

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

---

**“PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE TiC  
EMPLEANDO MECANOSÍNTESIS”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES Y METALURGIA**

**PRESENTA**

**Ing. NANCY VARGAS BECERRIL**

**ASESOR**

**DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO**

**MORELIA MICHOACAN, ENERO 2008.**

<b>Contenido.</b>	<b>Página.</b>
<b>Índice de figuras.</b>	I
<b>Índice de tablas.</b>	IV
<b>Resumen.</b>	V
<b>Introducción.</b>	VI
<b>Objetivo.</b>	VIII
<b>Capítulo I. Generalidades.</b>	1
1.1. Carburo de titanio.	2
1.1.1. Propiedades físicas y aplicaciones.	2
1.1.2. Propiedades estructurales.	3
1.1.3. Componentes elementales del TiC.	5
1.1.3.1. Titanio.	5
1.1.3.2. Grafito.	5
1.1.4. Métodos de síntesis de TiC.	6
1.1.5. Revisión de síntesis de TiC por molienda de alta energía.	7
1.2. Aleado Mecánico.	11
1.2.1. Antecedentes.	11
1.2.2. Factores que afectan el aleado mecánico.	13
1.2.2.1. Tipos de molino.	14
1.2.2.2. Vial o contenedor de molienda.	18
1.2.2.3. Velocidad de molienda.	18
1.2.2.4. Tiempo de molienda.	18
1.2.2.5. Medios de molienda.	19
1.2.2.6. Relación peso bolas/peso muestra (BRP).	20
1.2.2.7. Medida de llenado del vial.	21

1.2.2.8. <i>Atmosfera de molienda.</i>	21
1.2.2.9. <i>Agente controlador del proceso.</i>	21
1.2.2.10. <i>Temperatura de molienda.</i>	22
1.2.3. <i>Contaminación de Polvos.</i>	23
1.2.4. <i>Mecanismos del Aleado Mecánico.</i>	24
1.2.4.1. <i>Sistema Dúctil-Dúctil.</i>	27
1.2.4.2. <i>Sistema Dúctil-Frágil.</i>	28
1.2.4.3. <i>Sistema Frágil-Frágil.</i>	29
<b>Capítulo II. Proceso Experimental.</b>	31
2.1. <i>Proceso experimental.</i>	32
2.2. <i>Síntesis de Carburo de Titanio.</i>	33
2.2.1. <i>Preparación de los polvos.</i>	33
2.2.2. <i>Molienda de alta energía.</i>	34
2.2.3. <i>Obtención de polvos postmolienda.</i>	35
2.3. <i>Caracterización.</i>	35
2.3.1. <i>Difracción de rayos X (XRD).</i>	36
2.3.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).</i>	36
2.3.3. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM).</i>	37
2.3.4. <i>Método Rietveld (MR).</i>	37
<b>Capítulo III. Resultados y discusión.</b>	40
3.1. <i>Caracterización de polvos elementales.</i>	41
3.2. <i>Evolución de la síntesis del TiC por AM.</i>	43
3.2.1. <i>AM con bolas de WC.</i>	43
3.2.2. <i>AM con bolas de acero endurecido.</i>	52
3.2.2.1. <i>Caracterización por DRX y análisis de la evolución de los polvos después de moler.</i>	52
3.3. <i>Caracterización estructural del TiC obtenido por AM.</i>	58

3.4. <i>Análisis Estructural del TiC por TEM.</i>	64
<b>Capítulo IV. Conclusiones.</b>	71
<b>Bibliografía.</b>	72
<b>Apéndice.</b>	

## **Índice de figuras.**

### **Capítulo I.**

### **Página.**

Figura 1.1. Estructura cristalina tipo AB1 [6].	4
Figura 1.2. Micrografía de polvos de PZT sintetizados por AM [16].	13
Figura 1.3. Molino convencional [18].	15
Figura 1.4. Esquema del funcionamiento de un molino horizontal controlado magnéticamente [21].	15
Figura 1.5. Molino Planetario [18].	16
Figura 1.6. SPEX 8000 mixer/mil [18].	16
Figura 1.7. Esquema del diseño de tipos de atricionador [17].	17
Figura 1.8. Vial y medios de molienda de WC [15].	19
Figura 1.9. Colisión bola-polvos-bola de la mezcla de polvos durante el aleado mecánico [15].	24
Figura 1.10. Distribución de tamaño de partícula estrecha causada por la unión de pequeñas partículas y fractura de partículas grandes bajo un estado de equilibrio [15].	26
Figura 1.11. Refinamiento de partícula y tamaño de grano contra tiempo de molienda [15].	26
Figura 1.12. Descripción esquemática del proceso de AM [20].	27
Figura 1.13. Diagrama esquemático de la evolución estructural que ocurre durante el AM entre un componente dúctil-frágil [20].	29

### **Capítulo II.**

Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso experimental.	32
---	----

### **Capítulo III.**

Figura 3.1. Difractogramas experimentales de a)Ti y b)C, obtenidos por DR-X.	42
Figura 3.2. Análisis químico de los polvos elementales por EDS a través de MEB.	43

Figura 3.3. Difractogramas obtenidos de a) mezcla de polvos elementales de T y C y b) polvos con 4 horas de molienda.	44
Figura 3.4. Difractogramas obtenidos para: a) 20 horas y b) 12 horas de molienda.	46
Figura 3.5. Micrografías del AM de polvos elementales de Ti y C: a) mezcla de polvos sin moler, b) 4 horas, c) 12 horas y d) 20 horas de molienda tomadas a 130X.	48
Figura 3.6. Análisis químico por EDS en los polvos de Ti y C sometidos a diferentes tiempos de molienda.	50
Figura 3.7. Contenido porcentual de las fases de TiC y WC en diferentes tiempos de molienda.	51
Figura 3.8. Difractogramas obtenidos para: a) 12, b) 10 y c) 8 horas de molienda con bolas de acero.	53
Figura 3.9. Contenido en %peso de cada fase vs tiempo de molienda.	56
Figura 3.10. Evolución morfológica de los polvos de Ti y C durante el proceso de AM: a)8, b)10 y c)12 horas de molienda.	57
Figura 3.11. Difractograma del Carburo de Titanio obtenido a 12 horas de molienda.	58
Figura 3.12. Difractograma ajustado de los polvos de TiC producidos en un tiempo de 12 horas de molienda, a través del programa WinPLOTR.	59
Figura 3.13. Estructuras cristalinas simuladas por Fullprof Suite: C y Ti, formando el TiC.	63
Figura 3.14. Patrón de difracción e imagen de campo oscuro de la partícula de TiC obtenida por mecano-síntesis.	64
Figura 3.15. Imagen de alta resolución de los polvos de TiC obtenidos por mecano-síntesis.	65
Figura 3.16. Imagen filtrada por FFT de la imagen obtenida por alta resolución de los polvos de TiC.	66
Figura 3.17. a) Imagen de alta resolución de los polvos de TiC y su b) imagen filtrada a partir de su FFT.	67

