



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGÍA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN
BASE TITANIO Ti-13Ta-xCu (x = 1, 3, 5, 7 wt%) OBTENIDA POR ALEADO
MECÁNICO”

Tesis que para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los
Materiales presenta:

ING. LIZBETH JACQUELINE SANDOVAL LARA

Asesor
DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

Co-Asesor
DR. CLAUDIO AGUILAR RAMÍREZ (USM, CHILE)

Morelia, Michoacán, mayo 2024.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Of. Núm. ST/IIMM-19-2024

Morelia Mich., 30 de abril de 2024

Dr. Ariosto Medina Flores	Presidente
Dr. Claudio Aguilar Ramírez	Co-director
Dr. José Lemus Ruiz	Vocal
Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García	Vocal
Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas	Vocal
Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez	Suplente

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado la **ING. LIZBETH JACQUELINE SANDOVAL LARA**, quien está inscrita en el programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en **TRES SEMANAS** para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación de la estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONAHCYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

U. M. S. N. H.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Dr. Ariosto Medina Flores

Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

#HumanistaPorSiempre

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

El agradecimiento es principalmente a mi madre, Rosa quien en el trayecto del desarrollo de este proyecto falleció, siendo mi principal motivación para continuar mis estudios; este triunfo es por y para ella donde quiera que esté, en memoria de su amor y apoyo en todos los sentidos para traerme hasta este punto y poder concluir el grado de Maestría. A mi padre, Martín por ser el ejemplo a seguir; a mi pareja, Ángel, por el apoyo moral y cariño; y a mi hermana Patricia por toda la ayuda que me brindó para realizar este proyecto.

También agradezco a CONACYT por el apoyo económico que me brindó al concederme la beca para el estudio de la Maestría en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, la cual cursé en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, extendiendo, por lo tanto, mi agradecimiento con esta institución, y a el personal docente que labora dentro del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales que se encargó de mi formación y crecimiento académico en la maestría.

Un agradecimiento particular va dirigido al Dr. Ariosto Medina Flores, a quien le agradezco infinitamente por la confianza y oportunidad que me concedió para poder cursar la Maestría como su alumna y guiarme en el trayecto, además por brindarme de su apoyo incondicional para poder desarrollar el proyecto.

Al Dr. Claudio Aguilar por su colaboración en el desarrollo experimental de este proyecto, ya que me facilitó las instalaciones del laboratorio de RPM, en la Universidad Técnica Federico Santa María.

Al equipo del laboratorio RPM: Pío, Matías, Victor, Claudio, Leticia, Camilo y Francisco, a quienes les agradezco por sus enseñanzas y el querer compartir vivencias conmigo mientras estuve en Valparaíso, Chile, además de hacer mi estancia muy amena.

Igualmente, quiero agradecer a mis sinodales, a la Dra. María Eugenia Contreras García, a el Dr. José Lemuz Ruíz y el Dr. Guillermo Carreón Garcidueña por sus consejos, aportaciones al revisar este trabajo y por escucharme al exponerlo.

INDICE

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS	i
INDICE DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
TABLA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Objetivos	5
1.2. Justificación	6
1.3. Hipótesis	6
1.4. Metas científicas	6
2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	8
2.1. Titanio	8
2.1.1. <i>Propiedades y características del titanio.</i>	8
2.1.3. <i>Fase β del titanio.</i>	10
2.2. Aleaciones base titanio.....	14
2.2.1. <i>Aleaciones Ti-Ta: Antecedentes en la relación del porcentaje de Tantalio para la formación de fase β y γ del titanio y propiedades físicas.</i>	16
2.1.2. <i>Aleaciones Ti-Cu: Antecedentes en la relación del porcentaje de cobre para la formación de fase β y propiedades físicas.</i>	20
2.3. Metalurgia de polvos.....	25
2.3.1. <i>Aleado mecánico (AM).</i>	27
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30
3.3. Condiciones experimentales	31
3.3.1. <i>Polvos metálicos.</i>	31
3.3.2. <i>Agente controlador del proceso.</i>	31
3.3.3. <i>Bolas de molienda.</i>	31
3.3.4. <i>Recipientes de molienda.</i>	32
3.3.5. <i>Gas inerte</i>	32
3.4. Procedimiento de molienda.	32
3.5. Aleado Mecánico.	33
3.6. Caracterización microestructural.....	35

3.2.1. <i>Difracción de Rayos X.</i>	35
3.2.2. <i>Microscopia Electrónica De Barrido (MEB).</i>	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. Caracterización por Difracción de Rayos X.	39
4.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.	52
4.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión.	69
5. CONCLUSIONES	73
6. TRABAJO FUTURO Y RECOMENDACIONES	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Aplicaciones del titanio	9
Figura 2.2. Estructuras cristalinas del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta ($T < 885^\circ\text{C}$), (b) Titanio β : estructura cubica centrada en el cuerpo ($T > 885^\circ\text{C}$) [27].	10
Figura 2.3. Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: a) neutral, b) estabilizador α , c) β isomorfos, d) β eutectoides. [3].....	11
Figura 2.4. Clasificación de aleaciones de titanio según el comportamiento de su fase.	11
Figura 2.5. Patrón de difracción de rayos X a diferentes horas de molienda de la aleación Ti-13Ta-Sn [33].	18
Figura 2.6. a) Evolución del tamaño de cristalita para las diferentes fases de Ti b) y el cuadrado de la raíz media de las mismas fases [33].	19
Figura 2.7. Patrón XRD para aleaciones Ti_xTa . [45].	20
Figura 2.8. Patrones XRD de aleación Ti-10Mo-xCu con diferentes contenidos de Cu [38].....	21
Figura 2.9. Curvas tensión-deformación por tracción de la aleación Ti-10Mo-xCu con diferentes contenidos de Cu. [38].	22
Figura 2.10. Microestructura de aleación Ti-10Mo-xCu con diferentes contenidos de Cu: (a) Ti-10Mo; (b) Ti-10Mo-1Cu; (c) Ti-10Mo-3Cu; (d) Ti-10Mo-5Cu; (e) Morfología de la fase Ti_2Cu en la aleación Ti-10Mo-5Cu; (f) Patrón de difracción del área seleccionada correspondiente del área Z1 en (e). [38].	23
Figura 2.11. a) Tamaño del cristal y b) Variaciones de la deformación interna después de 4, 12, 48, 96 y 192 h de molienda en mezclas de polvo de Cu-1 y 6wt%Ti. [37].	25
Figura 2.12. Clasificación de la metalurgia de polvos de acuerdo con su reacción.	26
Figura 2.13. Etapas que suceden en un aleado mecánico.	28
Figura 3.1. Metodología general a seguir para llevar a cabo la aleación de Ti-13Ta-xCu. [33].	31
Figura 3.2. Proceso de aleado mecánico utilizado para las aleaciones Ti-13Ta-xCu ($x = 1, 3, 5$ y 7).	34
Figura 3.3. Principio de funcionamiento de Difracción de Rayos X con geometría Bragg Brentano. [41]	36
Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600.....	37
Figura 3.5. Principio del funcionamiento del microscopio de transmisión de electrones. [42]..	38
Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos metálicos comercialmente puros de Ti, Ta y Cu.	39
Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-1Cu en función del tiempo de molienda.	40
Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-3Cu en función del tiempo de molienda.	41
Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-5Cu en función del tiempo de molienda.	42
Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-7Cu en función del tiempo de molienda.	44
Figura 4.6. Evolución de la formación de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_1\text{Cu}$, b) $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_3\text{Cu}$, c) $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_5\text{Cu}$ y d) $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_7\text{Cu}$	53

Figura 4.7. Evolución del tamaño de cristalita de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) Ti ₁₃ Ta ₁ Cu, b) Ti ₁₃ Ta ₃ Cu, c) Ti ₁₃ Ta ₅ Cu y d) Ti ₁₃ Ta ₇ Cu.	49
Figura 4.8. Evolución de las microdeformaciones de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) Ti ₁₃ Ta ₁ Cu, b) Ti ₁₃ Ta ₃ Cu, c) Ti ₁₃ Ta ₅ Cu y d) Ti ₁₃ Ta ₇ Cu	51
Figura 4.9. Imagen de MEB a 1000X de los polvos elementales de Ti, Ta y Cu.....	58
Figura 4.10. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₁ Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.	59
Figura 4.11. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₃ Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas	61
Figura 4.12. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₅ Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.	62
Figura 4.13. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₇ Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.	62
Figura 4.14. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 5 h de molienda.	61
Figura 4.15. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 15 h de molienda.	62
Figura 4.16. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 50 h de molienda.	62
Figura 4.17. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 100 h de molienda.	63
Figura 4.18. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 5 h de molienda.	63
Figura 4.19. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 15 h de molienda.	64
Figura 4.20. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 50 h de molienda.	64
Figura 4.21. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 100 h de molienda.	65
Figura 4.22. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 5 h de molienda.	65
Figura 4.23. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 15 h de molienda.	66
Figura 4.24. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 50 h de molienda.	66
Figura 4.25. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 100 h de molienda.	67
Figura 4.26. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 5 h de molienda.	67
Figura 4.27. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 15 h de molienda.	68
Figura 4.28. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 50 h de molienda.	68

Figura 4.29. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 100 h de molienda.	69
Figura 4.30. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₁ Cu para el tiempo de 100 horas.	71
Figura 4.31. . Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₃ Cu para el tiempo de 100 horas.	71
Figura 4.32. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₅ Cu para el tiempo de 100 horas.	72
Figura 4.33. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₇ Cu para el tiempo de 100 horas.	72

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades más relevantes del titanio.	9
Tabla 2.2. Características de fases metaestables de titanio.	13
Tabla 2.3. Distintos tipos de aleaciones Base Titanio y sus aplicaciones [30].	15
Tabla 2.4. Elementos betágenos de titanio y su máximo porcentaje en peso para retener la fase β	17
Tabla 2.5. Propiedades más relevantes del tántalo.	20
Tabla 2.6. Propiedades más relevantes del cobre.	20
Tabla 3.1. Peso en gramos de cada elemento usado para cada aleación.	34
Tabla 3.2. Tiempo de molienda programado en el molino planetario.	34
Tabla 3.3. Resumen de datos obtenidos a través del Refinamiento Rietveld.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

A

ACP: Agente controlador de proceso

AM : Aleado Mecánico

B

BCC: Body Centered Cubic (Cúbica centrada en el cuerpo)

BPR: Relación bola a polvo

C

c/a: Relación del eje c sobre a.

D

DRX: Difracción de Rayos X

E

EDS: Electron Dispersion Scattering

F

FCC: Face Centered Cubic (Cúbica centrada en las caras)

H

HCP: Hexagonal Closed Packing (Hexagonal Compacta)

HRTEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

M

MAUD: Materials Analysis Using Diffraction

MEB: Microscopia electrónica de Barrido

MM: Molienda Mecánica

R

RPM: Revoluciones por minuto

Y

YSZ: circonio estabilizada con Itria

TABLA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
β	Fase BCC de titanio
α	Fase HCP de titanio
γ	Fase FCC de titanio
\AA	Medida en Amstrong
α'	Fase metaestable del titanio HCP
α''	Fase metaestable del titanio ortorróica
ω	Fase metaestable del titanio HCP modificada

RESUMEN

Las aleaciones base titanio han probado ser eficientes como implantes ortopédicos de cadera, por lo cual, una de las propiedades deseadas en una aleación es coincidir con el Módulo de Young del hueso. La fase β del titanio es sin duda necesaria para obtener propiedades mecánicas y biocompatibles con el cuerpo humano; sin embargo, los elementos aleantes estabilizadores de la fase β , tales como vanadio y cromo, representan una desventaja, pues diversos estudios confirman su relación a enfermedades degenerativas como Alzheimer, debido a la liberación de iones al cuerpo. Por otra parte, la fase gamma del titanio tiene propiedades mecánicas favorables, como alta resistencia y ductilidad, lo que la hace adecuada para aplicaciones en las que se requiere una combinación de resistencia y capacidad de deformación. En el presente trabajo de investigación se logró obtener una aleación de un biomaterial base titanio, la aleación: Ti-13Ta-xCu ($x = 1, 3, 5, 7$ %wt), mediante la técnica de síntesis por Molienda Mecánica, llamada Aleado Mecánico (AM), en un molino planetario de alta energía. La metodología consistió en colocar los polvos elementales de titanio, tántalo y cobre de alta pureza dentro del molino. Se adicionó ácido esteárico como lubricante ($\sim 2\%$ en vol.) y se molió durante tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas consecutivas para cada composición; y se tomaron muestras respectivas para analizar su evolución microestructural. Posteriormente se analizaron los polvos obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización en el siguiente orden: DRX, Refinamiento por Rietveld FESEM + EDS, TEM y HRTEM. En el análisis y discusión de los resultados, se destaca la presencia de fases α , β , γ del titanio, así como solución sólida de la aleación TiTaCu para porcentajes de 3 y 5% wt de Cu.

Palabras clave: Biomaterial, aleaciones base titanio, aleado mecánico, fase β , fase γ .

ABSTRACT

Titanium-based alloys have proven to be efficient as hip orthopedic implants, therefore, one of the desired properties in a culmination is to match the Young's Modulus of the bone. The β phase of titanium is undoubtedly necessary to obtain mechanical and biocompatible properties with the human body; however, the stabilizer alloying elements of the β phase, such as vanadium and chromium, represent a disadvantage, since various studies confirm their relationship to degenerative diseases such as Alzheimer's, due to the release of ions into the body. On the other hand, the gamma phase of titanium has favorable mechanical properties, such as high strength and ductility, making it suitable for applications where a combination of strength and deformability is required. In the present research work, an alloy based on titanium for biomaterials was successfully obtained, the alloy: Ti-13Ta-xCu ($x = 1, 3, 5, 7\%$ wt), through the synthesis technique by Mechanical Milling, called Mechanical Alloy (AM), in a high energy planetary mill. The methodology consisted of placing high purity titanium, tantalum and copper elemental powders inside the mill. Stearic acid was added as a lubricant ($\sim 2\%$ vol) and milled for 5, 15, 50 and 100 consecutive hours for each composition; and respective samples were taken to analyze their microstructural evolution. Subsequently, the powders obtained by various characterization techniques were analyzed in the following order: XRD, Refinement by Rietveld FESEM + EDS, TEM and HRTEM. In the analysis, the presence of α , β , γ phases of titanium stands out, as well as a solid solution of the TiTaCu alloy for percentages of 3 and 5% wt of Cu.

Keywords: Biomaterial, Titanium-based alloys, Mechanical alloy, β Phase, γ Phase.

1. INTRODUCCIÓN

Un biomaterial, es cualquier material diseñado y fabricado para formar un dispositivo con el objeto de interactuar satisfactoriamente con un medio biológico, principalmente el cuerpo humano. Esto abarca desde hilos para suturas en intervenciones quirúrgicas hasta materiales empleados, como prótesis e implantes, en ortopedia, traumatología y odontología. Los metales y sus aleaciones se han usado como materiales biomédicos, de hecho, se estima que entre el 70 y 80% de los materiales biomédicos están fabricados de metales [1]. Los biomateriales metálicos como el titanio y sus aleaciones son ampliamente usados en aplicaciones ingenieriles, tales como la industria nuclear, aeroespacial, biomédica y química, debido a su alta relación resistencia-peso [2], excelente resistencia a la corrosión, oxidación [3, 4] y pequeño impacto biológico en el cuerpo humano [5].

Por otra parte, en el área biomédica, se estima que el 90% de la población (mayor de 40 años) sufra enfermedades degenerativas tales como aquellas asociadas con la degradación de las propiedades mecánicas del hueso [6]. La endoprótesis de cadera es una de las cirugías más demandadas y el diseño del vástago femoral del implante de cadera es muy importante para evitar el aflojamiento y pérdida del implante [7]. Actualmente, se ha incrementado la esperanza de vida de las personas al pasar de los 52 a los 71 años durante el periodo de 1960 a 2016 [8]. Por lo tanto, la demanda de aleaciones base titanio para aplicaciones biomédicas se incrementará en el futuro.

Algunos metales comúnmente usados son los aceros inoxidables, aleaciones Co-Cr-Mo, Co-Cr y Ti6Al4V, donde los aceros inoxidables y las aleaciones base cobalto poseen baja bio-compatibilidad y resistencia a la corrosión [9]. Uno de los inconvenientes con la aleación Ti6Al4V es que el desempeño a largo plazo se le ha asociado a la liberación al cuerpo humano de Al y V, los cuáles se asociaron con problemas de salud, tales como la enfermedad de Alzheimer, neuropatía, mutación y reacciones alérgicas [10,11]. En aceros inoxidables, el Ni presentó muy baja bio-compatibilidad y el Cr presenta una mayor preocupación debido a su genotoxicidad [5].

Actualmente una gran cantidad de investigadores se está dedicando a desarrollar nuevos materiales para implantes con un módulo elástico muy similar al del hueso humano y que sea bio-compatibile, por lo que se están trabajando con elementos bio-compatibles y excelentes estabilizadores de la fase β , tales como Nb, Ta, Zr, W, Cu, Si, Mo, Mn, mezclados de 1, 2 y 3 elementos con el Ti, para producir diferentes aleaciones con diferentes características [11, 1], y que el valor del módulo

elástico sea similar al del hueso humano (1 – 30 GPa), para no afectar al hueso humano y se produzca un efecto llamado apantallamiento de tensiones [6], lo cual promueve la reabsorción del hueso alrededor del implante [12]. Las aleaciones de Ti- α y cerca- α presentan una resistencia alta a la corrosión, sin embargo, están limitadas por su resistencia a bajas temperaturas. Por el contrario, las aleaciones $\alpha + \beta$ presentan mayor resistencia, debido a la presencia de la fase β . Siendo las aleaciones de fase β , las que presentan características de bajo módulo elástico y resistencia a la corrosión [13]. Se puede encontrar un nuevo método para reducir el módulo elástico, a través de presencia de nuevas estructuras cristalinas, como la cúbica centrada en las cara (FCC) obtenidas en condiciones de alta deformación plástica y tamaño de nanocristalita,. Es preciso mencionar que existe una fase metaestable del titanio, llamada fase gamma que cumple tales características. La fase Ti- γ ha sido reportada en estudios recientes. La fase FCC se encuentra en titanio puro y aleaciones sintetizadas mediante aleado mecánico. [46, 47]. Los parámetros de red reportados del Ti- γ son 0.422nm a 0.432Å [48]. Otro trabajo reportado [49] determinó un límite elástico de 1.75 GPa en ensayos de compresión de micropilares de Ti- γ . Esto puede tomarse como beneficioso para su aplicación en biomateriales, debido a su muy similar módulo de elasticidad con el hueso cortical (cercano a los 0.76-4 del hueso trabecular).

Para lograr obtener estas fases, desde hace unas décadas las aleaciones Ti-Ta han atraído gran interés, debido a que es eficiente en estabilizar la fase β , poseer una buena combinación de alta resistencia, bajo módulo de elasticidad y alta resistencia a la corrosión comparada con la aleación pura de Ti [14]. De igual forma se ha reportado que se puede obtener la fase Ti- γ mediante aleado mecánico en las aleaciones de Ti-Ta-Sn [48]. Por otra parte, el Cu, es también un elemento betágeno, de bajo costo, que exhibe buena ductilidad, propiedades antibacteriales y resistencia a la corrosión [14], por lo que es un buen candidato para fabricar aleaciones base Ti.

La metalurgia de polvos nos ofrece la opción de obtener aleaciones homogéneas, con composiciones de los polvos elementales, a temperatura ambiente. Así poder lograr una aleación con todas las propiedades esperadas. El aleado mecánico (AM) es considerado como una alternativa muy promisoriosa, es una técnica, simple, versátil, económicamente viable, reduce los altos costos de maquinación, produce una aleación muy homogénea comparada con otras técnicas [15]. El aleado mecánico fomenta la difusión de átomos por las constantes deformaciones, uniones y fracturas de los polvos metálicos [16,17], produciendo compuestos intermetálicos [18-20],

aleaciones metaestables [21,22] y zonas amorfas [23], utilizando molinos planetarios, agitadores y/o molinos atritores [24].

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Estudiar la síntesis y la evolución microestructural de la aleación de Ti-13Ta-xCu a través de aleado mecánico en molienda de alta energía.

1.1.2. Objetivos específicos.

1. Formar aleaciones Ti-13Ta-xCu (x: 1,3,5,7 % wt) con un tiempo de molienda de 5, 15, 50 y 100h para cada composición a través de aleado mecánico.
2. Estudiar el efecto del xCu (X: 1, 3, 5, 7 % wt), en las transformaciones de fases en aleaciones de Ti-13Ta-xCu por aleado mecánico
3. Analizar el efecto del tiempo de molienda en la síntesis de la aleación Ti-Ta-Cu.
4. Identificar las condiciones del medio de molienda y los parámetros de la molienda que propicien una aleación rica en fase β del titanio para la aleación Ti-Ta-Cu.
5. Caracterizar la morfología, tamaño y microestructura de los polvos iniciales y molidos a través de diferentes técnicas tales como MEB, HRTEM.
6. Determinar la composición química de las aleaciones Ti-Ta-Cu por EDS.
7. Determinar la estructura cristalina de las fases presentes en las aleaciones Ti-Ta-Cu mediante DRX.
8. Refinar los patrones de DRX mediante el método Rietveld usando el software MAUD (Materials Analysis Using diffraction) para determinar los cambios en los parámetros microestructurales generados por el aleado mecánico.

1.2. Justificación

Las mejoras tecnológicas y médicas actuales han generado un notorio aumento en la expectativa de vida en la población mexicana (de 34 a 77 años en el periodo 1930-2014), el que ha propiciado el aumento de enfermedades degenerativas y el uso de implantes médicos. La realidad mexicana indica que gran parte de los materiales usados para implantes y prótesis médicos son importados a elevados costos. En México el 41% de la población total presenta una discapacidad, dónde 4 de cada 10 personas no puede desplazarse sin ayuda de una prótesis, silla de ruedas, o de otras personas *Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI 2021)*. La prevalencia de discapacidades en México es un tercio de la población global (15%) que equivale a 1000 millones de personas, de las cuáles casi 200 millones experimentan dificultades considerables en su funcionamiento y dónde la prevalencia de discapacidades en México. Los especialistas explican que se prevé un crecimiento exponencial de las discapacidades en los próximos años en México. Adicionalmente, la realidad mexicana indica que gran parte de los materiales usados para implantes y prótesis médicos son importados a elevados costos. Motivados por estos antecedentes, el presente trabajo busca generar conocimiento en la síntesis de biomateriales resistentes para futuras aplicaciones en implantes médicos.

1.3. Hipótesis

La molienda mecánica propiciará la formación de la aleación TiTaCu, logrando la solubilidad de los elementos Ta y Cu en la matriz de Ti, con lo que se conseguirá la estabilización de la fase β así como la obtención de fase Ti- γ .

1.4. Metas científicas

- Generar una aleación base Ti formando y estabilizando la fase β .
- Lograr solubilidad al 100% del Ta y Cu en la matriz del Ti, que será coadyubada por las propiedades de la técnica de Aleado Mecánico.
- Obtener la formación de partículas menores a 30 μm en la aleación Ti-Ta-Cu, para garantizar una homogeneidad de propiedades mecánicas en todo el material.

- Obtener una aleación Ti-Ta-Cu sin la formación de intermetálicos.
- Obtener una distribución homogénea del Ta y Cu en la matriz del Ti.
- Lograr una aleación base Ti que contenga la fase Ti- γ .

2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1. Titanio

El titanio es el noveno en la gama de metales industriales y es el cuarto metal más abundante en la superficie terrestre. Se emplea muy extensamente en el desarrollo de la tecnología aeroespacial, aeronáutica y médica por sus características, como su gran resistencia a condiciones extremas de temperatura, resistencia a la corrosión y su compatibilidad con el tejido humano. Las principales ventajas del titanio sobre otros metales radican en la alta calidad de sus propiedades mecánicas, físicas y químicas (ligereza, dureza y resistencia a la corrosión), que hacen útiles sus aleaciones para procesos térmicos y de fabricación de piezas, posicionándolo rápidamente en el mercado [25].

2.1.1. Propiedades y características del titanio.

El titanio es un metal de transición; su número atómico es 22, con un peso atómico 47.90 g/mol, una densidad experimental 4.23 g/cm³ y un punto de fusión 1668 °C. Algunas propiedades relevantes se muestran en la Tabla 2.1.

En estado de recocido, la razón resistencia a la fluencia/densidad es 250 MPa, no obstante, sus aleaciones presentan valores mayores. Este valor es mayor que el del aluminio, 150 MPa, y significativamente mayor que el del acero inoxidable 316L, 40 MPa, ambos en estado de recocido. Esta propiedad es sumamente importante tanto en bioingeniería como en aeronáutica [26].

2.1.2. Aplicaciones del titanio.

Las aplicaciones del titanio en la industria son variadas y se lleva a cabo en diversas áreas. Tal es el caso de los instrumentos biomédicos, componentes de automoción, equipamiento deportivo, así como otras aplicaciones relacionadas con la estética, como joyería o arquitectura. La mayoría se han logrado gracias a la inusual combinación de propiedades que permite el material. La atención va hacia aquellas en las que se aprovecha el bajo límite de elasticidad de las aleaciones de titanio tipo β para cumplir con los requerimientos necesarios en servicio. En la Figura 2.1 se resumen algunas de las aplicaciones en las diferentes áreas [29].



Figura 2.1. Aplicaciones del titanio

Tabla 2.1. Propiedades más relevantes del titanio.

Elemento	Titanio
Radio Atómico (Å)	1.47
Estructura cristalina	HCP (T<885 °C) BCC (T>885 °C)
Electronegatividad	1.5
Valencia	2, 3, 4
Densidad (g/cm ³)	4.23
Punto de Fusión (°C)	1668

2.1.3. Fase β del titanio.

A 882°C el titanio sufre una transformación alotrópica, de estructura hexagonal compacta (HCP), llamada Ti- α , a cúbica centrada en el cuerpo (BCC), llamada Ti- β . Las celdas del titanio tienen los siguientes parámetros cristalográficos [27]: celda Ti- α , $a=2.9504\text{\AA}$, $c=4.6833\text{\AA}$, lo cual conduce a una relación $c/a=1.587$; la celda β por otra parte, tiene un parámetro de red de $a=3.32\text{\AA}$, ambas se muestran en la Figura 2.2. Las densidades, calculadas, del Ti- α y del Ti- β son 4.51 y 4.31 g/cm³, respectivamente.

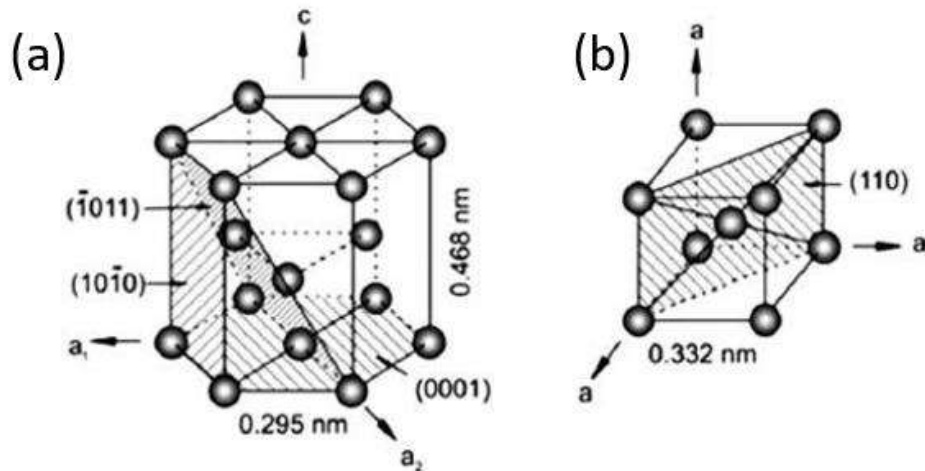


Figura 2.2. Estructuras cristalinas del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta ($T < 885^\circ\text{C}$), (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en el cuerpo ($T > 885^\circ\text{C}$) [27].

Esta transformación posibilita la obtención de aleaciones con microestructuras del tipo α , β o α - β , dependiendo de los elementos aleantes usados para estabilizar una u otra fase. Como se muestra en la Figura 2.3, los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos: neutralizadores, como el estaño, que producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación (Zr, Sn), los α -estabilizadores (Al, O, N, C), y los β -estabilizadores, cuyos elementos se subdividen en 2: β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si).

