



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGÍA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN
METALURGÍA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
MECÁNICAS EN POLVOS BASE TITANIO PARA APLICACIONES
AVANZADAS EN BIOTECNOLOGÍA

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

M.I ALBERTO CUEVAS SALGADO

Director de Tesis

DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

Co-Director

DR. CLAUDIO EDUARDO AGUILAR RAMÍREZ

Morelia, Michoacán Mayo de 2019

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
MECÁNICAS EN POLVOS BASE TITANIO PARA APLICACIONES
AVANZADAS EN BIOTECNOLOGÍA



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIM-ST-050-2019.

Morelia, Mich., Marzo 20 del 2019.

M. C. ALBERTO CUEVAS SALGADO
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada ***"SINTESIS, CARACTERIZACION Y DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS EN POLVOS BASE Ti PARA APLICACIONES AVANZADAS EN BIOTECNOLOGIA"***, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

0200033-4	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Presidente)
1601023-3	DR. CLAUDIO AGUILAR RAMIREZ	(Co-Presidente)
9700358-1	DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Vocal)
0300379-5	DR. HECTOR GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS	(Vocal)
9200268-4	DR. LUIS BEJAR GOMEZ	(Vocal)
0100048-9	DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTÍNEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

U. M. S. N. H.

Atentamente


Dr. Alberto Ruíz Marín
Director



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

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

ARM/cea

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Quiero expresar mi mayor agradecimiento a mi esposa Alejandra e hijos Alberto, Nayeli y Allen por su apoyo y paciencia, al Director de esta Tesis, Dr. Ariosto Medina Flores, al Co-director, Dr. Claudio Eduardo Aguilar Ramírez por sugerir y tutelar esta investigación, por su apoyo, orientación, paciencia y por la confianza ofrecida a nivel profesional y personal y a todo mi comité Tutorial.

Así como también quiero agradecer al Instituto en Metalurgia y Ciencias de los Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMDNH) y a la Universidad Técnica Federico Santa María (USM, Chile) la oportunidad que me han brindado para el desarrollo de esta tesis doctoral.

También quiero agradecer al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) por la financiación recibida a través del programa de Formación de Profesores de Tiempo Completo (PTC) y al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla para la realización de esta tesis doctoral.

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	VIII
INDICE DE TABLAS.....	XVI
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Titanio (Propiedades fundamentales).....	5
2.1.1 Estructura Cristalina del Ti.....	6
2.1.2 Propiedad de los materiales.....	9
2.2 Biomateriales.....	12
2.2.1 Clasificación de los biomateriales.....	12
2.2.2 Clasificación según la reacción del material – tejido orgánico.....	14
2.2.3 Tipos de biomateriales de acuerdo a la reacción con el organismo.....	15
2.2.3.1 Biomateriales bioinertes.....	15
2.2.3.2 Biomateriales biotóxicos.....	15
2.2.3.3 Biomateriales bioactivos.....	15
2.2.3.4 Biomateriales biodegradables.....	15
2.3 Aleado mecánico.....	16
2.4 Nanoindentacion.....	18
2.4.1 Mecánica de contacto.....	18
2.4.2 Introducción.....	19
2.5 Contacto elástico	21
2.6 Contacto elástico-plástico.....	27
2.6.1 Respuesta a la indentación de materiales.....	27

2.7 Pruebas de nanoindentacion.....	27
2.7.1 Tipos de indentadores.....	27
2.7.2 Indentador esférico.....	28
2.7.3 Indentador Vickers.....	29
2.7.4 Indentador Berkovick.....	30
2.8 Curvas Carga – Desplazamiento.....	31
2.9 Análisis de datos de pruebas de nanoindentacion.....	34
2.9.1 Indentador de punzón cilíndrico.....	35
2.10 Indentador cónico.....	36
2.11 Indentador esférico.....	38
2.12 Indentador Berkovick.....	42
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Materiales.....	47
3.1.1 Polvos metálicos.....	47
3.1.2 Agente controlador del proceso (ACP).....	48
3.1.3 Medios de molienda	48
3.1.4 Recipientes de molienda.....	49
3.1.5 Gas inerte.....	50
3.2 Equipos.....	51
3.2.1 Cámara de guantes y atmosfera de control.....	51
3.2.2 Pesaje de medios de molienda y polvos metálicos.....	52
3.2.3 Ingreso de los recipientes a la cámara de guantes.....	53
3.3 Aleado mecánico molino planetario Retsch PM 400.....	54
3.3.1 Extracción de las muestras.....	54
3.4 Resumen de procedimiento experimental.....	55
3.4.1 Molino planetario Retsch PM 400.....	56
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	57
3.4.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	58
3.4.4 Análisis de DRX con el método Rietveld.....	59
3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	60
3.5 Nanoindentación.....	61

3.5.1 Preparación de las muestras.....	61
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
4.1 Caracterización por MEB.....	64
4.1.1 Polvos en estado de recepción.....	64
4.1.2 Polvos aleados mecánicamente.....	65
4.2 Caracterización por difracción de rayos-X (DRX).....	82
4.2.1 Análisis de los patrones de difracción de rayos X (DRX).....	82
4.2.2 Caracterización microestructural mediante el método de Rietveld.....	87
4.3 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	96
4.4 Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	112
4.5 Análisis termodinámico de la evolución de fases.....	113
4.6 Nanoindentación.....	117
4.7 Discusión General.....	126
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....	128
4.8 Recomendaciones y trabajo a futuro.....	132
Referencias.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Representación de los tipos de aleaciones en función de la concentración en elemento β equivalente; b) y c) celdas cristalográficas de las fases β y α . Respectivamente, del titanio puro [49].....	7
Figura 2. Grafico Ashby con las propiedades más importantes de importantes de de las distintas aleaciones de Ti. [55].....	9
Figura 3. Curva esfuerzo deformación de materiales no metálicos y del hueso humano [52].....	10
Figura 4. Curva esfuerzo deformación de materiales metálicos recocidos y del hueso humano. [52].....	10
Figura 5. Comparación del módulo de elasticidad de diferentes biomateriales [52].....	10
Figura 6. Comparación de las propiedades mecánicas de algunas aleaciones de biomateriales metálicos, Niinomi M. [48].	11
Figura 7. Clasificación de algunos biomateriales usados en bioingeniería [52].....	13
Figura 8. Colisiones bola-polvo-bola de una mezcla de polvos durante aleado mecánico [62,73].....	17
Figura 9. Diagrama de caracterización mecánica, explicando las escalas de longitud relevantes pruebas mecánicas biológicas y los tipos de pruebas disponibles [105-108].....	19
Figura 10. Relación entre módulo elástico y dureza en materiales biológicos [109]... ..	20
Figura 11. Esquema del contacto entre un indentador rígido y un espécimen pla- Con modulo E. El radio del circulo de contacto a, y la profundidad total de penetración es h_{max} , h_a es la profundidad del circulo de contacto de la superficie libre del espécimen y h_c es la distancia del fondo del contacto al círculo	

de contacto (la profundidad de contacto) [110].....	21
Figura 12. Geometría del contacto con un indentador cónico [113].....	24
Figura 13. Imágenes de MEB de las puntas de indentadores de a) Berkovich, b) Knoop y c) cubo-esquina, usados para pruebas de nanoindentación [114].....	28
Figura 14. Esquema de los parámetros de indentación para indentadores a) esférico, b) cónico, c) Vickers y d) Berkovich [114].	28
Figura 15. Curvas de carga y descarga, de experimentos de nanoindentación con carga máxima P_{max} y profundidad debajo de la superficie libre del espécimen h_{max} . La profundidad del círculo de contacto h_c y la cuesta debajo de la descarga elástica dP/dh permiten calcular el módulo de elasticidad de y dureza del espécimen h_r es la profundidad de la impresión residual y h_e es el desplazamiento asociado con la recuperación elástica durante la descarga, [114]	31
Figura 16. Ejemplos esquemáticos de la respuesta y propiedades de curvas carga-desplazamiento para diferentes materiales. a) sólido elástico, b) sólido frágil, c) sólido dúctil, d) sólido cristalino, e) sólido frágil con fractura durante la carga y f) polímero exhibiendo fluencia [114]	34
Figura 17. a) Esquema del indentador y geometría de la superficie del espécimen a carga máxima y descarga completa para un indentador de punzón cilíndrico, b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad de la original de la superficie del espécimen a carga máxima P_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga y h_a es la distancia del borde del contacto a la superficie del espécimen, igual a h_{max} para indentador cilíndrico [116].....	35

Figura 18. a) Esquema del indentador y geometría de la superficie del espécimen a carga máxima y descarga para indentador cónico, b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad original de la superficie del espécimen a carga máxima P_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga y la distancia del borde del contacto a la superficie del espécimen a carga máxima [116].....	38
Figura 19. a) Geometría de carga de una impresión preformada de radio R_r , con un indentador rígido de radio R_i , b) Curva carga-desplazamiento para un – espécimen elástico-plástico cargado con un indentador esférico mostrando la respuesta de carga y descarga. Al cargar, hay una respuesta elástica inicial seguida por una deformación elástica-plástica. Al completar la descarga, hay una impresión residual de profundidad h_r [117].....	39
Figura 20. (a) Esquema del indentador y superficie del espécimen a carga completa y descarga de un indentador cónico (b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad de la superficie original del espécimen con carga p_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga, h_a es la distancia del filo del contacto a la superficie del espécimen a carga completa. En la recarga elástica, la punta del indentador se mueve a través de una distancia h_e y el punto eventual de contacto con la superficie del espécimen se mueve a través de una distancia h_a [114].....	43
Figura 21. Diseño experimental del aleado mecánico de Ti-Ta-Sn.....	47
Figura 22. Cámara de guantes Plas-Labs 850-NB/EXP.....	51
Figura 23. Esquema general del procedimiento experimental.....	55
Figura 24. Molino planetario Retsch PM 400 [24].....	58

Figura 25. Equipo de microscopia electrónica de barrido JEOL JSM 7600F.....	57
Figura 26. Equipo de difracción de rayos X multipropósito STOESTADI MP.....	58
Figura 27. Equipo de microscopia electrónica de barrido Tecnai Supertwin.....	60
Figura 28. Recipientes conteniendo la resina epóxica con los polvos.....	61
Figura 29. Resina epóxica en frío.....	61
Figura 30. Lijado de las probetas con polvos metálicos de Ti-Ta-Sn.....	62
Figura 31. Pulido de los polvos con pasta de diamante de 1 μm y 0.25 μm	62
Figura 32. Nanoindentador Hysitron Ubi 1.....	63
Figura 33. Imagen de MEB a 500X de los polvos comercialmente puros de (a) Ti,(b) Ta, (c)Sn.....	65
Figura 34. Imagen de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₃ Sn a tiem- pos de 5, 15, 50 y 100 horas.....	67
Figura 35. Imagen de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₆ Sn a tiem- pos de 5, 15, 50 y 100 horas.....	69
Figura 36. Imagen de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₉ Sn a tiem- pos de 5, 15, 50 y 100 horas.....	71
Figura 37. Imagen de los polvos aleados mecánicamente de Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn a tiem- pos de 5, 15, 50 y 100 horas.....	72
Figura 38. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 5 h de molienda	74
Figura 39. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 15 h de molienda	75

Figura 40. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 50 h de molienda	75
Figura 41. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 100 h de molienda	76
Figura 42. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 5 h de molienda	76
Figura 43. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 15 h de molienda	77
Figura 44. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 50 h de molienda	77
Figura 45. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 100 h de molienda	78
Figura 46. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 5 h de molienda	78
Figura 47. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 15 h de molienda	79
Figura 48. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 50 h de molienda	79
Figura 49. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 100 h de molienda	80
Figura 50. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 12% Sn y 5 h de molienda	80
Figura 51. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos	

molidos con 12% Sn y 15 h de molienda	81
Figura 52. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos	
molidos con 12% Sn y 50 h de molienda	81
Figura 53. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos	
molidos con 12% Sn y 100 h de molienda	82
Figura 54. Patrones de difracción de rayos X de los polvos metálicos comer-	
cialmente puros de (a) Ti, (b) Ta y (c) Sn.....	83
Figura 55. Patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos durante 5,	
15, 50 y 100 horas, (a) Ti-13Ta-3Sn, (b) Ti-13Ta-6Sn, (c) Ti ₁₃ Ta-9Sn y (d) Ti	
13Ta ₁₂ Sn.....	84
Figura 56. Refinamiento para 5 horas de molienda para el polvo metálico (a) Ti	
13Ta-3Sn, (b) Ti ₁₃ Ta ₆ Sn, (c) Ti ₁₃ Ta ₉ Sn y (d) Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn.	88
Figura 57. Refinamiento para 15 horas de molienda para el polvo metálico (a) Ti	
13Ta-3Sn, (b) Ti ₁₃ Ta ₆ Sn, (c) Ti ₁₃ Ta ₉ Sn y (d) Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn	89
Figura 58. Refinamiento para 50 horas de molienda para el polvo metálico (a) Ti	
13Ta-3Sn, (b) Ti ₁₃ Ta ₆ Sn, (c) Ti ₁₃ Ta ₉ Sn y (d) Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn	91
Figura 59. Refinamiento para 100 horas de molienda para el polvo metálico (a)	
Ti ₁₃ Ta-3Sn, (b) Ti ₁₃ Ta ₆ Sn, (c) Ti ₁₃ Ta ₉ Sn y (d) Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn	92
Figura 60. Evolución de la formación de las fases de Ti, respecto del tiempo de	
molienda (a) Ti ₁₃ Ta ₃ Sn, (b) Ti ₁₃ Ta ₆ Sn, (c) Ti ₁₃ Ta ₉ Sn y (d) Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn.....	94
Figura 61. Evolución de (a) Tamaño de cristalita promedio y (b) Microdeforma-	
ciones de la base Ti- β en función de las horas de molienda.....	95
Figura 62. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	

de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 5 horas.....	97
Figura 63. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 15 horas.....	98
Figura 64. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 50 horas.....	99
Figura 65. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 100 horas.....	100
Figura 66. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 5 horas.....	101
Figura 67. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 15 horas.....	102
Figura 68. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 50 horas.....	103
Figura 69. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 100 horas.....	104
Figura 70. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta9Sn para el tiempo de 5 horas.....	105
Figura 71. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta9Sn para el tiempo de 15 horas.....	106
Figura 72. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta9Sn para el tiempo de 50 horas.....	107
Figura 73. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada	
de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta9Sn para el tiempo de 100 horas.....	108

Figura 74. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn para el tiempo de 5 horas.....	109
Figura 75. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn para el tiempo de 15 horas.....	110
Figura 76. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn para el tiempo de 50 horas.....	111
Figura 77. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti ₁₃ Ta ₁₂ Sn para el tiempo de 100 horas.....	112
Figura 78. (a) Imagen de HRTEM, (b) FFT de Ti-13Ta-9Sn, (c) FFT y (d) inversa FFT de la zona ampliada.....	113
Figura 79. Curvas de energía libre de Gibbs a distintos tiempos de molienda, de las fases Ti- α (verde), Ti- β (amarillo), Ti-FCC (azul) y fase amorfa (rojo), de las aleaciones de Ti-13TaXSn: X= 3Sn (a)5- (d)100, 6Sn (e)5-(h)100, 9Sn (i)5-(l) 100 y 12Sn (m)5-(p)100 horas.....	116
Figura 80. Curvas carga desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 5 hrs.....	118
Figura 81. Curvas carga desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 15 hrs.....	118
Figura 82. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 50 hrs.....	119
Figura 83. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-6Sn molido durante 5 hrs.....	120
Figura 84. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-6Sn molido durante 50 hrs.....	121
Figura 85. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 5 hrs.....	122
Figura 86. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 15 hrs.....	122
Figura 87. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 50 hrs.....	123
Figura 88. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 100 hrs.....	123
Figura 89. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-12Sn molido durante 15 hrs.....	124

Figura 90. Curvas carga-desplazamiento del Ti-13Ta-12Sn molido durante 100 hrs.... 125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades y aplicaciones de varios biomateriales [72].....	14
Tabla 2. Importantes hitos en el desarrollo del aleado mecánico [27].....	17
Tabla 3. Áreas proyectadas, correcciones de intercepción y factores de corrección de geometría para diferentes tipos de indentadores.....	26
Tabla 4 Características polvos metálicos Ti, Ta y Sn.....	47
Tabla 5. Características técnicas ácido esteárico.....	48
Tabla 6. Características de collar de bolas ($\varnothing = 5\text{mm}$ y 10 mm de YSZ).....	49
Tabla 7. Características técnicas del gas argón.....	50
Tabla 8. Pesaje de los polvos.....	52
Tabla 9. Medios de molienda.....	52
Tabla 10. Tiempos efectivos de molienda.....	55
Tabla 11. Resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld por el software MAUD.....	96

RESUMEN

Conforme los años pasan, los avances en el área de la medicina incrementan, generando un incremento en la expectativa de vida. Lo anterior provoca que se produzcan complicaciones de enfermedades degenerativas, entre las que se encuentra la degradación de la estructura ósea.

Como alternativa viable para solucionar este tipo de problema, se encuentran el uso de los biomateriales, los cuales tienen como principal objetivo la sustitución parcial o total de una estructura viva. Entre los biomateriales utilizados para la sustitución del hueso humano se encuentran las aleaciones base Ti- β , las cuales tienen excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica. Sin embargo, al ser una fase metaestable, únicamente puede ser utilizada a temperaturas por debajo de su transformación (aproximadamente 370°C). Razón por la cual se requiere de adecuados procesos de trabajo en frío para poder mantener la fase Ti- β en todo el proceso de producción. Por lo que, es de gran importancia el innovar el proceso de obtención de esta fase y mejorar estas propiedades, debido a que en la actualidad la industria y el área médica están solicitando materiales base Ti- β , libres de elementos tóxicos como lo es el V y Al.

Entre los elementos estabilizadores de la fase Ti- β , se encuentra el Ta y Sn, ambos elementos biocompatibles. Pero en la actualidad se carece de información relacionada con la producción de aleaciones Ti-Ta-Sn. Debido a ello es de suma importancia identificar los parámetros adecuados para la producción de este tipo de aleaciones, teniendo en cuenta el uso de una producción sustentable y de bajo consumo energético, como lo proceso de aleado mecánico.

En el presente trabajo se determinó el efecto del estaño en la aleación Ti-Ta-X%Sn (X=3, 6, 9 y 12% wt), obtenida por aleado mecánico en intervalos de tiempo entre 5 y 100 horas. Las aleaciones se caracterizaron mediante, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Obteniendo con los resultados por análisis MEB, que el Sn a 5 horas modifica la soldadura en frío, y con ello la formación de solución sólida.

Posterior a este tiempo y hasta las 100 horas, se presenta una reducción de tamaño de los polvos en todas las aleaciones, alcanzando medidas entre 3 μm a 8 μm . Con análisis mapping-EDS, se identificó que, a partir de 5 horas, se obtiene una mezcla homogénea en todas las aleaciones, lo cual beneficia la difusión de los elementos. Mediante DRX, se caracterizó la evolución de las fases del Ti, obteniendo un máximo del 72%wt de Ti- β con el 3%Sn y 100 horas. Mientras que con los demás porcentajes es más favorable la formación de Ti- β en periodos inferiores de 50 horas. Debido a que a tiempos superiores se obtiene una nueva fase FCC y fase amorfa. Todo lo anterior fue respaldando con el análisis de MET, con el cual se observaron las mismas transformaciones de fase en los mismos tiempos de molienda.

Concluyendo que, la aleación que mantiene estable la fase Ti- β es la de Ti₁₃Ta₃Sn, al mantener un promedio de fase Ti- β del 64%wt con una desviación del $\pm 9\%$. Mientras que las otras aleaciones a tiempos de molienda superiores a las 50 horas, la estabilidad se presenta en la formación de fase amorfa y Ti-FCC. Por lo tanto, a periodos inferiores de 50 horas y con alto contenido Sn (6, 9 y 12%at), se favorece la formación de β y con bajos contenidos de Sn (3%at), la fase β es estable en todo tiempo de molienda inferiores a 100 horas.

Palabras clave:

Aleado mecánico, HRTEM, Fase β y FCC, Sn, Nanoindentacion.

ABSTRACT

Through the years, the advances in medicine has increased, due to the human being's need to have a full and satisfactory life, generating an increase in life expectancy and with it the need to solve the complications of the degenerative diseases, among which is the degradation of the bone structure.

As a viable alternative to solve this type of problem, there are the use of biomaterials, which have as main objective the partial or total replacement of a living structure. Among the biomaterials used for the replacement of human bone are Ti- β base alloys, which have excellent corrosion resistance and mechanical strength properties. However, being a metastable phase, it can only be used at temperatures below its transformation (approximately 370 ° C). Which is why it requires adequate cold working processes in order to maintain the Ti- β phase, throughout the production process. Therefore, it is very important to innovate the process of obtaining this phase and improve these properties, since currently the industry and the medical field are requesting Ti- β base materials free of toxic elements such as V and Al.

Among the stabilizing elements of the Ti- β phase, is the Ta and Sn, both biocompatible elements. Now a days there is a lack of information related to the Ti-Ta-Sn alloy, due to this, it is very important to identify the appropriate parameters to produce this type of alloys, taking into consideration a sustainable production with low energy consumption such as the mechanical alloying (AM) process.

The aim of the present work was determined the effect of tin on the Ti-Ta-x% Sn alloy (x = 3, 6, 9 and 12%at), obtained by mechanical alloying in time intervals between 5 and 100 hours. The alloys were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

According with the result of by MEB analysis, the Sn at 5h of AM modifies the cold welding, and the formation of solid solution. After this time and until 100h, there is a reduction in the size of the powders in all the alloys, reaching measurements between 3 μ m to 8 μ m. With mapping-EDS analysis, it was identified that, from 5h, a homogeneous

mixture is obtained in all the alloys, which benefits the diffusion of the elements. With XRD, was characterized, the evolution of the Ti phases, obtaining a maximum of 72%wt of Ti- β with 3%Sn at 100h. With the other percentages, the formation of Ti- β in lower periods of 50h is more favorable. Because at higher times a new phase Ti-FCC and amorphous phase is obtained. All these analyses were supported by the TEM, with which the same phase transformations were observed in the same times.

Finally, the best alloy which keeps a high formation of T- β was with 3%Sn, maintaining an average Ti- β phase of 64% with a deviation of $\pm 9\%$. While the other alloys at times above 50h, the stability occurs in the formation of amorphous phase and Ti-FCC. Therefore, at lower periods of 50h and with high Sn content (6, 9 and 12% at), the formation of β is more favored and with low contents of Sn (3% at), the β phase is stable in times of AM less than 100 h.

Keywords:

Mechanical alloy, HRTEM, Ti- β y Ti-FCC, Sn, Nanoindentation.

CAPÍTULO 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, Y li, et al, [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, P. Bhaskar et al., [2], excelente resistencia a la corrosión, oxidación, F. Rajabi et al., P. Singh et al. [3,4] y pequeño impacto biológico en el cuerpo humano, Biesiekierski et al, [5].

Por otra parte, en el área biomédica, se estima que el 90% de la población (mayor de 40 años de edad) sufra enfermedades degenerativas tales como aquellas asociadas con la degradación de las propiedades mecánicas del hueso, M. Geetha et al. [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, J. Stráský et al, [7]. Actualmente se ha incrementado la esperanza de vida de la personas al pasar de los 52 a los 71 años de edad durante el periodo de 1960 a 2016, Grupo Banco Mundial., [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, dónde los aceros inoxidables y las aleaciones base cobalto poseen baja bio-compatibilidad y resistencia a la corrosión, M. Long et al, [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 alérgic, M.A. H. Gepreel et al., M.T. Mohammed et al, [10,11]. En aceros

inoxidables, el Ni presentó muy baja bio-compatibilidad y el Cr presento una mayor preocupación debido a su genotoxicidad, A. Biesiekierski et al., [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, Si, Mo, Mn, mezclados de 1, 2 y 3 elementos con el Ti, para producir diferentes aleaciones con diferentes características. M.T. Mohammed, Y li, et al. [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, M. Geetha et al. [6], lo cual promueve la reabsorción del hueso alrededor del implante, Gibson et al., [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, G. He and M. Hagiwara et al., [13].

Las aleaciones Ti-Ta han atraído un gran interés, debido a su buena combinación de alta resistencia, bajo módulo de elasticidad y alta resistencia a la corrosión comparada con la aleación pura de Ti, Y.L. Zhou et al., [14]. Por otra parte el Sn, que es un elemento de bajo costo, y que se ha demostrado que no es un elemento tóxico ni alérgico, y que mejora las propiedades mecánicas debido a su gran solubilidad en aleaciones Ti-V-Sn, Matsumoto H et al., Keiki Miura A et al., X.X. Ye et al., [15-17], es un buen candidato para fabricar aleaciones base Ti.

Para el desarrollo, producción y mejora de propiedades en las aleaciones base Ti, el aleado mecánico (AM) es considerado como una alternativa muy promisoría, es una técnica, simple, versátil, económicamente viable, reduce los altos costos de maquinación, produce una aleación muy homogénea comparada con otras técnicas, K.A. de Souza et

al. [18] y puede ser escalada para producir grandes cantidades de aleaciones base Ti K.A. de Souza et al., M.A. Hussein et al., [18,19]. El aleado mecánico fomenta la difusión de átomos por las constantes deformaciones, uniones y fracturas de los polvos metálicos L. Lu et al., [20], produciendo compuestos intermetálicos, C. C. Koch et al., R. B. Schwarz et al., [21-23], aleaciones metaestables, R. B. Schwarz et al., J. Eckert et al. [23-25] y zonas amorfas, R. B. Schwarz et al., Eckert et al., E. Hellstern et al., [23,25,26], utilizando molinos planetarios, agitadores y/o atritor, C. Suryanarayana et al. [27].

1.1. 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), que ha propiciado el aumento de enfermedades degenerativas y el uso de implantes médicos. En México el 6% de la población total presenta una discapacidad, dónde 6 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 2015). 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 va en aumento de acuerdo al Reporte Mundial de Discapacidad publicado en 2014 por la Organización Mundial de la Salud. Los especialistas explican que se prevé un crecimiento exponencial de las discapacidades en los próximos años en México debido a que sus principales causas son las enfermedades (40 de cada 100 personas), edad avanzada, más de 40 años (24 de cada 100), nacimiento (17 de cada 100), accidentes (15 de cada 100), otra causa (4 de cada 100). *Encuesta Nacional de la Dinámica Demográfica* (ENADID 2014). 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 a la biocorrosión para aplicaciones en implantes médicos.

1.2 Hipótesis

Los molinos empleados en AM, entregarán una gran cantidad de energía a los polvos, transformándose ésta en deformación plástica, fractura de partículas a bajas temperaturas, con lo que se lograra aumentar la cantidad de solubilidad del Ta y Sn en la matriz del Ti y aumentar la estabilización de la fase Ti- β , la cual disminuirá las propiedades mecánicas de los polvos metálicos.

1.3 Objetivos

Objetivo general

Estudiar la síntesis y propiedades mecánicas de polvos en aleaciones Ti-13Ta-X%Sn a través del aleado mecánico en molienda de alta energía.

Objetivos específicos

1. Formar aleaciones Ti-13Ta-xSn (x: 3,6,9,12 %Wt) con un tiempo de molienda de 5,15, 50 y 100 h para cada composición a través de aleado mecánico
2. Estudiar el efecto del X%Sn (X: 3, 6, 9, 12 % atómico), en las transformaciones de fases en aleaciones de Ti-13%Ta-X%Sn por aleado mecánico.
3. Analizar el efecto del tiempo de molienda en la síntesis de la aleación Ti-Ta-Sn.
4. Identificar las condiciones que propicien una aleación rica en fase β y FCC de la aleación Ti-Ta- Sn.
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-Sn por EDS
7. Determinar la estructura cristalina de las fases presentes en las aleaciones Ti-Ta-Sn mediante DRX:
8. Refinar los patrones de DRX mediante el método de Rietvelt usando el software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction)
9. Determinar las propiedades mecánicas de los polvos sintetizados mediante la técnica de Nanoindentación, determinando los valores de dureza y módulo elástico de las aleaciones Ti-Ta-Sn.

CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Titanio (Propiedades fundamentales)

El titanio es uno de los elementos más abundantes de la tierra oscilando entre un 0.5 % y un 0.6 % [19 tes pio], lo cual lo hace 20 veces más presente que el Cr, 30 veces más que el Ni, 60 veces más que el Cu, y 600 veces más que el Mo, y suele encontrarse formando compuestos, como el rutilo (TiO_2) o la ilmenita (FeTiO_2), M. J. Donachie et al., [28], se descubrió hace más de 200 años, en 1791, D. Dimiduk et al., [29]. Dos años más tarde, en 1793, el alemán Martin Heinrich haciendo referencia al Dios griego de la fuerza “Titán”, le asigna el nombre de titanio.

En 1910, M. A. Hunter logra obtenerlo en forma pura. En el proceso utilizaba TiO_2 , coque y cloro. Se le aplicó calor al TiO_2 , dando como resultado TiCl_4 y posteriormente reduciéndolo con sodio. El titanio producido por este método se utilizó como agente de aleación en la producción de acero.

Aunque el proceso de Hunter era un método viable para extraer el metal del mineral, no resultó favorable a grandes esfuerzos a escala de fabricación. El Dr. Wilhelm Kroll desarrolló un nuevo proceso donde utilizó magnesio como agente reductor en lugar de sodio. Hoy se conoce como el proceso de Kroll. Actualmente, dicho proceso en combinación con la destilación a vacío es el método típico de extracción del metal del mineral, Montealegre et al., [30].

Sin embargo, la producción comercial no comenzó hasta 1950, debido a la alta reactividad con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, G. Lütjering et al. [31] y su compleja extracción, M. J. Donachie et al., [32]. En ese momento, el titanio fue reconocido por su importancia estratégica en la industria y hoy en día, las aleaciones de titanio son materiales fácilmente disponibles que compiten directamente con el acero, aceros especiales, aleaciones de cobre y otros compuestos, Leyens, C., & Peters et al., [33].

Una de sus características más importantes proviene de su afinidad con el oxígeno. A temperatura ambiente la capa de óxido que se forma en la superficie le proporciona protección que aumenta su resistencia a la corrosión del titanio comenzó la evolución de las aplicaciones industriales del metal, sin embargo, no se detuvo allí. A medida que el mercado se fue familiarizando con el metal, Leyens, C., & Peters et al. [33].

El titanio es un metal ligero, que posee buenas propiedades específicas, y con un buen comportamiento frente a la corrosión ya que puede ser pasivado, G. He et al., E. Eisenbarth et al., [34,35], y por lo tanto, presenta un alto grado de inmunidad al ataque de ácidos y cloruros superando en ocasiones la resistencia del acero inoxidable, cobre y aluminio, L. M. F. Universidad Cooperativa de Colombia, M. Niinomi et al., A. I. M. Saad et al., [36-38] y con una estabilidad termodinámica excepcional, protegiendo a la aleación de los ambientes oxidantes, E. Szewczak et al., M. Hiiller et al., D. Dimiduk et al., D. Eylon et al., [39-40,41-42]. El titanio es generalmente no tóxico y biológicamente compatible con los tejidos y huesos humanos. La excelente resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad, junto con la fuerza, hacen al titanio y a sus aleaciones útiles para aplicaciones médicas, petroquímicas, ambientes marinos y aplicaciones en biomateriales, D. Kuroda et al., Y. Okazaki et al., M. A. Khan et al., M. Geetha et al. [43-46].

2.1.1. Estructura Cristalina del Ti

El titanio es un metal de transición, con número atómico 22, peso atómico 47.90 g/molg, densidad experimental 4.5 g/cm³, intermedia entre la del aluminio (2.71 g/cm³) y la del hierro (7.87 g/cm³) punto de fusión 1668 °C. La razón resistencia a la fluencia/densidad es 250 MPa/(g/cm³), no obstante sus aleaciones presentan valores mayores a temperaturas cercanas a 600 °C permiten su uso en turbinas y en otras aplicaciones de altas temperaturas, M. Niinomi et al., L. Lu et al. [47,48]. A 882°C el titanio sufre una transformación alotrópica, pasando, por calentamiento, de estructura hexagonal compacta (hcp) con poca ductilidad y baja resistencia, llamada Ti- α , a cúbica centrada

en el cuerpo (bcc) que tiene alta ductilidad y alta resistencia, llamada Ti- β , G. He et al., T. B. Massalski et al., J.L. Walter et al., [13,49, 50]. Esto se puede escribir así, Leonardo González et al. [51]:



Las celdas del titanio tiene los siguientes parámetros cristalográficos, M. Peters et al., [52]: celda α $a=2.9504\text{\AA}$, $c=4.6833\text{\AA}$, lo cual conduce a una relación $c/a=1.587$; celda β , $a=2.9504\text{\AA}$. Las densidades, calculadas, del Ti- α y del Ti- β son 4.51 y 4.31 g/cm³, respectivamente. Las aleaciones $\alpha+\beta$ son las que, en equilibrio y a temperatura ambiente, están compuestas por una mezcla de las dos fases, siendo la proporción de la fase β de entre un 10 y 50%. Dependiendo de la fase que se mantenga estable a bajas temperaturas se distinguen cuatro tipos de titanio: α , $\alpha+\beta$, β metaestable y β estable (figura 1), T. B. Massalski et al. [49]

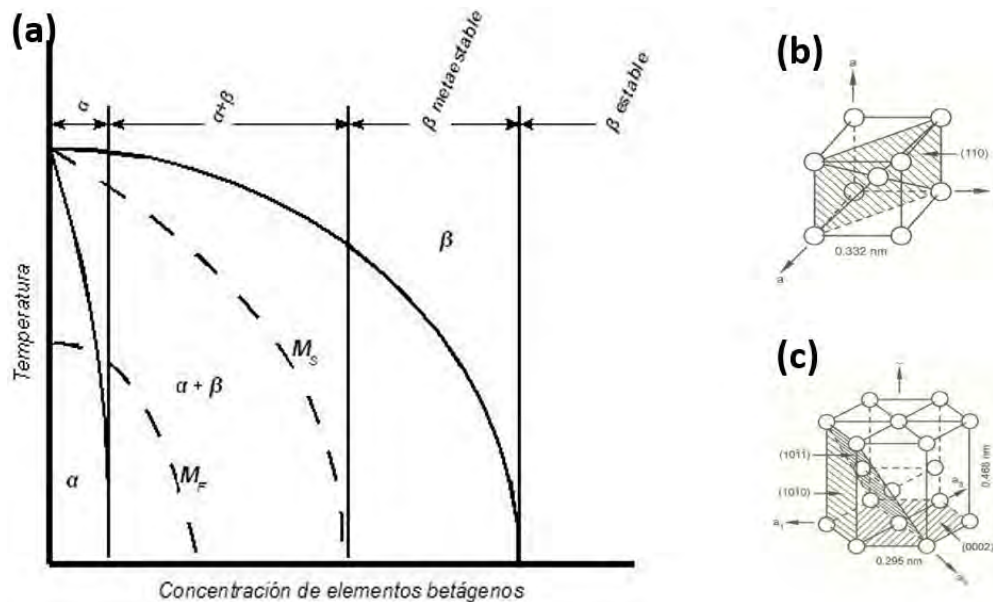


Figura 1. a) Representación de los tipos de aleaciones en función de la concentración en elemento β equivalente; b) y c) celdas cristalográficas de las fases β y α respectivamente, del titanio puro [49].

Como consecuencia de esta transformación alotrópica, los elementos químicos que entran en solución sólida con el titanio se clasifican en estabilizadores de la fase α y estabilizadores de la fase β . Los estabilizadores de la fase α son: Al, C, N, O y los estabilizadores de la fase β son: Zr, Mn, W, V, Ni, Si, Nb, Cr, Fe, Mo, Cu, Ta, C. Suryanarayana et al., T. B. Massalski et al. [27,49].

Las propiedades de las fases α , $\alpha + \beta$ y aleaciones β son diferentes: La fase α tiene un módulo elástico alto, buena resistencia a la fluencia, buena soldabilidad y excelente resistencia a la corrosión, b) Las aleaciones $\alpha + \beta$ tienen buena resistencia, buena resistencia a la corrosión, moderada tenacidad a la fractura y a la soldabilidad, adicionalmente, sus propiedades dependen de la proporción relativa de las fases α y β presentes en la microestructura, c) las aleaciones fase β tienen alta resistencia a la fatiga, a la dureza, bajo módulo elástico, buena formabilidad, y alta resistencia a la corrosión, R. Chinnappan et al., J. Lu et al., Ashby et al. [53-55]

En la figura 2 vemos de manera más clara la comparación de propiedades entre varias aleaciones de titanio y se observa como las aleaciones β o casi β son las que mejor se posicionan en cuanto a la relación entre bajo módulo elástico y buena resistencia mecánica. Las aleaciones $\alpha - \beta$ presentan resistencia mecánica algo mayor en algunos casos, sin embargo, no alcanzan módulos elásticos tan bajos como las aleaciones β . Ashby et al., R. R. Boyer et al., [55,56].

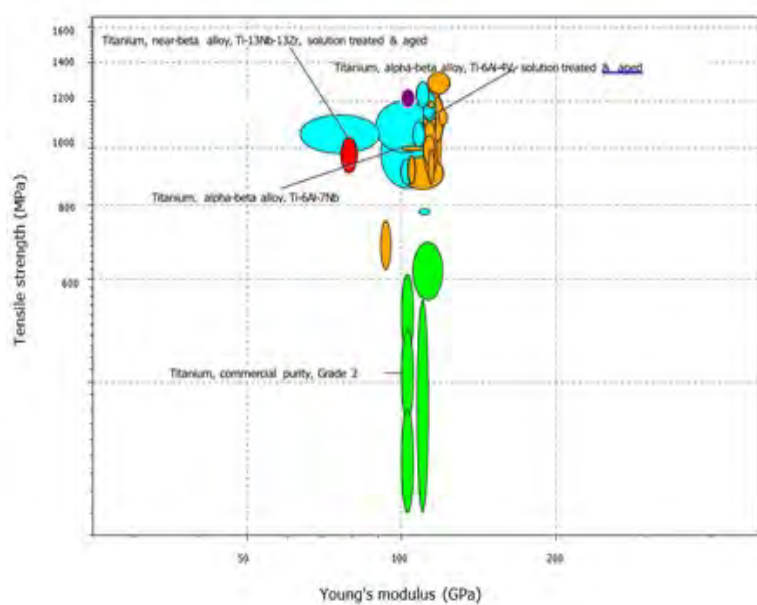


Figura 2. Gráfico Ashby con las propiedades mecánicas más importantes de distintas aleaciones de Ti. [55].

2.1.2. Propiedades de los biomateriales

Para que un biomaterial pueda ser clasificado como biocompatible en bioingeniería existen propiedades muy importantes que son: El modulo elástico sea lo más parecido al del hueso humano (1-30 GPa), buena resistencia a la corrosión y al desgaste, excelente biocomaptibilidad, con un alto grado de oseointegración

La figura 3 muestra una curva esfuerzo deformación de biomateriales no metálicos comparados con el hueso, (la figura 4) muestra la curva esfuerzo deformación de biomateriales metálicos contra el hueso y (la figura 5) compara el módulo de elasticidad del hueso contra diferentes biomateriales, M. Peters et al., [52].

Como se observa en las figuras mencionadas anteriormente el uso del titanio en el campo biomédico está muy extendido ya que es un material que cumple con todos los requerimientos mejor que sus competidores (acero inoxidable, aleaciones Co-Cr, Alúmina), ya que posee propiedades más parecidas a las del hueso humano.

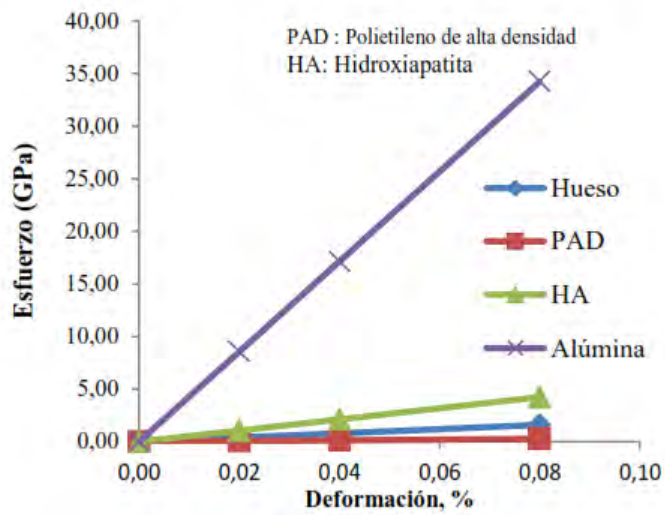


Figura 3. Curva esfuerzo deformación de materiales no metálicos y del hueso humano [52].

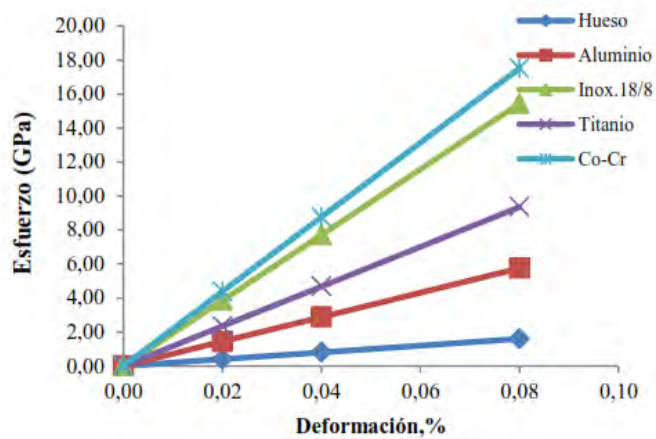


Figura 4. Curva esfuerzo deformación de materiales metálicos recocidos y del hueso humano [52].

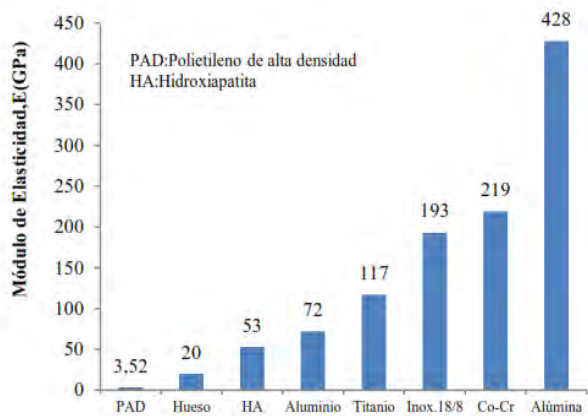


Figura 5. Comparación del módulo de elasticidad de diferentes biomateriales [52].

Por esto, las investigaciones se centran en la obtención de aleaciones que tengan un módulo lo más parecido al del hueso humano con microestructura totalmente β , o en su defecto, con pequeñas cantidades de fase alfa. En la figura 6 se muestran las propiedades mecánicas de varias aleaciones con estructura α y β y una combinación de ellas, L. Lu et al., [48]. Dónde es posible observar que las aleaciones, con las propiedades más próximas a las del hueso humano son las de tipo β , que en la actualidad son utilizadas en las áreas de la ortodoncia, C. H. White et al., R. R. Boyer et al. [57-58] y como implantes médicos, M. Peters et al., H. A. S. Ratner B.D et al., M. T. Mohammed et al. [59-61]. Además, estudios recientes han demostrado que las aleaciones Ti- β , debido a su combinación de propiedades mecánicas, G. He et al. [13], bajo módulo elástico, V. P. Mantripragada et al., [62], resistencia a la biocorrosión, Q. Chen et al., M. Niinomi et al. [63,64] y excelente biocompatibilidad, P. F. Santos et al, Bergmann et al. [65,66], es totalmente apta para el uso de implantes médicos, M. Hiiller et al., [40].

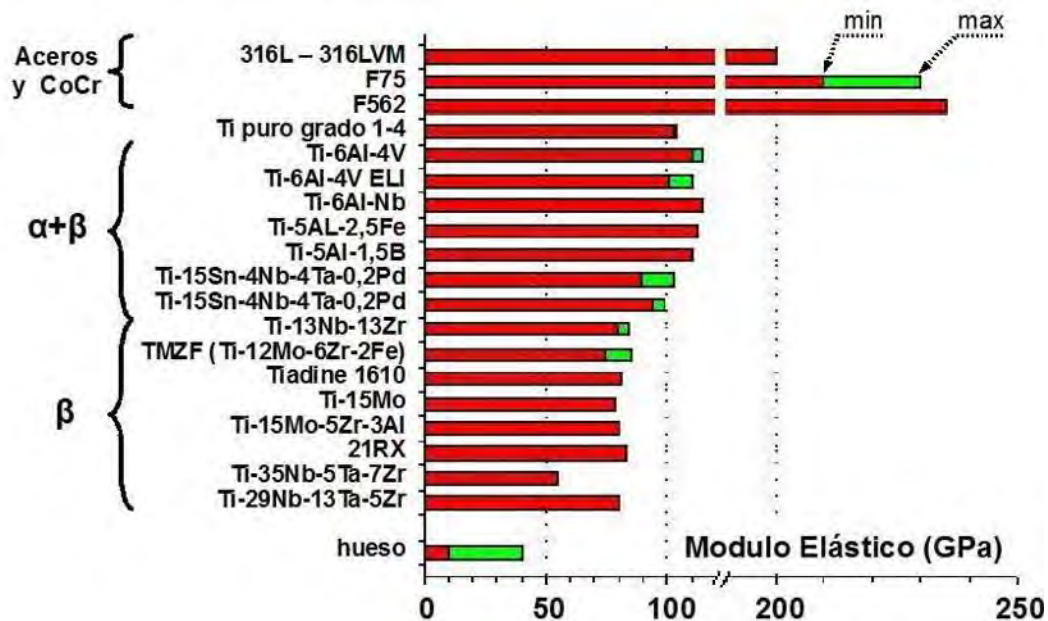


Figura 6. Comparación de las propiedades mecánicas de algunas aleaciones de biomateriales metálicos, L. Lu. [48].

2.2 Biomateriales

La definición de un biomaterial más aceptada actualmente, es aquella que acuña el Instituto Nacional Americano de Salud que le describe como cualquier sustancia o combinación de sustancias, diferentes a los medicamentos, ya sean sintéticos, o de origen natural (origen animal o humano), que puede ser empleado en medios biológicos, para reemplazar o incrementar parcial o totalmente la función de algún tejido, órgano o función del cuerpo humano. Excluyendo a sistemas de ortodoncia o instrumentos quirúrgicos, M. Oehring et al., [67].

El primer biomaterial empleado fue el oro para reemplazar defectos craneales, empleado por egipcios y romanos, también materiales biológicos como la placenta tomo lugar dentro de los biomateriales empleados en humanos, M. T. Mohammed et al., [61], siendo el polimetil metacrilato el primer polímero aceptado para la elaboración de prótesis modernas en la segunda guerra mundial, M. Oehring et al., [67].

2.2.1 Clasificación de los biomateriales

Los biomateriales se pueden clasificar en tres grandes generaciones, de acuerdo consu demanda en el mercado de la medicina, la primera generación se utilizó con el único requisito de lograr satisfacer las propiedades físicas y mecánicas del tejido reemplazado, entregando una respuesta tóxica mínima para el anfitrión. La segunda generación se define como aquella en la que los materiales tienen la capacidad de interactuar con el medio ambiente biológico, logrando mejorar la unión de los tejidos. Hoy en día, se tiene presente la tercera generación de biomateriales, que tienen como objetivo adicional, refinar las propiedades mecánicas, la biocompatibilidad y adicional a ello, proveer la capacidad de estimular una respuesta de crecimiento celular específico, Q. Chen et al., [63].

Los biomateriales se pueden clasificar en tres grupos, los biopolímeros, los biocerámicos y los biomateriales metálicos, este último grupo se reconoce como uno de los más ampliamente utilizados en el sector médico e industrial, debido a su flexibilidad en la modificación de las propiedades mecánicas y fácil producción, C. Kuhrt et al., T. Raghu

et al., M. Abdellaoui et al., H. Bang et al., [68-71]. Las diferentes clases de materiales usados para la fabricación de bio-implantes y bio-equipos puede ser clasificadas como (1) materiales metálicos, (2) polímeros, (3) cerámicos, (4) compósitos y (5) materiales naturales, M. Peters et al., [52]. La (figura 7) muestra la clasificación de algunos biomateriales, M. Peters et al., [52] y la Tabla 1 muestra las propiedades y aplicaciones de algunos biomateriales, G. B. Schaffer et al., [72].