Figura 3.18. a) Imagen de alta resolución y b) imagen filtrada por FFT de los polvos de TiC. 68

Figura 3.19. Imagen de la inversa de la FFT de los polvos de TiC indicando la presencia de dislocaciones. 69

Figura 3.20. FFT y su imagen filtrada de los polvos de TiC donde se muestra la orientación de más de un cristal en una misma dirección cristalográfica. 69

## ***Índice de tablas.***

### ***Capítulo I.***

### ***Página.***

Tabla 1.1. Propiedades físicas del TiC [4]. 3

Tabla 1.2. Propiedades estructurales del TiC [4]. 4

### ***Capítulo II.***

Tabla 2.1. Características de los polvos de Ti y C comerciales. 4

Tabla 2.2. Peso en gramos de los polvos elementales. 4

Tabla 2.3. Condiciones de molienda en las que se realizó el proceso de aleado mecánico por molienda de alta energía. 5

### ***Capítulo III.***

Tabla 3.1. Pesos finales de medios y polvos finales en diferentes tiempos de molienda. 51

Tabla 3.2. Tamaño de cristalita del C, Ti y TiC en diferentes tiempos de molienda. 55

Tabla 3.3. Parámetro de red de las fases presentes a diferentes tiempos de molienda. 55

Tabla 3.4. Distancia interplanar del TiC. 60

Tabla 3.5. Datos estructurales. 61



### **Resumen.**

En este trabajo se presenta la síntesis del carburo de titanio TiC empleando el aleado mecánico (AM), a partir de polvos elementales de titanio y grafito comerciales. Esta síntesis se realizó a temperatura ambiente y utilizando un molino SPEX 8000 de alta energía. Los polvos fueron sometidos a diferentes tiempos de molienda y bajo condiciones específicas, para así, encontrar el tiempo en el cual la aleación se forma completamente y con un porcentaje mínimo de contaminación. La evolución de los polvos durante el proceso, así como el análisis estructural de la aleación, se realizó a través de las técnicas de caracterización de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados obtenidos por TEM y DRX se procesaron utilizando software especializado, Fullprof- Suite, CRISP y Digital Micrograph.

El TiC obtenido, posee una estructura del tipo NaCl, con un parámetro de red de  $a = 4.3184 \text{ \AA}$ , el tamaño de cristalita que presenta es pequeño, por lo tanto el tamaño de cristal es mayor. El análisis estructural nos indica una alta deformación. Por otro lado, el patrón de difracción obtenido por TEM, nos indica la presencia de textura en el material y las imágenes obtenidas por alta resolución revelan la existencia de dislocaciones parciales, esto en consecuencia por el método de síntesis, el cual somete a los polvos a una alta deformación plástica y de corte.

### ***Introducción.***

El Carburo de Titanio, posee grandes propiedades por las cuales su aplicación comercialmente es muy importante, sobre todo en las tecnologías modernas. Se caracteriza por su alto punto de fusión, aproximadamente 3100°C, alta dureza, gran resistencia a la abrasión, alta estabilidad química, muy buena conductividad térmica y eléctrica. Presenta una estructura cúbica y pertenece al grupo espacial Fm3m.

En años recientes se han estudiado distintos métodos de síntesis, ya que su producción requiere de altos costos por las elevadas temperaturas necesarias para su producción, razón por la cual la industria ha buscado distintas alternativas para su síntesis. Recientemente algunos investigadores han empleado diferentes métodos de síntesis para este material. Uno de estos métodos es el aleado mecánico, el cual ha tenido un gran auge dentro de la comunidad científica en los últimos treinta años, ya que a través de este método se pueden sintetizar diferentes materiales con propiedades diferentes que los hacen atractivos para las nuevas tecnologías.

Sin embargo, el empleo de el aleado mecánico para la síntesis del TiC se ha estudiado mucho, ya que se ha encontrado que la formación de este material es causada por una reacción exotérmica repentina y su empleo en escalas industriales, aun se esta estudiando. Sin embargo, resulta interesante la formación de este carburo a través de este método, ya que la estructura resultante, es muy deformada, y por consiguiente, influye en las propiedades mecánicas.

Este trabajo se enfoca en la evaluación microestructural obtenida del TiC empleando la mecanosíntesis. A través de la molienda de alta energía a temperatura ambiente, se emplearon diferentes medios de molienda para obtener TiC a partir de polvos elementales, y se tuvo un seguimiento de la evolución de la aleación utilizando las técnicas de Difractometría de Rayos-X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El análisis y comportamiento estructural del carburo se realizó con las técnicas de caracterización de Difractometría de Rayos-X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y software especializado para el análisis de los resultados obtenidos.

***Objetivo general.***

Producir carburo de titanio TiC, a partir de polvos elementales de titanio y grafito, empleando molienda de alta energía (mecanosíntesis).

***Objetivos particulares.***

Los objetivos particulares de este trabajo son los siguientes:

- ✓ Evaluar el mecanismo de formación del carburo de titanio a través del aleado mecánico.
- ✓ Estudio de la estructura y morfología durante el proceso, empleando las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.
- ✓ Análisis estructural y morfológico del TiC producido, a través de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y el programa WinPLOTR (FullProf\_Suite).

# **Capítulo I**

## **Generalidades**

*En este primer capítulo se exponen los antecedentes referentes al carburo de titanio, sus aplicaciones, propiedades físicas y estructurales, así como los más recientes métodos de síntesis del mismo en la investigación científica. También, se describe el proceso de aleado mecánico (AM), aplicaciones, tipos de herramientas, variables y mecanismos, de los cuales se vale esta técnica de síntesis.*

### **1.3. Carburo de titanio.**

#### **1.3.1. Propiedades físicas y aplicaciones.**

El carburo de titanio (TiC) pertenece al grupo de carburos de metales de transición del grupo IV y V de la tabla periódica. Posee un rango de propiedades especiales

que lo hacen óptimo para su uso dentro de la ingeniería de materiales para numerosas aplicaciones industriales [1].

