mu\text{m}$. Comparado con el tamaño inicial no hay una disminución muy significativa debido a aglomeración de las partículas molidas. Por lo anterior, luego del uso de cuerpos moledores de 3 mm durante 5 horas a la misma velocidad se logró un proceso de desagregación y fractura de partículas como se muestra en la Figura 5c. Para este último proceso se obtuvo un D_{80} de $16,65 \mu\text{m}$, lo cual muestra una disminución considerable sobre el tamaño inicial de las partículas; sin embargo, se observa que la morfología de las partículas sigue siendo de tipo placas. La molienda del magnesio presenta dificultades durante la molienda, debido a la facilidad con que se da la soldadura en frío. Además, en general el magnesio no fractura con facilidad sino que sufre un proceso de deformación plástica y es por ello, que lograr una disminución en el tamaño de partícula resulta ser en un proceso complejo [33].

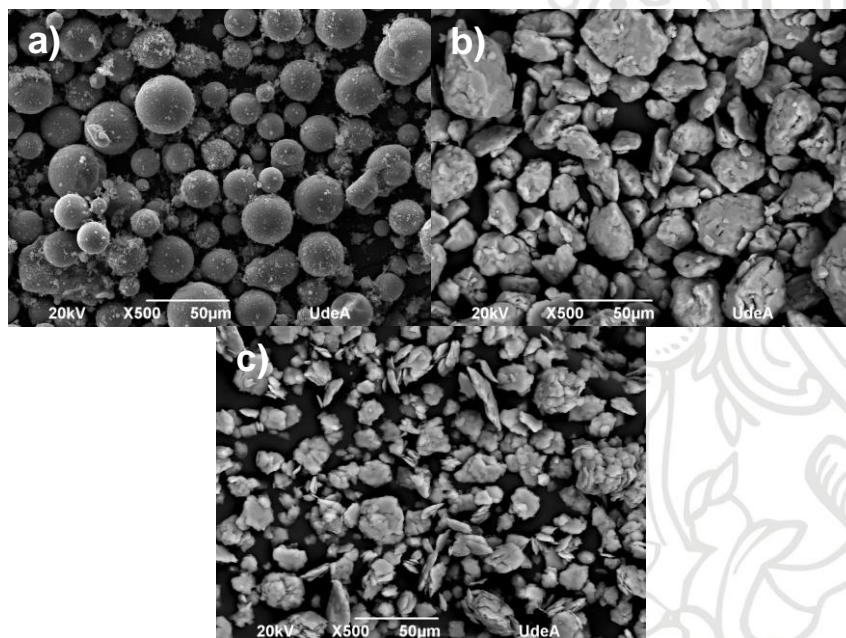


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos de magnesio **a)** estado inicial **b)** después de 10 horas de molienda con cuerpos moledores de 10 mm a 600 rpm **c)** después de 5 horas adicionales de molienda con cuerpos moledores de 3 mm a 600 rpm.

En la Figura 6 se observan imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos de titanio. En la Figura 6a se muestran los polvos en su estado inicial, los cuales, al igual que el magnesio, presentan una forma esférica pero con un D_{80} de 48,20 μm . Después de un solo proceso de molienda a 1700 rpm durante 2 horas, se logra una disminución en el tamaño de partícula como se evidencia en la Figura 6b. Este proceso se realizó a mayor velocidad debido a que el titanio requiere de mayor energía para la conminución y el uso de un agente controlador de proceso líquido, permite un proceso más eficiente de molienda [34]-[35]. Como puede evidenciarse, la forma de las partículas tiende a ser irregular pero no aplanada como las de magnesio, lo cual ya es conocido para este material [10]. En esta molienda a pesar de observarse un gran número de partículas muy pequeñas, aún se aprecian partículas grandes (Figura 6b), lo cual en conjunto genera un D_{80} de 17,84 μm .

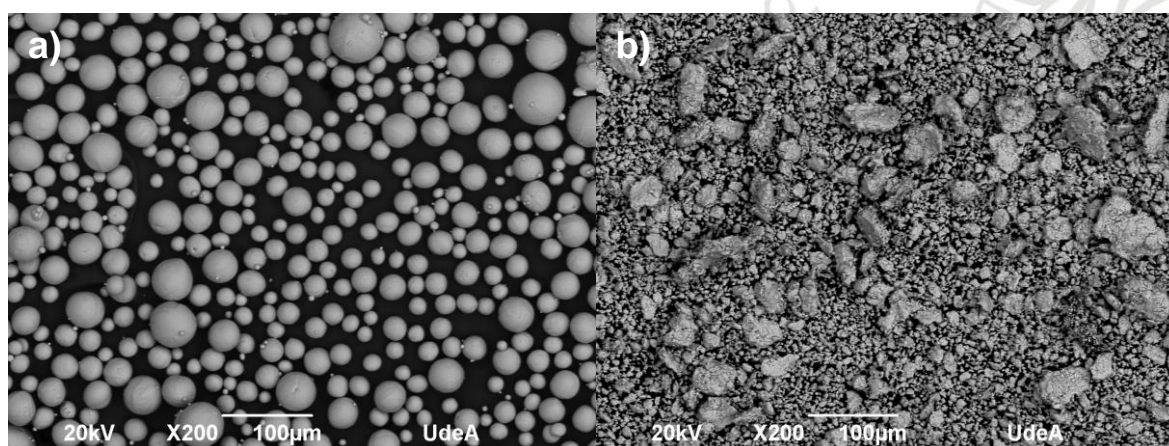


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos de titanio
a) estado inicial b) molido durante 2 horas a 1700 rpm

El proceso de molienda previo de los componentes, ha sido reportado como una estrategia que permite aumentar la solubilidad en mezclas de metales [9] y por lo tanto se espera influya en la respuesta final del material obtenido, gracias al incremento en la energía libre de las especies involucradas luego de ser premolidas [9].

A partir de los polvos obtenidos de las moliendas tanto de magnesio como de titanio, se hizo la mezcla con 10% en peso de titanio [26]-[33]. Las mezclas se realizaron a velocidades relativamente bajas de 300 rpm y 600 rpm, con el fin de lograr una adecuada mezcla entre las partículas de ambos metales; altas velocidades de mezclado podrían generar una alta aglomeración y soldadura en frío, factores que no permitirían una distribución uniforme. Estos fenómenos se podrían contrarrestar con el uso de un agente controlador de proceso, pero está demostrado que el uso de este, puede limitar la unión entre los dos componentes de la mezcla [36]-[37]. Con respecto a los tiempos de mezcla, que permite lograr homogeneización de las partículas de titanio en el magnesio, se tienen reportes de tiempos de 10 horas [33] para otro tipo de molino. Dado que el molino empleado en este trabajo es de mayor energía, se toma dicho tiempo como el mayor tiempo para llevar a cabo la mezcla entre ambos metales y adicionalmente se utilizaron otros dos tiempos más cortos, como son 3 y 6 horas.

En la Figura 7, se observan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las mezclas 1 y 4, que son de 300 rpm durante 3 horas y 600 rpm durante 10 horas, respectivamente. En la Figura 7a se observan las partículas después del proceso de mezcla de menor energía, velocidad menor y menor tiempo; allí se observan aglomerados de las partículas de magnesio, esto posiblemente debido a la combinación de soldadura en frío y una alta deformación plástica. Entre tanto, algunas partículas de titanio, se deformaron en forma de placa, pero en general se observaron como de menor tamaño respecto al magnesio. Para el caso de la mezcla de mayor energía como se muestra en la Figura 7b, se observan partículas de magnesio con diferente geometría comparado con el polvo de la mezcla 1. En esta ocasión no se aprecia tanto el fenómeno de soldadura en frío, seguramente debido al tiempo y velocidad empleados. Puede considerarse que la acumulación de deformación plástica, condujo a endurecimiento y por tanto, las partículas pasan a un comportamiento más frágil, permitiendo así mayor facilidad de ocurrencia de fractura [33]. En algunos casos, se observa grandes aglomerados de partículas pequeñas.

