Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

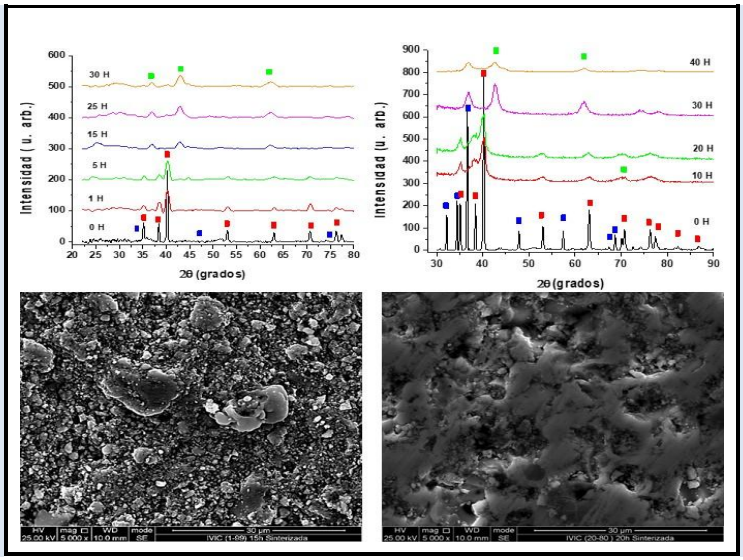
www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Ti - Mg OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO

Verónica González[1,2] y Ney Luiggi[1]*

1: Grupo de Física de Metales. Dpto. de Física. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela
2: IIBCA-UDO "Dra. SusanTai". Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela

* *e-mail: veronica_malave@hotmail.com*



RESUMEN

La muy baja miscibilidad entre el Mg y el Ti ha conllevado a la búsqueda de métodos de síntesis que incorporen elementos estructurales que permitan incrementar la solubilidad entre ambos elementos. El aleado mecánico es una técnica de síntesis que cumple con esa exigencia, ya que por fractura y soldadura continua incorpora una importante densidad de dislocaciones al proceso de aleación. En este trabajo, usando polvos de alta pureza de Magnesio y Titanio fueron sintetizadas aleaciones de Ti 1% y 20% masa Mg (Ti1Mg, Ti20Mg) mediante el proceso de aleación mecánica y posteriormente analizadas a través de diversas técnicas analíticas. Mediante la técnica de Difracción de Rayos X, las mezclas de los polvos iniciales y su evolución durante la molienda fueron caracterizadas, lo que nos permitió tener acceso a la talla de las cristalitas. Los cambios morfológicos y el tamaño de las partículas de polvo a medida que avanzaba la molienda fueron observados por Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con análisis EDS. Las reacciones exo y endotérmicas de los polvos Ti–Mg fueron estudiadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El análisis de DRX reveló la formación de una solución sólida Ti-Mg y una importante transición HCP a FCC posiblemente generada por la descomposición de compuestos oxigenados de TiMg y por las micro-deformaciones formadas durante la molienda. Del análisis de las micrografías de los aleados a diferentes tiempos de molienda, una variación apreciable en la forma de las partículas respecto a la inicial era evidenciada. Esto es debido a la deformación plástica a la cual se someten los polvos, decreciendo el tamaño de las partículas desde 350 a 20nm y 200 a 20nm para las aleaciones Ti20Mg y Ti1Mg, respectivamente. El estudio de densidad reveló un decrecimiento sostenido al inicio de la molienda, para luego crecer hasta la consolidación final de los aleados, este comportamiento es asociado a la evolución de la morfología del compactado. Las transformaciones exotérmicas obtenidas en torno a 400º C mediante DSC son de carácter difusivo con energía de activación de 200kJ/mol, en concordancia con la energía de activación para la difusión de oxígeno en TiMg. Nuestros resultados confirman la formación de una fase metaestable de TiMg en ambos aleados.

Palabras Claves: *Aleaciones Mg-Ti, Aleación Mecánica, Difracción, MEB.*

Recibido: 13-02-2020 ; **Revisado:** 15-12-2020
Aceptado: 08-01-2021 ; **Publicado:** 31-07-2021

DOI: 10.5281/zenodo.7401962

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ti - Mg ALLOYS OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

The very low mutual miscibility between Mg and Ti has led to the search for synthesis methods that incorporate structural elements to increase the solubility between the two elements. Mechanical alloying is a synthesis technique that by fracture and continuous welding incorporates an important density of dislocations to the alloying process. In this work, using high purity powders of Magnesium and Titanium, alloys of Ti 1% and 20% mass Mg (Ti1Mg, Ti20Mg) were synthesised through the mechanical alloying process and subsequently analysed through various analytical techniques. By means of the X-Ray Diffraction technique, the mixtures of the initial powders and their evolution during the grinding were characterized, which allowed us to have access to the crystalline cut. The morphological changes and the particle size of the powder as the milling progressed were observed by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy with EDS analysis. Exo and endothermic reactions of Ti-Mg powders were studied by Differential Scanning Calorimetry. XRD analysis revealed the formation of a Ti-Mg solid solution and a significant HCP to FCC transition possibly generated by the decomposition of oxygenated TiMg compounds and by the micro-deformations formed during grinding. From the analysis of the micrographies of the alloys at different grinding times, an appreciable variation in the shape of the particles with respect to the initial one was evidenced. This is due to the plastic deformation to which the powders are subjected, decreasing the particle size from 350 to 20nm and 200 to 20nm for the Ti20Mg and Ti1Mg alloys, respectively. The density study revealed a sustained decrease at the beginning of the grinding process, and then a growth until the final consolidation of the alloys, this behaviour is associated to the evolution of the compacted powder morphology. The exothermic transformations obtained around 400º C by DSC are of diffusive character with activation energy of 200kJ/mol, in accordance with the activation energy for oxygen diffusion in TiMg. Our results confirm the formation of a metastable phase of TiMg in both alloys.

Keywords: *Mg-Ti Alloys, Mechanical Alloy, Diffraction, SEM.*

1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones, por sus muy buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la tracción, excelente resistencia a la corrosión y su bio-compatibilidad, son materiales de múltiples usos y aplicaciones [1-4]. El alto punto de fusión del Ti dificulta la fundición de aleaciones de Ti con aleantes de bajo punto de fusión y coeficientes de expansión térmica muy diferentes, como ocurre con el magnesio, lo que ha conllevado a la búsqueda de métodos de síntesis que permitan solventar esta dificultad. Uno de esos métodos es la aleación mecánica (AM), la cual es un proceso en estado sólido que se caracteriza por las colisiones entre el medio de molienda y el polvo, generándose una gran cantidad de energía que se transforma en deformación plástica. Las repetidas fracturas y soldadura en frío de las partículas conducen a una disminución del tamaño de cristalitas y al refinamiento estructural, haciendo posible sintetizar aleaciones a partir de componentes normalmente inmiscibles. Las aleaciones producidas por este método, además de poseer características microestructurales tales como la nanocristalinidad, muestran una apreciable extensión de la solubilidad del soluto en la matriz de Ti. La alotropía del Ti en torno a los 882 ºC [5], introduce características estructurales diferentes y propiedades altamente dependientes del tipo de aleante, actuando estos aleantes como estabilizadores de la fase hcp-αTi o de la fase bcc-ßTi [4].

El Mg decrece levemente la resistencia a la corrosión del Ti, pero aligera su peso sin menoscabar sus excelentes propiedades mecánicas, propiedades muy apreciadas en la industria aeronáutica. Sin embargo, las dificultades en la síntesis de aleaciones de Ti con bajo contenido de Mg hacen que la literatura sobre ella sea escasa. El método de síntesis por aleación mecánica introduce elementos estructurales (defectos y dislocaciones) capaces de incrementar la solubilidad del Mg en la matriz de Ti y romper la estructura dual (Mg puro-Ti puro) característica de la aleación Mg-Ti. Los polvos aleados por aleación mecánica de Ti-Mg presentaran una composición estructural diferente debido a la formación de fases metaestables, tal y como son identificada en el presente trabajo. La presencia de fases metaestables de Ti-Mg está siendo intensamente investigada por su capacidad de absorber hidrogeno y liberarlo sin ser tan dispendioso como en el caso del MgH2, el TiH2 o de la aleación preparada por fusión de Ti- Mg. Agregar Mg al Ti, aunado a una fuerte densidad de dislocaciones, debilita el fuerte enlace que el hidrogeno establece con ambos elementos aislados y mejora la cinética de des-hidrogenación, convirtiéndolo en un material utilizable como reservorio o pila de hidrogeno. La síntesis e identificación de fases metaestables en el binario Ti -Mg, y su caracterización por diferentes técnicas es novedoso en el marco de la utilidad que a futuro se podría obtener.

Suryanarayana *et al*. [6] sintetizan una aleación Ti 9%masa de Mg por AM durante 16 horas, reportando la formación de una solución sólida de granos nanocristalinos (10 -15 nm) y estructura FCC. La transición HCP a FCC es explicada ambiguamente, bien por el incremento de la solubilidad de Mg en la matriz de Ti, o por la cristalización de la fase amorfa durante la molienda.

Ward-Close *et al*. [7] reportan la producción de aleaciones titanio-magnesio por vaporización de Ti y Mg, seguido de temples rápidos, obteniendo una solución sólida con 28% masa de Mg y granos de talla superiores a 100 nm. La solución sólida muestra una estructura HCP y no reporta formación de ningún intermetálico.

Wilkes *el al.* [8] sintetizan una aleación Ti 9%masade Mg por AM en ambiente ultra limpio, confirmando el aumento de la solubilidad de Mg en Ti y una reducción de talla de cristalitas hasta 30 nm, luego de 48 horas de molienda.