El carburo de titanio es uno de los carburos de metal más duros, tiene una excelente estabilidad térmica y una temperatura de fusión de aproximadamente 3100°C, su conductividad térmica y eléctrica es alta. La buena conductividad térmica del TiC resulta en la obtención de bajos gradientes de temperatura durante el trabajado mecánico de este material, lo cual reduce las tensiones térmicas y el agrietamiento haciendo más conveniente su uso en herramientas de corte de alta velocidad. El TiC presenta una alta estabilidad química. La combinación de propiedades como su alta dureza, alta temperatura de fusión y su estabilidad térmica y química hacen que el TiC sea un material con numerosas aplicaciones como, herramientas de molienda, recubrimientos de puntas de corte, refractarios, emisor de electrones para microscopios electrónicos, herramientas de desgaste, también es usado como material de refuerzo en la manufactura de metales de matriz compuesta (MMX) tipo compósito, entre otras aplicaciones [1-3].

En la tabla 1.1 se muestran algunas de las propiedades físicas del TiC. Su alta dureza, así como su elevado punto de fusión, son las propiedades principales por las cuales, este material, se emplea en la industria.

*Tabla 1.1. Propiedades físicas del TiC [4].*

<b>PROPIEDADES</b>	<b>CARBURO DE TITANIO</b>
<b>Densidad mg/cm<sup>3</sup></b>	4.92 – 4.93
<b>Conductividad térmica a 298°K, W/mol°K</b>	33
<b>Coeficiente de expansión térmica, (300 – 1400K), grad<sup>-1</sup></b>	7.0 – 7.9
<b>Dureza Hv, GPa</b>	30
<b>Resistencia a la fractura K<sub>1c</sub>,</b>	>4

<b>MPa m<sup>1/2</sup></b>	
<b>Módulo de Young, GPa</b>	460 – 494
<b>Energía de activación para oxidación, KJ/mol</b>	270
<b>Susceptibilidad magnética, 10<sup>6</sup> emu/g</b>	13

### **1.1.2. Propiedades estructurales.**

El carburo de titanio pertenece a los soluciones intersticiales con estructura cristalina del tipo AB1 (Figura 1.1.), con un grupo espacial Fm3m (225) y un parámetro de red  $a=4.328\text{Å}$ . Tiene una estructura cúbica y, a veces, se encuentra como una solución no estequiométrica, la cual aumenta debido a las diferentes maneras posibles de composiciones binarias, las cuales elevan algunas de las propiedades del carburo. El titanio y el carbono pueden presentarse en proporciones elevadas en las posiciones intersticiales. También pueden presentarse en exceso debido a las posiciones opuestas de las vacancias.

La estequiometría del carburo de titanio depende del proceso de interdifusión del carbono y titanio a través del carburo de titanio [2,5].

En la tabla 1.2 se muestran algunas propiedades estructurales que posee el carburo de titanio. La estructura del TiC puede ser representada como una secuencia de hexágonos alternados (trigonal) de capas de titanio y carbono, las cuales se encuentran en el plano (111). La distancia entre las capas de C y Ti es de  $R_{[\text{Ti-C}]}= 0.1250\text{nm}$ . Estas capas están ordenadas en una secuencia de ABCABC..., donde las letras subrayadas denotan al Ti y las que no lo están denotan al C [4].

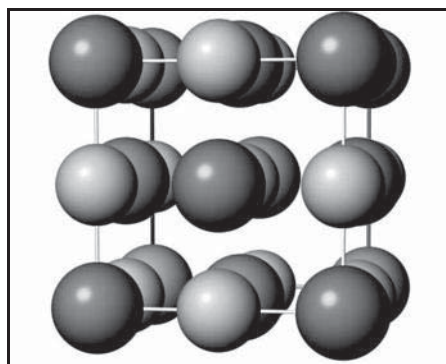


Figura 1.1. Estructura cristalina tipo AB1 [6].

Tabla 1.2. Propiedades estructurales del TiC [4].

<b>Propiedad</b>	<b>Carburo de Titanio</b>
<b>Grupo espacial</b>	Fm3m (225)
<b>Parámetro de celda, nm</b>	a = 0.430 – 0.433
<b>Distancia interatómica, nm</b>	
Ti - C	0.2165
Ti – Ti	0.3061
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico F

### 1.1.3. Componentes elementales del TiC.

#### 1.1.3.1. Titanio.

El Ti es un elemento de transición cuya estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta, lo cual permite que el Ti forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20%. Es el único metal que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ), que presenta una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ).

En equilibrio, la estructura  $\beta$  es inestable a temperaturas menores a 882°C, descomponiéndose de nuevo en la fase  $\alpha$  al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición [7].

#### 1.1.3.2. Grafito.

El grafito es un polimorfo del carbono; tiene una estructura cristalina distinta a la del diamante y es también más estable a temperatura y presión ambiente.

La estructura del grafito está compuesta de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente; dentro de las capas, cada átomo de carbono está unido a tres átomos coplanares por enlaces covalentes. El cuarto electrón de enlace participa en enlaces de tipo Van der Waals entre las capas. Como consecuencia, de estos enlaces débiles, la separación interplanar es fácil, originando excelentes propiedades de lubricantes del grafito. La conductividad eléctrica es relativamente alta en las direcciones paralelas a las láminas hexagonales. El grafito también se destaca por propiedades como son: alta resistencia y buena estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmosferas no oxidantes, conductividad térmica alta, bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia al choque térmico, alta adsorción de gases y fácil mecanización.

Tiene su aplicación en elementos calefactores de hornos eléctricos, electrodos para soldadura por arco, en crisoles metalúrgicos, moldes para aleaciones metálicas y cerámicas, como refractario y aislador a alta temperatura, toberas de cohetes, reactores químicos, contactos eléctricos, resistencias, electrodos para baterías y dispositivos de purificación de aire [8].

#### **1.1.4. Métodos de síntesis de TiC.**

Algunos de los métodos que se han empleado recientemente en la investigación científica para la producción de TiC, son mencionados brevemente a continuación:

- ✚ Cristalización por HTS (High Temperature Solutions): Consiste en el uso de un solvente inorgánico para disolver el material cristalizado o sus componentes, y para cristalizarlo, entonces, a partir de una solución sobresaturada, la temperatura se va disminuyendo lentamente o por evaporización del solvente (Elwell, Sheel). La ventaja básica de este método es que, a partir de un punto de vista teórico, cualquier material puede ser obtenido previniendo que los solventes y las condiciones de cristalización sean los apropiados [2].
  
- ✚ La síntesis por propagación a alta temperatura (SHS): Es un tipo de método de síntesis por combustión, el cual hace uso de un calor exotérmico de alta formación durante la reacción. La ventaja de esta reacción es que los



productos son de alta pureza y es económico ya que la formación es rápida y no se requiere de un horno de altas temperaturas [5].