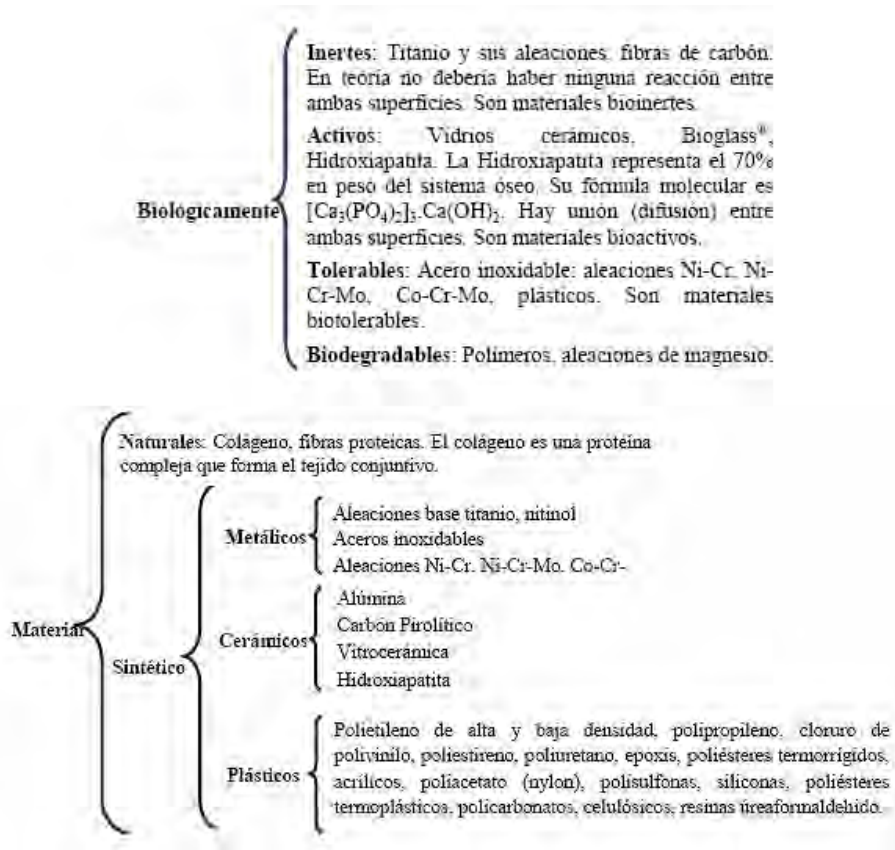


Figura 7. Clasificación de algunos biomateriales usados en bioingeniería [52].

Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de varios biomateriales [72].

Biomaterial		Propiedades	Aplicaciones
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión.	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales.
	Aleaciones de titanio		
	Aleaciones de cobalto		
	Cobre	Se corroe en el útero.	Dispositivos anticonceptivos.
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibles con saliva.	Implantes dentales y reparaciones.
Plásticos (Polímeros)	Goma sintética, polietileno, polipropileno, acrílicos, teflón	Baja densidad, resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas.	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial, nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial, cirugía plástica estética.
	Dacron, nylon (poliéster)		Hilos de suturas.
Cerámicos	Óxidos metálicos, alúmina (Al ₂ O ₃), zirconia (ZrO ₂), titania (TiO ₂), fibra de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación.	Prótesis de caderas, dientes cerámicos, cementos.
Compuestos	Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita porosa. Material cubierto con carbono	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material.	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardíaca, restauración de articulaciones.

2.2.2 Clasificación según la reacción material – tejido orgánico

La clasificación primaria que un biomaterial recibe es en base a las reacciones que este puede desencadenar en el tejido adyacente y el resto del organismo, los principales grupos son: M. Geetha et al., [46].

2.2.3 Tipos de biomateriales de acuerdo a la reacción con el organismo

2.2.3.1 Biomateriales bioinertes

Son aquellos materiales en los que el organismo hospedero no sufre un cambio significativo tanto en las proximidades del injerto como en el resto del cuerpo. La respuesta más común del organismo es formar una capa que lo recubre a partir de tejido fibroso con diferentes espesores, dependiendo del biomaterial, algunos ejemplos son: óxidos de aluminio y circonio (Al_2O_3 y ZrO_2) o metales como el Nb o el Ti

2.2.3.2 Biomateriales biotóxicos

Así se definen los materiales cuya implantación llega a producir atrofias, cambios patológicos o rechazo por parte del tejido adyacente al material, como resultado de procesos químicos o bioquímicos, como son las aleaciones cuya composición arraiga al cadmio, vanadio y otros elementos tóxicos como los carburos, el metilmetacrilato o algunos aceros.

2.2.3.3 Biomateriales bioactivos

Determinados materiales se caracterizan por llegar a formar enlaces directos de carácter bioquímico entre el tejido y el biomaterial, lo que permite que haya crecimiento sobre su superficie. Uno de los principales exponentes es la hidroxiapatita de alta densidad, fosfatos de calcio, además de algunos vidrios.

2.2.3.4 Biomateriales biodegradables

Son aquellos materiales en los cuáles el organismo produce una disolución del mismo sin presentar ningún tipo de toxicidad ni rechazo. Algunos de estos materiales destacables son la hidroxiapatita porosa, las sales de fosfato cálcico y el poliuretano.

2.3 Aleado mecánico

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos en estado sólido que envuelve repetidamente la soldadura, fractura y re-soldadura en frío de las partículas de polvo, que se realiza en molinos de bolas de alta energía, V. P. Mantripragada et al., L. Liu et al., [62,73]. Ver (figura 8), descubierto a mediados de los 60's, Con el cual se logra la reducción de tiempos, costos energéticos y de material, otorgando nuevas propiedades a los polvos aleados, generadas por la buena dispersión de los polvos metálicos y la dosificación del material, C. Suryanarayana et al., [27], que están influenciadas también por las condiciones de molienda, V. P. Mantri,pragada et al., J. S. Benjamin et al., [62,74], Las variables que se deben de considerar, para obtener una adecuada molienda, son el tipo de molino, relación de carga, velocidad de rotación, tiempo, temperatura, tamaño de bolas, agente controlador de proceso y atmosfera, Suryanarayana et al., [27]. Las principales cualidades del aleado mecánico (AM) se presentan a continuación, L. Lu et al., C. Suryanarayana et al., C. Aguilar et al., [24,75-77]:

- Producción de una dispersión fina de segundas fases en solución sólida, , L. Lu et al., L. Liu et al., C. Suryanarayana et al., [24,73,75]
- Extensión de los límites de solubilidad sólida, C. Aguilar et al., Z. F. Wu et al., C. Aguilar et al., [78-80]
- Refinamiento del tamaño de grano abajo del rango nanométrico, E. Chicardi et al., [81]
- Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, Z. Li et al., [82]
- Desarrollo de fases amorfas, F. A. Kassan-Ogly et al., G. B. Olson et al., E. Ma et al., A. Aguayo et al., [83-86]
- Desordenamiento y producción de aleaciones intermetálicos, A. Bautista Hernández et al., G. Buffa et al., D. H. Hong et al., [87-89]
- Producción de aleaciones metaestables, V. Randle et al., D. He et al., M. Jain et al., [90-92]
- Soluciones sobresaturadas, D. He et al., M. Jain et al., [91-92]

Algunos importantes hitos en el desarrollo del campo se presentan en la tabla 2, C. Suryanarayana et al., [27].

Tabla 2. Importantes hitos en el desarrollo del aleado mecánico [27].

1966	Desarrollo de dispersión de óxidos reforzada (ODS)
1981	Amorfización de intermetálicos
1982	Desordenamiento de compuestos ordenados
1983	Amorfización de mezclas de polvos elementales mezclados
1987/88	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Aparición de reacciones de desplazamiento
1989	Síntesis de fases cuasicristalinas

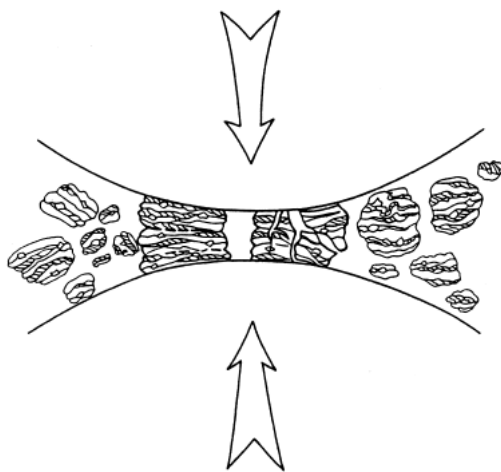


Figura 8. Colisiones bola-polvo-bola de una mezcla de polvos durante aleado mecánico [62,73].

T. R. Smith et al., G. B. Schaffer et al., [93,94], demostraron que la relación bola polvo (RBP) puede llegar a disminuir los tiempos de síntesis, por otro lado, W. Lee et al., [95],

estudio la influencia del efecto del medio de molienda en aleaciones de Ti-C, utilizando 5 tipos distintos de medios de molienda, concluyendo que la masa del medio de molienda, afecta la energía cinética y también la formación de las aleaciones, en otro trabajo reportado por L. Takacs et al., [96], demostró que el agente controlador del proceso (ACP) altera el mecanismo de difusión del aleado mecánico y C. C. Koch et al., [97], logro analizar dos distintos tipos de molino (vibratorio y planetario), demostrando que estos entregan distinta energía a la aleación.

G. B. Schaffer et al., M. Zakeri et al. [94,98], encontraron que los elementos sufren desgaste dentro del molino por los constantes impactos, logrando contaminar la molienda, W. Lee et al., M. Zakeri et al., L. Takacs et al., [95,99-100], siendo el más adecuados, los medios de molienda comerciales de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), donde el Zr presenta biocompatibilidad, L. Takacs et al., Y. S. Kwon et al., [96, 101] y logra estabilizar la fase β , H. Gamsjäger et al., Y. F. Zhang et al., C. Viney et al., [102-104].

2.4 Nanoindentación

2.4.1 Mecánica del contacto

Actualmente, existe un auge en las mediciones de las propiedades mecánicas de materiales naturales con funciones estructurales, P. Fratzl et al., A. J. Bushby et al., M. L. Oyen et al., M. Sakai et al., [105-108]. El estudio de materiales naturales, para aplicaciones médicas o ciencia básica, se ha expandido con la utilización de técnicas de caracterización de materiales modernos, como se observa en la figura 9. La introducción de técnicas en ciencia de materiales para el estudio en la biomecánica, se ha asociado con la aplicación de la ciencia de materiales para problemas biológicos. Este enfoque ha movido súbitamente las exploraciones mecánicas puras a investigaciones relacionadas con la estructura y propiedades.

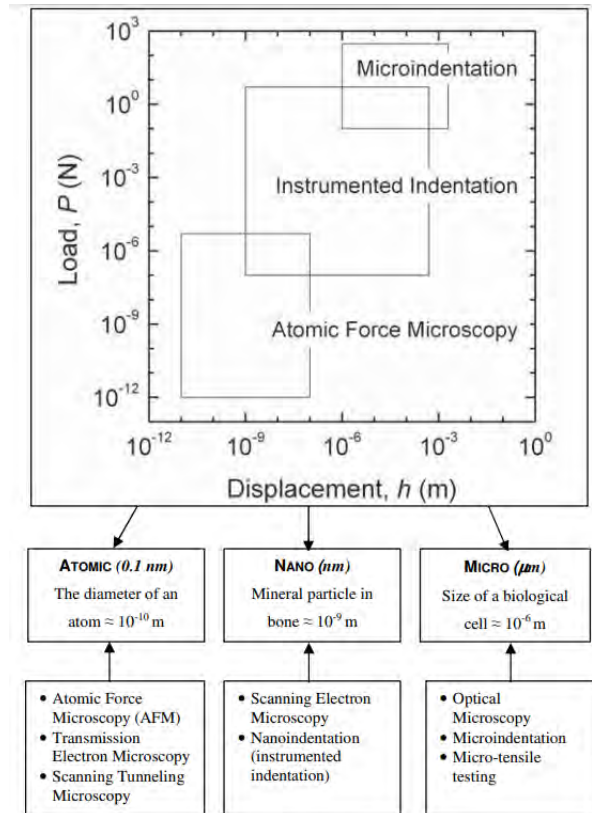


Figura 9. Diagrama de caracterización mecánica, explicando las escalas de longitud relevantes envueltas en pruebas mecánicas biológicas y los tipos de pruebas disponibles [105-108].

2.4.2 Introducción

La Nanoindentación ha emergido como una técnica líder para la caracterización del comportamiento mecánico de materiales ingenieriles y está emergiendo como una técnica para el estudio de materiales biológicos. La técnica tiene su origen en la escala de la dureza de Mohs' de 1822, dónde el material más duro es el diamante con un valor de 10 en la escala. En pruebas de Nanoindentación, una probeta es presionada dentro de la superficie del material, y la carga y el desplazamiento son monitoreados durante el ciclo de contacto carga-descarga. En pruebas de indentación convencional, el área de contacto es calculada directamente de la medida de las dimensiones de la impresión residual dejada en la superficie del espécimen después de remover la carga. En pruebas de Nanoindentación, el tamaño de la impresión residual es del orden de micras o más pequeña, para ser convenientemente medida directamente. Por esto, el área de contacto

se determina midiendo la profundidad de penetración del indentador dentro de la superficie del espécimen. Así, conociendo la geometría del indentador, nos da una medida indirecta del área de contacto al aplicar la carga. La técnica de Nanoindentación nos permite conocer la dureza, módulo elástico, propiedades visco elásticas, tenacidad a la fractura (para materiales frágiles), esta técnica es considerada un método de prueba no destructivo y ha sido considerada con mucho interés recientemente para la caracterización mecánica para películas delgadas, y pequeños volúmenes de material usando pruebas de indentación profundidad-desplazamiento con indentadores, esféricos y piramidales. El procedimiento de prueba para indentadores esféricos y piramidales, generalmente envuelve una secuencia de carga elástica-plástica seguida de una descarga. Las fuerzas usadas generalmente son del orden de los miliNewton (10^{-9}). Las profundidades de penetración son del orden de las micras con una resolución menor a un nanómetro (10^{-9} m), es importante conocer que la dureza no es una propiedad del material independiente, sino que depende directamente del módulo elástico, H. Hertz et al., [109], como se observa en la figura 10.

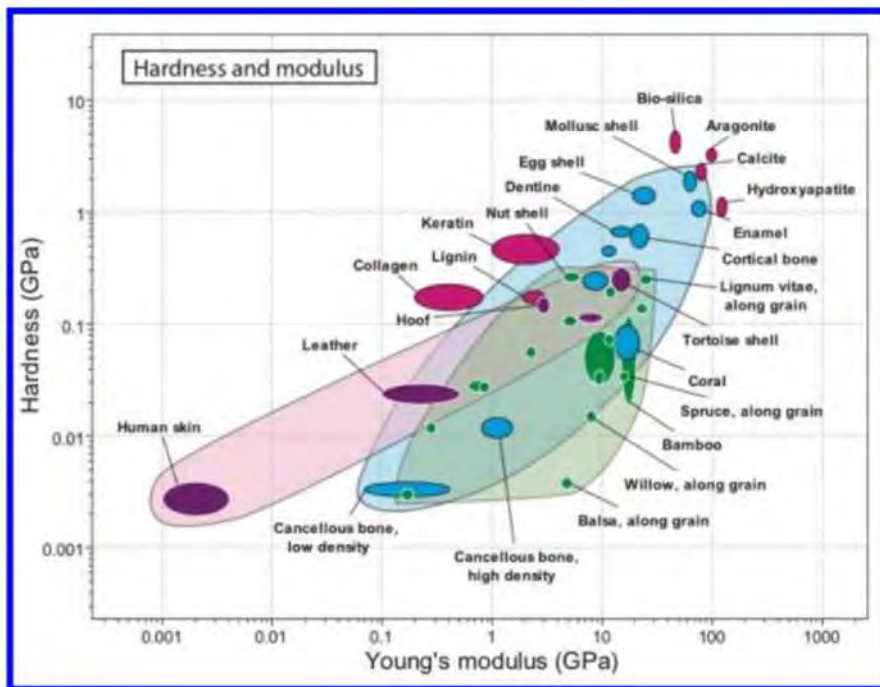


Figura 10. Relación entre módulo elástico y dureza en materiales biológicos [109].

Las pruebas de indentación en muchos materiales producen deformaciones elásticas y plásticas del material. En materiales frágiles, ocurre más comúnmente la deformación plástica con indentadores piramidales de diamante Vickers. En materiales dúctiles la plasticidad puede ser fácilmente inducida con indentadores esféricos o cilíndricos. Las pruebas de indentación son usadas para medir la dureza de los materiales, pero indentadores de diamante del tipo Vickers, Berkovich y Knoop pueden ser usados para investigar otras propiedades mecánicas de sólidos tales como resistencia, tenacidad a la fractura y esfuerzos residuales. Inicialmente para medir la dureza se utilizaba el método de scratch, aunque simple y conveniente, envolvía demasiadas variables para dar el significado de una definición científica de dureza. Las pruebas de indentaciones estáticas que envolvían indentadores esféricos o cónicos fueron usadas como las bases para las teorías de dureza. El criterio mejor conocido es el de Hertz et al., [109-110], quien postuló que un valor absoluto para la dureza fue el menor valor de presión debajo de un indentador esférico necesario para producir deformación permanente en el centro del área de contacto.

2.5 Contacto Elástico

Los esfuerzos y deflexiones que surgen del contacto entre dos sólidos elásticos son de particular interés para aquellos que realizan pruebas de indentación. El escenario más conocido es el contacto entre una esfera rígida y una superficie plana como se muestra en la figura 11.

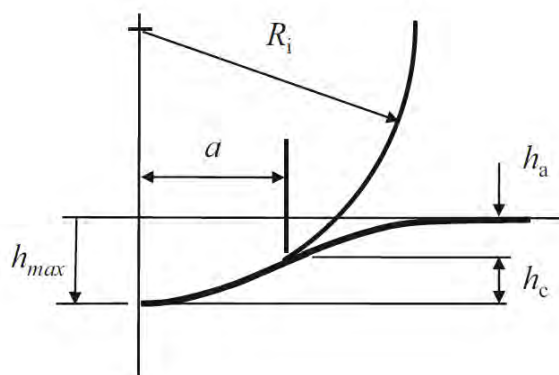


Figura 11. Esquema del contacto entre un indentador rígido y un espécimen plano con módulo E . El radio del círculo de contacto a , y la profundidad total de penetración es h_{max} , h_a es la profundidad del círculo de contacto de la superficie libre del espécimen y h_c es la distancia del fondo del contacto al círculo de contacto (la profundidad de contacto) [110].

Hertz et al., S. Timoshenko et al., [110,111] encontró que el radio del círculo de contacto a está relacionado como:

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{PR}{E^*} \quad (2)$$

El término E^* combina el módulo del indentador y del espécimen que está dado por, I.N. Sneddon et al., [112]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu'^2)}{E'} \quad (3)$$

Dónde el primer término aplica a las propiedades del indentador. E^* es a menudo referido al “Módulo reducido” o “módulo combinado” del sistema. Si ambos cuerpos en contacto tienen una curvatura, entonces R en la ecuación (2), es el radio relativo y está dado por:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (4)$$

Es importante entender que las deformaciones en el área de contacto son localizadas y las ecuaciones de Hertz son concernientes con aquellas dónde no se deforma el bulk.

La deflexión h de la superficie original libre en la vecindad del indentador está dada por:

$$h = \frac{1}{E^*} \frac{3}{2} \frac{P}{4a} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \leq a \quad (5)$$

La profundidad del círculo de contacto debajo de la superficie libre del espécimen es la mitad del desplazamiento elástico total. Esto es, la distancia de la superficie libre del espécimen a la profundidad del radio del círculo de contacto con la carga total es:

$$h_a = h_c = \frac{h_{\max}}{2} \quad (6)$$

La distancia de aproximación mutua de puntos distantes en el indentador y el espécimen es calculada por:

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (7)$$

La presión media de contacto p_m , está dada por la carga del indentador dividida por el área de contacto.

$$p_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (8)$$

Combinando las ecuaciones (2) y la (8) se obtiene:

$$p_m = \left(\frac{4E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (9)$$

La presión media de contacto es a menudo referido como el “esfuerzo de indentación” y la cantidad a/R como la “deformación de indentación”. Esta relación entre p_m y a/R indica la existencia de una respuesta esfuerzo-deformación similar en naturaleza a las más comúnmente obtenidas de ensayos de tensión uniaxial convencional y compresión.

Para un indentador cónico, se aplican ecuaciones similares dónde el radio del círculo de contacto está relacionado a la carga del indentador por, E.S. Berkovich et al., [113]:

$$P = \frac{\pi}{2} a^2 E^* \cot \alpha \quad (10)$$

El perfil de profundidad de la superficie deformada dentro del área de contacto es:

$$h = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot \alpha \quad r \leq a \quad (11)$$

Dónde α es el semi-ángulo del cono mostrado en la (figura 12). E.S. Berkovich et al., [113]:

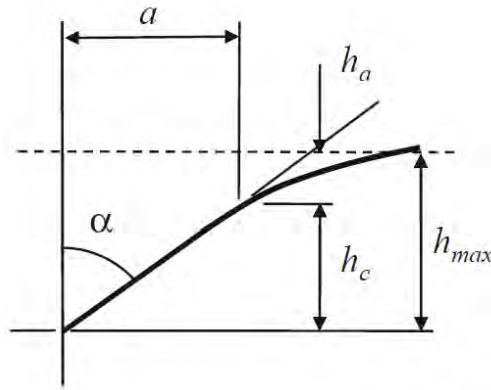


Figura 12. Geometría del contacto con un indentador cónico [113].

La cantidad de $a \cot \alpha$ es la profundidad de penetración h_c medida en el círculo de contacto. Sustituyendo la ecuación (10) dentro de la ecuación (11) con $r = 0$ obtenemos:

$$P = \frac{2}{\pi} E^* \tan \alpha h_{\max}^2 \quad (12)$$

Dónde $h_{\max}$ es la profundidad de penetración del indentador debajo de la superficie libre del espécimen original. En pruebas de indentación, los tipos más comunes de indentadores son esféricos o piramidales, y las ecuaciones de Hertz se aplican

directamente. El tipo más común de indentadores piramidales son el indentador Vickers de cuatro lados y el indentador Berkovich de tres lados. Para un indentador esférico, el radio del círculo de contacto está dado por:

$$a = \sqrt{2R_i h_c - h_c^2} \approx \sqrt{2R_i h_c} \quad (13)$$

Dónde h_c es la profundidad del círculo de contacto como se muestra en la figura 11. La aproximación de la ecuación (13) es precisamente lo que subyace a las ecuaciones de Hertz (Ecuaciones (1) y (4)) y así, esas ecuaciones aplican para casos dónde la deformación es pequeña, esto es, cuando la deformación h_c es pequeña en comparación al radio R_i .

Para un indentador cónico, el radio del círculo de contacto es:

$$a = h_c \tan \alpha \quad (14)$$

Un importante resultado de estas ecuaciones ocurre cuando se toma la derivada de la fuerza con respecto a la profundidad. Esta cantidad dP/dh es a menudo referida como “rigidez de contacto”, para el caso de un indentador cónico, tenemos de la ecuación (12):

$$\frac{dP}{dh} = 2 \left[\frac{2}{\pi} E^* \tan \alpha \right] h \quad (15)$$

De la ecuación (10) con $r = 0$ e insertandola en la ecuación (15), llegamos a un importante resultado:

$$\frac{dP}{dh} = 2E^* a \quad (16)$$

O de manera equivalente:

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (17)$$

Las ecuaciones (16) y (17), se aplican para el contacto elástico con indentador con eje simétrico con perfil suave y forma las bases de las técnicas de análisis en las pruebas de nanoindentación dónde la rigidez de contacto se evalúa al inicio de la respuesta de descarga.

Las áreas de contacto como una función de la profundidad del círculo de contacto para geometrías comunes de indentadores con información adicional se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Áreas proyectadas, correcciones de intercepción y factores de corrección de geometría para diferentes tipos de indentadores.

Indenter type	Projected area	Semi-angle θ (deg)	Effective cone angle α (deg)	Intercept factor ^a ε	Geometry correction factor β
Sphere	$A \approx \pi 2Rh_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4h_c^2 \tan^2 \theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2h_c^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1 = 86.25^\circ$, $\theta_2 = 65^\circ$	77.64°	0.75	1.012
Cube corner	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cone	$A = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha$	α	α	0.727	1

2.6 Contacto Elástico-Plástico

2.6.1 Respuesta a la indentación de materiales

La medición de la dureza utilizando la técnica de indentación, se realiza generalmente a una condición de zona plástica completamente formada y dentro de esta región, la presión de contacto media generalmente se convierte independiente de la carga y depende solo de la respuesta del material. La definición de dureza para pruebas de Nanoindentación es la dureza Meyer, la cual corresponde a la presión de contacto media a carga completa y está dada por:

$$H = \frac{P}{A} \quad (18)$$

Dónde A, es el área de contacto proyectada.

2.7 Pruebas de nanoindentación

2.7.1 Tipos de indentadores

Las pruebas de dureza para Nanoindentación son generalmente realizadas con indentadores esféricos o piramidales. El indentador Berkovich, G.M. Pharr, W.C. Oliver et al., [114] en la (figura 13), es generalmente usado en estudios de indentación en escala pequeña. El ángulo de la cara del indentador Berkovich usada para Nanoindentación es de 65.27° . El radio de la punta de un indentador Berkovich nuevo es del orden de 50-100 nm, que se incrementa cerca de 200 nm con el uso. El indentador Knoop (b) de la figura 13, es un indentador piramidal de cuatro lados con dos ángulos de caras diferentes. La medición de las longitudes desiguales de las diagonales de la impresión es muy útil para analizar la anisotropía de la superficie del material. El indentador de cubo (c) de la figura 13, está incrementando su popularidad en pruebas de Nanoindentación, es similar al indentador Berkovich pero tiene un semi-ángulo en la caras de 35.26° . La figura 14, muestra las geometrías de los indentadores piramidales.

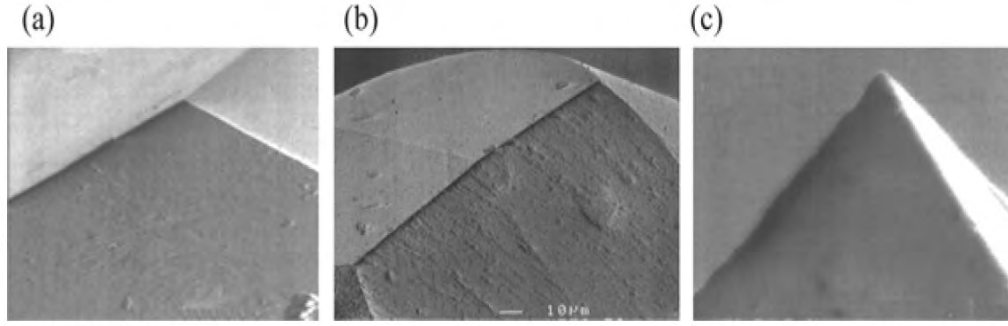


Figura 13. Imágenes de MEB de las puntas de indentadores de a) Berkovich, b) Knoop y c) cubo-esquina, usados para pruebas de nanoindentación. [114].

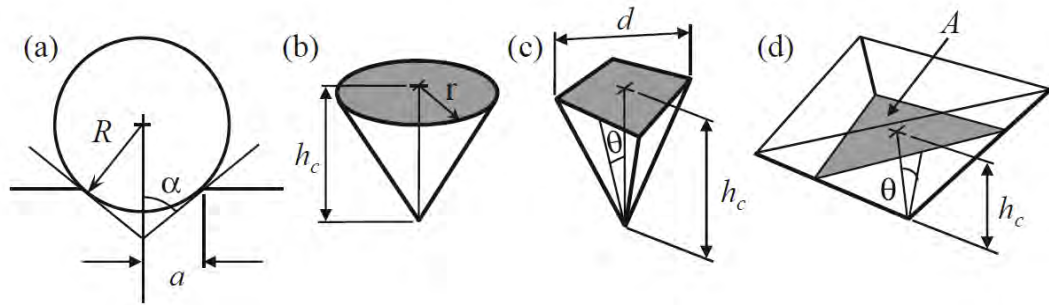


Figura 14. Esquema de los parámetros de indentación para indentadores a) esférico, b) cónico, c) Vickers y d) Berkovich. [114]

2.7.2. Indentador esférico

La presión de contacto media y la dureza de indentación para una impresión hecha con un indentador esférico está dada por:

$$p_m = H = \frac{P}{A} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (19)$$

Dónde d es el diámetro del círculo de contacto a la carga máxima (es igual al diámetro de la impresión residual en la superficie). En pruebas de Nanoindentación, el tamaño de la impresión residual es demasiado pequeña para medirse con precisión con técnicas convencionales y en cambio, la profundidad de contacto (h_c como se muestra en la figura

11 y el área de contacto es calculada usando la geometría conocida del indentador. Para un indentador esférico, el área de contacto está dada por:

$$A = \pi(2R_i h_c - h_c^2) \approx 2\pi R_i h_c \quad (20)$$

Esta aproximación es apropiada cuando la profundidad de indentación es pequeña comparada con el radio del indentador. La presión media de contacto determinada de la ecuación (19) está basada sobre medidas del área proyectada de contacto y a menudo es llamada dureza “Meyer” H . En contraste, el número de la dureza Brinell (BHN) usa el área actual de superficie curvada de la impresión y es de la forma:

$$BHN = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (21)$$

Dónde D es el diámetro del indentador.

2.7.3. Indentador Vickers

Para un indentador piramidal de diamante Vickers, la dureza Vickers (HV), es calculada usando la carga del indentador y la actual área de la superficie de la impresión y es calculada como:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (22)$$

Con d igual a la longitud de la diagonal medida desde una esquina a otra sobre la impresión residual en la superficie del espécimen. La presión media de contacto o dureza Meyer es determinada usando el área de contacto proyectada, en tal caso tenemos:

$$p_m = H = 2 \frac{P}{d^2} \quad (23)$$

Hay una correspondencia directa entre HV y la dureza Meyer H . Para convertir dureza Meyer a HV es:

$$\begin{aligned}
 HV &= 1.8544 \frac{P}{d^2} \\
 H &= \frac{2(kgf)(9.81)}{d^2} \\
 kgf &= \frac{Hd^2}{2(9.81)} \\
 HV &= \frac{1.8544}{d^2} \frac{Hd^2}{2(9.81)} = 0.094495H
 \end{aligned} \tag{24}$$

En pruebas de Nanoindentación, el área de contacto es determinada de la profundidad de contacto h_c . El área proyectada de contacto está dada por:

$$A = 4h_c^2 \tan^2 68 = 25.504h_c^2 \tag{25}$$

2.7.4. Indentador Berkovich

El indentador Berkovich es usado rutinariamente para pruebas de Nanoindentación porque es más fácilmente modelado a un punto agudo que la geometría Vickers de cuatro lados. Asegurando así, un control más preciso sobre el proceso de Nanoindentación. La presión media de contacto es generalmente determinada de la medida de la profundidad de contacto de penetración, h_c en la figura 12, tal que el área proyectada del contacto está dada por:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \tag{26}$$

$\theta = 65.27^\circ$. Para un indentador Berkovich, la relación entre el área proyectada A de la indentación y la profundidad h_c debajo del contacto es:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65.27 = 24.5h_c^2 \quad (27)$$

Y la presión media de contacto o dureza es:

$$H = \frac{P}{24.5h_c^2} \quad (28)$$

2.8. Curvas Carga-Desplazamiento

El principal objetivo de la prueba de Nanoindentación es obtener el módulo elástico y dureza del espécimen de las lecturas de la carga del indentador y la profundidad de penetración. En una típica prueba, la fuerza y profundidad de penetración son registradas cuando la carga es aplicada desde cero a algún valor y entonces es regresada a cero. Si ocurre deformación plástica, hay una impresión residual marcada en la superficie del espécimen. La forma de la curva, [114], se muestra en la figura 15.

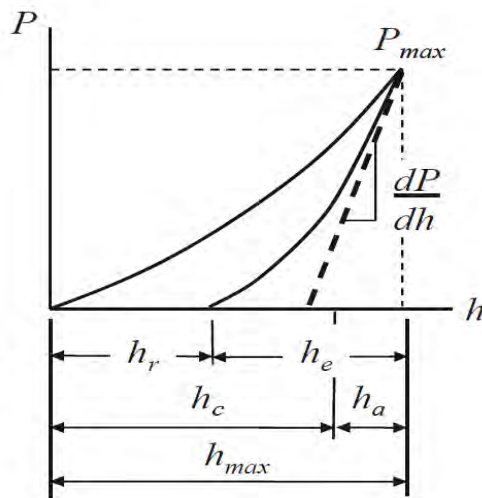


Figura 15. Curvas de carga y descarga, de experimentos de nanoindentación con carga máxima P_{max} y profundidad debajo de la superficie libre del espécimen h_{max} . La profundidad del círculo de contacto h_c y la cuesta debajo de la descarga elástica dP/dh permiten calcular el módulo de elasticidad de y dureza del espécimen. h_r es la profundidad de la impresión residual y h_e es el desplazamiento asociado con la recuperación elástica durante la descarga. [114].

Para un indentador esférico, la relación entre carga y profundidad de penetración para la porción cargada para un contacto elástico-plástico está dado por:

$$h = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi R_i H} + \frac{3}{4} \frac{\sqrt{P \pi H}}{\beta E^*} \right) \quad (29)$$

Para la descarga elástica, tenemos:

$$h = \left[\frac{3}{4 E^* R'^{1/2}} \right]^{2/3} P^{2/3} \quad (30)$$

Para un indentador Berkovich, la relación entre carga y profundidad para un contacto elástico-plástico es:

$$h = \sqrt{P} \left[\left(3\sqrt{3} H \tan^2 \theta' \right)^{1/2} + \left[\frac{2(\pi - 2)}{\pi} \right] \frac{\sqrt{H \pi}}{2 \beta E^*} \right] \quad (31)$$

Y después de la descarga elástica tenemos de la ecuación (12):

$$h = \sqrt{P} \left(\frac{\pi}{2 E^*} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}} \right)^{1/4} \frac{1}{\tan \theta'} \quad (32)$$

Dónde en las ecuaciones (30 y 31), las cantidades R' y θ' son los radios combinados y ángulos del indentador y la forma de la impresión residual en la superficie del espécimen.

El módulo de indentación es determinado de la pendiente de la curva de descarga a carga máxima. La ecuación (32) muestra el módulo de indentación, como una función de dp/dh y el área de contacto.

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (33)$$

La dureza de indentación es calculada de la carga de indentación dividida por el área de contacto proyectada y se calcula con la ecuación 18.

El área de contacto es determinada del valor de h_c (ver figura 11) y la geometría conocida del indentador (Tabla 3). El valor para h_c es encontrado por el análisis de los datos de carga-desplazamiento (ver figura 15)

En la práctica, las pruebas de Nanoindentación son desarrolladas sobre una gran variedad de sustancias, desde polímeros suaves hasta películas delgadas de carbón tipo diamante. La forma de la curva carga-desplazamiento es una rica fuente de información, no solo para calcular el módulo de elasticidad y dureza del material, si no también, para la identificación de eventos no-lineales, tales como transformaciones de fase, fracturas y de laminación de películas. La figura 16, muestra un esquema de los fenómenos más comúnmente.

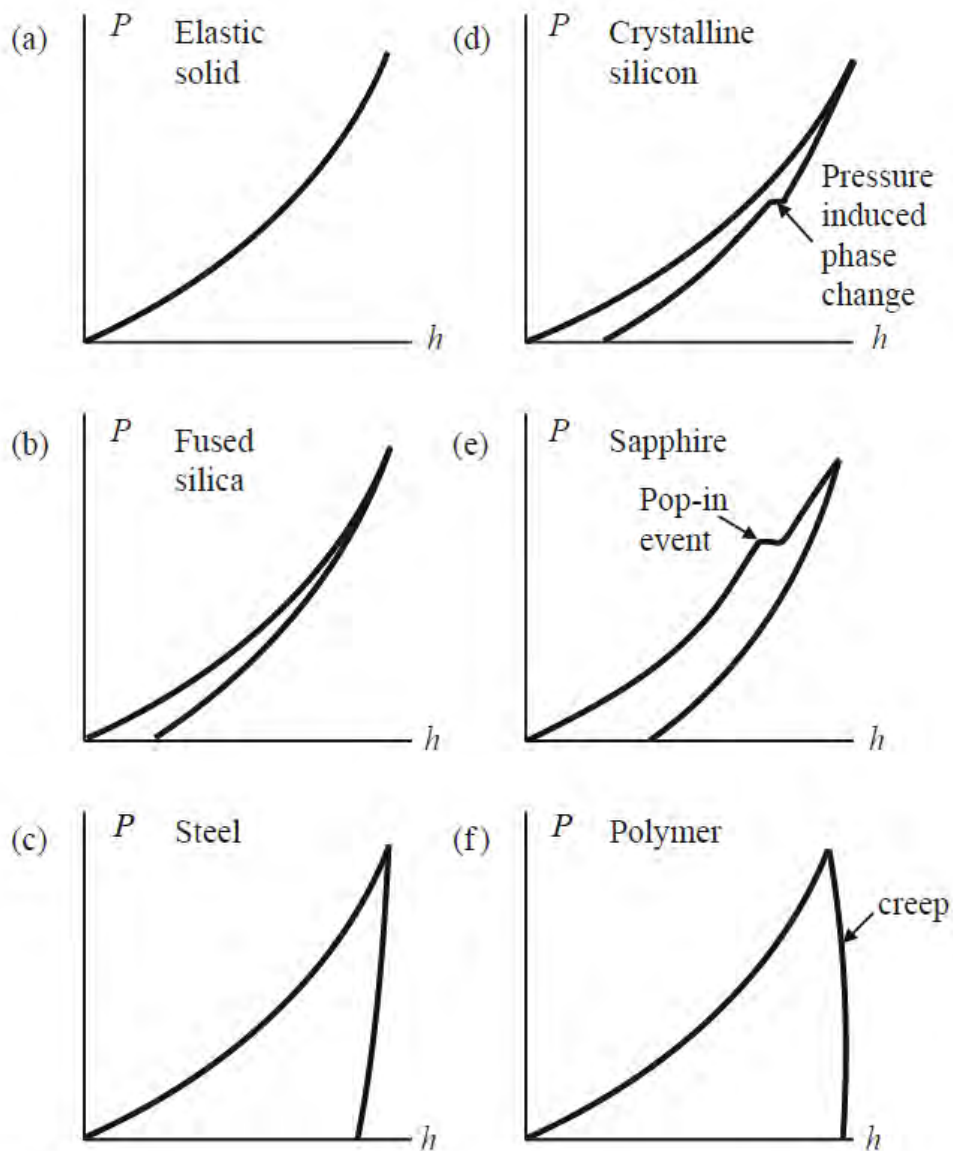


Figura 16. Ejemplos esquemáticos de la respuesta y propiedades de curvas carga-desplazamiento para diferentes materiales. a) Sólido elástico, b) sólido frágil, c) sólido dúctil, d) sólido cristalino, e) sólido frágil con fractura durante la carga y f) polímero exhibiendo fluencia, [114]

2.9. Análisis de datos de pruebas de nanoindentación

2.9.1. Indentador de punzón cilíndrico

Considerando el caso de un indentador de punzón plano cilíndrico que tiene una respuesta de carga-desplazamiento elástica-plástica, como se muestra en la figura 17(a).

La figura (17(b)) muestra el desplazamiento con la carga completa P_{max} y el desplazamiento a descarga completa. La respuesta de descarga es completamente elástica.

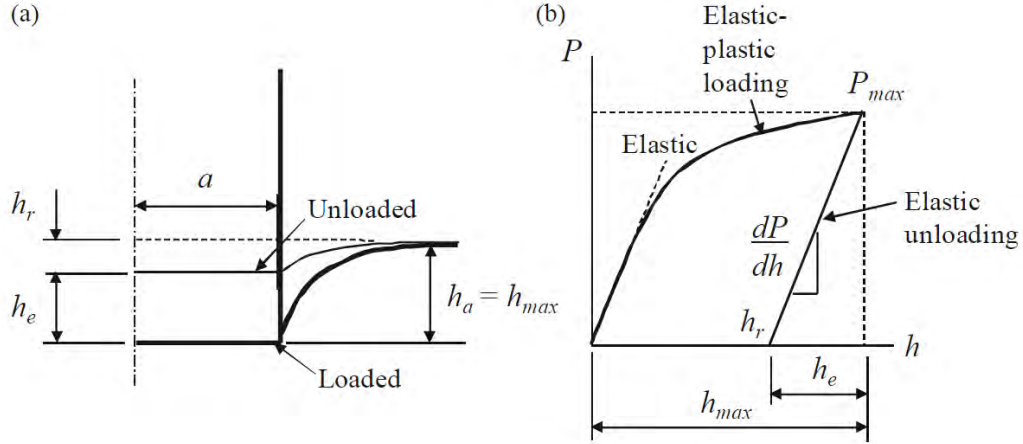


Figura 17. a) Esquema del indentador y geometría de la superficie del espécimen a carga máxima y descarga completa para un indentador de punzón cilíndrico, b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad de la original de la superficie del espécimen a carga máxima P_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga y h_a es la distancia del borde del contacto a la superficie del espécimen, igual a h_{max} para indentador cilíndrico [116].

Los desplazamientos elásticos pueden ser calculados usando la siguiente ecuación:

$$P = 2aE^*h \quad (34)$$

Colocando h igual al desplazamiento u_z con $r = 0$ y tomando la derivada dP/dh podemos llegar a una expresión para la pendiente de la curva de descarga:

$$\frac{dP}{dh} = 2E^*a \quad (35)$$

En las ecuaciones (34 y 35), a es el radio de contacto, el cual para el caso de un punzón cilíndrico es igual al radio del indentador. Expresando esto, en términos del área de contacto:

$$\frac{dP}{dh} = 2E^* \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad (36)$$

W.C. Oliver et al., and G.M. Pharr et al., [115] mostraron que la ecuación (36) aplica a todos los indentadores con simetría axial, y que la pendiente de la curva de descarga es proporcional al módulo elástico y puede ser calculado del radio conocido del punzón.

Como se mostró en la figura 16, h_e es el desplazamiento de la descarga elástica. Así, la pendiente de la curva de descarga es también dada por:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_{\max}}{h_e} \quad (37)$$

2.10. Indentador Cónico

Como se puede ver en la (figura 18), la pendiente de la curva de descarga elástica para un indentador de punzón cilíndrico es lineal. Doerner et al., y Nix et al., et a [116] observaron que para pruebas con un indentador Berkovich la curva inicial de descarga parecía ser lineal para un gran rango de materiales. Ellos aplicaron ecuaciones para punzón cilíndrico a los datos de descarga para determinar el tamaño del contacto de las medidas de profundidad. Sus análisis consideraron el caso de un indentador cónico y asumieron que la actual geometría piramidal tiene sólo un pequeño efecto sobre el resultado final, W.C. Oliver et al., and G.M. Pharr et al., [115]. Así, consideraron la carga elástica-plástica y descarga elástica de un espécimen con indentador cónico.

La forma de la superficie para la secuencia es mostrada en la figura 17(a). Doerner et al., y Nix et al., [116] usaron la ecuación (36), con A siendo el área de contacto del

punzón, para obtener la profundidad del borde del círculo de contacto h_a y por lo tanto h_c . Así,

$$\begin{aligned} h_{\max} - h_{rp} &= h_{ec} \\ h_{rp} &= h_{\max} - h_{ec} = h_c \end{aligned} \quad (38)$$

La ecuación (38) indica que la profundidad h_{rc} y por lo tanto h_c pueden ser obtenidas del intercepto de la curva de descarga lineal con el eje de desplazamiento. Una vez que h_c es conocida, el área del contacto puede ser calculada y la dureza y el módulo de elasticidad es determinado de la geometría del indentador.

Por ejemplo, para un indentador Vickers o Berkovich, la relación entre el área proyectada A_p de la indentación y la distancia h_c es:

$$A_p = 24.5h_c^2 \quad (39)$$

Así:

$$\frac{dP}{dh} = 2h_c E^* \sqrt{\frac{24.5}{\pi}} \quad (40)$$

Debido a la similitud geométrica de este cono tipo punzón, $h_{ec} = h_a$, y así h_c para el cono actual es determinado. Reordenando la ecuación (38), y haciendo uso de la ecuación (37), dónde en esta ecuación, $h_e = h_{ec}$, podemos expresar h_c en la forma compacta:

$$h_c = h_{\max} - [1] \frac{P_{\max}}{dP / dh} \quad (41)$$

Los valores de H y E pueden ser calculados de la carga máxima $P_{\max}$ dividida por el área proyectada (ecuaciones 39 y 40). Note un factor de 1 entre corchetes que está incluido

en la ecuación anterior. El significado de esto es que el método del punzón cilíndrico, formulado por Doerner et al., y Nix et al., [116], es una buena aproximación para cuando la respuesta de descarga es inicialmente lineal y $h_{rc} \ll h_{max}$.

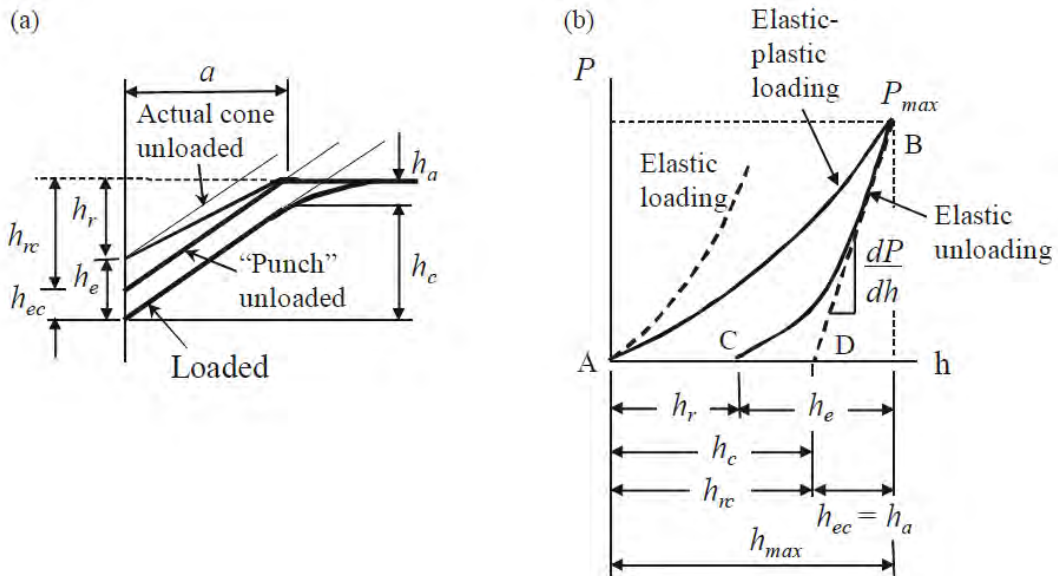


Figura 18. a) Esquema del indentador y geometría de la superficie del espécimen a carga máxima y descarga para indentador cónico, b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{rc} es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad original de la superficie del espécimen a carga máxima P_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga y h_a es la distancia del borde del contacto a la superficie del espécimen a carga máxima [116].

2.11. Indentador esférico

Históricamente, las ecuaciones para el punzón cilíndrico fueron aplicadas para los datos obtenidos con un indentador Berkovich. J.S. Field et al., and M.V. Swain et al., [117] notaron que la respuesta de descarga para muchos materiales analizados con indentador Berkovich fue una curva en lugar de ser lineal. Z. Rappoport et al., [118]

aplicaron las ecuaciones elásticas de contacto directo a los datos de descarga para el caso de un indentador esférico. Con referencia a la figura 19, la profundidad de penetración de un indentador esférico debajo de la superficie libre del espécimen original es h_{max} a carga completa P_{max} .