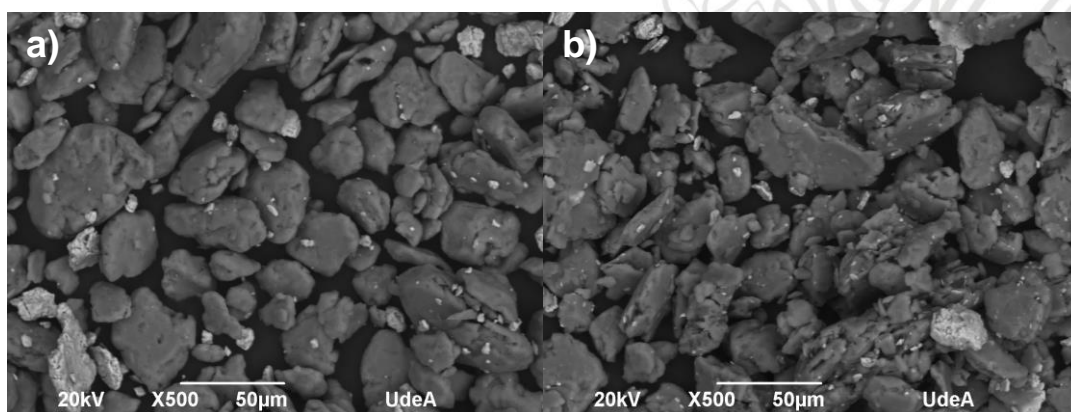


Figura 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de mezclas de Mg-10%wtTi **a)** mezcla 1 - 300 rpm durante 3 horas **b)** mezcla 4 - 600 rpm durante 10 horas.

En la Figura 8 se muestran los patrones de difracción para los polvos de magnesio y titanio, así como las mezclas 1 y 4. Los difractogramas muestran los picos característicos de estructuras HCP de cada uno de los metales. En el caso de las mezclas se observa la presencia de los picos de magnesio, los cuales son de mayor intensidad especialmente los que se encuentran entre 35° y 45° y además, la presencia de dos picos de titanio en las posiciones de 44° y 47° , estos de baja intensidad. Así, como era de esperarse, después del proceso de mezcla se sigue conservando la estructura HCP para ambos metales. Una diferencia entre el polvo molido y el material obtenido luego de mezcla, está en la intensidad del pico ubicado en 40° , el cual corresponde al plano (002), asociado al plano basal (001), de una estructura HCP, indicando el apilamiento de los mismo [10]. Finalmente, comparando los difractogramas de las mezclas y a pesar de existir una diferencia en la energía suministrada a los polvos, no se evidencian cambios cristalinicos significativos.

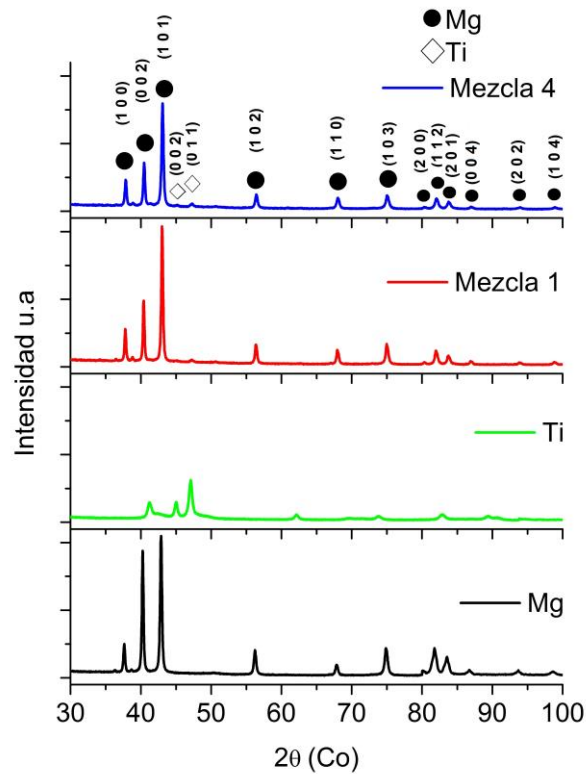


Figura 8. Difractograma de polvos de Mg molido, Ti molido y mezclas 1 y 4.

5.2. Compactación uniaxial de la mezcla Mg-10%wtTi

El proceso de compactación es importante, debido a que este permite la conformación de la pieza, brindar una forma útil a los polvos y determina una densidad inicial. En esta etapa es primordial una presión que logre la cohesión entre los polvos, de manera que durante la manipulación de la pieza en verde, no haya una pérdida significativa de material; y además, se busca que no ocurran agrietamientos. Para ello se evaluaron diferentes presiones de compactación y su efecto en la densidad relativa, tanto en verde como luego del tratamiento en el horno. Los resultados para la mezcla 2 se muestran en la Figura 9. El comportamiento obtenido muestra que la densidad relativa va aumentando a medida que se eleva la presión empleada para la compactación hasta alcanzar un máximo de densidad, alrededor de 450 MPa. Este comportamiento significa que por más presión que se aplique por encima de ese valor, no se logrará incrementar esta propiedad; esto ya ha sido observado en diferentes metales [38]-[39]. En este tipo de curvas se presentan diferentes zonas; la primera de ellas de reordenamiento, la segunda de compresión de la muestra y por último la zona de deformación homogénea. En el presente caso la densidad relativa máxima en verde alcanzada está alrededor del 91%. En la Figura 10, se muestran las micrografías en verde de las muestras compactadas, donde se observa claramente como a medida que aumenta la presión, se va dando una disminución de los espacios entre partículas, permitiendo así un aumento en la densidad.

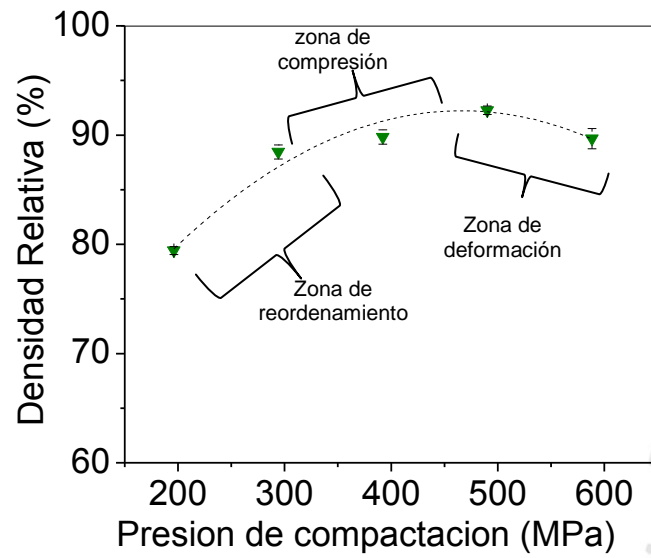


Figura 9. Curva de densidad relativa en verde vs presión de compactación de polvo Mg-10%wtTi (Mezcla 2).