- ✚ Sol-Gel: Este proceso está basado en el uso de métodos químicos de activación de forma continua para formar un material organizado. Habilita el diseño del material con clusters o moléculas iniciales bien definidas para la obtención de productos finales con arquitecturas complejas; se parte de un precursor constituido por una solución de una sal metálica o un compuesto órgano metálico. Esta solución se trata de manera de producir una suspensión coloidal de partículas (micelas inversas) de dimensiones del orden de los 1.000 nm (el sol). Ulteriores tratamientos permiten la formación de un gel semisólido que da origen a una película delgada o a polvos nanométricos [9].
- ✚ Síntesis por reducción carbotérmica: Este proceso patentado en 1995, se basa en una reacción de reducción carbotérmica de polvos precursores cubiertos, con un alto potencial de calidad en la síntesis de polvos [10].
- ✚ El CVD (chemical vapor deposition): El compuesto químico que contiene el precursor de la sustancia que se quiere depositar, debe ser llevado a fase vapor mediante calentamiento. En una segunda etapa, en una atmósfera adecuada, se produce su descomposición, con lo cual precipita la sustancia de interés sobre el sustrato predefinido, a una temperatura elevada igual a la temperatura de los gases presentes. Se puede reducir la temperatura del sustrato favoreciendo la reacción mediante la irradiación con electrones o fotones que favorezcan la descomposición del vapor a través de reacciones fotoquímicas [11].
- ✚ Molienda de alta energía: es el resultado de la fractura de partículas de polvos y también una deformación plástica dura y soldadura para la formación de una nueva fase a partir de polvos elementales. Esta molienda de alta energía, o aleado mecánico emplea la energía cinética, que al igual

que los medios de molienda, son suficientemente altos y causan una deformación plástica y soldadura entre las partículas de polvos [3].

#### ***1.1.5. Revisión de síntesis de TiC por molienda de alta energía.***

La investigación científica se ha enfocado en el estudio de la síntesis del TiC por molienda de alta energía en años recientes, ya que es un material que presenta muy buenas propiedades y su uso comercial es de gran interés, sin embargo su producción es un problema que ha llevado a la industria a exigir a la sociedad científica procesos más accesibles para la síntesis de este carburo, además de elevar sus propiedades y aplicaciones, encontrando en el aleado mecánico una alternativa relativamente más accesible sobre algunos métodos de síntesis mencionados anteriormente.

Liu y colaboradores [12], molieron una mezcla de polvos de titanio y grafito con composiciones de  $Ti_{100-x}C_x$ , donde  $x = 35, 43$  y  $50$ , usando un molino SPEX. Su estudio se basó en la temperatura generada en el vial durante la molienda, a través de un termopar pegado al fondo del molino, tomando en cuenta la reacción que se presenta en este sistema ( $Ti + C$ ). Se dieron cuenta de que había un incremento abrupto en la temperatura dentro del vial durante la molienda para las tres composiciones. El tiempo de molienda para que se llevara a cabo la reacción exotérmica decreció conforme el contenido de C era menor. Y, justamente, después de esta abrupta reacción exotérmica, la formación del carburo de titanio se completaba.

Recientemente Benjamin H. Lohse [3], realizó una profunda revisión sobre artículos publicados por algunos investigadores que realizaron trabajos sobre la síntesis del TiC por aleado mecánico, la cual es presentada a continuación.

Ye y Quan molieron una mezcla de  $Ti_{50}$  y  $C_{50}$  en un molino planetario, después de una molienda de 5 h a través de un análisis de DRX, no detectaron picos de TiC, a 10 h todavía observaban picos de Ti y C, es hasta 20 h que observan picos de TiC únicamente, por lo cual, en este caso, el TiC se formó como resultado de una difusión gradual y no por a partir de una reacción exotérmica.

El-Eskandarany y colaboradores molieron una mezcla de polvos titanio y grafito  $Ti_{44}C_{56}$  usando un molino planetario y un vial y bolas de ágata. También reportaron, después de tiempos de molienda intermedios, por DRX que aun se encontraba la fase del titanio junto con el carburo de titanio. Al extender el tiempo de molienda, sólo aparecían picos de TiC. Estos resultados sugirieron que la formación de TiC se llevó a cabo por reacciones que gradualmente se presentaron durante el tiempo de molienda.

Schaffer y Forrester molieron Ti y grafito ( $Ti_{50}C_{50}$ ). Emplearon un molino SPEX de acero con medios de molienda de un solo diámetro pero variando la densidad; así examinaron los efectos de la energía de colisión durante la molienda de alta energía. Midieron la temperatura del vial con un termopar pegado en la parte exterior del mismo. Encontraron que con los medios de molienda con baja densidad (ágata y alúmina), el TiC se formó gradualmente. Al aumentar la densidad de los medios (YTZ, acero y WC-Co), el TiC se formó lentamente. Estos resultados indican que un mínimo de energía de molienda se requiere para una formación súbita del TiC durante la molienda. Las condiciones de molienda no satisfacen esta mínima energía de molienda que da como resultado la formación gradual del TiC.

Para una baja densidad de medios de molienda, la combustión no se llevó a cabo. Schaffer y Forrester encontraron que al incrementar la densidad de bolas se incrementa el grado de formación del TiC. Para una alta densidad de medios de molienda, donde la formación del TiC ocurrió vía “reacción de combustión”, el tiempo de molienda requerido para causar esta combustión es independiente de la densidad de bolas, más no así de la relación peso bolas/peso muestra.

Wu y colaboradores para una mezcla de  $Ti_{50}C_{50}$  (titanio y grafito) emplearon un molino planetario. Encontraron que el TiC se produjo por una reacción de combustión abrupta. Observaron por DRX que únicamente los picos característicos del TiC se presentaban después de la reacción de combustión, y antes de la reacción, los picos del grafito desaparecían pero no así los del titanio, los cuales solo se ensanchaban. También reportaron por XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) que había una interacción entre átomos de carbono y titanio para

formar un estado de unión de transición (Ti.....C) antes de la reacción de combustión para formar el TiC.

Xinkun y su equipo de trabajo molieron polvos de Ti y C con una composición  $Ti_{50}C_{50}$ . Midieron la temperatura con un termómetro infrarrojo y reportaron un rápido incremento de temperatura después de 115 minutos de molienda. Los análisis de DRX mostraron sólo picos de TiC después de 120 minutos de molienda. Concluyeron que el repentino aumento de temperatura del vial corresponde a una reacción exotérmica entre el Ti y el C.