Li *et al.*[3] sintetizan aleaciones Ti 5, 10 y 15% masa de Mg utilizando técnicas combinadas de aleación mecánica y sinterización por plasma de chispa, evitando con este último paso la imposibilidad de sinterización del aleado debido a la alta temperatura de sinterización del Ti, no soportada por el Mg. Se comprueba que a las 16 horas el Mg ya se ha aleado con el Ti, siendo la talla de las partículas luego de 30 horas de molienda ligeramente superior a 10 nm y reduciéndose drásticamente el módulo de compresión con el incremento de la concentración de Mg.

El objetivo de este trabajo es sintetizar aleaciones de Ti-Mg mediante la técnica de aleación mecánica y caracterizar la mezcla de polvos iniciales, polvos molidos compactados y recocidos mediante DRX, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de

©2021 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

Barrido, EDS y DSC, a fin de evidenciar la formación de fases metaestables de Ti-Mg en dichos aleados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Aleaciones de Ti-Mg con concentraciones en masa de 1% Mg y 99% Ti (Ti1Mg) y 20% Mg y 80% Ti (Ti20Mg) son preparados por la técnica de aleación mecánica. Para ello son aleados polvos de Ti de pureza 99,98% (malla -325) y de Mg 99% (malla 20 a 235) bajo condiciones controladas en un molino de bolas planetario de alta energía marca FRITSCH, modelo micro mill PULVERISETTEZ 7. Se utilizan bolas y viales de acero templado al que se le inyecta una atmósfera de argón para minimizar la contaminación, manteniendo una relación bola: polvo 8:1 y velocidad de rotación de 600 rpm hasta por 40 horas de molienda, con descansos intermedios de 15 minutos cada hora.

Los polvos iniciales y la evolución de los polvos producto de la molienda se estudiaron usando un difractómetro X-pertPRO de PANalytical. Los difractogramas fueron barridos desde $2\theta=30°$ hasta 80°, operando a una longitud de onda de $\lambda=1{,}540598$ Å de la radiación de Cu–Kα.

Para observar la evolución morfológica y tamaño de las partículas del polvo aleado a medida que avanzaba la molienda se utilizó un microscopio óptico Olympus CK40M, con un aumento de 10X en todos los casos. La caracterización microestructural de los polvos aleados, en estado de polvo, compactados y recocidos se realizó mediante dos microscopios electrónicos de barrido (MEB): El FEI QUANTA INCA 200, para observar las muestras en polvo; y el EDAX TEAM modelo FEI INSPECT F50, para observar los comprimidos en estado compactados y recocidos.

Los polvos aleados fueron compactados en una prensa uniaxial con presiones desde 5 hasta las 12 toneladas métricas (Tm) a temperatura ambiente. La densidad en verde de los comprimidos se determina de manera convencional mediante las medidas de su masa y de su volumen. Debido a la dificultad que tiene esta aleación para ser sinterizada [3], las muestras compactadas son recocidas durante una hora a la temperatura de 600ºC, por debajo de la temperatura de la reacción peritéctica L + (αTi) ⇆ (Mg), y dejado enfriar en atmósfera controlada. Estas etapas en el tratamiento termo mecánico de las muestras configuran una especie de sinterizado, pero no le damos esa designación por ser la temperatura utilizada muy inferior a la esperada para un sinterizado propiamente dicho. El recocido fue realizado en un horno tubular de alto vacío y bajo una atmósfera de 25 psi de nitrógeno.

A fin de detectar las reacciones exo y endotérmicas en los polvos aleados de Mg-Ti, un estudio calorimétrico fue realizado mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin-Elmer DSC7, a tasas de calentamiento de (5, 10, 20 y 50) °C/min, en un rango de temperatura entre: 65ºC a 450 ºC

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios DRX

La Figura 1 muestra los difractogramas para los polvos de Ti1Mg. En dicha figura la intensidad se expresa en unidades arbitrarias, estando la amplitud real de cada difractograma referida a la diferencia entre el espectro mismo y los niveles señalados en el eje de intensidad. A 0h de molienda se observan las reflexiones más intensas, correspondientes al titanio y al magnesio puros. Hasta 8 picos de Ti son emparejados en el rango estudiado con el patrón de la base inorgánica COD 969008518, de estructura hexagonal, grupo espacial P 63/m m c, y parámetros de red a= 2,9500 Å y c= 4,6860 Å, mientras que los picos de Mg, de intensidad apenas apreciable, se emparejan con COD 969013062, también de estructura hexagonal, igual grupo espacial y parámetros de red a= 3,2485 Å y c= 5,2772 Å. Igualmente trazas de óxido de Ti ($O_{11}Ti_6$: COD 96-152-1096) se enmascaran con las reflexiones del Ti puro en los extremos del espectro.

Entre 1 y 5 horas de molienda ocurre un engrosamiento de las reflexiones iniciales y un decrecimiento de la intensidad. El aumento de la anchura media de los picos indica la participación de otros elementos extras en esas reflexiones, principalmente óxidos de Ti, lo que se traduce en una disminución en el tamaño de granos. A 1 hora de molienda el Ti puro sigue siendo el elemento que genera las reflexiones más intensas, no así a 5 horas de molienda, donde se detectan reflexiones menos intensas y ligeramente desplazadas de las originales de Ti. Ya para este tiempo de molienda el Mg se ha integrado al aleado.

La disminución de intensidad hace prever una amorfización entre 5 y 15 horas de molienda, para dar paso a una nueva estructura. A las 15 horas de

molienda un cambio radical en la posición de las reflexiones es detectado, mediante la aparición de nuevas reflexiones en ubicaciones angulares diferentes a las originales: 2θ=36,79°, 42,91º y 61,76º, cuya formación es propiciada a partir de los óxidos de Ti detectados previamente. Esta nueva fase α+β de Mg-Ti ha sido identificada por Mushove *et al*. [9] a partir de la reducción de TiO_2 y presenta una estructura cúbica centrada en las caras. En nuestro estudio, previo a la formación de dicha fase la presencia de otros óxidos de Ti y Mg han sido detectados (MgO-FCC,Mg_2O_4Ti-FCC, O_2Ti-Triclinico). Para 25 y 30 horas de molienda estas nuevas reflexiones se acentúan, obteniéndose para estos tiempos el aleado consolidado. La aparición de esta nueva fase a partir de 15 horas de molienda es una consecuencia del incremento de la solubilidad del Mg en Ti.

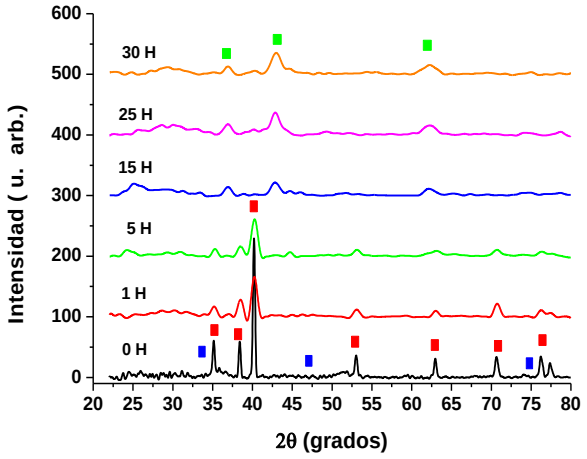


Figura 1. Difractogramas por DRX de los polvos aleados de Ti1Mg, para las diferentes horas de molienda. ■Ti, ■ Mg y ■Mg-Ti.

La Figura 2 muestra los difractogramas para los polvos de Ti20Mg luego de 0, 10, 20, 30 y 40 horas de molienda. En la secuencia de difractogramas se observa la transformación ocurrida en las reflexiones a medida que avanza la molienda hasta mostrar una amorfización parcial y la obtención de la nueva fase.

El difractograma de los polvos iniciales, a 0 horas de molienda, es mostrado en la parte inferior de la figura 2, con reflexiones bien definidas característico de la cristalinidad de los elementos presentes. Las reflexiones de Ti se emparejan con la misma base COD del primer estudio, no así para Mg donde la base COD 969012002 generó una figura de mérito superior a la utilizada para el aleado Ti1Mg. En este caso tanto el grupo espacial como el sistema cristalino son similares, pero los parámetros de red son diferentes: a = 3,2093 Å y c = 5,2103 Å. Para esta concentración de Mg la intensidad de las reflexiones y su número son importantes.

Para 10 y 20 horas de molienda los difractogramas revelan la disminución de las intensidades de los picos de difracción y un ensanchamiento de los mismos, que indican la disminución en el tamaño de cristalitas y aumento en los esfuerzos internos [10], tendencia que aumenta a mayor tiempo de molienda. Las reflexiones entre 30 y 40 grados tienden a solaparse en torno a las reflexiones originales de Ti. Igual ocurre en la vecindad de los 70 y 77 grados, siendo notoria la reducción o desaparición del número de reflexiones de Mg en el difractograma, lo que sugiere una incorporación de Mg en la fase Ti o la formación de una solución sólida Ti (Mg). En torno a 2θ=35,12° se superponen las reflexiones de Ti con las de titanato de Mg (COD 96-591-0001-Romboédrico), mientras que en torno a 2θ=38,71°, las reflexiones iniciales de Ti y Mg tienden a solaparse. La máxima intensidad se obtiene a 2θ=40,18º principalmente debido a la participación mayoritaria del Ti, igualmente ocurre con las reflexiones de muy baja intensidad a 53,11º y 62,98º. La reflexión a 2θ=70,42° corresponde a la formación de una solución sólida de Mg en Ti solapada con reflexiones de Titanato de Mg, la cual tiende a desaparecer a 20 horas de molienda. La última reflexión detectada a 76,46º es predominantemente de Ti.