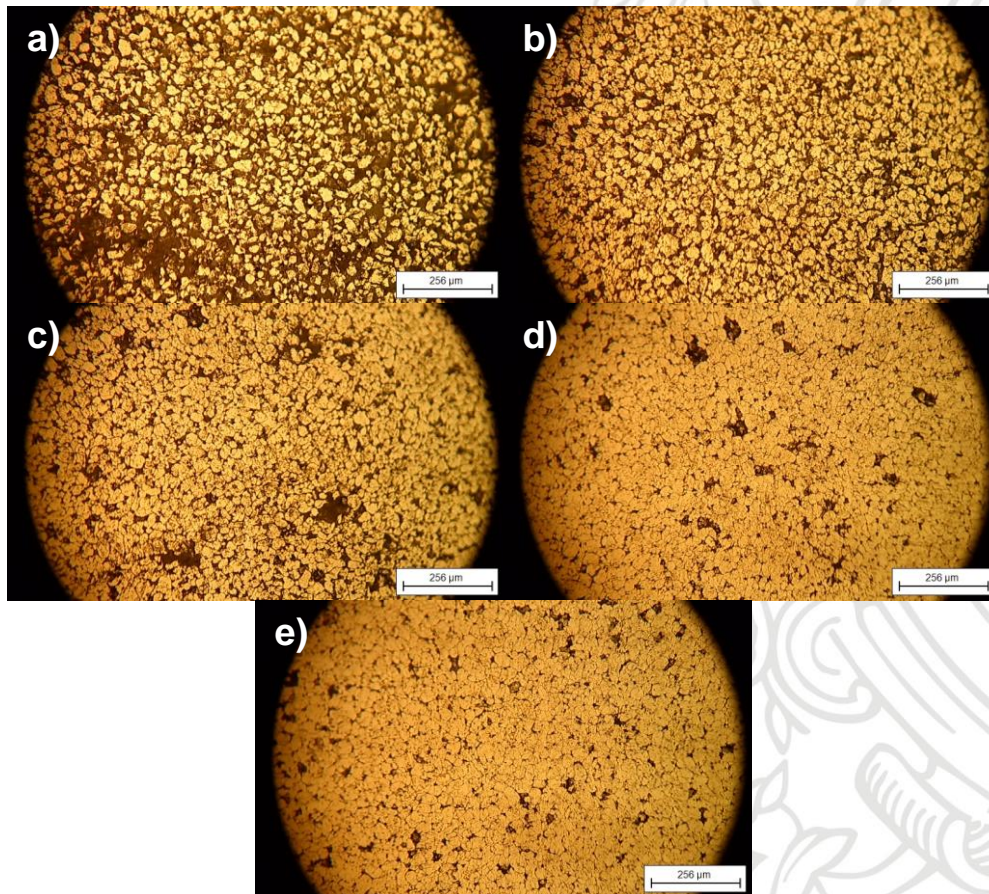


Figura 10. Micrografías ópticas de las muestras (Mezcla 2) compactadas a diferentes presiones **a)** 200 Mpa **b)** 300 Mpa **c)** 400 MPa **d)** 500 MPa y **e)** 600 MPa.

5.3. Sinterizado

5.3.1. Tratamiento en horno a presión ambiental

Luego del prensado, se procedió a evaluar la temperatura de sinterizado. Se tiene como límite superior la temperatura de fusión del magnesio de 650°C, dado que la temperatura de fusión del titanio es mucho más alta (1668 °C). Por ello se evaluaron temperaturas entre 600°C y 650°C, para la mezcla 1; los resultados se muestran en la Figura 11. Para las temperaturas entre 600°C y 620°C (Figura 11 a-c), se observa una microestructura homogénea con una buena distribución de las partículas de titanio y con una matriz homogénea y continua. No obstante, para temperaturas a partir de 630°C (Figura 11 d-f), se nota un cambio considerable, donde se destacan unas zonas oscuras que muy seguramente están asociadas a oxidación de la matriz debido a la temperatura. Esto no es deseable para el material final, por lo cual se establece como temperatura de trabajo máxima 620°C.

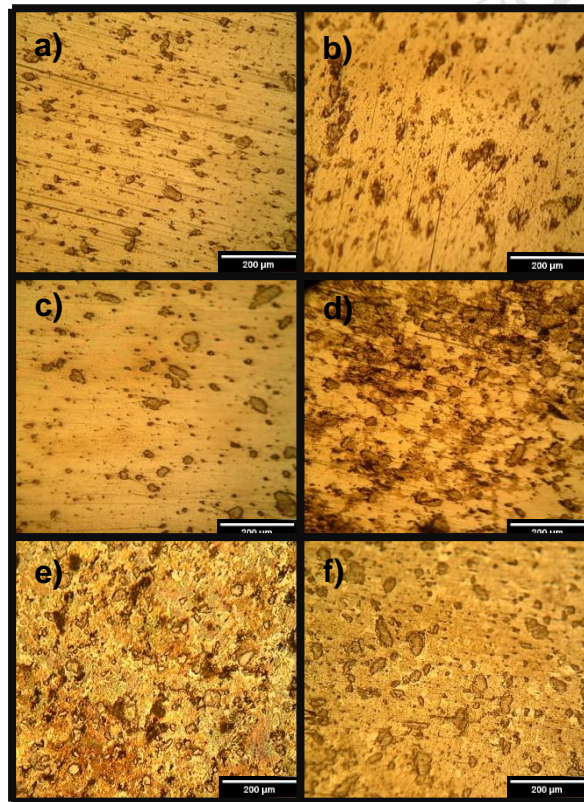


Figura 11. Micrografías ópticas de muestras (Mezcla 1) sinterizadas a) 600°C b) 610°C c) 620°C d) 630°C e) 640°C f) 650°C

Los resultados del efecto del tiempo de sostenimiento a la temperatura anteriormente determinada de 620°C para la mezcla 2, se muestran en la Figura 12. Se observa en todos los casos una distribución homogénea de partículas de titanio en una matriz de magnesio, la cual presenta gran cohesión, evidenciando la ausencia de espacios apreciables entre las partículas, los cuales sí fueron observados en su estado en verde (Figura 10); estos espacios se cierran gracias al proceso de sinterizado. En dicho proceso ocurre una fluencia del material dada la

temperatura empleada, generando cuellos de sinterizado, los cuales van aumentando con el tiempo, hasta lograr la unión de las partículas. Se observa un buen proceso de densificación. Para corroborar dicho proceso se realizó la medida de la densidad y los resultados se muestran en la *Tabla 2*, donde se tienen valores muy similares a pesar del aumento en el tiempo de sinterizado. Este valor se encuentra alrededor del 98% de densidad relativa, lo cual indica un buen proceso de sinterizado. Por ende, se podría determinar que 1 hora es un tiempo suficiente para obtener un buen sinterizado y densificación para esta mezcla.

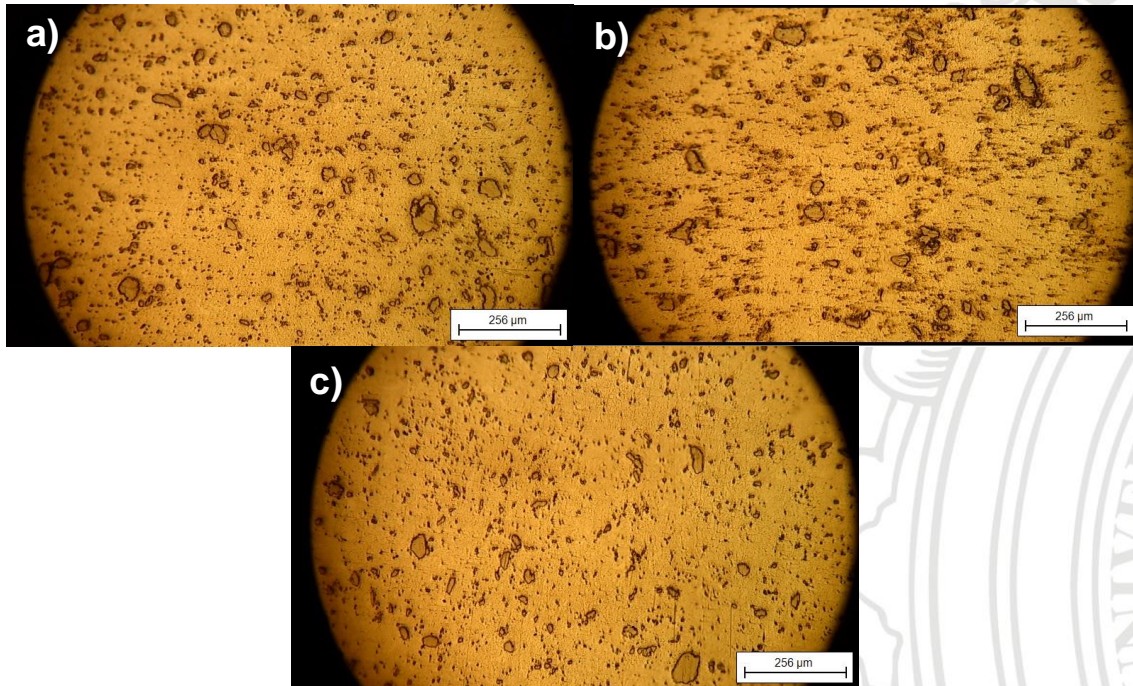


Figura 12. Micrografías ópticas de muestras (Mezcla 2) sinterizadas a 620°C durante varios tiempos **a)** 1 hora **b)** 2 horas **c)** 3 horas.