Deidda y colegas molieron titanio y grafito en un molino vibratorio, con un vial de cuarzo que permitió alcanzar la temperatura actual durante la reacción para formar TiC y ser directamente medida usando termómetros infrarrojos (IR). Observaron que el carburo se formaba de forma súbita por una reacción de combustión durante la molienda para un rango de composición inicial. Esta reacción fue referida a una reacción de propagación mecánicamente inducida. (MSR). También la temperatura de reacción decreció al disminuir el contenido de C. La temperatura alcanzada durante la MSR para el  $Ti_{50}C_{50}$  fue mayor a  $2600^{\circ}C$ ; la cual fue la mayor temperatura que se pudo detectar el termómetro IR utilizado. Para el  $Ti_{60}C_{40}$  la máxima temperatura de reacción fue de  $2500^{\circ}C$  y para el  $Ti_{70}C_{30}$  fue de  $1919^{\circ}C$ . Ellos creían que la composición rica de Ti provocaba la disminución de la temperatura de reacción, pero el titanio actúa como un material inerte y por lo tanto no contribuye en el calor de reacción.

Deidda y colaboradores reportaron que el tiempo de ignición ( $t_{ig}$ ) aumento al incrementar el contenido de carbono ( $Ti_{70}C_{30}$  a  $Ti_{50}C_{50}$ ). No explicaron el porque de esta observación. Sin embargo, es posible que el incremento de  $t_{ig}$  es resultado del carbón empleado, ya que es altamente grafitico. Las propiedades de lubricación del grafito son bien conocidas y es posible que actuara como un lubricante durante la molienda.

Benjamin H. Lohse [13], realizó la molienda de polvos elementales con composiciones  $Ti_{100-x}C_x$ , (donde  $x = 50, 40, 30$ ), empleando un molino controlado por campos magnéticos y bajo una atmosfera de helio. Para las composiciones de  $Ti_{50}C_{50}$  y  $Ti_{60}C_{40}$ , a través del monitoreo de la temperatura y de DRX, indicaron que

después de cierto periodo de incubación, el carburo de titanio se formó rápidamente por una reacción altamente exotérmica inducida mecánicamente. Sin embargo por espectroscopía Raman claramente se muestra la formación de TiC no estequiométrico en la mezcla de polvos de  $Ti_{50}C_{50}$  y  $Ti_{60}C_{40}$  antes de que ocurriera algún evento exotérmico durante la molienda. Se pensó que una parte del calor generado después del periodo de incubación se podría deber a la combinación de un rápido crecimiento de grano y/o recristalización del TiC ya existente, más bien que una formación directa del TiC. En cambio para la mezcla de  $Ti_{70}C_{30}$  la reacción para formar el TiC procedió gradualmente junto con la molienda.

Jianlin Li y colaboradores [14], produjeron el nanocompuesto TiC/ $Al_2O_3$  a partir de una mezcla de polvos de titanio, carbón y  $Al_2O_3$  empleando molienda de alta energía seguido de un tratamiento térmico. A través de XRD y TEM detectaron que a 15 horas de molienda a temperatura ambiente se formó el TiC. Con tiempos de molienda arriba de 25 horas, el resultado de la mezcla de los polvos fue de partículas nanocristalinas de TiC, carbono nanocristalino, titanio y  $Al_2O_3$ . El Ti y C nanocristalino, después de un tratamiento térmico, se transformó en partículas nanocristalinas de TiC. El producto final fue de  $Al_2O_3$  microcristalino y TiC nanocristalino. La mayoría de los nanocristales de TiC se encontraban localizados dentro de los granos de  $Al_2O_3$ .

## **1.2. Aleado Mecánico.**

### **1.2.1. Antecedentes.**

La ciencia y la investigación, en los últimos años, se han dedicado a mejorar las propiedades de los materiales por exigencia de la industria tecnológica. Estas demandas requieren de una mayor dureza, mejor resistencia a altas temperatura y densidades más bajas, que los materiales tradicionales poseen para el diseño, uso y desarrollo de los mismos. Las industrias de alta tecnología han dado y adicionado estímulos para esos esfuerzos, los materiales avanzados pueden ser definidos como tales, donde la primera consideración está dada por la síntesis

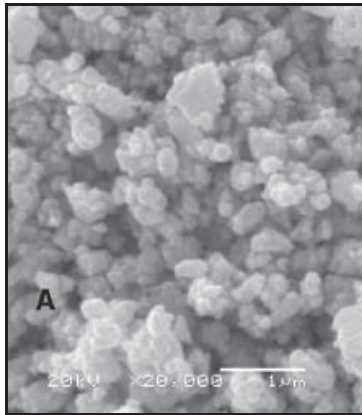
sistemática y el control del orden de la estructura de materiales, para mejorar y precisar las propiedades para la demanda de sus aplicaciones [15].

La molienda de alta energía o aleado mecánico es un proceso que difiere de la molienda de bolas convencional la cual se emplea para la mezcla y disminución de tamaño de partículas de polvos. En la mezcla, los polvos iniciales y el tamaño de partícula, no sufren ninguna alteración. Cuando se emplea la molienda de bolas para conminución, el tamaño de partícula es reducido por fractura, sin ningún cambio en la composición de las partículas o una deformación plástica de la partícula que sea significativa. Sin embargo, el proceso de molienda de alta energía descubierto por John Benjamin, al cual llamo "Aleado Mecánico", no sólo da como resultado la fractura de partícula sino también una deformación plástica dura y soldadura. Esta molienda de alta energía, o aleado mecánico, difiere de la molienda, ya que la energía cinética de los medios de molienda son suficientemente altos y causan una deformación plástica y soldadura entre las partículas de polvos [3].

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que involucra el soldado, fracturado y resoldado de las partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía, además la producción de materiales homogéneos es a partir de una muestra de polvos elementales. John Benjamin y sus colegas del Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO) descubrieron el proceso en 1966. La técnica fue el resultado de largas investigaciones para producir superaleaciones en base nickel. Más tarde en 1970, Benjamin introdujo el descubrimiento pionero de le técnica de molienda de bolas para producir complejas aleaciones fortalecidas de óxidos dispersos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas. Este método único podría ser usado exitosamente para preparar partículas de óxido dispersos uniformemente ( $Al_2O_3Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) en superaleaciones base nickel [1, 15].