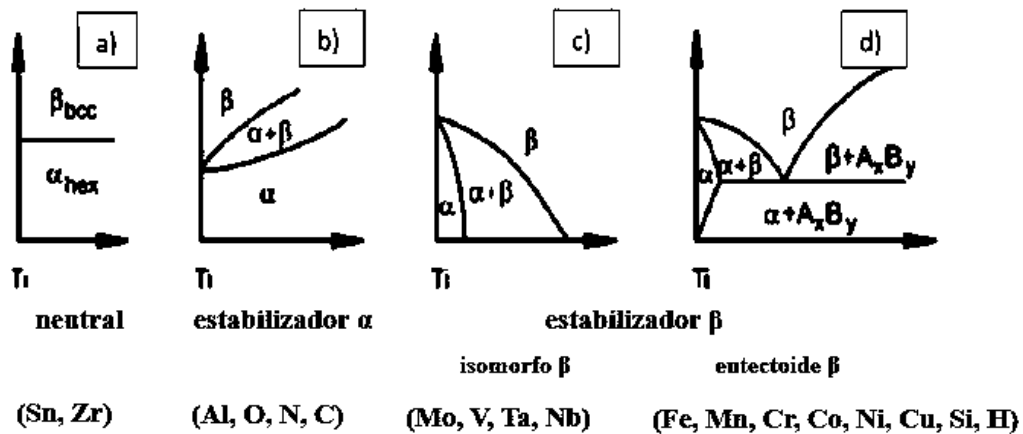


Figura 2.3. Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: a) neutral, b) estabilizador α , c) β isomorfos, d) β eutectoides. [3]

De acuerdo a las fases presentes de las aleaciones de titanio, se clasifican principalmente en tres categorías [28] como se observa en la Figura 2.4:

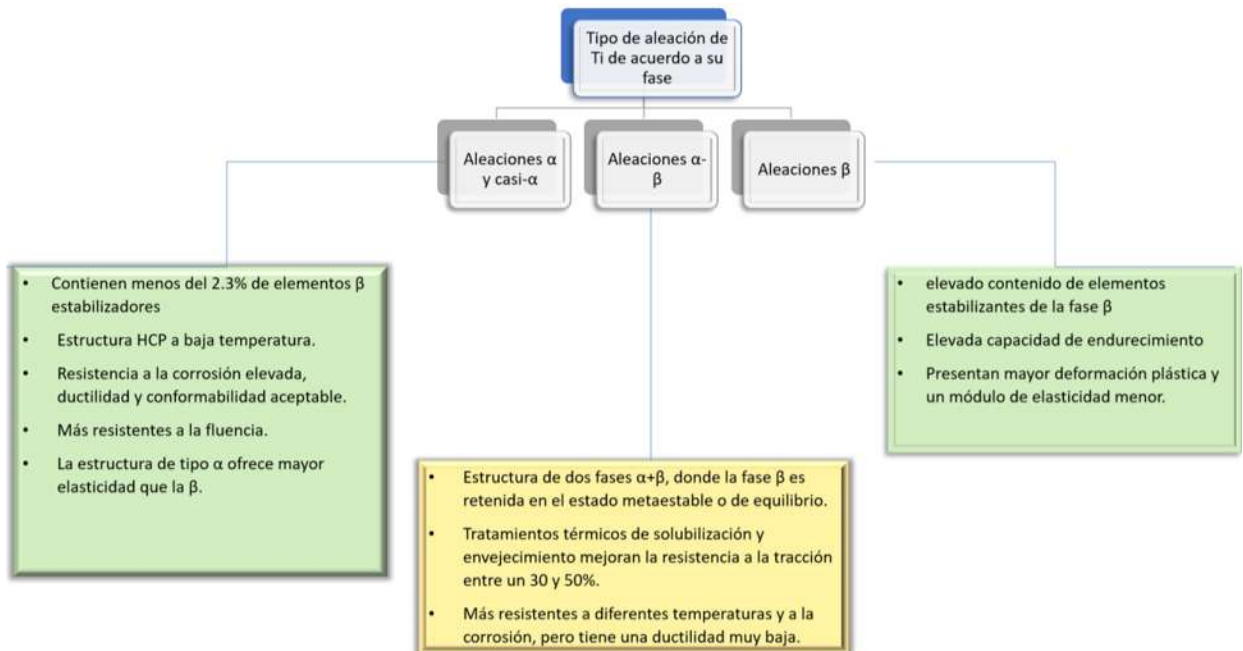


Figura 2.4. Clasificación de aleaciones de titanio según el comportamiento de su fase. [28]

Las aleaciones con menos de 10% de fase β son clasificadas como aleaciones α o casi α . Cuando se aumenta a valores de entre 10-20 %, las aleaciones son clasificadas como aleaciones α - β ; finalmente, y cuando el porcentaje de fase β retenida es superior al 20% las aleaciones se clasifican como β [28].

De las tres categorías donde se pueden clasificar las aleaciones de titanio, las aleaciones β son las más adecuadas para aplicaciones biomédicas, ya que presentan mayor deformación plástica y un módulo de elasticidad menor que las otras.

2.1.4. Fase γ del titanio

Existen fases metaestables del titanio se presentan antes de una fase de equilibrio y usualmente en relativamente poco tiempo. Solo requieren de una fuerza impulsora mínima o de corto alcance

[50]. Las fases metaestables del titanio son: fase α' , fase α'' [51], fase ω [52, 53], fase β' [54] y fase γ [55]. La siguiente tabla (Tabla 2.3) se resumen algunas de sus características.

Tabla 2.2. Características de fases metaestables de titanio.

	α'	α''	β'	ω	γ
Estructura cristalina	HCP ($P6_3/mmc$) [56].	Ortorrónica, $Cmcm$ [58].	BCC ($Im3m$) [54,63].	HCP modificada ($P6/mmm$) [60].	FCC ($Fm3m$) [67].
Parámetros de red	$a = 0.29190$ nm $c = 0.46760$ nm [61]	$a = 0.301$ $b = 0.483$ $c = 0.462$ nm [58].	$a = 0.322$ nm [66].	$a_\omega = \sqrt{2}a_\beta$ $c_\omega = (\sqrt{3}/2)a_\beta$ [60]	$a = 0.402$ [67].
Condiciones para obtención	Durante el enfriamiento desde el rango de temperatura de estabilidad de Ti- β , por deformación plástica. [57]	Cantidad de estabilizadores de la fase β se incrementan a valores críticos, en aleaciones obtenidas por temple. [56]	Descomposición espinodal de la fase β en aleaciones de titanio con alto contenido de soluto ($T^\circ C$ 200-500°) [56].	Transformación martensítica por enfriamiento rápido desde la zona estable de fase β . [56]	Mediante fallas de apilamiento en HCP; dislocaciones parciales y esfuerzos cortantes en BCC. [68]
Morfología	Laminar [58].	Acicular [59].	Equiaxiales [65]	Elipsoidal [53]	Láminas/hojuelas [69].
Propiedades relevantes	Buena plasticidad [50].	Menor módulo elástico. [62]	Buena ductilidad [65]	Alta dureza, baja ductilidad. [64]	Muy bajo modulo elástico. [70]

La fase Ti- γ ya ha sido estudiada desde hace unas décadas. En 1994, Yue y colaboradores [71], realizaron un estudio donde se llevó a cabo el crecimiento de capas nanométricas de Ti mediante deposición asistida por haz de iones. Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX) se observó la formación de Ti- γ con tamaños de grano menores a 5 nm. Tiempo después, en el año 2003 [72], se realizó otro estudio donde se utilizó otro método para la formación de la fase Ti- γ : el aleado mecánico. Partiendo de este ejemplo, diversos autores han logrado producir polvos aleados mecánicamente de Ti-Mg, Ti-Ta, Ti-Nb-Mn y Ti-Ta-Sn hasta con un 100% de fase Ti- γ [46,48, 72-74], por lo que es congruente utilizar este método de síntesis.

La fase Ti- γ además podría representar una oportunidad para obtener un módulo elástico más bajo. En concordancia con el estudio realizado por K. Asano et. Al. [46], y otro realizado por Bonetti y colaboradores [47], disminuir el módulo elástico podría ser posible en la presencia de una nueva de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), obtenida bajo condiciones de alta deformación plástica y tamaño nanocristalino. Hernández et al. [75], determinó mediante cálculos teóricos el módulo de elasticidad de Ti- γ cercano a 44 GPa. En contraste, en otro reporte [49] se obtuvo un límite elástico de 1.75 GPa en ensayos de compresión. Estos trabajos sugieren que la fase Ti- γ presenta un módulo de elasticidad y límite elástico inferiores a la estructura Ti- α .

Por otra parte, la obtención de la fase Ti- γ , según los reportes presentes en la bibliografía, parecen indicar que la transformación de las fases Ti- α , Ti- β y Ti- γ , se pueden obtener realizando una reducción en el tamaño del grano. Un ejemplo de esto fue el estudio realizado en el año 2017 [76], donde se determinó mediante simulación de nanocables menores a 20nm, que la deformación plástica promueve las fallas de apilamiento, provocando un cambio en la microestructura de Ti- α a Ti- γ . Un caso similar expuesto por Xiong et al. [77], analizó el efecto de la temperatura y el tamaño de nanopartículas de Ti a través de un modelo termodinámico, determinando que la transición entre las estructuras HCP y FCC, y entre FCC y BCC depende en gran medida del tamaño microestructural. Este tipo de características se puede lograr mediante el método de síntesis de aleado mecánico (AM) [78].

2.2. Aleaciones base titanio.

Como se ha revisado en secciones anteriores, las aleaciones de titanio tienen un amplio campo de aplicación en diversas áreas. Dentro de la literatura se han explorado diversos tipos de aleaciones con matriz de titanio, con el fin de determinar el comportamiento, aplicación y alcance de estas. En la Tabla 2.3 se observan los distintos tipos de aleaciones desarrollados y sus aplicaciones [30].

Tabla 2.3. Distintos tipos de aleaciones Base Titanio y sus aplicaciones [30].

Composición de la aleación	Nombre comercial	Categoría	Mo. Eq.	Aplicaciones actuales y potenciales	Año de introducción
Ti-35V-15Cr	Aleación C	Beta	47	Resistencia a quemadura	90-P&W
Ti-40Mo		Beta	40	Resistencia a la corrosión	52Remcru
Ti-30Mo		Beta	30	Resistencia a la corrosión	52Remcru
Ti-6V-6Mo-5.7Fe-2.7Al	TIMETAL 125	Metaestable	24	Cierres de alta resistencia	90-TIMET
Ti-13V-11Cr-3Al	B 120 VCA	Metaestable	23	Trenes de fuselaje y sujetadores de resorte	52Remcru
Ti-1Al-8V-5Fe	1-5-8	Metaestable	19		57-RMI
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	TMZF	Metaestable	18	Implantes ortopédicos	92-How-Medica
Ti-4.5Fe-8Mo-1.5Al	TIMETAL LCB	Metaestable	18	Alta resistencia, bajo costo	90-MET
Ti-15V-3Cr-1Mo-0.5Nb	VT35	Metaestable	16	Alta resistencia	No anunciado-Rusia
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	Beta C	Metaestable	16	Sujetadores, resortes, fuselaje de petróleo	69-RMI
Ti-15Mo	IMI205	Metaestable	15	Resistencia a la corrosión	59-IMI
Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al	8-8-2-3	Metaestable	15	Forjados de alta resistencia	69-TIMET
Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si	TIMETAL 215	Metaestable	13	Resistencia a la oxidación/corrosión TMCS	89-TIMET
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	15-3	Metaestable	12	Hojas, platos para fundición de fusilaje	78-USAF
Ti-11.5Mo-6Zr-4.55Sn	Beta III	Metaestable	12	Alta resistencia	69-USAF
Ti-10V-2Fe-2Al	10-2-3	Metaestable	9.5	Forjado de alta resistencia	
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	VT 22	Metaestable	8.0	Forjado de alta resistencia	No anunciado-Rusia
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	Ti-17	Rica en beta	5.4	Alta resistencia, temperatura del medio	68-GEAE
Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	SP700	Rica en beta	5.3	Alta resistencia SPF	89-NKK
Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	Beta CEZ	Rica en beta	5.1	Alta resistencia, temperatura del medio	90-CEZus
Ti-13Nb-13Zr		Rica en beta	3.6	Implantes ortopédicos	92-Smith & N

Las aleaciones capaces de retener la fase β del titanio muestran propiedades importantes como su bajo módulo elástico, buenas propiedades anticorrosión y una densidad baja. Estas propiedades pueden ser aún más aprovechadas en el campo para diseñar biomateriales y en la industria aeronáutica [31,32].

En la Tabla 2.4 obtenida por Kolli y colaboradores [32], determinaron el porcentaje en peso máximo que cada elemento betágeno puede ser disuelto en una matriz de titanio.

Tabla 2.4. Elementos betágenos de titanio y su máximo porcentaje en peso para retener la fase β [32].

Elemento	Diagrama de fase	Porcentaje Máximo
Molibdeno	Isomorfo	10.0
Niobio	Isomorfo	36.0
Tantalio	Isomorfo	45.0
Vanadio	Isomorfo	15.0
Tungsteno	Isomorfo	22.5
Cobalto	Eutectoide	7.0
Cobre	Eutectoide	13.0
Cromo	Eutectoide	6.5
Hierro	Eutectoide	3.5
Manganeso	Eutectoide	6.5
Níquel	Eutectoide	9.0

2.2.1. Aleaciones Ti-Ta: Antecedentes en la relación del porcentaje de Tantalio para la formación de fase β y γ del titanio y propiedades físicas.

El tantalio es un elemento cuyo número atómico es 73 y su peso atómico 180.948 g/mol. Es un elemento del quinto grupo de la tabla periódica y pertenece a la serie de los de transición *5d*. Sus propiedades más relevantes se resumen en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Propiedades más relevantes del tántalo.

Elemento	Tántalo
Radio Atómico (Å)	1.46
Estructura cristalina	BCC
Electronegatividad	1.5
Valencia	2, 3, 4,5
Densidad (g/cm ³)	16.61
Punto de Fusión (°C)	2996

La buena estabilidad de la fase β en el titanio es posible mediante el tantalio que ofrece a amplios rangos de composición. La influencia de tantalio en el titanio para lograr propiedades representativas de la fase β , se ha logrado por métodos de síntesis que aumentan la solubilidad de elementos dúctiles para formar aleaciones. Tal es el caso del estudio realizado por López y colaboradores [33], donde sintetizaron mediante aleado mecánico una aleación de Ti-13Ta-3Sn (%at). Usaron polvos elementales de alta pureza, y condiciones de molienda; estos fueron contenedores y bolas de ZrO₂ estabilizada con itrio (YSZ) y con una capacidad de 250 ml. Se usaron dos diferentes diámetros de bolas (11 y 5 mm). La molienda se hizo en un molino planetario Retsch PM400 a una velocidad 250 rpm. Se usó ácido esteárico como lubricante, además de una atmósfera de argón para evitar oxidación de los polvos.

Los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X demostraron la presencia de fases α , β y γ (Figura 2.5). Mediante un refinamiento realizado por Rietveld se identificó que a las 2 horas de AM (Aleado Mecánico) se inicia la transformación de la fase Ti- α a Ti- β , obteniendo un valor óptimo del 79,80% en peso de fase Ti- β , a las 30 horas de molienda. Por otro lado, se observó que, a las 10 horas de AM, se presenta la formación de una nueva fase con estructura cubica centrada en las caras (TiTaSn- γ), cuantificándose un máximo del 22,93% at, a las 100 horas de AM.

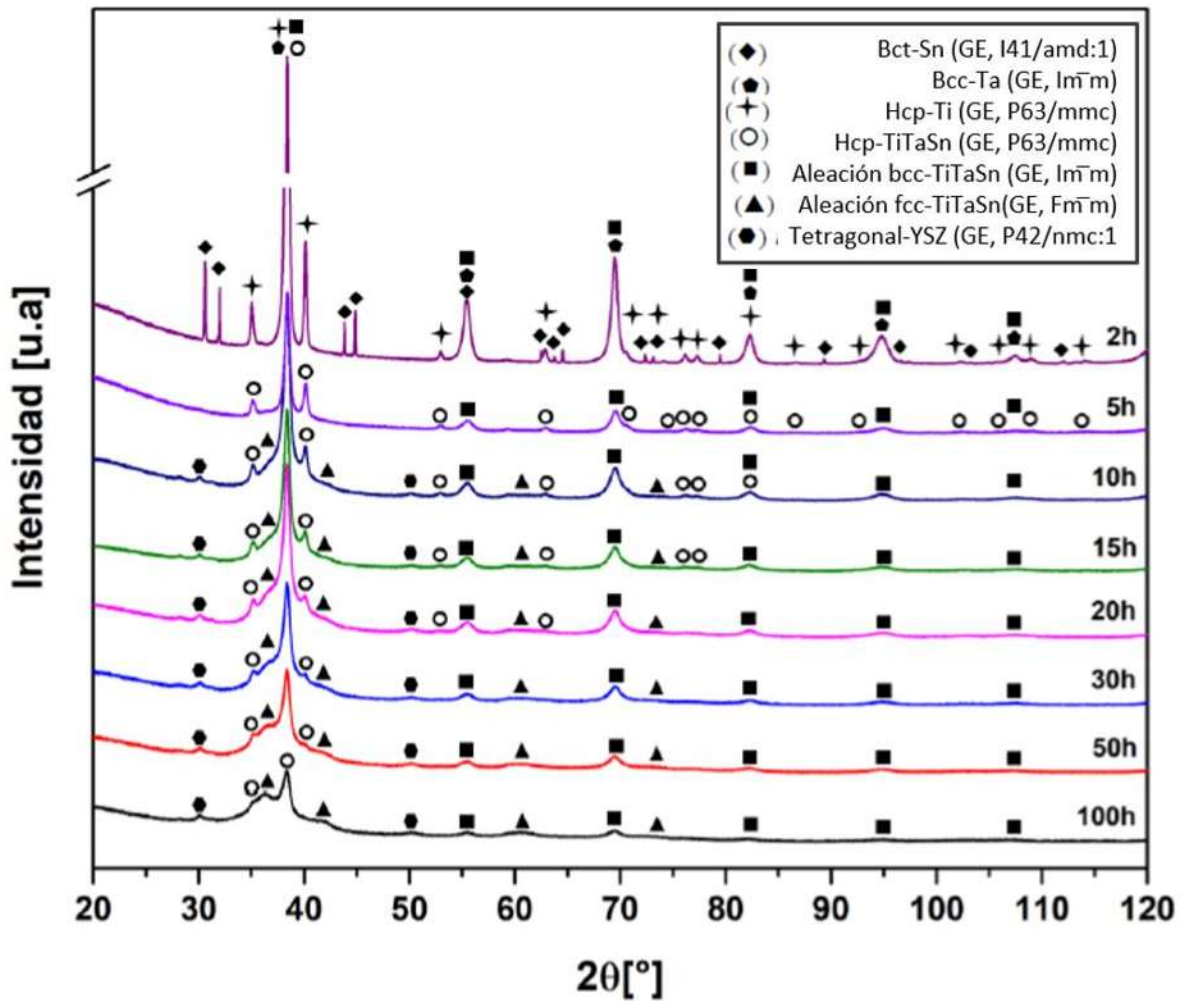


Figura 2.5. Patrón de difracción de rayos X a diferentes horas de molienda de la aleación Ti-13Ta-Sn [33].

Con los datos obtenidos por el refinamiento Rietveld se destacó que también obtuvieron tamaños de cristalita nanométricos, que oscilaban en tamaños de 9 a 33 nm para la fase Ti-β a 30 horas. Mientras que para la fase Ti-γ, a un tiempo de 100 horas, logró alcanzar un tamaño de 4 nm. Esta disminución de tamaño se le atribuye principalmente a que el mecanismo de fractura fue el predominante sobre el de aleación en frío, debido a que se saturó de defectos a la cristalita con el choque de las bolas como se observa en la Figura 2.6 de los resultados obtenido por refinamiento Rietveld.

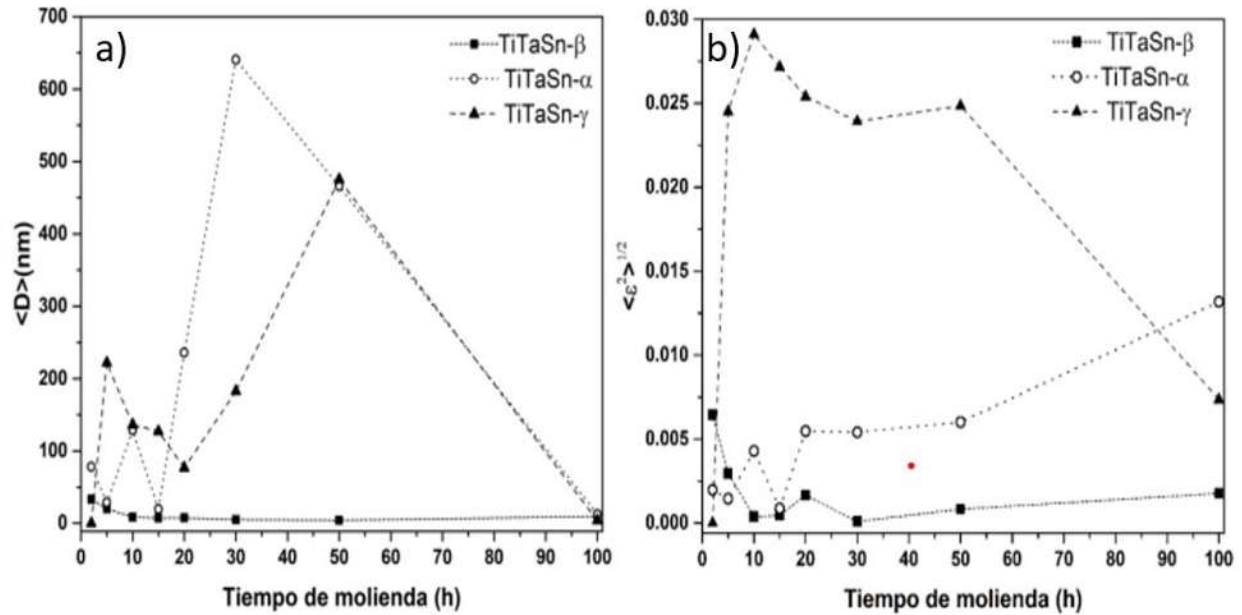


Figura 2.6. a) Evolución del tamaño de cristalita para las diferentes fases de Ti b) y el cuadrado de la raíz media de las mismas fases [33].

La proporción en peso de tantalio en una matriz de titanio es sin duda relevante en la estabilización de la fase β . Socorro y colaboradores [45] analizaron varias aleaciones Ti-xTa (con $x = 5, 15, 25$ y 30) que fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. La Figura 2.7 presenta los patrones XRD tomados de las aleaciones Ti-xTa. Debido a que el elemento Ta es un formador de fase β en las aleaciones basadas en Ti, las microestructuras de todas las muestras estudiadas son claramente una mezcla de fase α'' (estructura ortorrómbica) y la fase β . Sin embargo, la intensidad de la fase α'' disminuyó a medida que la concentración de Ta aumentó, y esto se atribuye a la variación de la fracción de volumen de α'' fase en la matriz. Sin embargo, se puede resaltar que la fase β del titanio está presente en cantidades en peso de Ta desde el 5 al 15 wt%, siendo un indicio para seguir investigando estos porcentajes bajos.

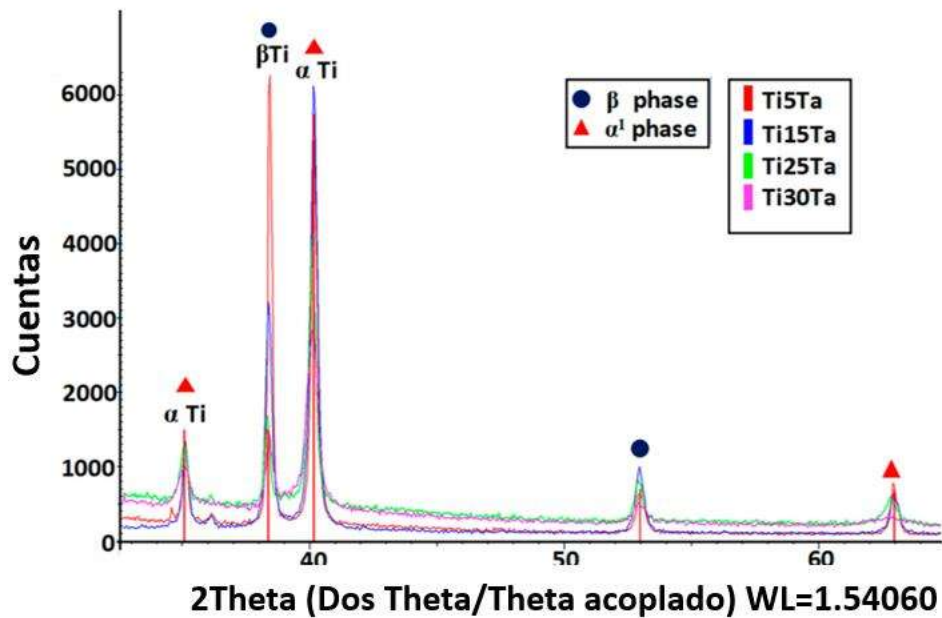


Figura 2.7. Patrón XRD para aleaciones Ti_xTa . [45].

2.1.2. Aleaciones Ti-Cu: Antecedentes en la relación del porcentaje de cobre para la formación de fase β y propiedades físicas.

El cobre es un elemento metálico que se encuentra en el grupo 11 de la tabla periódica, estando posicionado entre el níquel y el zinc. Su número atómico es el 29, su masa atómica es igual a 63,546 unidades y es identificado con el símbolo químico Cu, proveniente del latín *Cuprum*. Las propiedades más relevantes este elemento se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Propiedades más relevantes del cobre.

Elemento	Cobre
Radio Atómico (Å)	1.28
Estructura cristalina	FCC
Electronegatividad	1.9
Valencia	1, 2
Densidad (g/cm ³)	8.96
Punto de Fusión (°C)	1083

Una aleación ternaria de Ti-Mo-Cu fue desarrollada por Xu y colaboradores [38], empleando una molienda mecánica, los resultados revelaron que la aleación Ti-10Mo-1Cu consistía en fases α y β (Figura 2.8), mientras que existían algunos compuestos intermetálicos de Ti_2Cu para Ti-10Mo-3Cu y las aleaciones Ti-10Mo-5Cu, además de las fases α y β .

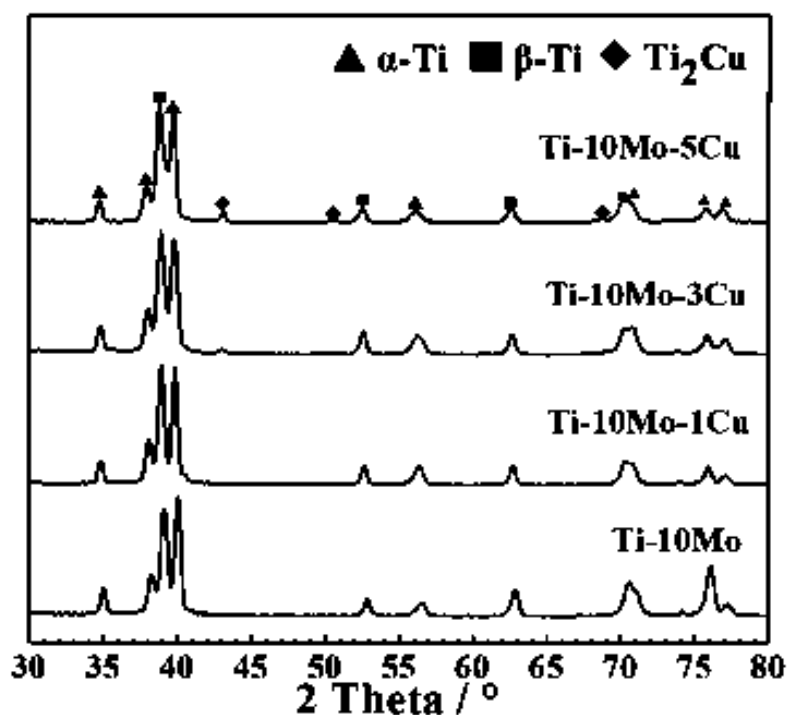


Figura 2.8. Patrones XRD de aleación Ti-10Mo-xCu con diferentes contenidos de Cu [38].

La resistencia a la tracción de la aleación Ti-10Mo-xCu aumentó con el contenido de Cu mientras que la elongación disminuyó (Figura 2.9). La aleación Ti-10Mo-3Cu mostró una resistencia a la tracción de 1098.1 MPa y una elongación del 5.2%.

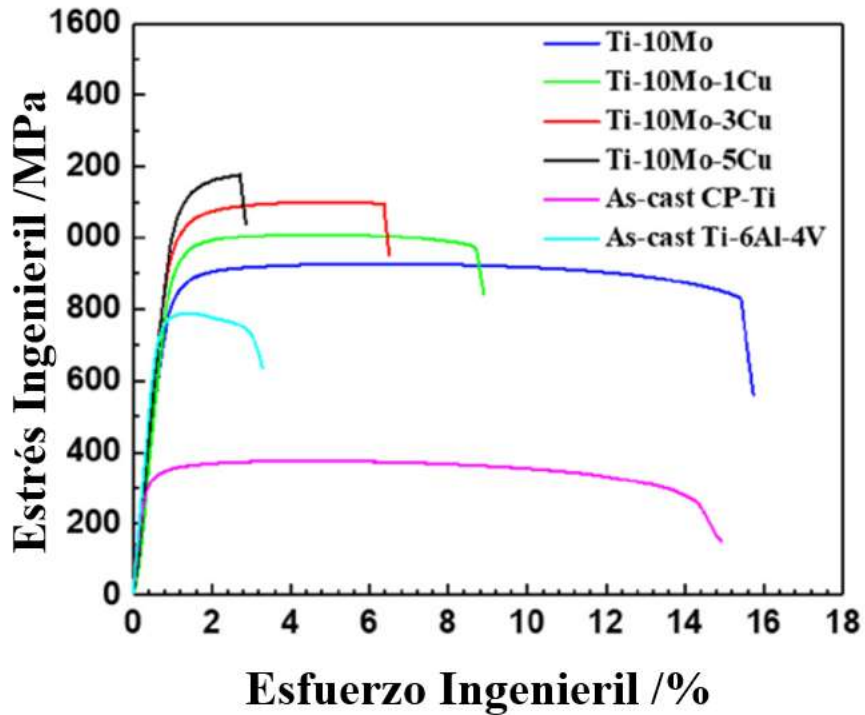


Figura 2.9. Curvas tensión-deformación por tracción de la aleación Ti–10Mo–xCu con diferentes contenidos de Cu. [38].