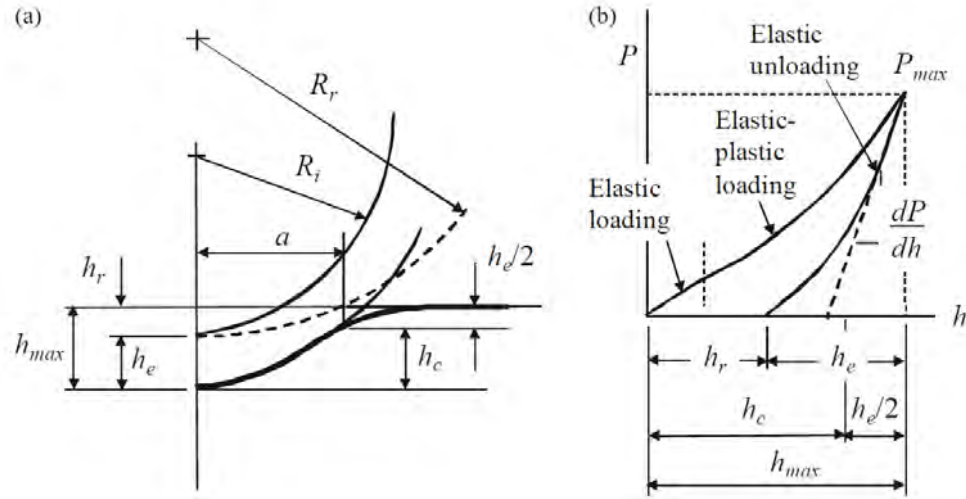


Figura 19. a) Geometría de carga de una impresión preformada de radio R_r , con un indentador rígido de radio R_i , b) Curva carga-desplazamiento para un espécimen elástico-plástico cargado con un indentador esférico mostrando la respuesta de carga y descarga. Al cargar, hay una respuesta elástica inicial seguida por una deformación elástica-plástica. Al completar la descarga, hay una impresión residual de profundidad h_r . [117]

Cuando la carga es removida, la descarga es elástica y a completa descarga, hay una impresión residual de profundidad h_r . Si la carga P_{max} es re-aplicada, entonces la recarga es elástica a través de una $h_e = h_{max} - h_r$ de acuerdo a la ecuación de Hertz et al., [110]:

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h_e^{3/2} \quad (42)$$

Dónde h_e es el desplazamiento de la superficie del espécimen a lo largo del eje de simetría ($r = 0$) para el caso especial de un indentador completamente rígido. R , es el radio relativo de curvatura de la impresión residual R_r y el indentador R_i está dado por:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_r} \quad (43)$$

La relación entre profundidad y carga en términos del radio de contacto está dada por la ecuación:

$$P = \frac{4}{3} E^* a h_e \quad (44)$$

Cuando se alcanza una carga crítica P_c se asume plasticidad completa y $p_m = H$, con $p_m = P/\pi a^2$, se puede mostrar de la ecuación (44) que la carga crítica está dada por:

$$P_c = \left(\frac{3}{4E^*} \right)^2 (\pi H)^3 R_i^2 \quad (45)$$

A una carga crítica P_c hay un círculo de radio correspondiente de contacto a_c el cual puede ser expresado en términos de la dureza H :

$$a_c = \sqrt{\frac{P_c}{\pi H}} \quad (46)$$

Ahora se debe calcular la dureza y la carga en términos del radio del círculo de contacto a la carga crítica:

$$a = a_c \left(\frac{P_t}{P_c} \right)^{\frac{1}{2+x}} \quad (47)$$

Dónde x es el exponente esfuerzo-endurecimiento. Para un valor constante de dureza o un material perfectamente elástico-plástico, $x = 0$. En la descarga, se puede asumir que la respuesta es elástica de la profundidad h_{max} a carga máxima P_{max} , para la profundidad residual h_r y el desplazamiento elástico es h_e y con referencia a la figura 18, se tiene:

$$\begin{aligned}
h_{\max} &= h_c + h_a \\
h_c &= h_{\max} - \frac{h_e}{2}
\end{aligned} \tag{48}$$

Y así;

$$h_{\max} = \frac{1}{2} \left(2h_c + \frac{3}{4E^*} \frac{P_{\max}}{a} \right) \tag{49}$$

Dónde h_c y a son determinados del valor de la dureza H por las ecuaciones (13 y 18) para dar h como una función de P :

$$h = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi R_i H} + \frac{3}{4} \frac{\sqrt{P\pi H}}{E^*} \right) \tag{50}$$

La ecuación (44) nos da la curva de carga para una carga crítica P_c , después se asume plasticidad completa y la ecuación (50) es apropiada.

La curva de descarga se asume para describir la respuesta elástica completa de la profundidad total $h_{\max}$ para una profundidad residual h_r y dónde, el desplazamiento elástico dado por la ecuación (42), se adiciona a la profundidad residual h_r para dar un valor total de $h_{\max}$ en la descarga. Sin embargo, la descarga envuelve que entre el indentador y la impresión residual de radio R_r y dónde R en la ecuación (42) es el radio combinado de curvatura dado por la ecuación (43). Ahora R_r es desconocido, pero conociendo el radio del círculo de contacto a con carga máxima y la profundidad h_r ; R_r puede ser determinada de la ecuación (13), así:

$$R_r \approx \frac{a^2}{2h_r} \quad (51)$$

La profundidad de penetración debajo de la superficie de la impresión residual es dada por la ecuación (42) con R , la curvatura relativa está dada por la ecuación (43). El valor absoluto de la penetración de la descarga (de la superficie libre de la muestra original) es el valor de h_e adicionado a la profundidad de la impresión residual h_r .

El valor de la dureza H o presión de contacto media es calculado por:

$$H = \frac{P}{A} \quad (52)$$

Dónde A , es el área de contacto dado por πa^2 con el término a siendo el radio del círculo de contacto a $P = P_{max}$. El módulo elástico es determinado de la pendiente de curva de descarga directamente de las ecuaciones de Hertz.

2.12. Indentador Berkovich

Para un indentador Berkovich se sume una respuesta completamente elástica-plástica. La curva de carga puede ser encontrada de la adición de h_c y h_a como se muestra en la figura 20.

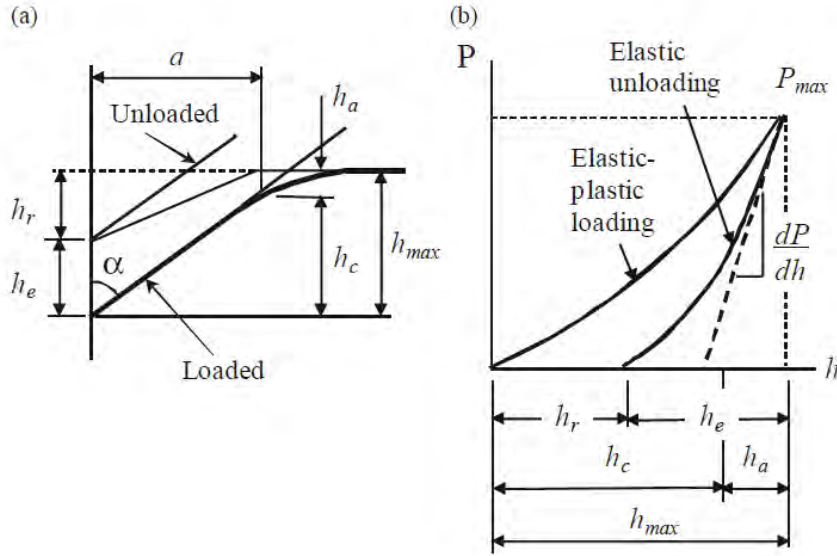


Figura 20. (a) Esquema del indentador y superficie del espécimen a carga completa y descarga de un indentador cónico (b) Carga contra desplazamiento para carga elástica-plástica seguida por descarga elástica. h_r es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad de la superficie original del espécimen con carga p_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga, h_a es la distancia del filo del contacto a la superficie del espécimen a carga completa. En la recarga elástica, la punta del indentador se mueve a través de una distancia h_e y el punto eventual de contacto con la superficie del espécimen se mueve a través de una distancia h_a . [114].

De la ecuación (12) y la tabla 3, tenemos, a carga P_{max} :

$$h_c = \left(\frac{P_{max}}{3\sqrt{3}H \tan^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (53)$$

La distancia h_a es más fácilmente determinada del intercepto de la pendiente de la curva de descarga a la máxima carga P_{max} como se muestra en la figura 19.

$$h_a = \varepsilon \frac{\sqrt{\pi P_{max} H}}{2E^*} \quad (54)$$

Dónde ε es igual 0.72, o 0.75 para un indentador Berkovich. La profundidad total es:

$$h_{\max} = \sqrt{P_{\max}} \left[\frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{3}H \tan^2 \theta} + \varepsilon \frac{\sqrt{H\pi}}{2E^*} \right] \quad (55)$$

La ecuación (55) es aplicable a cualquier carga P dando una profundidad de penetración h . En la descarga, la respuesta es elástica de $h_{\max}$ a la profundidad de la descarga parcial h_s . La profundidad asociada con $P_{\max}$ puede ser calculada de la ecuación (55). Dónde:

$$h_s = \left(\frac{P_s}{P_{\max}} \right)^{1/2} (h_{\max} - h_r) + h_r \quad (56)$$

P_s ; descarga parcial; h_r es encontrada como:

$$h_r = \left(1 - \frac{2}{\varepsilon} \right) h_{\max} + \frac{2}{\varepsilon} h_c \quad (57)$$

Dónde h_c es que a carga $P_{\max}$ y está dada por la ecuación (27) con:

$$A = \frac{P_{\max}}{H} \quad (58)$$

Alternativamente, como en el caso del indentador esférico, la curva de descarga tiene una respuesta completamente elástica de la profundidad total $h_{\max}$ a la profundidad residual h_r , y por lo tanto, el desplazamiento elástico dado por la ecuación (12) es para ser adicionado a la profundidad residual h_r para dar el valor total de $h_{\max}$ al descargar, dónde α' es el ángulo de cono equivalente efectivo combinado teniendo en cuenta la forma de la impresión residual. Para encontrar h_r , iniciamos con valores de $P_{\max}$ y $h_{\max}$ a

carga máxima de la ecuación (54). A este punto, h_c y h_a son dadas por las ecuaciones (53 y 54) respectivamente.

El valor asociado de h_e está dado por la ecuación:

$$P = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} h_e \quad (59)$$

y h_r es calculado de $h_r = h_{max} - h_e$. Una vez que h_r es conocido, entonces el ángulo equivalente de la impresión residual está dado por:

$$\alpha_r = \tan^{-1} \frac{a}{h_r} \quad (60)$$

Dónde a es el radio de contacto a plena carga, se supone que es también igual al radio de la impresión residual en la superficie. El ángulo del cono efectivo para la descarga elástica (o recarga) es muy cercano y dado por:

$$\alpha' = 90 - (\alpha_r - \alpha) \quad (61)$$

El valor de h_e asociado con la descarga deseada P está dada por la ecuación (12) y la profundidad de la superficie libre del espécimen a esta fuerza es:

$$h_{max} = h_e + h_r \quad (62)$$

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la selección de las condiciones y las variables de control, se consideraron estudio previos, Y. S. Kwon et al., H. Gamsjäger et al., [101-102], quienes lograron demostrar que tanto la frecuencia, el PBR y el tipo de molino, están relacionados con el incremento de temperatura en el sistema, y que posterior a un tiempo determinado de molienda (10min), la temperatura permanece constante, la cual puede aumentar o disminuir, en función del diámetro de los medios de molienda y la cantidad de polvo metálico agregado al sistema, Y. S. Kwon et al. [101], demostró que a una velocidad de 280 RPM y un a 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 es el utilizar una velocidad menor a 280RPM con descansos de 30min, lo cual asegura una estabilidad de la temperatura y un rango propicio en la formación de solución sólida, esto porque se consideró el punto de fusión del Sn, el cual es de 231.93°C, Y. F. Zhang et al., [103].

Otro factor importante que fue considerado fue el agente controlador del proceso (ACP), ya que de este dependerá el tamaño de partícula obtenido, por lo que de acuerdo al trabajo desarrollado por C. Viney et al., [104], quien utilizó una red neuronal con información de distingo ACP en el aleado mecánico de Al y Mg, observando que existe una cantidad crítica de ACP la cual afecta el tamaño del polvo aleado mecánicamente; por lo que para este trabajo se hace uso de un 2% en peso de ácido estérico, el cual le entrega los menores tamaños de partícula para tiempos largos de molienda.

La figura 21, muestra un esquema de manera general de las actividades realizadas en cada etapa del proceso del aleado mecánico para producir las aleaciones Ti-Ta-Sn y su caracterización microestructural y mecánica.

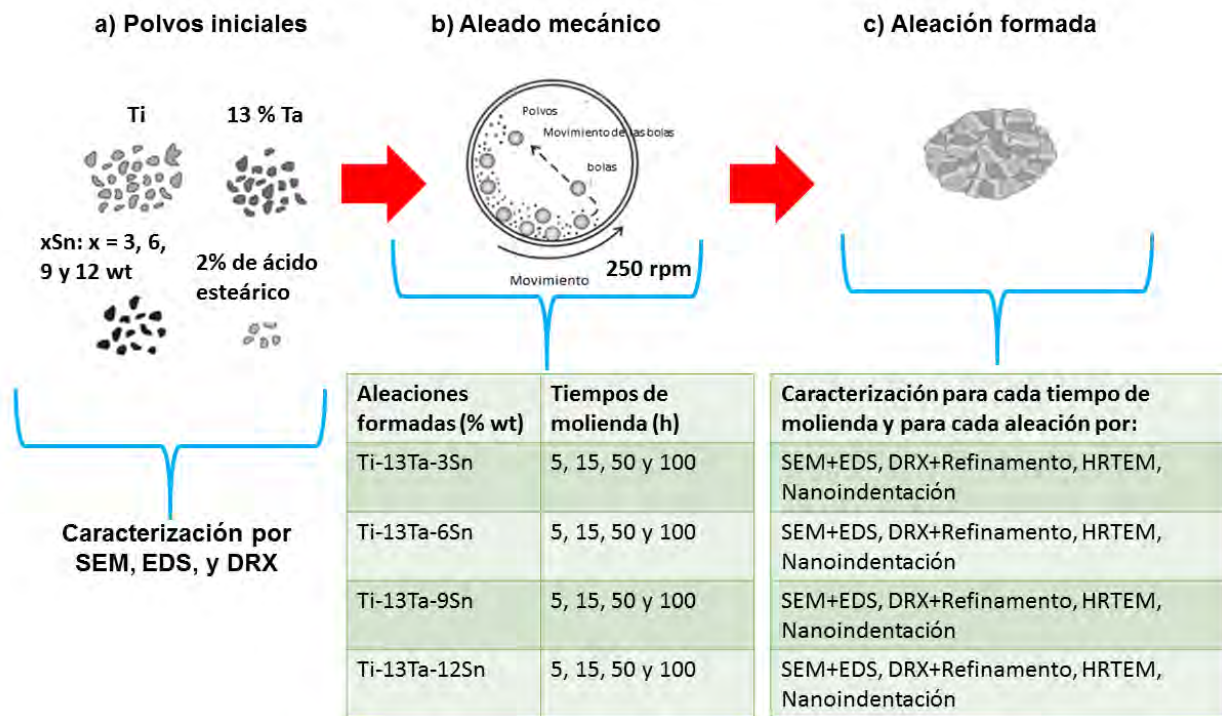


Figura 21. Diseño experimental del aleado mecánico de Ti-Ta-Sn.

3.1 Materiales

3.1.1 Polvos metálicos

Para el aleado mecánico se utilizó polvo metálico de titanio (Ti), tantalio (Ta) y estaño (Sn) comercialmente puros, cuyas características se observan en la 4.

Tabla 4. Características polvos metálicos Ti, Ta y Sn.

	Titanio (Ti)	Tantalio (Ta)	Estaño (Sn)
Marca	NOAH Tech. Co.	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Pureza	99.5%	99.9%	99.5%
Tamaño	-100mesh	-325mesh	<150µm
Impurezas (ppm)	N/A	Análisis de trazas de metales 192.3 ppm	Análisis de trazas de metales 951.2 ppm

3.1.2. Agente controlador del proceso (ACP)

Como agente de control de proceso en el aleado mecánico se usó ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), el cual es un ácido graso saturado, con un punto de fusión de $69^{\circ}C$, J. De et al., [119]. Lo anterior garantiza la sublimación, de acuerdo con las temperaturas esperadas en el AM y discutidas en el capítulo 2. Sus características se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 Características técnicas ácido esteárico

	C₁₈H₃₆O₂
Marca	G.A. Insumos y Equipos de Laboratorio
Pureza	97%

3.1.3. Medios de molienda

Se utilizó un collar de bolas de óxido de circonio estabilizada con Itria (YSZ), con diámetros de 5 mm y 10 mm, esto con el objetivo de generar una disminución del tamaño de polvo, P. Olier et al., C. Goujon et al., [120,121]. Entre ambos medios se mantuvo una relación de peso de 1:1, respetando una relación de bola polvo (BPR) de 10:1 (peso de bolas 200 g y peso del polvo 20 g). Los medios de molienda fueron adquiridos en la empresa Across International Material Processing Equipment. Las características se entregan en la Tabla 6.

Tabla 6. Características de collar de bolas ($\varnothing = 5\text{mm}$ y 10 mm de YSZ).

Propiedades y composición	Valores
Densidad aparente	5.95 g/cm ³
Zr(Hf)O₂	94.48%
Y₂O₃	5.15%
TiO₂	0.0018%
P	<0.035%
SiO₂	0.007%
Fe₂O₃	0.0009%
S	<0.03%
N	<0.25%
L.O.I (1000°C)	2.78%
Rockwell hardness	>89 HRA

3.1.4. Recipientes de molienda

Para mantener el rango de composición y evitar impurezas adicionales, los recipientes utilizados, son del mismo material que el collar (YSZ) con una capacidad máxima de 250 ml, de la empresa Across International Material Processing Equipment. Las características se indican en la Tabla 6.

3.1.5. Gas inerte

Con el objetivo de reducir la oxidación, se utilizó gas Argón de alta pureza de la empresa Linde. Las características se indican en la Tabla 7. Características técnicas del gas argón.

Tabla 7. Características técnicas del gas argón.

Marca	Linde
Densidad (21°C/1 atm)	1.656 Kg/m ³
Pureza	99.999%
Impurezas	ppm
O ₂	< 3
N ₂	< 5
CH ₄	< 0.2
H ₂ O	< 3
CO ₂	< 0.3

3.2 Equipos

3.2.1 Cámara de guantes y atmosfera de control

Con el objetivo de reducir la oxidación y mantener un medio inerte en el aleado mecánico, se realizó el montaje y la toma de muestra de los polvos, en una cámara de guantes PLAS-LABS 850-NB/EXP (figura 22) con atmosfera de argón ultra puro.



Figura 22. Cámara de guantes Plas-Labs 850-NB/EXP.

La cámara está constituida por un sistema de abrazaderas, con el objetivo de nivelar y compensar el desgaste natural de los empaques, lo cual garantiza una hermeticidad interna del medio de trabajo, se tiene una pre-cámara como medida de seguridad, en la cual se ingresa el material de trabajo, y posterior a ello se realiza un proceso de purgado de oxígeno para poder ingresar a la cámara principal.

3.2.2 Pesaje de medios de molienda y polvos metálicos

Se realiza el pesaje de los polvos metálicos y los medios de molienda en una balanza analítica ($\pm 1 \times 10^{-4}$ g), los porcentajes y pesos agregados a los recipientes se pueden observar en la Tabla 8 y Tabla 9.

Tabla 8. Pesaje de los polvos.

Muestra	Peso polvos metálicos (g)			Porcentaje Atómico			Porcentaje en Peso			2% Ácido esteárico (g)
	Ti	Ta	Sn	Ti	Ta	Sn	Ti	Ta	Sn	
Ti13Ta3Sn	11.9502	6.9913	1.0584	84	13	3	0.598	0.350	0.053	0.4000
Ti13Ta6Sn	11.1707	6.7773	2.0521	81	13	6	0.559	0.339	0.103	
Ti13Ta9Sn	10.4374	6.5759	2.9867	78	13	9	0.522	0.329	0.149	
Ti13Ta12Sn	9.7464	6.3862	3.8674	75	13	12	0.487	0.319	0.193	
Total	43.3047	26.7307	9.9646							

Tabla 9. Medios de molienda.

Medio de molienda	
Peso bolas de Ø5mm (g)	100
Peso de bolas Ø10mm (g)	100
Peso total de bolas (g)	200
PBR	10
Peso total de polvos (g)	20

Posteriormente al vaciado de los polvos metálicos y al ACP a los recipientes, se trasladan a la pre-cámara, la cual es purgada y enriquecida de gas argón (Ar), para realizar el sellado de los recipientes. Finalmente se extraen de la cámara de guantes.

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

1. Se pesan los medios de molienda, primero los de 5mm y posterior los de 10mm.
2. Se colocan los medios de molienda en su correspondiente recipiente y se les asigna a cada uno una aleación.
3. Por cada polvo metálico y ACP, se mantiene una espátula exclusiva y un vidrio reloj, para evitar contaminación cruzada.
4. En cada pesaje de polvo se realiza taración de la balanza
5. Se considera una desviación de $\pm 0.0001\text{g}$ en los polvos metálicos
6. Al tener lista la cantidad de polvo metálico, este se colocó en su superficie correspondiente
7. Se transportaron los recipientes con polvo a la pre-cámara

Nota: En el procedimiento de pesaje de medios de molienda y polvos metálicos, se debe seguir colocando primero las bolas dentro del recipiente, debido a que, en caso de ingresar primero los polvos y después las bolas, existe la posibilidad de causar ignición de los polvos metálicos.

3.2.3 Ingreso de los recipientes a la cámara de guantes

Para evitar la formación de óxidos, los recipientes cargados se colocan destapados, acorde al procedimiento 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

cámara, se ingresan los recipientes en la pre-cámara.

6. Se enriquece todo el sistema con gas argón y se cierra la puerta entre la pre-cámara y cámara.
7. Se retiran los recipientes de la pre-cámara y se realiza una purga a la pre-cámara (-25inHg), para asegurar siempre la ausencia de oxígeno en el sistema.

3.3 Aleado mecánico molino planetario Retsch PM 400

El procedimiento de montaje de los recipientes cargados con el polvo metálico fue el siguiente:

1. Se pesan los recipientes totalmente cargados, asegurando el mismo peso en ambos contenedores, con una desviación de ± 3 g.
2. Se colocan los recipientes en su base respectiva, colocando uno enfrente del otro.
3. Se monta el dispositivo de fijación del contenedor, se aprieta el dispositivo hasta lograr que se bloquee el casquillo de protección, asegurando con ello que el recipiente permanezca fijo.
4. Se programa el equipo con los tiempos de programación (Tabla 10).
5. Incluyendo intervalos on/off cada 30 min., a una velocidad fija de 250 rpm.

3.3.1 Extracción de muestras

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

1. Se limpian las espátulas y tubos de punta cónica de 2ml.
2. Se tara la balanza con el peso del tubo de punta cónica.
3. Se abre el contenedor y con la espátula se extrae polvo metálico.
4. El polvo extraído se añade a una alícuota hasta lograr obtener 0.1g.
5. Se repite el montaje de los recipientes y programación, hasta cumplir el tiempo total de molienda y las moliendas.

Tabla 10. Tiempos efectivos de molienda.

	Tiempos de molienda (h)			
Efectivo	5	15	50	100
Programado	10	30	100	200

3.4 Resumen de procedimiento experimental

Por lo tanto, el procedimiento experimental para la producción de las muestras se puede esquematzar como se muestra en la figura 23.

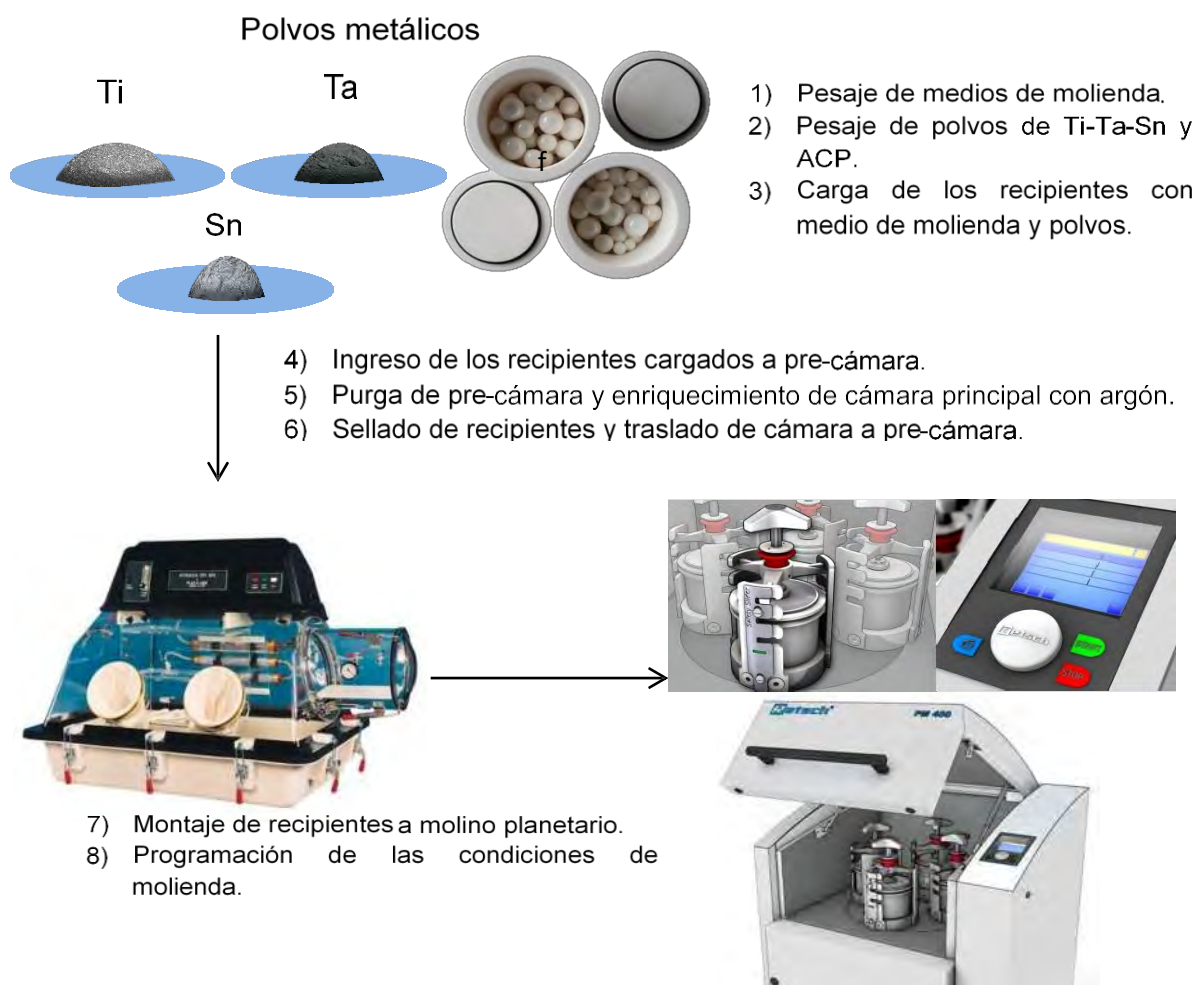


Figura 23. Esquema general del procedimiento experimental.

3.4.1 Molino planetario Retsch PM 400

El molino de bolas planetario debe su nombre al tipo de movimiento que realiza para moler los polvos dentro del recipiente, Y. Ikarashi et al., X. Chen et al., D. R. N. Correa et al., [122–124], replicando el movimiento planetario, con un mecanismo de accionamiento especial que hace girar a los recipientes alrededor de su propio eje, K. Firm et al., K. R. Rajamallu et al., J. L. Murray et al., [125–127]. Debido a este movimiento continuo dentro del recipiente, las bolas impactan y generan el proceso de aleado mecánico, L. Zhang et al., L. Lutterotti et al., [128,129]. El equipo utilizado para el presente trabajo fue un molino planetario Retsch PM 400, Figura 24.



Figura 24. Molino planetario Retsch PM 400. [122].

3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un equipo JEOL JSM 7600F, de alta resolución (1 nm), perteneciente al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, (figura 25). Las muestras fueron preparadas colocando una pequeña cantidad del polvo sobre una cinta de carbono que estaba pegada a un cilindro de aluminio. No hubo necesidad de recubrirlas con algún material conductor, debido a que son conductoras las aleaciones base Ti.



Figura 25. Equipo de microscopia electrónica de barrido JEOL JSM 7600F.

3.4.3 Difracción de rayos-X (DRX)

El equipo utilizado para el análisis de difracción fue un equipo STOESTADI MP equipado con un detector con DECTRIS MYTHEN 1K y con una radiación $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=0.15406$ nm), (figura 26). Los patrones de difracción fueron refinados con el software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD), Will G., *Powder Diffraction*, P. Scardi et al., [130,131], usando un standard de LaB6 ($a=4.1565915(1)$ Å), para la determinación del ensanchamiento instrumental, F. Sánchez-Bajo et al., [132]. Las difracciones se realizaron en un rango de 2θ entre 20° y 120° , con un paso de 0.03° y tiempo de 1.2 seg., por cada paso. Los polvos se colocaron sobre un portamuestras, teniendo precaución que los polvos quedaran al raz del portamuestras y homogéneamente presionado el polvo, evitando generar orientaciones preferenciales a las muestras.

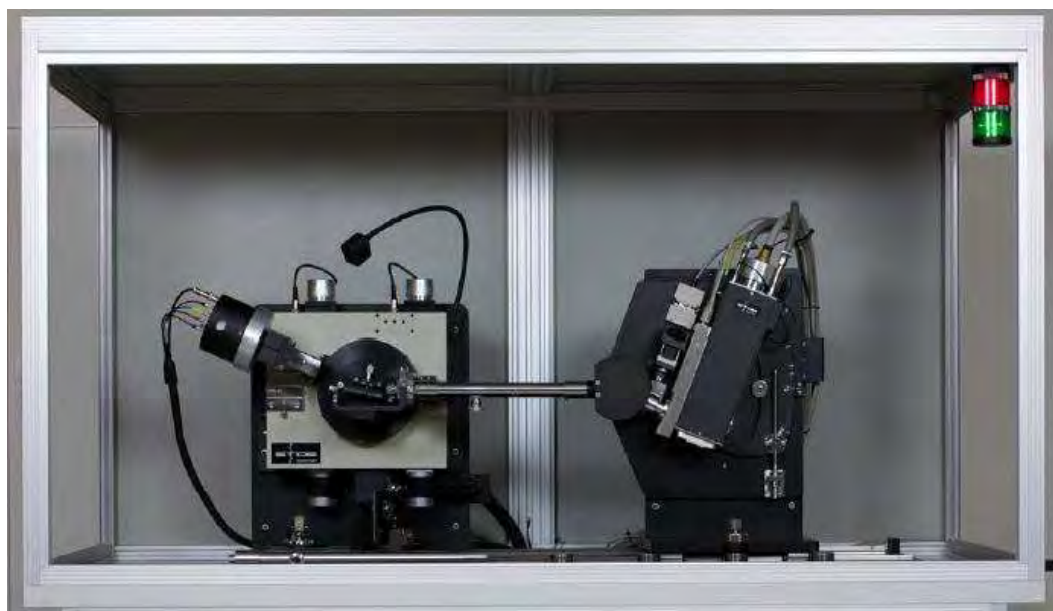


Figura 26. Equipo de difracción de rayos X multipropósito STOESTADI MP.

3.4.4 Análisis de DRX con el método Rietveld

El método Rietveld consiste en realizar un ajuste teórico de los parámetros estructurales y/o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc. Para el análisis de los patrones de difracción se utilizó una función de pseudo-Voigt, S. P. Casagrande et al., [133], la cual relaciona las funciones gaussianas y lorentzianas. El background se ajustó utilizando interpolaciones, con el objetivo de discernir la fase amorfa, lográndose realizar un ajuste teórico aceptable, L. Lutterotti et al., L. B. Mccusker et al., [134,135].

Obteniendo valores de “bondad del ajuste” (σ) y “factor del difractograma ponderado” (R_{wp}), entre un rango de 0.90-2.4 y 2.5-6.4% respectivamente. Los cuales describen la confiabilidad en los resultados obtenidos, y son calculados de acuerdo con las ecuaciones (1), (2) y (3), B. H. Toby et al., Gatan Software Team, [136,137].

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3)$$

Donde w_i es la ponderación de la intensidad observada en el ángulo i , la cual se calcula con el criterio de $w_i = 1/y_i(obs)$, donde $y_i(obs)$ es la intensidad observada en el ángulo i , $y_i(cal)$ es la intensidad calculada en el ángulo i , R_{exp} es el valor esperado para el factor R , N es el número de datos obtenidos y P es el número de parámetros. De acuerdo con los criterios de las ecuaciones (1) y (3), el mejor refinamiento se obtiene cuando R_{wp} tiende a cero y cuando σ tiende a uno, L. Lutterotti et al., L. B. Mccusker et al., [134,135].

3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El equipo utilizado fue un modelo Tecnai Supertwin, perteneciente al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, (figura 27). Para el análisis de imagen se utilizó el programa DigitalMicrograph™ 3.7.0 de la compañía Gatan, Inc., Gatan Software Team. S. Amokrane et al., [138], con el cual se compararon los dominios cristalinos respecto a los archivos PDF, utilizados en el refinamiento Rietveld. Las muestras fueron preparadas como se describe a continuación: En un vial de vidrio se colocó una pequeña cantidad del polvo sintetizado, adicionando una pequeña cantidad de alcohol isopropílico, posteriormente se llevó el vial a una tina de ultrasonido y se dejó prendida durante 15 minutos para dispersar homogéneamente los polvos en el alcohol, al final se tomó una gota con la ayuda de un tubo capilar y se colocó en una rejilla de Cu, se dejó secar y se analizó en el microscopio.



Figura 27. Equipo de microscopia electrónica de barrido Tecnai Supertwin.

3.5 Nanoindentación

3.5.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para los ensayos de nanoindentación se hicieron de la siguiente manera: se colocó polvo de la aleación metálica en un molde de un 1.5 centímetros de diámetro, figura 28, que fue llenada con resina epóxica en frío, figura 29.



Figura 28. Recipientes conteniendo la resina epóxica con los polvos



Figura 29. Resina epóxica en frío

Al endurecer la resina, fue desmontada del molde y posteriormente cada probeta fue lijada con lija de SiC de 400 hasta 2000 (figura 30) Después, fueron pulidas en paños con alúmina de $1\text{ }\mu\text{m}$ y $0.25\text{ }\mu\text{m}$ hasta obtener un acabado espejo, figura 31.



Figura 30. Lijado de las probetas con polvos metálicos de Ti-Ta-Sn.



Figura 31: pulido de los polvos con pasta de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$ y $0.25\text{ }\mu\text{m}$

Finalmente, cada muestra fue pulida con sílica coloidal, durante un tiempo de 2 horas cada, para así obtener una superficie lo más uniforme posible para los ensayos de nanoindentación. Para determinar la dureza y el módulo elástico de los polvos base titanio se utilizó un nanoindentador Hysitron Ubi 1 con punta de diamante Berkovich, que usa una carga variable de 1000 a 9000 μN . Se grabaron micrografías de fuerza atómica (AFM) de la superficie indentada en modo contacto usando la punta Berkovich, una imagen del equipo se muestra en la figura 32.

Las mediciones de nanoindentación fueron realizadas en la superficie pulida de las muestras, se realizaron cinco indentaciones en cada zona para tener confiabilidad y reproducibilidad de los resultados y en este trabajo se presenta el valor del promedio de las indentaciones para determinar las propiedades mecánicas, tales como; dureza y módulo de Young. El análisis de la curva carga-desplazamiento se llevó a cabo por el método de Oliver y Pharr. J.S. Field et al., [117]. La huella residual de las muestras fue registrada por un sistema de AFM Nanovision conectado al sistema nanoindentador.

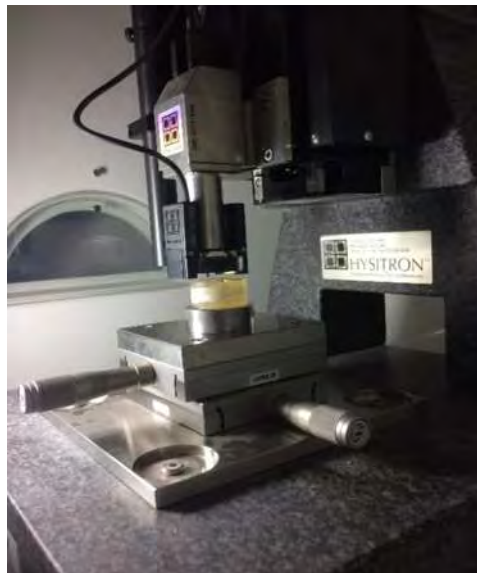


Figura 32: Nanoindentador Hysitron Ubi 1

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización por MEB

4.1.1 Polvos en estado de recepción.

Los métodos de producción de polvos metálicos comercialmente puros se pueden clasificar en: químicos, R. M. German et al., [139], físicos, I. B. Murashova et al., E. Klar et al., O. D. Neikov et al., [140-142] y mecánicos, S. Dietrich et al., I. Chang et al., F. Thummler et al., [143-145], cada uno de ellos otorga una determinada morfología y pureza al elemento.

En la Figura 33, se muestran imágenes MEB a una magnificación de 500X, de los polvos metálicos utilizados en el aleado mecánico, en la cual se aprecia claramente una diferencia en la morfología y tamaño

Los polvos de Ti (Figura 33a) muestran morfologías irregulares y esponjosas, con tamaños inferiores a 150 μm , características de los procesos industriales de producción de este elemento (método Kroll), T. Iida et al., R. B. Subramanyam et al., R. Hidreth et al., [146-148]. El polvo de Ta (Figura 33b) muestra una morfología irregular con forma de “racimos de uvas”, que es característico, de la producción por el método de reducción de sales de sodio del fluorantato de potasio (K_2TaF_7), E. G. Hellier et al., V. N. Kolosov et al., A. D. Styrkas et al., [149-151], con tamaños inferiores a los 44 μm . Mientras que los polvos Sn, presentan una forma esférica y redondeada (Figura 33c), típico de los procesos de atomización, uno de los más comunes en la producción de este elemento, M. Y. Anwar et al., Q. Wang et al. [152,153], y con un tamaño inferior a los 45 μm .

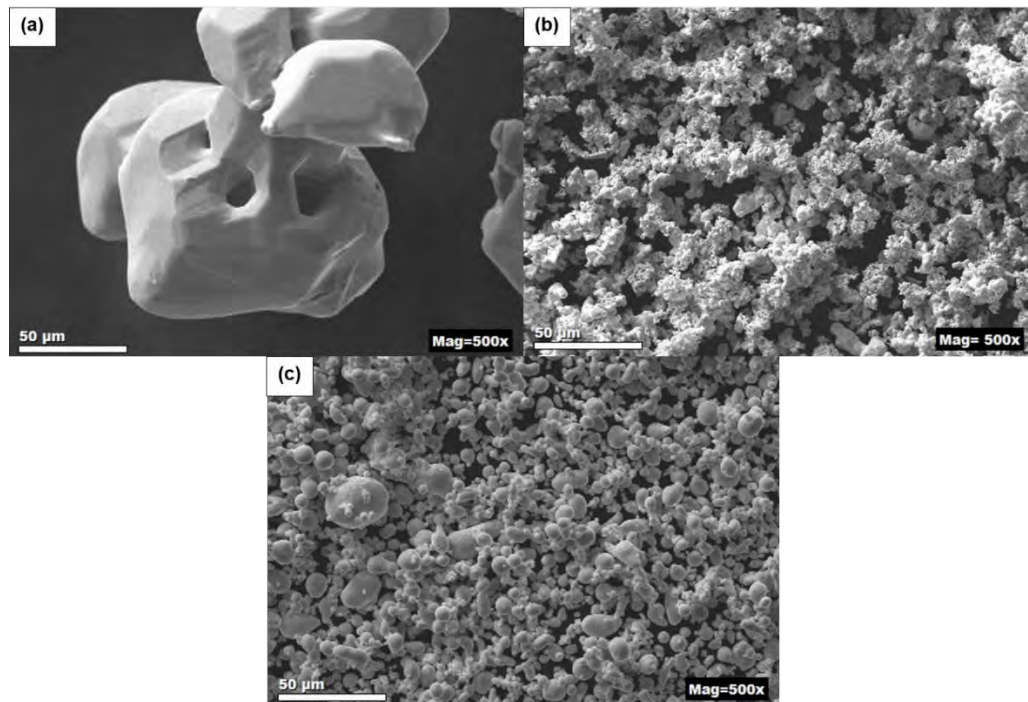


Figura 33. Imagen de MEB a 500X de los polvos comercialmente puros de (a) Ti, (b) Ta y (c) Sn.

4.1.2 Polvos aleados mecánicamente

Las imágenes MEB con magnificación de 2000x que se muestran en la (Figura 34), pertenecen al polvo de $Ti_{13}Ta_3Sn$ 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 y las fracturas que genera el proceso, J. S. Benjamin et al., [154]. Donde las deformaciones y las fracturas, dependen de las propiedades de los elementos de partida, R. M. German et al., I. B. Murashova et al., E. Klar et al., O. D. Neikov et al., S. Dietrich et al., I. Chang et al., F. Thummler et al., [139-145].

Autores como C. Suryanarayana et al. [27] y H. S. Kim et al., [157] 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.

Para el tiempo de 5 horas, se observa el fenómeno de la soldadura en frío, O. D. Neikov et al., S. Dietrich et al., I. Chang et al., [142-144], 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 65 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, S. Rosenkranz et al., [156], obteniendo medidas inferiores a los 48 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 17 μm . La deformación continua causó que los polvos se endurecieran y se fracturaran, por fragmentación, B. Guo et al., [158].

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 8 μm .

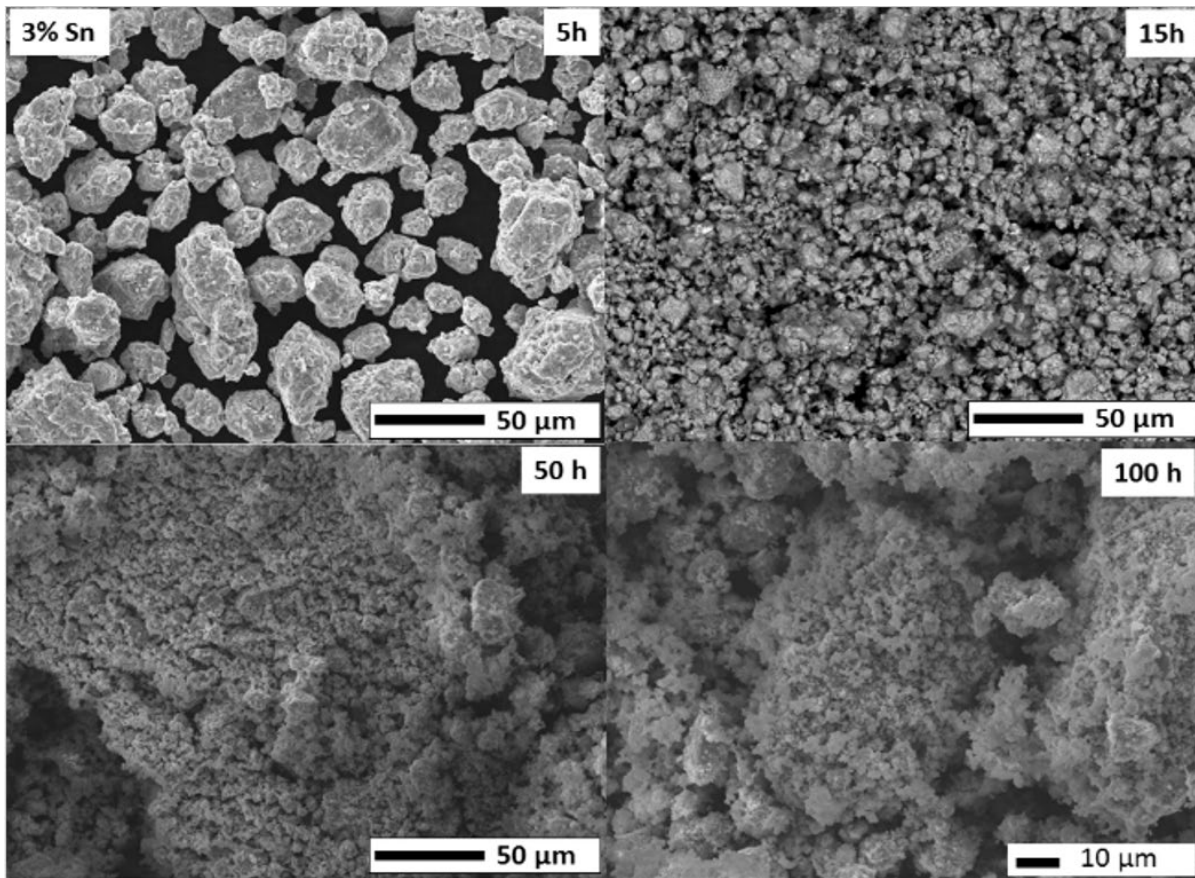


Figura 34. Imagen MEB de los polvos aleados mecánicamente de $Ti_{13}Ta_3Sn$ a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas

Para el caso del 6%Sn, se presentan imágenes MEB a 2000X en sus respectivos tiempos de molienda (Figura 35), 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 3%Sn. Esta disminución de partículas permitió establecer que, el Sn altera la energía de superficie, al generar con las mismas condiciones de AM un área de superficie mayor, R. DeHoff et al., [159].

Para el tiempo de 5 horas, se obtuvieron dimensiones inferiores a los 55 μm , con aglomeración y soldadura en frío de partículas irregulares, en menor cantidad que la aleación con 3%Sn.

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, C. Aguilar et al., [160], con medidas inferiores de 20 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, C. Aguilar et al., [161].

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., [75], 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 , 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.