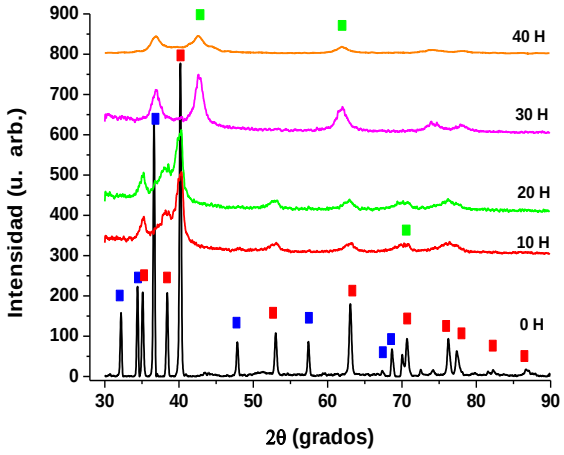


Figura 2. Difractogramas por DRX de los polvos aleados Ti20Mg**,** en las diferentes horas de molienda. ■Ti, ■ Mg y ■Mg-Ti.

La pequeña variación angular de las reflexiones características luego de estos tiempos de molienda, respecto a los elementos en forma pura y sin molienda, detectada hacia los altos ángulos de difracción es asociada con un gran número de defectos cristalinos, deformación y micro tensiones. Sin embargo, se sabe que una de las desventajas de este proceso, es el riesgo de contaminación con elementos que proceden tanto de las bolas de molienda y/o contenedores (principalmente hierro), así como de la atmósfera (oxígeno) [11].

Luego de 30 horas de molienda han desaparecido todas las reflexiones características del Ti y del Mg y comienzan a apreciarse nuevas reflexiones pertenecientes a la fase de solución sólida de Ti, Ti (Mg).

Estas reflexiones han sido reportadas [10], en las posiciones angulares: 2θ=36,5°, 2θ=42,5° y 2θ=62°. En nuestro caso se encuentran a 2θ=36,7°, 2θ=42,6° y 2θ=62°, estando mejor definidas a 30 horas de molienda que a 40 horas de molienda. En cada uno de esas reflexiones también se ha detectado la presencia de MgO y de Mg_2O_4Ti. Esto sugiere que la formación del aleado entre el Mg y Ti ocurre debido a que los átomos de Mg se han disuelto en la red de Ti, igualmente por la difusión del oxígeno presente en los diferentes óxidos detectados. Sin embargo, esto no significa que a nivel atómico [12] todos los átomos de Mg se han disuelto en la red de Ti.

Machio *et al.* [10] en un estudio similar mostró que todos los polvos de Ti-Mg molidos tenían una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC). Siendo esta solución sólida de Ti-Mg diferente a la reportada en referencias [13, 14], donde se establece que el polvo de aleación tiene una estructura cristalina HCP. Definitivamente esta transición de HCP a FCC es consecuencia de las características particulares de la molienda y de la presencia de óxidos de Mg y Ti con estructuras cristalinas diferentes a los polvos originales [15, 16]

3.2 Cálculo de la talla de cristalitas

De la información obtenida de DRX procedemos a evaluar la talla de cristalitas y su deformación relativa. Para este fin tradicionalmente se usa la ecuación de Scherrer, sin embargo, en dicha ecuación la anchura media (FWHM)de los picos de difracción recibe contribuciones sólo de la geometría de las cristalitas y conocemos que otros factores como la deformación relativa por micro tensiones internas son muy importantes en la definición de la FWHM. Williamson y Hall [17], bajo una serie de suposiciones, logran integrar los efectos de talla y deformación en la siguiente ecuación,

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \qquad (1)$$

Mientras que la ecuación de Scherrer[18] está definida por la siguiente relación,

$$D_S = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl\cos\theta}} \qquad (2)$$

Donde, β_{hkl} representa el ancho de la altura media (FWHM) para el plano (h k l), θ es el ángulo de difracción, λ = 1,541874 Å, κ es una constate dependiente de la forma (0,94 en este cálculo), D y D_S representan la talla de cristalita de Williamson y Hall y de Scherrer, respectivamente y ε es la deformación relativa generada por los esfuerzos internos [19, 20]. $\beta_{hkl}\cos\theta$ en la ecuación (1) muestra un comportamiento lineal con sin θ, lo que nos permite gráficamente acceder tanto a la talla D de las cristalitas como a la deformación relativa ε.

El tamaño promedio de las cristalitas correspondiente a D_S es suministrada directamente por el software XPowder12 utilizado en el análisis de DRX, mientras que D y ε se evalúan mediante un ajuste lineal de la ecuación (1). Un método alternativo consiste en obtener numéricamente el par (D,ε) que anula la ecuación:

$$\beta_{hkl}\cos\theta\left(1 - \frac{D_S}{D}\right) - 4\varepsilon\sin\theta = 0 \qquad (3)$$

Este último método, además del par (D_S, 0) genera otras soluciones que deben ser convalidadas experimentalmente.

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos para el aleado Ti1Mg. Tanto D como D_S presentan similar comportamiento cualitativo, reflejado en un decrecimiento monótono de la talla de las cristalitas debido al rompimiento de los polvos precursores, hasta las 15 horas de molienda y luego una tendencia a mantenerse constante o crecer ligeramente. Este comportamiento señala un posible amalgamiento del material molido, y viene a reforzar lo reportado en los difractogramas, donde un cambio de estructura HCP→FCC ha sido reportado. Las tallas reportadas en este trabajo coinciden con las reportadas por otros autores. En

el recuadro interno de la figura 3 se muestra la deformación relativa producto de las micro tensiones generadas durante la molienda. Un comportamiento inverso al obtenido para la talla de cristalitas es observado. Es decir, un crecimiento de ε hasta las 15 horas de molienda seguido de un leve decrecimiento.

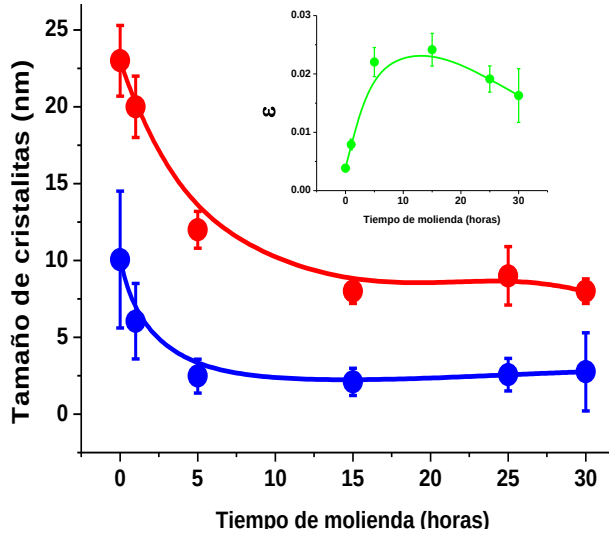


Figura 3. Tamaño promedio de las cristalitas (D), de los polvos aleados Ti1Mg. ● Cálculo de D_S usando la fórmula de Scherrer. ● Cálculo de D usando la fórmula de Williamson y Hall. Recuadro interno: ● Deformación relativa ε en función del tiempo de molienda.

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos para el aleado Ti20Mg. Nuevamente, tanto D como D_S presentan similar comportamiento cualitativo, reflejado en un decrecimiento monótono de la talla de las cristalitas hasta las 15 horas de molienda seguido de un claro aumento posiblemente asociado con la aparición neta de la fase TiMg, propiciada por la mayor concentración de Mg que posee esta aleación y por la presencia de óxidos detectados durante el estudio de DRX. Este aumento va en concordancia a la teoría que explica que, debido a la mayor tendencia del polvo metálico a soldarse, experimenta un aumento de tamaño, luego las partículas se endurecen y fragilizan como consecuencia de la gran cantidad de energía introducida en forma de deformación plástica y finalmente, se igualan las tendencias a soldarse y romperse, alcanzándose un equilibrio dinámico [20]. Igualmente se puede observar que la mayor presencia de Mg no permite un mayor refinamiento de las cristalitas ya que ambos polvos consolidados mostraron tallas de cristalitas en torno a10 nm. En el recuadro interno de la figura 4, la deformación relativa producto del estrés generado durante la molienda confirma su estrecha relación con la talla de cristalitas mostrando un comportamiento inverso en toda la extensión de la molienda. Es decir, un crecimiento de D hasta las 15 horas de molienda, seguido de un decrecimiento más marcado que en el caso anterior.

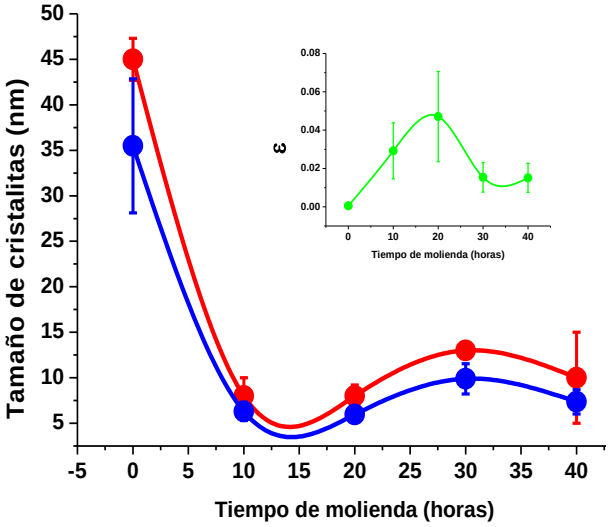


Figura 4. Tamaño promedio de las cristalitas (D), de los polvos aleados Ti20Mg. ● Cálculo de D_S usando la fórmula de Scherrer. ● Cálculo de D usando la fórmula de Williamson y Hall. Recuadro interno: ● Deformación relativa ε en función del tiempo de molienda.

3.3 Estudios microscópicos y análisis EDS

3.3.1 Micrografías ópticas

Se utilizó la microscopía óptica (MO) para chequear el estado superficial de las muestras y la ocurrencia de ciertos cambios morfológicos en concordancia con la resolución de la lente utilizada.

Los polvos precursores de Mg puro se presentan como partículas aplanadas brillantes de formas irregulares y tamaños que van desde 50 hasta 200 µm, teniendo en promedio unos 150 micrómetros, mientras los polvos de titanio puro se presentan como partículas irregulares muy pequeñas y menores a 20µm.