Para confirmar la existencia de la fase Ti_2Cu , se caracterizó la microestructura de la aleación Ti–10Mo–5Cu usando TEM, como se muestra en la Figura 2.10, donde se puede ver que había algunas partículas oscuras (marcadas como Z1) en el rango de tamaño de 80 a 150 nm. El análisis EDS reveló que el área Z1 constaba de Ti y Cu con un porcentaje atómico de 68,72 y 31,28. Los resultados de EDS junto con el patrón de difracción del área seleccionada correspondiente confirmaron que la partícula oscura es la fase Ti_2Cu . De acuerdo a estos resultados, se debe entonces estudiar más a fondo los porcentajes en peso de 1,3 y 5% wt de Cu dentro de una matriz de Ti con un tercer elemento estabilizante de la fase β .

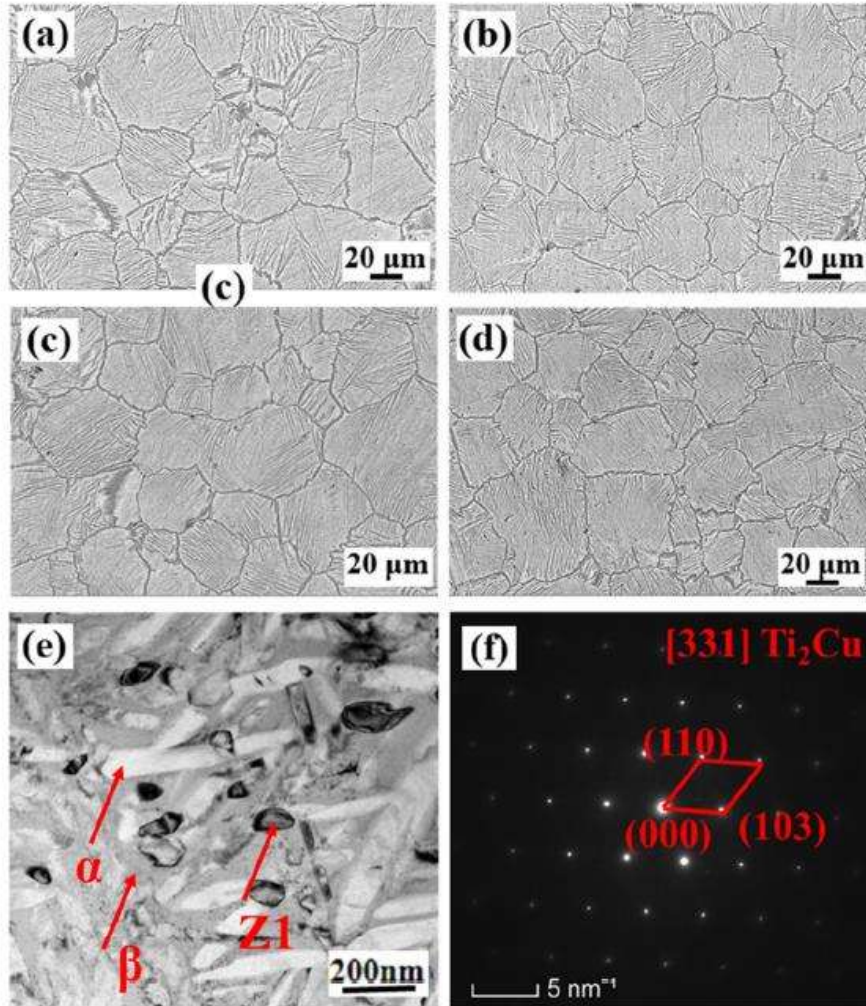


Figura 2.10. Microestructura de aleación Ti-10Mo-xCu con diferentes contenidos de Cu: (a) Ti-10Mo; (b) Ti-10Mo-1Cu; (c) Ti-10Mo-3Cu; (d) Ti-10Mo-5Cu; (e) Morfología de la fase Ti₂Cu en la aleación Ti-10Mo-5Cu; (f) Patrón de difracción del área seleccionada correspondiente del área Z1 en (e). [38].

Por otra parte, según un estudio realizado por Pourfereidoun y colaboradores [37], las variaciones de los tamaños de los cristales en las tres muestras de Cu-1 y 6% en peso de Ti durante una molienda de 4, 12, 48, 96 y 192 horas, de acuerdo con la Figura 2.14 a), a medida que aumenta el tiempo de molienda, los tamaños de los cristales disminuyen en todas las muestras.

En las primeras etapas, la molienda con bolas conduce a una rápida disminución del tamaño de los cristalitos, pero en tiempos más largos se vuelve más lenta. El cristalizado más pequeño después de 192 horas de molienda alcanzó 17 nm en una mezcla de polvo de Cu-6wt%Ti. En el proceso de aleación mecánica, las partículas de polvo están sujetas a una severa deformación plástica debido

a los continuos impactos de la pared de partículas-bola o bola-partícula. Entonces, los defectos del cristal como las vacantes, las dislocaciones y las fallas de apilamiento se multiplican y sus densidades aumentan en la matriz de cobre. Las dislocaciones tienen el papel más importante en las variaciones de la tensión interna. Las densidades de dislocación aumentaron al principio, pero con tiempos de molienda más largos, las densidades de dislocación más altas y sus acumulaciones en los obstáculos pueden conducir a la formación de nuevos límites y la fragmentación de los cristales iniciales en cristales a escala nanométrica. Con la reorganización de las dislocaciones, se generan subgranos y con la rotación de los subgranos, se transforman en límites de grano.

Como se ve en la Figura 2.11, el efecto del contenido de Ti en el tamaño de los cristalitos en diferentes tiempos de molienda es obvio. Más contenido de titanio en las mezclas iniciales de polvo ha llevado a tamaños de cristalitos más pequeños. La tendencia lenta observada en los cambios en los tamaños de los cristalitos durante la molienda después de tiempos de molienda más prolongados es el resultado de la saturación del material debido a las características de endurecimiento por trabajo, especialmente la multiplicación de dislocaciones.

La figura 2.11 b), da tensión interna contra el tiempo de molienda en mezclas de polvo Cu 1 y 6wt%Ti. Como se muestra, la tensión interna aumenta con el aumento del tiempo de molienda más rápidamente al principio y con una tendencia más lenta en tiempos de molienda más largos. Las variaciones de tensión interna parecen un comportamiento normal, que son el resultado del efecto de trabajo en frío. Los efectos del trabajo en frío son rápidos en el tiempo inicial del proceso de molienda, pero su tendencia creciente se ralentizará con el aumento del tiempo de molienda. La creación y el aumento de defectos cristalinos como vacantes, dislocaciones y fallas de apilamiento aumentan los efectos del trabajo en frío en los tiempos iniciales. Además, la presencia de titanio y la disolución de átomos de titanio en la matriz de cobre facilitan los efectos de trabajo en frío y las tensiones internas. Cuando se generan límites de grano como resultado de la rotación de los subgranos, las deformaciones internas también disminuyen.

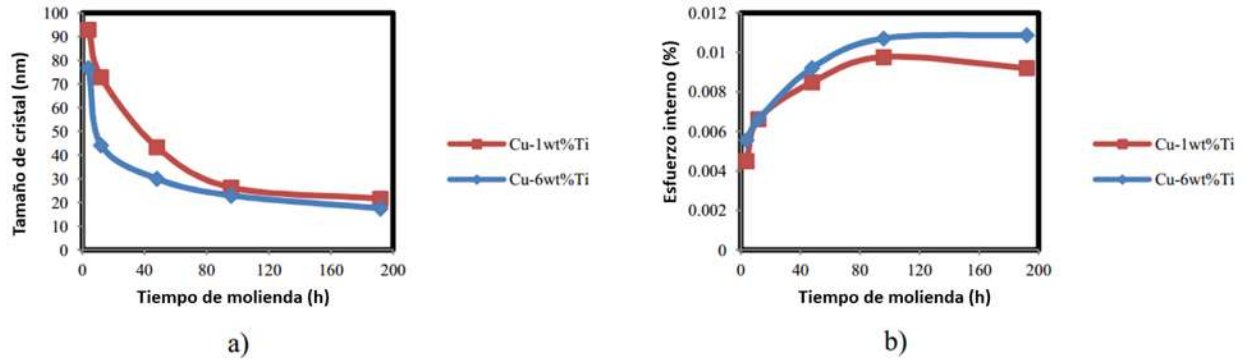


Figura 2.11. a) Tamaño del cristal y b) Variaciones de la deformación interna después de 4, 12, 48, 96 y 192 h de molienda en mezclas de polvo de Cu-1 y 6wt%Ti. [37].

2.3. Metalurgia de polvos.

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia nace en 1910 por WD Coolidge y el desarrollo de aleaciones con óxidos internos para incrementar la resistencia comenzó en 1930. La molienda de materiales es de interés primordial en las industrias como la minera procesamiento de cerámicos y en la metalurgia de polvos. Los objetivos típicos del proceso de molienda incluyen:

- La reducción de tamaño de partícula (trituration)
- Aleación en estado sólido
- Mezclado o combinación
- Cambios en la forma de las partículas.

La metalurgia de polvos se puede clasificar en función de la reacción que se va a tener como se resume en la Figura 2.12.

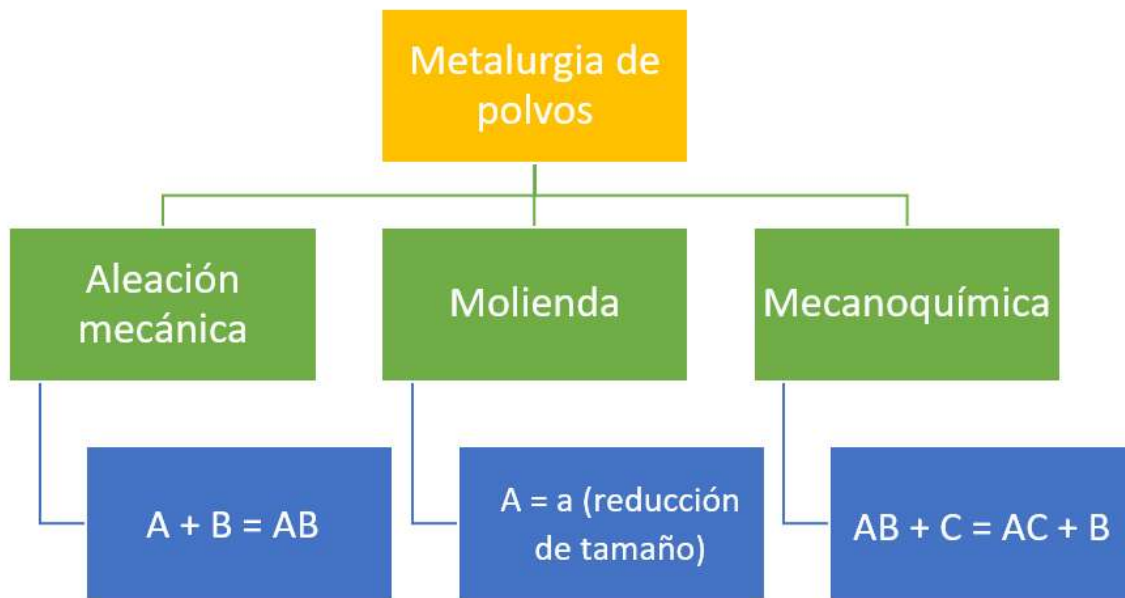


Figura 2.12. Clasificación de la metalurgia de polvos de acuerdo con su reacción [39].

Aunque los tres procesos ocurren dentro de la técnica de molienda mecánica, son diferentes pues en la mecanoquímica ocurre un fenómeno llamado “de simple desplazamiento”. El proceso de mecanoquímica es usado principalmente para mediar o agilizar reacciones químicas de sustitución. La molienda por otra parte se centra en tener un mecanismo de fractura para que las partículas tengan una reducción considerable de tamaño. Finalmente, el aleado mecánico basa su mecanismo en tener tanto fractura de partículas, como soldadura en frío, y a diferencia de las anteriores, ocurre una difusión atómica homogénea de los elementos a alearse y no ocurre una disminución de tamaño de partícula, pero sí de cristalita.

Este proceso al igual que los demás procesos de metalurgia de polvos conlleva 4 etapas básicas las cuales son [39]:

1. Molienda: El movimiento relativo entre bolas provoca esfuerzo de impacto, desgaste, compresión y cortadura y producen la molienda del polvo. Se lleva a cabo en una atmósfera inerte y refrigerada para evitar oxidaciones que impacten en la calidad de los polvos.
2. Mezclado de polvos: tiene el propósito de homogeneizar el polvo, mejorando el número de contactos entre los diferentes elementos aleantes, evitando segregación o aglomeraciones.

3. Compactación: Es un proceso de prensado en el cual la cantidad de polvo es compactada por presión exterior formando una pieza compacta en verde que posee la suficiente consistencia para mantenerse íntegro durante la manipulación hasta la etapa de sinterización.
4. Sinterización: Consiste en un calentamiento bajo atmósfera protectora (argón, vacío, etc.), a temperaturas inferiores a las de fusión (65-80%) de la fase mayoritaria durante el tiempo suficiente para permitir los fenómenos de soldadura y difusión entre las partículas.

2.3.1. Aleado mecánico (AM).

El Aleado Mecánico es un proceso que involucra molienda de bolas que tienen alta energía. Los polvos elementales de la aleación deseada se mezclan y se soldan en frío, así como también ocurre una fractura continua de las partículas soladas. Esto da como resultado polvos con fases estables, debido a su distribución atómica uniforme y una microestructura con cristalita pequeña.

En el mecanismo de aleado mecánico hay varias etapas que resaltar para una mejor comprensión del proceso y determinar cómo podemos manejar las variables para tener una aleación con propiedades óptimas. Este proceso consta de 5 pasos que se describen a continuación:

1. Las bolas al ser de un material más duro que los polvos elementales y estos al ser dúctiles tienden a sufrir esfuerzos de compresión inicialmente, logrando deformación, caracterizado por crear una forma laminar. Tener una relación bola/polvo es fundamental pues el denominado camino libre medio (distancia en la cual la bola alcanza una energía cinética suficiente para deformar el material) es más o menos grande.
2. En la segunda etapa tenemos la unión de los 2 materiales dominadas principalmente por los defectos creados por deformación y energía, principalmente las dislocaciones y vacancias que permiten la difusión atómica de cada elemento aleante. Cabe resaltar que aquí, predomina la soldadura en frío.
3. Al ser constantemente lleno de defectos el material, llega una etapa también que lo hace fracturarse ya unido con los dos materiales, disminuyendo momentáneamente su tamaño, hasta que la soldadura se da de nuevo y el tamaño de la partícula crece otra vez.

4. Este proceso se repite cíclicamente, y se hace cada vez más rápido ya que la interfase entre un metal y otro disminuye, agilizando la difusión atómica, además de que los defectos como las vacancias creadas por la energía de los choques y la deformación aceleran esta difusión atómica también.
5. Al final llegamos a un tamaño de partícula similar a la inicial de polvos elementales, pero con un tamaño de cristalita muy reducido, con una gran frontera de grano. La aleación es homogénea, pues existe la misma composición a lo largo de toda la partícula. Existe un límite de conminutación, donde los cristalitos ya no disminuirán su tamaño.

Los pasos se esquematizan en la Figura 2.13.

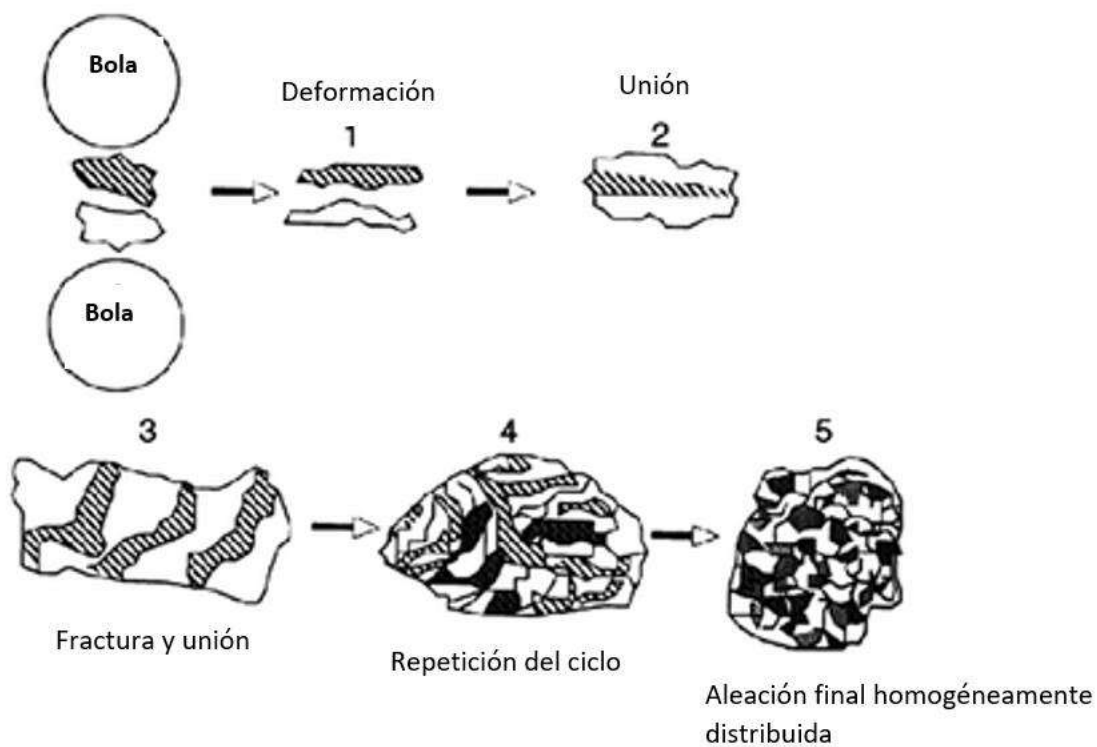


Figura 2.13. Etapas que suceden en un aleado mecánico.

Las ventajas más relevantes del aleado mecánico consisten en:

- Obtener aleaciones homogéneas a diferencia de otros métodos.

- Es un método versátil, fácil y relativamente económico.
- No necesita de temperaturas de fusión altas, podemos compensarlas con tiempos más extensos de molienda.
- Se logran aleaciones que no se logran por métodos convencionales, como las de alta entropía.
- Es un proceso industrial común.

Además de estas ventajas, podemos añadir los tipos procesos que se pueden lograr por aleado mecánico, como: aleaciones, molienda, amorfización, desordenar compuestos intermetálicos, nanocristales, alear sólidos pre-aleados, impulsar reacciones químicas y crear cuasicristales, por mencionar algunos.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Según estudios previos [92], el aumento de temperatura en el sistema y el tipo de molino están relacionados con la selección de las condiciones y las variables de control. El mismo autor demostró que a una velocidad de 250 RPM y un tiempo de 30min, se obtienen temperaturas entre el rango de 50 a 250°C, en un molino planetario, por lo tanto, las mejores condiciones experimentales para el presente trabajo son utilizando una velocidad de 250RPM con descansos de 30min, lo que asegura estabilidad de temperatura y un rango favorable en la formación de solución sólida, esto debido a que se consideró el punto de fusión del Cu, el cual es de 1085 °C [93].

El agente controlador de proceso fue uno de los factores importantes que se consideró, ya que de este dependerá el tamaño de partícula que se obtenga. Existe una cantidad crítica de ACP que afecta el tamaño del polvo aleado mecánicamente, según el trabajo desarrollado por Oyen, Michelle et. Al, [94]. Dado que se ha identificado una concentración crítica de ACP que influye en el tamaño del polvo obtenido mediante aleación mecánica, en este estudio se emplea un 2% en peso de ácido estérico, ya que se ha observado que proporciona las partículas más pequeñas después de tiempos prolongados de molienda.

El desarrollo experimental se esquematiza en la Figura 3.1 basado en la metodología llevada a cabo por López et. Al., [33]. Inicialmente se adquirieron polvos de cada uno de los elementos a utilizar (Ti, Ta y Cu) de alto grado de pureza (99.9%) y tamaños de partícula homogéneos (~50µm), para comenzar a sintetizarlos mediante la técnica de aleado mecánico. Se colocaron para cada composición, los polvos de los diferentes materiales (Ti-13Ta-xCu, % en peso; x =1, 3, 5 y 7% wt,) en un vial de 250 ml de itria estabilizada con zirconia y se molieron en una atmósfera de Ar de ultra alta pureza (99.999 %) en un molino planetario con 2 % en volumen de ácido esteárico como lubricante. Este proceso se llevó a cabo durante tiempos de 5, 15, 50, 100 h de molienda para cada composición usando un diámetro de bolas de acero endurecido de 10 y 5 mm, con una relación constante de bola/polvo de 10:1. Cada aleación obtenida se caracterizó mediante técnicas analíticas de caracterización tales como: Difracción De Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica De Barrido De Emisión De Campo (FESEM), Espectroscopía De Energía Dispersiva (EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión convencional y de Alta Resolución (MET) y (HRTEM),

para determinar su morfología, tamaño, distribución y estructura cristalina de las fases existentes dentro de la aleación.

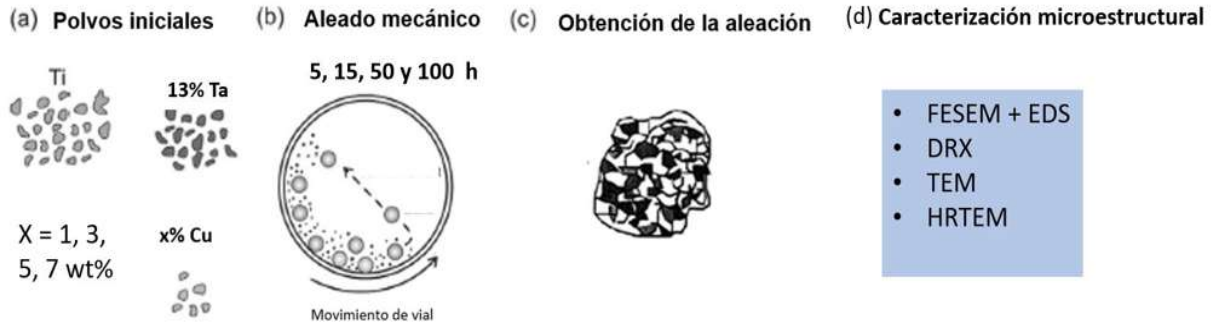


Figura 3.1. Metodología general a seguir para llevar a cabo la aleación de Ti-13Ta-xCu. [33]

3.3. Condiciones experimentales

3.3.1. Polvos metálicos.

Los polvos empleados en esta síntesis son de la marca Sigma-Aldrich de alta pureza; titanio 99.5%, tántalo 99.8% y cobre 99.8%. Los tamaños son de aproximadamente $<100\mu\text{m}$. Se utilizaron 21 gramos en total para cada aleación.

3.3.2. Agente controlador del proceso.

Se utilizó ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) como agente de control de proceso en la técnica de aleación mecánica. El ácido esteárico es un ácido graso saturado y tiene un punto de fusión de 69°C . Por lo que se predice su sublimación con ayuda de las temperaturas generadas en la molienda. En este trabajo se utilizó ácido esteárico con pureza de 97%, de la marca G.A. Insumos y Equipos de Laboratorio.

3.3.3. Bolas de molienda.

Con el propósito de reducir el tamaño del polvo, se empleó un collar compuesto por bolas de óxido de circonio estabilizada con Itria (YSZ) de diámetros de 5 mm y 10 mm para asegura que se llegue incluso a los rincones redondeados del tarro. Se mantuvo una proporción de peso de 1:1 entre ambos medios, mientras que se respetó una relación de bola a polvo (BPR) de 10:1, es decir, se utilizó un peso de 210 g de bolas y 21 g de polvo.

3.3.4. Recipientes de molienda.

Con el fin de preservar la composición dentro del rango deseado y evitar la introducción de impurezas adicionales, se emplearon recipientes hechos del mismo material que el collar utilizado, es decir, óxido de circonio estabilizado con Itria (YSZ). Estos recipientes tenían una capacidad máxima de 250 ml.

3.3.5. Gas inerte

Para reducir al máximo la posibilidad de contaminación por oxígeno. Por este motivo, se utilizó gas de Argón con 99% de pureza de laboratorios Linde.

3.4. Procedimiento de molienda.

3.4.1. Pesaje de medios de molienda y polvos metálicos.

Se realizó el procedimiento en la cámara de guantes de marca PLAS-LABS 850-NB/EXP, para evitar contaminación y formación de óxidos al trabajarse bajo una atmosfera inerte. El procedimiento con el cual se realizó el pesaje fue el siguiente:

1. Los recipientes se colocan en la pre-cámara, en la cual se realizan 3 purgas y 3 enriquecimientos de Ar, llegando hasta una presión de -25 inHg y una presión de 0 inHg respectivamente.
2. Para el ingreso de los recipientes a la cámara principal, se abre la pre-cámara la cual debe estar enriquecida con gas argón.
3. Se ingresan los recipientes a la cámara principal y se cierra la pre-cámara. 4. Se realiza sellado de los contenedores para su extracción, se agrega papel parafilm entre las uniones de la tapa y el contenedor, para garantizar hermeticidad.
5. Para la extracción de los recipientes, se abre la puerta entre la pre-cámara y la 54 cámara, se ingresan los recipientes en la pre-cámara.
6. Se enriquece todo el sistema con gas argón y se cierra la puerta entre la precámara y cámara.
7. Se retiran los recipientes de la pre-cámara y se realiza una purga a la precámara (-25inHg), para asegurar siempre la ausencia de oxígeno en el sistema.

Factores a considerar utilizados en este trabajo:

- Se pesan los medios de molienda, primero los de 5mm y posterior los de 10mm. En total 210 gramos de ambos, 105 g de cada una. Se agregan adicionalmente 5 gramos de titanio puro junto con las bolas para usar un recubrimiento. (cuyas condiciones de molienda fueron de 4 horas en total a 250 RPM).
- Se colocan los medios de molienda en su correspondiente recipiente y se les asignó a cada uno una aleación.
- Por cada polvo metálico y ACP, se mantiene una espátula exclusiva y charolas de pesaje desechables, para evitar contaminación cruzada.
- En cada pesaje de polvo se realiza taración de la balanza.
- Se considera una desviación de $\pm 0.0001\text{g}$ en los polvos metálicos.
- Al tener lista la cantidad de polvo metálico, este se colocó en su superficie correspondiente.
- Se transportaron los recipientes con polvo a la pre-cámara.

Este mismo proceso en la cámara de guantes fue llevado a cabo tanto para el pesaje de recubrimiento de polvo de titanio, como para pesaje de los tres elementos de cada aleación, y para extracción de muestras.

En la tabla 3.1 podemos observar la cantidad de polvo en gramos pesada para cada aleación.

Tabla 3.1. Peso en gramos de cada elemento usado para cada aleación.