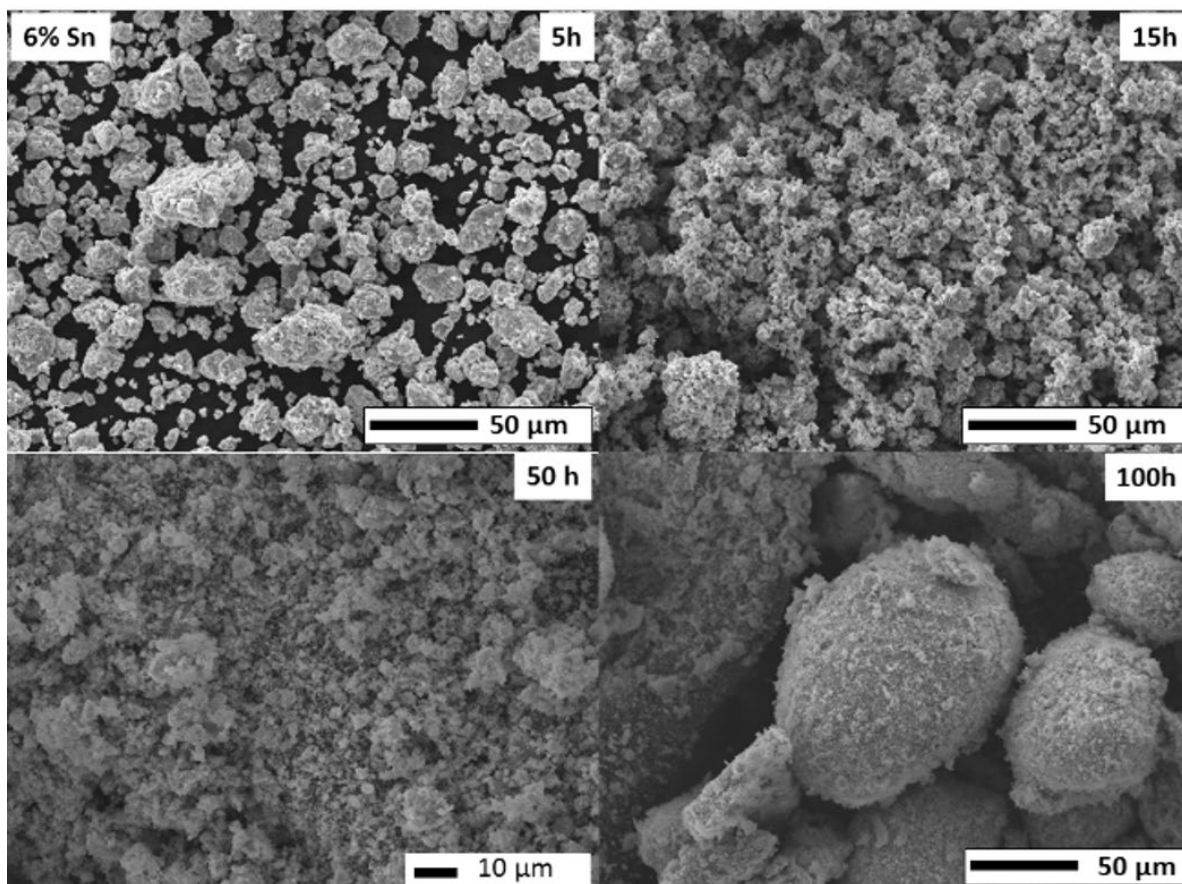


Figura 35. Imagen MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti₁₃Ta₆Sn a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas

Para la aleación 9% Sn en el tiempo de 5 horas (figura 36), se presentaron polvos con una morfología acicular de diámetros entre 0.2-0.5 μm , la cual es apreciable a más aumentos, este efecto no se observó en las aleaciones de 3% y 6% de Sn. Los polvos no presentan soldaduras de forma de hojuelas, y los tamaños obtenidos en los polvos son mayores que el 6%Sn. Por lo que, se puede considerar lo reportado por C. Aguilar et al., M. Dittrich et al., [161-162], quien describió que en el aleado mecánico, se debe de tener presente un material dúctil que actúe como anfitrión (aglomerante) de las partículas con mayor dureza. Por lo tanto, debido a la propiedad dúctil del Sn, se promueve la aglomeración, afectando la energía entregada al sistema y retardando el fenómeno de fractura, obteniendo un tamaño inferior a los 65 μm .

Para el tiempo de 15 horas no se observa el crecimiento acicular, 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 6% at Sn en el tiempo de 15 horas, obteniendo un tamaño inferior a los 40 μ m.

En el tiempo de 50 horas, se observa una morfología redondeada, de tamaño inferior a los 5.5 μ m. Este cambio se puede asociar a las fallas por fatiga y/o fragmentación, M.A. H. Gepreel et al., [10]. Efecto presentado también por la aleación con 6%Sn, 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 un incremento en el tamaño de los polvos, con medidas inferiores a los 8 μ m, este aumento del diámetro, 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 6%Sn.

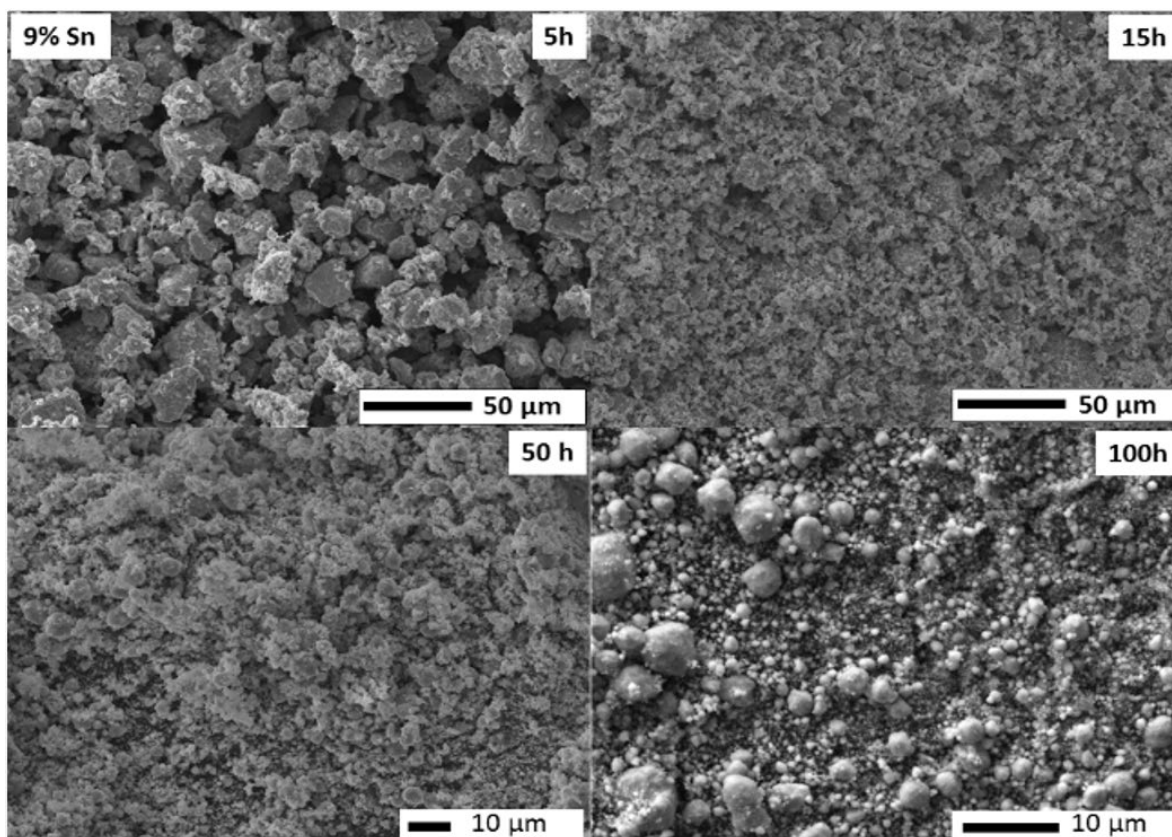


Figura 36. Imagen MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti13Ta9Sn, en los tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas

Para la aleación Ti13Ta12Sn, en el tiempo de 5 horas, figura 37, se observó tamaños inferiores a los 65 μm , con una morfología irregular. 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. [163], 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 Sn, se presenta un efecto similar de empaquetamiento e interacción dúctil-frágil, indicando que el Sn altera la energía superficial del sistema.

En periodo de tiempo de 15 horas, se aprecia “nubes de partículas”, causado por la disminución de tamaño y la aglomeración de los polvos metálicos, J. Lu et al., Ashby et al., [54,55]. Indicando que entre el periodo de 5-15 horas, los polvos presentaron una

acumulación de defectos cristalinos y posteriores a ello la fractura [66], obteniendo tamaños inferiores a $15\ \mu\text{m}$ y homogenización en el tamaño.

En el periodo de 50 horas, los polvos comenzaron a presentar una morfología redondeada. Indicando un cambio en su energía de superficie, adquiriendo medidas por debajo de los $10\ \mu\text{m}$, con aglomeración de partículas.

Para el tiempo de 100 horas, los polvos adquirieron tamaños inferiores a los $8\ \mu\text{m}$, por lo que se entre el periodo de 50-100 horas, los polvos metálicos se encuentran en estado estacionario, E. Chicardi et al., [81]. Esto debido al poco cambio en sus dimensiones y al fenómeno de redondeo, que está relacionado con la minimización de la energía de superficie, Z. Li et al., [82]. Por lo que, en estos periodos de molienda, se está obteniendo una fase estable, como lo observado en la aleación con 6%atSn, donde fue posible llegar a un estado estacionario.

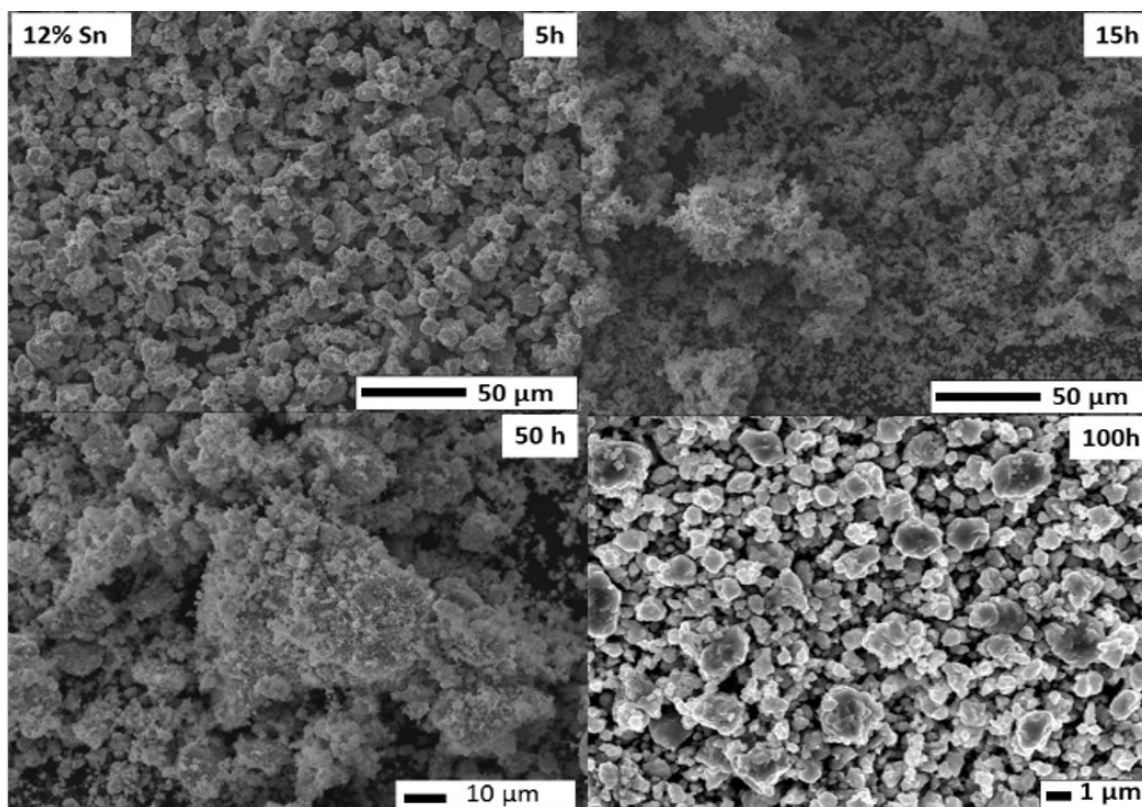


Figura 37. Imagen MEB de los polvos aleados mecánicamente de Ti₁₃Ta₁₂Sn, a tiempos de 5, 15, 50 y 100 horas

Las (figuras 38-53), muestran los análisis de EDS y mapeos químicos elementales de las muestras después de los diferentes tiempos de molienda a diferente concentración de Sn. En los mapeos mostrados en las siguientes figuras se puede apreciar una distribución homogénea de los elementos a nivel macroscópico como el Ti, Ta y Sn en los polvos molidos. Para las aleaciones con 3%Sn (Figuras 38, 39, 40, 41) se observa que desde el tiempo de 5 horas se presenta una homogenización total de todos los elementos. Además, a partir de las 15 horas de molienda, se inicia la contaminación de Zr, causado por el desgaste de los medios de molienda.

En las imágenes de la aleación con 6% Sn, (figuras 42, 43, 44, 45), se observa una mezcla homogénea de los polvos. Pero a diferencia con el 3% Sn, la presencia de Zr, es menor en todas las horas de molienda, por lo que, al incrementar el Sn, 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 9%Sn (figuras 46, 47, 48, 49), que las partículas aciculares observadas en el tiempo de 5h, contienen en su mayoría Sn. Por lo tanto, a partir del 9%Sn, 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 Sn.

Para la aleación de 12%Sn (figuras 50, 51, 52, 53) 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 H.Putz et al. [164], concluyo que al disolverse el Nb 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. Otro dato a analizar es que las líneas $K\alpha$ del P y Si, se traslapan con las líneas $L\alpha$ del Zr y Ta respectivamente, lo que ocasiona que al mapear dichos elementos queden traslapados

como si se tratara del mismo material, como se puede observar en los mapeos (figuras 38-53).

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 Sn altera el comportamiento de la soldadura en frio, 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 O, efecto comúnmente reportado en el AM, C. Suryanarayana et al., [27].

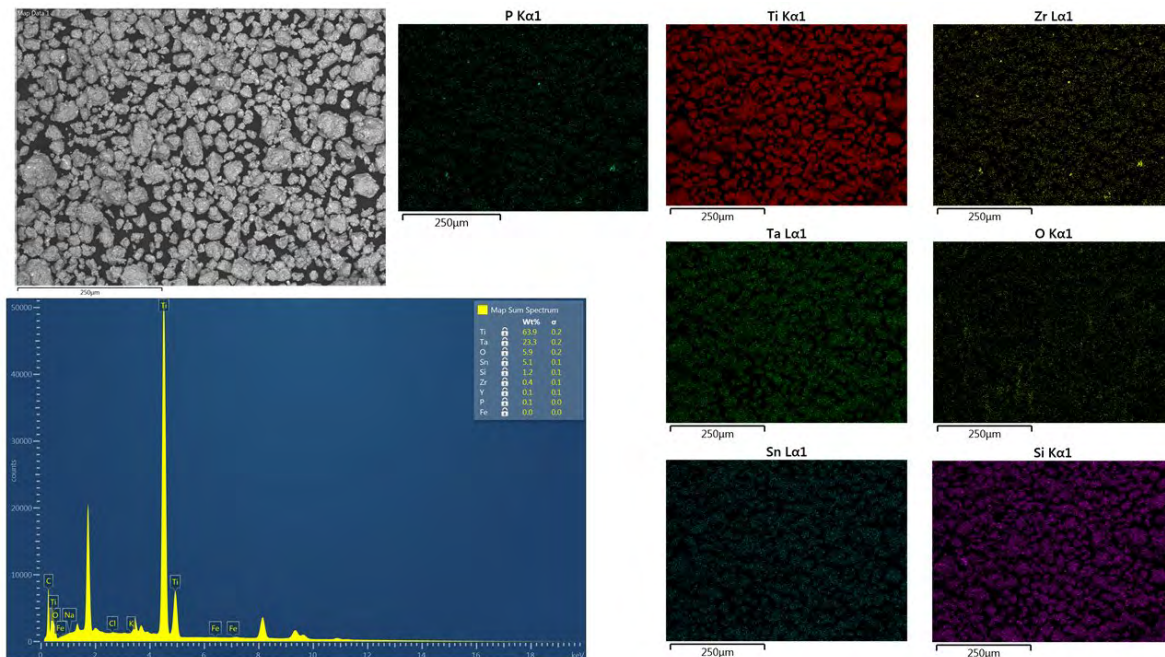


Figura 38. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 5 h de molienda.

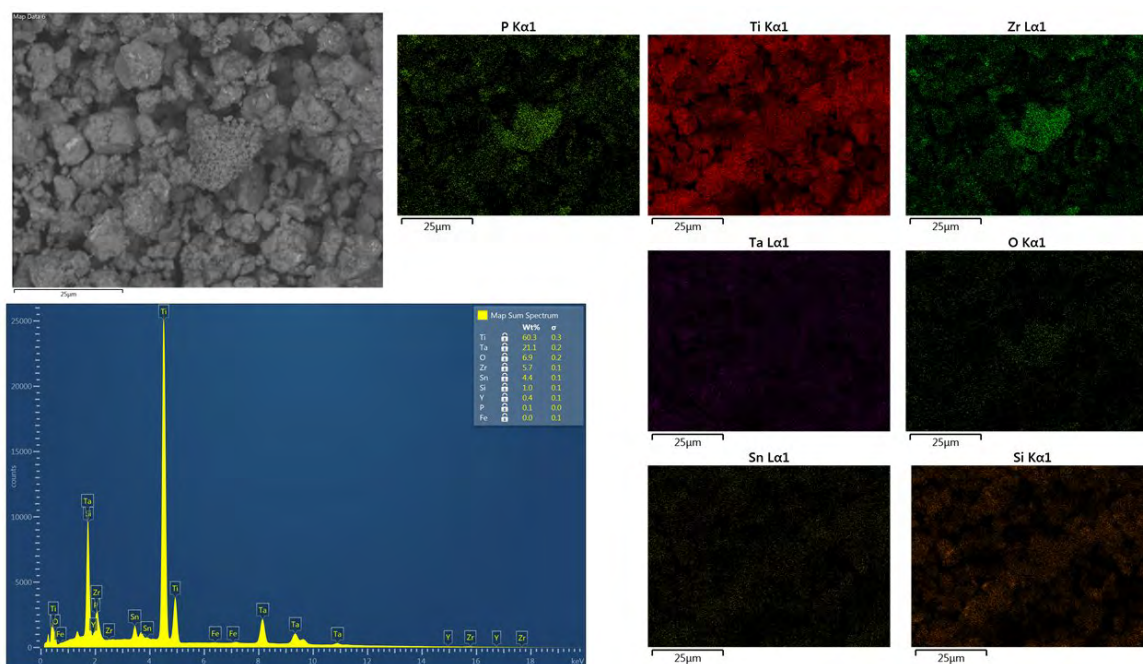


Figura 39. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 15 h de molienda.

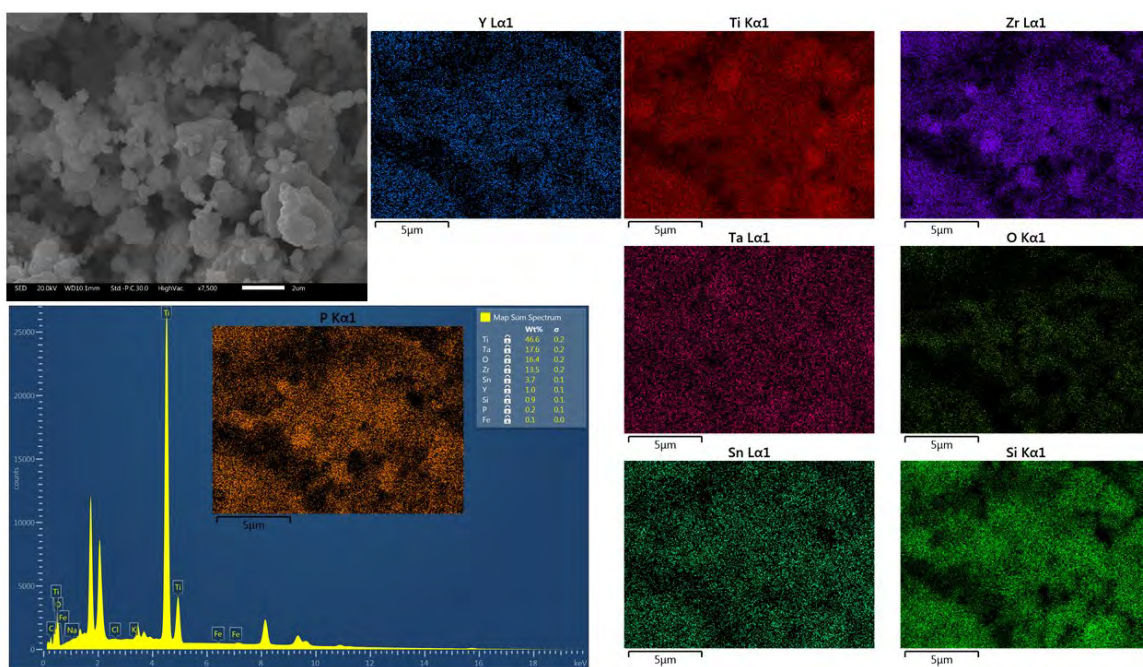


Figura 40. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 50 h de molienda.

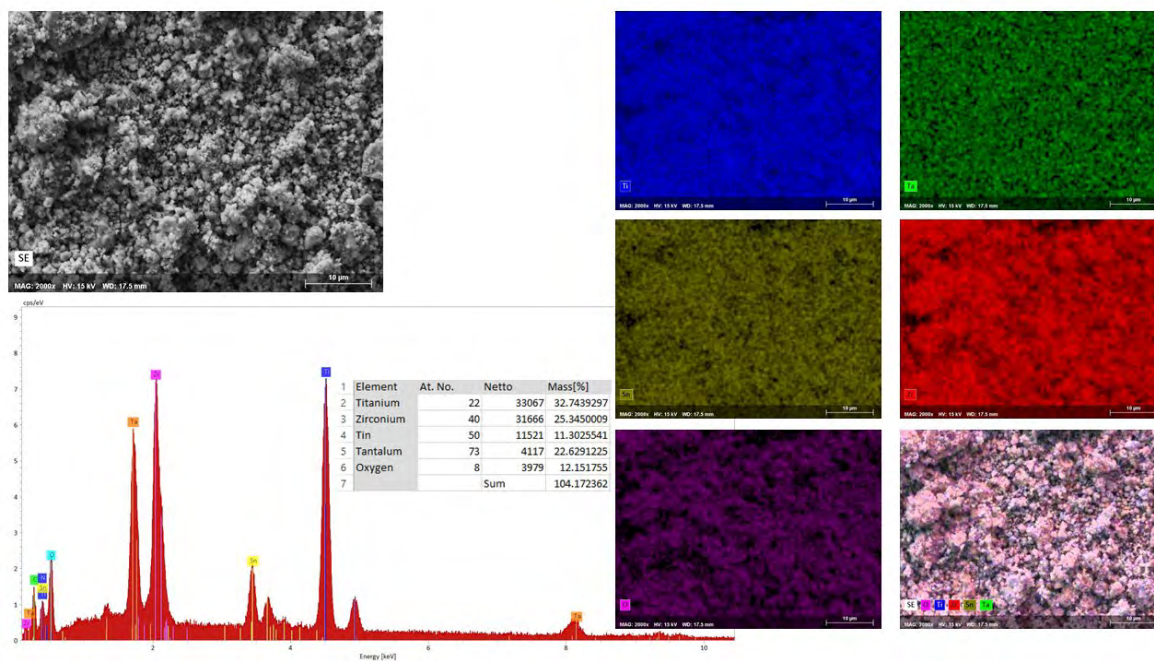


Figura 41. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 3% Sn y 100 h de molienda.

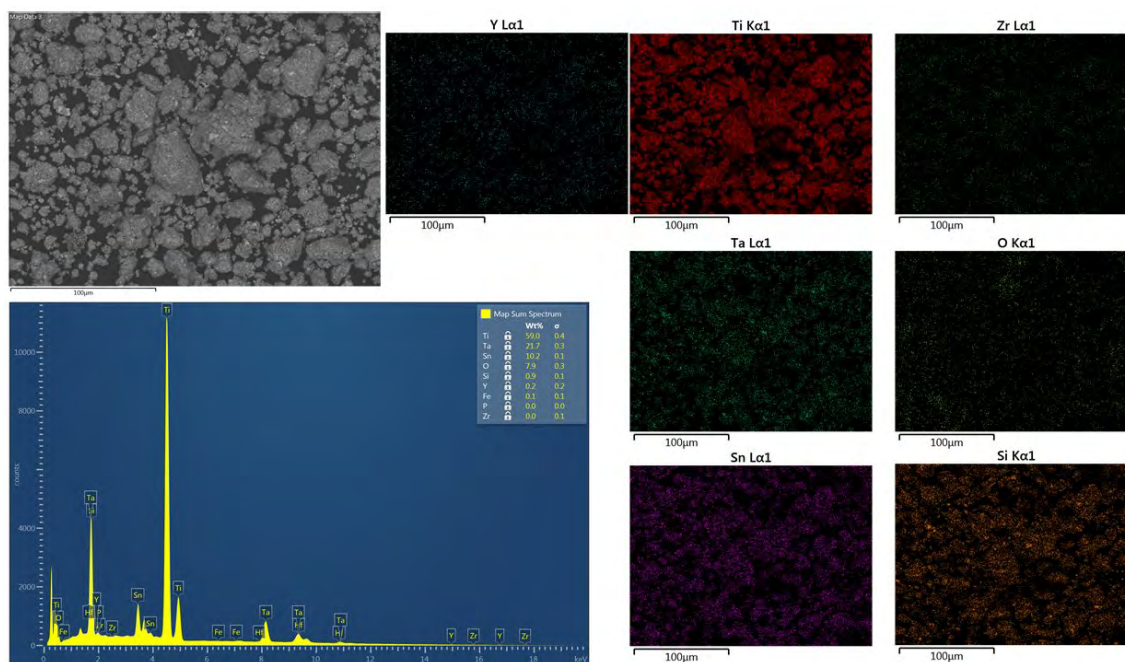


Figura 42. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 5 h de molienda.

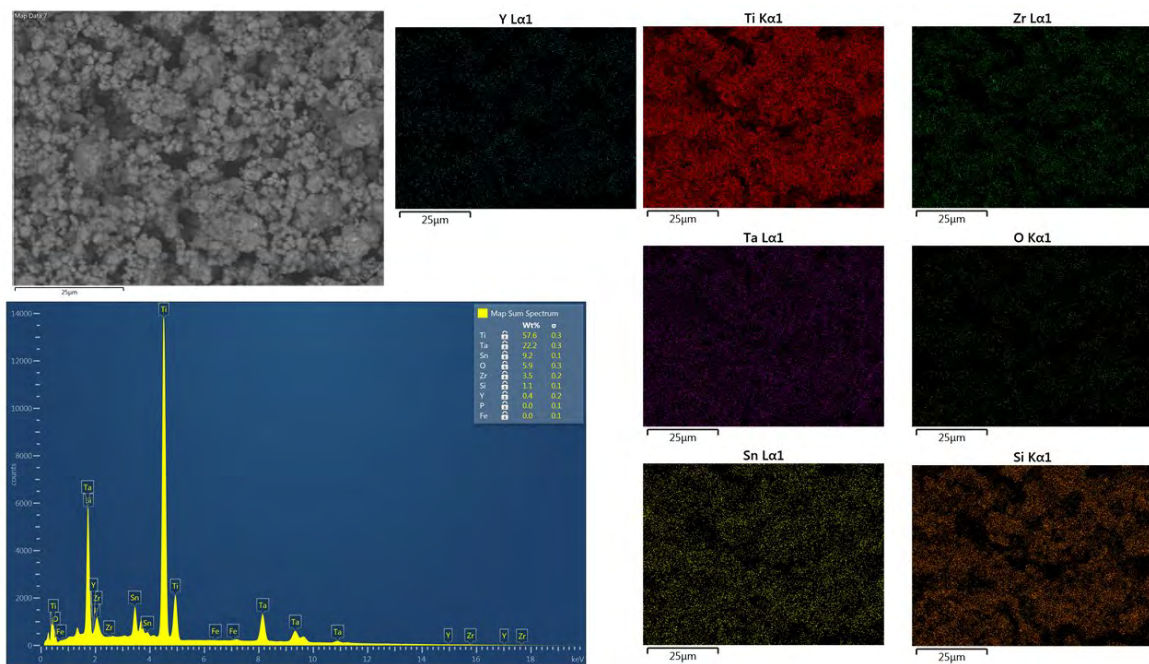


Figura 43. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 15 h de molienda.

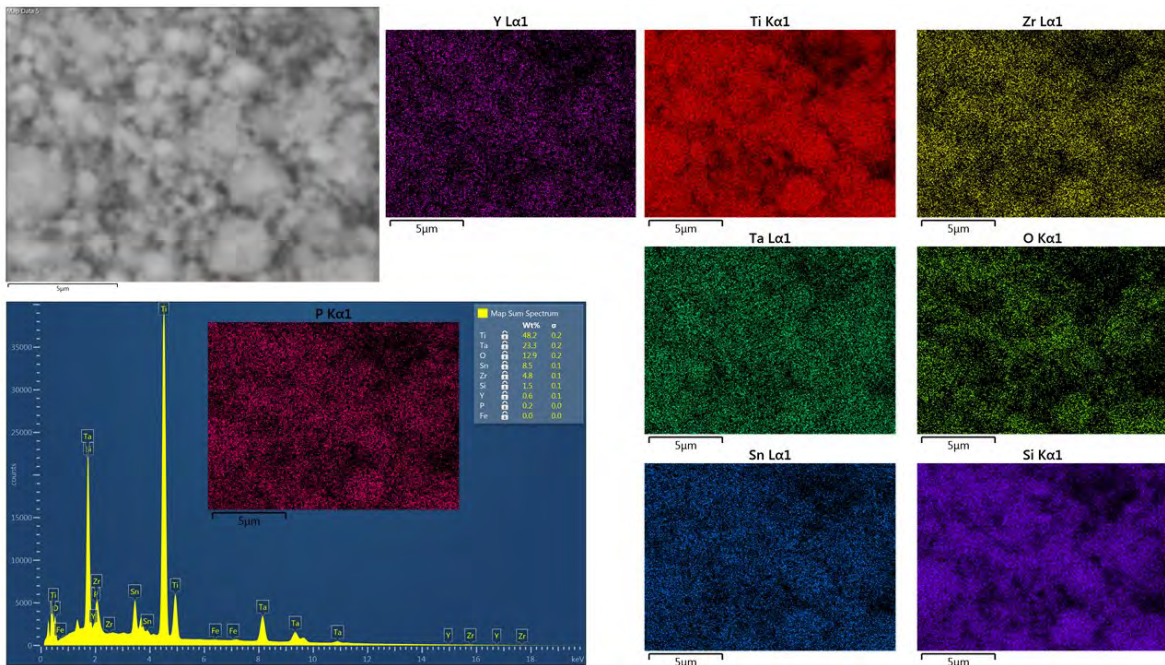


Figura 44. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 50 h de molienda.

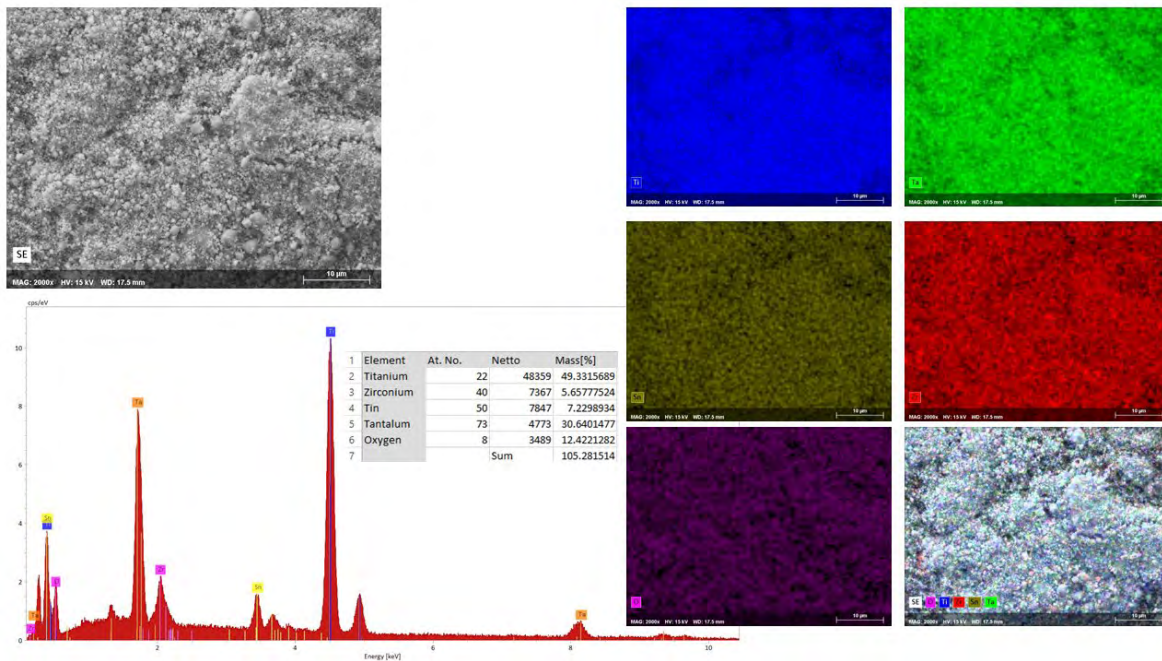


Figura 45. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 6% Sn y 100 h de molienda.

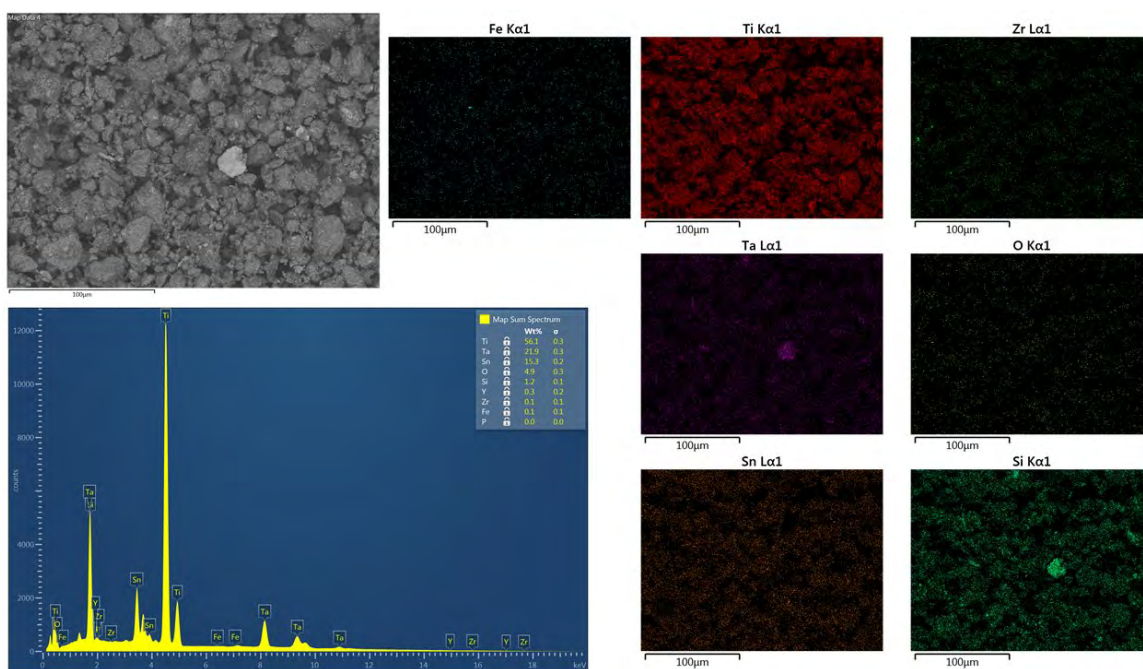


Figura 46. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 5 h de molienda.

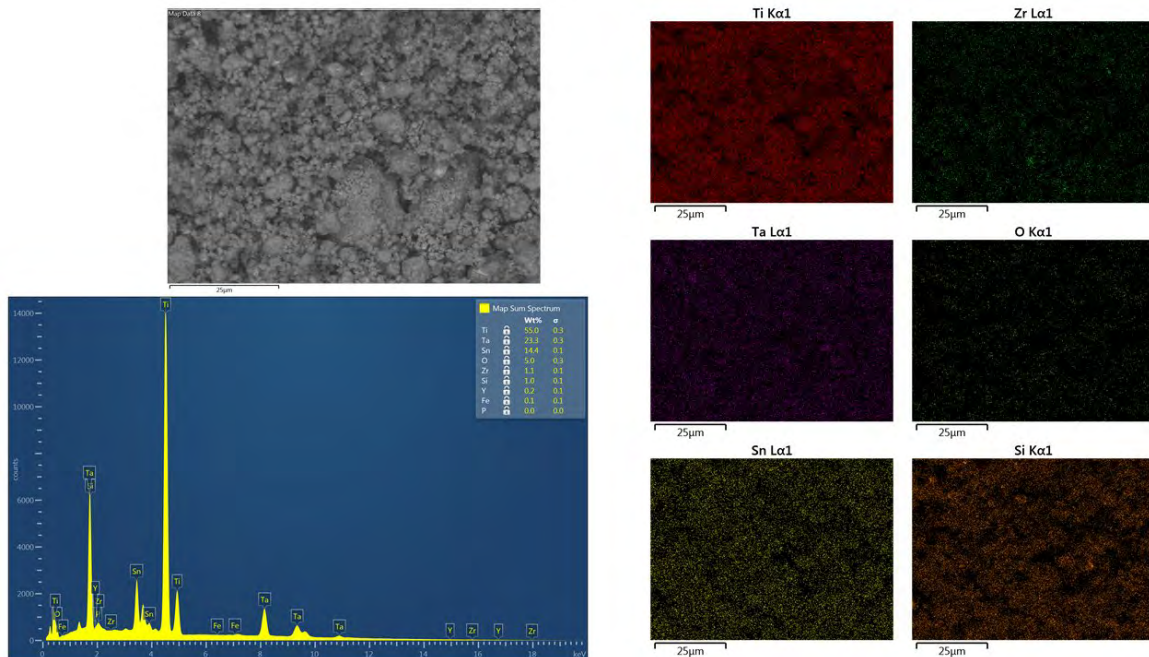


Figura 47. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 15 h de molienda.

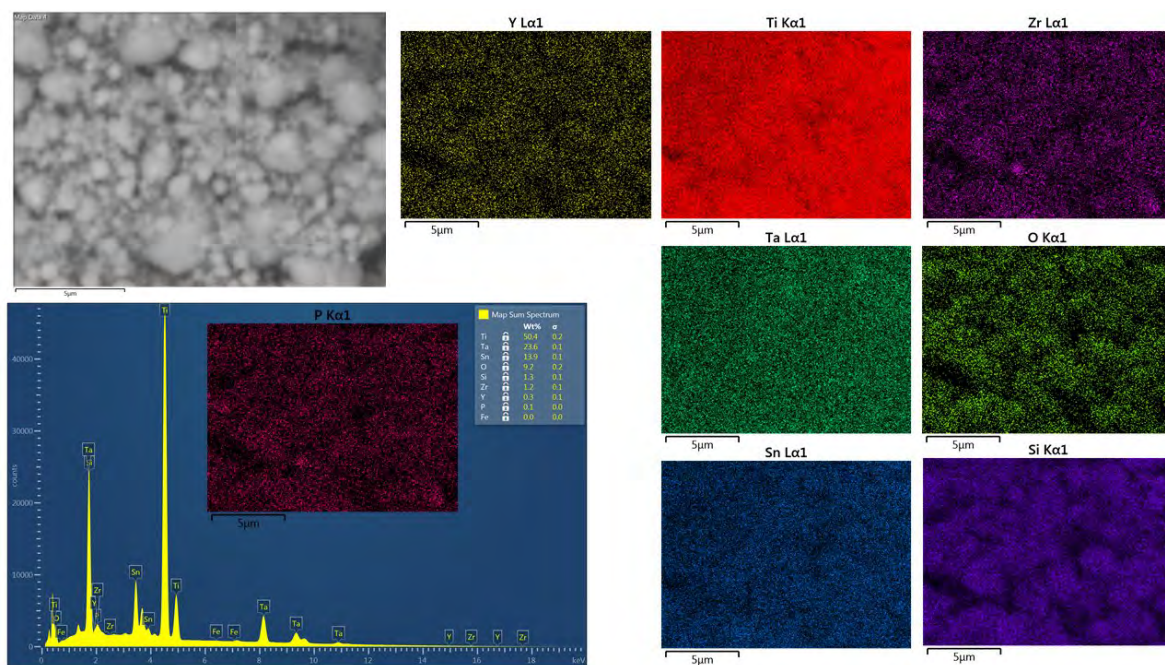


Figura 48. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 50 h de molienda.

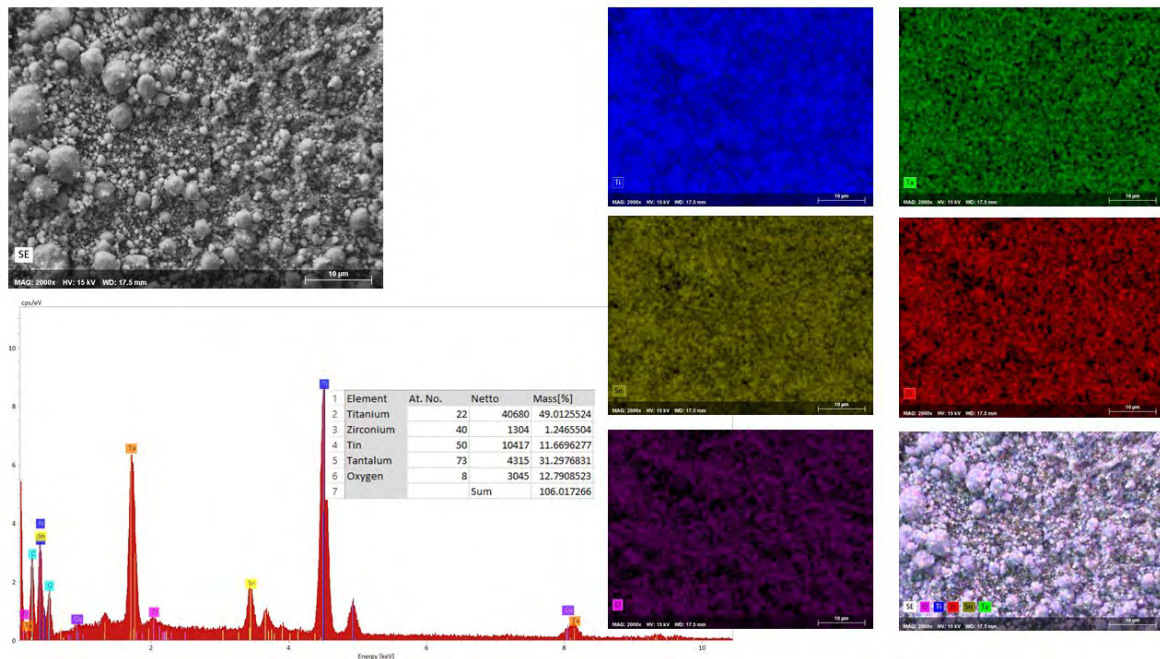


Figura 49. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 9% Sn y 100 h de molienda.

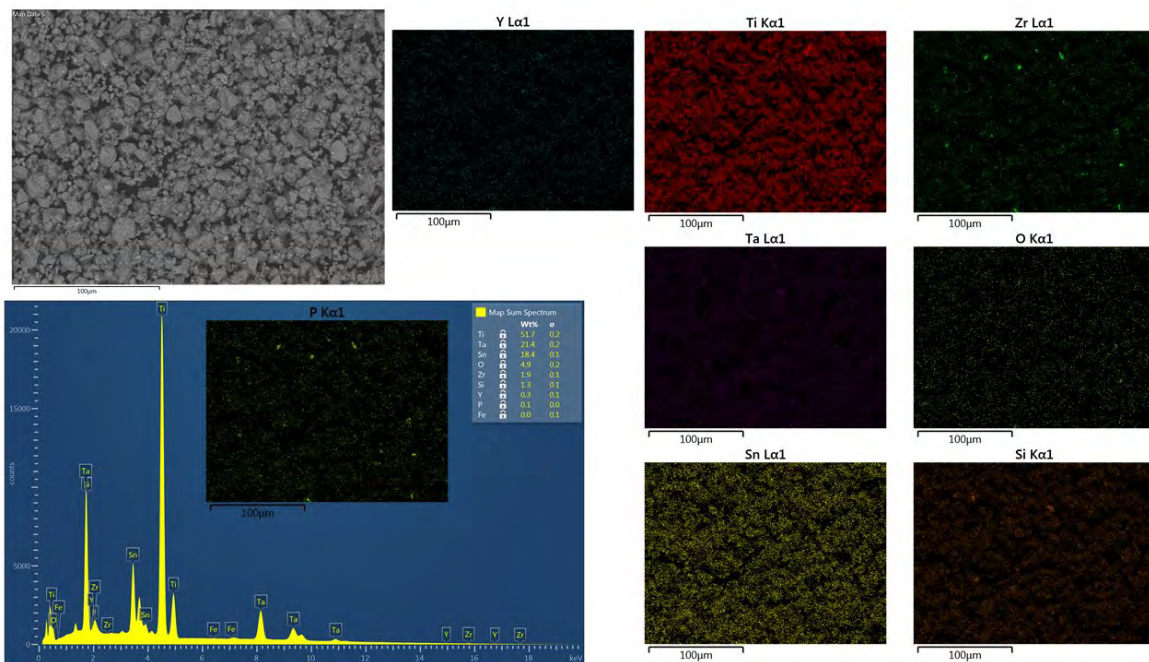


Figura 50. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 12% Sn y 5 h de molienda.

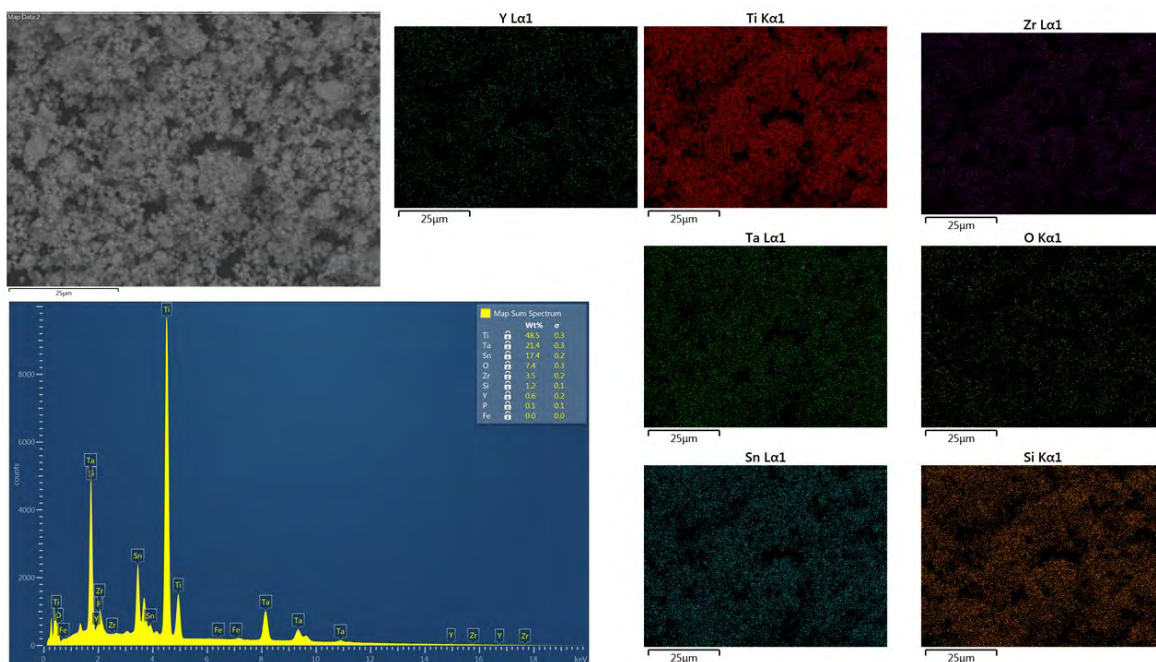


Figura 51. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 12% Sn y 15 h de molienda.