En la figura 5 se muestran las micrografías de los aleados Ti1Mg, a 0, 5, 15 y 30 horas de molienda.

En la Fig. 5a se muestra la mezcla de los polvos iniciales a 0 horas de molienda, donde se puede diferenciar claramente al Mg, en forma de partículas brillantes, aplanadas de mayor talla que las

partículas de Ti, que se muestra oscuro y se encuentra en una mayor proporción.

Transcurridas 5 horas de molienda (Fig. 5b), los polvos muestran un brillo superior al de los polvos precursores. Una disminución en el tamaño de las partículas es observada, su forma es irregular y muy distinta a las originales, debido a la deformación plástica ocurrida en el proceso.

Para 15 y 30 horas de molienda (Fig. 5c y 5d), una mezcla casi homogénea en tamaño y forma se ha desarrollado, y en apariencia el Mg se ha integrado a la matriz de Ti. Note que la micro-marca señala 100 μm lo que da una idea de la reducción del tamaño de partículas de aleado con el tiempo de molienda hasta definitivamente consolidarse como homogénea ante esa magnificación.

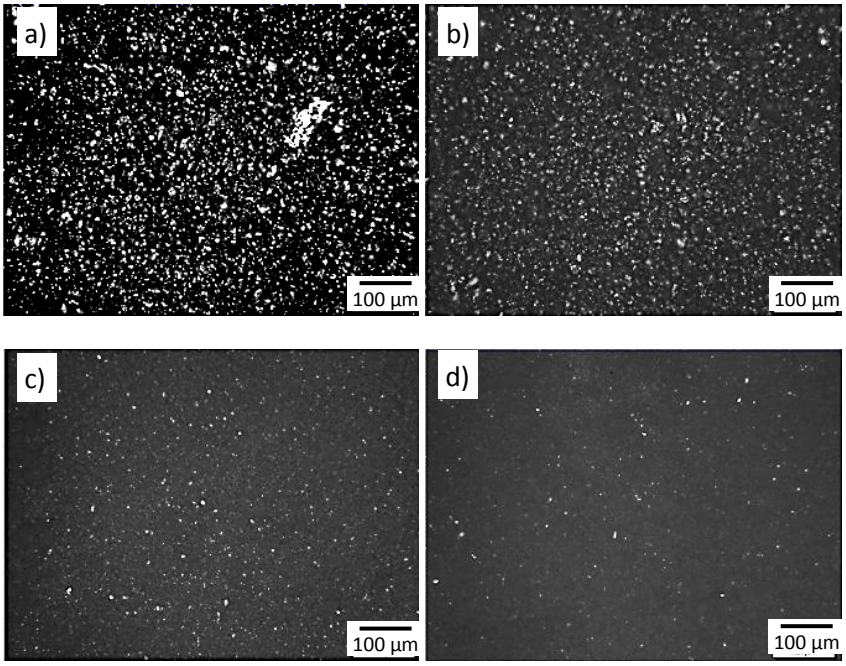


Figura 5. Micrografías ópticas de los polvos de Ti1Mg, durante el proceso de molienda. a) 0 horas. b) 5 horas. c) 15 y d) 30 horas. La micromarca señala 100 μm.

En la figura 6 se muestran las micrografías de los aleados Ti20Mg, a 0, 10, 20 y 40 horas de molienda.

A 0 horas de molienda (Fig. 6a) el brillo y el gran tamaño de las partículas de Mg las diferencian de las partículas de Ti que son oscuras y más pequeñas. A 10 horas de molienda (Fig. 6b), se nota una disminución en el tamaño de las partículas y su aspecto es muy distinto al original. Las partículas de Mg muestran un aspecto globular mientras que las de titanio parecen hojuelas y de talla menor. Para 20 horas de molienda (Fig. 6c), todavía es posible observar algunas partículas grandes en comparación a la micrografía anterior, pero la mezcla se muestra casi homogénea en tamaño y forma. Transcurridas 40 horas (Fig. 6d), la micrografía muestra dos regiones diferentes: una correspondiente a un polvo fino y homogéneo con escasas partículas de mayor tamaño y la otra correspondiente a aglomerados atómicos de gran talla y de color blanco que nos hace pensar en una disgregación de la mezcla debido a la oxidación del Mg.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido y análisis EDS

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), con microanálisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDS) se corroboró la composición química puntual de las partículas del polvo, confirmando en ellas la presencia de Mg y Ti, además del tamaño de las mismas y su morfología. Las partículas pasan por varias etapas que incluyen el aplanado, soldadura de las láminas formadas, plegado de estas partículas y formación de partículas equiaxiales de estructura homogénea. Además, se produce la rotura de las capas de óxido superficial, que son disgregadas e incorporadas al interior de las

partículas de Ti [21].

El estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para los aleados Ti1Mg y Ti20Mg se realizó en cada una de las etapas del proceso de síntesis: Polvos consolidados, polvos compactados y polvos compactados y recocidos. En este trabajo se usa el término recocido en vez de sinterizado debido a la dificultad de sinterizar aleaciones con tan disimiles puntos de fusión.

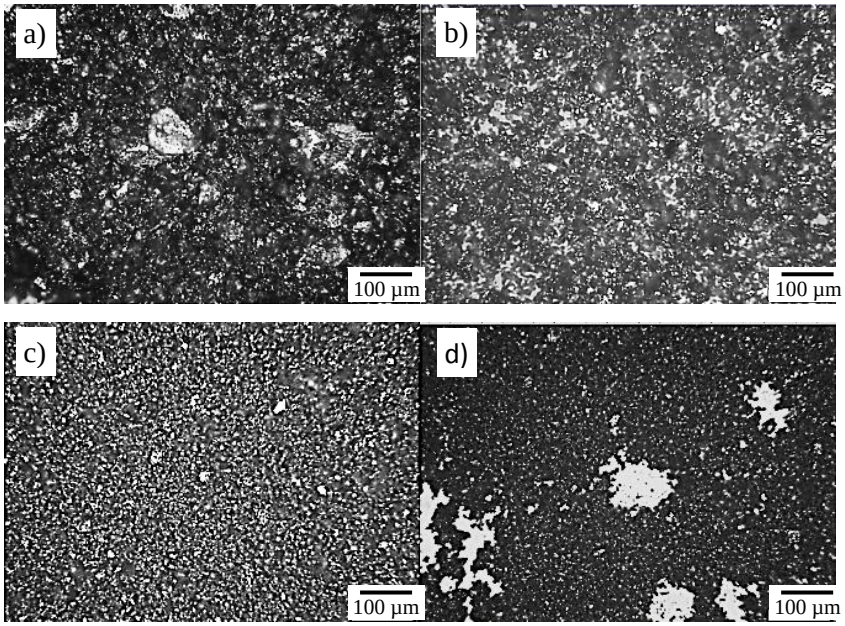


Figura 6. Micrografías ópticas de los polvos Ti 20Mg, durante el proceso de molienda. a) 0 horas. b) 10 horas. c) 20 horas. d) 40 horas. La micromarca señala 100 µm.

En la Figura 7 se presentan dos micrografías por MEB del polvo aleado Ti1Mg y 30 horas de molienda, una con micro-marca de 90µm (Figura 7a) y un acercamiento de la anterior a 20µm (Figura 7b). En ambas observamos tamaños de partículas muy variadas, desde menores a 10µm como mayores a 100µm. La molienda conduce a una distribución de tamaño de partícula multi-dispersa, a través de la interacción de la fractura de las partículas, que generan partículas pequeñas y la aglomeración de las partículas pequeñas que se agrupan para generar partículas más grandes. Esto afecta también su morfología, observando partículas aplanadas, aglomerados dispersos y esferoidales irregulares. Una morfología esferoidal es deseable, ya que indica que se han superado las etapas iniciales en las que el polvo adquiere formas planas, las cuales no favorecen al posterior proceso de compactación.

En la tabla 1 se muestran los valores porcentuales del microanálisis de los espectros por EDS obtenidos de las partículas señaladas en las micrografías de la figura 7b, como “Espectrum” 1, 2 y 3. Estos revelan que las partículas están conformadas mayormente por Ti y Mg. También se detectó la presencia de carbono, proveniente del soporte, además de Fe y O, introducidos por contaminación u oxidación, y algunas trazas de elementos no definidos. La presencia de Fe, en algunos casos con contenido superior al Mg, proviene de los viales y de las bolas de acero inoxidable que se utilizan en las moliendas. El continuo choque de las bolas con el polvo y con las paredes de los viales generan un amalgamiento que al desprenderse se integra al polvo molido. Sin embargo hay que recordar que las estimaciones de EDS son locales. Esto refleja que estos valores porcentuales de Mg y Ti no son exactos, ya que los otros elementos interfieren, sin embargo, en la proporción entre Mg-Ti apreciamos el esperado 1% de magnesio, pero sólo se reporta aproximadamente entre 40 y 70% de Ti. Los elementos C, N y O no son mostrados en la tabla, ya que su medición con EDS es imprecisa.

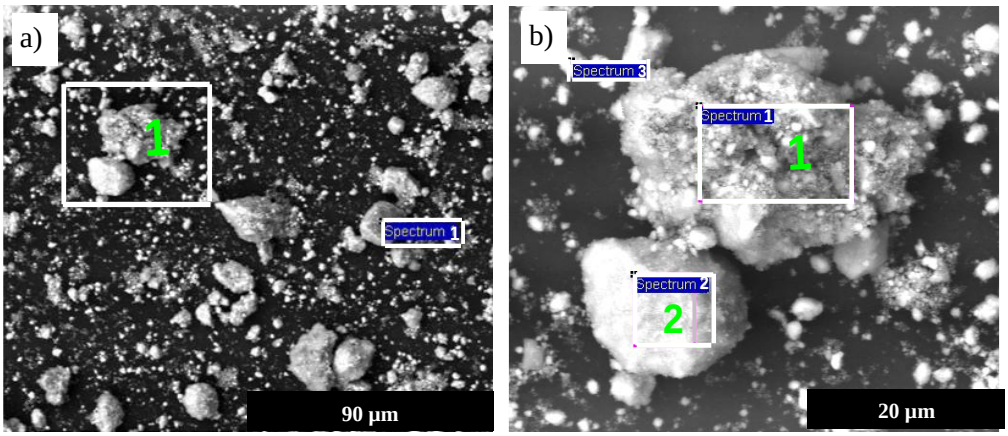


Figura 7. Micrografías por MEB del polvo aleado Ti1Mg, con 30 horas de molienda. a) Micro marca de 90µm y b) Micro marca de 20µm.