M. Sherif y El-Eskandarany [1], mencionan que durante los 70's, el AM tuvo un gran desarrollo y se diseñaron equipos especiales para que se llevara a cabo. También se dio a conocer como una técnica para la fabricación de aleaciones ODS (Oxide Dispersion Strengthened). A partir de la fabricación de estos materiales

por molienda de bolas, se obtuvieron beneficios subsecuentes donde White observo la formación de una fase amorfa por molienda de bolas de polvos elementales de Nb y Sn a temperatura ambiente y en 1983 Koch y colaboradores implementaron la primera técnica para la formación de la aleación de  $Ni_{60}Nb_{40}$  amorfo por molienda de alta energía partiendo de polvos elementales de Ni y Nb. Desde entonces el AM se ha empleado para la producción de materiales amorfos. Una aplicación atractiva de esta técnica fue demostrada por El-Eskandarany y Sherif [1], para preparar nitruros moliendo polvos elementales bajo atmósfera de nitrógeno. A este método se le llamó molienda reactiva y ha sido empleada para fabricar nitruros e hidruros. También se ha empleado para producir polvos de PZT, tal como se muestra en la figura 1.2.



*Figura 1.2. Micrografía de polvos de PZT sintetizados por AM [16].*

Desde entonces el Aleado Mecánico ha sido aplicado a distintas mezclas de polvos. Se ha encontrado que los diferentes sistemas de aleaciones reaccionan a la molienda de diferente manera, dependiendo de la solubilidad y reactividad entre los componentes, sus propiedades mecánicas y el tipo de molienda empleado. Y la facilidad con la cual los materiales nanoestructurados pueden ser sintetizados, es una razón del por qué el aleado mecánico ha sido muy empleado para la producción de materiales nanocristalinos [15].

### **1.2.2. Factores que afectan el aleado mecánico.**

El aleado mecánico es un proceso que se ve afectado por varios factores o variables que juegan un papel muy importante en la fabricación de los materiales

nanoestructurados. Las propiedades del producto final, distribución de tamaño de partícula, grado de desorden o amorfización y estequiometría final, dependen de las condiciones de molienda, así como, un mayor control y monitoreo de las mismas [1].

Estos factores son:

- *Tipo de molino*
- *Vial o contenedor de molienda*
- *Velocidad de molienda*
- *Tiempo de molienda*
- *Medios de molienda*
- *Relación peso bolas/peso muestra*
- *Medida de llenado del vial*
- *Atmósfera de molienda*
- *Agente controlador del proceso*
- *Temperatura de molienda*

#### **1.2.2.1. Tipos de molino.**

Dentro de la investigación científica se han empleado distintos diseños de molinos, los cuales se clasifican por su mecanismo de manejo, estos tipos de molinos son mencionados y brevemente descritos a continuación [18, 21]:

##### *Molinos convencionales.*

Los diseños de los molinos convencionales (figura 1.3), son a una escala considerable, de pequeños diámetros de 10-20 cm, hasta molinos industriales con diámetros de varios metros. Los medios de molienda son sometidos a un movimiento de rotación al igual que la cámara sobre unos rodillos o usando un mecanismo de ejes. La simplicidad de este diseño tiene muchas ventajas que lo hacen muy práctico en producciones a escala. Sin embargo a pequeñas escalas, la gravedad sola no puede proveer la intensidad de molienda necesaria. El diseño se ha alterado para generar una intensidad de colisión más alta y aplicar fuerzas adicionales por los medios de molienda.



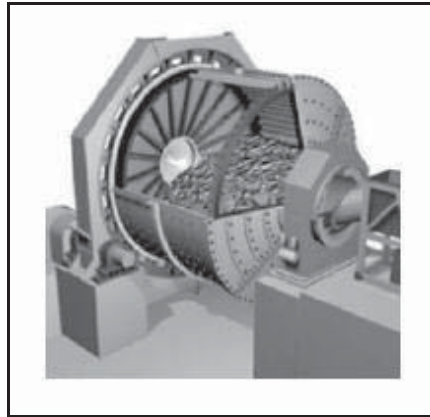


Figura 1.3. Molino convencional [18].

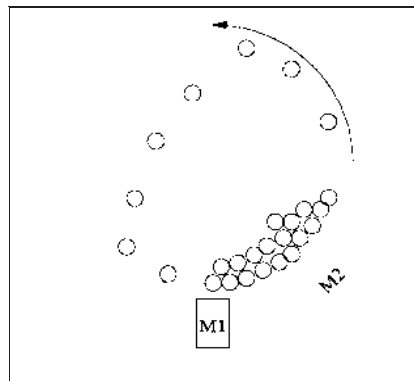


Figura 1.4. Esquema del funcionamiento de un molino horizontal controlado magnéticamente [21].

Una de las variantes fue agregar campos magnéticos al diseño, así controlar magnéticamente el funcionamiento de un molino horizontal (figura 1.4). Las bolas de molienda de acero son atraídas por el campo magnético e incrementan su masa efectiva en un máximo de 80 veces. El campo magnético M1 incrementa la velocidad de la cascada de bolas y magnifica los efectos de desgaste y abrasión. M2 acelera las bolas alrededor de la cámara, ayudando a que los medios tengan una rotación desde la profundidad del molino.

#### *Molino planetario.*

El molino planetario (figura 1.5), utiliza una fuerza centrífuga para reforzar su intensidad de molienda. Comúnmente, cuenta con más de una cámara y cada una funciona como un molino horizontal.

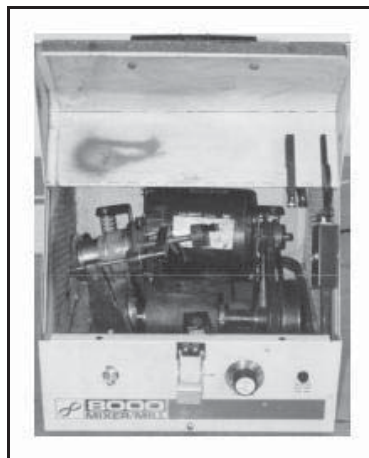


Figura 1.5. Molino Planetario [18].

Las cámaras son colocadas en un disco de rotación, los medios de molienda son forzados desde el centro del disco hacia las paredes de la cámara. La rotación de la cámara es en dirección opuesta a la del disco, causando que la cascada de medios de molienda sea similar a la observada en un molino horizontal convencional, pero con mayor intensidad. Este tipo de molino es ideal para su uso en un laboratorio y puede procesar varias muestras a la vez.

*Molino vibratorio.*

Este tipo de molino provee una intensidad de molienda extremadamente alta. En la figura 1.6, se muestra un molino vibratorio de alta energía SPEX 8000 mixer/mill, éste es uno de los diseños de molino que se utiliza para la presente investigación.