Tabla 2. Valores de densidad de las muestras sinterizadas de mezcla 2 a 620°C durante varios tiempos

	1 hora	2 horas	3 horas
Densidad relativa final (%)	98,66 ± 0,06	97,82 ± 0,03	98,04 ± 0,09

En la Figura 13 se muestra el difractograma de muestras las sinterizadas a 1 y 3 horas; entre ambas condiciones no hay una diferencia significativa, obteniendo el patrón característico del magnesio, adicional a los dos picos de titanio (44° y 47°). Se encuentra un pico en 55° que pertenece a MgO, indicando que a pesar del uso de flujo de gas inerte en el proceso de sinterizado, el magnesio alcanza a sufrir oxidación. El pico que se presenta en 98,9° corresponde al plano (104), dicho pico

presentó un aumento significativo de intensidad respecto al polvo, lo que puede estar asociado a un crecimiento preferencial en dicho plano debido al procesamiento del material.

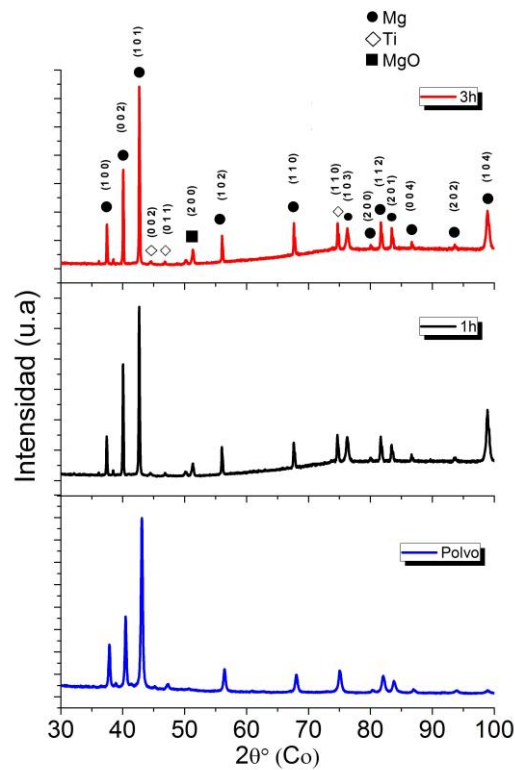


Figura 13. Difractograma de muestras (Mezcla 2) sinterizadas a 620°C a 1 y 3 horas

El efecto de las condiciones de sinterizado de las mezclas 1 y 4 se muestra en la Figura 14. Las microestructuras presentan algunas diferencias, como puede apreciarse en la Figura 14 correspondiente a la mezcla 1, (condición de menor energía), En esta se encuentran zonas claras, de aproximadamente 250 μm de diámetro, asociadas a zonas preferencialmente de magnesio, como se comprobó más adelante con análisis SEM-EDS (Figura 15). Es incierto, en este punto si estas zonas están relacionadas con aglomerados como los observados en la Figura 7a, originados en procesos de soldadura en frío durante la mezcla y donde no se presentan partículas de titanio o se deba a otros fenómenos más complejos durante el tratamiento térmico.

En contraste, para la muestra sinterizada de la mezcla 4, las partículas de titanio se encuentran finamente distribuidas en la matriz de magnesio como se muestra en la Figura 14b). En la Figura 16, se evidencia una buena distribución de las partículas de titanio en dicha muestra, esto es mayor dispersión y un tamaño más fino, en comparación con las observadas en la mezcla 1. Para ambos casos se observa una matriz compacta y continua, sin espacios apreciables entre las partículas, lo que denota un buen proceso de densificación. Los valores obtenidos de densidad relativa final se muestran en la *Tabla 3*, denotando un grado de densificación satisfactorio en

ambos casos aunque levemente superior para la mezcla 4. Los valores de dureza son iguales para ambas mezclas, con un valor alcanzado de 58 HV.

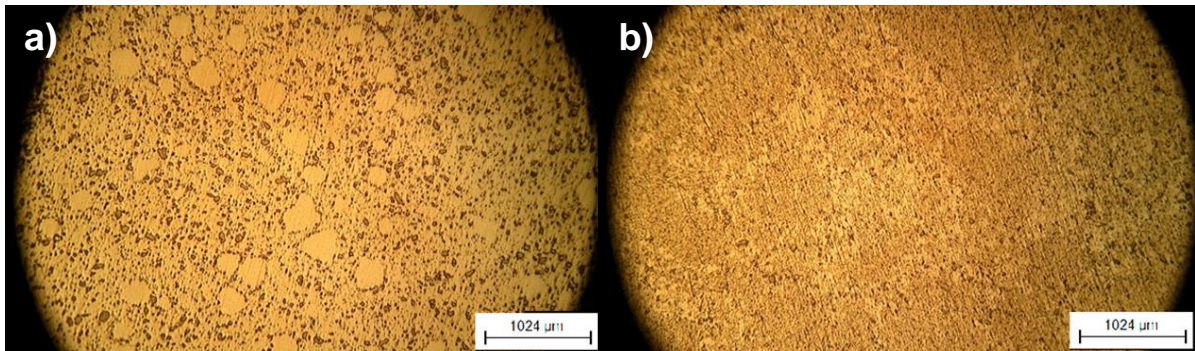


Figura 14. Micrografías ópticas de muestras sinterizadas a) mezcla 1 b) mezcla 4

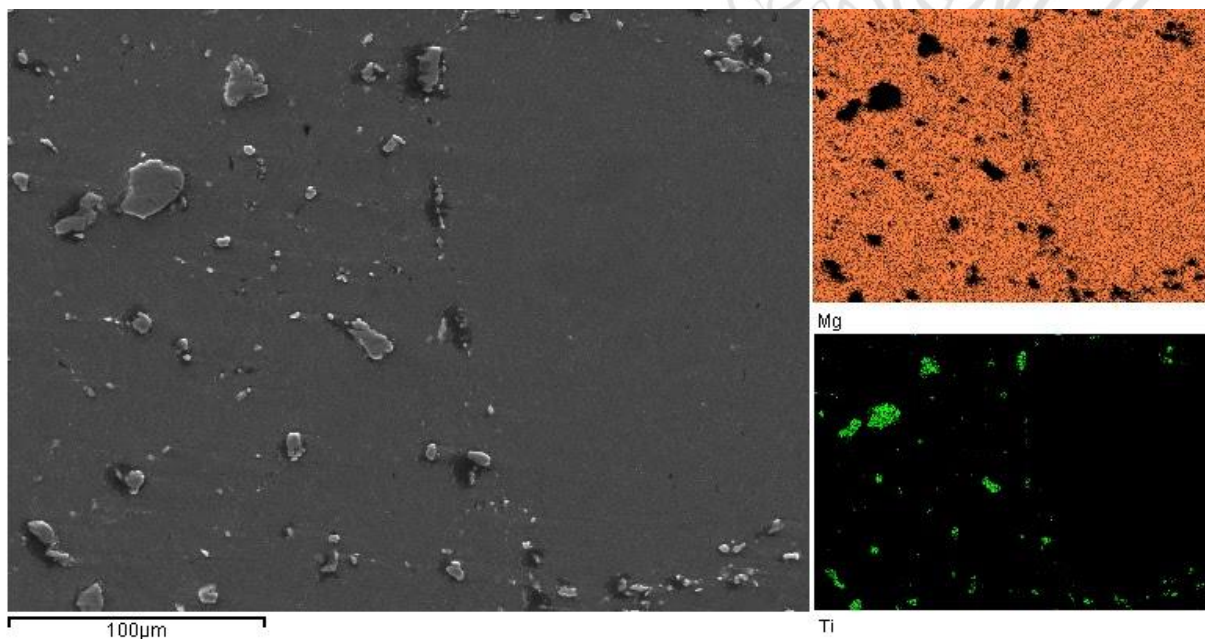


Figura 15. Imagen de microscopía electrónica de barrido de muestra de mezcla 1 sinterizada con análisis EDS