Tabla 1. Análisis de los espectro de EDS señalados en la Figura 7b, como "Espectrum" 1, 2 y 3, para el polvo aleado Ti1Mg a 30 horas de molienda. E: Elemento, %m: Porcentaje en masa, %at: Porcentaje atómico.

Spectrum	*Elemento*	*%Masa*	*% Atómico*
1	Mg K	1.03	1.20
	Ti K	66.82	39.50
	Fe K	5.59	2.84
2	Mg K	1.13	1.01
	Ti K	45.06	20.49
	Fe K	3.43	1.34
3	Mg K	0.90	0.74
	Ti K	39.23	16.41
	Fe K	2.90	1.04

En la Figura 8 se muestran micrografías de MEB del aleado de Ti1Mg compactados y recocidos, con 0 horas (Figura 8a) y 15 horas de molienda (Figura 8b), ambas con micro marcas de 50µm. En el primer caso se destaca el aglomerado de los polvos producto de la temperatura, con partículas mayoritariamente de Ti de tamaño variable, mientras en la Figura 8b, se muestra una estructura compactada de Ti con una serie de partículas de talla variable no mayor de 10µm. El análisis EDS de varias regiones localizadas en dichas micrografías reflejan que para 0 horas de molienda hay una participación mayoritaria de Ti y Mg, con la presencia importante de O_2 en algunos puntos, introducido durante la manipulación de muestras en el proceso de compactado y recocido. Mientras que a 15 horas de molienda se incorporan otros elementos como el Fe y el Cr. El O_2 en algunas regiones alcanza una importante participación, lo que refuerza la idea sobre su responsabilidad en la transición HCP a FCC anteriormente planteada.

En la Figura 9 se presentan dos micrografías por MEB del polvo aleado Ti20Mg y 30 horas de molienda. Una con micro-marca de 600µm y magnificación 300X (Figura 9a) y la otra es un acercamiento de la anterior a 100µm y magnificación 1200X (Figura 9b). Se observa una variedad de tamaños de partículas, teniendo las más grandes un máximo de 100µm, cómo se aprecia en la figura 10b y menos de 10µm, las más pequeñas y dispersas. La morfología también es variada, con mayor presencia de partículas esferoidales irregulares, aglomerados dispersos de partículas pequeñas y partículas aplanadas.

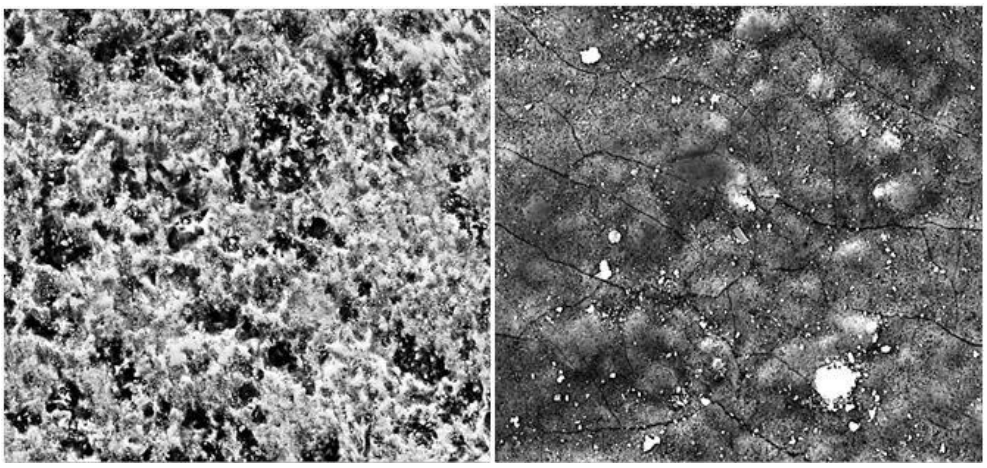


Figura 8. Micrografías MEB del aleado Ti1Mg. a) 0 hora de molienda. b) 15 horas de molienda compactado y recocido.

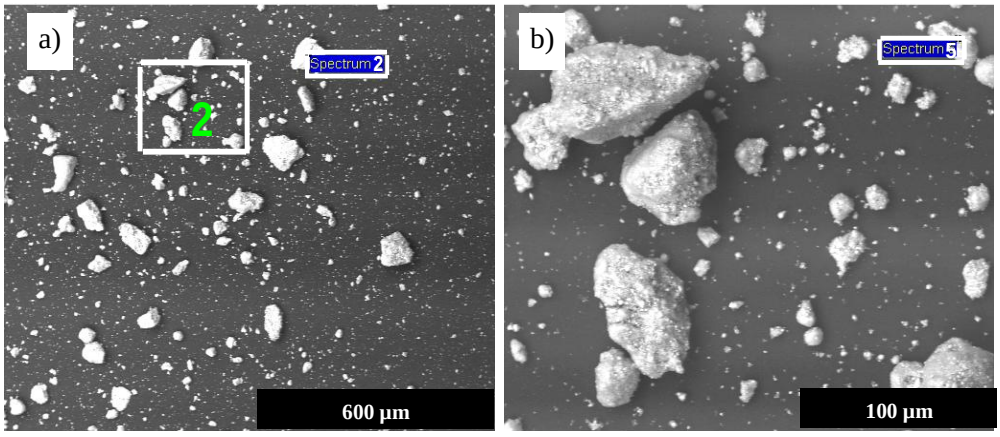


Figura 9. Micrografías por MEB del polvo aleado Ti20Mg, con 30 horas de molienda. a) Micro marca de 600µm y magnificación 300X y b) Micro marca de 100µm y magnificación 1200X.

Los espectros por EDS se realizaron a las partículas señaladas en las micrografías de la figura 9, como "Espectrum" 2 y 5. La tabla 2 muestra los resultados del microanálisis donde las partículas además de estar conformadas por Ti y Mg, se detecta la presencia de Fe y O, elementos no definidos (N) y carbono proveniente del soporte. La proporción entre Mg-Ti se mantiene cercana a 1:4, en concordancia con la esperada. La similitud en composición arrojada por estos espectros indica uniformidad del aleado luego de 30 horas de molienda.

En cuanto a muestras compactadas, en la figura 10 se presentan micrografías MEB del polvo aleado Ti20Mg, con 5 horas de molienda y en estado compactado, a una magnificación de 300 X (Figura 10a) y 1200X (Figura 10b). En contraste a la figura 9, en la figura 10a se observan los polvos ya comprimidos mostrando una microestructura más homogénea y compacta. En la figura 10b, podemos observar que la unión entre las partículas del polvo no es perfecta, lo que confirma la existencia de poros irregulares. Los poros son equiaxiales, observándose una mayor asimetría en los de mayor tamaño, que aparecen con forma lineal. Sobre la Figura 10b se realizaron medidas de la talla de algunas partículas, encontrándose tallas que van desde 5,92 µm hasta mayores a 106 µm. Sin embargo, en promedio miden aproximadamente 80µm y es de esperarse que las partículas no hayan disminuido considerablemente su tamaño, ya que se tiene sólo 5 h de molienda. En la Figura 10c se muestran las regiones donde se realiza el análisis EDS, reflejando zonas (área 1 y sobre partículas grandes o área 2 y punto 4) con la presencia de Mg

y Ti en aproximadamente el porcentaje inicial: 20-80, mientras que sobre partículas más pequeñas (puntos 1, 2 y 3) se detectó la presencia de impurezas, principalmente Fe, introducidas al realizar la extracción del polvo tras la molienda y en el proceso de compactación.

Tabla 2. Análisis de los espectros EDS para el polvo aleado Ti20Mg (Figura 9) a 30 horas de molienda. E: Elemento, %m: Porcentaje en masa, %at: Porcentaje atómico.