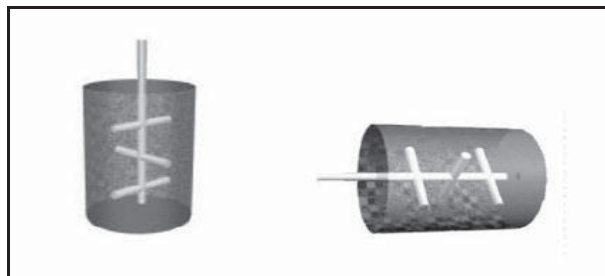
*Figura 1.6. SPEX 8000 mixer/mil [18].*

Los movimientos de oscilación de la cámara de molienda causan directamente más impactos que los que se obtienen usando un molino rotatorio. La cámara se mueve de manera oscilatoria a una frecuencia de 50 a 60 Hz, causando que las bolas de molienda impacten los polvos contra la pared de la cámara. El motor usado tiene una salida cerca de los 250 W. El molino con cámara cilíndrica que usa una mayor cantidad de medios de molienda es usado en un Megamill-5.

La cámara vibra a 60 Hz con una amplitud mayor a 2 mm. La amplitud puede ser ajustada para alterar la intensidad de molienda. La alta energía de colisión puede completar la reacción entre los polvos, las cuales no son observadas en un molino rotatorio.

*Atricionador.*

El molino atricionador tiene una cámara cilíndrica llena de bolas. Los medios son conducidos por un impulsor de rotación. La figura 1.7, muestra dos tipos de atricionador, vertical y horizontal. En el atricionador horizontal, la cascada de medios de molienda es causada por fuerzas gravitacionales. En el vertical los medios forman una carga ordenada.



*a) Vertical*

*b)*

*Figura 1.7. Esquema del diseño de tipos de atricionador [18].*

#### **1.2.2.2. Vial o contenedor de molienda.**

El material del cual está hecho el contenedor es de gran importancia ya que, al ser impactadas las paredes del mismo por el medio de molienda, éste podría desgastarse y una cantidad de material podría incorporarse a los polvos que están siendo molidos. Esto puede contaminar y alterar la química de los polvos. El acero endurecido, aceros endurecidos al cromo, aceros inoxidable, WC-Co, WC, y algunos otros materiales son utilizados comúnmente [15].

#### **1.2.2.3. Velocidad de molienda.**

Es fácil hacer que el molino tenga una mayor velocidad, pero dependiendo del diseño del molino se presentan ciertas limitaciones para hacer que sea empleada una mayor velocidad. En los molinos convencionales el incremento de velocidad de rotación incrementará la velocidad con la cual se mueven las bolas. Arriba de la velocidad crítica las bolas no caerán en forma de cascada y no ejercerán fuerza de impacto alguna. Por lo tanto la máxima velocidad debe ser ajustada por debajo de este valor crítico así, las bolas caerán de una mayor altura para producir una energía de colisión máxima.

Otra limitación para la alta velocidad es que con una mayor intensidad de molienda, la temperatura del vial podría alcanzar valores muy altos. Esto podría ser conveniente en algunos casos donde se requiere del desarrollo de procesos de difusión para la homogenización y/o aleación en los polvos. Pero en otros casos, este incremento de temperatura puede tener una desventaja porque se acelera la cinética de transformación, lo que da como resultado, la descomposición de la solución sólida sobresaturada en otra fase metaestable formada durante la molienda [15].

#### **1.2.2.4. Tiempo de molienda.**

El tiempo de molienda es un parámetro muy importante. Normalmente, el tiempo es elegido para alcanzar un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura de

las partículas de los polvos. El tiempo requerido varía dependiendo del tipo de molino que se esté empleando, la intensidad de molienda, la relación peso bolas/peso muestra y la temperatura de molienda. El tiempo tiene que ser asignado para cada combinación de parámetros y, particularmente, para el sistema de polvos. Es necesario que el sistema de polvos sea molido por un tiempo necesario de tal manera que no sea extremo y se tengan problemas de contaminación o formación de alguna fase indeseable [15].

#### **1.2.2.5. Medios de molienda.**

El acero endurecido, aceros grado herramienta, aceros al cromo endurecidos, aceros templados, aceros inoxidable, WC-Co, y rodillos de acero son los tipos de materiales más comúnmente utilizados para los medios de molienda. La densidad de los medios de molienda debe ser suficientemente alta para que las bolas creen una gran fuerza de impacto sobre los polvos. En la figura 1.8 se muestra el vial o contenedor y los medios de molienda de WC.

De cualquier modo, como en los viales de molienda, algunos materiales especiales son utilizados para los medios de molienda y estos incluyen cobre, titanio, niobio, zirconia ( $ZrO_2$ ), ágata, zirconia estabilizada con itria (YSZ), zafiro, entre otros. Es deseable que los medios de molienda y el vial sean del mismo material, así como los polvos a ser molidos para evitar contaminación indeseable.



*Figura 1.8. Vial y medios de molienda de WC [15].*

El tamaño de los medios de molienda también tiene un efecto sobre la intensidad de molienda. Generalmente, se dice que un tamaño grande de los medios es necesario para tener una mayor transferencia de energía sobre los polvos. También se ha reportado que la constitución final de los polvos depende del tamaño y la composición de los medios empleados. Usualmente, en la investigación se emplea un solo un tamaño de medios de molienda, en otros casos se utilizan diferentes tamaños de bolas en la misma investigación. Se ha predicho que cuando se emplean diferentes tamaños de bolas se obtiene una más alta energía de colisión. En el comienzo del proceso los polvos a ser molidos cubren la superficie de los medios de molienda y se sueldan. Esta es una ventaja ya que previene un mayor desgaste de las bolas y evita la contaminación de los polvos al desgastarse. El espesor de esta capa debe ser delgado para evitar la formación de una fase heterogénea. La desventaja es la dificultad que se presenta para separar esta capa de las bolas, lo que provoca que la producción de los polvos sea baja. Se ha reportado que la combinación de tamaños de bolas durante la molienda minimiza la cantidad de soldadura en frío y la cantidad de polvo que cubre la superficie de las bolas [15, 21].

#### **1.2.2.6. Relación peso bolas/peso muestra (BRP).**

La relación de peso entre las bolas y la muestra (BRP), tiene un efecto significativo en el tiempo que se requiere para alcanzar una transformación en los polvos que se están moliendo. Si la BRP es alta, el tiempo de molienda es más corto. Un ejemplo es la amorfización de la fase que se alcanzó en una mezcla de polvos de Ti-Al 33% at molidos en un SPEX en 7 horas con un BRP de 10:1, en 2h con un BRP de 50:1 y 1h con un BRP de 100:1. Debido a que a una alta BRP existe un incremento proporcional de peso de bolas, el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa y, como consecuencia, existe una mayor transferencia de energía hacia las partículas de los polvos, dando lugar a la formación de la aleación mucho más rápido [1, 15].