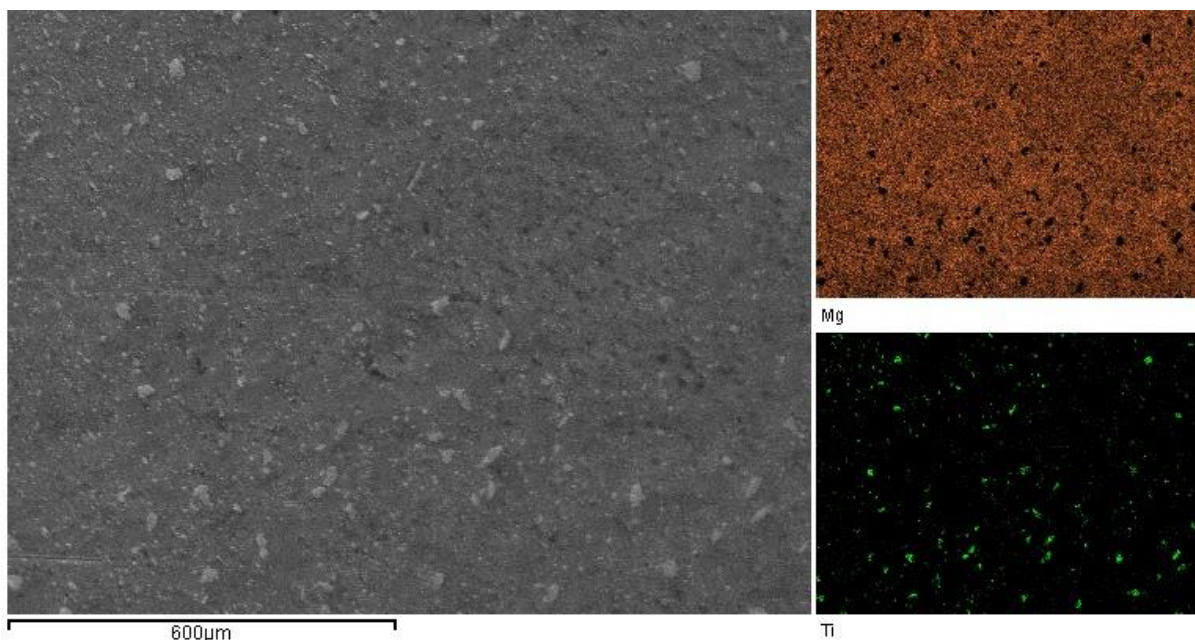


Figura 16. Imagen de microscopía electrónica de barrido de muestra de mezcla 4 sinterizada con análisis EDS

Tabla 3. Valores de densidad relativa y dureza para las mezclas sinterizadas

Muestra	Densidad relativa final (%)	Dureza (HV)
Mezcla 1	94,91 ± 0,02	58
Mezcla 4	95,27 ± 0,04	58

5.3.2. Prensado isostático en caliente

En la Figura 17 se muestran las micrografías ópticas de las muestras obtenidas mediante prensado isostático, la diferencia entre los procesos radica en que el HIP1 es de menor presión, pero mayor tiempo, en cambio, HIP2 es de menor tiempo, pero mayor presión, y para el tercer proceso se empleó la misma presión que en HIP2 pero con una temperatura por encima de la temperatura de fusión del magnesio, lo cual representaba un reto debido a la posibilidad de evaporación del Mg, como había sido reportado por otros autores [13]. Para la mezcla 1, se puede observar que después de los procesos HIP1 y HIP3, la microestructura es muy similar a la obtenida en horno (ver Figura 14), donde se destaca la presencia de zonas claras que corresponden a zonas primordialmente compuestas de magnesio. Entre tanto, para la misma mezcla, pero con proceso de HIP2, no se notó la presencia de dichas zonas y se observa una distribución más homogénea de las partículas de titanio. Estos resultados son la primera evidencia de que la formación de las zonas claras de Mg son generadas, al menos en parte, por las condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento térmico en el HIP.