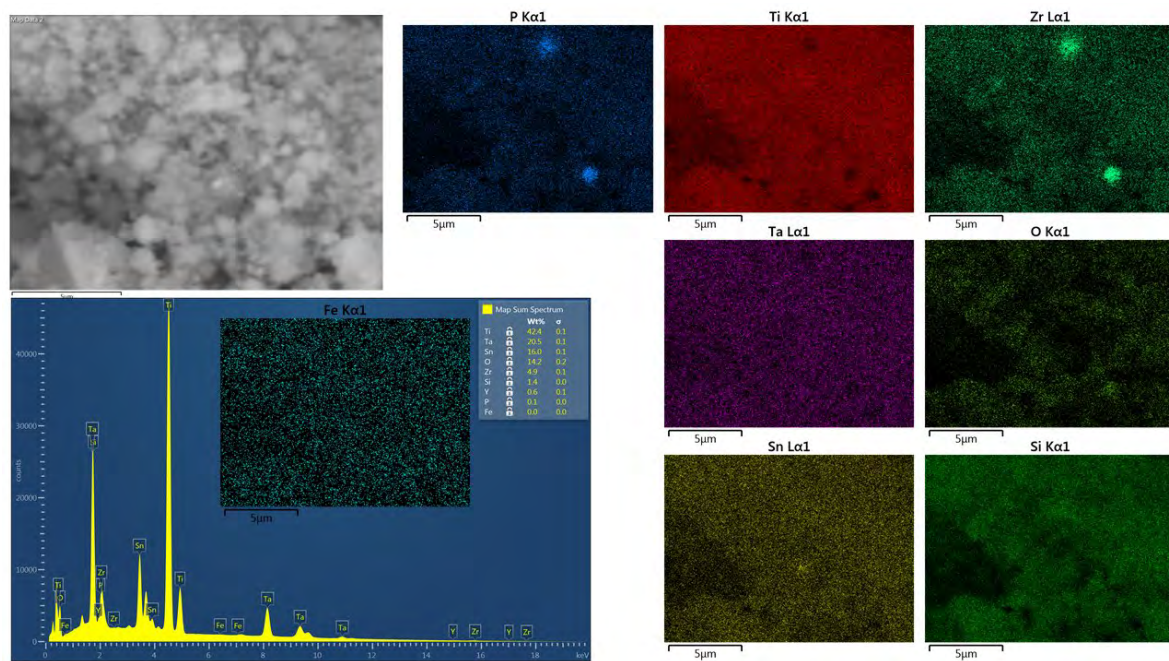


Figura 52. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 12% Sn y 50 h de molienda.

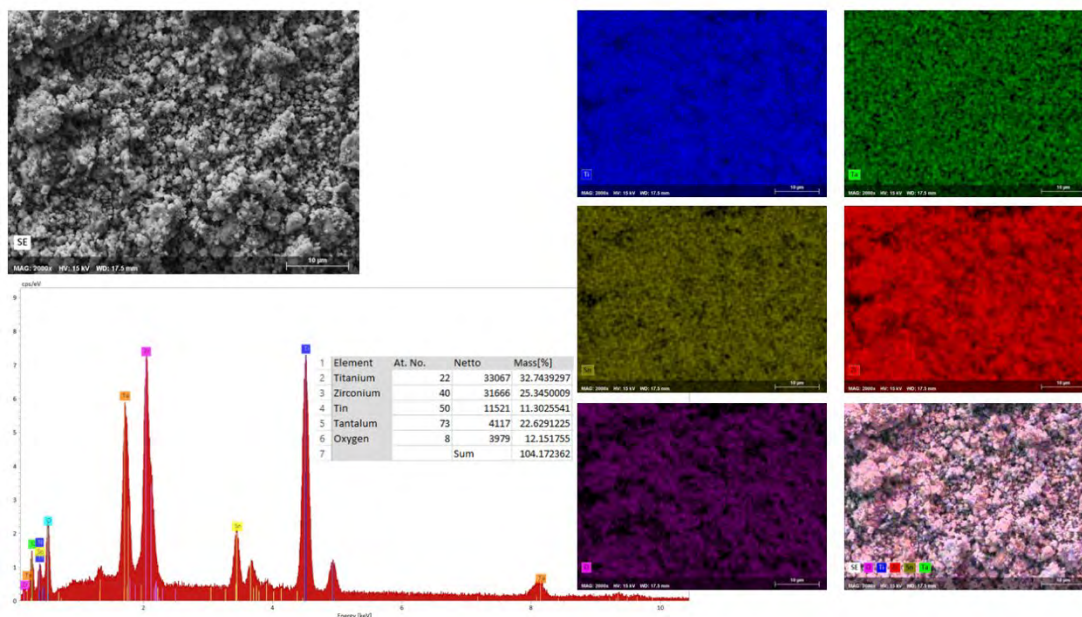


Figura 53. Análisis de EDS y mapeo de la distribución elemental de los polvos molidos con 12% Sn y 100 h de molienda.

4.2 Caracterización por difracción de rayos-X (DRX)

4.2.1 Análisis de los patrones de difracción de rayos X (DRX)

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 54, se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos cp. Sus estructuras cristalinas fueron indexadas con la base de datos powder diffraction file (PDF, en español archivo de difracción de polvo) y el programa Match, Q. Yu et al, [165]. El Ti figura 54a tiene una estructura cristalina HCP (hexagonal compacta) con grupo espacial $P6_3/mmc$ característico de la fase Ti- α .

Para el Ta figura 54b se identificó una estructura BCC (cubica centrada en el cuerpo) con grupo espacial $Im-3m$ propio de la fase Ta- α , y para el Sn (figura 54c) se identificó la fase Sn- β , con estructura tetragonal y grupo espacial $I4_1/amd$. Todas las fases mencionadas, son estables a temperatura ambiente.

El análisis de difracción de rayos X de los polvos de partida, es de gran ayuda ya que, con esta información es posible identificar los cambios en la estructura cristalina de la aleación, en función del tiempo de molienda.

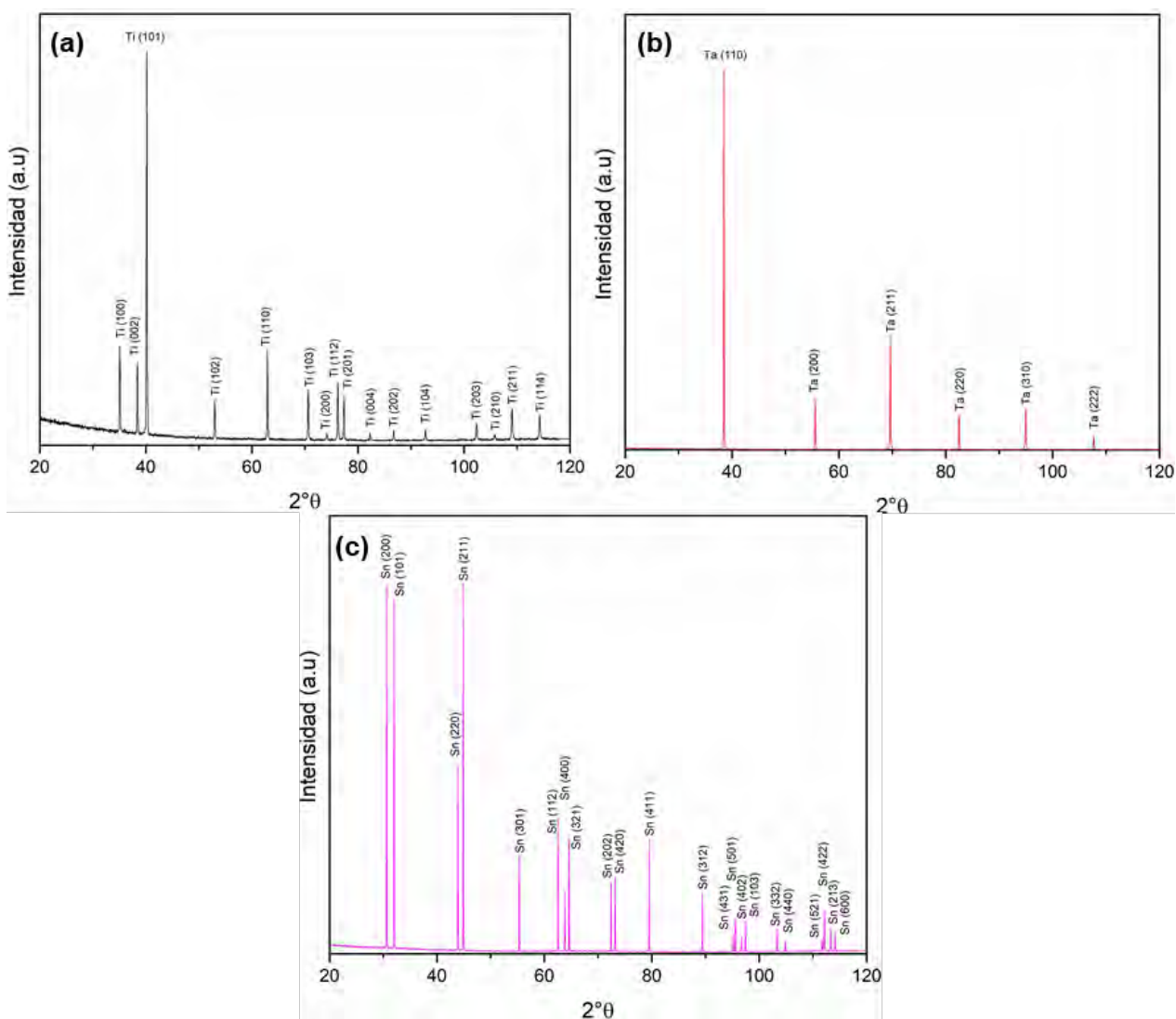


Figura 54. Patrones de difracción de rayos X de los polvos metálicos comercialmente puros de (a) Ti, (b) Ta y (c) Sn.

En la figura 55 se muestran los resultados de difracción de los todos los polvos aleados en las distintas horas de molienda (5, 15, 50 y 100 horas). Se identifica en todos los difractogramas los siguientes fenómenos: i) tendencia a formación de solución sólida, ii) formación de fase amorfa, iii) transformaciones de fases y presencia de contaminación

ZrO₂Y₂O₃ proveniente de los medios de molienda.

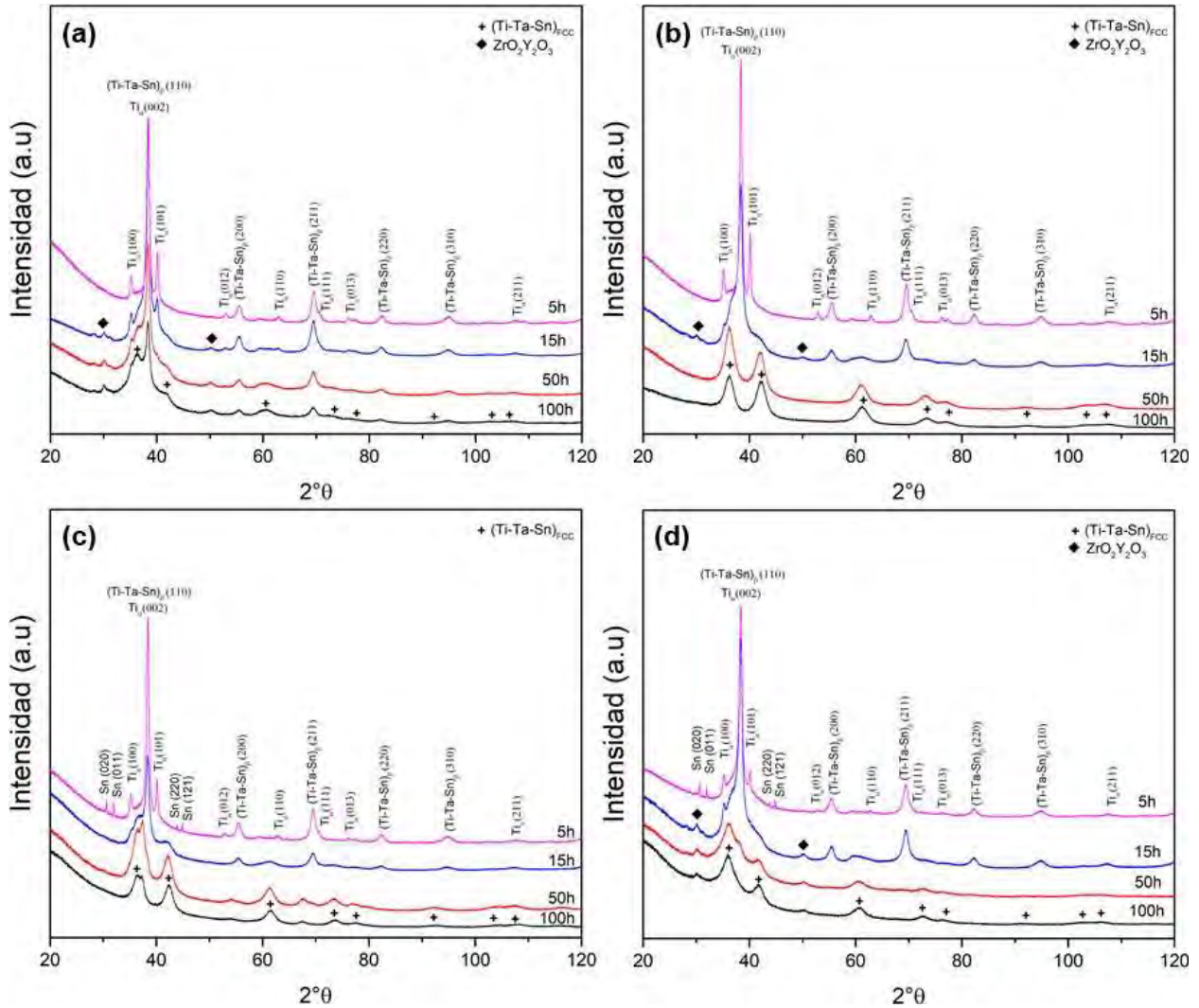


Figura 55. Patrones de difracción de rayos X de polvos molidos durante 5, 15, 50 y 100 horas, (a) Ti-13Ta-3Sn, (b) Ti-13Ta-6Sn, (c) Ti-13Ta-9Sn y (d) Ti-13Ta-12Sn.

Para el tiempo de 5 horas con 3 y 6%Sn (figura 55 a y b), se observa una similitud en los difractogramas, visualizándose la ausencia de los reflejos del Sn, fenómeno que indica la solubilidad total del elemento. Se observa el inicio de la formación de una solución sólida Ti-β. Mientras que con porcentajes de 9 y 12 Sn (figura 55 c y d), se observan difracciones del Sn en los planos (020), (011), (220) y (121), indicando la posible saturación, en la formación de soluciones sólidas de Ti-α y Ti-β.

Para todos los casos antes mencionados, se pueden observar factores en común, i) la presencia de los reflejos de soluciones sólidas de Ti- α y Ti- β y ii) ensanchamiento de todos los reflejos, indicando la presencia de microdeformaciones y disminución del tamaño de cristalita, H.Putz et al., [164]. Este efecto ha sido también reportado por los autores E. Chicardi et al. [81] en aleaciones de TiTaNbMn y C. Salvo et al. [163] en una aleación de Al₈₇Ni₈La₅, quienes adjudicaron dicho fenómeno a las deformaciones inducidas en el proceso de aleado mecánico.

En el periodo de 15 horas (figura 55), se observa en todas las aleaciones, el inicio de la transformación de la fase Ti- α y la solubilización del Sn para 9 y 12%, marcado por la disminución de los reflejos más intensos de dichas estructuras. Además, se observa la presencia de reflejos pertenecientes al compuesto ZrO₂Y₂O₃, como contaminación de los medios de molienda. Esto está acorde a los resultados obtenidos por análisis EDS, (figuras 38-53).

Los difractogramas pertenecientes a las 50 horas de molienda (figura 55), se nota una diferencia en la intensidad de los reflejos de Ti- β , para todas las aleaciones, con lo cual se puede establecer la transformación de esta fase. Con el 3%Sn las fases presentes son Ti- α , Ti- β y una tercera fase, con estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC). Esta corresponde a las “jorobas” que se presentan en el costado derecho del reflejo (110) del Ti- β . Las aleaciones de Ti con fase FCC se han reportado en películas delgadas, D.V.A.N. Heerden et al., [166], multicapas, T.N. Prasanthi et al., D.L. Zhang et al., [167,168] y polvos molidos, A.S. Bolokang et al., I. Manna et al., P. Chatterjee et al., A. Aguayo et al., [169-172]. Dónde Q. Yu et al., [165] estudio la formación de la fase fcc en aleaciones de Ti a elevadas temperaturas, y encontraron que la transformación de hcp a fcc ocurre a temperaturas del alrededor de 600 °C y que la fase fcc es estable a temperatura ambiente, observando también que la fase fcc presentaba una plasticidad considerable basada en dislocaciones.

Para 6%Sn se observa un cambio total en la estructura cristalina, identificando la formación de la fase metaestable Ti-FCC. Transformación reportada por Z. Li et al. [82]

en una aleación TiNbMn. R. M. German et al. [139] reportó una transformación similar en una aleación binaria de TiMg, adjudicando la formación de la fase Ti-FCC, a las fallas de apilamiento de la estructura cristalina Ti-HCP. En tanto, los autores, S. Xiong et al, [173] y A. I. Glavatskikh et al., [174], reportaron la transformación de Ti- α a Ti-FCC, concluyendo que la deformación plástica es responsable de esta transformación y que esta transformación viene acompañada de un refinamiento de grano.

En la aleación con 9%Sn se presenta un fenómeno similar al del 6%Sn, sin embargo, aún con la presencia del plano (110) de Ti- β . Dicho plano presenta un leve desplazamiento angular, lo cual puede ser asociado a la difusión y los esfuerzos inducidos por el aleado mecánico, de acuerdo con lo reportado por Dittrich et al. [143], quien observó un fenómeno similar para una aleación de Al₈₇Ni₈La₅, reportando que el desplazamiento angular, indica un cambio en el parámetro de red, asociado a la difusión-intersticial de los elementos y los esfuerzos inducidos. Por lo que se puede establecer que la fase Ti- β , pasa a formar la solución sólida Ti-FCC, que está presentando difusión sustitucional y deformación de su estructura cristalina.

Para el 12%Sn, al analizar el patrón de difracción de rayos X, se puede identificar una gran cantidad de microdeformaciones y bajo tamaño de cristalita de la estructura Ti- β , asociadas al ensanchamiento del reflejo del plano (110). Al no presentar desplazamiento angular en el plano (110), como el que se observó con 9%Sn, es posible establecer que el parámetro de red del Ti- β permanece constante y que únicamente está deformándose. Indicando que el Sn retarda la formación de la solución sólida Ti-FCC, afectando el parámetro de red, efecto también reportado Aguayo et al., [172], Xiong et al., [173], B. Guo et al., [158], en una aleación de Ti-Ta con adición de Sn, concluyendo que con la adición de más del 5%Sn incrementa el parámetro de red.

Finalmente, para el tiempo de 100 horas de molienda (figura 55), con 3%Sn, se observa únicamente la presencia de los reflejos (110), (200) y (211) de la solución sólida Ti- β . Incrementando la presencia de los planos de la estructura Ti-FCC, indicando la transformación de Ti- β a Ti-FCC. Para 6%Sn, la estructura cristalina de la aleación Ti-FCC, aún se encuentra presente. Comprobando una de las conclusiones del análisis

MEB, en la cual se comenta que, entre el periodo de 50 y 100 horas de molienda, se alcanza un estado estacionario, por lo que con la información obtenida por MEB y DRX concuerda.

Para el 9%Sn, tanto la estructura de la fase Ti- β y Ti-FCC presentan ensanchamiento, debido al incremento de las microdeformaciones. Por lo que aún se requieren de más horas de molienda, para lograr la transformación de Ti- β a Ti-FCC, y lograr el estado metaestable presentado con el 6%Sn. Este mismo efecto se observa para el 12%Sn, sin embargo, el reflejo del plano (110) de la estructura Ti- β , inicia con un desplazamiento angular. Indicando que se está presentando difusión sustitucional y deformación de su estructura cristalina, de acuerdo con lo postulado por C. Salvo et al., [163], efecto similar a lo observado con el 9%Sn en el tiempo de 50 horas.

4.2.2 Caracterización microestructural mediante el método de Rietveld

El método Rietveld consiste en realizar un ajuste teórico de los parámetros estructurales y/o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc.

Para la obtención de los mejores resultados en el refinamiento, se realizó la siguiente secuencia: para el tiempo de 5 horas en los porcentajes atómicos de 3 y 6 Sn, se tiene presente Ti- α , Ti- β , y Ti-FCC, para el 9 y 12 %Sn, se presentan las mismas fases más la de Sn- β . Para otros tiempos de molienda hasta el tiempo de 100 horas, se mantienen todas las fases de Ti- α , Ti- β y Ti-FCC, más $ZrO_2Y_2O_3$, las cuales van variando su porcentaje en peso.

En la figura 56, se muestra el refinamiento de los difractogramas de los polvos aleados mecánicamente para un tiempo de 5 horas a) Ti-13Ta-3Sn, b) Ti-13Ta-6Sn, c) Ti-13Ta-9Sn, d) Ti-13Ta-12Sn.

Los reflejos de los planos (002) y (110) de Ti- α y Ti- β respectivamente, se superponen, generando una convolución de dichos reflejos, mientras que la fase Ti-FCC, se identificó como una fase amorfa, como lo reportó Bautista et al., y A. I. Glavatskikh et al. [87,174].

Destacando el gran ensanchamiento observado en sus reflejos, presentando una

microdeformación cuadrática media ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) entre los valores de 0.0245-0.299, que es posible observar, de acuerdo con los valores del tamaño de cristalita promedio ($\langle D \rangle$) mostrados en la tabla 11, que se obtuvieron mediante refinamiento por Rietvelt por el software MAUD, y se observa que el porcentaje atómico de Sn influye directamente en la fase Ti- β , al mantener una estabilidad en el tamaño de la cristalita, para estas condiciones de molienda.

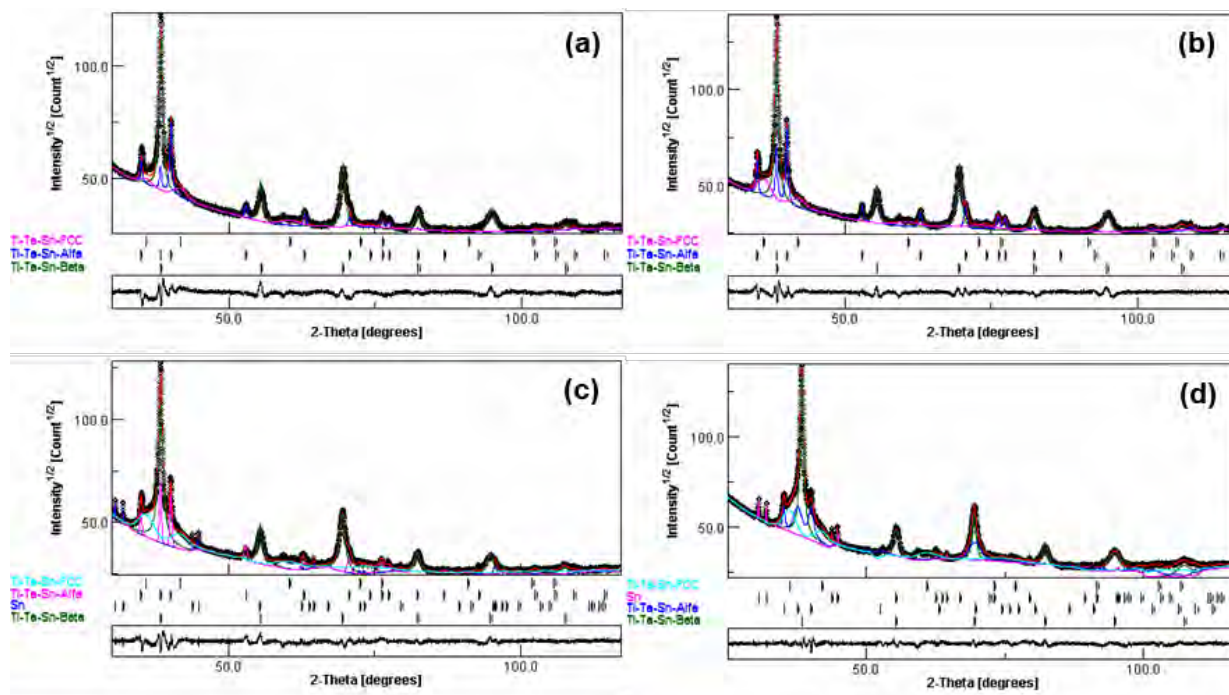


Figura 56. Refinamiento para 5 horas de molienda para el polvo metálico (a)Ti₁₃Ta₃Sn, (b)Ti₁₃Ta₆Sn, (c)Ti₁₃Ta₉Sn y (d)Ti₁₃Ta₁₂Sn.

Para el tiempo de 15 horas de molienda como se muestra en la figura 57, se observa una disminución del tamaño de la cristalita para Ti- β en comparación con el tiempo de 5h, disminuyendo de 20 a 7 (nm) para la aleación Ti₁₃Ta₃Sn, de 21 a 8 (nm) en la aleación Ti₁₃Ta₆Sn, de 14 a 10 (nm) para la aleación Ti₁₃Ta₉Sn y finalmente de 23 a 11 (nm) en la aleación Ti₁₃Ta₁₂Sn.

Los resultados anteriores indican que el Sn influye en el tamaño de la cristalita, a mayores porcentajes de Sn se obtiene un tamaño de cristalita menor. También es posible mencionar que se ha logrado obtener un tamaño casi homogéneo de cristalita

nanocristalino para el tiempo de 15h, debido a que se calcularon valores en un rango de 7 a 11 nm en todas las aleaciones. De acuerdo con el criterio aplicado por M.A. Meyers et al., [175], quien menciona que un nanocrystal se encuentra entre los valores de 1 a 100 nm y C.C Koch et al. [176] reportó varios resultados de materiales nanoestructurados obtenidos por AM en un rango de 4 a 15 nm.

Al ser analizado el perfil de difracción simulado de Ti- β (Figuras 57c y d), fue posible visualizar que la estructura cristalina de esta fase comienza a sufrir una gran cantidad de microdeformaciones y la ausencia de sus reflejos en ángulos inferiores a los 50°, respaldado con los resultados mostrados en la tabla 11, donde se aprecia que a mayor cantidad de Sn se tiene un incremento en las microdeformaciones.

Al comparar el $\langle D \rangle$ de acuerdo con la tabla 11, la fase Ti-FCC a las 15 horas comienza a disminuir su tamaño cristalina, respecto de las 5 horas de AM, manteniendo una estabilidad en sus valores de microdeformaciones, las cuales oscilan entre una desviación estándar del ± 0.005 , indicando que esta estructura cristalina, distribuye de mejor manera los esfuerzos de deformación transmitidos por los medios de molienda.

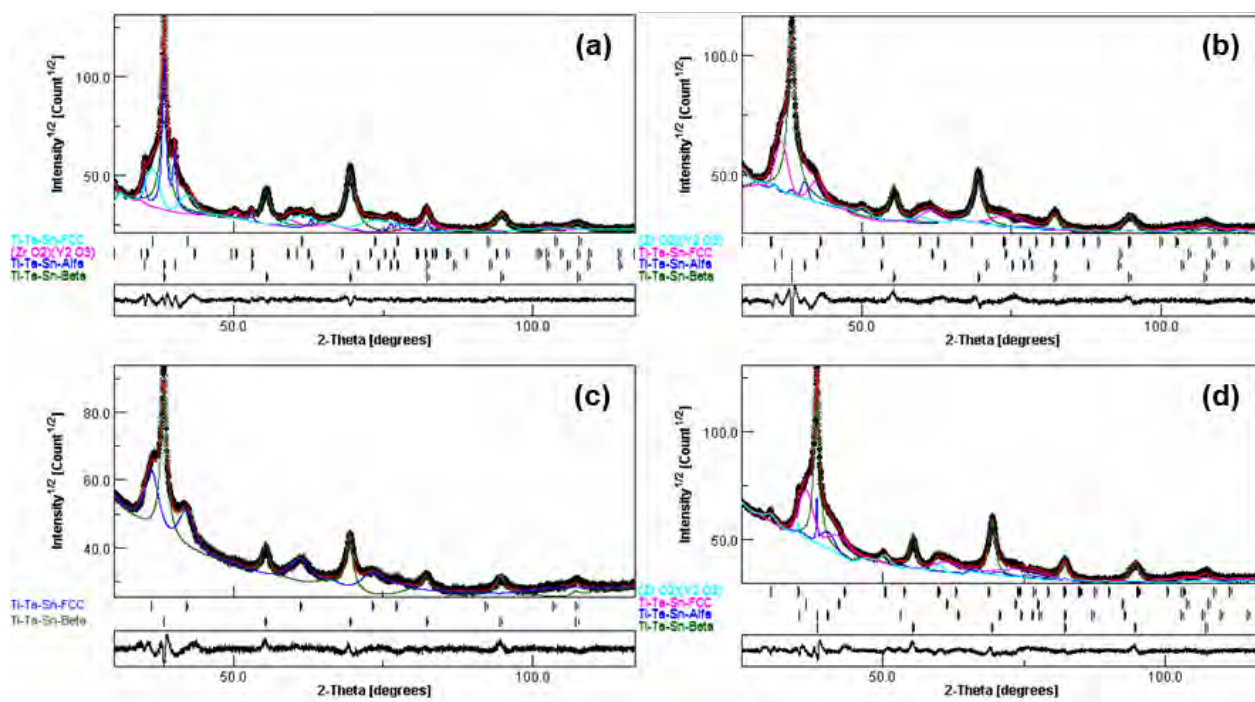


Figura 57. Refinamiento para 15 horas de molienda para el polvo metálico (a)Ti13Ta3Sn, (b)Ti13Ta6Sn, (c)Ti13Ta9Sn y (d)Ti13Ta12Sn.

Para el periodo de 50 horas de molienda de la (figura 58), como se había mencionado en la sección anterior, se observa la ausencia de los perfiles de difracción del Ti- α para 6, 9 y 12%Sn. Mientras que con 3%Sn, se observa la presencia de las fases Ti- α y Ti-FCC, las cuales están recrystalizando, observándose en el incremento del valor de $\langle D \rangle$, de la tabla 11. Efecto asociado a la recrystalización, autores como Al-Aqeeli et al., [177], Umesh Patil et al., [178] y Satyajet Sharma et al., [179], han manejo este concepto como “cristalización mecánica”.

Como se había mencionado en la sección anterior, con el 6%Sn y un tiempo de AM de 50 horas se obtuvo una fase 100% Ti-FCC (figura 57b). El tamaño de cristalita calculado fue de 5 nm. La disminución de las microdeformaciones de Ti-FCC, 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 L. Lu et al [20], describió que la transformación de fases, está relacionada con la formación de defectos cristalinos, y a alto número de deformaciones.

Para el 9%Sn (figura 59c), se observa que los porcentajes de la fase Ti- β disminuyen, al compararlo con los resultados obtenidos a las 15 horas de molienda, como se observa en la Tabla 10. Se obtiene una reducción del 70% de la fase Ti- β y un incremento de un 190% de la fase Ti-FCC, respecto de la obtenida a las 15h de AM. Este dato es de gran importancia, ya que corrobora lo mencionado en la sección anterior (4.2.1), (resultados de drx) donde se indicó la formación de la solución sólida Ti-FCC a partir de la fase Ti- β . Mientras que con el 12%Sn, se logra observar que se mantiene más estable la fase Ti- β , lo cual indica que se está reduciendo el campo de solubilidad de la fase Ti-FCC.

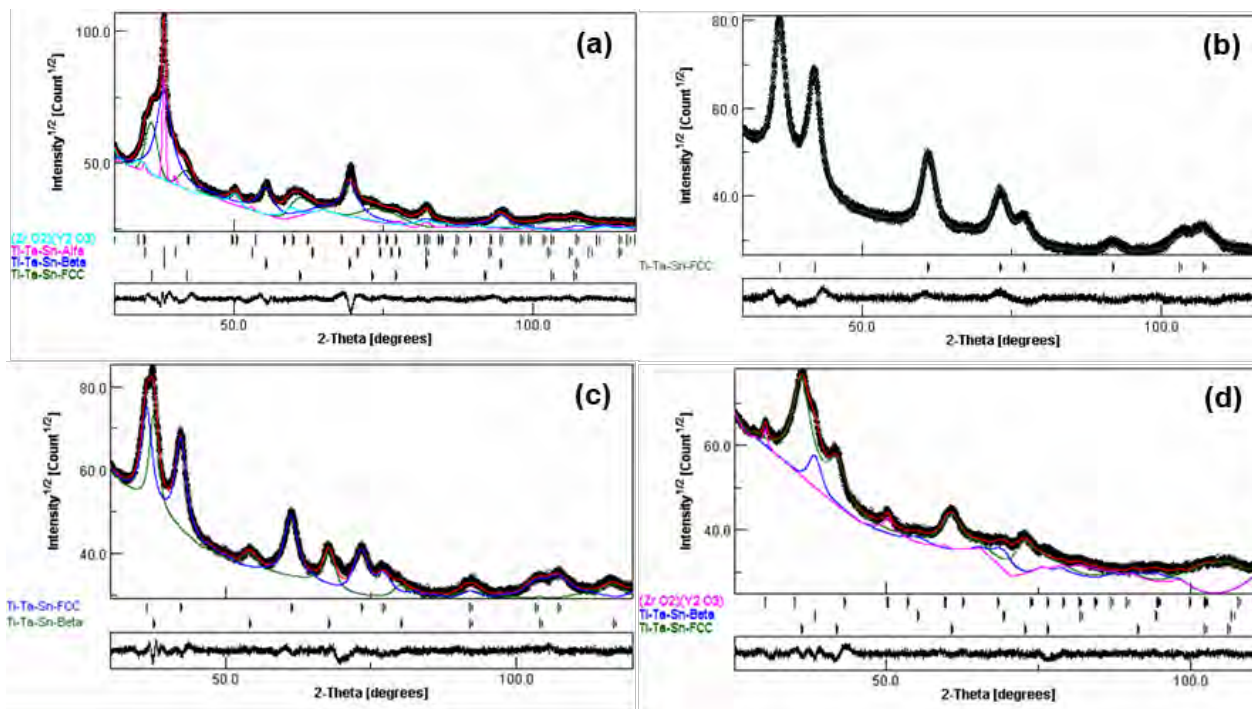


Figura 58. Refinamiento para 50 horas de molienda para el polvo metálico (a)Ti13Ta3Sn, (b)Ti13Ta6Sn, (c)Ti13Ta9Sn y (d)Ti13Ta12Sn.

Finalmente, para el tiempo de 100 horas de molienda, se observó lo siguiente (figura 59); para el 3%Sn, se tiene una disminución de la Ti- α ; la fase Ti- β presenta el fenómeno de “cristalización mecánica” Pecharsky et al., y Lewis et al., [180,181], al pasar de un tamaño de cristalita promedio de 4 a 10 nm; mientras que la fase Ti-FCC, disminuyo su tamaño de cristalita promedio aun valor de 4 nm, lo cual estaría mostrando que con este porcentaje de estaño, la “cristalización mecánica” favorece la formación de la estructura cristalina de Ti- β . Para la aleación con 6%Sn, la fase Ti-FCC presentó “cristalización mecánica” obteniendo un valor de 8 nm, con un 9%Sn se alcanzó un 97% en peso de fase Ti-FCC, y un 2.5% en peso de fase Ti- β , las cuales presentaron cristalización, este fenómeno también se vio presente en la aleación de con 12%Sn.

Además se realizó refinamiento a la fase contaminante, (ZrO₂)(Y₂O₃). Los resultados muestran que los valores de tamaño de cristalita y microdeformaciones se mantuvieron constante, esto se interpretó que debido a su naturaleza cerámica fueron levemente afectados microestructuralmente durante la molienda.

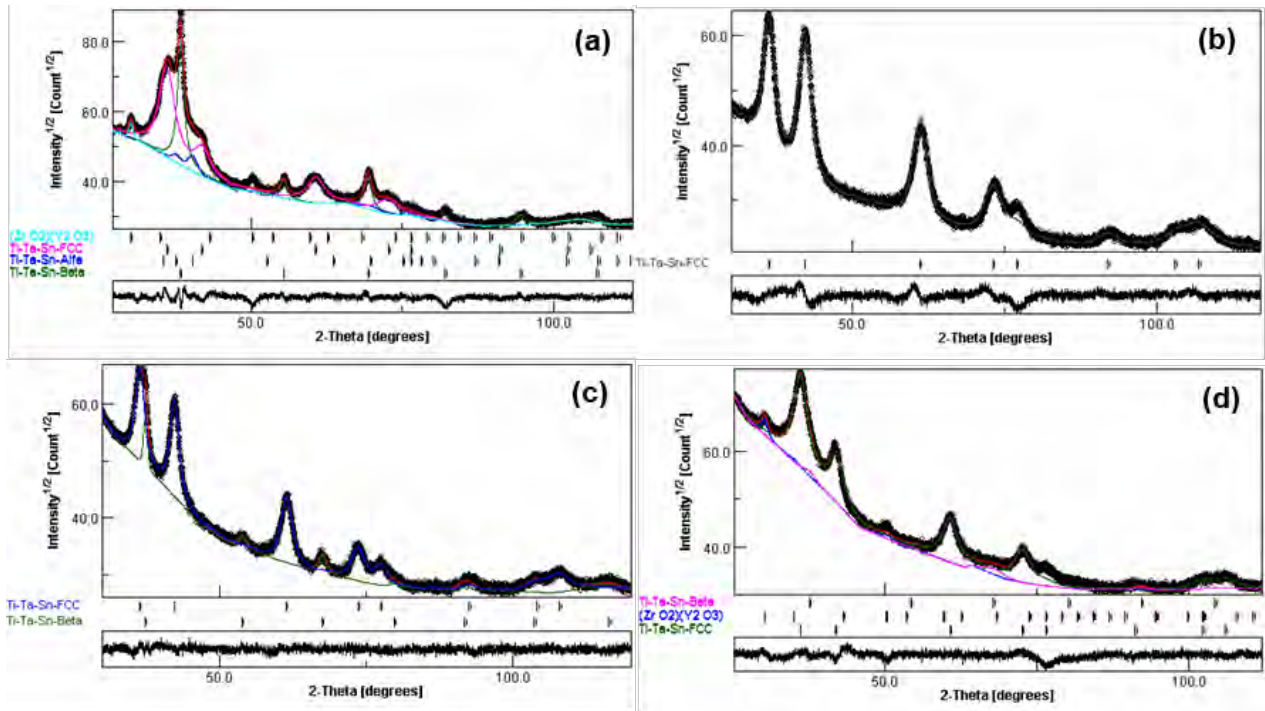


Figura 59. Refinamiento para 100 horas de molienda para el polvo metálico (a)Ti13Ta3Sn, (b)Ti13Ta6Sn, (c)Ti13Ta9Sn y (d)Ti13Ta12Sn.

En la figura 60, 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 el 3%Sn figura 60a, se observa una clara tendencia de estabilización de la fase Ti- β . Se determinó un valor mínimo de 50% a 5 h y un máximo de 72% a 100 h con una desviación estándar de un 9.5%. 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 la investigación de Ka Kohta Asano et al. [182], quien reportó una transformación similar en una aleación MgTi, adjudicando la formación de Ti-FCC, a las fallas de apilamiento de la estructura cristalina Ti- α , causadas por las altas deformaciones.

Al observa la gráfica de 6%Sn figura 60b, la fase Ti- β llega a adquirir un máximo en peso de un 66.64% a 15 horas. Para tiempos de molienda superiores, se observa que la fase Ti- β como la Ti- α se transforman a fase Ti-FCC. La cantidad de Ti-FCC se mantiene constante, por lo que es posible establecer que a tiempos largos de molienda (50-100

horas), el sistema llega a un estado estacionario de energía, el cual es suficiente para mantener la metaestabilidad de esta fase.

Para el caso del 9%Sn figura 60c, se observa la transformación de la fase Ti- α a Ti- β entre 5-15 horas de molienda; cambiando la presencia de un 17% en peso a un 0% de Ti- α y un 75% a un 74% en peso de la fase Ti- β . A tiempos largos de molienda la fase Ti- β comienza a transformarse a la fase Ti-FCC, esto no se observó con 6%Sn, debido a que en el intervalo de 15 horas la fase Ti- α y Ti- β se transformaron al mismo tiempo. Sin embargo, este fenómeno, no se presenta para el 9% atómico de estaño, en el cual se aprecia la transformación progresiva de Ti- β a Ti-FCC, disminuyendo Ti- β hasta un 2.54% en peso y aumentando la fase Ti-FCC hasta un 97.46% en peso.

Al agregar un 12%Sn, como se observa en la figura 60d, el Sn promueve la estabilización de la fase Ti- β y retarda la formación de la fase Ti-FCC a tiempos de molienda mayores. Se determinó que la formación de Ti-FCC disminuyó en alrededor de 31% en peso, al ser comparada con las aleaciones 6Sn y 9Sn, en los tiempos de 50 y 100 horas. Por lo que se tiene un incrementando en la producción de la fase beta en un promedio de un 16.5% en peso, por lo que es posible considerar que con un 12%Sn, se comienza a reducir el campo de solubilidad de la fase Ti-FCC, para estos tiempos de molienda.

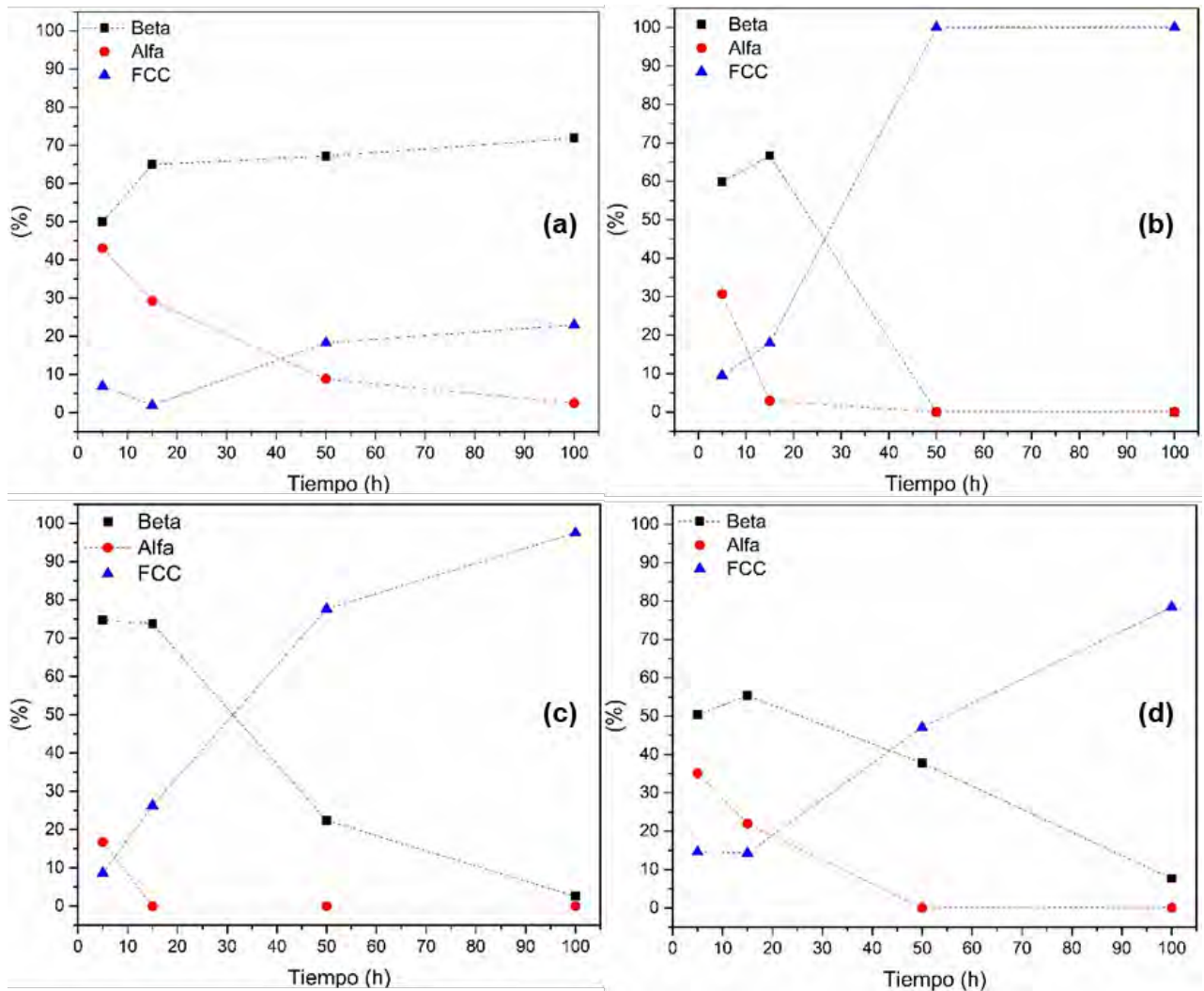


Figura 60. Evolución de la formación de las fases de Ti, respecto del tiempo de molienda
(a)Ti13Ta3Sn, (b)Ti13Ta6Sn, (c)Ti13Ta9Sn y (d)Ti13Ta12Sn.

Del análisis anterior figura 60, se puede visualizar que uno de los tiempos de molienda más sobresalientes, referente a cambio de fase, es el de 15 horas para todo el rango de las aleaciones estudiadas. A partir de este periodo de tiempo, se inicia la formación de la fase Ti-FCC. Se observa que la mayor cantidad de la formación de fase Ti- β , fue en el tiempo de 15h en todos los porcentajes de Sn. Considerando, lo reportado por B. Guo et al., [158], el Sn favorece la formación de la fase Ti- β , y considerando lo reportado por M.T. Mohammed et al., [11], quien establece que las deformaciones inducidas en el AM favorecen la difusión de los elementos. Se puede considerar que en el tiempo de 15h, las condiciones energéticas, favorecen la transformación de la fase Ti- α a Ti- β .

Otro análisis de gran importancia es la evolución del tamaño de cristalita y las microdeformaciones, ya que con esta información se puede visualizar si la aleación tiende a cristalizar a partir de la fase amorfa, o si la tendencia de la fase es adquirir un tamaño de cristalita nano.

Al analizar el comportamiento de estos dos factores en función del tiempo, en la (figura 61), se observa que, en el intervalo de molienda entre 15 a 50 horas se presenta un aumento en los valores de microdeformaciones para 9 y 12%Sn. Sin embargo, este fenómeno no se presenta en el tiempo de 5 horas, debido a la transformación de las fases alfa y beta, las cuales presentaron cristalización.

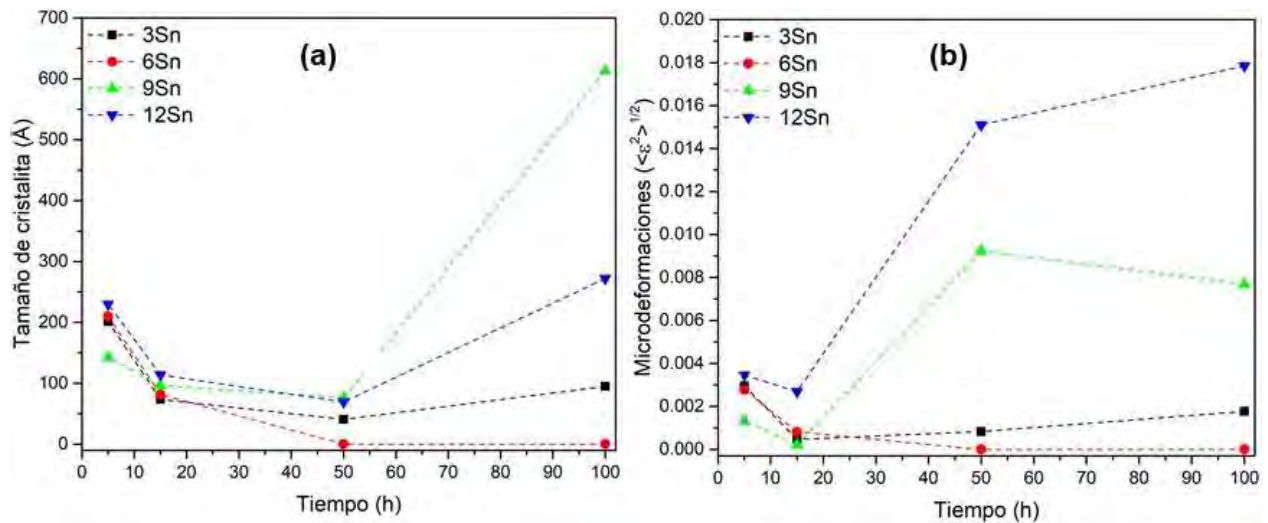


Figura 61 Evolución de (a) Tamaño de cristalita promedio y (b) Microdeformaciones de la fase Ti-β, en función de las horas de molienda.