Peso de polvo en gramos	1%Cu	3%Cu	5%Cu	7%Cu
Ti	18.076	17.666	17.174	17.0015
Ta	2.721	2.708	2.758	2.5536
Cu	0.201	0.625	1.067	1.4449
Total	21	21	21	21

3.5. Aleado Mecánico.

En resumen, los polvos elementales se molieron en un molino planetario marca Retsch PM 400 de bolas bajo el siguiente protocolo:

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

- Se monta el dispositivo de fijación del contenedor, se aprieta el dispositivo hasta lograr que se bloquee el casquillo de protección, asegurando con ello que el recipiente permanezca fijo.
- Se programa el equipo con los tiempos de programación (Tabla).
- Al finalizar cada tiempo de molienda, se extrae 0.1 g de polvo para cada análisis de caracterización. (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Tiempo de molienda programado en el molino planetario.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Tiempo efectivo	5	15	50	100
Tiempo real	10	30	100	200
Tiempo programado	10	20	70	100

El resumen de todo este proceso se encuentra en el esquema siguiente (Figura 3.2):

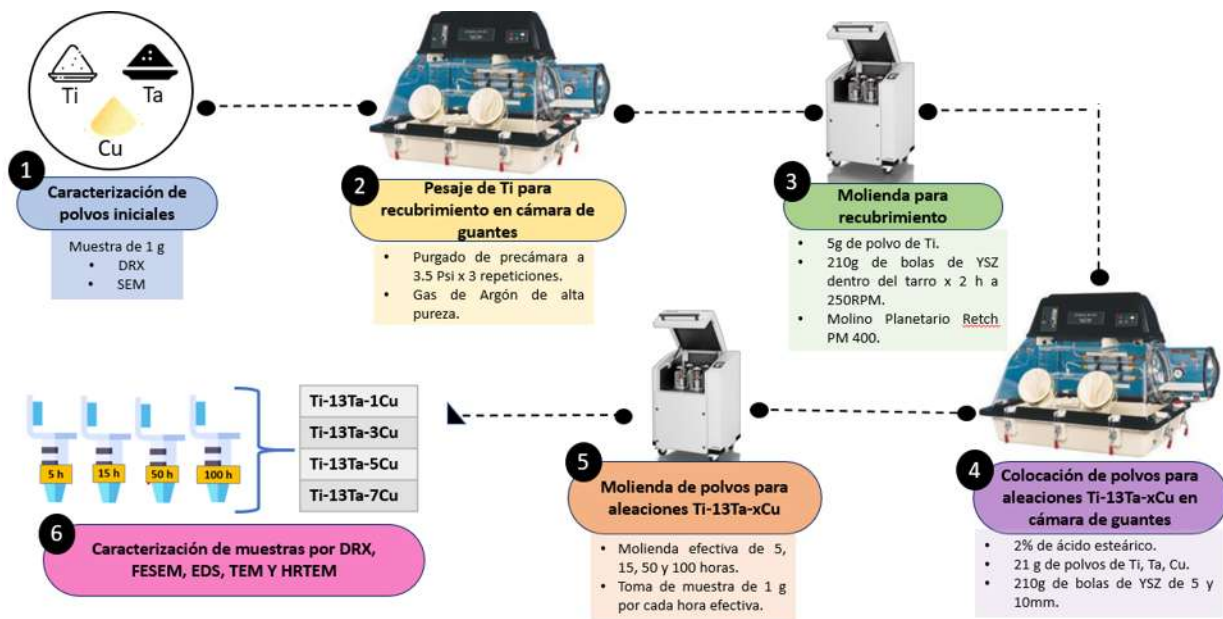


Figura 3.2. Proceso de aleado mecánico utilizado para las aleaciones Ti-13Ta-xCu (x = 1, 3, 5 y 7).

3.6. Caracterización microestructural.

Para poder determinar las propiedades microestructurales de los polvos obtenidos después de la aleación mecánica como su tamaño, distribución, composición química, morfología y fases que los constituyen, se deben caracterizar a través de diversas técnicas. Se pretende emplear en este estudio las siguientes técnicas descritas a continuación.

3.2.1. Difracción de Rayos X.

Esta técnica se fundamenta en la detección de la emisión de rayos X, generados por el bombardeo de rayos X sobre la superficie de la muestra. En la Figura 3.3. se hace referencia a la abundancia y energía de los rayos X depende de la composición de la muestra.

Es una técnica de caracterización de tipo estructural, sirve para determinar fases cristalinas, parámetros de red, tipo de red, planos cristalográficos correspondientes, defectos entre otras funciones. Es por ello que nos brinda tanto información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental.

Se montaron los polvos en un porta muestras para obtener los patrones de difracción de rayos x, en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con diseño DAVINCI que emplea una geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ) y una radiación de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$). Se pretende emplear un rango angular de 20° a 120° , que es el rango en el que se presentan los picos característicos de los elementos a sintetizar y una velocidad de muestreo de $0.02^\circ/0.6$ segundos.

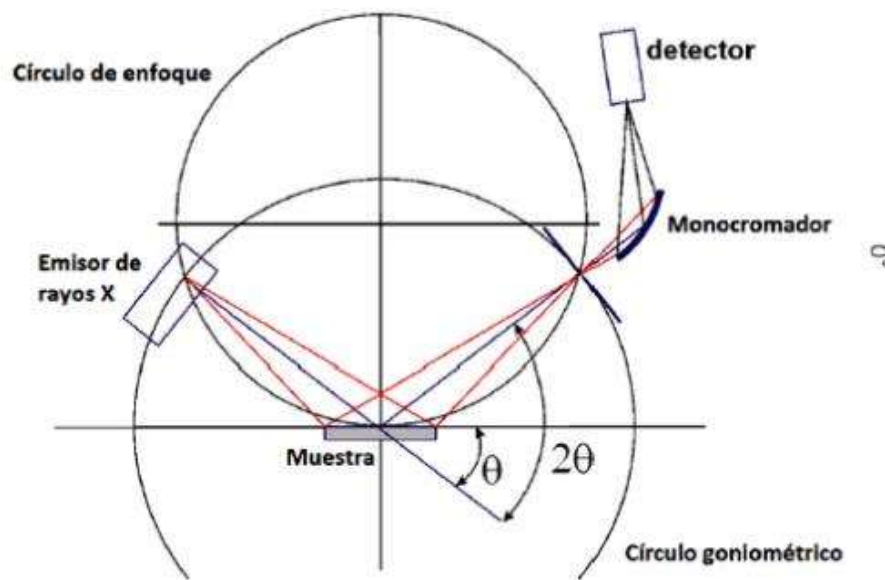


Figura 3.3. Principio de funcionamiento de Difracción de Rayos X con geometría Bragg Brentano. [41]

El refinamiento por Rietveld se realizará por medio del software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) para determinar sus parámetros microestructurales como parámetro de red, tamaño de cristalita y microdeformaciones de cada uno de los patrones de Rayos X obtenidos para cada una de las diferentes composiciones y tiempos empleados.

3.2.2. Microscopía Electrónica De Barrido (MEB).

Esta técnica se basa en la detección y visualización de los electrones secundarios y retrodispersados procedentes de la interacción de un haz de electrones sobre la muestra que se va a observar.

Los polvos obtenidos de la molienda se analizarán en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-7600 (Figura 3.4). Con esta técnica podemos determinar la morfología, tamaño de grano, fases y elementos presentes mediante análisis químico de los polvos obtenidos.

La preparación de las muestras consiste en tomar pequeñas cantidades de cada una de las diferentes moliendas; de estas se adquirirán micrografías a distintas ampliaciones con los distintos detectores que posee el equipo en áreas representativas, abarcando varias áreas de las muestras. Además, se realizarán análisis químicos mediante la técnica de EDS (Espectroscopía de Energía

Dispersiva), puntuales, por línea y mapeos a diferentes magnificaciones y diferentes áreas de interés.



Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600, Morelia, Michoacán, Méx.

3.3.3. Microscopia Electrónica De Transmisión (TEM).

Los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) son microscopios que utilizan un haz de partículas de electrones para visualizar muestras y generar una imagen muy ampliada. El TEM puede ampliar objetos hasta 1 millón de aumentos. El principio de funcionamiento de TEM consiste en emplear un haz de electrones para crear una imagen. Un cañón de electrones en la parte superior de un TEM emite electrones que viajan a través del tubo de vacío del microscopio. En lugar de tener una lente de vidrio que enfoca la luz (como en el caso de los microscopios ópticos), el TEM emplea lentes electromagnéticas que enfocan los electrones en un haz muy fino. Luego, este haz atraviesa la muestra, que es muy delgada, y los electrones se dispersan o golpean una pantalla fluorescente en la parte inferior del microscopio. En la pantalla aparece una imagen del espécimen. La Figura 3.5 muestra un diagrama de un TEM y sus partes básicas.

Para la caracterización microestructural se utilizará un microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS TECNAI F20. Este opera a 200KV, el cual se caracteriza por tener un

filamento de emisión de campo, cuya resolución es de 0.21 nm. La preparación de las muestras se realizará de la siguiente manera: Primeramente, se coloca una pequeña cantidad de polvo en vial con tapa, junto con alcohol isopropílico, la cual se lleva a una tina de ultrasonido y se deja durante 10 minutos para que exista una dispersión homogénea de los polvos en el alcohol, posteriormente con la ayuda de un tubo capilar se coloca una gota de la solución en una rejilla se deja secar y se analiza en el TEM.

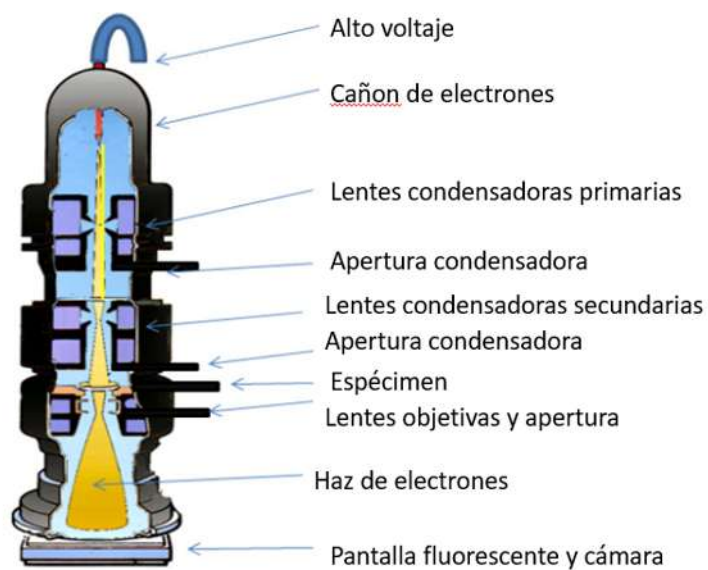


Figura 3.5. Principio del funcionamiento del microscopio de transmisión de electrones. [42]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del aleado mecánico de polvos elementales de Ti, Ta y Cu. La identificación de fases se llevó a cabo mediante la indexación de las estructuras cristalinas en los patrones de DRX. Los polvos AM con mayor cantidad de fase Ti- γ , se caracterizaron mediante MEB y EDS. Posteriormente se cuantificaron las fases en cada hora de molienda mediante el método Rietveld.

4.1. Caracterización por Difracción de Rayos X.

Con el objetivo de identificar las estructuras cristalinas de los elementos y los cambios microestructurales en el AM. Se realizó un análisis mediante difracción de rayos X, a los polvos metálicos aleados mecánicamente y a los polvos comercialmente puros (CP).

En la figura 4.1, se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos CP. Sus estructuras cristalinas fueron indexadas con el software X'Pert HighScore Plus, con la base de datos PDF-2. El Ti tiene una estructura cristalina HCP (hexagonal compacta) con grupo espacial P63/mmc característico de la fase Ti- α . Para el Ta, se identificó una estructura BCC (cubica centrada en el cuerpo) con grupo espacial Im3m propio de la fase Ta- α , y para el Cu se identificó la fase FCC (cúbica centrada en las caras) Fm3m. Todas las fases mencionadas, son estables a temperatura ambiente.

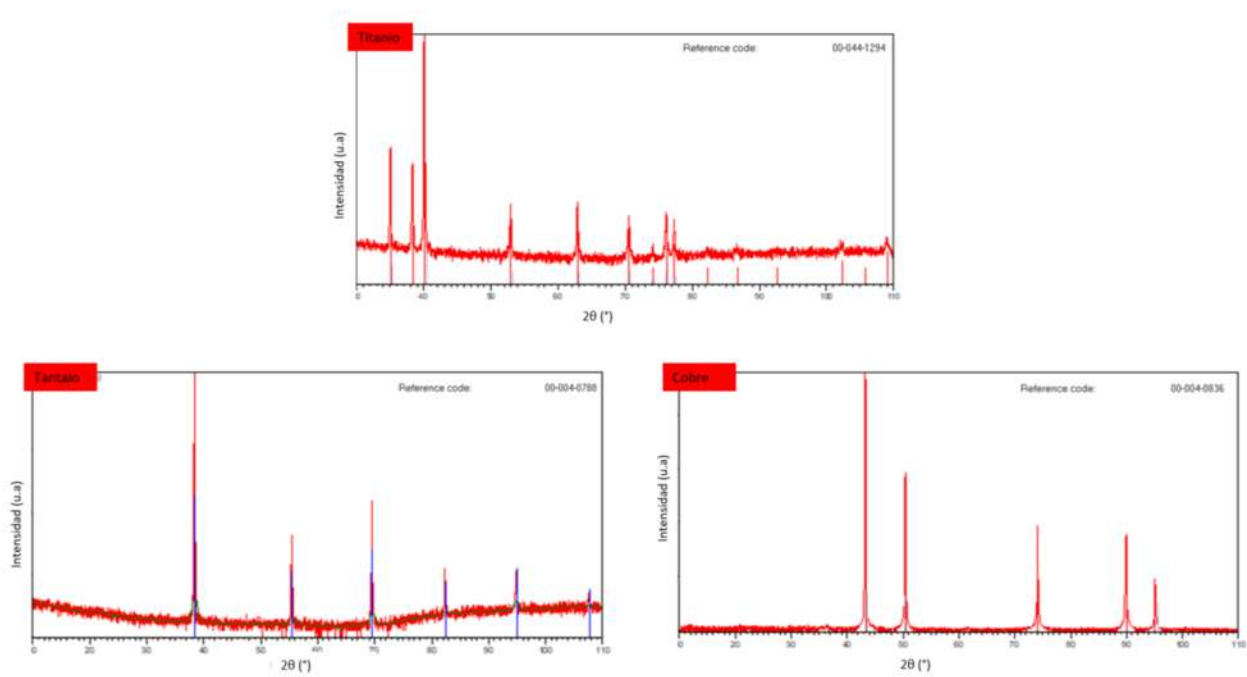


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos metálicos comercialmente puros de Ti, Ta y Cu.

En la Figura 4.2 se muestran los patrones de difracción de la aleación Ti-13Ta-1Cu en diferentes tiempos de molienda. A 5 h de AM, se indexaron distintas estructuras cristalinas. una hexagonal compacta (HCP, $P6_3/mmc$), indicando la presencia de la fase Ti- α . También se observa la presencia de la fase BCC del Tantalio ($Fm3m$), indicando que aún no ha habido difusión de este elemento en la matriz del titanio. Cabe resaltar el inicio de una nueva fase, que concuerda con una estructura FCC, se denominó fase TiTaCu con grupo espacial $Fm3m$ (Fase Ti- γ). La fase Ti- β aún no se pudo detectar.

En el tiempo de 15 h, la intensidad de los picos de Ti- α y Ta disminuyó, mientras que los de la fase Ti- γ aumentan.

A las 50 h, la intensidad de los picos de Ti- α es ausente y la formación de Ti- β comienza a aparecer. También es notorio el incrementando en intensidad los de Ti- γ , y que la fase del Ta aún sigue presente.

Entre las 50 y 100 h, los picos de Ti- β , Ti- α , Ti- γ y Ta siguen casi exactamente igual, exceptuando el mínimo ensanchamiento de los mismos, indicando solamente una disminución de tamaño. Ningún elemento contaminante de los medios de molienda fue detectado.

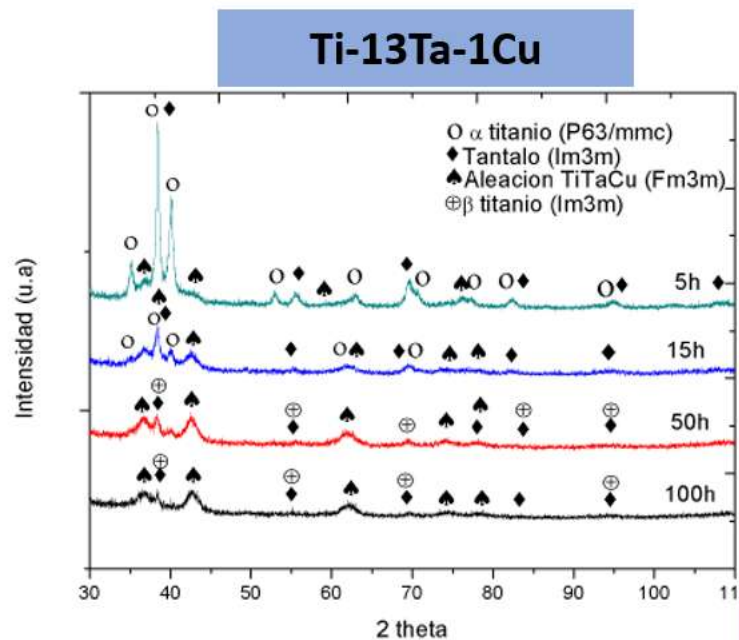


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-1Cu en función del tiempo de molienda.

Los patrones de difracción a distintos tiempos de molienda de la aleación Ti-13Ta-3Cu, son mostrados en la Figura 4.3. A las 5 h de AM, se identificaron picos de Ta, Ti- α y Ti- β y el inicio de formación de Ti- γ .

A las 15 h de molienda, los picos de todas las fases disminuyeron considerablemente, excepto la del Ti- γ , que sigue remanente. En el periodo de 50 h de AM, los picos de Ti- α , Ti- β y Ta continúan su disminución, y por el contrario, la fase Ti- γ aumenta su intensidad.

A las 100 h se presenta una sola fase, la del Ti- γ , que a su vez presenta ensanchamiento, debido a las severas deformaciones plásticas causadas por el AM, que causan conminutación y cambios en los parámetros de red.

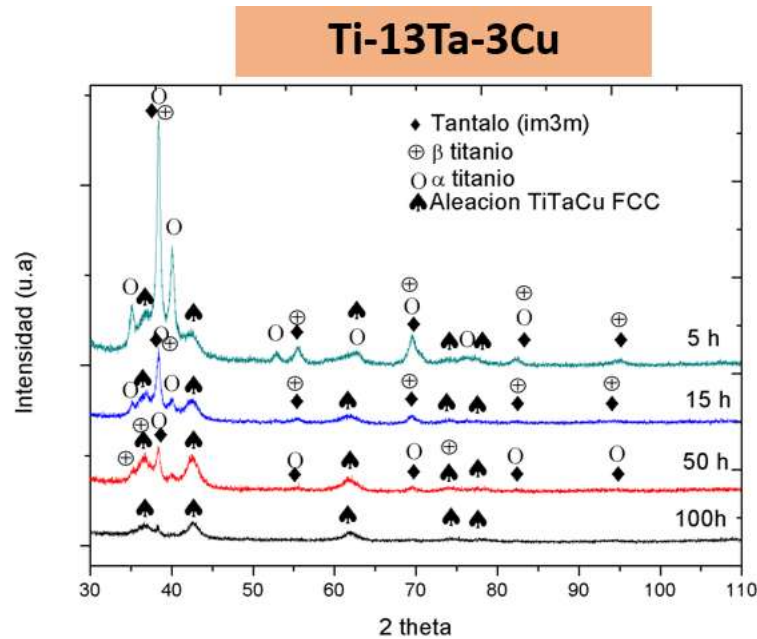


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-3Cu en función del tiempo de molienda.

En la Figura 4.4 se muestran los patrones de difracción de la aleación Ti-13Ta-5Cu a diferentes tiempos de molienda. En el tiempo de 5 h de AM, se observaron los picos de Ta, Ti- α y Ti- β . Comienza también la formación de la fase Ti- γ en la posición 36° y 42° en 2θ .

Posterior a esto, a las 15 h se observaron casi un cambio nulo en las intensidades de los picos asociados a Ta, Ti- α y Ti- β , contrastando con la fase Ti- γ cuya intensidad aumenta.

En el periodo de 50 h, se observó la presencia de todos los picos de las 4 fases anteriormente identificadas, pero esta vez los picos de Ti- γ incrementaron considerablemente. Finalmente, a las 100 h, se visualiza solamente Ti- γ , con una intensidad baja.

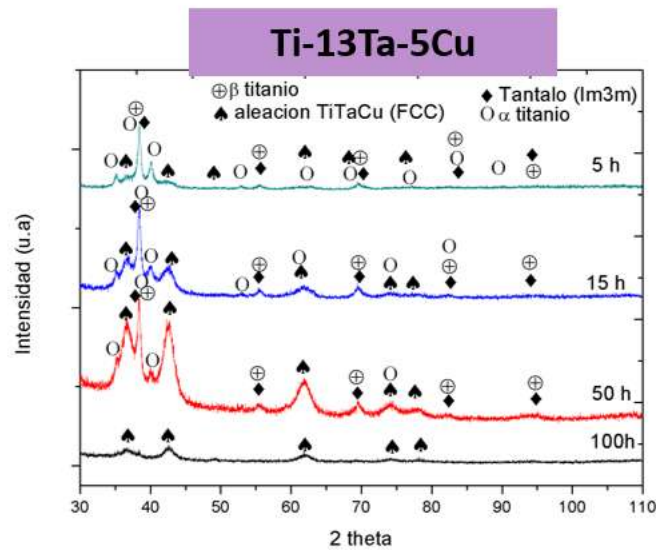


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-5Cu en función del tiempo de molienda.

Finalmente, los patrones de difracción de rayos X para la muestra Ti-13Ta-7Cu, se muestra en la Figura 4.5. Se puede observar que a desde las 5 h de AM, se identificaron las 4 estructuras cristalinas anteriormente descritas, la fase Ti- γ siendo la menos intensa, indicando inicio de formación.

En el tiempo de 15 h, los picos característicos de la fase Ti- α ya no está presente, mientras que los de la fase Ti- γ aumentan. Las fases Ti- β , Ti- γ y Ta siguen constantes.

A las 50 h, la intensidad de los picos de Ta prevalece junto con la fase Ti- γ , a diferencia de Ti- α y Ti- β , que desaparecen completamente.

En 100 h, los picos de Ti- γ y Ta siguen casi exactamente igual, solo disminuyendo la intensidad de Ta, incluyendo la desaparición de un pico en 50° , indicando aún más difusión de Ta en la fase Ti- γ , pero sin llegar a disolverse.

En ninguno de los patrones anteriores y en ningún tiempo de molienda se visualiza la formación que dé indicio de contaminación de parte de los medios de molienda. Se debe principalmente a que estos fueron recubiertos con polvo de titanio previamente a iniciar el aleado mecánico. Otro factor que cabe resaltar, es el uso de bolas de totalmente nuevas, que, debido al desgaste nulo, se evita que pueda haber difusión de los elementos el medio de molienda a la solución sólida de los polvos. Tampoco se detecta alguna fase correspondiente a Cu o compuesto intermetálico como se había reportado anteriormente [37]. Esto se debe principalmente que la energía entregada por el molino de bolas tiende a reordenar o “desordenar” incluso los compuestos intermetálicos. Esto es debido a vacancias anti-sitio que se generan porque este compuesto estable al tener una energía menor, se amorfiza y se crea un estado metaestable con mayor energía. [95]

Esto podría dar pauta también a las transformaciones de fase que se observan en todas las aleaciones: transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\alpha \leftrightarrow \gamma$ y de $\beta \leftrightarrow \gamma$. En la mayoría de las transiciones de fase, se observa una relación de orientación (RO) favorable entre las estructuras cristalinas del material inicial y el producto resultante. Esta relación permite una unión óptima a lo largo de ciertos planos y direcciones, lo que da como resultado una interfaz completamente coherente. Por lo tanto, una manera de representar estas transiciones de fase es a través de su RO. Una notación utilizada para describir el mecanismo de la transformación es: $\{(hkl)_k // (hkl)_l, [uvw]_k // [uvw]_l\}$. Esta notación especifica qué planos y direcciones cristalográficas son paralelos, siendo los subíndices k y l utilizados para indicar la fase precursora y el producto, respectivamente [96].

Para el primer fenómeno de transformación de fase, de $\alpha \leftrightarrow \beta$, de HCP a BCC se puede deber a un cambio repentino en la dirección $[1120]_\alpha$, debido a las vibraciones térmicas en procesos de altas temperaturas. Este mismo mecanismo fue observado por Fisher et al. [97], en ensayos de temperatura en cristales de Ti. Concluyó que los átomos del plano $\{0001\}_\alpha$ se juntan repentinamente y forman los planos compactos $\{110\}_\beta$.

La segunda transformación observada se trata de la fase HCP a FCC ($\alpha \leftrightarrow \gamma$), donde se propone un mecanismo dado mediante una dislocación parcial de Shockley con vector de Burger de $a/6 \langle 112\bar{0} \rangle$ en el plano prismático $\{101\bar{0}\}$, el cual es el plano de deslizamiento primario del Ti [98]. Luego, el movimiento de las dislocaciones parciales cada dos planos $\{101\bar{0}\}$, puede convertir la estructura HCP a FCC.

Por último, se ha propuesto un tercer mecanismo de transformación de fase, $\beta \leftrightarrow \gamma$, por parte de Zhou y sus colegas [99]. Identificaron dos relaciones de orientación (RO) en la transformación de las fases $\beta \rightarrow \gamma$, que son: (a) $(110)_\beta // (1\bar{1}1)_\gamma$, $[1\bar{1}1]_\beta // [110]_\gamma$ y (b) $(110)_\beta // (001)_\gamma$, $[1\bar{1}1]_\beta // [110]_\gamma$. En el caso (a), la transformación se produce mediante una dislocación parcial de tipo Shockley con un vector de Burger $\sqrt{2}c/6 [\bar{1}10]_\beta$, Esto resulta en la transformación del plano $(110)_\beta$ al $(1\bar{1}1)_\gamma$. Posteriormente, se lleva a cabo un segundo corte en el plano $(110)_\beta$, lo cual provoca un cambio en el ángulo de 70.5° a 60° . Finalmente, se produce un mecanismo de acomodación de los átomos, culminando así la transformación de β a γ . En el caso (b), se requiere un deslizamiento a través de una dislocación parcial de tipo Shockley con un vector de Burgers $\sqrt{3}c/6 [\bar{1}11]_\beta$ en el plano $(\bar{1}12)_\beta$, lo cual resulta en una transformación de los planos $(110)_\beta \rightarrow (001)_\gamma$. Por último, un acomodación de los átomos dentro de la estructura conduce a la finalización de la transformación de β a γ .

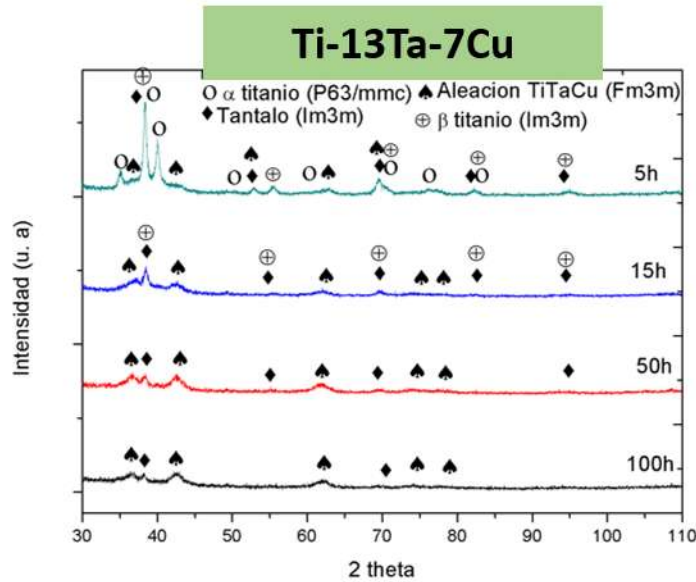


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti-13Ta-7Cu en función del tiempo de molienda.

4.1.1. Caracterización microestructural mediante el método de Rietveld.

El refinamiento de Rietveld es un método bien conocido para la determinación de la estructura de materiales policristalinos. En general, el método de Rietveld utiliza el refinamiento de mínimos cuadrados para obtener el mejor ajuste entre los datos experimentales y el patrón calculado basándose en modelos refinados simultáneamente para la estructura cristalina, la difracción efectos ópticos, factores instrumentales y otras características de la muestra que pueden modelarse. En este estudio se utilizó este método para realizar un ajuste teórico de los parámetros estructurales y/o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía y tensiones de la red ocurridos en el sistema de cada aleación.

La calidad de los refinamientos está dada por una cifra de mérito como; Indicadores de bondad de ajuste (Goff) y Rwp. Se considera un refinamiento excelente cuando $1 < \text{Goff} < 2$ y $\text{Rwp} < 10\%$. Para todos los difractogramas refinados se obtuvo un porcentaje no mayor a 10% y alrededor del 2-6% de Goff.

Partiendo de los resultados obtenidos previamente con DRX, las fases encontradas para los diferentes tiempos son los siguientes: partiendo del tiempo de 5 horas en los porcentajes atómicos de 3, 5 y 7% Cu presentan las fases α , β , FCC y Ta. Para el tiempo de 100 horas, los porcentajes

atómicos de 3% y 5% presentan la fase FCC en toda su constitución; mientras que para la composición de 1 y 7% Cu predominan las fases β , FCC y Ta.

Los datos obtenidos del refinamiento son resumidos en la Tabla 3.3, que posteriormente se graficaron en el software Origin Pro 9. En la siguiente figura (Figura 4.6) se muestra de manera gráfica los porcentajes en peso obtenidos de las distintas fases de soluciones sólidas de base Ti con respecto de los tiempos de molienda para cada una de las aleaciones.

Para el 1%Cu en el inciso a) de la Figura 4.6, se observa una clara tendencia de estabilización de la fase FCC mayormente, juntos con el descenso de las otras dos fases que en un inicio tenían valores cercanos a 55% y disminuyeron hasta un 29% para la fase α que desaparece completamente antes de cumplirse las 50 horas. Se determinó un valor mínimo de 22% a 5 h y un máximo de 80% a 100 h para fase FCC. Al aumentar el tiempo de molienda, se observa claramente un decremento de la fase Ti- α y un incremento en la fase Ti-FCC, lo cual concuerda con lo antes reportado por Ka Kohta Asano et al. [46], donde se reportó una transformación similar en una aleación MgTi; se plantea que la formación de Ti-FCC se debió a las fallas de apilamiento de la estructura cristalina Ti- α , causadas por las altas deformaciones durante el proceso de molienda. La fase β aparece hasta el tiempo de 50h con un peso de 17.5% a las 100 h queda remanente, aunque disminuye su peso a un 8%.