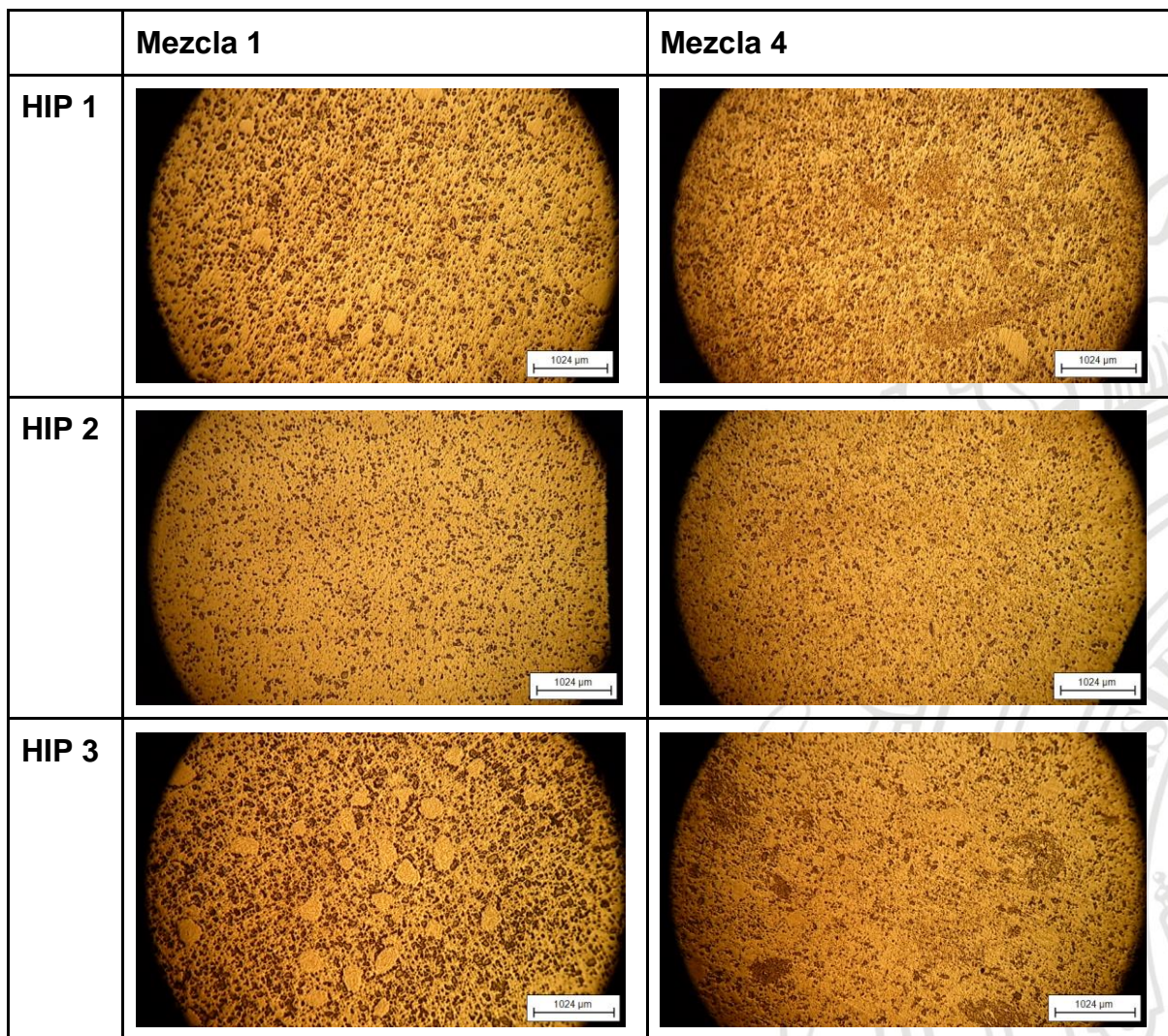


Figura 17. Microscopias ópticas de las muestras sinterizadas mediante HIP

Para las muestras sinterizadas de la mezcla 4, se observa cómo para el proceso HIP1 aunque se observan zonas claras, estas son muy escasas, similar a lo observado en el horno a presión atmosférica. Por otro lado, para el proceso HIP2, similar a la mezcla 1, no se observa la formación de dichas zonas claras. Ahora, en comparación con la muestra procesada en horno (ver Figura 14), la microestructura en general parece ser más uniforme, indicando que el proceso en el HIP además de una buena densificación, también ayuda a tener estructuras más homogéneas respecto a la distribución de las partículas de titanio.

Para el HIP3, aun cuando que se empleó una temperatura por encima de la temperatura de fusión del magnesio, no se registra pérdida apreciable de este metal, lo cual seguramente se debe a las condiciones de alta presión y al esquema de presión-temperatura seguido. En cuanto a la microestructura y en particular con la presencia de zonas libres de titanio, considerando los resultados para los tres procesos de HIP, se sugiere que la formación de estas zonas puede estar influenciado por diferentes condiciones tanto durante el proceso de mezcla (tiempo y velocidad) como en el proceso de sinterizado (temperatura y tiempo). Estos

fenómenos, además se asocian al proceso de molienda, el cual induce diferentes estados energéticos, que luego durante el proceso de sinterizado pueden influir en el comportamiento del material, respecto a la incorporación del titanio en la matriz. En todos los procesos de sinterizado mediante prensado isostático en caliente, debe resaltarse el hecho que se presenta una matriz homogénea y continua, donde no se perciben espacios entre partículas permitiendo obtener una consolidación exitosa del material.

En la Figura 18 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas mediante el HIP3 para las mezclas 1 y 4. En la Figura 18a se observa la presencia de zonas claras, las cuales se encuentran claramente delimitadas por partículas de titanio, no como para la mezcla 4, donde la distribución de las partículas de titanio se da de manera diferente. De otro lado en la mezcla 4, las partículas de Ti se presentan de una forma más alargada y en aglomeraciones, como se observa más claramente en la micrografía óptica de la Figura 17. Con estas imágenes SEM para ambas muestras se corrobora la obtención exitosa de una matriz de magnesio continua y homogénea. Por otro lado, respecto al procesamiento de mezclas de magnesio a una temperatura superior a su temperatura de fusión, no se encuentran muchos reportes; los que se encuentran en la literatura hacen referencia a otros tipos de técnicas donde también se llega a un estado líquido, como por ejemplo DMD [6]. En el presente estudio, se pudo lograr una excelente densificación y conservar la integridad del material y de la pieza; adicional a esto no se evidencian rasgos de oxidación intensa, al menos debidos al procesamiento de molienda o HIP. C Suryanarayana et al [13], reportaron un proceso HIP en una muestra Ti-9%wtMg, a una temperatura de 700°C, que es la misma de este trabajo, pero en ese caso la matriz era de titanio y por tanto puede presentar una mejor respuesta al procesamiento a alta temperatura. Adicionalmente, utilizaron una presión mayor que la empleada en este trabajo, dado que emplearon 40000 psi. En la literatura, se encuentra un caso reportado específicamente tratando un material de matriz de magnesio mediante HIP [40], con un refuerzo de cerámico de SiC. Dicho proceso fue llevado a cabo a una temperatura de 600°C y una presión de 14500 psi, evidenciando buena sinterización y aunque se alcanzan a percibir espacios entre las partículas de la matriz, reportan altas densidades relativas del 99%.

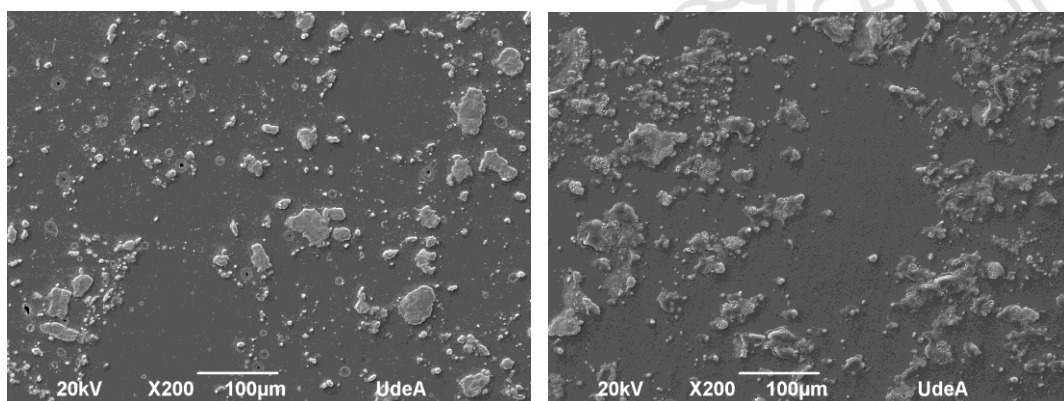


Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras sinterizadas mediante HIP para a) mezcla 1 b) mezcla 4

En la Figura 19 se muestran los difractogramas para las muestras obtenidas mediante los procesos de prensado isostático en caliente en HIP. En las Figuras 19a-b se muestra los resultados obtenidos para la mezcla 4 luego de los procesos de HIP1 y HIP2. Para esta mezcla con los procesos de HIP1 y HIP2, se observan resultados muy similares, donde se sigue conservando el patrón característico de Mg con estructura HCP, y se observan picos de baja intensidad entre 40° y 45° , que corresponden al titanio. Esto era de esperarse pues a la temperatura empleada de 580°C , no se presentan cambios significativos en la estructura de los materiales. Entre tanto, para ambas mezclas pero procesadas a alta temperatura (HIP3), se observan diferencias significativas en los picos principales de magnesio, los cuales corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) localizados en valores de $2\theta^\circ$ de 37° , 40° y 42° , respectivamente.

Estos cambios pueden estar asociados principalmente a fenómenos de recristalización y cambios en el tamaño de grano [41] [42]; en este caso atribuidos al procesamiento a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del magnesio y a la historia de procesamiento mecánico en el molino de alta energía de cada mezcla. Lo anterior, es más evidente para la mezcla 4 (Figura 19c), con la aparición de un pico de mayor intensidad ubicado en $2\theta^\circ$ a 56° y correspondiente al plano (1 0 2) de magnesio, el cual en las otras muestra analizadas, es de baja intensidad. Para la mezcla 1, es igualmente observado que las intensidades de los picos principales del Mg han variado apreciablemente. Adicional a esto, en los difractogramas se encuentran picos menores asociados a óxidos de magnesio, lo que está relacionado con la exposición a una alta temperatura. Otros picos menores no se han podido identificar claramente, aunque pueden estar relacionados con el titanio.