Spectrum	*Elemento*	*%Masa*	*% Atómico*
	C K	16.07	26.98
2	N K	21.33	30.70
	O K	14.46	18.22
	Mg K	9.87	8.18
	Ti K	35.14	14.79
	Fe K	3.13	1.13
	C K	15.81	27.40
5	N K	19.35	28.75
	O K	13.31	17.32
	Mg K	10.23	8.76
	Ti K	38.20	16.64
	Fe K	3.01	1.12

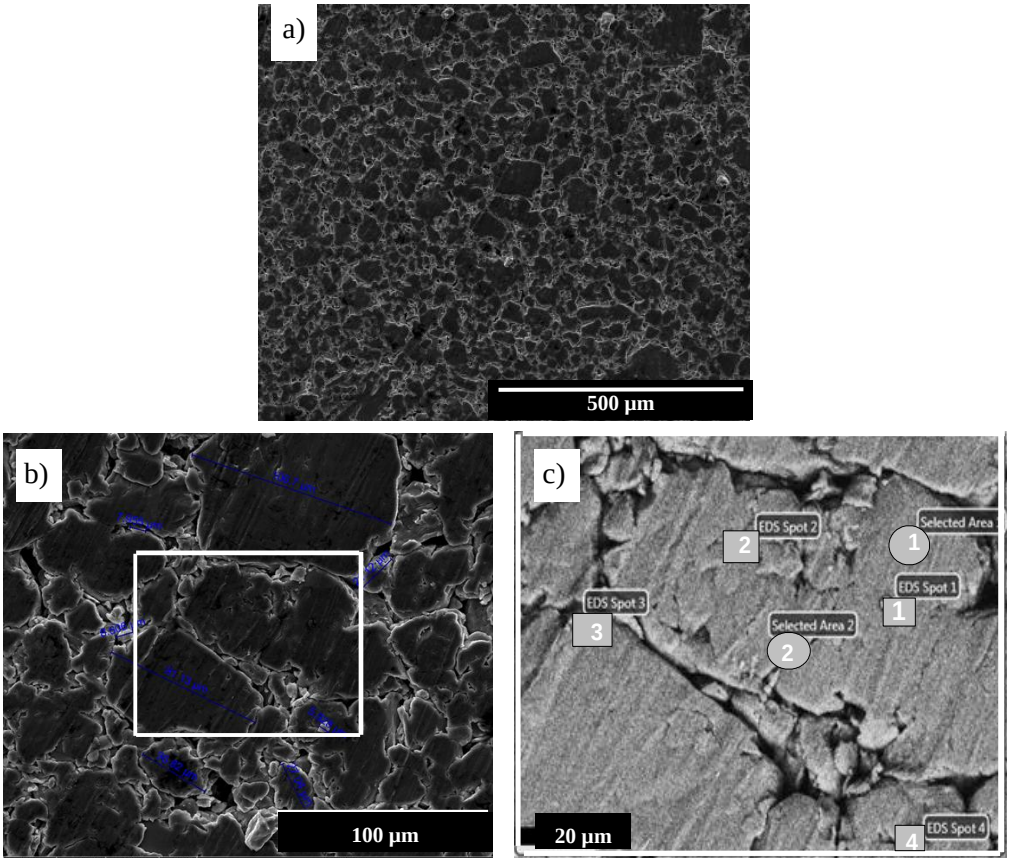


Figura 10. Micrografías por MEB del aleado Ti20 Mg con 5 horas de molienda, en estado: compactado. 300 X. b) 1200 X de Magnificación. c) Zonas donde se realizó el análisis EDS.

Las micrografías de comprimidos de Ti20Mg con 20 horas de molienda, y en estado recocido, obtenidas por MEB se muestran en la Figura 11. En las micrografías a y b, no es posible distinguir las

partículas, pero si gran cantidad de poros, luego del recocido. Un acercamiento sobre las partículas claras de esas micrografías (Figuras 11 c y d) muestra una especie de amalgamiento estructural de partículas de menor talla con una gran cantidad de partículas nanométricas sobresalientes.

El microanálisis sobre esta muestra reporta la existencia de Mg y Ti en una relación porcentual en masa de 2:98, lo que sugiere que bajo estas condiciones el Ti tiende a agruparse, mientras que el Mg tiende a disgregarse debido al recocido.

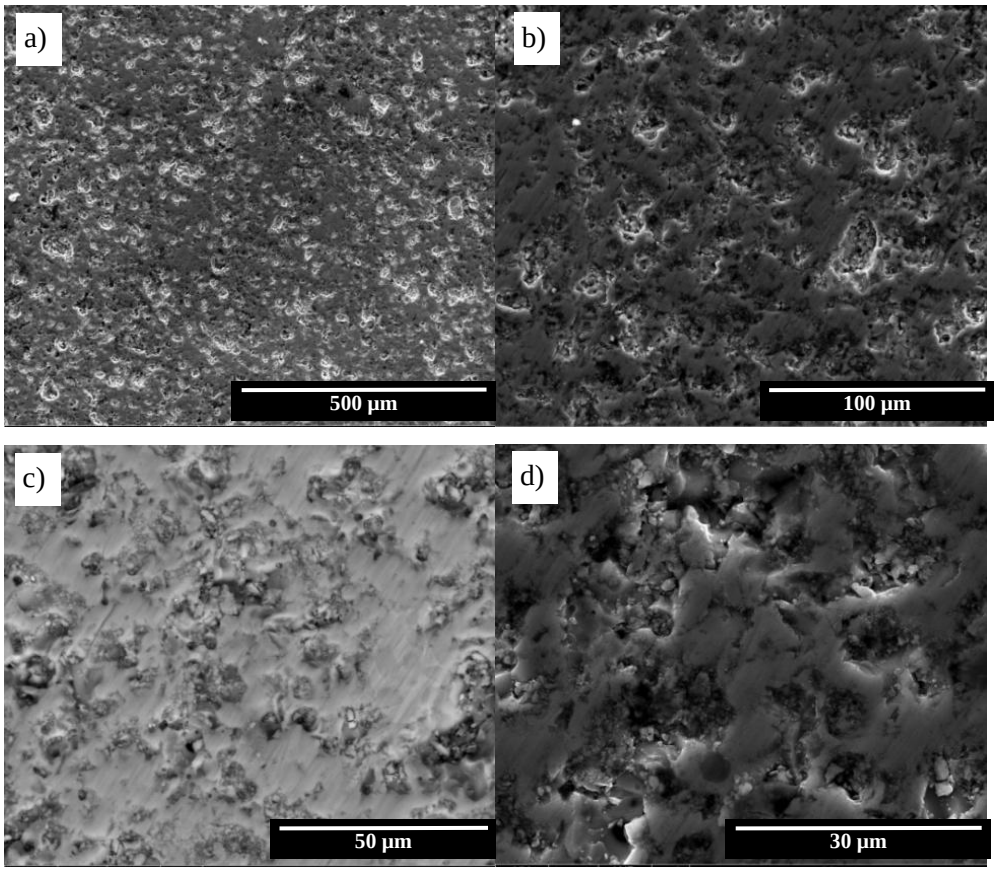


Figura 11. Micrografías por MEB de compactados Ti20Mg, con 20 horas de molienda y en estado recocido. a) 300 X, b) 1300 X, c) 2500 X y d) 5000 X de Magnificación.

3.4 Densidad de muestras compactadas y recocidas en función del tiempo de molienda

El resultado obtenido por el proceso de aleación mecánica es un polvo fino, que debe ser compactado y sinterizado para que adopten la forma de piezas con la resistencia mínima que permita su manipulación e incrementen la fuerza y la resistencia de la pieza [22].

La densidad de los polvos originales debidamente compactados y recocidos fue medida a diferentes tiempos de molienda. La densidad teórica DT se calculó usando la relación [23]:

$$D^{T}_{Mg-Ti} = \frac{D_{Mg}D_{Ti}}{D_{Mg}C\%_{Ti}+D_{Ti}C\%_{Mg}} \quad (4)$$

Donde *C%*, representa la concentración porcentual en masa de cada componente, mientras la densidad porcentual relativa se determina normalizando la densidad medida al valor teórico,

$$D\% = \frac{D^{Mg}}{D^{Ti}} x100 \quad (5)$$

En la Figura 12 se muestra la variación de densidad para ambos aleados en función del tiempo de molienda.

Para el aleado Ti1Mg, la densidad en verde de las muestras compactadas revela un ligero aumento al comienzo de la molienda, seguido de un importante decrecimiento hasta las 25 horas de molienda, para luego aumentar ligeramente. Para este aleado la densidad porcentual decae desde 76,19% hasta

62,35%. Las muestras compactadas y recocidas revelan un decrecimiento sostenido desde el inicio de la molienda hasta las 15 horas de molienda, creciendo luego hasta la consolidación final, reflejando una variación de D% desde 89,48 % hasta 78,08%, y luego creciendo hasta 99,51%.

La variación de densidad observada para cada hora de molienda se asocia con la evolución de la morfología del compactado [24]. En verde, el aleado tiende a aumentar su volumen debido a la presencia de poros, aumentando su volumen y disminuyendo su densidad. El recocido a una temperatura cercana a la temperatura peritéctica tiene un efecto contrario reduciendo la densidad de poros y reacomodando la microestructura. Note para este aleado la gran diferencia entre la D% de las muestras en verde y recocida.

Para el aleado Ti20Mg, la densidad en verde de las muestras compactadas revela un ligero aumento al comienzo de la molienda, seguido de un leve decrecimiento hacia las 20 horas de molienda, para luego aumentar ligeramente. Para este aleado la densidad porcentual aumenta desde 79,32% hasta 90,44 %. Las muestras compactadas y recocidas a 600ºC revelan un crecimiento sostenido a partir de las 25 horas de molienda, reflejando un crecimiento de D% desde 87,10% hasta un valor ligeramente superior al valor teórico calculado. Este último comportamiento refleja la posibilidad de la presencia de algún componente más pesado que el Mg.

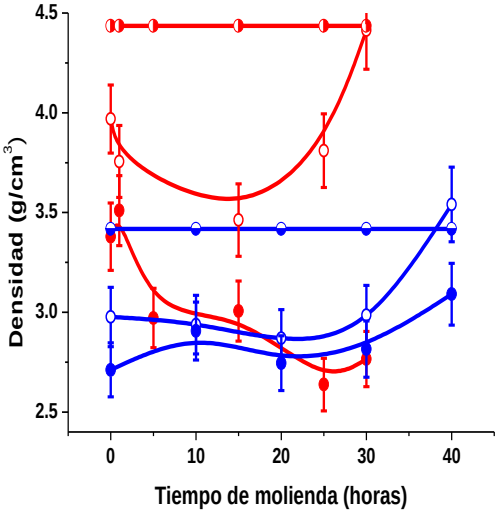


Figura 12. Densidad para ambos aleados en función del tiempo de molienda. ——Aleado Ti1Mg.——Aleado Ti20Mg. Circulo sólido: Muestras en verdes. Circulo vacío: Muestras compactadas-recocidas. Círculos semivacíos: D^T.