Para la composición con un 3%wt de Cu se observa en la gráfica (Figura 4.6, inciso b) que la fase α pareciera tener relación con el aumento o disminución de peso para la fase FCC, siendo inversas, es decir, si una aumenta, la otra disminuye y viceversa. Esto es porque se parte con un 36% de la fase FCC y 55% de fase α a las 5 horas; a las 15 horas la fase FCC aumenta hasta un 66% y en contraste la fase Ti- α disminuye hasta un 7%, posteriormente las 50 horas la Ti- α aumenta más del triple en un 33% y por su parte la FCC disminuye a 41%; finalmente a las 100 horas la fase remanente es la FCC con un 100%. Ti- β llega a adquirir un máximo en peso de un 10% a 50 horas. Se podría asumir de esta manera que los mecanismos que se lleva a cabo para lograr la formación de la fase FCC son de $\beta \leftrightarrow \gamma$ y $\alpha \leftrightarrow \gamma$ descritos anteriormente en el capítulo principal [99], donde estos parecieran ser reversibles conforme avanza el tiempo de molienda hasta que la fase Ti- β como la Ti- α se transforman a fase Ti-FCC. La cantidad de Ti-FCC es la única constante, por lo que es posible establecer que el sistema llega a un estado estacionario de energía, el cual es suficiente para mantener la metaestabilidad de esta fase.

En el caso del caso de la composición del 5% de Cu Figura 4.6, inciso c) se puede visualizar un escenario similar el caso anterior descrito. Sin embargo, para este caso fase Ti- α disminuye su peso linealmente desde un 14% y disminuye su peso hasta un 1.8% a las 50 h. La fase Ti- β inicia con 19%, que disminuye y luego aumenta de nuevo a las 50 horas con un 28%; por lo que el mecanismo podría ser $\beta \leftrightarrow \gamma$, hasta lograr la metaestabilidad de la fase FCC, por ser la única fase a las 100 horas.

Finalmente, para el caso del 7% de Cu, la fase Ti- α desaparece después de las 5 hrs con un peso máximo de 24%; Ti- β se puede apreciar solo hasta las 15 hrs con 6.4% y la FCC hasta las 50 horas con 77%. Sin embargo, la fase de Ta permanece hasta las 100 horas, alcanzando un porcentaje en peso de 59%. Como se mencionó anteriormente, debido a que hay una sobresaturación de Ta no pudo disolverse dentro de la fase FCC formada hasta las 50 horas. Lo más probable es que la fase Ti- γ haya sufrido una reversión a la fase β en el transcurso de las 51-100 horas, y ya que la estructura cristalina de la fase β y la del Ta son ambas BCC, pudieron entrar en solución sólida, mientras que el Ta remanente dentro del sistema actuó como aglomerante del Cu, dando como resultado un compuesto intermetálico de TaCu. Este compuesto intermetálico brinda de dureza a la solución sólida y dando explicación al porqué no se puede dar mayor interdifusión atómica.

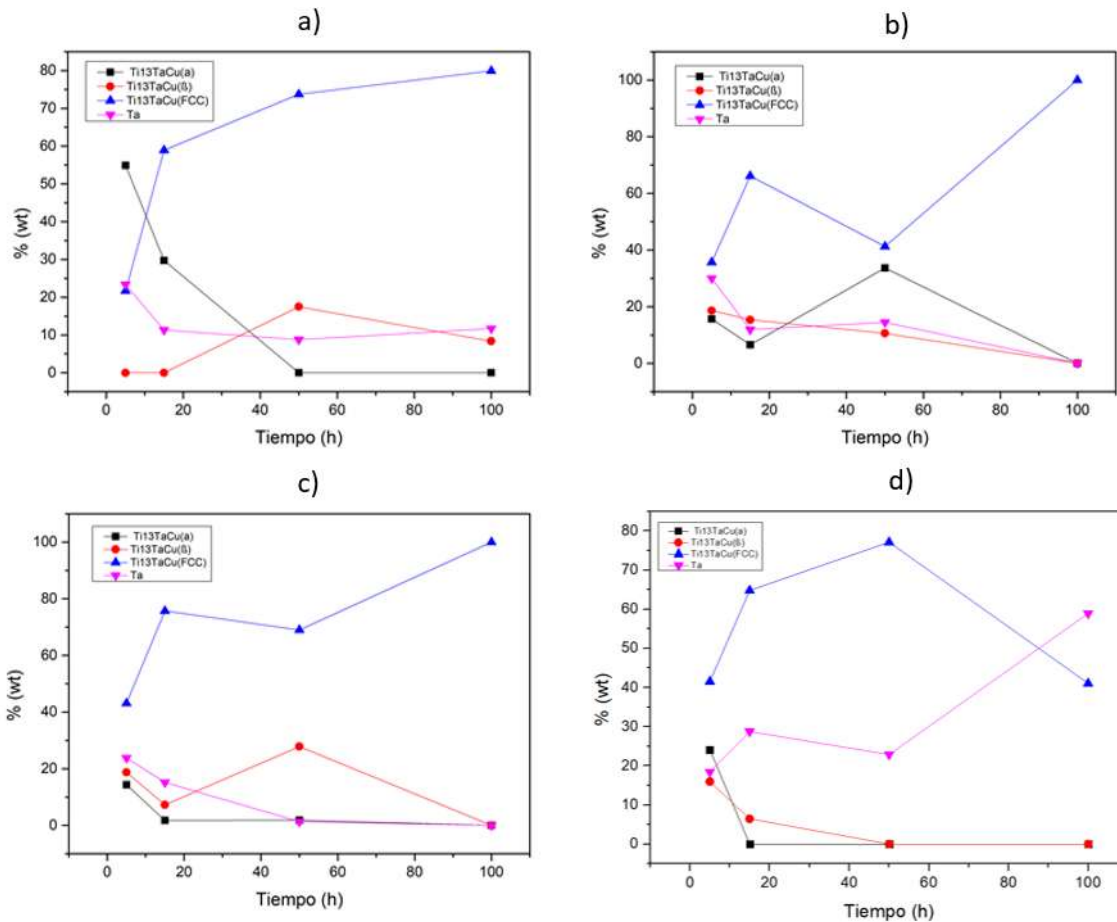


Figura 4.6. Evolución de la formación de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) Ti13Ta1Cu, b) Ti13Ta3Cu, c) Ti13Ta5Cu y d) Ti13Ta7Cu.

En la Figura 4.7 se tienen las gráficas correspondientes al tamaño medio de cristalita para cada aleación realizada, en función de tiempo. Para el tiempo de 15 horas de molienda, se observa una disminución del tamaño de la cristalita para Ti-β en comparación con el tiempo de 5h, disminuyendo de 271.5 a 231.1 (nm) para la aleación Ti13Ta3Cu y de 132.5 a 52.9 (nm) en la aleación Ti13Ta7Cu; mientras que aumenta de 45 a 357.5 (nm) en la aleación Ti13Ta5.

Los resultados anteriores indican que la adición de Cu influye en el tamaño de la cristalita, a muy poca cantidad, así como mayores porcentajes de Cu que sean a partir del 7% indican que se obtiene un tamaño de cristalita menor. No es el caso de los porcentajes manejados entre el 3-5%, pues en estos, el tamaño de cristalita aumenta, debido a lo una etapa del aleado mecánico que involucra la recristalización mencionada por Aguilera et. Al [48].

También es posible mencionar los tamaños son de amplia distribución, obteniendo tamaños amplios mayores a un nanómetro y también tamaños de cristalita nanocristalino para el tiempo de 15h, debido a que se calcularon valores en un rango de 300 a 7 nm en todas las aleaciones.

Para el periodo de 50 horas de molienda, como se había mencionado en la sección anterior, se observa la ausencia de los perfiles de difracción del Ti- α para 1 y 7% Cu. Mientras que con 3 y 5%, se observa la presencia de las fases Ti- α y Ti- β , las cuales están recrystalizando, observándose en el incremento del valor de $\langle D \rangle$; y en contraste, la fase FCC se encuentra estabilizado, pues los valores de $\langle D \rangle$ comprenden entre 7.1 – 7.2 nm. Esto podría deberse a la disminución de las microdeformaciones de Ti-FCC, que, a su vez, se pueden asociar, a que las fases más afectadas por las colisiones en el AM en el periodo de 15 a 50 horas, fueron Ti- α y Ti- β . Por lo que estas presentaron un alto incremento de las microdeformaciones, lo cual promovió la transformación de estas fases a Ti-FCC. De acuerdo con Aguilar et al [48], se describe que la transformación de fases, está relacionada con la formación de defectos cristalinos, y a alto número de deformaciones.

Finalmente, para el tiempo de 100 horas de molienda, se observó lo siguiente: para el 3 y 5 % Cu, se tiene una disminución de la fase FCC al pasar de un tamaño de cristalita promedio de 5 – 6 nm; mientras que la fase Ti-FCC, lo cual estaría mostrando que, con estos porcentajes de cobre, la aleación mecánica y solubilización de todas las fases es posible. Para la aleación con 1 %Cu es probable que la recrystalización aún no termine, por los tamaños amplios tamaños de cristalita de las fases beta, FCC y Ta. Por último, la aleación con 7%Cu por el endurecimiento sufrido por los compuestos intermetálicos formados que endurecen el sistema, hacen más difícil la saturación de defectos por lo que la conminutación del tamaño de cristalita será más complicado de alcanzar, explicando el amplio rango de promedio de tamaño de cristalita de 245 y 23 nm para fases de Ta y FCC respectivamente.

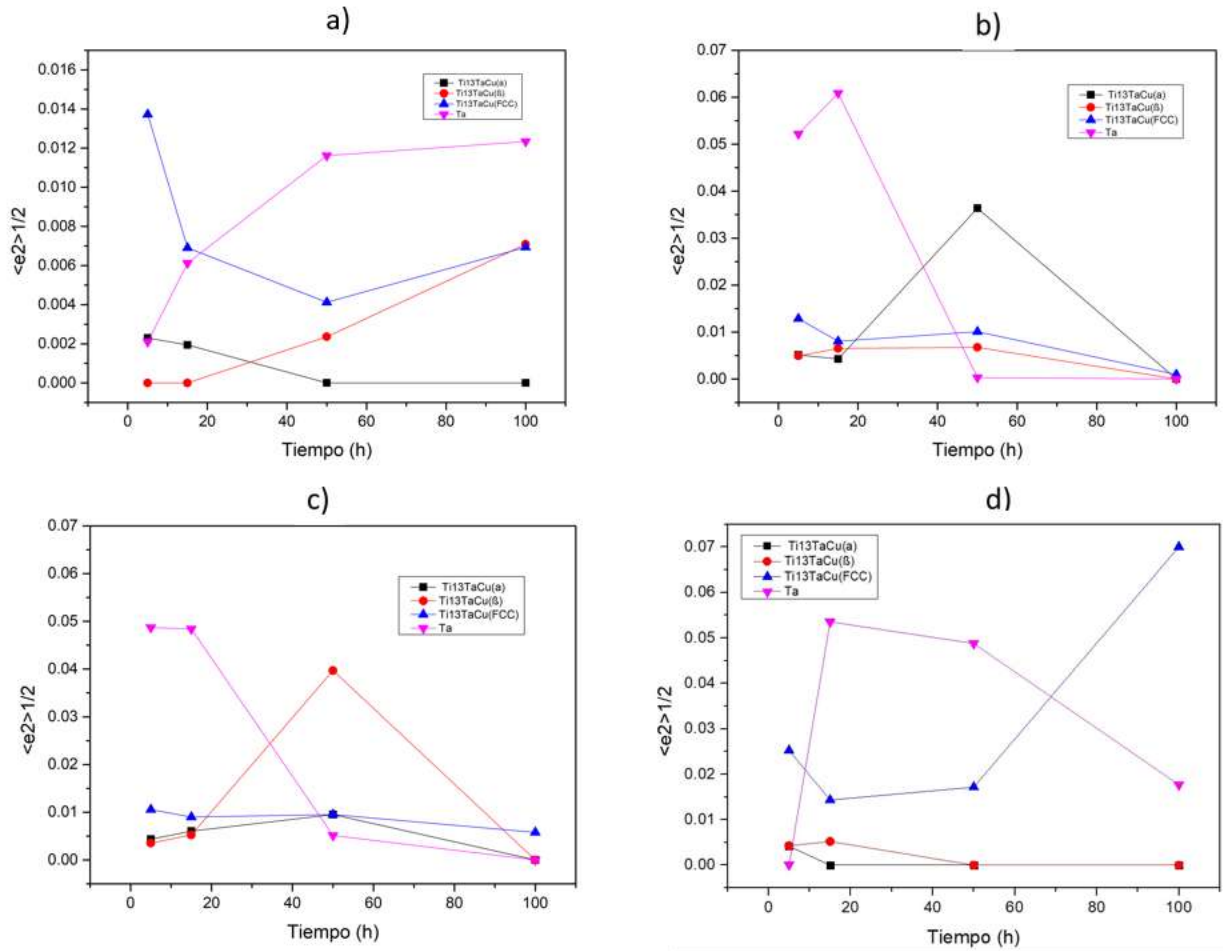


Figura 4.7. Evolución del tamaño de cristalita de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) Ti13Ta1Cu, b) Ti13Ta3Cu, c) Ti13Ta5Cu y d) Ti13Ta7Cu.

Otro análisis de gran importancia es la evolución de las microdeformaciones, ya que con esta información se puede visualizar si la tendencia de la fase es adquirir un tamaño de cristalita nano.

Al analizar el comportamiento de este factor en función del tiempo, en la Figura 4.8, se observan las cuatro aleaciones.

En el inciso a de la Figura 4.8, para la aleación con 1% Cu se denota que las microdeformaciones para casi todas las fases a las 5 y 15 horas hay un rango bajo hasta llegar 0.007, exceptuando a la fase FCC que alas 5 horas tiene una alta densidad de microdeformaciones y desciende drásticamente a las 15 horas. A las 50 horas las fases beta y la fase FCC mantienen una homogeneidad con rangos desde 0.004 -0.006. La fase alfa desaparece. Ta tiene un aumento que llega a un valor de 0.012. Finalmente, a las 100 horas la fase alfa y FCC coinciden en un valor

0.006, mientras que la fase Ta se mantiene en un 0.012. Si relacionamos esos resultados con los tamaños promedio de cristalita, podemos corroborar que la difusión de Ta dentro de la matriz de FCC no pudo seguirse llevando a cabo ya que la fase encontró la estabilidad, indicando que esta estructura cristalina, distribuye de mejor manera los esfuerzos de deformación transmitidos por los medios de molienda.

En la Figura 4.8b se aprecia a la aleación con un contenido 3% Cu y se puede apreciar que las fases de aleación alfa, beta y FCC parten de valores de 0.005-0.015, sin embargo, Ta presenta valores más altos de 0.05. A las 15 horas el cambio es mínimo para todas las fases, excepto para Ta que se eleva hasta un 0.06. A las 50 horas se resalta el descenso de Ta hasta 0, por su parte la fase alfa es quien presenta un alto valor llegando hasta 0.04; finalizando el descenso hasta 0 junto con las otras fases a las 100h. Se determina, entonces, que la fase alfa es responsable la integración de Ta en la estructura, y así mismo, del enriquecimiento de la fase FCC.

En la misma figura 4.8 del inciso c la evolución ocurre de manera casi exacta al caso anterior, sin embargo, cabe desatacar el intervalo de las 50 horas donde se puede apreciar que la fase que tiene el valor más elevado fase beta con 0.04. Por lo tanto, en este caso, la fase beta es el agente que provee de las microdeformaciones necesarias para integrar las demás fases y convertirlas en la fase FCC estable.

Por último, al analizar el inciso d) donde la fase FCC comienza con un valor de 0.03, sin embargo, al paso del tiempo se puede apreciar un decremento notable, a diferencia de Ta, que a las 15 horas incrementa hasta aproximadamente un 0.06. La fase FCC se dispara a las 100 horas de molienda superando valores 0.07. La sobresaturación de Cu en este sistema podría ser la explicación a las fases finales, pues el cobre actuó como un aglomerante para fase Ta, propiciando la creación de compuestos intermetálicos por las microdeformaciones elevadas del Ta y los átomos que no se integraron en el sistema del Cu.

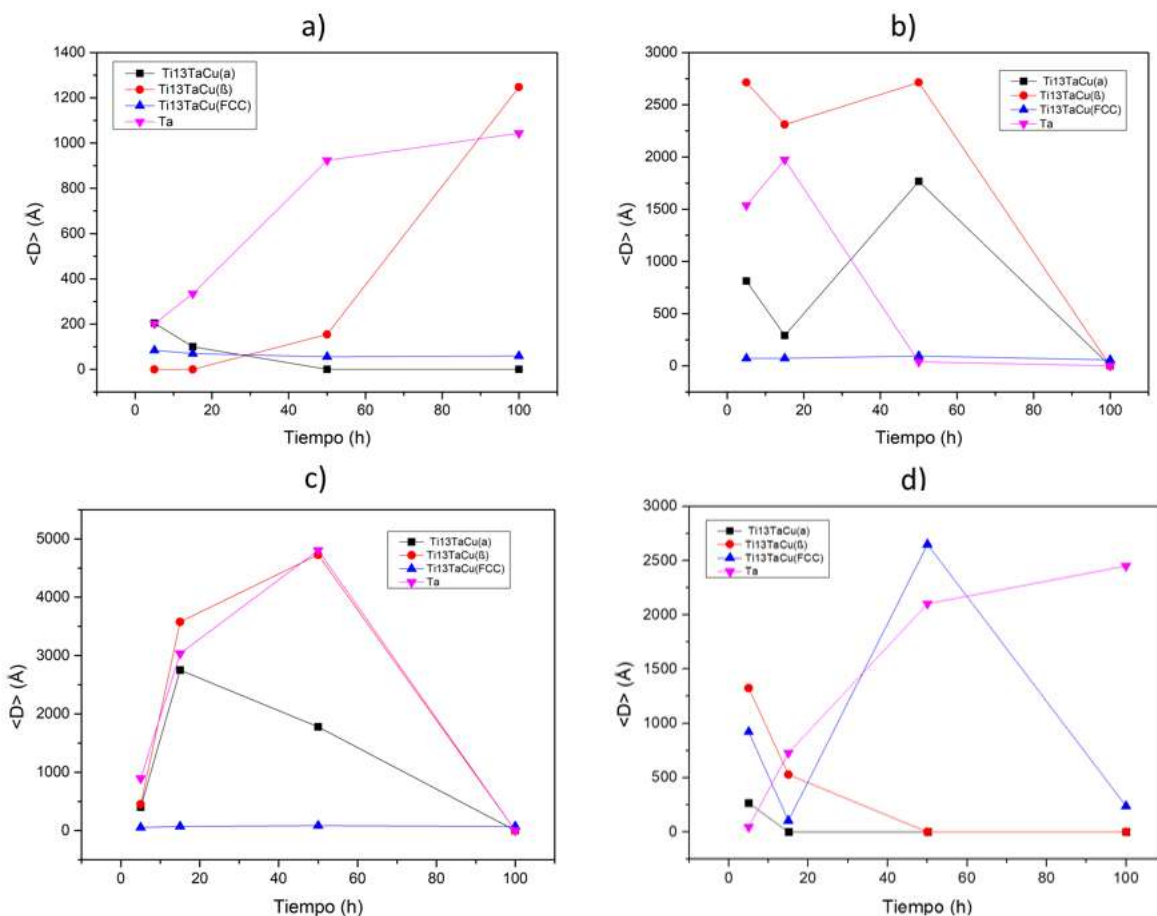


Figura 4.8. Evolución de las microdeformaciones de las fases de la aleación TiTaCu, respecto del tiempo de molienda a) Ti13Ta1Cu, b) Ti13Ta3Cu, c) Ti13Ta5Cu y d) Ti13Ta7Cu.

Tabla 4.3. Resumen de datos obtenidos a través del Refinamiento Rietveld.

Ti13TaxCu		Ti13TaCu (α)			Ti13TaCu (β)			Ti13TaCu (FCC)			Ta		
Cu (%wt)	Tiempo de AM (h)	<D> (Å)	<ε2>1/2	% (wt)	<D> (Å)	<ε2>1/2	% (wt)	<D> (Å)	<ε2>1/2	% (wt)	<D> (Å)	<ε2>1/2	% (wt)
1	5	204.6285	0.00229791	54.919666	/	/	/	84.698685	0.01372304	21.72006	201.33028	0.00210128	23.360273
3		812.84485	0.00513925	15.647187	2715.0996	0.00493437	18.62689	71.9518	0.01287334	35.71505	1537.1945	0.05219428	30.010874
5		400.11313	0.00433606	14.316257	450.58057	0.00353982	18.733889	53.951263	0.01054633	43.12545	894.49695	0.04869027	23.824404
7		268.1148	0.0041709	24.105806	1325.7665	0.00427687	15.963567	921.6028	0.02526494	41.525726	45.18142	6.4449E-05	18.404902
1	15	100.21607	0.00193797	29.713964	/	/	/	69.32308	0.00690164	58.93305	334.2767	0.00612325	11.352986
3		289.8308	0.00426028	6.548674	2311.2002	0.00650976	15.372118	71.94944	0.0080332	66.14959	1972.7996	0.06086043	11.929618
5		2751.0532	0.00604476	1.777395	3575.7517	0.00524314	7.271761	72.03367	0.00901892	75.73908	3034.6074	0.04841905	15.2117605
7		/	/	/	529.2804	0.00521576	6.4369507	104.63452	0.01433594	64.81117	728.9435	0.05354964	28.751875
1	50	/	/	/	154.5943	0.00236467	17.501543	55.763924	0.00412186	73.72626	923.2808	0.0116161	8.772199
3		1766.0946	0.03637253	33.69579	2713.969	0.00674298	10.605983	94.849045	0.01008667	41.23653	38.32063	0.0003162	14.461697
5		1776.9089	0.00950337	1.8322285	4727.346	0.03969528	27.85352	84.20362	0.00951203	68.96181	4803.1235	0.00514017	1.352445
7		/	/	/	/	/	/	2649.623	0.01716122	77.128296	2103.2473	0.04877448	22.871704
1	100	/	/	/	1247.048	0.00708696	8.365744	59.437645	0.00694176	79.94812	1043.3009	0.01234128	11.686135
3		/	/	/	/	/	/	57.440826	9.76E-04	100	/	/	/
5		/	/	/	/	/	/	70.51274	0.00579138	100	/	/	/
7		/	/	/	/	/	/	238.84966	0.07001349	41.057198	2451.4026	0.01767952	58.942802

4.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica en la que solo se pueden usar cantidades de miligramos de material para determinar el tamaño, la forma y la textura de las partículas. En MEB, un fino haz de electrones escanea la muestra preparada en una serie de pistas paralelas. [79]

En la Figura 4.9, se muestran imágenes MEB a una magnificación de 1000X, de los polvos metálicos elementales utilizados en el aleado mecánico, en la cual se aprecia claramente una diferencia en la morfología y tamaño.

Los polvos de Ti muestran morfologías irregulares de tipo angular y de hojuela, con tamaños inferiores a 20 μm , características de los procesos industriales de una reducción de cloruro. El polvo de Ta, por su parte, tiene un tamaño de 50-10 μm y muestra una morfología similar, con hojuelas y formas más redondeadas, por lo que se asume que el método de obtención es el mismo [80]. Mientras que los polvos Cu, presentan una forma dendrítica, típico de los procesos de manufactura de crecimiento electrolítico [80], uno de los más comunes en la producción de este elemento, y con un tamaño inferior a los 60 μm .

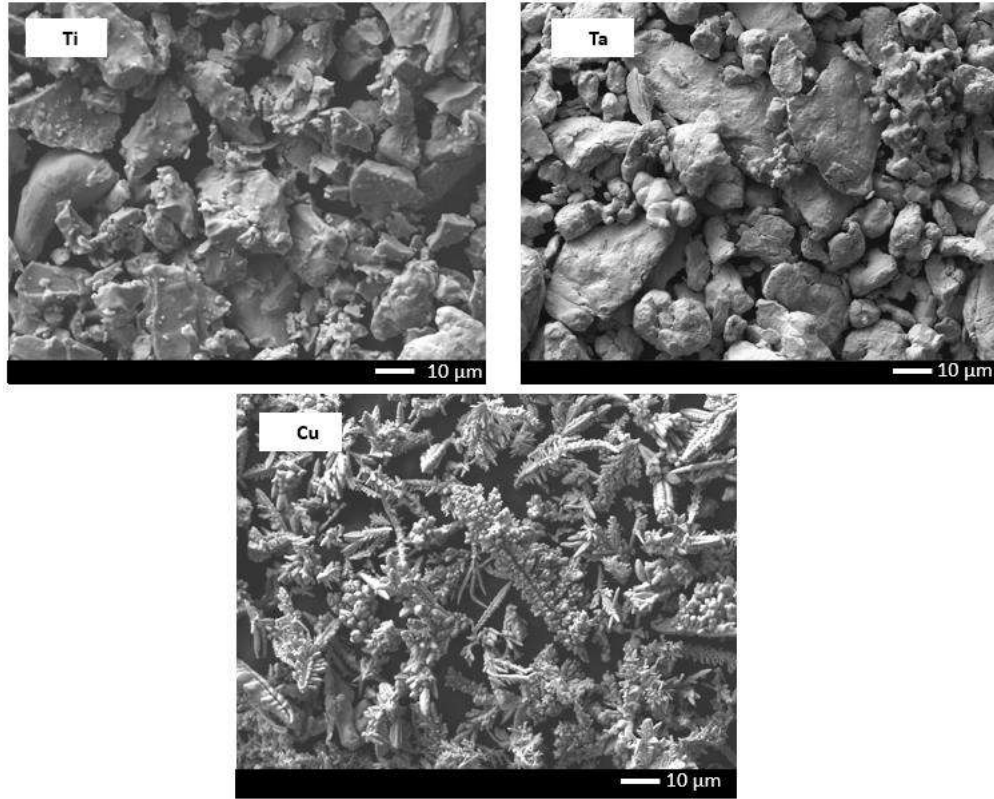


Figura 4.9. Imagen de MEB a 1000X de los polvos elementales de Ti, Ta y Cu.

Las imágenes MEB con magnificación de 1000 y 2000x que se muestran en la Figura 4.10, pertenecen al polvo de $Ti_{13}TaCu$ con diferentes tiempos de molienda. Se observa que la morfología de las partículas cambió conforme el tiempo de molienda incrementó, efecto ocasionado por la soldadura en frío, fenómeno que se realiza sin la adición de calor. Consiste en aplicar una presión externa a las dos partes que se unen, lo que da como resultado una deformación plástica sustancial. Dentro de este fenómeno ocurre el mecanismo dúctil-dúctil donde hay un predominio de la soldadura frente a la fractura. La utilización de materiales de esta naturaleza resulta ser la combinación ideal para la aleación mecánica. La aleación de los componentes se alcanza tras la acción repetida de la soldadura en frío y de la fractura que sufren las partículas de polvo. El segundo mecanismo es el dúctil-frágil. En este caso se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles van fracturándose y van introduciéndose dentro del material dúctil. La difusión se ve favorecida por el calentamiento inherente a la técnica. Al final, la homogenización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión y, en su caso, de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del

elemento dúctil. [81]. Las deformaciones y las fracturas, dependen de las propiedades de los elementos de partida [82]. Autores como H. S. Kim et al., [78] han reportado que en las primeras horas de molienda se tiene presente la formación de hojuelas y posterior a ello, la fractura y aglomeración de los polvos. Describiendo que, al menos uno de los elementos presente en el AM, deberá de tener mayor ductilidad que los demás, con el objetivo de actuar como agente aglutinante y fomentar la soldadura en frío, tal es el caso del Cu.

Para el tiempo de 5 horas, se observa el fenómeno de la soldadura en frío [82], presentando adhesión de los polvos en forma de capas. Con una superficie deformada y carente de fracturas, indicando interacción de un sistema dúctil-frágil de los elementos de partida y la ausencia de endurecimiento por deformación, obteniendo tamaños inferiores a los 30 μm .

En el tiempo de 15 horas de molienda, se observa aglomeración de los polvos y morfologías irregulares. La disminución en el tamaño del polvo, indica la presencia de endurecimiento por deformación, causado por la acumulación de la energía de deformación [83], obteniendo medidas inferiores a los 20 μm . Para el caso de 50 h de molienda de los polvos, presentaron un tamaño de aproximadamente nueve veces por debajo de los polvos de partida, con medidas por debajo de los 5 μm . La deformación continua causó que los polvos se endurecieran y se fracturaran, por fragmentación [84].

Para el tiempo de 100 horas, los tamaños de los polvos presentaron más uniformidad, indicando que se alcanzó una acumulación de defectos cristalinos, logrando mantener el mecanismo de falla por fatiga y/o fragmentación, con un tamaño inferior a los 2 μm , llegando incluso a tamaños nanométricos.