Tabla 11. Resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld por el software MAUD.

Ti13TaXSn		TiTaSn- α			TiTaSn- β			TiTaSn-FCC			ZrO ₂ Y ₂ O ₃		
Sn(%at)	Tiempo de AM (h)	<D> (nm)	< ϵ^2 > ^{1/2}	% peso	<D> (nm)	< ϵ^2 > ^{1/2}	% peso	<D> (nm)	< ϵ^2 > ^{1/2}	% peso	<D> (nm)	< ϵ^2 > ^{1/2}	% peso
3	5	29	0.0015	43	20	0.0029	50	221	0.0245	7	-	-	0
6		33	0.0017	31	21	0.0027	60	321	0.0294	9	-	-	0
9		253	0.004	17	14	0.0013	75	12	0.0299	9	-	-	0
12		18	0.0046	35	23	0.0035	50	245	0.0293	15	-	-	0
3	15	20	0.0009	29	7	0.0005	65	127	0.0272	2	60	0.0110	4
6		84	0.0114	3	8	0.0008	67	66	0.2488	18	5	0.0130	13
9		-	-	0	10	0.0002	74	6	0.0158	26	-	-	0
12		21	0.0212	22	11	0.003	55	27	0.0369	14	41	0.0089	8
3	50	466	0.006	9	4	0.0008	67	475	0.0249	18	100	0.0154	6
6		-	-	0	-	-	0	5	0.0055	100	-	0	0
9		-	-	0	8	0.0092	22	6	0.0073	78	-	0	0
12		-	-	0	7	0.0151	38	3	0.0054	47	48	0.0269	15
3	100	13	0.0132	2	10	0.0018	72	4	0.0074	23	100	0.0111	3
6		-	-	0	-	-	0	8	0.0122	100	-	-	0
9		-	-	0	61	0.0077	3	8	0.0074	97	-	-	0
12		-	-	0	27	0.018	8	4	0.0017	78	7	0.0091	14

4.3 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 62, se muestran delimitados los dominios cristalinos para la aleación Ti13Ta3Sn, para las 5 horas de molienda, acompañado de su correspondiente transformada de Fourier (FFT), con lo cual es posible identificar los planos cristalinos (110) de Ti- β , (111) de Ti-FCC y (100) de Ti- α , E. Chicardi et. al., y C. Salvo et al., [81,163]. Se observa que, los planos cristalinos con mayor intensidad presentan una mejor reflexión y por lo tanto una medición más precisa, para su indexación. No se observaron reflejos de polvos comercialmente puros. Identificando la presencia de las tres fases del titanio, corroborando la formación de tres soluciones sólidas y una fase amorfa, al presentarse zonas carecientes de cristalinidad. Efecto que se presenta debido a la relación entre los medios de molienda, la velocidad y la temperatura en el AM, T. B. Massalski et al., M. T. Mohammed et al., Z. Li et al., F. A. Kassan-Ogly et al., [49,61,82-83].

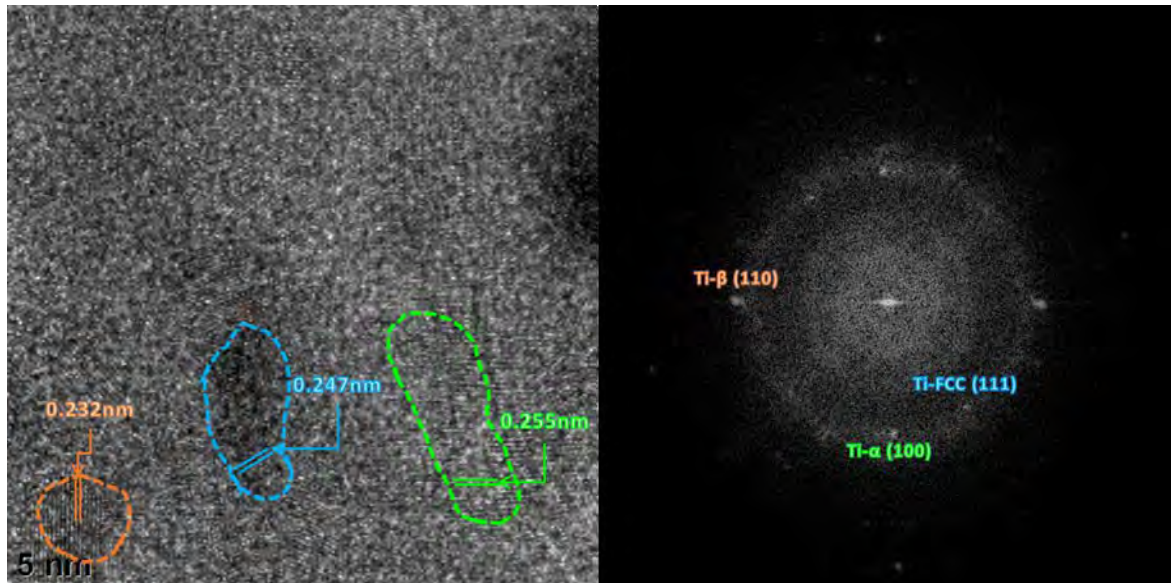


Figura 62. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 5 horas.

Para el tiempo de 15 horas de molienda de la aleación Ti13Ta3Sn figura 63, no se observa la fase Ti- α , indicando que la energía transferida por los medios de molienda es suficiente para transformar dicha fase, M. T. Mohammed et al., C. Salvo et al., A. F. Jankowski et al., [61,163,184].

Este fenómeno se sustenta con los resultados del análisis de difracción de rayos X (figura 55a). En la sección anterior se discutió acerca de la secuencia de transformación de las fases. Además, fue posible identificar los dominios cristalinos de β y FCC (γ), al indexar los planos (110) y (200) de las fases respectivamente, permaneciendo la presencia de la fase amorfa. Se observó mayor presencia de la aleación de Ti- β , esto mostraría que la fase α se está transformando a la fase β . Los datos MET están de acuerdo con el análisis de perfiles de difracción de rayos X en cuanto a que, a las 15 horas, hay una mayor cantidad de fase beta.

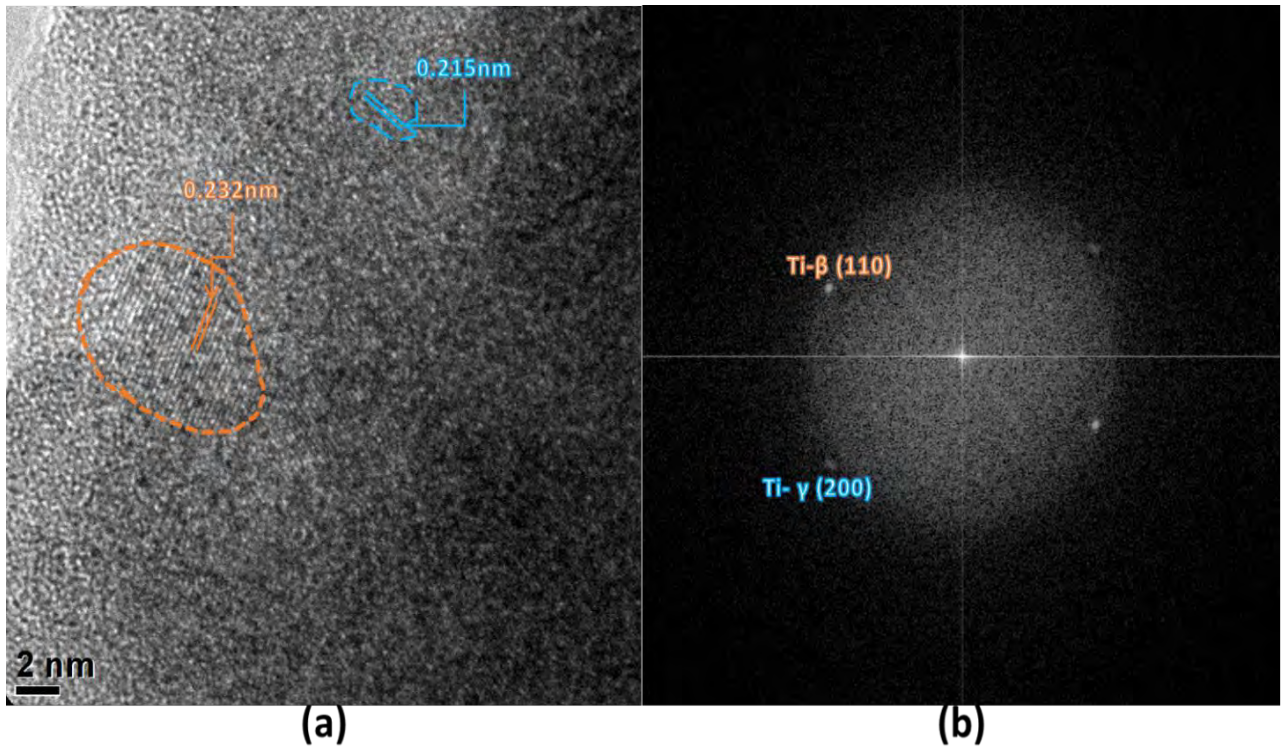


Figura 63. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₃Sn para el tiempo de 15 horas.

La imagen MET del polvo metálico de la aleación Ti₁₃Ta₃Sn, con un tiempo de molienda de 50 horas, se muestra en la figura 64, en la cual se aprecian los dominios nanocristalinos de la fase Ti- α , correspondientes a los planos (101) y (200). A partir de esta información se puede demostrar que la fase Ti- α se está transformando a Ti- β . Sin embargo, considerando la fase FCC, se debe establecer que los tiempos óptimos, para la producción de polvo aleado mecánicamente con fase β , será aquel en el que la energía transmitida al sistema minimice la transformación de la fase FCC. Argumento planteado con anterioridad en el análisis de DRX, en el que el tiempo de 15 horas de molienda, maximiza la producción de β y minimiza la transformación de la fase FCC.

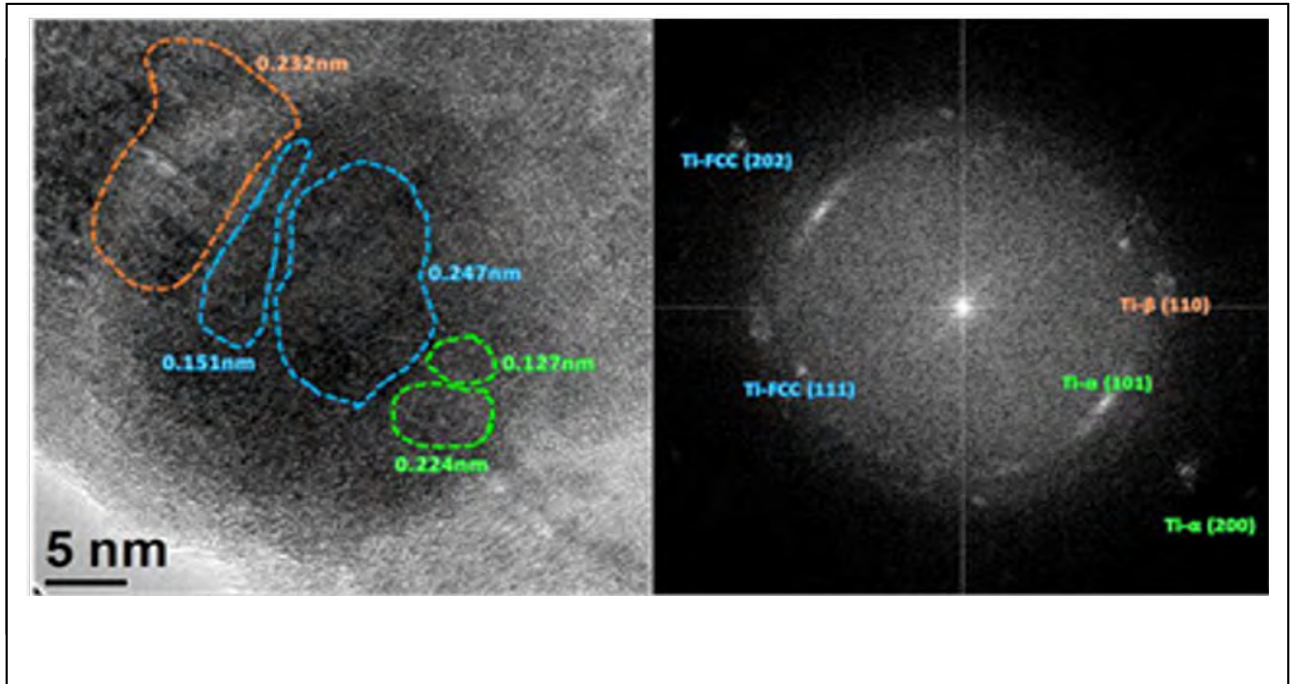


Figura 64. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta3Sn para el tiempo de 50 horas.

Finalmente, para el análisis MET de la aleación Ti13Ta3Sn, para el tiempo de 100 horas de molienda, se observó que se tiene una disminución del tamaño del dominio de la fase Ti- β y un incremento de los dominios de Ti-FCC como se observa en la figura 65, con un incremento de las zonas amorfas.

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 y la fase amorfa. Por lo que, a tiempos entre 15 y 50 horas se logra obtener una aleación enriquecida con fase β y a tiempos de 100 horas se obtiene fase β en equilibrio con la fase FCC y amorfa.

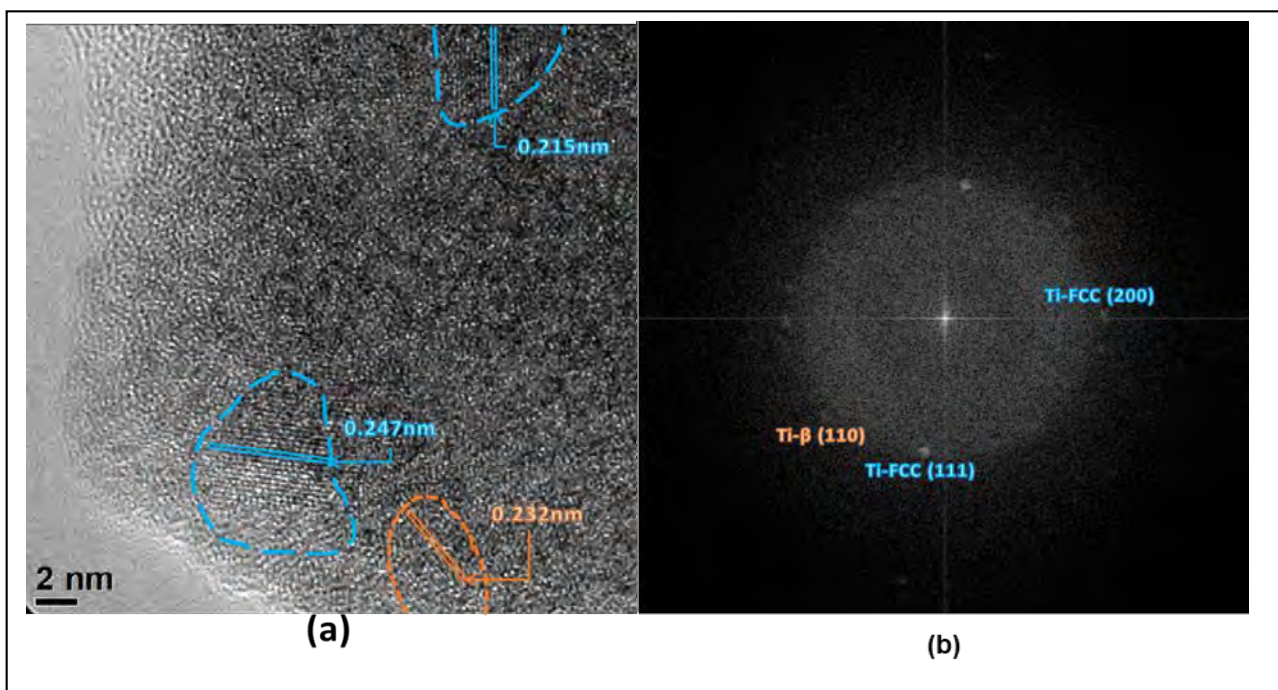


Figura 65. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₃Sn para el tiempo de 100 horas.

Para la aleación Ti₁₃Ta₆Sn al realizar el análisis mediante MET de la figura 66, se logró apreciar la presencia de los dominios nanocristalinos, de todas las fases del titanio, concordando con el análisis de difracción de rayos X (figura 55b). La presencia en menor cantidad de los dominios nanocristalinos de la fase titanio beta, para el tiempo de 5 horas está relacionado con los tamaños de cristalita, ya que esta fase fue la que presentó un menor tamaño.

Situación contraria para la fase Ti-FCC, la cual presenta un tamaño de cristalita grande. Lo mencionado anteriormente se puede respaldar con los datos entregados en la tabla 11. Se puede concluir que, para este porcentaje de estaño y con este tiempo de molienda, se presenta la formación sólo de solución sólida Ti-FCC, pues no se identificaron dominios de los polvos metálicos Ti- α , Ta- α y Sn- β .

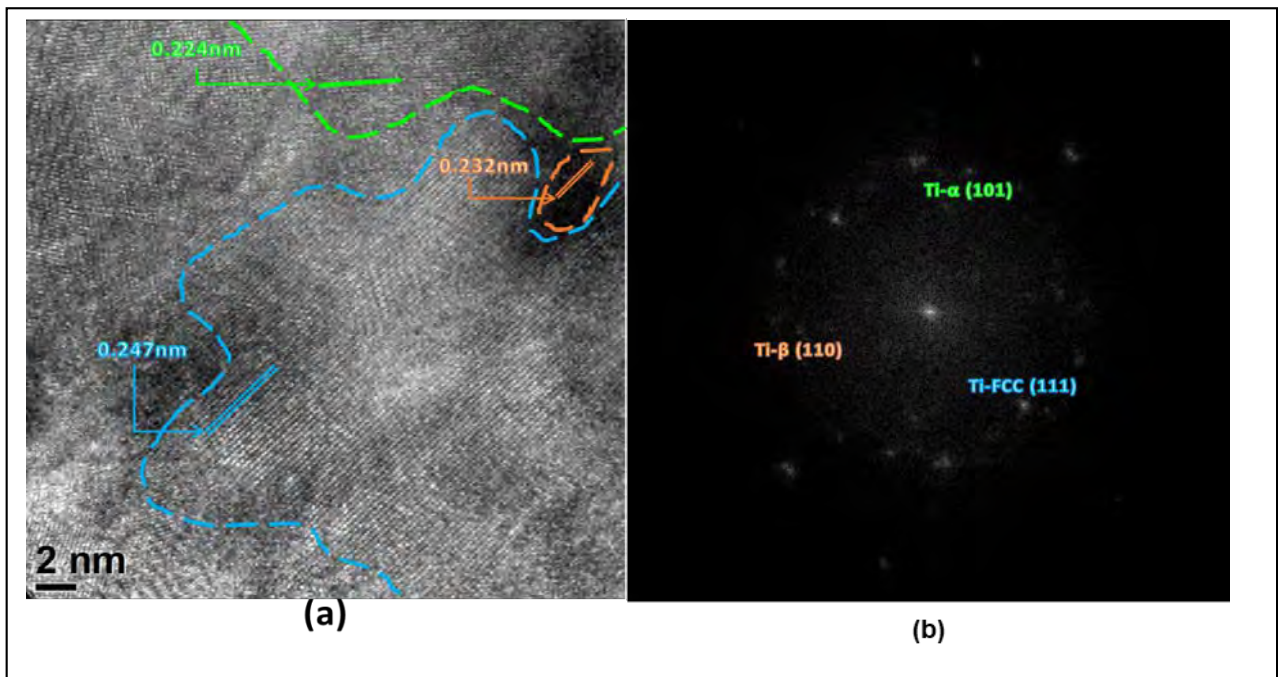


Figura 66. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_6\text{Sn}$ para el tiempo de 5 horas.

En la figura 67, se muestran los resultados obtenidos por MET correspondiente a la aleación $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_6\text{Sn}$, con un tiempo de 15 horas de molienda. Se observa la disminución de los dominios nanocristalinos de la fase $\text{Ti-}\alpha$ e incremento en $\text{Ti-}\beta$, fenómeno presentado en el análisis MET en la aleación $\text{Ti}_{13}\text{Ta}_3\text{Sn}$ en el tiempo de 50 horas.

Por lo tanto, el Sn acelera la formación de las fases. De acuerdo con lo reportado por Q. Wang et al., [153], la transformación de $\text{Ti-}\alpha$ a $\text{Ti-}\beta$, requiere un desplazamiento de 0.0107 nm en el parámetro a_α . Desplazamiento que podría estar asociado al difundir el átomo de Sn en la estructura cristalina del Ti, S. Sharma et al., V. K. Pecharsky et al., [179-180].

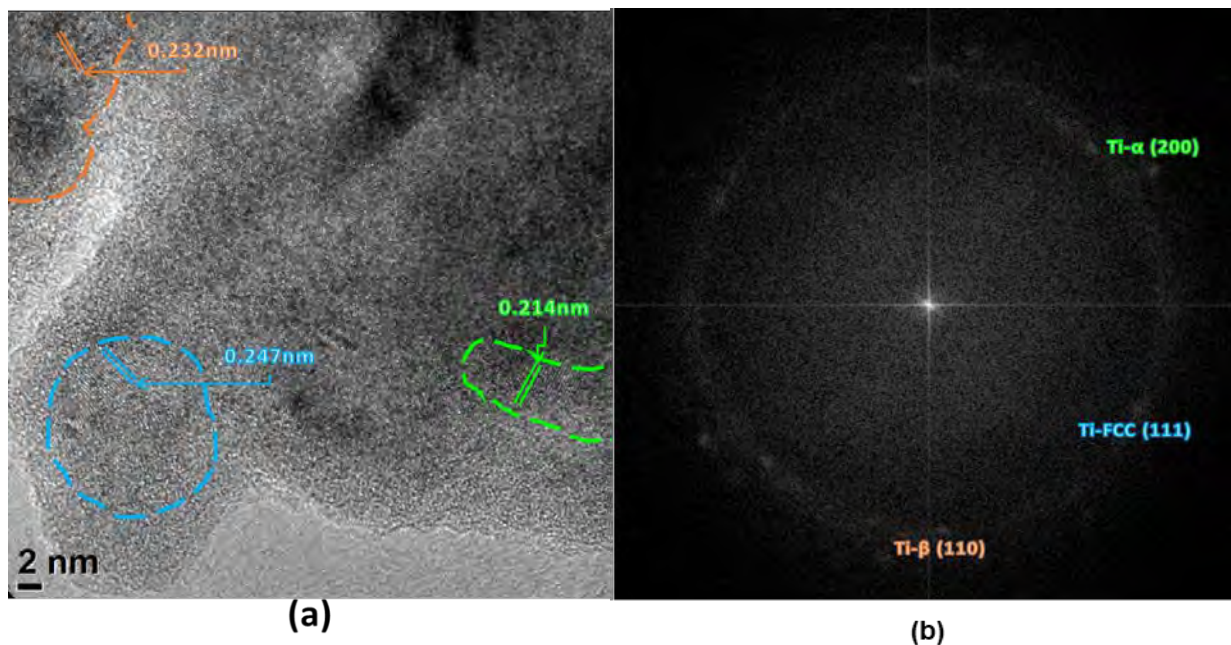


Figura 67. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 15 horas.

A 50 horas, se observó la presencia únicamente de los dominios nanocristalinos de la fase Ti-FCC y fase amorfa, identificando los planos (111), (200) y (202), como se muestra en la imagen de MET de la figura 68. El tamaño de cristalita de la fase Ti-FCC es variado, se observan tamaños entre 2.5 a 10.2 nm.

Los datos muestran que con 6% atómico de estaño y un tiempo de 50 horas de molienda, se alcanza la energía suficiente para la formación total la aleación con fase metaestable Ti-FCC en equilibrio con fase amorfa. Por lo que, bajo estas condiciones de AM, se puede establecer que la energía de deformación fue la suficiente para la transformación de Ti-FCC, de acuerdo con lo propuesto por, I. Manna et al. [170] y P. Chartjee et al., [171].

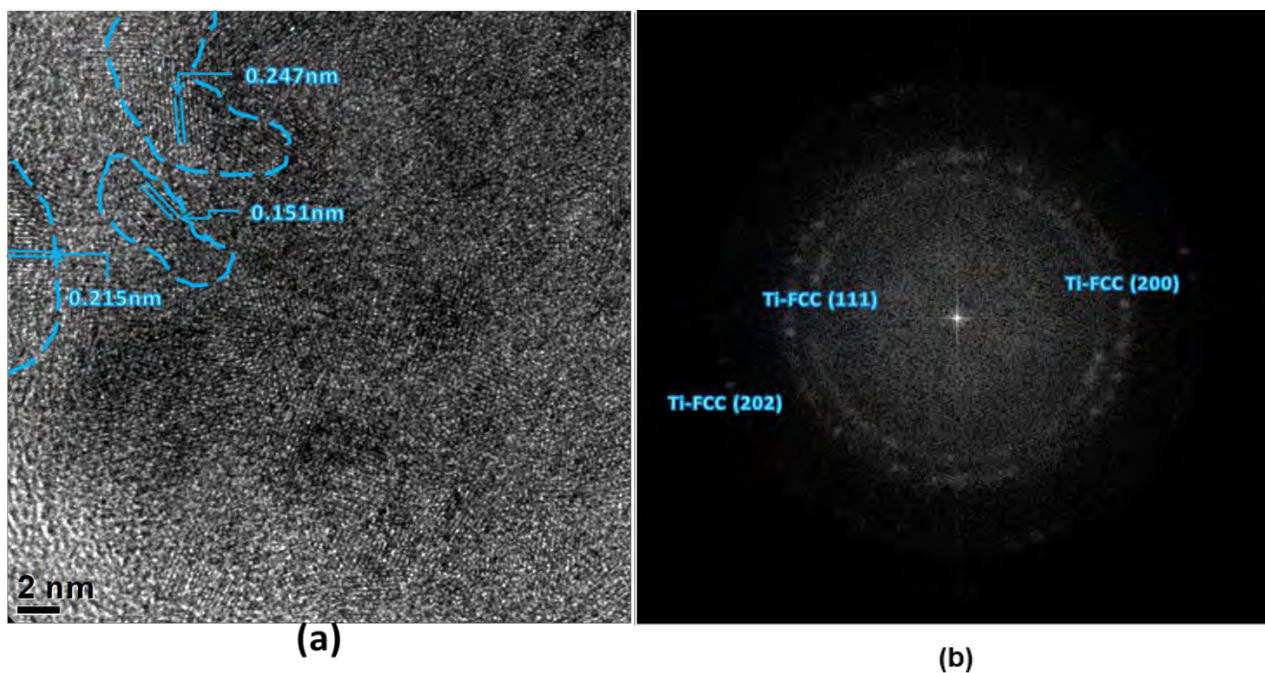


Figura 68. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta6Sn para el tiempo de 50 horas.

Para el caso de 100 horas de molienda de la aleación Ti13Ta6Sn figura 69, se muestran los planos (111), (200) y (202) de la fase Ti-FCC. 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”.

El aumento del tamaño de cristalita, concuerda con el análisis de difracción de rayos X, mostrado en la tabla 11. Por lo que, bajo las consideraciones anteriores, se puede establecer que, para la formación de polvo aleado mecánicamente con fase Ti-FCC y fase amorfa, con el menor dominio nanocristalino y tamaño de cristalita nano, se obtiene en el tiempo de 50 horas, tiempo suficiente para entregar la energía necesaria al sistema y estabilizar la aleación metaestable Ti13Ta6Sn- FCC.

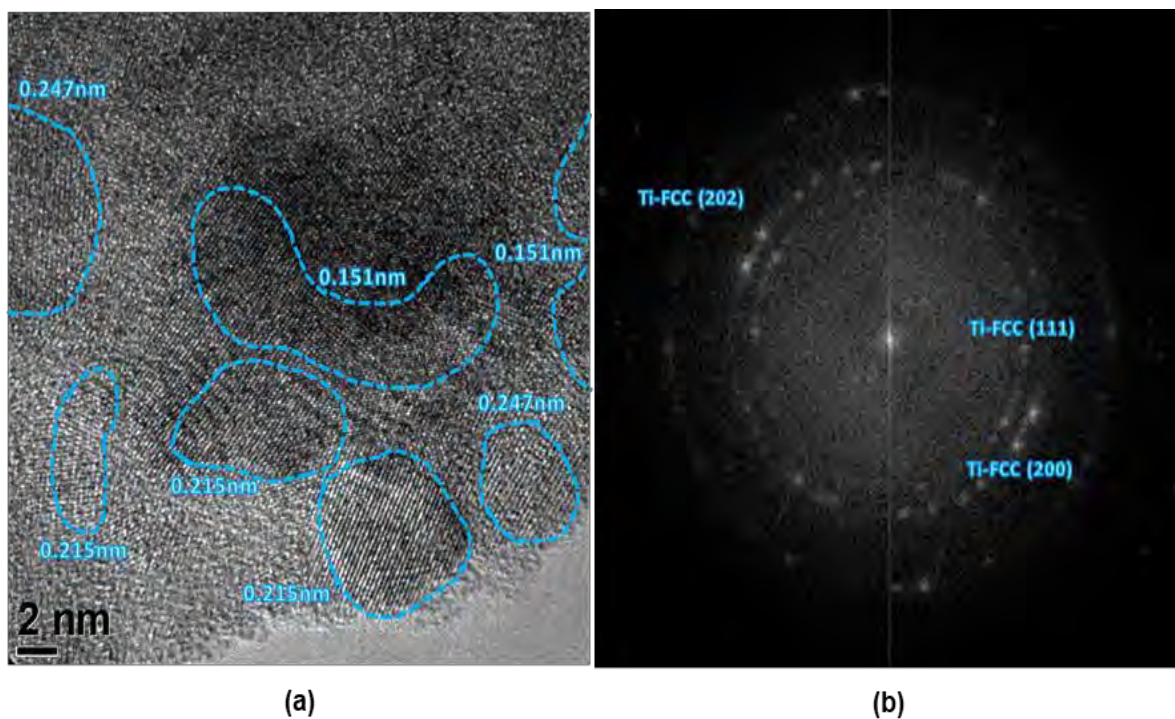


Figura 69. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₆Sn para el tiempo de 100 horas.

Para la aleación Ti₁₃Ta₉Sn con un tiempo de 5 horas de molienda, se realizó la búsqueda minuciosa de presencia de Sn puro de imágenes obtenidas por MET tal como la mostrada en la figura 70, pero no se logró indexar ningún plano perteneciente a este elemento.

Cabe señalar que esta búsqueda fue realizada, debido a que en el análisis de difracción de rayos X se identificó este elemento, por lo que la ausencia de este elemento en los análisis se puede asociar a la poca cantidad remanente, la cual se estimó por debajo del 1% en peso, de la aleación.

Se indexaron los planos (110), (101) y (200), de las fases Ti- β , Ti- α y Ti-FCC, respectivamente, además de la identificación de zonas amorfas. Del cual el tamaño de cristalita de menor tamaño fue presentado por la fase Ti- α , indicando que esta se está transformando a la fase beta.

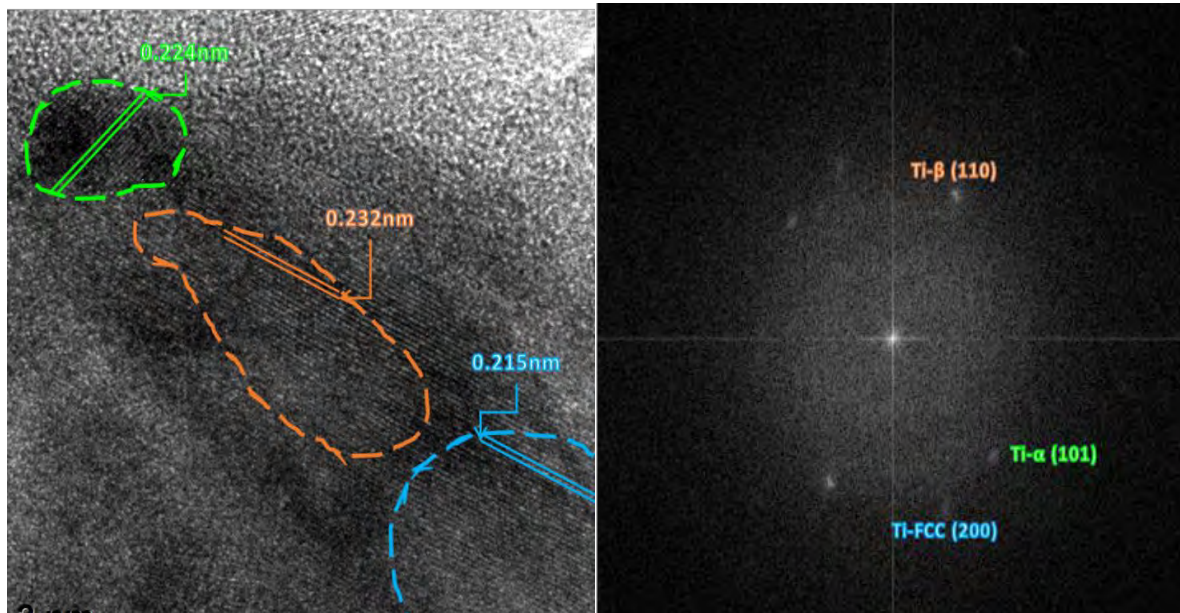


Figura 70. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₉Sn para el tiempo de 5 horas.

En la figura 71, correspondiente a los resultados obtenidos por MET, de la aleación Ti₁₃Ta₉Sn con un tiempo de molienda de 15 horas, se observa que fue posible identificar los planos (110) y (200) de la fase β, y los planos (111) y (200) de la fase Ti-FCC, con zonas amorfas. Esto muestra que se ha logrado transformar totalmente la fase α a β. Por lo tanto, a este tiempo de molienda, se puede considerar que se logra obtener la mayor cantidad de fase Ti-β, hecho que se puede corroborar con los resultados de DRX entregados en la Tabla 11.

Considerando el comportamiento que han presentado los resultados de las otras aleaciones (3 y 6%Sn), se puede señalar que a tiempos superiores de 15 horas para la aleación Ti₁₃Ta₉Sn, se comenzara a presentar la transformación, de la estructura Ti-β a la Ti-FCC. Transformación estudiada por G. B. Schaffer et al. [94], quien relaciono esta transformación a la RO de los planos (111)γ//[100]β en las direcciones [110]γ//[111]β, causadas por las deformaciones de la fase Ti-β.

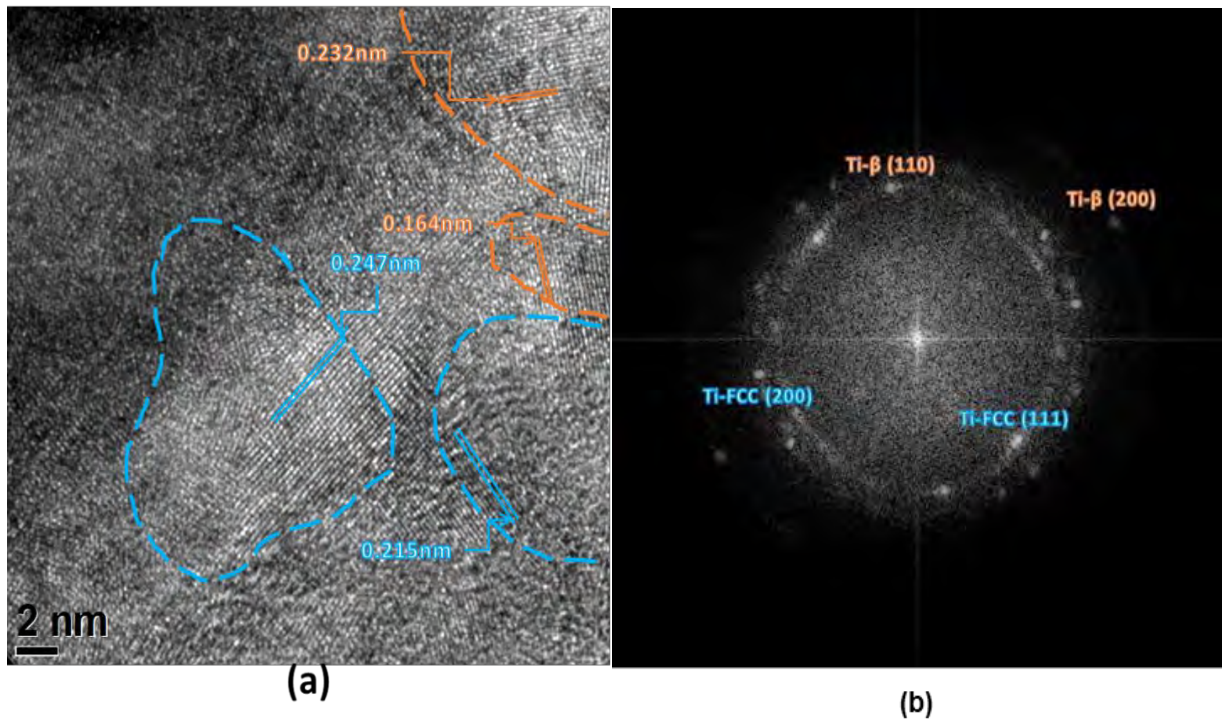


Figura 71. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₉Sn para el tiempo de 15 horas.

Para el tiempo de molienda 50 horas de la aleación Ti₁₃Ta₉Sn de la figura 72, se identificó un dominio de la fase Ti-beta, al indexar el plano (110), mientras que para la fase Ti-FCC, se identificaron varios dominios nanocristalinos, al indexar los planos (111), (202) y (200), con zonas amorfas.

Se observa que hay mayoritariamente fase Ti-FCC, lo que mostraría que está ocurriendo la transformación Ti-β a Ti-FCC. Por lo tanto, a altas deformaciones y con 9%Sn, se fomentan la transformación de Ti-β a Ti-FCC, y la reduciendo de la fase Ti-β.

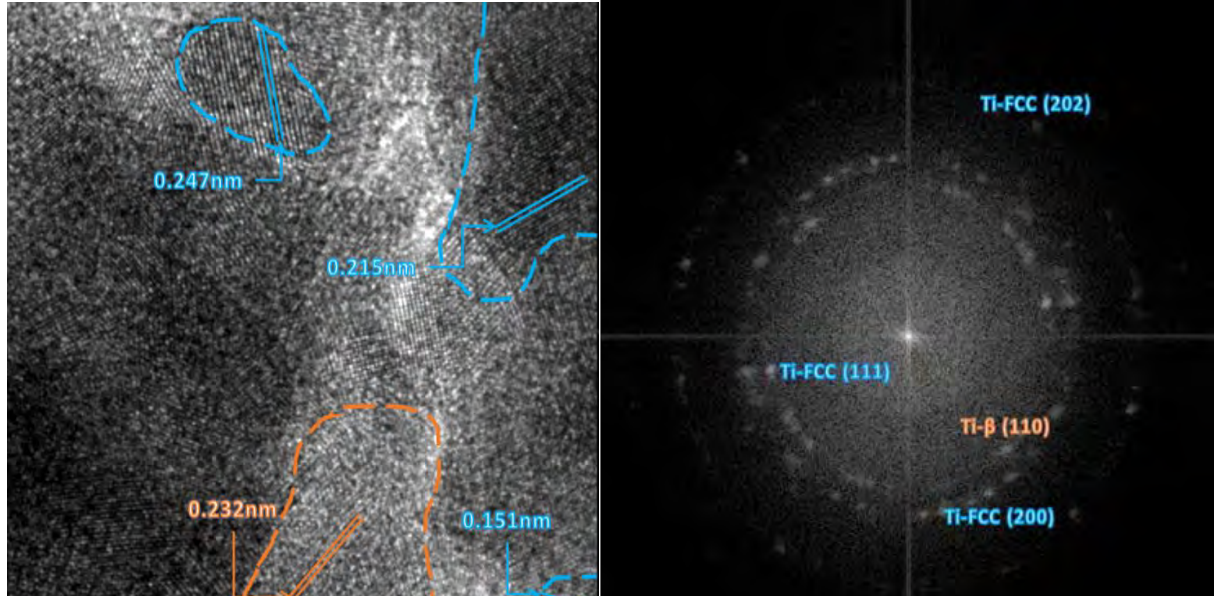


Figura 72. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₉Sn para el tiempo de 50 horas.

Finalmente, en el periodo de 100 horas de molienda para la aleación Ti₁₃Ta₉Sn, los resultados del análisis de MET se observan en la figura 73 que muestra presencia de dominios nanocristalinos, de los planos (111), (202) y (200), de la fase Ti-FCC, el plano (110), de la fase Ti-β y zonas carecientes de cristalinidad. Estos resultados se compararon con el análisis de difracción de rayos X, en el cual se cuantifico que se tenía presente una cantidad del 97.5% en peso de la fase Ti-FCC y un 2.5% en peso de la Ti-β. Mostrando tamaños de cristalitas menores a 3 nm en ambas fases.

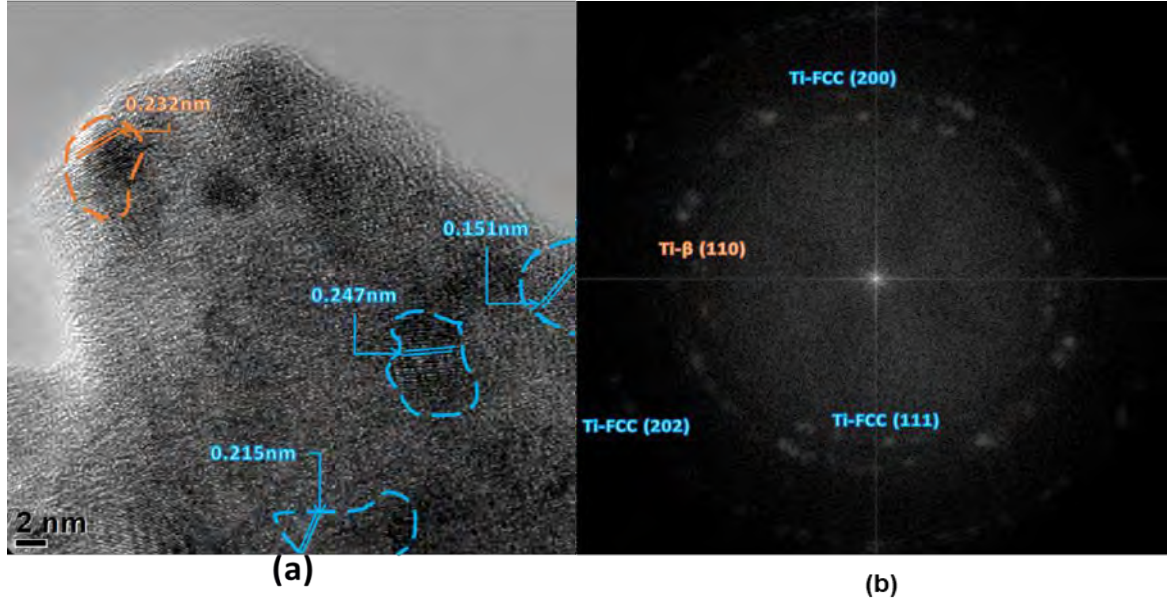


Figura 73. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₉Sn para el tiempo de 100 horas.

En la figura 74, se muestran los resultados del análisis de MET, realizado a la muestra de Ti₁₃Ta₁₂Sn, para los polvos metálicos aleados mecánicamente en un periodo de 5 horas. Se aprecian dominios nanocrystalinos de todas las fases del titanio, dominios del Sn con planos (011) y (020) y fase amorfa. Este resultado es de gran importancia, ya que indica que con el 12%Sn se altera el campo de solubilidad y la formación de las fases de Ti. Por lo que ha porcentajes superiores del 9%Sn y tiempo de molienda de 5 horas, este elemento comienza a actuar como aglomerante, se requiere de más energía para la transformación de fases y la solubilidad del Sn.

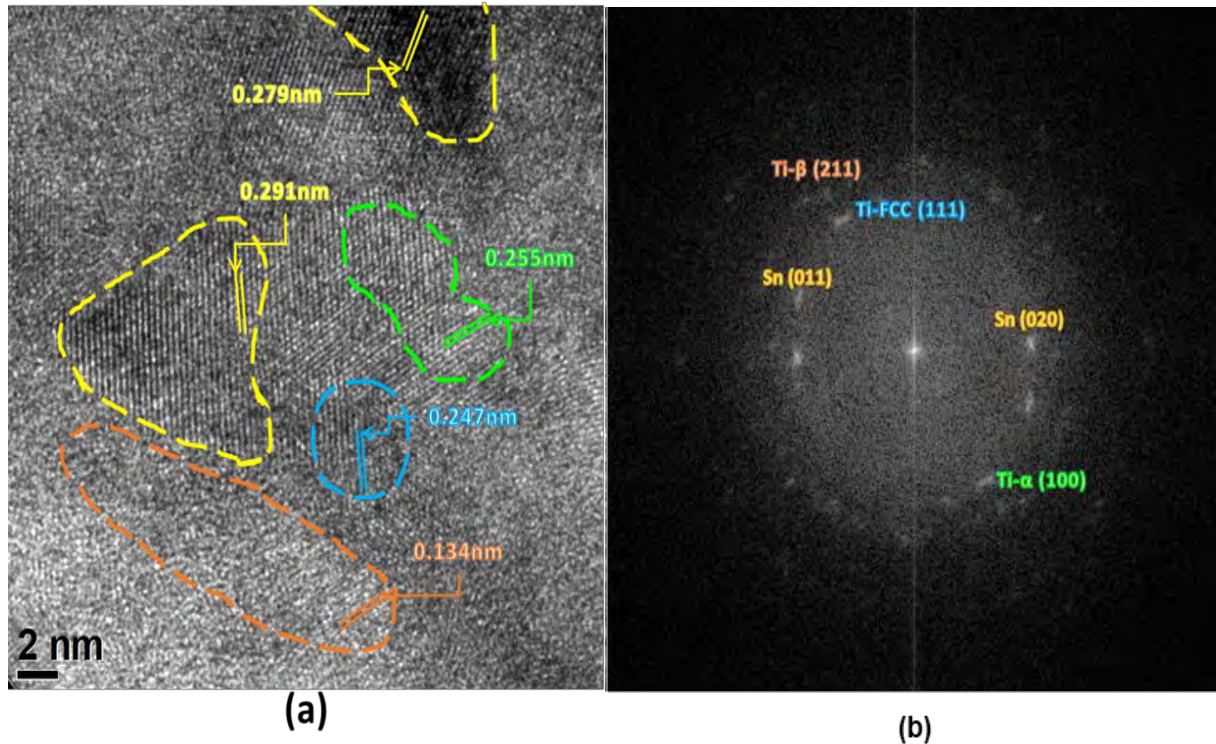


Figura 74. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti13Ta12Sn para el tiempo de 5 horas.

Para el tiempo de 15 horas de molienda de la aleación Ti13Ta12Sn, los resultados del análisis por MET son mostrados en la figura 75, No se identificaron los dominios nanocristalinos del Sn, indicando que a este tiempo de molienda se presenta la solubilidad total de este elemento. También se observó, en este análisis la reducción del dominio de la fase Ti- α , un incremento en el dominio nanocristalino de la fase Ti- β y de las zonas amorfas, con el mantenimiento del tamaño de los dominios del Ti-FCC. Con este resultado, es posible concluir que el estaño, está favoreciendo la formación de la fase Ti- β , para el tiempo de 15 horas de molienda.