3.5 Análisis calorimétrico

En la figura 13 se muestra el comportamiento térmico característico de los polvos aleados de Ti1Mg y Ti20Mg. En la obtención de dichos termogramas se utilizó una línea base de Ti, cuyo comportamiento se mostró invariable con la temperatura. Diferentes tasas de calentamiento (ß) son utilizadas en el presente estudio, a fin de determinar el carácter difusivo o no de las transformaciones que ocurren y evaluar sus parámetros cinéticos. Los resultados acá mostrados son concordantes cualitativamente con los reportados por Machio *et al.* [10]

Para el aleado Ti1Mg luego de 30 horas de molienda, se evidencia un comportamiento térmico similar para cada velocidad de calentamiento. Tres mínimos o reacciones exotérmicas y dos máximos o reacciones endotérmicas son detectados en el rango de temperatura considerado, de 65ºC a 450 ºC. Excepto para ß= 50 ºC/min donde una aparece una reacción exotérmica extra. La transformación exotérmica con máximos entre 70 y 91 ºC dependiendo de ß, presenta un carácter difusivo, debido a su desplazamiento hacia altas temperaturas cuando ß crece. Igual ocurre con la amplia reacción exotérmica con máximos entre 390 ºC y 425 ºC. Los picos exotérmicos a temperaturas bajas pueden estar asociados con la aparición de procesos de

recuperación, que ayudan a liberar la energía de tensión almacenada en los polvos debido al proceso de molienda [26].

La primera reacción endotérmica, también muestra un carácter difusivo, no así la amplia reacción endotérmica que se ubica en torno a 325 ºC.

Para el aleado Ti20Mg, luego de 30 horas de molienda, se reporta en la Figura 14b un comportamiento térmico cualitativo similar al mostrado en la Figura 14 a, con reacciones magnificadas por el mayor contenido de Mg en el aleado. Dos mínimos o reacciones exotérmicas en torno a 65ºC y 400 ºC son evidenciados, mientras que dos reacciones endotérmicas son detectadas en torno a 110 ºC y por encima de 400ºC. Las más amplias reacciones exo y endotérmicas presentan un carácter difusivo. El pico exotérmico a 65ºC como en el caso anterior es consecuencia del inicio del re-arreglo estructural por el acomodo de dislocaciones, mientras que a 400ºC la transformación exotérmica mostrada en figura puede originarse de varias fuentes, entre ellas, la descomposición de una posible solución sólida u otro mecanismo que induzca la precipitación de fases metaestables de MgTi , tal y como se observó en las medidas de DRX, así como de la oxidación del Mg, evidenciada en las medidas de EDS, ambas acompañadas a la liberación de energía que se genera con el desplazamiento de los límites de granos que conduce a la recristalización. Note que a 5ºC/min el proceso de fusión de Mg ha comenzado, apoyado en el incremento de la solubilidad límite del magnesio en Ti [26]. Estudios más detallados para precisar los mecanismos que generan estas reacciones están siendo realizados.

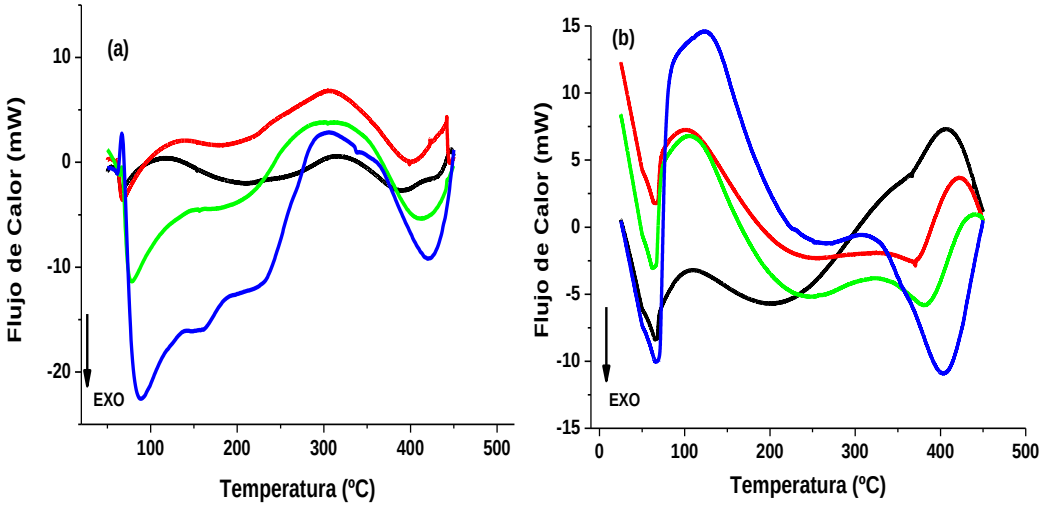


Figura 13. Flujo de calor en función de la temperatura para muestras compactadas y recocidas, a diferentes razones de calentamiento. a) Aleado Ti1Mg. b) Aleado Ti20Mg. —: 5 ºC/min.—:10 ºC/min. —: 20 ºC/min. —: 40 ºC/min.

La energía de activación de ambas reacciones, calculadas en primera instancia por el método de isoconversión [27, 28], así como la variación de entalpía respecto al Ti puro son mostrados en la tabla 3.

Para comprender la información implícita en dicha tabla se debe tener en cuenta las causas que pueden generar las diferentes reacciones que ocurren durante el proceso de aleación mecánica. Las reacciones exotérmicas pueden ser causadas: 1. Por la descomposición de las soluciones sólidas supersaturadas o por la precipitación de fases. 2. Por una reducción del área límite del grano debido al crecimiento o engrosamiento de los granos de tamaño nanométrico [29]. 3. Por un cambio de fase [30]. 4. Por recristalización y 5. Por oxidación. Mientras las reacciones endotérmicas se generan: 1. Por la fusión entre partículas finas durante la molienda. 2. Por la disolución de precipitados. En particular para el sistema Ti-Mg, Scotti *et a.l* [31] resaltan la influencia de los mecanismos de migración en una amplia gama de procesos en

estado sólido, y destacan la difusión de soluto a altas temperaturas en aleaciones de Tiα. Reportan valores de la energía de activación para la autodifusión de Ti de 302,96 kJ/mol, y para la difusión de vacancias en el plano de 231,468 kJ/mol y perpendicular al plano de 230,889 kJ/mol. Estos valores en perfecta concordancia con Angsten *et al.* [32] quienes reportan un valor de 43,418 kJ/mol para la energía de migración de vacancias en Ti y 188,15 kJ/mol para la energía de formación de vacancias. Valores ligeramente superiores de 255,69 kJ/mol y 257,62 kJ/mol fueron reportados por Shang *et al.* [33]. La energía de activación para la difusión de O_2 en Ti fue reportada en 200,706 kJ/mol [34, 35] y en 232,003 kJ/mol para la difusión de oxígeno en rutilo a 500 ºC [36]. La consideración de otros elementos como estabilizadores del TiMg ha tenido una respuesta teórica positiva en la literatura, donde se ha podido calcular los parámetros termodinámicos mediante la teoría del funcional de la densidad. También han sido reportado valores de la energía de activación para la recristalización y para la difusión de juntas de granos en Ti α en 165 kJ/mol y 153 kJ/mol respectivamente [37, 38].

Tabla 3. Energía de activación y variación de entalpía de las reacciones exotérmicas mostradas en la Figura 13.

Aleado	*Reacción*	*Energía de activación (kJ/mol)*	*Variación de Entalpía respecto al Ti puro(kJ/mol)*
Ti 1%Mg	1	100±21	(10 ºC/min) – 1,31 (20ºC/min)-2.29
	2	239 ±46	(10 ºC/min)-4.012 (20ºC/min)-2.11
Ti 20%Mg	1	419± 285	(10 ºC/min) -0.73 (20ºC/min)-0.36
	2	209 ±33	(10 ºC/min) -7.47 (20ºC/min)-4.67

Considerando que la baja miscibilidad de Mg en Ti en condiciones de equilibrio dificulta la formación de TiMg, y basándonos en la data termodinámica anteriormente expuesta podemos asociar la primera reacción del aleado con 1% Mg, reportada por debajo de 100ºC, con un proceso de acomodación cristalina por reagrupación de dislocaciones que da origen el inicio de la restauración, efecto que en el caso del compactado con mayor cantidad de Mg se ve comprometido ya que su energía de activación muestra una gran dispersión de valores, incluso comprometiendo el carácter difusivo de dicha reacción. Mientras que la segunda reacción exotérmica, en torno a 400ºC, muestra energías de activación coincidentes dentro del rango de error para ambos aleados, y que sugiere mecanismos similares como los responsables de dichas reacciones. Los valores de energía de activación sugieren que podrían ser consecuencia en primer lugar de la recristalización de los compactados, debido a la drástica reducción de la densidad de dislocaciones, que a pesar de ser un efecto colectivo tiene un carácter difusivo, y en segundo lugar como un efecto de la estabilización del TiMg por la difusión de oxígeno, el cual fue detectado a través de nuestro estudio de DRX. La energía de activación de ambos mecanismos está en plena concordancia con los obtenidos en este trabajo.

4. CONCLUSIONES

Usando polvos de Mg y Ti puro y mediante el proceso de aleación mecánica fueron sintetizados los polvos aleados de Ti1Mg y Ti20Mg. El proceso de aleación es seguido en función del tiempo de molienda, lo cual nos permitió en cada una de las etapas obtener información estructural de dicho aleado. Los resultados más relevantes son resumidos a continuación:

1. La difracción de rayos x nos permitió identificar las reflexiones correspondientes a las diferentes fases presentes. Las reflexiones ubicadas en las posiciones angulares: 2θ=36,7°, 2θ=42,6° y 2θ=62 para ambos aleados son atribuidas a la solución sólida de Ti, Ti (Mg), en concordancia con la literatura.
2. Una importante transición estructural de los polvos originales HCP hacia la solución

sólida TiMg FCC es detectada en ambos casos. Proponemos como mecanismo responsable de dicha transición la descomposición de compuestos oxigenados de TiMg por la difusión de oxígeno, reforzada por la deformación relativa o micro deformaciones introducidas durante la molienda.