Las densidades finales que se obtuvieron se muestran en la *Tabla 4*. Se observa que las muestras de la mezcla 4, tienen mejores densidades relativas finales, esto posiblemente relacionado con una mejor distribución de las partículas de titanio, En general los resultados obtenidos para procesamiento en HIP son positivos dado que se encuentran en todos los casos por encima del 95%, mientras que las muestras procesadas a presión atmosférica no superaron este valor. También es de resaltar para las muestras procesadas a 700°C , que otros autores han reportado pérdidas por evaporación de Mg, esto no se registró e igualmente se logró una buena densificación [13]. En el caso de la dureza, el mejor resultado se obtuvo con el proceso HIP2, gracias a un proceso de menor tiempo que el efectuado en HIP1, donde posiblemente se generó un mayor crecimiento del grano. De otro lado, en el caso del HIP3, se empleó una temperatura por encima del punto de fusión del magnesio, donde se observa una drástica caída de la dureza del material sinterizado, relacionado con la recristalización en un tamaño del grano grande y la eliminación de cualquier efecto del trabajo mecánico realizado en los polvos. También se debe considerarse el estado de la interfase entre ambos materiales (Mg y Ti), debido a que es de suma importancia la interacción entre ellos para determinar las propiedades de todo el material. Son pocos los valores reportados de propiedades mecánicas para materiales de similar composición; Rashad et al. [41], con un proceso que no implica molienda y sinterizado en horno alcanzó una dureza de 48 HV, muy inferior a la máxima alcanzada en este trabajo de 64,2 HV e incluso del mismo orden del obtenido para la mezcla 4 luego del tratamiento HIP3.

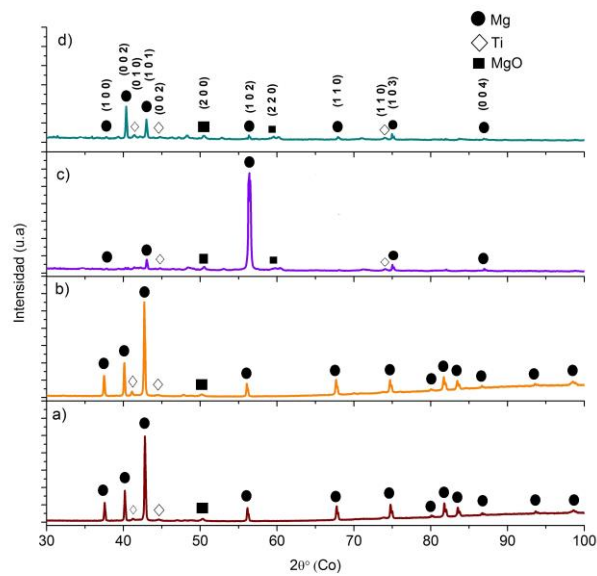


Figura 19. Difractogramas de las muestras sinterizadas mediante HIP. Para la mezcla 4 bajo las condiciones de **a)** HIP1 **b)** HIP2 **c)** HIP3 y para la mezcla 1 en condiciones de **d)** HIP 3.

Tabla 4. Valores de densidad relativa y dureza para las mezclas sinterizadas mediante HIP

	Mezcla 1			Mezcla 4		
	HIP 1	HIP 2	HIP 3	HIP1	HIP 2	HIP 3
Densidad relativa final (%)	98,64 ± 0,02	95,45 ± 0,36	96,19 ± 1,33	99,71 ± 0,66	100 ± 0,38	96,84 ± 1,02
Dureza (HV)	52,6	57,9	43,8 ± 0,4	57,9	64,2	48,5 ± 1,5

6. CONCLUSIONES

Con las moliendas tanto de magnesio como de titanio se logró una reducción del tamaño de las partículas, pasando de un D_{80} de $36,75 \mu\text{m}$ a $16,65 \mu\text{m}$ para el Mg y de $48,20 \mu\text{m}$ a $17,84 \mu\text{m}$ para el Ti. Esta disminución es un factor importante debido a que permite tener una mayor área superficial expuesta de las partículas, favoreciendo los procesos de difusión. Además, la forma irregular de las estas permite un mejor acomodamiento, aumentando así el factor de empaquetamiento y posterior densificación del material

Respecto al proceso mezclado, donde se evaluaron diferentes tiempos (3, 6 y 10 h) y velocidades del molino (300 y 600 rpm), se tiene este proceso tiene poco efecto en cuanto al tamaño y forma de las partículas, pero sí logra la dispersión de las partículas de titanio en el magnesio, permitiendo que no se presenten aglomerados significativos, particularmente para 600 rpm.

Acerca de la etapa de compactación para mezclas Mg-10%wtTi, fue posible obtener una pieza a partir de los polvos, en la cual no se presentara un desprendimiento de material en verde, logrando una consolidación inicial y una densidad relativa por encima del 90% con una presión mínima de compactación de 400 MPa durante 15 minutos.

Los tratamientos térmicos de sinterizado en horno a presión atmosférica, permitieron determinar una temperatura de 620°C como la máxima de trabajo para este material, debido a que temperaturas mayores se presenta una alta oxidación del material. Adicionalmente, se observaron diferencias en las microestructuras obtenidas dependiendo de las variables usadas en la mezcla, como fueron tiempo y velocidad. Se pudo evidenciar que cuando se empleó una baja velocidad y corto tiempo, la microestructura obtenida presentó grandes zonas claras de magnesio, con un tamaño del orden de $250 \mu\text{m}$ de diámetro. Por otro lado, con mayor velocidad, fue posible una mejor distribución de las partículas de titanio, con menores tamaños de partícula y sin presencia de zonas claras de magnesio. La densidad relativa aumentó hasta casi 95%, y estas diferencias en la microestructura no tuvieron una influencia apreciable en el valor de la dureza (58HV).

Con el uso del presado isostático en caliente, se evidenció un aumento en la densificación hasta lograr el 100%, esto se obtuvo para la mezcla 4 procesada a 580°C , y en esta misma condición, el mayor valor de dureza obtenida en este trabajo de 62,4HV. Esto influenciado por la alta presión utilizada, en este caso de 25000 psi, comparado con una menor presión de 14500 psi, donde se obtuvo una dureza 57,9 HV. Para el proceso a 700°C , el cual a pesar de emplear un tiempo más corto de solamente 1.5 horas, se observó una disminución significativa de la dureza y generó cambios importantes en la cristalografía del material, una disminución en la intensidad de los picos principales ubicados en $2\theta^\circ$ de $37,6^\circ$, $40,2^\circ$ y $42,8^\circ$ y aumento muy considerable en el pico correspondiente al plano (1 0 2) de la mezcla 4; mostrando así, como con este proceso se dio una recristalización preferencial del material. En términos generales, la mezcla 4 dio mejores resultados que la mezcla 1, esto posiblemente influenciado por la mayor energía suministrada durante el procesamiento de la mezcla 4, que no necesariamente se ve reflejada en una

disminución del tamaño de las partículas, pero sí en términos de la energía acumulada en el material molido. En general, los procesos de prensado isostático en caliente de estos materiales con matriz de Mg, dieron mejores resultados cuando se llevaron a cabo a altas presiones (en este caso 25000 psi), temperaturas menores a la de fusión del Mg y tiempos cortos (no mayores a 3 h), dado que se podría dar recristalización y un crecimiento indeseado del tamaño de grano, afectando las propiedades mecánicas.