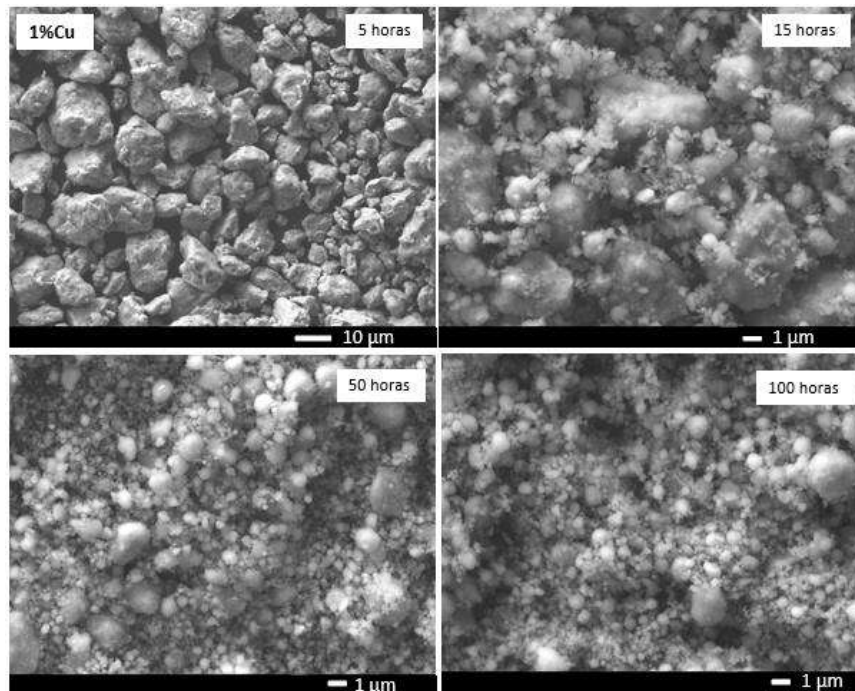


Figura 4.10. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti₁₃Ta₁Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.

Para el caso del 3%Cu, se presentan imágenes MEB a 1000X y 2000X en sus respectivos tiempos de molienda (Figura 4.11), Se nota una tendencia en la reducción del tamaño de los polvos conforme las horas de molienda avanzan. Todos los tamaños de partículas fueron menores en comparación con el 1%Cu. Esta disminución de partículas permitió establecer que, el Cu altera la energía de superficie, al generar con las mismas condiciones de AM un área de superficie mayor [85].

Para el tiempo de 5 horas, se obtuvieron dimensiones inferiores a los 20 µm, con aglomeración y soldadura en frío de partículas irregulares, en menor cantidad que la aleación con 1%Cu.

Para el tiempo de 15 horas de molienda, se observa aglomeración y soldadura en frío de la aleación, la cual promueve la morfología redondeada. Esto muestra que los polvos han adquirido energía superficial en exceso y la han comenzado a minimizar adquiriendo una forma más estable [86], con medidas inferiores de 5 µm.

Al transcurrir un tiempo de 50 horas, los polvos se aglomeran formando “nubes de partículas”, esto puede indicar que, en el periodo de 15 a 50 horas, se presenta un cambio en la energía

superficial, lo cual puede estar asociado a una acumulación de energía por defectos cristalinos [87].

Lo anterior altera la forma redondeada y cambia el estado estable alcanzado a las 15 horas de molienda. Estos cambios en el tamaño de los polvos se pueden asociar a lo reportado por, C. Suryanarayana et al., [88], quienes lo asociaron a las fallas por fatiga y/o fragmentación; logrando obtener medidas inferiores a los 4 μm , para este tiempo de molienda.

Finalmente, a 100 horas de molienda, se observan tamaños inferiores a los 3 μm y de tamaños nanométricos (menores 1 μm) por lo que es posible considerar que entre el periodo de 50 y 100 horas se mantiene un estado estacionario, en el cual la aleación únicamente esta disminuye su energía, tomando una morfología redondeada y la formación de una fase estable.

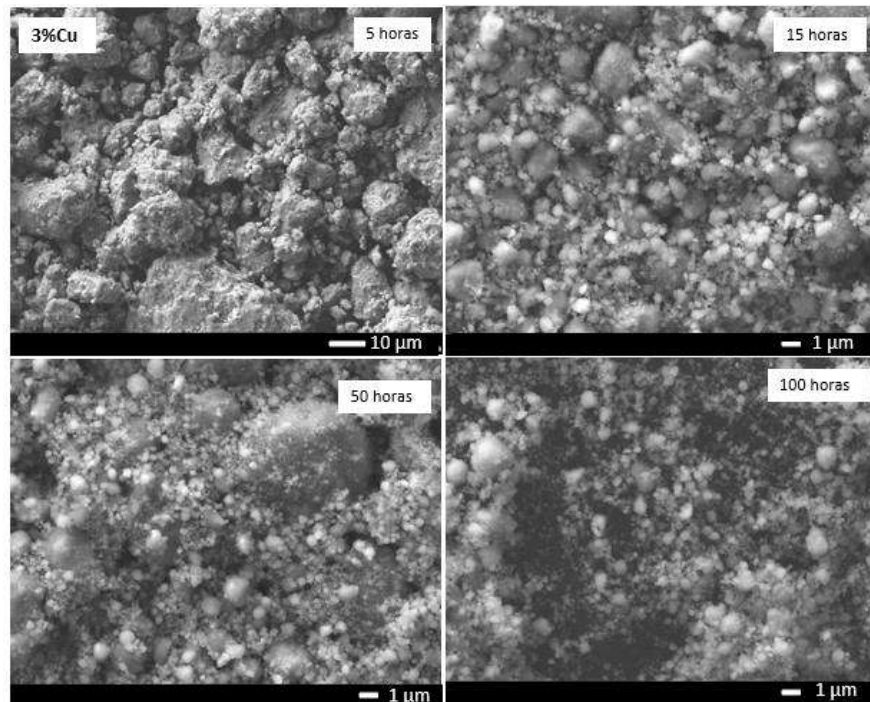


Figura 4.11. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_3\text{Cu}$ a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas

Para la aleación 5% Cu en el tiempo de 5 horas (figura 4.12), se presentaron polvos con una morfología angular de tamaños entre 10 μm a tamaños nanométricos, implicando una gran distribución de tamaños, la cual es apreciable a más aumentos, este efecto no se observó en las

aleaciones de 1% y 3% de Cu. Es el resultado de la aglomeración de partículas pequeñas. Por lo que, se puede considerar lo reportado por C. Aguilar et al., [87], quien describió que en el aleado mecánico, se debe de tener presente un material dúctil que actué como anfitrión (aglomerante) de las partículas con mayor dureza. Por lo tanto, debido a la propiedad dúctil del Cu, se promueve la aglomeración, afectando la energía entregada al sistema y retardando el fenómeno de fractura, obteniendo un tamaño inferior a los 20 μm .

Para el tiempo de 15 horas no se observan más partículas angulares, indicando la solubilidad de estos cristales. Efecto con el cual se consideró la formación de una nueva aleación, y la minimización de la energía de superficie, al visualizar morfologías redondeadas y aglomeración de las partículas pequeñas. Efecto apreciado para el 3% wt de Cu en el tiempo de 15 horas, obteniendo un tamaño inferior a los 5 μm .

En el tiempo de 50 horas, se observa una morfología redondeada, de tamaño inferior a los 5 μm . Este cambio se puede asociar a las fallas por fatiga y/o fragmentación, M.A. H. Gepreel et al., [89]. Efecto presentado también por la aleación con 3%Cu, donde se consideró el mismo cambio de estado estable entre el periodo de 15 a 50 horas. Cambio asociado a la energía que transmiten los medios de molienda.

Para el periodo de 100 horas, se obtuvo una reducción en el tamaño de los polvos, con medidas inferiores a los 3 μm , obteniendo así un estado casi estacionario en donde aún se observa aglomeración para tratar de reducir la energía superficial.

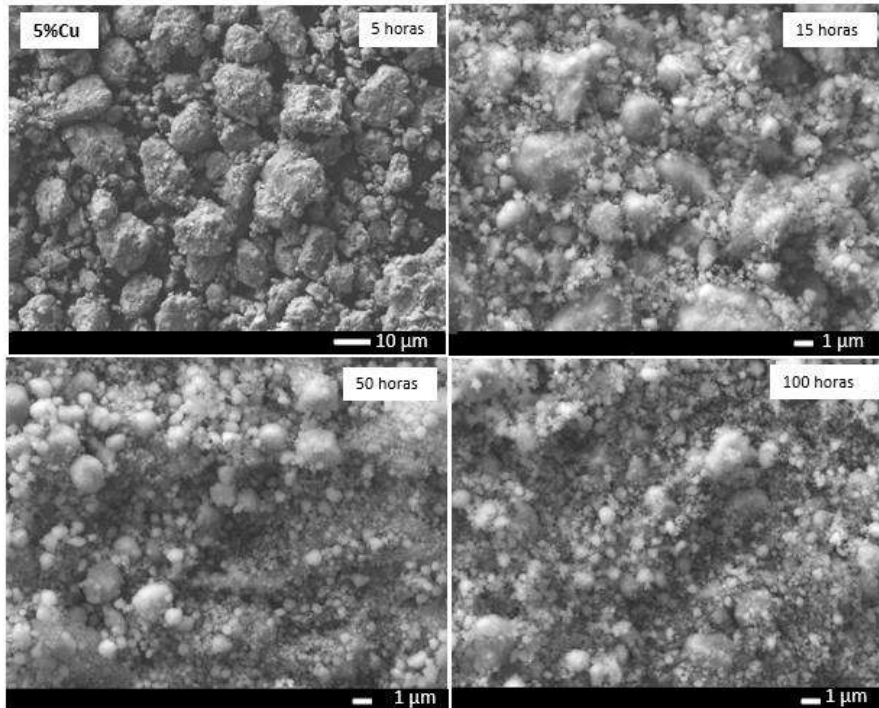


Figura 4.12. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de $Ti_{13}Ta_5Cu$ a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.

Para la aleación $Ti_{13}Ta_7Cu$, en el tiempo de 5 horas, figura 4.13, se observó tamaños inferiores a los 15 μm , con una morfología angular. Se observa la presencia de soldadura en frío de partículas, careciendo de la soldadura por capas. Considerando el trabajo realizado por C. Salvo et al. [90], en aleaciones de Al, quien reportó que la ausencia de la soldadura por capas, es debido a un empaquetamiento de los polvos, asociado a la interacción dúctil-frágil. Al incrementar la cantidad de Cu, se presenta un efecto similar de empaquetamiento e interacción dúctil-frágil, indicando que el Cu altera la energía superficial del sistema.

En periodo de tiempo de 15 horas, se aprecia aglomeración de partículas causado por la disminución de tamaño y la de los polvos metálicos [91]. Indicando que entre el periodo de 5-15 horas, los polvos presentaron una acumulación de defectos cristalinos y posteriores a ello la fractura, obteniendo tamaños inferiores a 6 μm y no se aprecia aún una homogenización en el tamaño.

En el periodo de 50 horas, los polvos comenzaron a presentar una morfología más esférica, indicando un cambio en su energía de superficie, adquiriendo medidas por debajo del nivel micrométrico siendo ya de tamaños nanométricos, con aglomeración de partículas.

Para el tiempo de 100 horas, los polvos adquirieron tamaños más grandes a diferencia las 50 horas de AM, de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ y $<1\ \mu\text{m}$, aún con morfología esférica. Este aumento del tamaño, es debido a la soldadura en frío de las partículas por lo que el sistema requiere de más energía, para poder alcanzar un estado estacionario, como el obtenido en la aleación con 5%Cu.

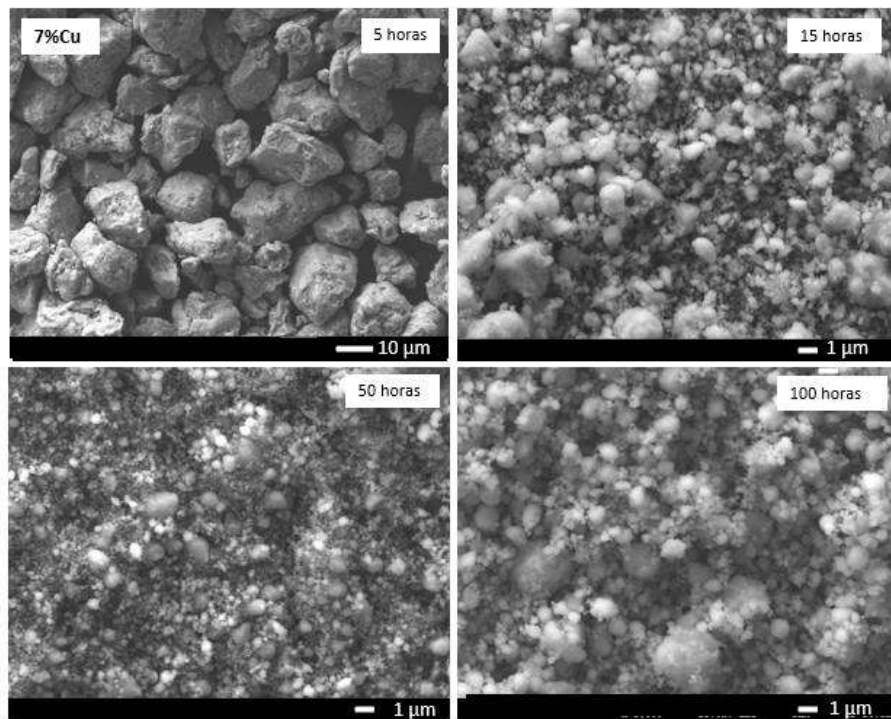


Figura 4.13. Micrografía de MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti₁₃Ta₇Cu a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas.

Las (figuras 4.14- 4.29), muestran los análisis de EDS y mapeos químicos elementales de las muestras después de los diferentes tiempos de molienda a diferente concentración de Cu.

En los mapeos mostrados en las siguientes figuras (Figuras 4.14 – 4.17) se puede apreciar una distribución homogénea de los elementos a nivel macroscópico como el Ti, Ta y Cu en los polvos molidos. Para las aleaciones con 1%Cu se observa que desde el tiempo de 5 horas se presenta una

homogenización parcial de los elementos. Se puede notar la segregación del elemento Zr, que es un contaminante proveniente de los medios de molienda. Además, a partir de las 15 horas de molienda se observa homogeneidad completa en los polvos, continuando hasta llegar a las 100 horas donde la homogeneidad es aún más notoria, debido a la disminución de tamaño de partícula.

En las imágenes de la aleación con 3% Cu, (figuras 4.18 – 4.21), se observa una mezcla homogénea de los polvos. Pero a diferencia con el 1% Cu, la presencia de Zr, es menor en todas las horas de molienda, por lo que, al incrementar el Cu, se presenta una disminución de la abrasión en los medios de molienda.

Se determinó a partir de los resultados de las imágenes de la aleación 5%Cu (figuras 4.19 – 4.22), que las partículas angulares observadas en el tiempo de 5h, contienen en su mayoría Cu que aún no se ha difundido, pues se visualizan segregaciones de este elemento en zonas de las partículas. Por lo tanto, a partir del 5%Cu, se obtiene una solución sólida sobresaturada. Efecto que no se observa en los demás tiempos de molienda, indicando que la energía transmitida a más de 15 horas, permite la difusión del Cu.

Para la aleación de 7%Cu (figuras 4.26 – 4.29) se identifica una rápida contaminación de Zr, la cual inicia desde las 5 horas de molienda. Efecto observado en las demás aleaciones a partir de las 15 horas de molienda. Esto se puede asociar a una mayor abrasión debido al incremento en la dureza de la aleación. De acuerdo con el trabajo de Ahdie Pourfereidouni et al. [37], concluyo que al disolverse el Cu en Ti por AM, las altas deformaciones plásticas incrementaron los esfuerzos internos y con ello la dureza del polvo. Posterior a este tiempo, se observó una homogenización de los elementos, indicando que la abrasión de los medios de molienda se mantuvo constante por todo el experimento.

Los análisis SEM-EDS y mapping, permitieron identificar de manera general, que a partir de las 5 horas se tiene homogenización de los elementos. Se observó en todas las aleaciones a tiempo de 5 horas, que el Cu altera el comportamiento de la soldadura en frío, y por lo tanto la formación de solución sólida. En el periodo de 15 a 50 horas, se observaron morfologías redondeadas, indicando cambio en la energía superficial. Para tiempos superiores a 50 horas se presenta poco cambio dimensional de los polvos, indicando un estado estacionario. Además, conforme las horas de molienda incrementan los elementos contaminantes Zr, Y y O provenientes de los medios de molienda, efecto comúnmente reportado en el AM, C. Suryanarayana et al., [88]. Estos

contaminantes no habían sido previamente detectados por DRX, debido a la mayor sensibilidad de la técnica de EDS a muy pequeñas concentraciones de los elementos.

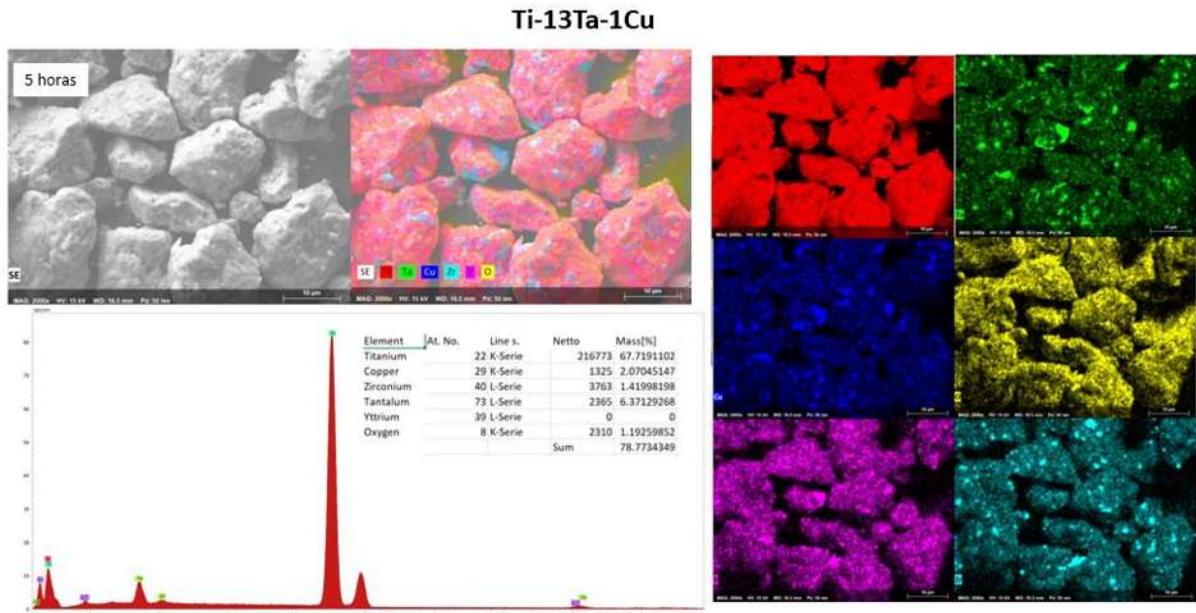


Figura 4.14. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 5 h de molienda.

Ti-13Ta-1Cu

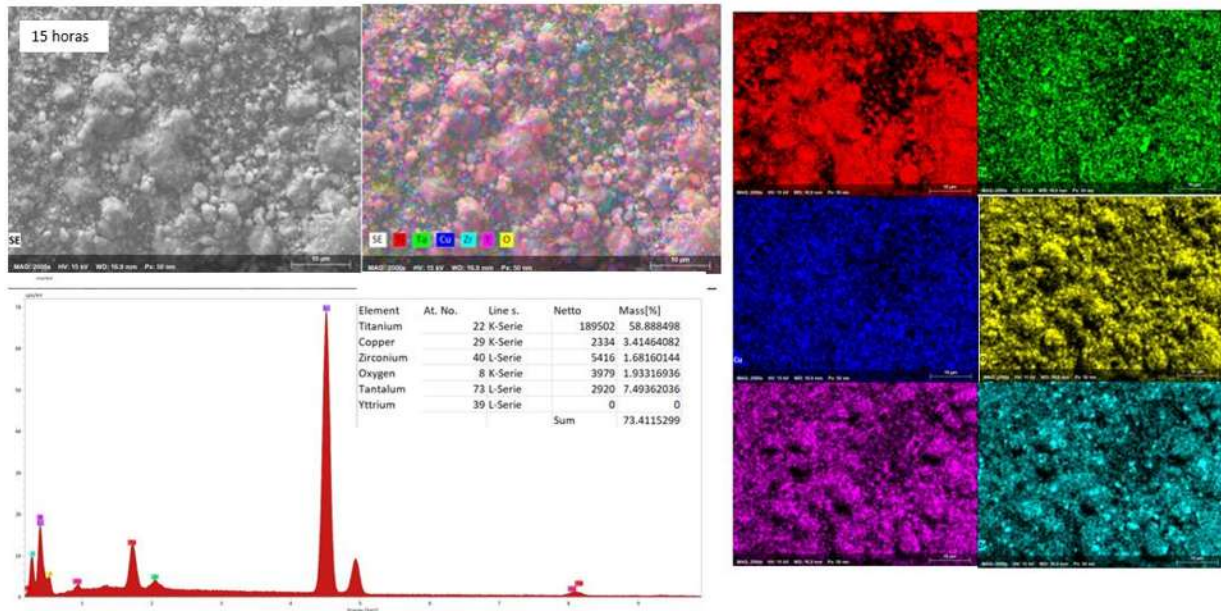


Figura 4.15. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 15 h de molienda.

Ti-13Ta-1Cu

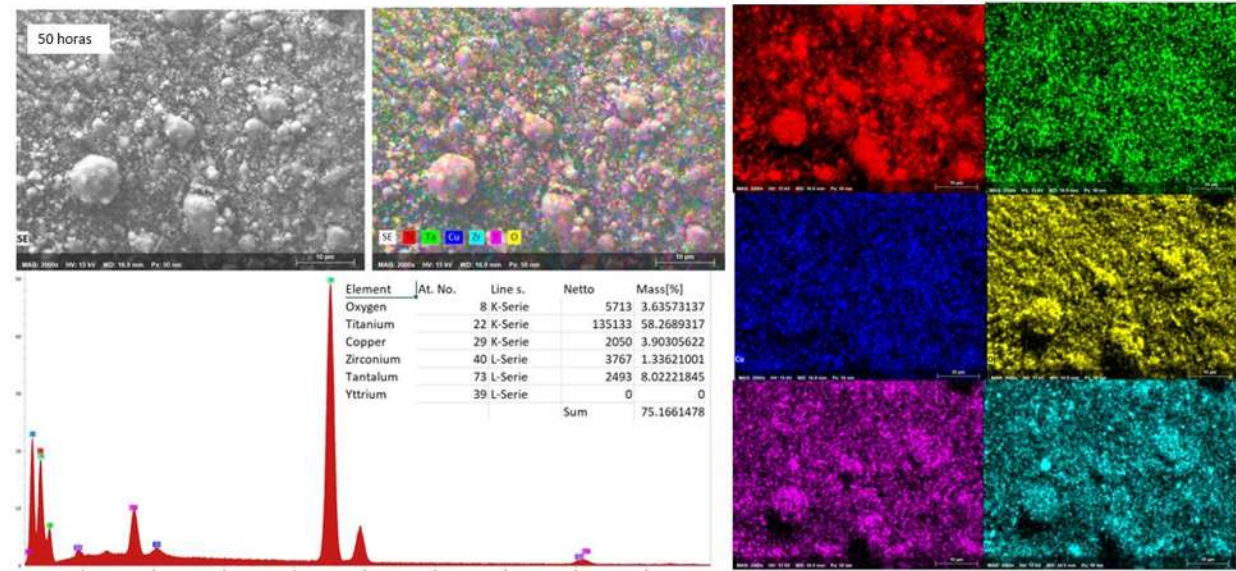


Figura 4.16. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 50 h de molienda.

Ti-13Ta-1Cu

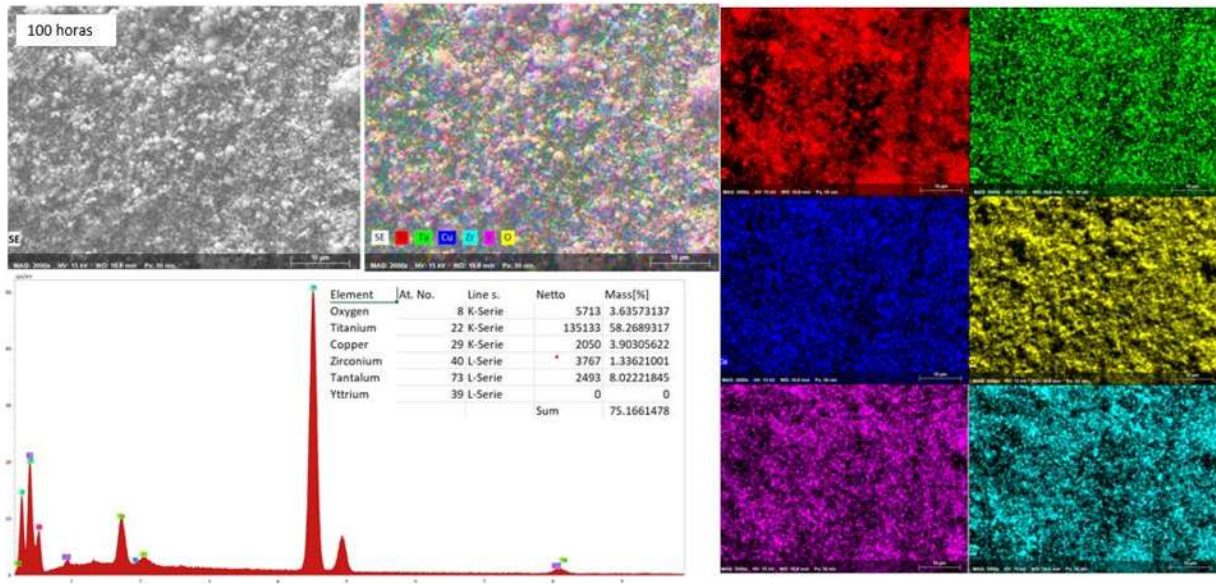


Figura 4.17. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 1% Cu a 100 h de molienda.

Ti-13Ta-3Cu

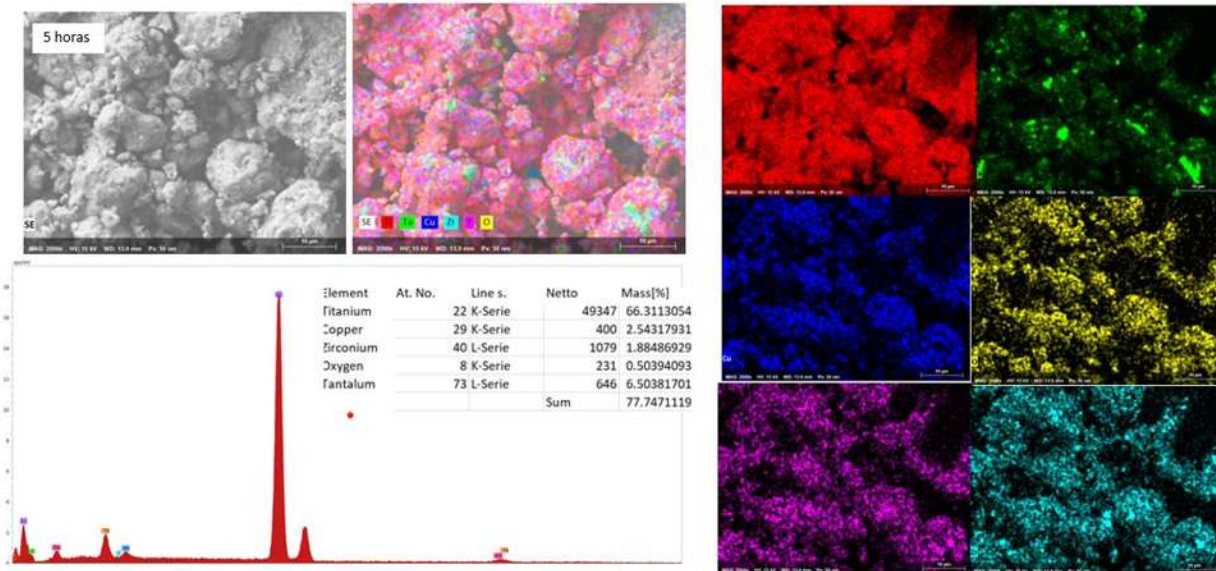


Figura 4.18. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 5 h de molienda.