3. Se evidenció la sobre estimación de la talla promedio de cristalitas evaluadas mediante la fórmula de Scherrer respecto a la evaluación realizada por el método de Williamson-Hall. En ambos métodos la talla varía siguiendo las pautas establecidas por la propia aleación mecánica, es decir, reducción por fracturas de granos de polvo, crecimiento por soldadura de los mismos y decrecimiento final por rompimiento de esas estructuras amalgamadas. Tallas entre 5 y 10 nm son obtenidas en las muestras consolidadas de ambos aleados. Un comportamiento inverso y complementario a la evolución de tallas de partículas durante la molienda es reportado para la evolución de las micro deformaciones.

4. El estudio de microscopía reveló la evolución del tamaño de partículas, manteniéndose la tendencia de que a medida que aumentaban las horas de molienda las partículas se hacían más pequeñas, con morfología diferentes a la forma inicial, debido a las repetidas fragmentaciones y soldaduras, que ocurren durante el proceso de aleación. El análisis EDS evidenció la composición química local de las partículas, confirmando la presencia de Ti y Mg, además de otros elementos, principalmente oxígeno, el cual influye en las transformaciones estructurales que ocurren durante la molienda.

5. Una importante diferencia en la densidad en verde de los polvos aleados y la densidad de los polvos compactados y recocidos es puesta de manifiesto, reportándose en la última etapa de consolidación de dichos aleados densidades relativas de 62,35% y 99,51 % para ambos estados estructurales del aleado con 1% de Mg y de 90,44% a 100% en el aleado con 20% de Mg.

6. La comparación de nuestros resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido con la data suministrada por la literatura permite asociar la primera reacción del aleado Ti1Mg con un mecanismo de restauración y migración de vacancias mientras que la primera reacción del aleado Ti20Mg arrojó un valor muy elevado y disperso que pone en duda el carácter difusivo de dicha reacción, consecuencia de lo localizado de la misma para diferentes ß. Este hecho es refrendado por la baja entalpía obtenida. En cuanto a la segunda reacción la energía de activación reportada coincide con el valor de la energía de activación para la difusión de oxígeno, elemento cuya presencia fue detectada en nuestros estudios de DRX y EDS, y con la energía de activación para la recristalización y para la formación de vacancias en Tiα. En cuanto a la entalpia, valores entre -3.5 y -10 kJ/mol se han reportados para aleaciones con un mayor contenido de Mg [26].

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad de Oriente para la realización de esta investigación, así como a la Dra. Gloria Basanta (SIDOR) y Tec. Joseba Echevarrieta (Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC) quienes permitieron el uso de sus laboratorios para los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido.

6. REFERENCIAS

[1]. Hu Z, Zhang Y, She J, “The role of Nd on the microstructural evolution and compressive behavior of Ti alloys”. Mater. Sci. Eng. A. 2013; 560: 583-588.

[2]. Huda Z, Edi P, “Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review”. Mater Design. 2013; 46: 552-560.

[3]. Li Y, Yang Ch, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y, “New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications”. Materials 2014; 7: 1709-1800;

[4]. Liu Y, Li K, Luo T, Song M, Wua H , Xiao J, Tan Y, Cheng M, Chen B, Niu X, Hu R, Li X, Tang H, “Powder metallurgical low-modulus Ti–Mg alloys for biomedical applications”. Materials Science and Engineering C 2015;56: 241–250.

[5]. MurrayJ.L, “The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) System” Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1986; 7(3): 245-247.

[6]. Suryanarayana C, Froes F, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying". J. Mater. Res. 1990; 5(9):1880-1888.

[7]. Ward-Close C, Partridge P, "The production of titanium-magnesium alloys by vapour quenching".Materials Letters 1991; 1(8,9):295-300.

[8]. Wilkes D, Goodwin P, Ward-Close C, Bagnall K, Steeds J, "Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying".Mater. Lett. 1996; 27 (1-2): 47-52.

[9]. Mushove T, Chikwanda H, Machio Ch ,Ndlovu S, 4th International Light Metals Technology Conference 2009 Edited by M.S. Dargusch, p. 1-4.

[10]. Machio Ch, Nyabadza D, Sibanda V, Chikwanda H, "Characterization of mechanically alloyed fcc Ti-Mg-based powders", Powder Technology, 2011; 207(1-3): 387-395.

[11]. Asano K, Enoki H, Akiba E, J. AlloysCompd. 2009; 480:558.

[12]. Rousselot S, Bichat M, Guay D, Roué L, J. Electrochem. Soc. A 2009; 967:156.

[13]. Sun F, Froes F, "Synthesis and characterization of mechanical alloyed Ti_xMg alloys". J. Alloy. Comp. 2002; 340 (1-2): 220–225.

[14]. Zhou E, Suryanarayana C, Froes F, Mater. Lett. 1995; 23 (1–3): 27–31.

[15]. Asano K, Akiba E, "Direct synthesis of Mg–Ti–H FCC hydrides from MgH2 and Ti by means of ball milling". J. Alloys Compd. 2009; L8:481.

[16]. Asano K, Enoki H, Akiba E, "Synthesis process of Mg–Ti BCC alloys by means of ball milling". Journal of Alloys and Compounds 2009; 486:115–123.

[17]. Williamson G, Hall W, "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram". Acta Metall. 1953; 1: p. 22-31.

[18]. Barret C, "Estructure of Metals". McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1957.

[19]. Kamga W, Yilmazb F, Kima H, "Fabrication of Al-20 wt%Si powder using scrap Si by ultra-high-energy milling process", Journal of Alloys and Compound, 2012; v. 5365: p. 545-549.

[20]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A, "Characterization of nanocrystallite Al-based alloy produce by mechanical milling followed by cold-pressing consolidation". Material Characterization 2009; v. 60: p. 499-505.

[21]. Ortega A, "Estudio mediante DRX de aluminio aleado mecánicamente en atmósferas ricas en NH3" Trabajo final de Máster en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales, Universidad de Sevilla, España 2008.

[22]. Guzmán J. Efecto de las Condiciones de Sinterizado en Compactos de Polvo de Ti c.p, Trabajo de grado (Ingeniería Industrial) España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, 2013.

[23]. Giménez S, Vagnon A, Bouvard D,Van der Biest O, *Mater. Sci. Eng.* A 2006; 430(1-2):277–284.

[24]. Soni R, Sharma M, Ali S, "Influence of sintering parameters on density of an aluminum-silicon alloy processed through powder metallurgy route". *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2016; v. 3 (7): p. 569-572.

[25]. Fogagnolo J, Ruiz-Navas E, Robert M, Torralba J,*Mater.Sci. Eng.*A, 2003; 355(1–2): 50–55.

[26]. Liang G, Schultz R, J. Mater. Sci. 2003; 38 (6): 1179–1184.

[27]. Luiggi N, Metall. Mater. Trans. A. 2003; 34A: 2679-2681.

[28]. Luiggi N, Valera M. "Estudio cinético de la precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a los tratamientos térmicos T6 y T7. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; 37 (2): 160-178.

[29]. Zhou F, Liao X, Zhu Y, Dallek S, Lavernia E, Acta Mater. 2003; 51(10): 2777–2791.

[30]. Eckert J, Holzer J, Johnson W, J. Appl. Phys. 1993;73 (1): 131.

[31]. Scotti L, Mottura A,"Diffusion anisotropy of poor metal solute atoms in hcp-Ti", J. Chem. Phys. 2015; 142, 204308. https://doi.org/ 10.1063/1.4921780.

[32]. Angsten T, Mayeshiba T, Wu H, Morgan D, New Journal of Physics 2014;16, 015018 doi:10.1088/1367-2630/16/1/015018.

[33]. Shang S, Hector L, Wang Y, Liu Z, "Anomalous energy pathway of vacancy migration and self-diffusion in hcp Ti," Phys. Rev. B, 2011; 83: 224104.

[34]. Wu H, Oxygen diffusion through titanium and other hcp metals, Thesis degree of Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. University of Michigan, 2013.

[35]. Conrad H, Doner M, MeesterB,"Titanium Science and Technology", R.I. Jaffee and H. M. Burte, eds., Plenum Press, 1973, p. 970.

[36]. Liu Z, Welsch G, Literature Survey on Diffusivities of Oxygen Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile, Metall. Trans. A, 1988; vol. 19A: p. 1121-1125.

[37]. Trump A, Recrystallization and Grain Growth Kinetics in Binary Alpha Titanium-Aluminum

Alloys, Thesis degree of Doctor of Philosophy in Materials, Science and Engineering University of Michigan, 2017.

[38]. Herzig C, Willecke R, Vieregge K, "Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium," Philos. Mag, 1991; 63(5): p. 949–958.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

VERÓNICA GONZÁLEZ Licenciada en Física de la UDO en 1996. Docente-Investigador del IIBCA-UDO desde 1997. MSc en Ciencias de los Materiales por la Universidad Experimental de Guayana (UNEG, Venezuela) en 2009. Finalizando su Ph.D. bajo la tutoría del Profesor N. Luiggi en el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Su investigación se enfoca en la caracterización de aleados de Mg-Ti, sintetizados mediante el proceso de aleación mecánica.

NEY LUIGGI AGREDA Dr. en Metalurgia. Profesor Titular del Dpto. de Física de la Universidad de Oriente desde 1995. Actual Coordinador del Grupo Física de Metales de la Universidad de Oriente. Campos de investigación: abarca diferentes tópicos de la Física de la Materia Condensada, con especial interés en la caracterización experimental y teórica de aleaciones de Aluminio, Hierro y Magnesio. Cálculos *ab-initio* de propiedades estructurales, eléctricas, termoeléctricas y topológicas de materiales. Simulación de la Cinética de cambios de fases por Autómatas Celulares y Métodos Estocásticos.