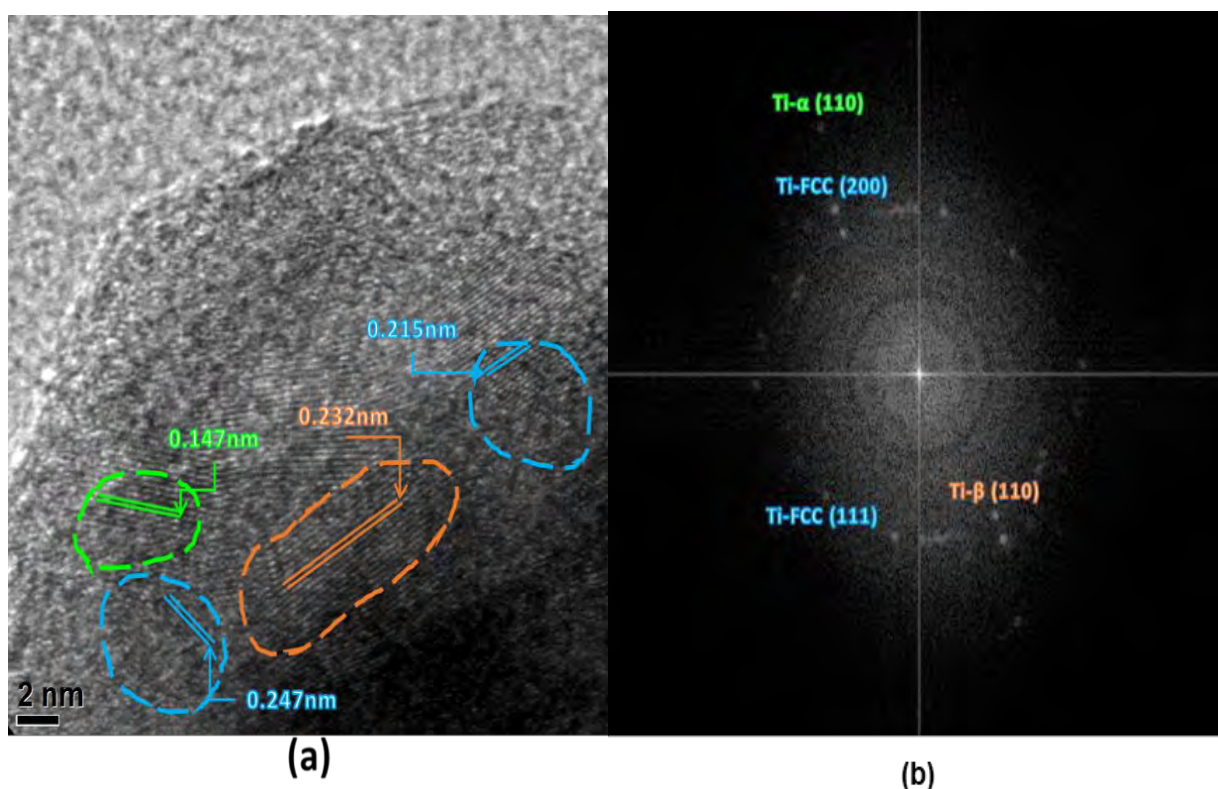


Figura 75. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₁₂Sn para el tiempo de 15 horas.

En la figura 76, correspondiente al análisis por MET de los polvos aleados mecánicamente de Ti₁₃Ta₁₂Sn, con un tiempo de molienda de 50 horas. No se detectó la fase Ti-α, se observó la disminución del dominio cristalino de la fase Ti-β y crecimiento de los dominios nanocristalinos de la fase Ti-FCC, junto con la fase amorfa. Este comportamiento se ha presentado en todas las aleaciones, y ha demostrado que después de ocurrir la transformación de Ti-α a Ti-β en su totalidad, se presenta la transformación gradual de la fase β a la fase metaestable y con fase amorfa. Esto concuerda con los resultados obtenidos en difracción de rayos X, donde se estableció que el periodo de tiempo entre 15 y 50 horas es crucial en la formación de la fase Ti-β a la Ti-FCC. Por lo tanto en este periodo de tiempo, la energía de deformación es la suficiente para poder generar la relación de orientaciones (RO), en la estructura de la fase

Ti- α , y fomentar su transformación a ambas fases, Z. Li et al., [82], influenciada también por los esfuerzos causados por el átomo de Sn en la estructura cristalina del Ti, U. Patil et al., y S. Sharma et al., [178-179].

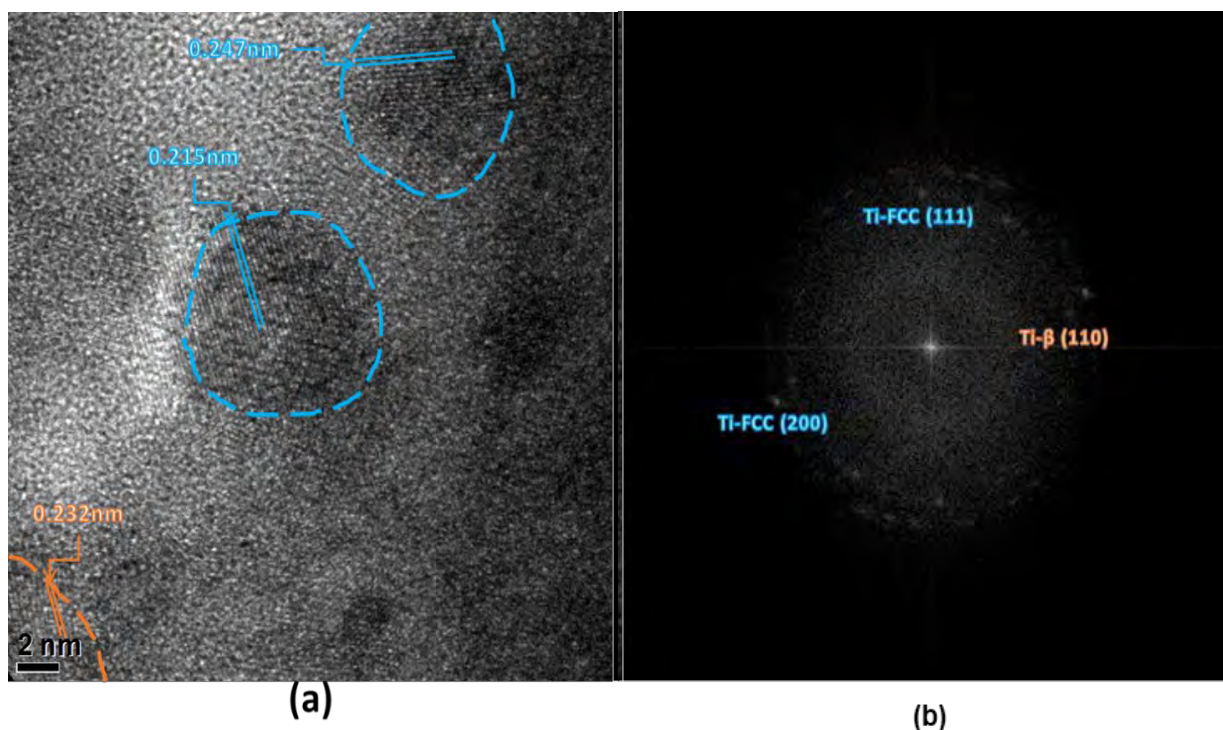


Figura 76. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₁₂Sn para el tiempo de 50 horas.

La imagen MET, mostrada en la figura 77, pertenece al polvo metálico de la aleación Ti₁₃Ta₁₂Sn con un tiempo de 100 horas de molienda. Se identificaron los dominios nanocristalinos de las fases Ti-FCC, Ti- β y zonas amorfas, predominando la presencia de la fase FCC. 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, el cual es metaestable a altas deformaciones obtenido por A. F. Jankowski et al., y T. Kado et al, [184-185].

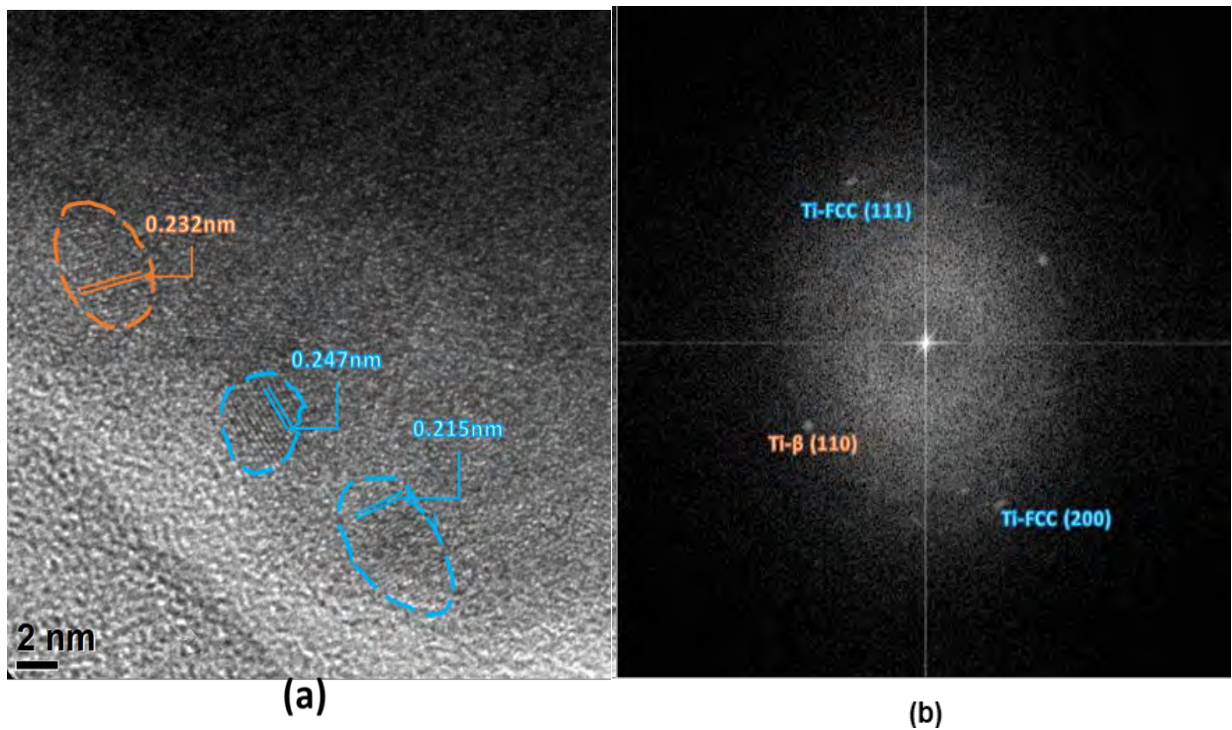


Figura 77. Imagen MET de polvos aleados mecánicamente (a) y transformada de Fourier (b), de la molienda Ti₁₃Ta₁₂Sn para el tiempo de 100 horas.

4.4 Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La figura 78, muestra una imagen de TEM de la aleación Ti-13Ta- 9Sn dónde se observan coexistiendo ambas fases (FCC y BCC). Se ha obtenido una relación de coherencia entre ambos sólidos que fue $(-200)_{\text{bcc}}\langle 011\rangle \parallel (-200)_{\text{fcc}}\langle 011\rangle$ cómo es posible observar de la 76c y d.

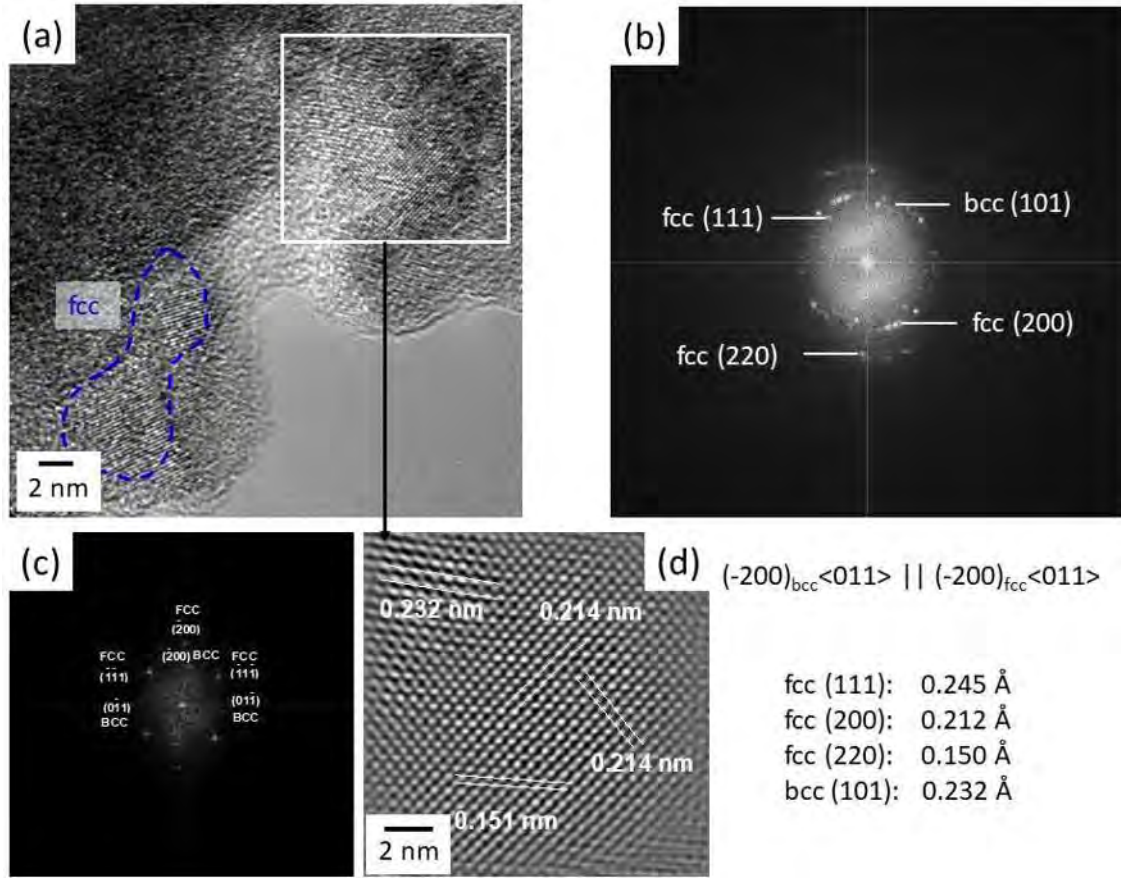


Figura 78. (a) Imagen de HRTEM, (b) FFT de Ti-13Ta-9Sn, (c) FFT y (d) inversa FFT de la zona ampliada.

4.5 Análisis termodinámico de la evolución de fases

Por lo tanto, con los análisis y resultados obtenidos de SEM, DRX y TEM, es posible hacer un análisis termodinámico, considerando la variación de las curvas de energía libre de Gibbs en función de los tiempos de molienda. La energía libre de Gibbs de mezcla de soluciones sólidas se puede calcular mediante la ecuación (62), donde ΔH^m es la entalpía de mezcla, ΔS^m la entropía de mezcla a temperatura (T) de formación de solución sólida, R. Fleischer et al., A. Ball et al., [186-187].

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (62)$$

Considerando el análisis anterior, la formación de solución sólida de Ti, Ta y Sn, se llevará

acabo si los polvos almacenan la energía necesaria, C. Aguilar et al., [161]. (La figura 79) muestra la evolución de las curvas de energía libre de Gibbs de las diferentes fases presentes en las aleaciones de Ti₁₃TaXSn. A 5 horas de molienda en todas las aleaciones, se observa formación de fases en solución sólida de Ti y fase amorfa.

Si comparamos las curvas de energía de la fase α de las aleaciones 6 y 9%Sn (Figura 79f y j) con las de 3 y 12%Sn (79b y 70n), a tiempo de 15 horas, Se obtiene un cambio notable en la estabilidad de Ti- α , la energía de esta fase con 6 y 9%Sn es mayor que la de 3 y 12%Sn, si consideramos que:

$$|G_{\alpha}^6| \approx |G_{\alpha}^9| \text{ y } |G_{\alpha}^3| \approx |G_{\alpha}^{12}| \quad (63)$$

(El superíndice indica la cantidad de Sn y el Subíndice la fase de Ti), se obtiene que:

$$|G_{\alpha}^3| \gg |G_{\alpha}^6| \quad (64)$$

Por lo tanto, en el tiempo de 15 horas, se presenta una inestabilidad de α y la estabilidad de β , influenciada por el contenido de 6 y 9%Sn, lo cual es respaldado con los resultados obtenidos por DRX y los parámetros refinados obtenidos y mostrados en la tabla 11, donde a estos porcentajes se obtuvo la mayor cantidad de fase β .

A 50 horas, con 3 y 12%Sn (79c y 79 o), la fase β se vuelve más estable y se presenta inestabilidad de α , identificando que $|G_{\beta}^3| > |G_{\beta}^{12}|$, lo cual indica que con un 3%Sn es más favorable la formación de fase β . Respaldado con los resultados de DRX y de la tabla 11, al obtener una mayor cantidad de fase β , al agregar 3%Sn. Por otra parte, con 6 y 9%Sn a 50 horas (Figura 79g y 79k), la fase β se vuelve inestable y la fase FCC se estabiliza, causando que la transformación $\beta \rightarrow \text{FCC}$. Transformación apoyada en el análisis realizado por TEM, la cual se relacionó a la relación de orientación (RO) en los planos (111) γ //[100] β y direcciones [110] γ //[111] β , que explican la transformación de estas estructuras cristalinas debido a las deformaciones, Z. Li et al., [82]. Por lo tanto, de

acuerdo con la figura 79g y k), $|G_{\beta}^9| > |G_{\beta}^6|$ lo cual indica que, con 9%Sn es más estable β y la transformación $\beta \rightarrow \text{FCC}$ será más favorable con un 6%Sn.

Finalmente, para las 100 horas, se observa que la aleación que mantiene estable la energía de β es la de Ti₁₃Ta₃Sn, lo cual concuerda con lo obtenido y refinado de difracción de rayos X (Figura 55). Donde en todo el periodo de molienda (5 a 100 horas), se mantuvo un promedio de fase Ti- β del 64%±9%. Mientras que las demás aleaciones, presentaron estabilidad de la fase amorfa y Ti-FCC, a tiempos de molienda superiores a las 50 horas (ver tabla 11).

Por otro lado, si se comparan las curvas de energía libre de β con 3%Sn a 100h ($G_{\beta}^3(100)$), con 6%Sn a 15h ($G_{\beta}^6(15h)$), 9%Sn a 15h ($G_{\beta}^9(15h)$) y 12%Sn a 50h ($G_{\beta}^{12}(50h)$) Se puede concluir que, la energía libre de β es proporcional en estos tiempos de molienda, esto es:

$$G_{\beta}^3(100h) \approx G_{\beta}^6(15h) \approx G_{\beta}^9(15h) \approx G_{\beta}^{12}(50h) \quad (50 \text{ h})$$

Por lo tanto, a periodos inferiores de 50 horas y con alto contenido de Sn (6, 9 y 12%at), se favorece la formación de β y con bajos contenidos de Sn (3%at) la fase β es estable en todos los tiempos de molienda inferiores a 100 horas.

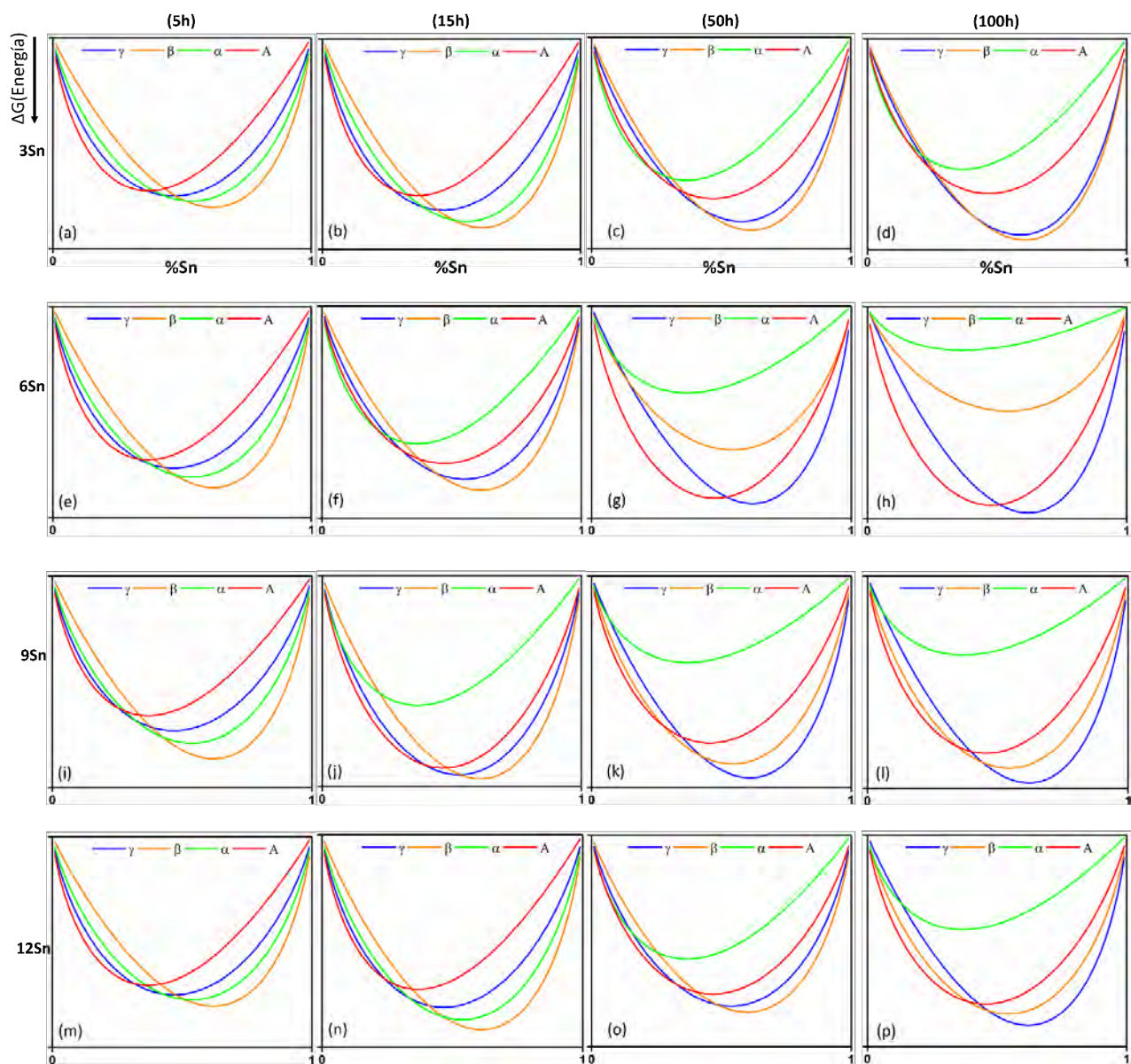


Figura 79. Curvas de energía libre de Gibbs a distintos tiempos de molienda, de las fases Ti- α (verde), Ti- β (amarillo), Ti-FCC (azul) y fase amorfa (rojo), de las aleaciones de Ti-13TaXSn:
X= 3Sn (a)5- (d)100, 6Sn (e)5-(h)100, 9Sn (i)5-(l)100 y 12Sn (m)5-(p)100 horas

4.6 Nanoindentación

Las figuras 80, 81 y 82 muestran las gráficas carga-desplazamiento de las muestras de polvo Ti-13Ta-3Sn molido durante 5, 15 y 50 horas respectivamente. Se pueden apreciar tres zonas diferentes, que están relacionadas con los tres grupos de curvas marcadas en la imagen, esto es debido a que la muestra presenta 3 fases diferentes, corroboradas por lo obtenido del refinamiento de los difractogramas de Rayos X mostrados en la tabla 11.

Las curvas marcadas con el número 1 pertenecen a una fase más dura, seguida de una de valor medio de dureza, marcada con el número 2 y finalmente las curvas marcadas con el número 3, pertenecen a la fase más dúctil de las tres. La imagen 80b muestra los diferentes valores del módulo elástico y dureza para las diferentes curvas, la imagen 80c muestra las diferentes zonas de los polvos, observándose irregularidades en la muestra, las zonas marcadas con el número 1 presentaron los valores de módulo elástico y dureza más altos, lo que puede indicar que estas partículas pueden ser de la fase α , las zonas marcadas con el número 2 muestran que las indentaciones fueron realizadas muy cerca de la orilla de las partículas, lo que disminuyó su dureza, las zonas marcadas con el número 3 presentan el valor del módulo y dureza más bajo lo que puede indicar que se trata de una partícula de la fase β .

Es importante notar que a medida que se va incrementando el porcentaje de la fase β con el tiempo de molienda, los valores del módulo elástico y de dureza van disminuyendo. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por E. Chicardi y colaboradores, Y.L. Zhou et al., [14]. Ellos sintetizaron espumas de Ti-Ta-Nb, y observaron que a medida que el porcentaje en peso de la fase β se incrementaba, disminuían las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas por ensayo de compresión.

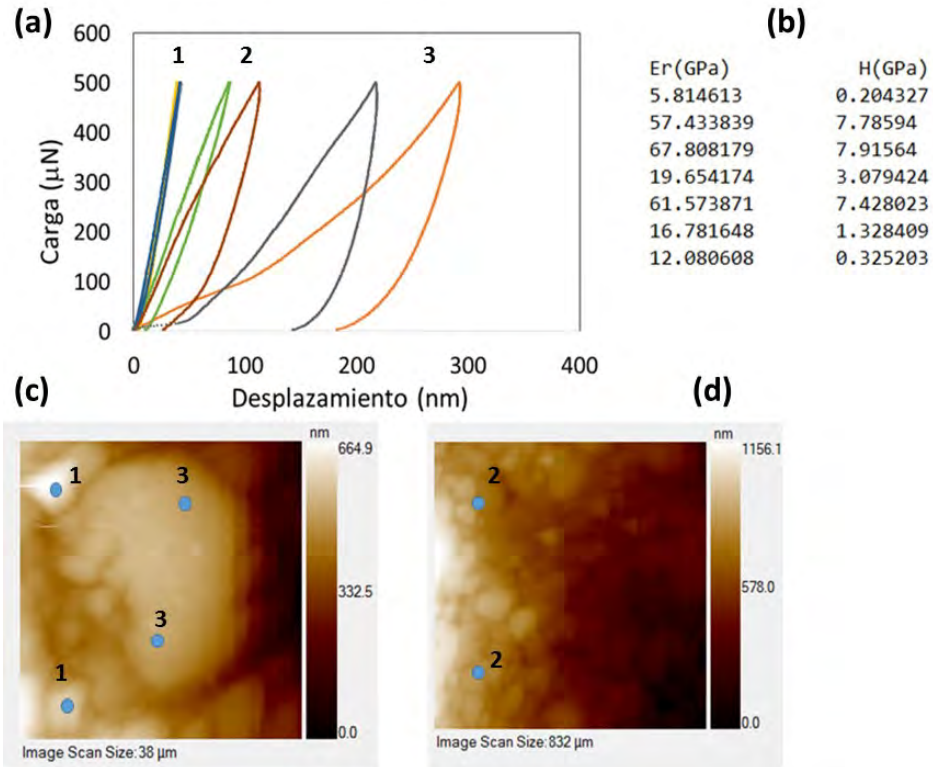


Figura 80. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 5 h.

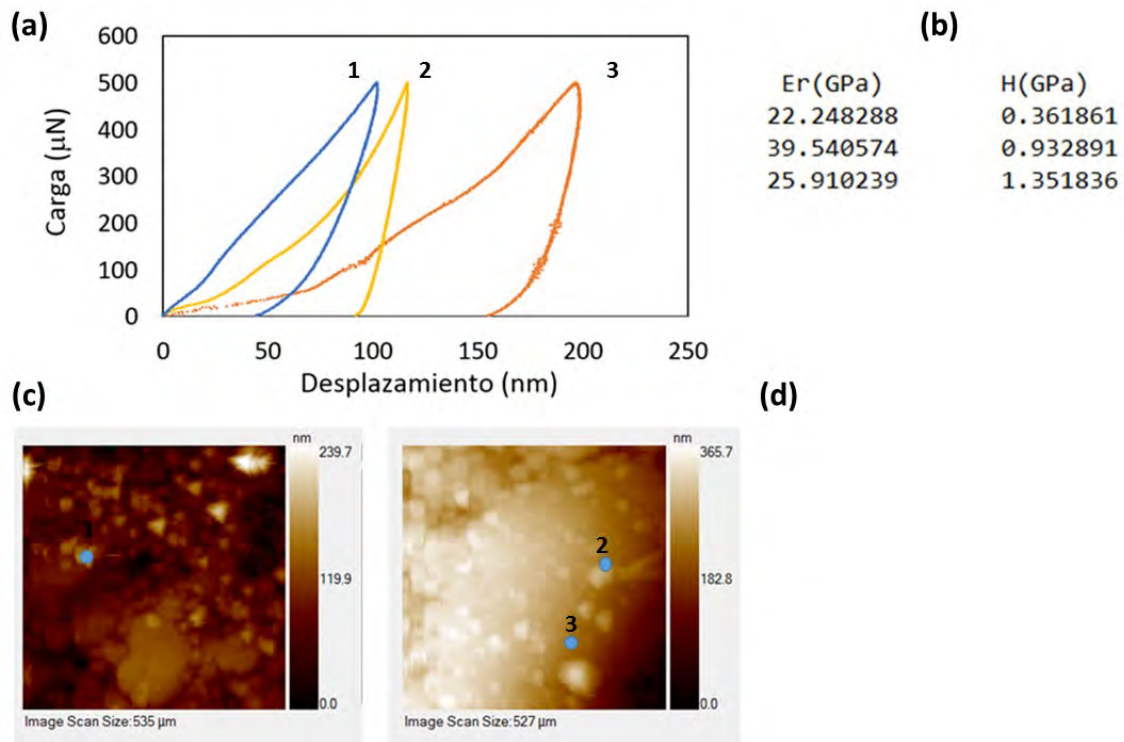


Figura 81. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 15 h

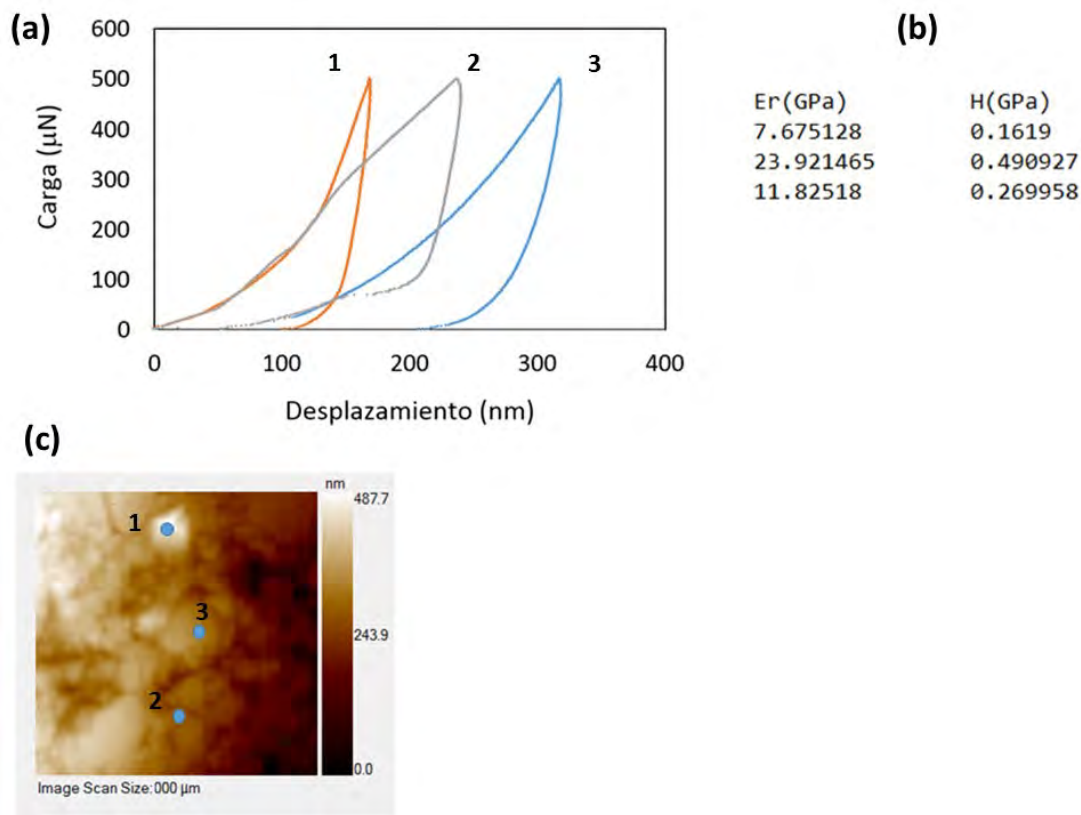


Figura 82. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-3Sn molido durante 50 h

Las figuras 83 y 84 muestran las gráficas carga-desplazamiento de las muestras de polvo Ti-13Ta-6Sn molido durante 5, 50 horas respectivamente. En la figura 83 se pueden observar 2 zonas diferentes debido a que en estos polvos existe aún la presencia de la fase α y β , siendo mayor la presencia en porcentaje en peso de la fase β , por eso se observa la curva 1 no pertenece exclusivamente al fase α , ya que al observar la imagen 83c se puede apreciar que la indentación se realizó sobre una partícula pequeña, pero como la mayor parte es de la fase β , esta fase pudo actuar como un colchón absorbiendo parte de la carga que se le aplicaba a la fase α , la curva 2 muestra una fase más dúctil, la cual provino de la indentación de una zona grande de la fase β . E. Tojal et al., [188] obtuvo un valor menor a 20 GPa en muestras porosas, teniendo las fases Ti- α y Ti- β , mencionando que a medida que la fase Ti- α , disminuye el módulo de elasticidad disminuye también, debido a que la fase Ti- β es más dúctil que la fase Ti- β y que la

porosidad ayuda también a disminuir la resistencia mecánica del material. La figura 84 muestra el mismo comportamiento para las 3 curvas obtenida, esto fue debido a que en esta muestra solamente se tiene la fase FCC, la cual presenta valores más bajos de módulo de elasticidad y dureza que la fase β . Resultados similares aún no han sido reportados o encontrados para este sistema.

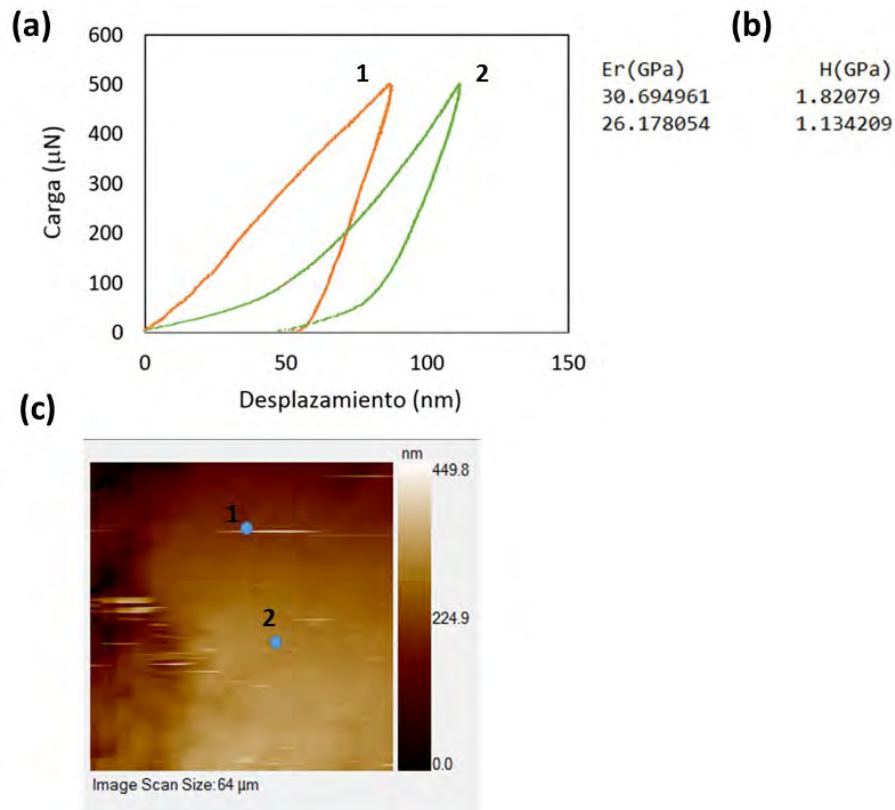


Figura 83. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-6Sn molido durante 5 h

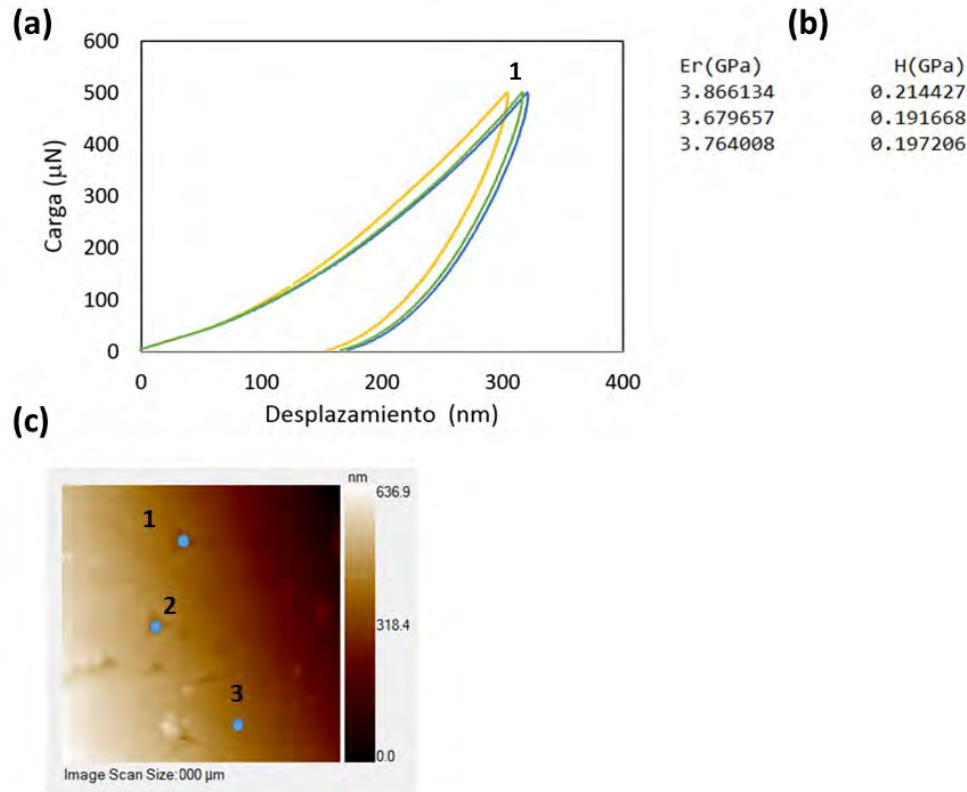


Figura 84. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-6Sn molido durante 50 h

Las figuras 85-88 muestra las curvas carga-desplazamiento de las aleaciones Ti-13Ta-9%Sn, molidos durante 5, 15, 50 y 100 horas. La figura 85 muestra un comportamiento similar a las obtenidas en las imágenes 80 y 81, debido a que por el tiempo de molienda y la cantidad de Sn, se tiene nuevamente β y α , con muy poco de la fase FCC. La figura 86 presenta un comportamiento de una muestra dúctil lo cual fue atribuido a la presencia de la fase β en mayor cantidad que la fase FCC. La figura 87 muestra un comportamiento muy similar ya que tiene casi un 80% de la fase FCC y un 20% de fase β , observándose en comparación con la imagen anterior que al tener mayormente la fase FCC, se obtienen valores de módulo de elasticidad y dureza más bajos. La (imagen 88) que es 98 % fase FCC y 2 % fase β presenta unas curvas con un comportamiento muy similar, parecido a la imagen 82 dónde se obtiene un 100 % de la fase FCC.

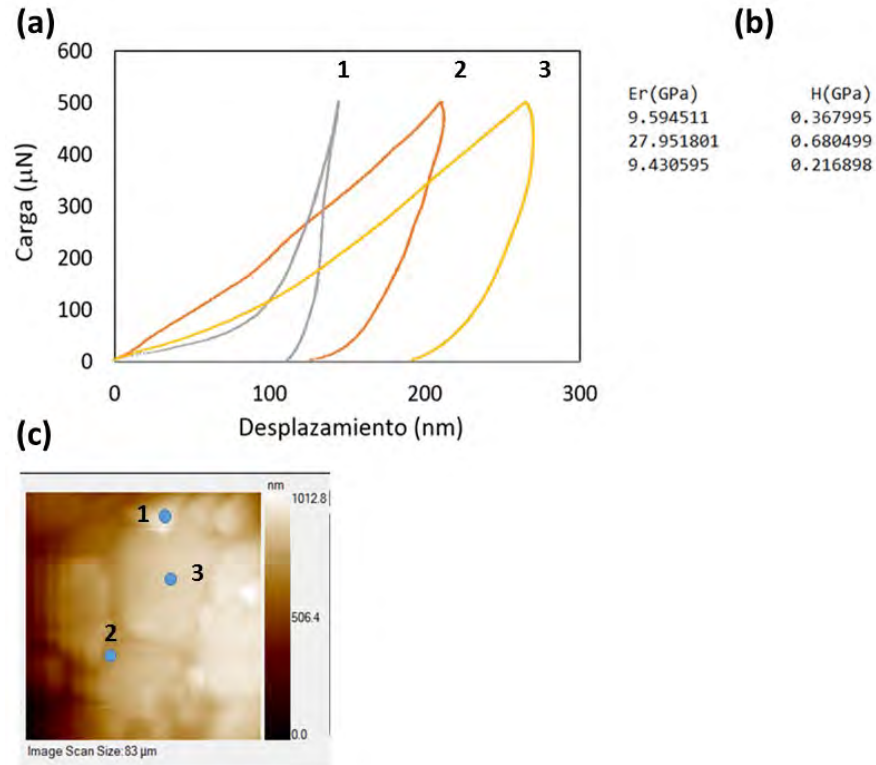


Figura 85. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 5 h

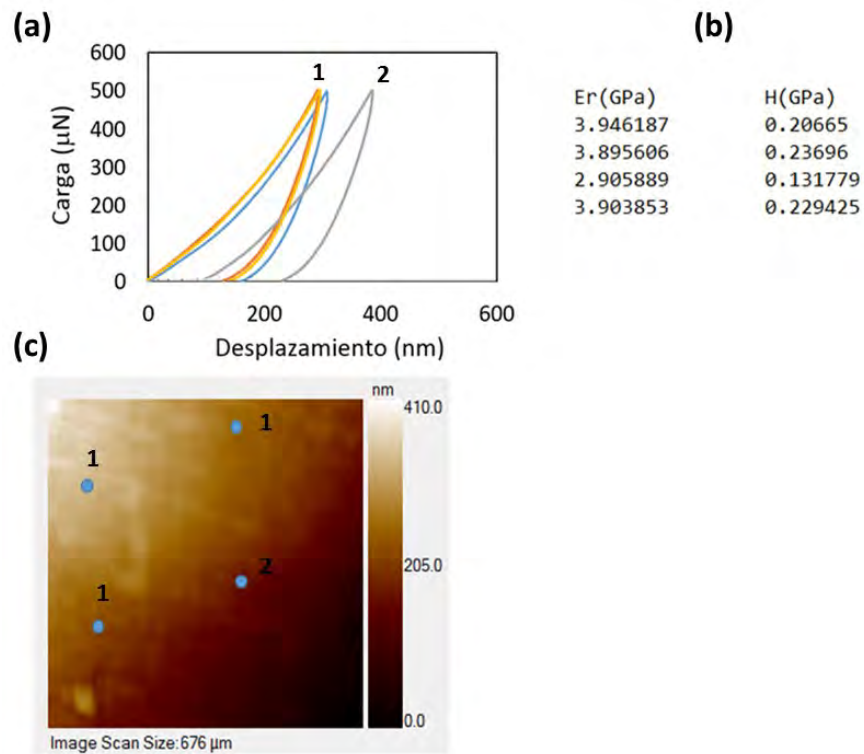


Figura 86. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 15 h

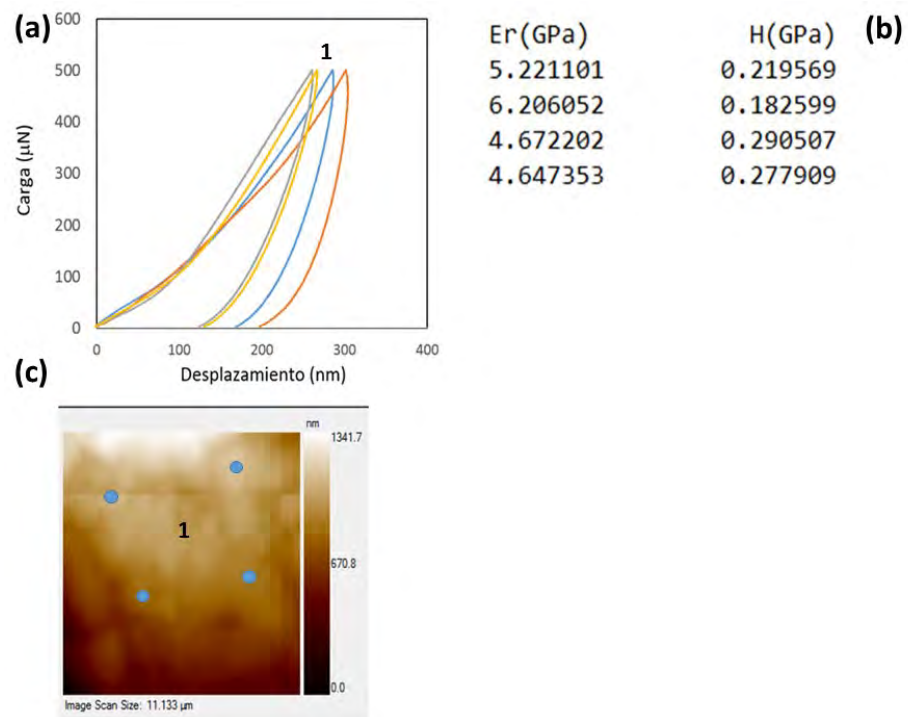


Figura 87. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 50 h

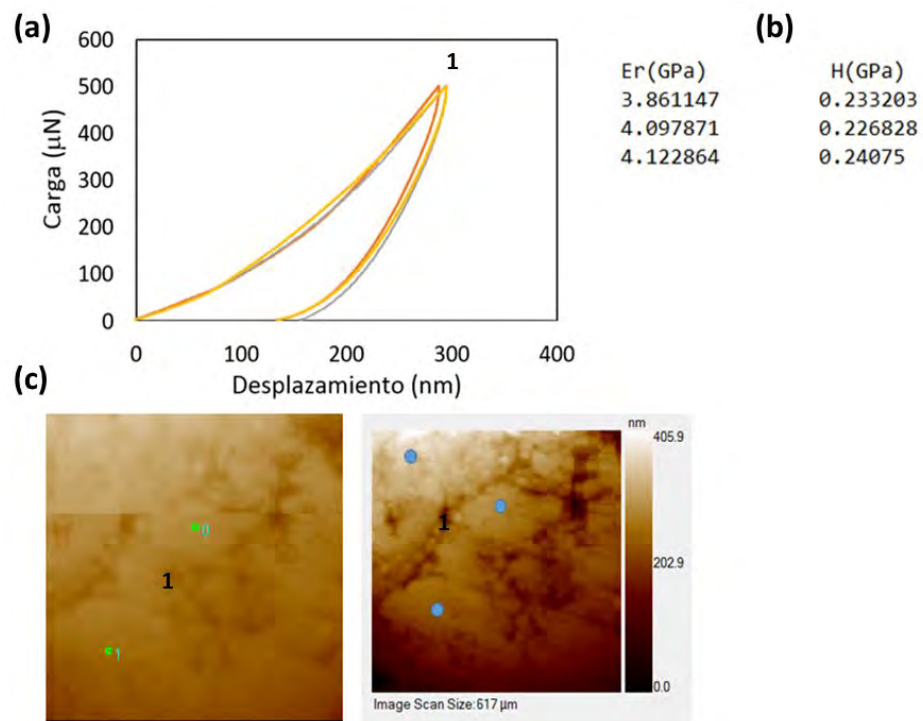


Figura 88. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-9Sn molido durante 100 h

La figura 89 presenta un comportamiento similar a las imágenes 80, 81 y 85, debido a que se tiene un porcentaje de casi 25% de la fase α , 56 % de la fase β y un 14 % de la fase FCC. La figura 90 presenta tres zonas diferentes marcadas por la numeración en la imagen 90a. Aquí se observa un valor de módulo de elasticidad muy alto de 167 GPa (zona 1 de la imagen 90a), este valor es debido a que en esta muestra se presentó contaminación de Itria y Zirconia con un 15% provenientes de las bolas de molienda, por eso se obtienen valores muy altos. Es importante mencionar que en esta muestra se tiene casi un 80% de la fase FCC, observándose un comportamiento muy similar a los obtenidos en las imágenes 84 y 88.