Ti-13Ta-3Cu

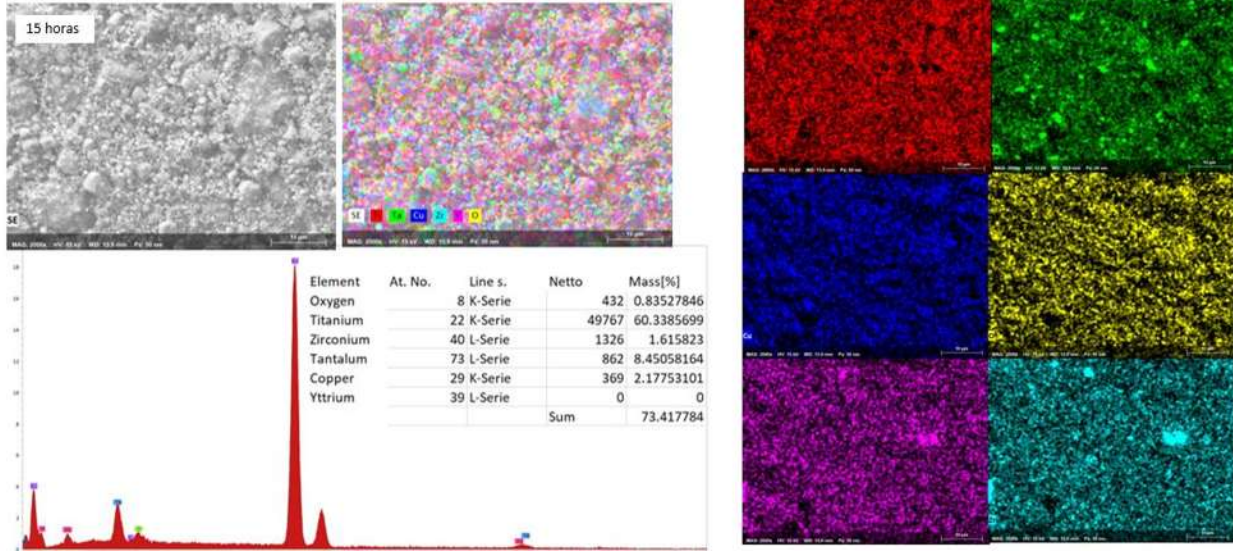


Figura 4.19. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 15 h de molienda.

Ti-13Ta-3Cu

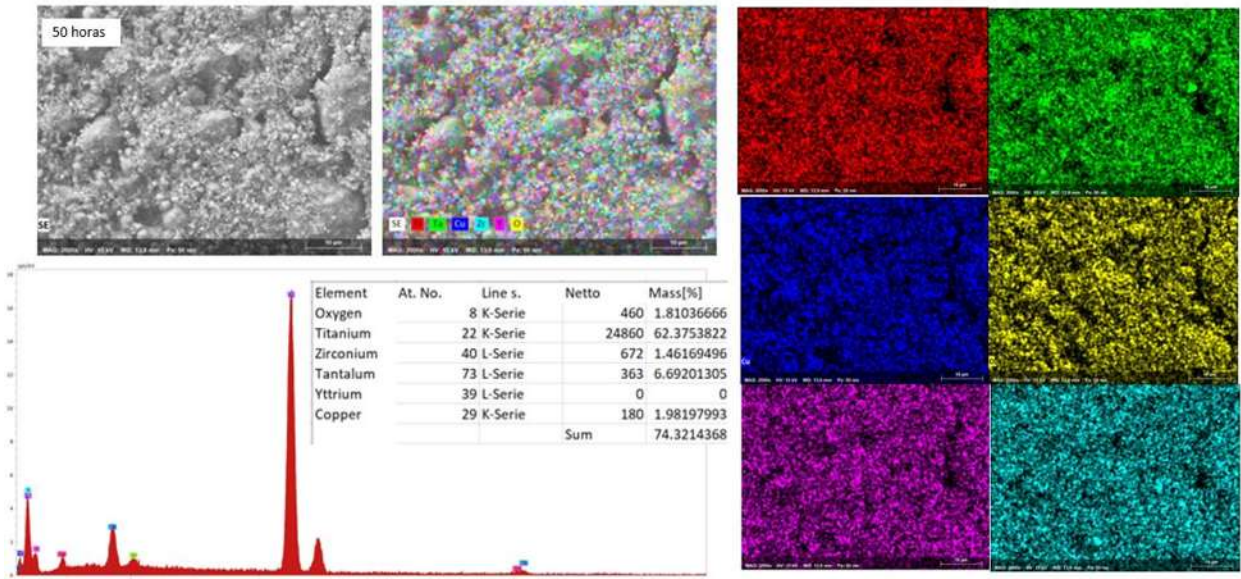


Figura 4.20. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 50 h de molienda.

Ti-13Ta-3Cu

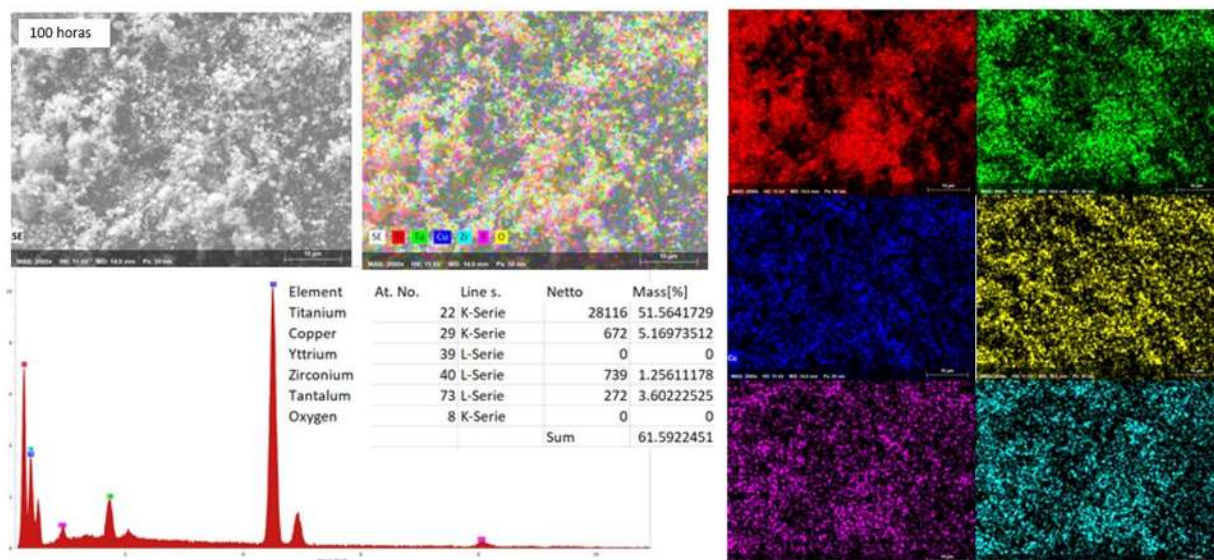


Figura 4.21. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Cu a 100 h de molienda.

Ti-13Ta-5Cu

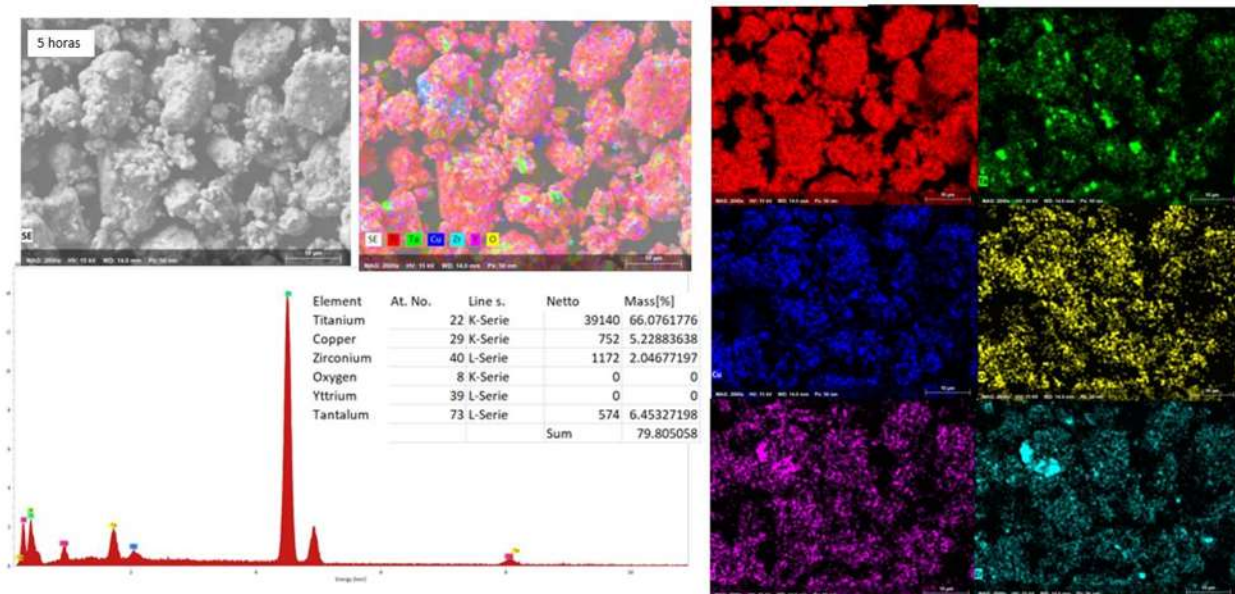


Figura 4.22. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 5 h de molienda.

Ti-13Ta-5Cu

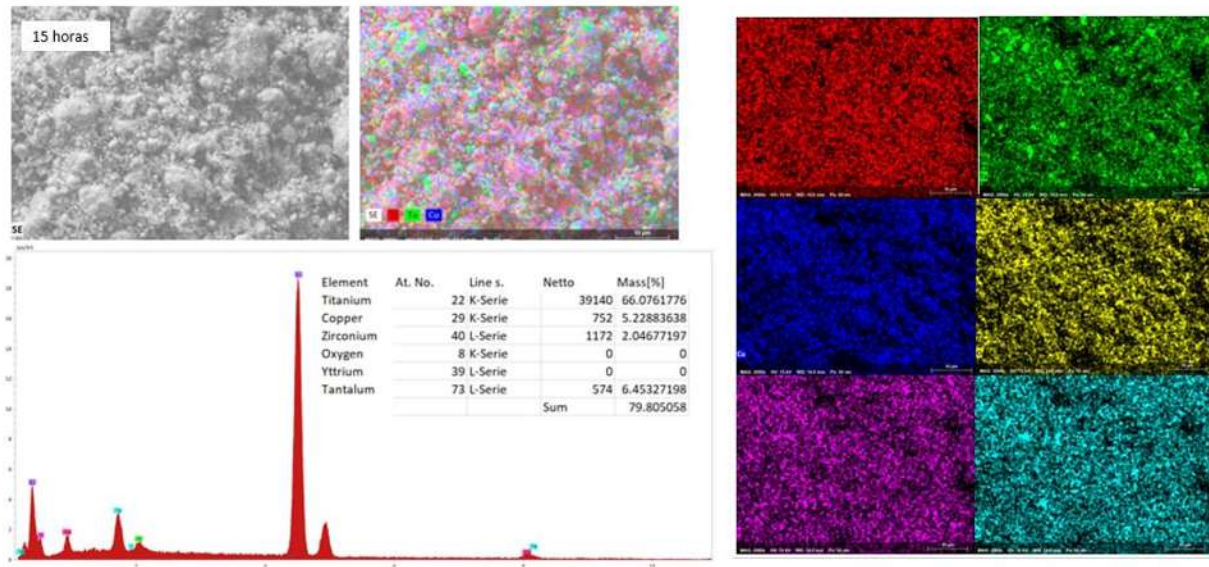


Figura 4.23. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 15 h de molienda.

Ti-13Ta-5Cu

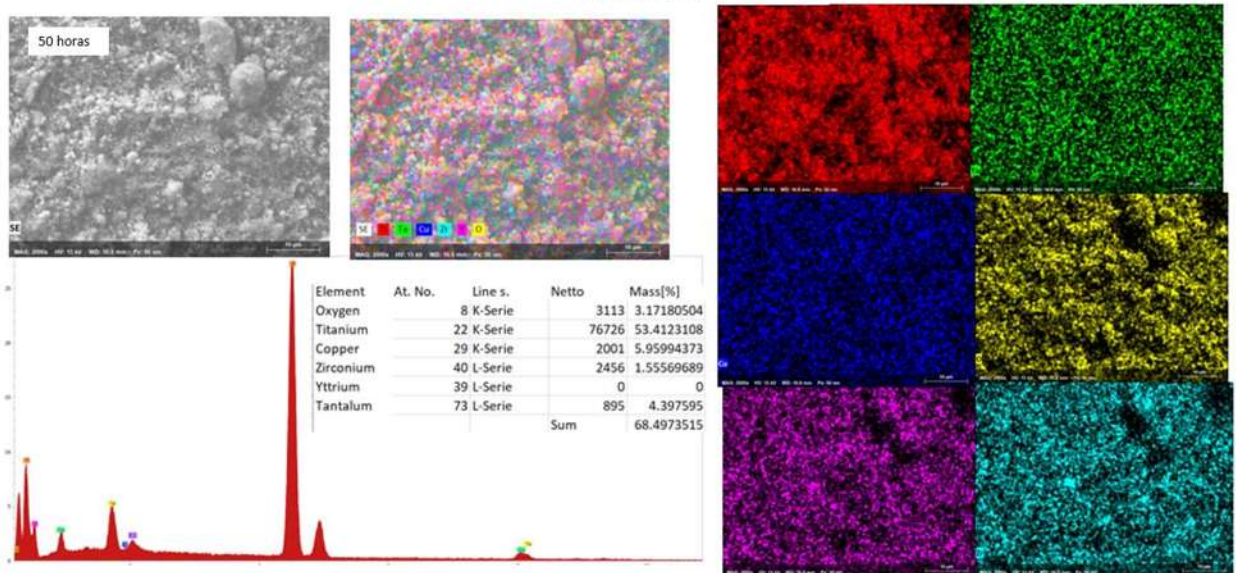


Figura 4.24. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 50 h de molienda.

Ti-13Ta-5Cu

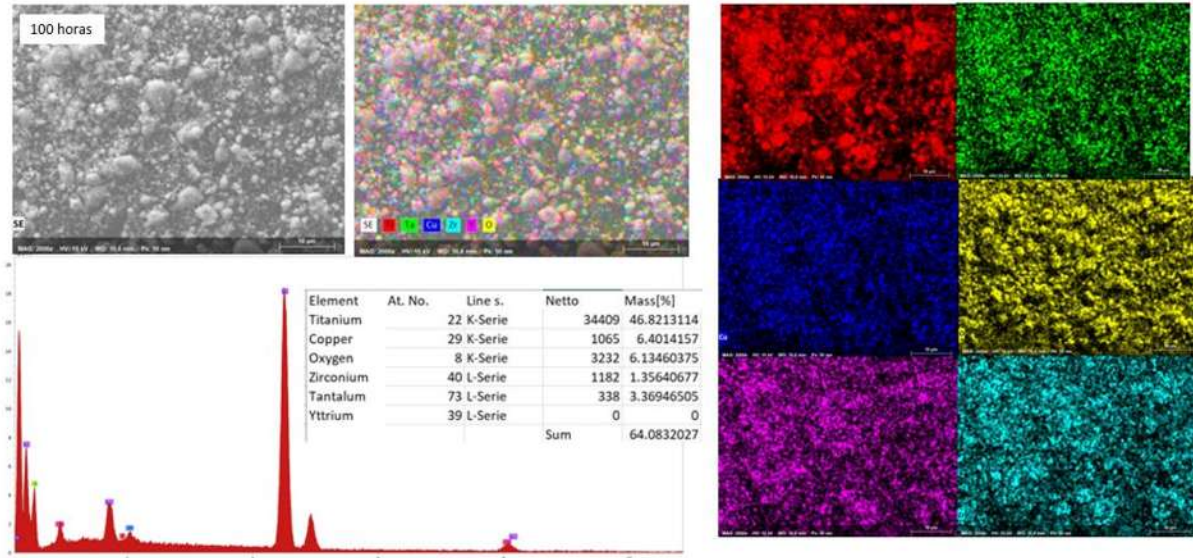


Figura 4.25. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 5% Cu a 100 h de molienda.

Ti-13Ta-7Cu

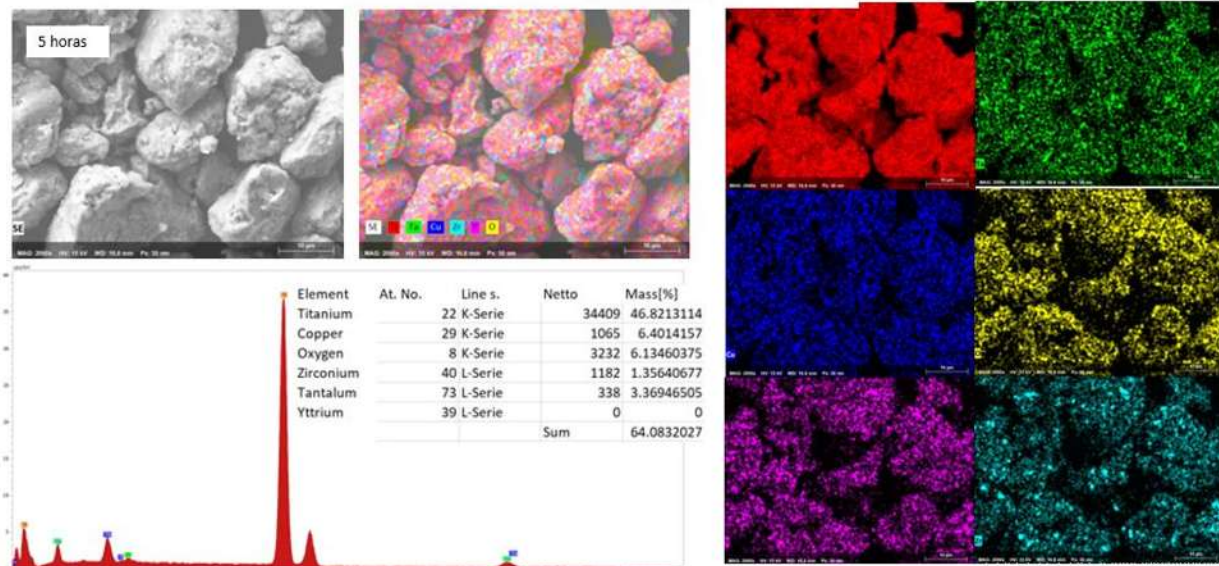


Figura 4.26. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 5 h de molienda.

Ti-13Ta-7Cu

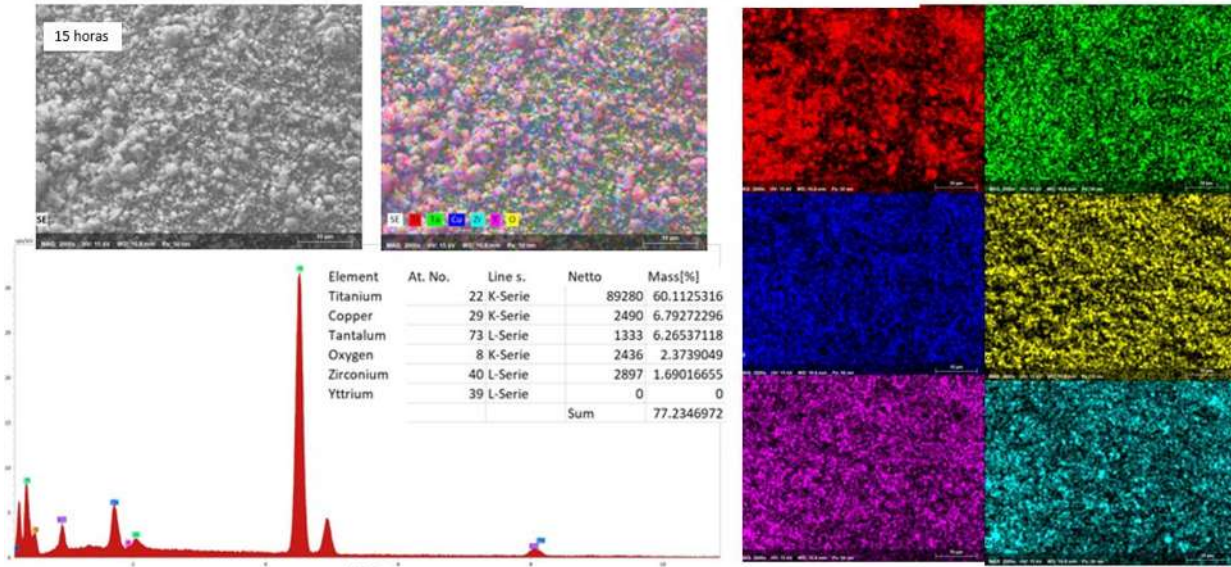


Figura 4.27. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 15 h de molienda.

Ti-13Ta-7Cu

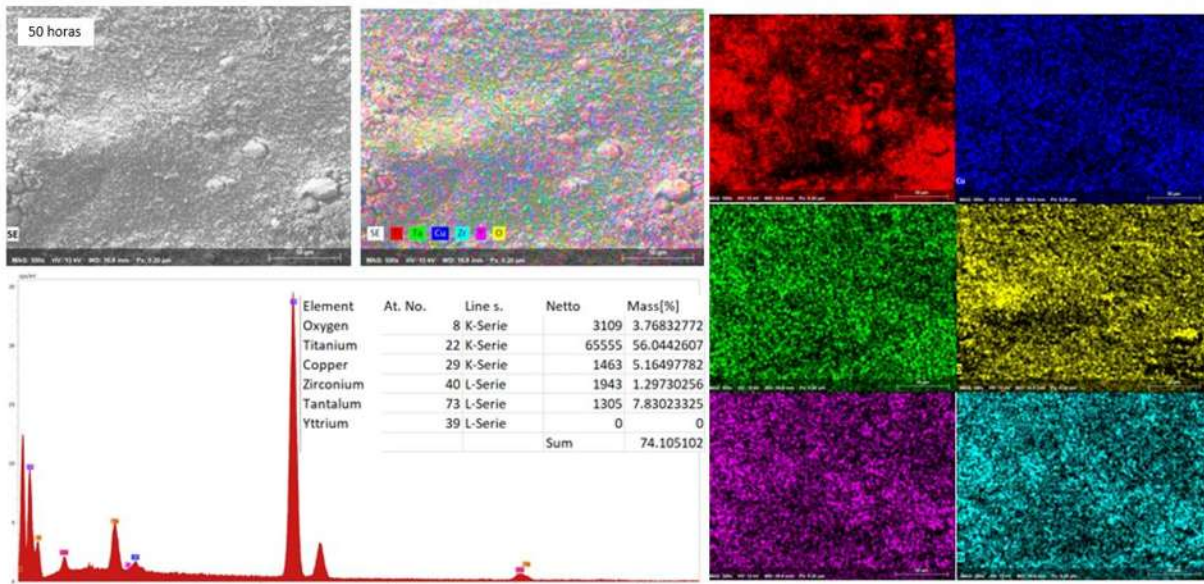


Figura 4.28. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 50 h de molienda.

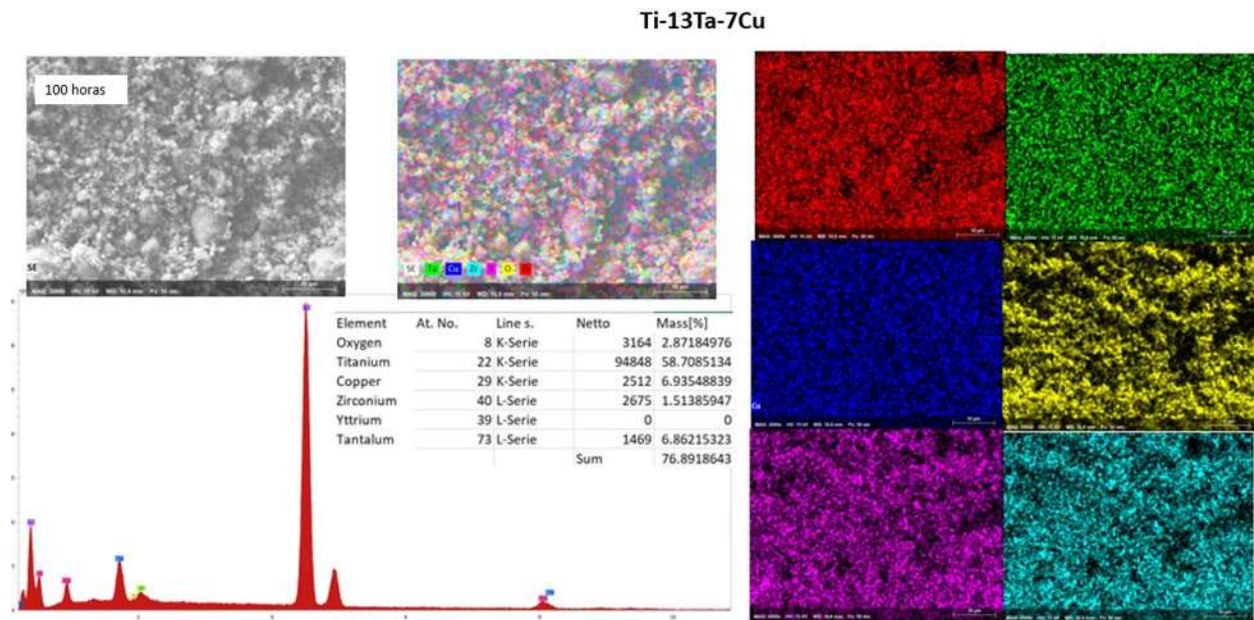


Figura 4.29. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 7% Cu a 100 h de molienda.

4.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la observación de la estructura de los polvos producidos en mayores aumentos y la transformada de Fourier (FFT) para determinar los planos cristalográficos correspondientes a la zona de todas las aleaciones a 100 horas de molienda.

En la Figura 4.30, se observan los dominios cristalinos delimitados para la aleación Ti₁₃Ta₁Cu, junto a su transformada de Fourier (FFT), con lo cual es posible identificar los planos cristalinos (111) de Ti-β [cód. ref: 00-044-1288] y los correspondientes a de Ti-FCC (220), (322) y (431) [cód. ref: 01-078-0428]. En primera instancia se observa la ausencia de reflejos de polvos comercialmente puros. Se observa distintas orientaciones y tamaños y un crecimiento de los dominios nanocristalinos de la fase Ti-FCC, esto indicaría que dicha fase está presentando una “recristalización mecánica”. Esto muestra, la transformación aun de las fases y que es necesario añadir más energía al sistema, si el objetivo es obtener más Ti-FCC.

También se identifica la presencia de dos fases del titanio, corroborando la formación de dos soluciones sólidas. Este efecto, mencionado anteriormente en el capítulo anterior, se presenta debido a la relación entre los medios de molienda, la velocidad y la temperatura en el AM.

La aleación de Ti₁₃Ta₃Cu se puede visualizar en la figura 4.31, contrastando con la aleación Ti₁₃Ta₅Cu visible en la figura 4.32. En ambos casos se indexó la estructura FCC con los planos (111), (220) y (322) usando las tablas cristalográficas con el código de referencia 01-078-0428. Con la información de MET y DRX se observa que a tiempos superiores a 100 horas de molienda se favorece la producción de la fase Ti-FCC para estas composiciones. Esto está relacionado con los tamaños de cristalita, ya que esta fase fue la que presentó un menor tamaño. El aumento del tamaño de cristalita, concuerda con el análisis de difracción de rayos X, mostrado en la Tabla 4.3. Por lo que, bajo las consideraciones anteriores, se puede establecer que, para la formación de polvo aleado mecánicamente con fase Ti-FCC, con el menor dominio nanocristalino y tamaño de cristalita nano, se obtiene en el tiempo de 100 horas, tiempo suficiente para entregar la energía necesaria al sistema y estabilizar la aleación Ti₁₃Ta₃Cu y Ti₁₃Ta₅Cu. Se puede concluir que, para estos porcentajes de cobre y con este tiempo de molienda, se presenta la formación sólo de solución sólida Ti-FCC.

Por último, la aleación con un 7%Cu en su composición, presenta los mismos planos cristalinos para FCC ya descritos en el caso anterior. Los planos del compuesto intermetálico del no pudieron ser detectados la distancia interplanar es muy grande para verla reflejada en el FFT de la zona ($d=0.47\text{nm}$, cód. ref. 01-074-2305). Sin embargo, relacionando este resultado con el obtenido por DRX es de gran importancia, ya que indica que con el 7%Cu se altera el campo de solubilidad y la formación de las fases de Ti.