TRABAJOS FUTUROS

- Para los trabajos futuros se sugiere complementar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, con análisis de microscopía electrónica de transmisión, en particular con las muestras obtenidas mediante el HIP3, dado que se observa cambios más significativos en los difractogramas, lo cual sugiere cambios en la estructura cristalina del material, y esto permitiría complementar el estudio de los fenómenos ocurridos durante la sinterización a alta temperatura. En este mismo punto, evaluar las propiedades mecánicas de estas muestras, en particular para aquella que presenta como dirección preferencial el plano (1 0 2).
- Evaluación de propiedades mecánicas como puede ser la resistencia a tracción o compresión, para así comparar su desempeño mecánico con otras aleaciones comerciales. También, pensando en una posible aplicación en el campo biomédico gracias a las características de ambos metales, realizar ensayos de carácter biológico. Otro factor muy importante a analizar sería la resistencia a la corrosión del material obtenido.
- En cuanto a los procesos de sinterizado, estudiar que efecto podría tener las condiciones de temperatura, tiempo y presión de este proceso en la solubilidad de un elemento en el otro. Dado que es un proceso que termodinámicamente no es favorable, no obstante, el uso de procesos tan energéticos como la molienda de alta energía y el prensado isostático en caliente, podrían favorecer procesos de interdifusión, promoviendo la formación de nuevas estructuras. Además, sería de interés evaluar la influencia que tendría la cantidad relativa de los dos metales todo este proceso.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium Properties-applications-potential," 2001.
- [2] M. Gupta and W. L. E. Wong, "Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future," *Materials Characterization*, vol. 105. Elsevier Inc., pp. 30–46, 01-Jul-2015.
- [3] U. M. Chaudry, K. Hamad, and J. G. Kim, "On the ductility of magnesium based materials: A mini review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 792. Elsevier Ltd, pp. 652–664, 05-Jul-2019.
- [4] J. L. Murray, "The MgTi(Magnesium-Titanium) System," *ASM Int.*, pp. 245–248, Oct. 1986.
- [5] V. K. Bommala, M. G. Krishna, and C. T. Rao, "Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, National Engg. Reaserch Center for Magnesium Alloys, 01-Mar-2018.
- [6] G. K. Meenashisundaram and M. Gupta, "Low volume fraction nano-titanium particulates for improving the mechanical response of pure magnesium," *J. Alloys Compd.*, vol. 593, pp. 176–183, Apr. 2014.
- [7] S. F. Hassan and M. Gupta, "Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement," *J. Alloys Compd.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 246–251, Oct. 2002.
- [8] J. Intrater, "Mechanical Alloying and Milling , C. Suryanarayana ,," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 22, no. 6, pp. 790–791, Jul. 2007.
- [9] E. Zhou, C. Suryanarayana, and F. H. (Sam. Froes, "Effect of premilling elemental powders on solid solubility extension of magnesium in titanium by mechanical alloying," *Mater. Lett.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 27–31, 1995.
- [10] K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis process of Mg-Ti BCC alloys by means of ball milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 115–123, Nov. 2009.
- [11] A. Eklund and M. Ahlfors, "Heat treatment of PM parts by Hot Isostatic Pressing," *Met. Powder Rep.*, vol. 73, no. 3, pp. 163–169, May 2018.
- [12] T. Yildiz, N. Kati, and A. K. Gür, "The effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of alloys produced by using hot isostatic pressing method," *J. Alloys Compd.*, vol. 737, pp. 8–13, 2018.
- [13] C. Suryanarayana and F. H. Froes, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying," *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 9, pp. 1880–1886, 1990.
- [14] H. Z. Ye and X. Y. Liu, "Microstructure and tensile properties of Ti6Al4V/AM60B magnesium matrix composite," *J. Alloys Compd.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 162–169, 2005.
- [15] R. Sundaresan and F. H. Froes, "Mechanical alloying in the titanium-magnesium system," *Key Eng. Mater.*, vol. 29–31, pp. 199–206, 1988.
- [16] K. K. Sankaran and R. S. Mishra, "Magnesium Alloys," in *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures*, 2017, pp. 345–383.
- [17] V. G. Gopienko, "Production of Magnesium and Magnesium Alloy Powders," in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, I. V Murashova, V. G. Gopienko, I. V Frishberg, and D. V Lotsko, Eds. 2009, pp. 324–330.
- [18] F. H. Froes, "Titanium Alloys: Properties and Applications," in *Encyclopedia of*

- Materials: Science and Technology*, Second Edi., 2001, pp. 9367–9369.
- [19] I. Polmear, D. Stjohn, J.-F. Nie, and M. Qian, “Titanium Alloys,” in *Light Alloys*, 2017, pp. 369–460.
- [20] V. G. Gopienko and O. D. Neikov, “Production of Titanium and Titanium Alloy Powders,” in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2009, pp. 314–323.
- [21] M. S. El-Eskandarany, “Controlling the powder milling process,” in *Mechanical Alloying*, Elsevier, 2015, pp. 48–83.
- [22] K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, “Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 558–563, Jul. 2009.
- [23] J. Umeda, M. Kawakami, K. Kondoh, E. S. Ayman, and H. Imai, “Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 2–3, pp. 649–657, Oct. 2010.
- [24] Y. Liu *et al.*, “Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 241–250, Jun. 2015.
- [25] S. Sankaranarayanan, S. Jayalakshmi, and M. Gupta, “Effect of addition of mutually soluble and insoluble metallic elements on the microstructure, tensile and compressive properties of pure magnesium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 530, no. 1, pp. 149–160, Dec. 2011.
- [26] M. Rashad *et al.*, “Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition on strength and ductility of magnesium-titanium alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 1, no. 3, pp. 242–248, Sep. 2013.
- [27] H. V Atkinson and S. Davies, “Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31A, pp. 2981–3000, 2000.
- [28] N. L. Loh and K. Y. Sia, “An overview of hot isostatic pressing,” *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 30, no. 1, pp. 45–65, 1992.
- [29] R. Wilson, “Trends in Hot Isostatic Pressing in Aerospace Applications,” *Hot Isostatic Press. Newsl. Quintus Technol.*, vol. 5, 2016.
- [30] E. Werner, M. Ostermeier, and M. Brummer, “Hot isostatic pressing of magnesium castings,” *Int. Foundry Res.*, no. 3, pp. 2–7, 2009.
- [31] B. Zhou, D. Wu, R. S. Chen, and E. hou Han, “Enhanced tensile properties in a Mg-6Gd-3Y-0.5Zr alloy due to hot isostatic pressing (HIP),” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 9, pp. 1860–1868, 2019.
- [32] Y. Galindez *et al.*, “Improved Mg-Al-Zn Magnesium Alloys Produced by High Energy Milling and Hot Sintering,” *Met. Mater. Int.*, 2019.
- [33] H. Zhou, L. Hu, H. Sun, and X. Chen, “Synthesis of nanocrystalline Mg-based Mg-Ti composite powders by mechanical milling,” *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 44–51, May 2015.
- [34] S. M. Hong *et al.*, “Fabrication of titanium carbide nano-powders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents,” *Powder Technol.*, vol. 274, pp. 393–401, Apr. 2015.
- [35] H. Kurama, Ş. Erkuş, and H. Gaşan, “The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB₂ synthesized by high energy ball mill,” *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S391–S396, Aug. 2017.
- [36] L. Lu and Y. F. Zhang, “Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 290, no. 1–2, pp. 279–283, 1999.
- [37] J. Shi, A. Zheng, Z. Lin, R. Chen, J. Zheng, and Z. Cao, “Effect of process control agent on alloying and mechanical behavior of L21 phase Ni–Ti–Al

- alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 740–741, pp. 130–136, Jan. 2019.
- [38] P. Garg, S. J. Park, and R. M. German, “Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 16–24, 2007.
- [39] B. Al-mangour, “Powder metallurgy of stainless steel: State of the art, challenges and development,” in *Stainless Steel: Microstructure, Mechanical Properties and Methods of Application*, A. Pramanik and A. Kumar Bask, Eds. 2016, pp. 37–77.
- [40] D. Hübler, A. Ghasemi, R. Riedel, C. Fleck, and S. Kamrani, “Effect of hot isostatic pressing on densification, microstructure and nanoindentation behaviour of Mg–SiC nanocomposites,” *J. Mater. Sci.*, 2020.
- [41] M. Rashad, F. Pan, M. Asif, J. She, and A. Ullah, “Improved mechanical proprieties of ‘magnesium based composites’ with titanium-aluminum hybrids,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2015.
- [42] J. Chen, C. Bao, and F. Chen, “Evolutions of microstructure and mechanical properties for Mg-Al/AlN composites under hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 667, pp. 426–434, 2016.