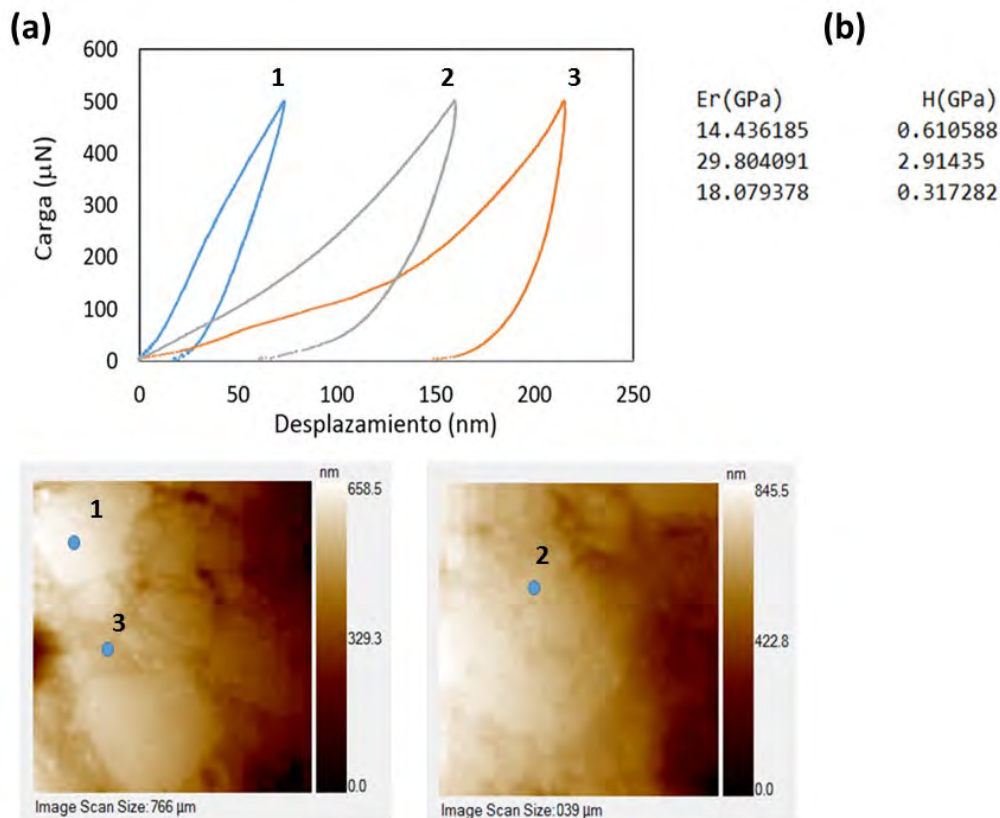


Figura 89. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-12Sn molido durante 15 h

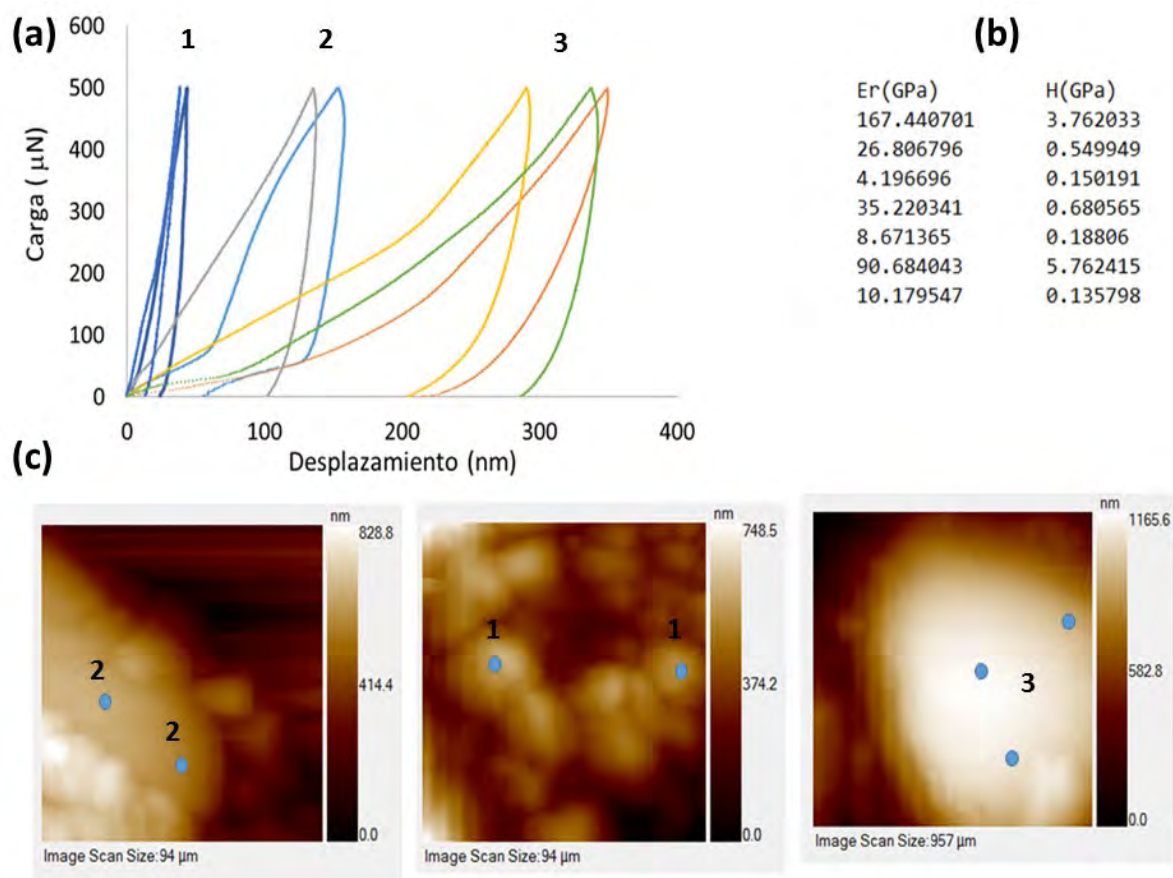


Figura 90. Curva carga-desplazamiento del Ti-13Ta-12Sn molido durante 100 h

4.7 DISCUSIÓN GENERAL

La preservación de la aptitud musculo esquelética es particularmente importante para la población anciana que busca mantener su capacidad de vida independiente y su calidad de vida [1]; sin embargo, esto se complica por enfermedades degenerativas, como la osteoporosis, la osteoartritis y la fragilidad general [2]. Reemplazar el hueso natural con biomateriales metálicos avanzados puede ayudar a eliminar el dolor y la pérdida de la función en pacientes ancianos y lesionados, y es cada vez más común [3]; por ejemplo, se estima que la cantidad total de reemplazo primario de cadera y rodilla en el Reino Unido en 2035 será de 0,4 millones y 1,2 millones, respectivamente [4].

Por lo tanto, este trabajo se enfocó en desarrollar una mejor comprensión de las relaciones entre la evolución microestructural producida por los diferentes tiempos de molienda y las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti que tienen diferentes concentraciones de algunos elementos de aleación comúnmente utilizados en las aleaciones Ti β biomédicas, como el tantalio (Ta) y estaño (Sn).

Por lo que, a través de las diferentes etapas de esta investigación se logró determinar los efectos de algunos elementos de aleación como el Ti, Ta y Sn que son de común en la reducción del módulo de elasticidad (E), estabilización de la fase β y FCC de las aleaciones de Ti para aplicaciones ortopédicas. El Tántalo se destacó como un estabilizador de la fase β . El estaño que no es un elemento estabilizador de la fase β influyó en el cambio de microestructura. Se discutieron los efectos significativos sobre la microestructura y las transformaciones de fase en las aleaciones, porque son de interés en el desarrollo de nuevas aleaciones de Ti de, aunque se necesitan más investigaciones.

Obteniendo como resultados que la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti son sensibles a sus elementos de aleación, a la concentración de cada elemento y a las horas de molienda, a pesar de haber utilizado elementos económicos como el Sn, donde en conjunto con el Ta mostraron una buena biocompatibilidad al reducir el módulo de elasticidad, donde además se deben de evitar tiempos muy prolongados de molienda ya

que se genera contaminación de la aleación con los elementos de las bolas de molienda. Se observó que la fase FCC es mucho más dúctil que la fase β sin embargo, esto está mucho menos estudiado, y se necesita mayor investigación a mayor profundidad y con mayor detalle.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

Considerando lo analizado anteriormente se puede concluir lo siguiente;

Las aleaciones Ti-13Ta-xSn (x: 3, 6, 9,12 %Wt) fueron formadas a través de aleado mecánico. La energía dada por el proceso de MA fue suficientemente alta para incrementar la cantidad de solubilidad entre los elementos Ti, Ta y Sn., por otra parte el uso de la molienda mecánica de alta energía permitió obtener muestras de polvos con diferentes microestructuras y fases (α -HCP, β -BCC y FCC)

La energía superficial se incrementó (debido al decremento del tamaño del cristal) y la energía de deformación elástica (debido al incremento de la densidad de dislocaciones) que fueron responsables del incremento del nivel de solubilidad.

Se observó una tendencia a la reducción del tamaño de los polvos conforme aumentan las horas de molienda para los diferentes porcentajes de Sn utilizado, identificando y determinando además que el incremento del Sn afecta la energía superficial y la formación de la aleación lo que se refleja en un fenómeno de fragilidad-ductilidad, Alterando la soldadura en frio , determinando que el periodo de tiempo crucial para los cambios de la morfología se encuentran en las primeras horas de molienda (5 a 15 horas). Debido a que las aleaciones presentaron una morfología distinta, hasta llegar a las 50 horas, dónde la morfología es preferencialmente redondeada, indicando la reducción de la energía superficial. Y manteniéndose un estado estacionario hasta las 100h, en el cual se obtuvieron dimensiones de los polvos alrededor de 3 a 8 μ m.

La cantidad de la fase Ti- β se incrementó con el tiempo de molienda, a altos tiempos de molienda (mayor a 50 horas) la fase Ti- α ya no se observó. Se observaron la formación de compuestos intermetálicos producto de la contaminación de las bolas con los elementos de aleación. El rol del Sn presento además una tendencia a disminuir la formación de fase amorfa desde pequeños tiempos de molienda (2 h).

Mediante análisis EDS se determinó que a partir de 5 horas de molienda se tiene una buena homogeneización de los elementos y que al aumentar el tiempo de molienda se

presenta contaminación debida a las viales y bolas usadas durante la molienda mecánica.

El análisis de difracción de rayos X, permitió identificar los tiempos óptimos de producción de las fases Ti- α , Ti- β y Ti-FCC. Se observó que el tiempo de 15 horas de molienda se obtuvo la mayor estabilidad de la fase Ti- β al añadir 3% de Sn, ya que en todo el periodo de molienda se mantuvo una aleación rica en fase Ti- β . La aleación con 6%Sn y tiempos de molienda de 50 y 100 horas, presenta la transformación de Ti- β a una nueva fase Ti-FCC, obteniendo 100% de esta nueva fase. Por otra parte, al añadir 9 y 12%Sn, se obtiene una solución solida sobresaturada a las 5 horas, requiriendo mayor tiempo de molienda para solubilizar el Sn. Con estos mismos porcentajes (9 y 12%Sn), se presentó la transformación de Ti- β a Ti-FCC, a tiempos superiores de 50 horas. Por lo que la energía transmitida por AM que favorece la formación de Ti- β en todas las aleaciones es a tiempos inferiores de 50 horas. Con 9%Sn se obtiene la mayor cantidad de fase Ti- β a 15 h y la menor cantidad a 100 horas. Por otro lado, la mayor cantidad de fase Ti-FCC se obtiene con 6%Sn a 50 horas de molienda.

Mediante el análisis Rietveld, se encontró que conforme transcurren las horas de molienda se incrementan las microdeformaciones, las cuales causan la transformación de fase β a γ , con tamaños de cristalita nanocristalinos entre 4 y 475 nm, de las distintas fases de Ti.

En la aleación con 6% de Sn se presentó un menor valor de microdeformación (tabla 11), lo que indica que la transformación de fase de bcc a fcc necesita poca cantidad de energía

La contaminación de $(ZrO_2)(Y_2O_3)$ causada por los medios de molienda, al realizar el refinamiento, entregó resultados constantes del tamaño de cristalita promedio y de microdeformaciones, con lo que se concluye que la contaminación de los medios de molienda permanecen constante, y que la $(ZrO_2)(Y_2O_3)$ no causa efecto alguna en la formación de las fases. Por lo que es posible concluir que con el 3%atSn, a tiempos largos de molienda (100 horas) se logra mantener estable la fase Ti- β y con un 6%atSn,

se logra generar una aleación con fase 100% puro de Ti-FCC después de tiempos superiores a las 50 horas de molienda.

Para todo el rango de aleaciones generadas el tiempo más sobresaliente referente al cambio de fase es el igual o mayor a 15 horas de molienda, ya que, un mayor porcentaje en peso de fase beta se logra con el 3% atómico de Sn; para un tiempo mínimo y mayor producción de fase beta, se logra con el 9 por ciento atómico de estaño y un tiempo específico de 15 horas de molienda, condiciones que son deseables si se requieren aleaciones para fines biomédicos.

Por otro lado, se obtuvieron, las mejores condiciones de producción, de polvos aleados mecánicamente con fase Ti-FCC, al agregar un 6% atómico de Sn y al aplicar tiempos superiores de 50 horas de molienda.

Mediante el análisis termodinámico y DRX, se determinaron las condiciones óptimas para la producción de una aleación rica en fase Ti- β . Por lo que a tiempos inferiores de 50h y con alto contenido Sn (6, 9 y 12%at), se favorece la formación de β , obteniendo un promedio del 55% en peso con una desviación del 25%. Y con bajos contenidos de Sn (3%at) la fase β es estable en todos los tiempos de molienda inferiores a 100 horas, alcanzando un máximo del 72% en peso de Ti- β a 100 horas de AM.

Con los análisis MET fue posible validar los resultados de difracción de rayos X, corroborando la transformación de las fases al pasar las horas de molienda. Se identificó que al agregar Sn se disminuyen los dominios de α e incrementan los de β , por lo tanto el Sn acelera la formación de Ti- β , respaldando lo reportado por B. Guo et al. [159], quien llego a la misma conclusión. Siendo el tiempo crucial el de 15 horas, en el cual los dominios de β comienzan a disminuir e incrementan los de FCC, indicando la transformación de Ti- β a Ti-FCC. Por lo tanto a tiempos superiores de 15 horas, se transformara Ti- β a Ti-FCC, debido a la RO en los planos (111)Fcc//[100] β y direcciones, [110]FCC//[111] β , causada por las deformaciones y defectos cristalinos, Z. Li et al, [82].

Mediante Nanoindentación se observó que cuando se dio la transformación de la fase β a la fase FCC se dio acompañado de una reducción en los valores de microdeformación lo que ocasionó una disminución en sus propiedades mecánicas por lo que se reduce el módulo de elasticidad y la dureza, efecto que fue observado en las muestras que presentaron entre el 90 y 100 % de la transformación FCC.

De acuerdo a los resultados obtenidos por nanoindentación, el más bajo módulo de elasticidad y dureza lo presenta la fase FCC, seguida de la fase β y finalmente lo tiene la fase α .

Para que aleación metálica sea un buen candidato para su aplicación biomédica, deberá de tener un porcentaje menor a 30% de la fase α , y un máximo 13 % de contaminantes (ZrO_2)(Y_2O_3) causadas por los medios de molienda, de otra manera se comprometen su aplicación y tendera a generar el fenómeno de apantallamiento de tensiones (Stress Shielding), ya que estará limitado por el porcentaje de cada una de las fases presentes, porque esto afectara el desempeño de sus propiedades mecánicas

La fase transformada FCC a partir de la fase β , aún no ha sido muy estudiada, y no se tienen reportes de sus propiedades mecánicas, por lo que este trabajo es muy importante para iniciar el estudio y la comprensión del efecto que puede ocasionar en las espumas con aplicaciones biomédicas

4.8 RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Queda disponible una gran cantidad de información para la publicación de artículos científicos, así mismo es posible fraguar una línea de investigación en base a la comparación del efecto que pueden tener las espumas base Ti para aplicaciones biomédicas, que tienen microestructura β y α , así como las que tienen la nueva fase FCC encontrada y que hasta el momento nadie ha evaluado, por lo que es importante generar espumas porosas a partir de estos polvos que presentaron diferente microestructura, y las cuáles funcionarán no solo como material activo sino también como sistema de transporte de fluidos, que en conjunto con la capacidad de guía tridimensional del hueso es posible dar lugar a un mecanismo de sinergia para la formación de hueso nuevo y organizado, dónde se pueden determinar específicamente el tipo de respuestas que se encuentran involucrados en el organismo a este tipo de materiales. Partiendo de esta capacidad de la superficie del material y su porosidad para proponer una línea de investigación que puede partir de una biofuncionalización en diferentes tipos de tejidos para reparación o sustituciones óseas.

Se recomienda el uso de metodologías como el Hot Pressing para la formación de las espumas, ya que por este método se puede mantener la microestructura de los polvos sin alterar sus propiedades, y variar el tamaño y porcentaje de porosidad que nos permita una buena interacción con el hueso humano cuando la espuma sea implantada, así mismo es muy recomendable realizar experimentos de tribocorrosión a las espumas, los cuáles nos permitirán obtener información muy precisa de la evaluación de nuestras espumas para poder definir si son buenas candidatas como biomateriales.

Adicionalmente otra línea de investigación que se puede proponer de este investigación es la de evaluar las espumas cuando éstas han sido nitruradas, y evaluar el efecto que tienen los nitruros formados en la superficie de la espumas en cuanto a los ensayos de tribocorrosión con la finalidad de incrementar su resistencia al desgaste y a la corrosión de nuestros biomateriales.

Referencias

1. Y li, et al., New developments of Ti-Based alloys for biomedical applications Materials 7 (3) 2015, 1709-1800
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. A 616 (2014), pag. 71-77.
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. 725 (2017) 23–31.
4. P. Singh, H. Pungotra, N.S. Kalsi, On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications, Mater. Today Proc. 4 (2017) 8971–8982.
5. A. Biesiekierski, J. Wang, M.A. Gepreel, C. Wen, Acta Biomaterialia A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, Acta Biomater. 8 (2012) 1661–1669.
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. 54 (2009) 397–425.
7. J. Stráský, P. Hrcuba, 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. 71 (2017) 329–336.
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 19 (18) (1998) 1621-1639.
10. M.A. H. Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 20 (2013) 407-415.
11. M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiquee, Beta titanium alloys: the low elastic modulus for biomedical applications: a review, Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 8 (2014) 788-793.

12. Gibson, L.J., Ashby, M.F., 1997. Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd edition. Cambridge University Press.
13. G. He and M. Hagiwara, "Ti alloy design strategy for biomedical applications," *Materials Science and Engineering C*, vol. 26, no. 1, pp. 14–19, Jan. 2006.
14. Y.L. Zhou, M. Niinomi, and T. Akahori, Effects of Ta Content on Young Modulus and Tensile Properties of Binary Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications, *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 371(1–2), p 283–290.
15. Matsumoto H, Watanabe S, Masahashi N, Hanada S. Composition dependence of Young's modulus in Ti–V, Ti–Nb, and Ti–V–Sn alloys. *Met Mater Trans A* 2006; 37A: 3239–49.
16. Keiki Miura A, Norikazu Yamada A, Shuji Hanada B, Taek-Kyun Jung C, Eiji Itoi The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus. *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 2320–2326.
17. X.X. Ye, B. Chen, J.H. Shen, J. Umeda, K. Kondoh. Microstructure and strengthening mechanism of ultra-strong and ductile Ti-xSn alloy processed by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds* 709 (2017) 381–393.
18. K.A. de Souza and A. Robin, Preparation and Characterization of Ti-Ta Alloys for Application in Corrosive Media, *Mater. Lett.* 2003, 57(20), p 3010–3016.
19. M.A. Hussein, C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Fabrication of nano-grained Ti–Nb–Zr biomaterials using spark plasma sintering. *Materials and Design* 87 (2015) 693–700.
20. L. Lu, M. O. Lai, and S. Zhang, "Diffusion in mechanical alloying," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 67, no. 1–3, pp. 100–104, May 1997.
21. C. C. Koch and J. D. Whittenberger, "Mechanical milling/alloying of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 4, no. 5. Elsevier, pp. 339–355, 01-Jan-1996.
22. C. Koch, "Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 244, no. 1, pp. 39–48, Mar. 1998.
23. 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, pp. 146–148, 1986.
24. L. Lu and M. O. Lai, “Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying,” *Materials & Design*, vol. 16, no. 1, pp. 33–39, Jan. 1995.
 25. 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, pp. 441–446, 1991.
 26. E. Hellstern and L. Schultz, “Glass formation in mechanically alloyed transition metal - titanium alloys,” *Materials Science and Engineering*, vol. 93, no. C, pp. 213–216, Sep. 1987.
 27. C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, and no. 1–2. Pergamon, pp. 1–184, 01-Jan-2001.
 28. M. J. Donachie and S. J. Donachie, *A technical guide*. ASM International, 2002
 29. D. Dimiduk, “Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, no. 2, pp. 281–288, May 1999.
 30. Montealegre, I. (2009). Titanium Metal Matrix Composites via Powder Metallurgy. Viena.
 31. G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*, Ed. Springer (2003)
 32. M. J. Donachie and S. J. Donachie, *A technical guide*. ASM International, 2002.
 33. Leyens, C., & Peters, M. (2003). Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 34. G. He *et al.*, “Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 28, pp. 5115–5120, Dec. 2003.
 35. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, “Biocompatibility

of β - stabilizing elements of titanium alloys,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 26, pp. 5705–5713,

Nov. 2004.

36. L. M. F. Universidad Cooperativa de Colombia. Facultad de Odontología., G. D. E. Restrepo, A. P. T. Rovira, M. V. Ceballos, and D. L. C. Gil, *Revista nacional de odontología.*, vol. 7, no. 12. Facultad de Odontología, Universidad Cooperativa de Colombia, 2014.
37. M. Niinomi, “Recent metallic materials for biomedical applications,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, no. 3, pp. 477–486, Mar. 2002.
38. A. I. M. Saad and A. M. Elshahed, “TOP 1% Selection of our books indexed in the Book Citation Index in Web of Science™ Core Collection (BKCI) Chapter from the book Recent Advances in Plant in vitro Culture Plant Tissue Culture Media,” vol.3.
39. E. Szewczak and J. W. Wyrzykowski, “Influence of the mechanical alloying parameters on crystallite size of Ti-Al powders,” *Nanostructured Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 171–174, Jan. 1999.
40. M. Hiiller, G. G. Chernik, E. L. Fokina, and N. I. Budim, “Mechanical alloying in planetary mills of high accelerations,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 18, no. 4, pp. 366–374, 2008.
41. D. Dimiduk, “Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, no. 2, pp. 281–288, May 1999.
42. D. Eylon, S. Fujishiro, P. J. Postans, and F. H. Froes, “High-Temperature Titanium Alloys—A Review,” *JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 36, no. 11, pp. 55–62, Nov. 1984.
43. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, “Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials,”

- Materials Science and Engineering: A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 244–249, Mar. 1998.
44. Y. Okazaki, "Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al," vol. 213, pp. 138–147, 1996.
 45. M. A. Khan, R. L. Williams, and D. F. Williams, "In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment," vol. 17, no. 22, pp. 2117–2126, 1996.
 46. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3. Pergamon, pp. 397–425, 01-May-2009.
 47. M. Niinomi, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 231–236, Mar. 1998.
 48. L. Lu, M. O. Lai, and S. Zhang, "Diffusion in mechanical alloying," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 67, no. 1–3, pp. 100–104, May 1997.
 49. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. (Lawrence H. Bennett, and H. Baker, *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, 1986.
 50. J.L. Walter, M.R. Jackson, C.T. Sims, Alloying, ASM International, Metals Park (1988)
 51. Leonardo González. Trabajo de Investigación Bibliográfica, Estructura, y Propiedades de Fatiga del Titanio y sus Aleaciones Usadas como Biomateriales. Universidad, Ciencia y Tecnología. Vol 17, No 67 (2013) 92-108.
 52. M. Peters, Titanium and Titanium Alloys Edited by, n.d.
 53. R. Chinnappan, B.K. Panigrahi, A. van de Walle, First-principles study of phase equilibrium in Ti–V, Ti–Nb, and Ti–Ta alloys, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 54 (2016) 125–133

54. J. Lu, P. Ge, Q. Li, W. Zhang, W. Huo, J. Hu, Y. Zhang, Y. Zhao, Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 1126–1135.
55. Ashby, M. (1999). *Materials Selection In Mechanical Design*. Pergamon Press.
56. R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 213, no. 1–2. Elsevier, pp. 103–114, 15- Aug-1996.
57. C. H. White, “Nickel Base Alloys,” in *The Development of Gas Turbine Materials*, G. W. Meetham, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981.
58. R. R. Boyer and R. D. Briggs, “The Use of Beta Titanium Alloys in the Aerospace Industry,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 14, no. 6, pp. 681–685, Dec. 2005.
59. M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward, and C. Leyens, “Titanium alloys for aerospace applications,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 6. WILEY-VCH Verlag, pp. 419–427, 26-Jun-2003.
60. H. A. S. Ratner B.D., *biomaterials science, an introduction to materials in medicine*. Elsevier Academic Press, 2004.
61. M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, “Beta-Titanium-Alloys-The- Lowest-Elastic-Modulus-for-Biomedical-Applications-A-Review,” *International Journal of Chemical*, vol. 8, no. 8, pp. 822–827, 2014.
62. V. P. Mantripragada, B. Lecka-Czernik, N. A. Ebraheim, and A. C. Jayasuriya, “An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants,” *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, vol. 101, no. 11. pp. 3349–3364, 01-Jun-2013.
63. Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Materials Science & Engineering R*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.

64. M. Niinomi and D. D. Sc, "Metallic biomaterials," pp. 105–110, 2008.
65. P. F. Santos *et al.*, "Development and Performance of Low-Cost Beta-Type Ti- Based Alloys for Biomedical Applications Using Mn Additions," in *Interface Oral Health Science 2016*, Singapore: Springer Singapore, 2017, pp. 229–245.
66. Bergmann, C. P., Stumpf, A. Dental Ceramics. Microstructure, Properties and Degradation, topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Séptima Edición. Editorial Springer-Verlag. (2013).
67. M. Oehring and R. Bormann, "Nanocrystalline alloys prepared by mechanical alloying and ball milling," *Materials Science and Engineering A*, vol. 134, no. C, pp. 1330–1333, Mar. 1991.
68. C. Kuhrt and L. Schultz, "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co and Fe-Ni," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 10, pp. 6588–6590, May 1993.
69. T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan, and T. R. Rama Mohan, "Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying," *Materials Science and Engineering A*, vol. 304–306, no. 1–2, pp. 438–441, May 2001.
70. M. Abdellaoui and E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 43, no. 3, pp. 1087–1098, 1995.
71. H. Bang, G. Khang and J. Ho, Polimeric Biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook, Second Edition, Ed. Joseph D. Brozino Boca Raton: CRC Press LLC (2000). 39.1 – 39.2.
72. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, "Displacement reactions during mechanical alloying," *Metallurgical Transactions A*, vol. 21, no. 10, pp. 2789–2794, Oct. 1990.
73. L. Liu, F. Padella, W. Guo, and M. Magini, "Solid state reactions induced by

- mechanical alloying in metal-silicon (metal = Mo, Nb) systems,” *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 43, no. 10, pp. 3755–3761, Oct. 1995.
74. J. S. Benjamin and T. E. Volin, “The mechanism of mechanical alloying,” *Metallurgical Transactions*, vol. 5, no. 8, pp. 1929–1934, Aug. 1974.
 75. C. Suryanarayana, E. Ivanov, and V. V. Boldyrev, “The science and technology of mechanical alloying,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 304–306, no. 1–2, pp. 151–158, May 2001.
 76. C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying and Milling Mechanical Engineering,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1–2. Marcel Dekker, p. 488, 2004.
 77. C. Aguilar, V. de P. Martinez, J. M. Palacios, S. Ordoñez, and O. Pavez, “A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system,” *Scripta Materialia*, vol. 57, no. 3, pp. 213–216, Aug. 2007.
 78. C. Aguilar *et al.*, “Fabrication of nanocrystalline alloys Cu-Cr-Mo super saturated solid solution by mechanical alloying,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 146, no. 3, pp. 493–502, Aug. 2014.
 79. Z. F. Wu, J. Wu, L. Zhang, C. Liu, and R. Wu, “Solid solubility extension of copper-tin immiscible system during mechanical alloying,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 49, no. 1, pp. 54–60, Jan. 2018.
 80. C. Aguilar, C. Guerra, L. Lazcano, C. Guzman, L. Béjar, A. Medina. Synthesis and characterization of Ti-Ta-Nb-Mn foams. *Materials Science and Engineering C* 58 (2016) 420–431
 81. E. Chicardi, C. García-Garrido, M. J. Sayagués, Y. Torres, V. Amigó, and C. Aguilar, “Development of a novel fcc structure for an amorphous-nanocrystalline Ti-33Nb-4Mn (at.%) ternary alloy,” *Materials Characterization*, vol. 135, pp. 46–56, Jan. 2018.
 82. Z. Li, X. Cheng, J. Li, and H. Wang, “Formation of face-centered cubic titanium in laser surface re-melted commercially pure titanium plate,” *Journal*

- of Materials Science & Technology*, vol. 34, no. 5, pp. 767–773, May 2018.
83. F. A. Kassan-Ogly, V. E. Arkhipov, and A. E. Shestakov, “Phase transitions in crystals with a BCC structure,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 109, no. 6, pp. 568–584, Jun. 2010.
84. G. B. Olson and M. Cohen, “A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC $\rightarrow$ BCC and other martensitic transformations,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 12, pp. 1905–1914, Dec. 1976.
85. E. Ma and M. Atzmon, “Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems,” *Materials Chemistry & Physics*, vol. 39, no. 4. Elsevier, pp. 249–267, 31-Jan-1995.
86. A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss, “Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: A first-principles study,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 9, p. 092106, 2002.
87. A. Bautista Hernández, J. H. Camacho García, M. Salazar Villanueva, E. Chigo Anota, and A. Macias Cervantes, “Esfuerzo triaxial ideal de Ti, Zr y Hf con estructura fcc: Un estudio de primeros principios,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, no. 2, pp. 140–145, 2011.
88. G. Buffa, A. Ducato, and L. Fratini, “FEM based prediction of phase transformations during Friction Stir Welding of Ti6Al4V titanium alloy,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 581, pp. 56–65, Oct. 2013.
89. D. H. Hong, T. W. Lee, S. H. Lim, W. Y. Kim, and S. K. Hwang, “Stress-induced hexagonal close-packed to face-centered cubic phase transformation in commercial-purity titanium under cryogenic plane-strain compression,” *Scripta Materialia*, vol. 69, no. 5, pp. 405–408, Sep. 2013.
90. V. Randle, O. Engler, and O. Engler, *Introduction to Texture Analysis*. CRC Press, 2014.
91. D. He *et al.*, “Influences of deformation strain, strain rate and cooling rate on

- the Burgers orientation relationship and variants morphology during $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation in a near α titanium alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 549, pp. 20–29, Jul. 2012.
92. M. Jain and T. Christman, "Synthesis, processing, and deformation of bulk nanophase Fe-28Al-2Cr intermetallic," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 42, no. 6, pp. 1901–1911, Jun. 1994.
 93. T. R. Smith, "Evaluation of nanoscale mechanically-milled NiAl using a Miniaturized Disk-Bend Test," *Nanostructured Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 337–347, Mar. 1995.
 94. G. B. Schaffer and J. S. Forrester, "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying," *Journal of Materials Science*, vol. 32, no. 12, pp. 3157–3162, 1997.
 95. W. Lee and S. I. Kwun, "The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 240, no. 1–2, pp. 193–199, Jul. 1996.
 96. L. Takacs and V. Šepelák, "Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors," in *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, no. 16–17, pp. 5487–5489.
 97. C. C. Koch, "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review," *Nanostructured Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 109–129, Mar. 1993.
 98. M. Zakeri, M. R. Rahimipour, and J. Pourhosseini, "In situ formation of FeAl-Al₂O₃ nanocomposite at different conditions of milling and subsequent annealing," *Powder Metallurgy*, vol. 54, no. 3, pp. 292–298, Jul. 2011.
 99. M. Zakeri, M. Ramezani, and A. Nazari, "Effect of ball to powder weight ratio on the mechanochemical synthesis of MoSi₂-TiC nanocomposite powder," *Materials Research*, vol. 15, no. 6, pp. 891–897, Dec. 2012.
 100. L. Takacs and J. S. McHenry, "Temperature of the milling balls in shaker

- and planetary mills,” in *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, no. 16, pp. 5246– 5249.
101. Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, and S. K. Yoon, “Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 346, no. 1–2, pp. 276–281, Nov. 2002.
 102. H. Gamsjäger, *Chemical Thermodynamics of Tin – Volume 12*. OECD Publishing, 2012.
 103. Y. F. Zhang, L. Lu, and S. M. Yap, “Prediction of the amount of PCA for mechanical milling,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 89–90, pp. 260–265, May 1999.
 104. C. Viney, K. Katti, F.-J. Ulm and C. Hellmich (editors), Mechanical properties of bioinspired and biological materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 844, Warrendale, PA (2005).
 105. P. Fratzl, W. J. Landis, R. Wang and F. H. Silver (editors), Structure and mechanical behavior of biological materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 874, Warrendale, PA (2005).
 106. A. J. Bushby, V. L. Ferguson, C.-C. Ko and M. L. Oyen (editors), Mechanical behavior of biological and biomimetic systems, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 898E, Warrendale, PA (2006).
 107. M. L. Oyen, A. J. Bushby, A. Mann and C. Ortiz, *J. Mater. Res.* **21**, 1869 (2006).
 108. M. Sakai, *J. Mater. Res.* **14**, 3630 (1999).
 109. H. Hertz, “On the contact of elastic solids,” *J. Reine Angew. Math.* 92, 1881, pp. 156–171. Translated and reprinted in English in *Hertz’s Miscellaneous Papers*, Macmillan & Co., London, 1896, Ch. 5.
 110. H. Hertz, “On hardness,” *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses* 61,

- 1882, p. 410. Translated and reprinted in English in *Hertz's Miscellaneous Papers*, Macmillan & Co, London, 1896, Ch. 6.
111. S. Timoshenko and J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 2nd Ed. McGraw-Hill, N.Y. 1951.
 112. I.N. Sneddon, "Boussinesq's problem for a rigid cone," *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **44**, 1948, pp. 492–507.
 113. E.S. Berkovich, "Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing," *Ind. Diamond Rev.* **11** 127, 1951, pp. 129–133.
 114. G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen, "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and the elastic modulus during indentation," *J. Mater. Res.* **7** 3, 1992, pp. 613–617.
 115. M.F. Doerner and W.D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *J. Mater. Res.* **1** 4, 1986, pp. 601–609.
 116. W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.* **7** 4, 1992, pp. 1564–1583.
 117. J.S. Field and M.V. Swain, "A simple predictive model for spherical indentation," *J. Mater. Res.* **8** 2, 1993, pp. 297–306.
 118. Z. Rappoport, *Handbook Tables For Organic Compound Identification, Third Edition*. Chemical Rubber Co, 1966.
 119. J. De, A. M. Umarji, and K. Chattopadhyay, "Origin of contamination and role of mechanochemistry during mechanical alloying: the case of Ag-Te alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 448–451, pp. 1062–1066, Mar. 2007.
 120. P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet, and L. Chaffron, "Incidence of

- mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, no. 1–3 SUPPL.1, pp. S106–S111, Nov. 2013.
121. C. Goujon, P. Goeuriot, P. Delcroix, and G. Le Caër, “Mechanical alloying during cryomilling of a 5000 Al alloy/AlN powder: The effect of contamination,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 315, no. 1–2, pp. 276–283, Feb. 2001.
122. Y. Ikarashi *et al.*, “Improved biocompatibility of titanium-zirconium (Ti-Zr) alloy: Tissue reaction and sensitization to Ti-Zr alloy compared with pure Ti and Zr in rat implantation study,” *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 71, no. 4, pp. 395–401, 2007.
123. X. Chen, A. Nouri, Y. Li, J. Lin, P. D. Hodgson, and C. Wen, “Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 101, no. 2, pp. 378–387, Oct. 2008.
124. D. R. N. Correa, F. B. Vicente, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, M. A. R. Buzalaf, and C. R. Grandini, “The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti–Zr system alloys for dental applications,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 34, pp. 354–359, Jan. 2014.
125. K. Firm, R. Boyer, and G. Welsch, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 1994.
126. K. R. Rajamallu, M. K. Niranjana, K. Ameyama, and S. R. Dey, “Phase stability and elastic properties of β Ti-Nb-X (X = Zr, Sn) alloys: An ab initio density functional study,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 25, no. 8, p. 085013, Dec. 2017.
127. J. L. Murray, “The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 2, pp. 197–201, Sep. 1981.

128. D. L. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling," *Progress in Materials Science*, vol. 49, no. 3–4, pp. 537–560, Jan. 2004.
129. L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, "MAUD: a friendly Java program for Material Analysis Using Diffraction," *IUCr: Newsletter of the CPD*, vol. 21, no. 14, p. 15, 1999.
130. Will G., *Powder Diffraction - The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg. Springer, 2006.
131. P. Scardi, L. Lutterotti, and P. Maistrelli, "Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry," *Powder Diffraction*, vol. 9, no. 3, pp. 180–186, Sep. 1994.
132. F. Sánchez-Bajo and F. L. Cumbreira, "The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 30, no. 4, pp. 427–430, Aug. 1997.
133. S. P. Casagrande and R. C. Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," *Rietveld*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2004.
134. L. Lutterotti and P. Scardi, "Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 23, no. 4, pp. 246–252, Aug. 1990.
135. L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Loue, R. D., and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *International Union of Crystallography*

Journal of Applied Crystallography J. Appl. Cryst, vol. 32, pp. 36–50, 1999.

136. B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffraction*, vol. 21, no. 01, pp. 67–70, Mar. 2006.
137. Gatan Software Team, “Digital Micrograph (TM).” 5933 Coronado Lane, Pleasanton, CA, USA, 1999.
138. S. Amokrane, *Modern Aspects of Electrochemistry No.22*, vol. 22, no. 22. Springer US, 1992.
139. R. M. German, “Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing, vol. 38, p. 522, 2005.
140. I. B. Murashova, “Electrochemical methods of metal powder production, in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2009, pp. 181–211.
141. E. Klar, ASM Handbook Committee and American Society for Metals. Powder Metallurgy Committee., *Powder metallurgy*. American Society for Metals, 1993.
142. O. D. Neikov, “Atomization and granulation,” in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2009, pp. 102–142.
143. S. Dietrich, M. Wunderer, A. Huissel, and M. F. Zaeh, “A New Approach for a Flexible Powder Production for Additive Manufacturing,” *Procedia Manufacturing*, vol. 6, pp. 88–95, Jan. 2016.
144. I. Chang and Y. Zhao, *Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications*. 2013.
145. F. Thummler and R. Oberacker, *Introduction to Powder Metallurgy*, vol. 34, no. 3. Institute of Materials, 1995.
146. T. Iida, N. Nakamura, and T. Araike, “Establishment of the high purity Titanium production method using Titanium sponge produced by the Kroll

- process,” *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*, pp. 103–106, May 2016.
147. R. B. Subramanyam, “Some recent innovations in the Kroll process of titanium sponge production,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 16, no. 6, pp. 433–451, Dec. 1993.
 148. R. Hidreth, M. Shaw, T. B. Tripp, and L. G. Gibbons, “Tantalum production via a reduction of K_2TaF_7 , with diluent salt, with reducing agent provided in a fast series of slug additions,” 19-May-1995.
 149. E. G. Hellier and G. L. Martin, “Production of tantalum powder,” pp. 1–3, Jun. 1960.
 150. V. N. Kolosov, V. M. Orlov, M. N. Miroshnichenko, and T. Y. Prokhorova, “Preparation of tantalum powders via the sodium reduction of potassium heptafluorotantalate heat-treated in air,” *Inorganic Materials*, vol. 51, no. 2, pp. 116–121, Feb. 2015.
 151. A. D. Styrkas and R. A. Oganyan, “Production and Properties of Tin Powders Produced by Ultrasonic Atomisation and Solid State Transformation,” *Powder Metallurgy*, vol. 35, no. 2, pp. 117–119, Jan. 2013.
 152. M. Y. Anwar, A. Khaliq, A. Ali, M. Ajmal, M. Taqi, and Z. Butt, “Production of Tin Powder Using Gas Atomization Process,” *Journal of Faculty of Engineering & Technology (JFET)*, vol. 21, no. 1, 2014.
 153. Q. Wang, Z. Liu, B. Wang, and A. U. Hassan Mohsan, “Stress-induced orientation relationship variation for phase transformation of α -Ti to β -Ti during high speed machining Ti-6Al-4V,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 690, pp. 32–36, Apr. 2017.
 154. J. S. Benjamin, “Fundamentals of Mechanical Alloying,” *Materials Science Forum*, vol. 88–90, pp. 1–18, 1992.
 155. R. Singh, P. D. Lee, R. J. Dashwood, and T. C. Lindley, “Titanium foams

- for biomedical applications: a review," *Materials Technology*, vol. 25, no. 3–4, pp. 127–136, Sep. 2010.
156. S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, and A. Kwade, "Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills," *Powder Technology*, vol. 212, no. 1, pp. 224–230, Sep. 2011.
 157. H. S. Kim *et al.*, "Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron al-powders," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 2, pp. 1235–1239, Jan. 2015.
 158. B. Guo, Y. X. Tong, F. Chen, Y. F. Zheng, L. Li, and C. Y. Chung, "Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy," *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 3, pp. 259–263, Mar. 2012.
 159. R. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
 160. C. Aguilar *et al.*, "Fabrication of nanocrystalline alloys Cu-Cr-Mo super saturated solid solution by mechanical alloying," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 146, no. 3, pp. 493–502, Aug. 2014.
 161. C. Aguilar, N. Araya, A. N. Klein, R. Cardoso-Gil, and P. Vargas, "Novel route to synthesize metallic alloys by applying low energy centrifugal field," *physica status solidi (b)*, vol. 254, no. 9, p. 1600641, Sep. 2017.
 162. M. Dittrich and G. Schumacher, "Evolution of crystallite size, lattice parameter and internal strain in Al precipitates during high energy ball milling of partly amorphous Al₈₇Ni₈La₅ alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 604, pp. 27–33, May 2014.
 163. C. Salvo, C. Aguilar, R. Cardoso-Gil, A. Medina, L. Bejar, R.V. Mangalaraja. Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* 720

(2017) 254-263

164. H. Putz and K. Brandenburg, "Match! Phase Identification from Powder Diffraction," *SpringerReference*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2016.
165. Q. Yu, J. Kacher, C. Gammer, R. Traylor, A. Samanta, Z. Yang, A.M. Minor, In situ TEM observation of FCC Ti formation at elevated temperatures, *Scr. Mater.* 140 (2017) 9–12.
166. D.V.A.N. Heerden, D. Josell, D. Shechtman, the Formation of FCC. Titanium in Multilayers, *Acta Metall.* 44 (1996) 297–306.
167. T.N. Prasanthi, C. Sudha, Ravikirana, S. Saroja, Formation and reversion of metastable fcc phase in a Ti-5Ta-2Nb explosive clad, *Mater. Charact.* 116 (2016) 24–32.
168. D.L. Zhang, D.Y. Ying, Formation of fcc titanium during heating high-energy , ball-milled Al –Ti powders, *Mater. Lett.* 50 (2001) 149–153.
169. A.S. Bolokang, M.J. Phasha, D.E. Motaung, F.R. Cummings, T.F.G. Muller, C.J. Arendse, Microstructure and phase transformation on milled and unmilled Ti induced by water quenching, *Mater. Lett.* 132 (2014) 157–161.
170. I. Manna, P.P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, H.J. Fecht, Formation of face-centered cubic titanium by mechanical attrition, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1520–1524.
171. P. Chatterjee, S.P. Sen Gupta, An X-ray diffraction study of nanocrystalline titanium prepared by high-energy vibrational ball milling, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 372–376.
172. A. Aguayo, G. Murrieta, R. de Coss, Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: A first-principles study, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 092106.

173. S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, Z. Li, S. Liang, Size-temperature phase diagram of titanium nanosolids, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 237–241.
174. A. I. Glavatskikh, S. F.; Gorshkov, “Natural analog of alpha-titanium in the exhalation products of the Great Tolbachik Fissure Eruption (Kamchatka),” *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 327, no. I, pp. 123–127, 1992
175. M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, “Mechanical properties of nanocrystalline materials,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 4. Pergamon, pp. 427–556, 01-May-2006.
176. C. C. Koch, “Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities,” *Nanostructured Materials*, vol. 9, no. 1–8, pp. 13–22, Jan. 1997.
177. N. Al-Aqeeli, C. Suryanarayana, and M. A. Hussein, “Formation of an amorphous phase and its crystallization in the immiscible Nb-Zr system by mechanical alloying,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 15, p. 153512, Oct. 2013.
178. U. Patil, S. J. Hong, and C. Suryanarayana, “An unusual phase transformation during mechanical alloying of an Fe-based bulk metallic glass composition,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 389, no. 1–2, pp. 121–126, Mar. 2005.
179. S. Sharma and C. Suryanarayana, “Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 8, p. 083544, Oct. 2007.
180. V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2009.
181. D. Lewis and D. O. Northwood, “X-RAY Diffraction measurement of microstrains,” *Strain*, vol. 4, no. 3, pp. 19–23, Jul. 1968.

182. K. Asano, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, pp. 558–563, Jul. 2009.
183. M. Niinomi *et al.*, "Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 263, no. 2, pp. 193–199, May 1999.
184. A. F. Jankowski and M. A. Wall, "Formation of face-centered cubic titanium on a Ni single crystal and in Ni/Ti multilayers," *Journal of Materials Research*, vol. 9, no. 01, pp. 31–38, Jan. 1994.
185. T. Kado, "Structure of Ti films deposited on MgO(001) substrates," *Surface Science*, vol. 454, no. 1, pp. 783–789, May 2000.
186. R. Fleischer, "Substitutional solution hardening," *Acta Metallurgica*, vol. 11, no. 3, pp. 203–209, Mar. 1963.
187. A. Ball, "On the importance of work hardening in the design of wear-resistant materials," *Wear*, vol. 91, no. 2, pp. 201–207, Nov. 1983.
188. C. Tojal, J. Devaud, V. Amigó y J.A. Calero. Caracterización mecánica de aleaciones porosas, base Ti, producidas mediante la técnica de sinterización con espaciador. REVISTA DE METALURGIA, vol. 46, (2010), p, 25-32,
189. D. Warburton, C.W. Nicol, S. Bredin, Health benefits of physical activity: The evidence, *Ca. Med. Assoc. J.* (2006) 801-809.
190. A. Dawson, E. Dennison, Measuring the musculoskeletal aging phenotype, *Maturitas* 93 (2016) 13-17.
191. Q.Z. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mat. Sci. Eng. Rep.* 87 (Suplement C) (2015) 1-57.
192. D. Culliford, J. Maskell, A. Judge, C. Cooper, D.Prieto-Alhambra, N.K.

Arden, C.O.S. Group, Future projections of total hip and knee arthroplasty in the UK: results from the UK clinical practice research datalink, *Osteoarthr. Cartil.* 23 (4) (2015) 594-600.