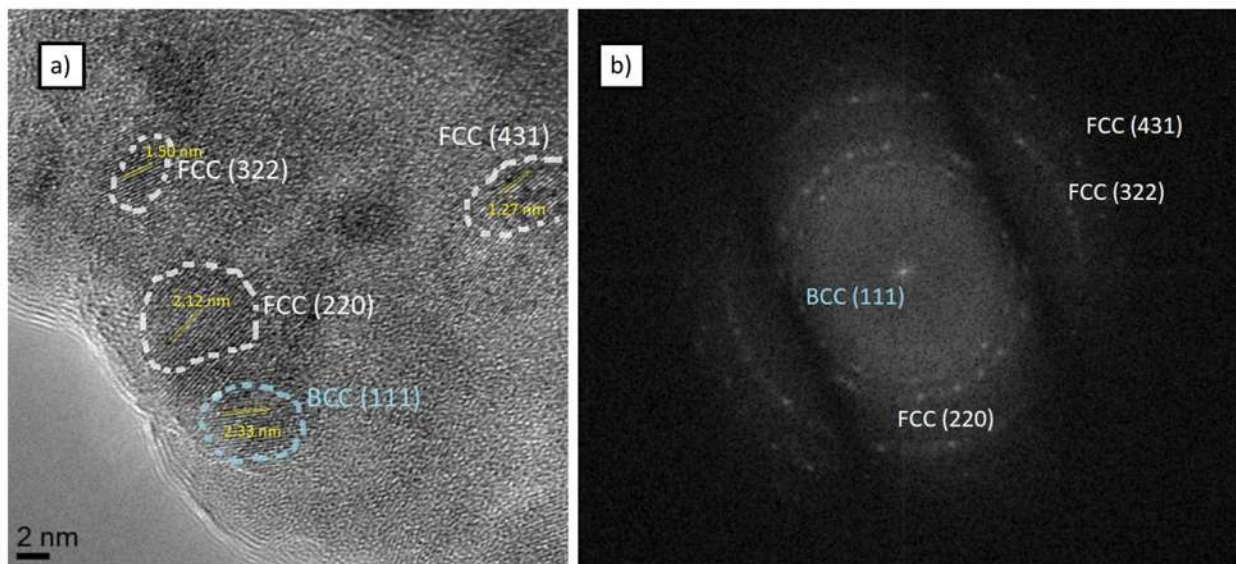


Figura 4.30. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₁Cu para el tiempo de 100 horas.

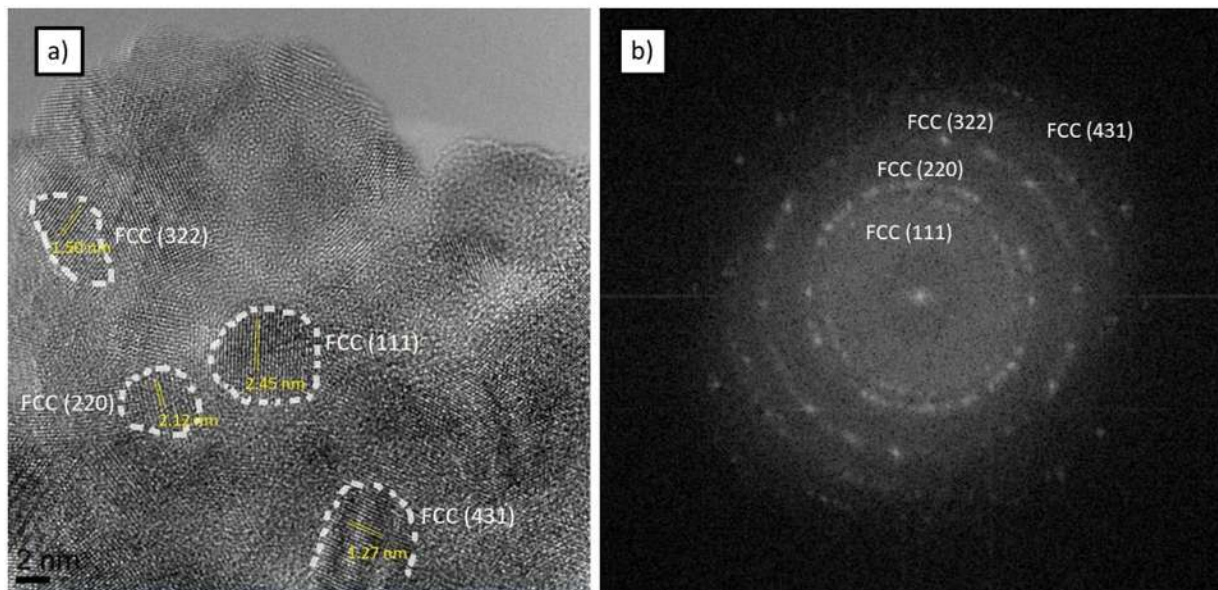


Figura 4.31. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₃Cu para el tiempo de 100 horas.

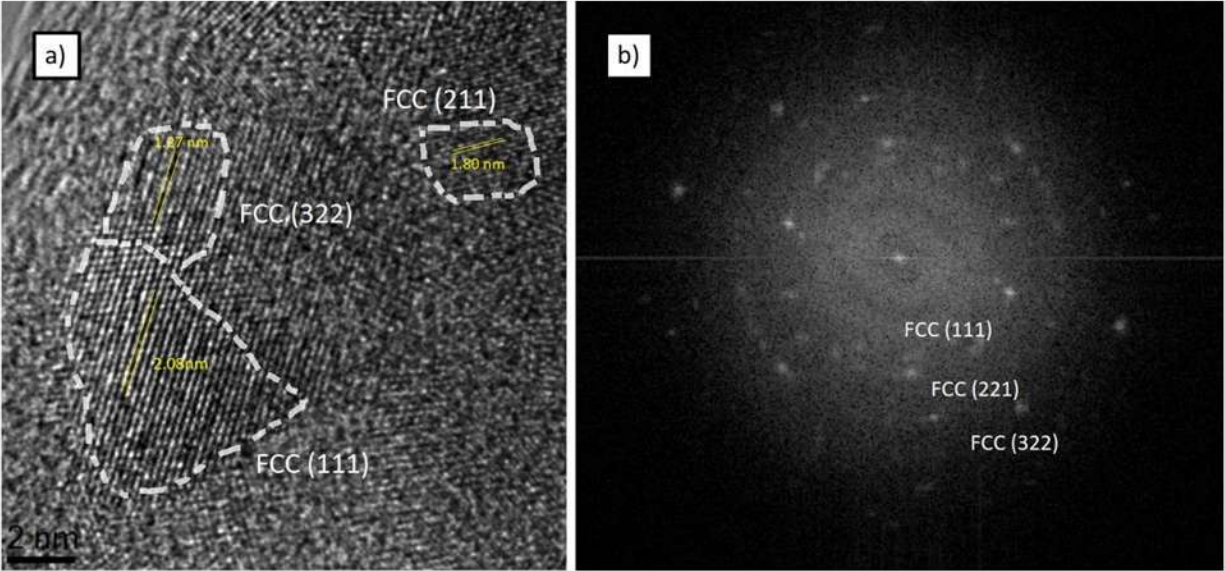


Figura 4.32. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₅Cu para el tiempo de 100 horas.

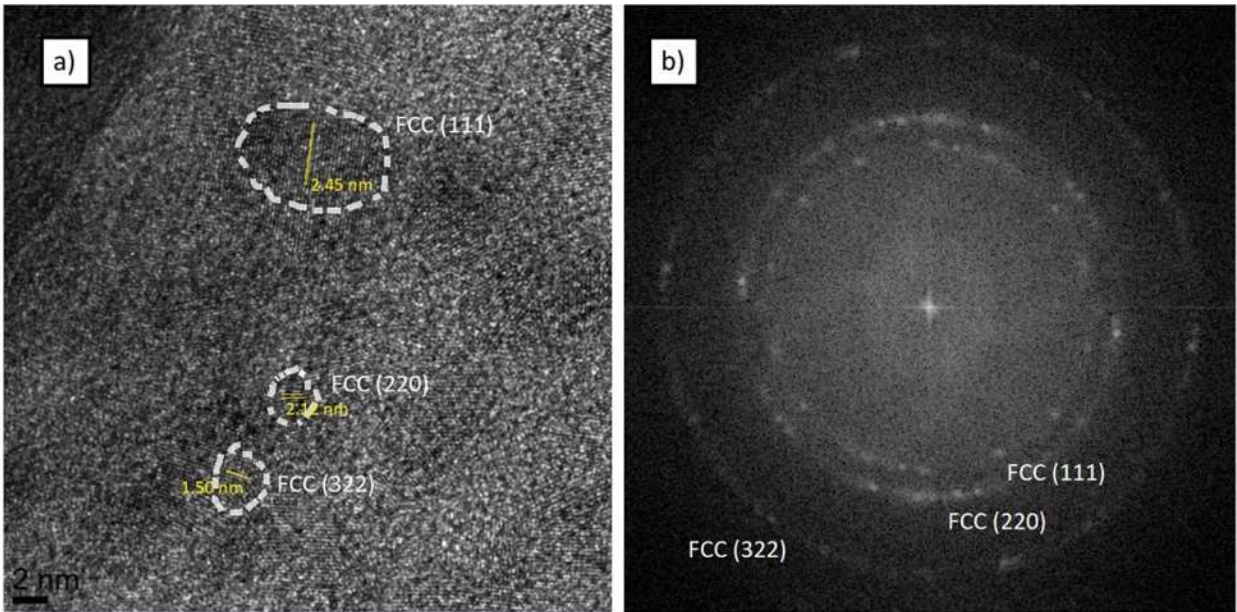


Figura 4.33. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₇Cu para el tiempo de 100 horas.

5. CONCLUSIONES

Partiendo de los objetivos propuestos en este proyecto se puede concluir en primera instancia que la disminución del tamaño de las partículas resultó en un incremento en la energía superficial, mientras que el aumento en la densidad de dislocaciones provocó un aumento en la energía de deformación elástica. Se cree que estos factores fueron los responsables del aumento en el nivel de solubilidad.

Se lograron obtener las aleaciones Ti-13Ta-xCu (x: 1, 3, 5, 7%wt) mediante el proceso de aleado mecánico. La alta energía proporcionada por este proceso de molienda mecánica fue suficiente para incrementar la solubilidad entre los elementos Ti, Ta y Cu. Además, el uso de la molienda mecánica de alta energía permitió obtener muestras de polvo con diversas microestructuras y fases, incluyendo α -Ti, β -Ti y γ -Ti.

Se observó que a medida que aumentaba el tiempo de molienda para los diferentes porcentajes de Cu utilizados, se producía una reducción en el tamaño de las partículas de los polvos. Además, se determinó que el incremento de Cu afectaba la energía superficial y la formación de la aleación, lo que resultaba en un cambio en la fragilidad-ductilidad y afectaba la soldadura en frío. Se identificó que las primeras horas de molienda (de 5- 15 horas) eran cruciales para los cambios en la morfología. A medida que las aleaciones presentaban una morfología distinta, se observó que después de 50 horas el polvo adoptaba preferentemente una forma esférica, indicando una reducción en la energía superficial. A partir de ese punto, se alcanzó un estado estacionario hasta las 100 horas, donde se obtuvieron dimensiones de polvo en el rango nanométrico ($<1 \mu\text{m}$).

También es posible concluir que las aleaciones que contienen 3 y 5%wt de Cu obtuvieron las fases deseadas, pues la fase β -Ti se obtuvo en un rango de 15-50h y la γ -Ti se obtuvo a las 100 horas. Para todo el rango de aleaciones generadas el tiempo más sobresaliente referente al cambio de fase es el igual o mayor a 50 horas de molienda, ya que, en los difractogramas de DRX se puede observar una mayor intensidad de fase beta se logra con el 3, 5 y atómico de Cu; para un tiempo mínimo y mayor producción de fase beta, se logra con el 7 wt% de Cu y un tiempo específico de 5 horas de molienda.

Sintetizando los resultados obtenidos del Refinamiento Rietveld, se tiene que a porcentajes de 1%Cu se logran obtener tamaños promedio de cristalita inferiores a los 6nm para la fase FCC y de tamaño macrométrico para la fase beta. Esto se debe a que el elemento comienza a actuar como aglomerante, se requiere de más energía para la transformación de fases y la solubilidad del Cu. A contenidos del 3 y 5%Cu y tiempo de molienda de 100 horas, se obtiene un 100% de fase FCC, con tamaño de cristalita de aproximadamente 5 y 7nm respectivamente. En la aleación que contiene un 7%Cu se observa una sobresaturación de cobre por lo que se forman componentes intermetalicos para tratar de estabilizar la solución, aun así, se obtiene un 59% de fase FCC.

En ninguna de las aleaciones se identificaron los dominios nanocristalinos del Cu a las 100h, indicando que a este tiempo de molienda se presenta la solubilidad total de este elemento. Influenciada también por los esfuerzos causados por el átomo de Cu en la estructura cristalina del Ti y el Ta. Por lo tanto, el Cu acelera la formación de las fases en cantidades de 3-5% pero no es eficiente a cantidades mayores.

Hasta ahora, ha habido una falta de investigación en la fase FCC resultante de la transformación de la fase β , y no se dispone de muchos informes sobre sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, este estudio adquiere una gran importancia, ya que es un paso inicial para comprender el efecto que esta fase puede tener en aplicaciones biomédicas.

6. TRABAJO FUTURO Y RECOMENDACIONES

Existe una amplia cantidad de información disponible para la publicación de artículos científicos, pues se puede establecer una línea de investigación basada en el uso del elemento Cu, por ser un elemento barato y fácil de conseguir para obtener microestructuras β y α , así como la nueva fase FCC. Posteriormente se puede continuar tratando de realizar espumas, que emulen un hueso poroso (trabecular) con esta aleación y compararla con las espumas de base Ti convencionales en aplicaciones biomédicas, que aún no ha sido evaluada. Por lo tanto, es importante generar espumas porosas utilizando estos polvos con diferentes microestructuras y su aplicación en el área biomédica. Estas espumas no solo actuarán como material activo, sino también como sistemas de transporte de fluidos. En conjunto con la capacidad de guiar tridimensionalmente el hueso, esto puede dar lugar a un mecanismo sinérgico para la formación de hueso nuevo y organizado. Será posible determinar las respuestas específicas del organismo a este tipo de materiales, aprovechando la capacidad de superficie del material y su porosidad. Esto abre la posibilidad de iniciar una línea de investigación que se enfoca en la biofuncionalización de diferentes tipos de tejidos para reparación o sustitución ósea, a través de ensayos con fluidos simulados, por ejemplo, así como ensayos tribológicos y mecánicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Y li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, *New developments of Ti-Based alloys for biomedical applications*. **Materials**. 2015.
- [2] P. Bhaskar, A. Dasgupta, V. S. Sarma, U. K. Mudali, S. Saroj. *Mechanical properties and corrosion behavior of nanocrystalline Ti-5Ta-1.8Nb alloy produced by cryo-rolling*. **Mater. Sci. Eng.** 2014.
- [3] F. Rajabi, A. Zarei Hanzaki, H.R. Abedi, E. Farghadany, *Corrosion behavior of thermomechanically processed biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr*, **J. Alloys Compd.** 2017.
- [4] P. Singh, H. Pungotra, N.S. Kalsi, *On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications*, **Mater. Today Proc.** 2017.
- [5] A. Biesiekierski, J. Wang, M.A. Gepreel, C. Wen, *Acta Biomaterialia A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys*, **Acta Biomater.** 2012.
- [6] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, **Prog. Mater. Sci.** 2009.
- [7] J. Stráský, P. Harcuba, K. Václavová, K. Horváth, M. Landa, O. Srba, M. Janeček, *Increasing strength of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy by alloying with Fe, Si and O*, **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** 2017.
- [8] Grupo Banco Mundial, “*Esperanza de vida al nacer*,” 2018. [Online]. Available: <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.DYN.LE00.IN>. [Accessed: 20-Oct- 2018].
- [9] M. Long, H.J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement materials science perspective*, **Biomaterials**. 1998.
- [10] M.A. H. Gepreel, M. Niinomi, *Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation*, **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** 2013.
- [11] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiquee, *Beta titanium alloys: the low estelastic modulus for biomedical applications: a review*, **Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.** 2014.
- [12] Gibson, L.J., Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd edition. **Cambridge University Press**. 1997.

- [13] G. He and M. Hagiwara, "*Ti alloy design strategy for biomedical applications,*" **Materials Science and Engineering**, vol.26. 2006.
- [14] J. Wang, S. Zhang, Z. Sun, H. Wang, L. Ren, K. Yang, *Optimization of mechanical property, antibacterial property and corrosion resistance of T-Cu alloy for dental implant.* **Journal of Materials Science and Technology**. 2014.
- [15] K.A. de Souza and A. Robin, *Preparation and Characterization of Ti-Ta Alloys for Application in Corrosive Media,* **Mater.Lett.** 2003.
- [16] M.A. Hussein, C. Suryanarayana, N.Al-Aqeeli, *Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering.* **Materials and Design**. 2015.
- [17] 20.L. Lu, M. O. Lai, and S. Zhang, "*Diffusion in mechanical alloying,*" **Journal of Materials Processing Technology**, vol.67. 1997.
- [18] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, "*Mechanical milling/alloying of intermetallics,*" **Intermetallics**, vol.4,no. 5. Elsevier. 1996.
- [19] C. Koch, "*Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review,*" **Materials Science and Engineering:A**, vol. 244, no. 1. 1998.
- [20] R. B. Schwarz and C. C. Koch, "*Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics,*" **Applied Physics Letters**, vol. 49, no. 3. 1986.
- [21] L. Lu and M. O. Lai, "*Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying,*" **Materials & Design**, vol. 16, no. 1995.
- [22] J. Eckert, L. Schultz, and K. Urban, "*Amorphization reaction during mechanical alloying: influence of the milling conditions,*" **Journal of Materials Science**, vol. 26, no. 2. 1991.
- [23] E. Hellstern and L. Schultz, "*Glass formation in mechanically alloyed transition metal - titanium alloys,*" **Materials Science and Engineering**, vol. 93. 1987.
- [24] C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling,*" **Progress in Materials Science**, vol. 46, and no. 1– 2. 2001.
- [25] Akimoto, Teisuke, et al. "*Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with a range of compositions.*" **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**. 2018.

- [26] Cuevas Salgado, A. *Síntesis, caracterización y determinación de propiedades mecánicas en polvos base titanio para aplicaciones avanzadas en biotecnología*. **Ph. D. Thesis**. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Mexico 2019.
- [27] Cunha, A. *Multiscale femtosecond laser surface texturing of titanium and titanium alloys for dental and orthopaedic implants*. **Doctoral dissertation**, Bordeaux 2015.
- [28] Cordeiro, Jairo M., and Valentim AR Barão. "Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?." **Materials Science and Engineering**. 2017.
- [29] Melini de Paz, F. *Calidad y cualidad del titanio para su uso en cirugía ortopédica*. **Biomecánica**, vol. V, núm. 8. 1997.
- [30] Leyens, C., & Peters, M. *Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications*. **Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co**. 2003.
- [31] Hsu, Hsueh-Chuan, et al. "Effect of ball milling on properties of porous Ti–7.5 Mo alloy for biomedical applications." **Journal of alloys and compounds**. 2014.
- [32] Kolli, R. Prakash, and Arun Devaraj. "A review of metastable beta titanium alloys." **Metals**. 2018.
- [33] Lopez, Edgar Ivan Pio, et al. "Estudio de perfiles de difracción de rayos X de una aleación Ti-13Ta-3Sn obtenida por aleado mecánico." **Matéria (Rio de Janeiro)**. 2020.
- [34] Aguilar, C., et al. "Synthesis and characterization of Ti–Ta–Nb–Mn foams." **Materials Science and Engineering: C**. 2016.
- [35] Kim, Seung Eon, et al. "Elastic modulus and in vitro biocompatibility of Ti– xNb and Ti– xTa alloys." **Metals and Materials International**. 2007.
- [36] Takahashi, Masatoshi, et al. "Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys." **Dental materials journal** 21.3. 2002.
- [37] Ahdie Pourfereidouni, Gholam Hossien Akbari. *Employment of Nano-Structure Cu-Ti Alloys by Mechanical Alloying Process*. **Advanced Materials Research Vol 829**. 2014.
- [38] Xu, Wei, et al. "Characteristics of novel Ti–10Mo–xCu alloy by powder metallurgy for potential biomedical implant applications." **Bioactive Materials**. 2020.

- [39] Lario Femenía, J. M. **Sc Thesis**. *Caracterización de aleaciones Ti-Nb-Ta obtenidas por vía pulvimetalúrgica*. Máster Universitario en Ingeniería Mecánica y Materiales-Màster Universitari en Enginyeria Mecànica i Materials. España 2015.
- [40] Daniel Mareci, Romeu Chelariu, Doina-Margareta Gordin, Gina Ungureanu, Thierry Gloriant. *Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications*. **Acta Biomaterialia**. 2009.
- [41] Colonia Surichaqui, Roberto Carlos. **Ph. D. Thesis**. "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO₂ y su actividad antimicrobiana*". 2013.
- [42] Panorama Bussines Group. *El descubrimiento de un nuevo mundo: la invención del microscopio*. Anónimo. 2015. Elbibliote.com. http://elbibliote.com/libropedia/manual_csnaturales/4grado/capitulo10/tema01.php?g=4&c=10&t=1. 19 marzo 2022.
- [43] Ying Long Zhou, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Hisao Fukui, Hiroyuki Toda. *Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications*. **Materials Science and Engineering A**. 2005.
- [44] Jazmin Kesteven, M. Bobby Kannan, RhysWalter, HadisKhakbaz, Han-Choel Choe. *Low elastic modulus Ti-Ta alloys for load-bearing permanent implants: Enhancing the biodegradation resistance by electrochemical surface engineering*. **Materials Science and Engineering C**. 2015.
- [45] Pedro P. Socorro-Perdomo, Néstor R. Florido-Suárez, Julia C. Mirza-Rosca, Mircea Vicentiu Saceleanu. *EIS Characterization of Ti Alloys in Relation to Alloying Additions of Ta*. **Materials** 2022.
- [46] Asano, Kohta, Hirotohi Enoki, and Etsuo Akiba. "*Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling*." **Journal of Alloys and Compounds** **480**. 2009.
- [47] Bonetti, E., et al. "*Amorphisation and phase transformations in mechanically alloyed Ti-Al powders: electron microscopy investigation*." **Materials science and technology**. 1990.
- [48] Aguilar, C., et al. "*Evolution of synthesis of FCC nanocrystalline solid solution and amorphous phase in the Ti-Ta based alloy by high milling energy*." **Journal of Alloys and Compounds**. 2021.

- [49] Yu, Qian, et al. "*In situ TEM observation of FCC Ti formation at elevated temperatures.*" **Scripta Materialia**. 2017.
- [50] Kolli, R. P., & Devaraj, A. "A review of metastable beta titanium alloys". **Metals**. 2018.
- [51] Banerjee, Srikumar, and Pradip Mukhopadhyay. *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*. **Elsevier**, 2010.
- [52] Li, Mingjia, and Xiaohua Min. "*Origin of ω -phase formation in metastable β -type Ti-Mo alloys: cluster structure and stacking fault.*" **Scientific Reports**. 2020.
- [53] Guo, Yi, et al. "*Precipitation behavior of ω phase and $\omega \rightarrow \alpha$ transformation in near β Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy during aging process.*" **Metals**. 2021.
- [54] Hao, Y. L., et al. "*Continuous and reversible atomic rearrangement in a multifunctional titanium alloy.*" **Materialia**. 2018.
- [55] Chicardi, Ernesto, et al. "*Development of a novel fcc structure for an amorphous-nanocrystalline Ti-33Nb-4Mn (at.%) ternary alloy.*" **Materials Characterization**. 2018.
- [56] Banerjee, Srikumar, and Pradip Mukhopadhyay. *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*. **Elsevier**. 2010.
- [57] Lyasotskaya, V., and S. Knyazeva. "*Metastable phases in titanium alloys and conditions of their formation.*" **Metal Science & Heat Treatment**. 2008.
- [58] Kim, Hee Young, and Shuichi Miyazaki. "*Ni-free Ti-based shape memory alloys.*". 2018.
- [59] Zhang, Jian, et al. "*Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium.*" **Nature communications**. 2017.
- [60] Ping, Dehai. "*Review on ω phase in body-centered cubic metals and alloys.*" **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**. 2014.
- [61] Neelakantan, Suresh, et al. "*Plasticity induced transformation in a metastable β Ti-1023 alloy by controlled heat treatments.*" **Materials Science and Technology**. 2009.
- [62] Mei, Wei, Jian Sun, and Yufeng Wen. "*Martensitic transformation from β to α' and α'' phases in Ti-V alloys: A first-principles study.*" **Journal of Materials Research**. 2017.

- [63] Gheorghe, Dan, et al. *"Microstructure Development in Titanium and Its Alloys Used for Medical Applications."* **UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.** 2019.
- [64] Williams, J. C., B. S. Hickman, and H. L. Marcus. *"The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys."* **Metallurgical transactions.** 1971.
- [65] Williams, J. C., B. S. Hickman, and H. L. Marcus. *"The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys."* **Metallurgical transactions.** 1971.
- [66] Leyens, Christoph, and Manfred Peters, eds. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications.* **Wiley-vch.** 2006.
- [67] Aguilar, C., et al. *"Effect of Sn on synthesis of nanocrystalline Ti-based alloy with fcc structure."* **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** 2020.
- [68] Chen, Chang, et al. *"The microstructure and formation mechanism of face-centered cubic Ti in commercial pure Ti foils during tensile deformation at room temperature."* **Materials Characterization.** 2018.
- [69] Bai, Fengmei, et al. *"Deformational behavior of face-centered cubic (FCC) phase in high-pure titanium."* **Materials Science and Engineering: A.** 2021.
- [70] Tao, Boran, et al. *"FCC phase transformation of Zr alloy during air cooling and aging."* **Journal of Nuclear Materials.** 2021.
- [71] Yue, L. P., et al. *"Structure of nanometer-size crystalline Ti film."* **Nanostructured materials.** 1994.
- [72] Froes, FH Sam, Ma Qian, and Mitsuo Niinomi. *"An introduction to titanium in consumer applications."* **Titanium for Consumer Applications.** Elsevier. 2019.
- [73] Chicardi, E., et al. *"Influence of the Mn content on the TiNbxMn alloys with a novel fcc structure."* **Journal of Alloys and Compounds.** 2018.
- [74] Machio, C., et al. *"Characterization of mechanically alloyed fcc Ti–Mg-based powders."* **Powder technology.** 2011.
- [75] Bautista Hernández, A., et al. *"Esfuerzo triaxial ideal de Ti, Zr y Hf con estructura fcc: un estudio de primeros principios."* **Revista mexicana de física.** 2011.

- [76] Chang, Le, et al. "Size-dependent deformation mechanism transition in titanium nanowires under high strain rate tension." **Materials & Design**. 2017.
- [77] Xiong, Shiyun, et al. "Size-temperature phase diagram of titanium nanosolids." **The Journal of Physical Chemistry**. 2012.
- [78] Kim, H-S., et al. "Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron Al-powders." **Archives of Metallurgy and Materials**. 2015.
- [79] Amidon, G. E., P. J. Meyer, and D. M. Mudie. "Chapter 10—Particle, Powder, and Compact Characterization." **Developing Solid Oral Dosage Forms**. 2017.
- [80] German, Randall M. *Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties and applications*. **Metal powder industries federation**, 2005.
- [81] Benjamin, J. S. "Fundamentals of mechanical alloying." **Materials Science Forum**. Vol. 88. Trans Tech Publications Ltd. 1992.
- [82] Dietrich, S., et al. "A new approach for a flexible powder production for additive manufacturing." **Procedia Manufacturing**. 2016.
- [83] Rosenkranz, S., S. Breitung-Faes, and A. Kwade. "Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills." **Powder technology**. 2011.
- [84] Guo, B., et al. "Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy." **Materials and Corrosion**. 2012.
- [85] Aguilar, C., et al. "Fabrication of nanocrystalline alloys Cu–Cr–Mo super saturated solid solution by mechanical alloying." **Materials Chemistry and Physics**. 2014.
- [86] R. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*. **CRC/Taylor & Francis**. 2006.
- [87] Aguilar, C., et al. "Novel route to synthesize metallic alloys by applying low energy centrifugal field." **physica status solidi (b)**. 2017..
- [88] Suryanarayana, C., Eugene Ivanov, and V. V. Boldyrev. "The science and technology of mechanical alloying." **Materials Science and Engineering: A**. 2001.

- [89] Gepreel, Mohamed Abdel-Hady, and Mitsuo Niinomi. "*Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation.*" **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. 2013.
- [90] Salvo, C., et al. "*Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling.*" **Journal of Alloys and Compounds**. 2017.
- [91] Lu, Jinwen, et al. "*Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy.*" **Journal of Alloys and Compounds**. 2017.
- [92] Kwon, Young-Soon, Konstantin B. Gerasimov, and Sok-Keel Yoon. "*Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills.*" **Journal of alloys and compounds**. 2002.
- [93] Zhang, Y. F., Lu Lu, and S. M. Yap. "*Prediction of the amount of PCA for mechanical milling.*" **Journal of Materials Processing Technology**. 1999..
- [94] Oyen, Michelle L., ed. Handbook of nanoindentation: with biological applications. CRC Press, 2019.
- [95] Bakker, Hans, and L. M. Di. "*Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high-energy ball milling.*" **Materials Science Forum**. Vol. 88. Trans Tech Publications Ltd, 1992.
- [96] H.K.D.H. Bhadeshia. 2017.
- [97] Fisher, E. S., and C. J. Renken. "*Single-crystal elastic moduli and the hcp→ bcc transformation in Ti, Zr, and Hf.*" **Physical review**. 1964.
- [98] Wu, H. C., et al. "*Rolling-induced face centered cubic titanium in hexagonal close packed titanium at room temperature.*" **Scientific reports** . 2016.
- [99] Li, Zhuo, et al. "*Formation of face-centered cubic titanium in laser surface re-melted commercially pure titanium plate.*" **Journal of Materials Science & Technology**. 2018.
- [100] Goujon, C., et al. "*Mechanical alloying during cryomilling of a 5000 Al alloy/AlN powder: the effect of contamination.*" **Journal of Alloys and Compounds**. 2001.