#### **1.2.2.7. Medida de llenado del vial.**

Para que la aleación entre partículas de polvos se lleve a cabo por fuerzas de impacto, es necesario que exista el espacio suficiente para las bolas y los polvos para moverse libremente en el contenedor. Por lo tanto, el grado de llenado en el vial con los polvos y las bolas es importante. Si la cantidad de polvos y de bolas es muy pequeña, entonces el grado de producción es también pequeño. Por otro lado, si la cantidad es grande, entonces no hay suficiente espacio para el movimiento de las bolas y los polvos, así que la energía de impacto es menor. Se recomienda que el llenado del vial no esté por encima del 50% [21].

#### **1.2.2.8. Atmosfera de molienda.**

La atmósfera de molienda es considerada como uno de los factores más importantes durante la molienda de polvos elementales. Se ha demostrado que polvos muy finos, con una gran área superficial, presentan una reactividad muy alta no sólo con el oxígeno sino con otros gases como el hidrógeno o nitrógeno. Yavari, sugirió que la reacción de amorfización, la cual se lleva a cabo durante la molienda entre dos componentes A y B inmiscibles con un  $\Delta H_{mezcla} < 0$ , se atribuye a la presencia de oxígeno ( $\approx 5\%at$ ) y la mezcla ternaria puede ser encontrada con un  $\Delta H_{mezcla} < 0$  [1].

#### **1.2.2.9. Agente controlador del proceso.**

Las partículas de polvo se sueldan en frío unas con otras, especialmente si son dúctiles, debido a la deformación plástica que sufren durante la molienda. Sin embargo, el aleado de los polvos sólo puede presentarse cuando se mantiene en equilibrio la soldadura en frío y la fractura de las partículas. El agente controlador del proceso (ACP), también referido como lubricante o surfactante, es agregado a los polvos durante la molienda para reducir el efecto de soldadura en frío. El ACP puede ser líquido, sólido o gaseoso. Generalmente, son compuestos orgánicos y actúan como agentes superficiales-activos, se adsorben sobre la superficie de las partículas de polvo y minimizan la soldadura en frío entre partículas e inhiben su

aglomeración. Un gran número de compuestos químicos han sido usados en la práctica como PCA's en un contenido máximo de 5% en peso de la carga total de polvos. Entre los más importantes están el ácido esteárico, hexano, metanol, etanol, etil acetato, ácido oxálico, ácido bórico, y alúmina, entre otros. La mayoría de estos componentes se descomponen durante la molienda, interactúan con los polvos y forman, y se incorporan en forma de inclusiones y/o quedan dispersas entre las partículas de polvo durante la molienda [15].

La naturaleza y cantidad del PCA empleado y el tipo de polvo a moler determinan el tamaño final y la pureza de los polvos. La cantidad de PCA depende de:

- a) Características de soldadura en frío de las partículas de polvo
- b) Estabilidad térmica y química del PCA
- c) Cantidad de polvos y medios de molienda empleados

#### **1.2.2.10. Temperatura de molienda.**

La temperatura de molienda es otro parámetro muy importante al decidir la constitución final de los polvos molidos. Ya que los procesos de difusión actúan en la formación de fases independientemente de cualquiera que sea el producto final en una solución sólida, intermetálicos, nanoestructuras, o fases amorfas, se esperaría que la temperatura tenga un efecto importante en cualquier sistema de aleación.

Muy pocas investigaciones han reportado el efecto de la variación de la temperatura. Los tiempos de molienda nos dan la obtención de un tamaño de grano específico en un compuesto intermetálico de TiNi, en función de la temperatura de molienda. Shen y Koch también observaron tamaños de nanocristales más pequeños en Cu y Ni molidos a  $-85^{\circ}\text{C}$  en comparación con polvos molidos a temperatura ambiente. La evidencia del efecto de nanocristales más pequeños formados por una baja temperatura de molienda se ha observado en materiales que incluyen el componente intermetálico CoZr y Zn. Con temperaturas de molienda menores a la temperatura ambiente, se pueden inducir la acumulación de defectos, alta densidad de vacancias, y una deformación



plástica tal, que permite obtener partículas de tamaños nanométricos muy pequeños [15,19].

### **1.2.3. Contaminación de Polvos.**

En la molienda de polvos existe un problema muy significativo que es la contaminación originada por los medios de molienda y por la atmósfera de molienda. Esto se puede deber a la alta energía de molienda, por ejemplo en un molino Spex vibratorio, y depende del comportamiento mecánico de los polvos que se están moliendo, así como de la afinidad química que presentan con los medios de molienda. La contaminación con elementos intersticiales, como oxígeno y nitrógeno, puede ser controlada empleando una atmósfera de gas inerte puro durante todo el proceso [19].

Sin embargo, la contaminación de los polvos puede evitarse utilizando medios de molienda del mismo material que los polvos. La contaminación también depende del tipo de molino y velocidad de molienda. El uso de una menor energía de molienda disminuye la contaminación. Recientemente, el Symoloyer es una buena alternativa para disminuirla.

Otro tipo de contaminación podría venir del agente controlador del proceso, el cual es usado para modificar la superficie de las partículas.

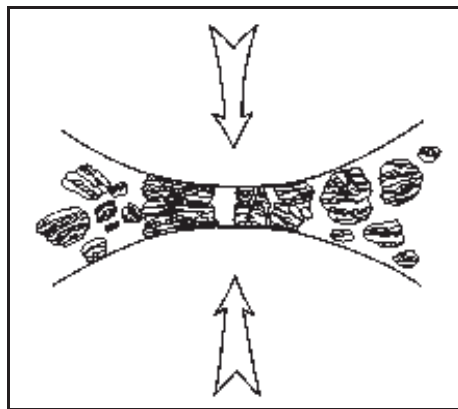
Irónicamente, algunos procesos han tomado ventaja de la contaminación. El empleo de catalizadores, así como la contaminación de Fe, promueven la ductilidad de algunos materiales frágiles, como los aluminuros y Cu-Ni. El oxígeno lleva a la cristalización de fases amorfas en el sistema Ni-Ti, el hidrógeno actúa como catalizador en la amorfización de composiciones ricas en Ti en el sistema Cu-Ti [18].

### **1.2.4. Mecanismos del Aleado Mecánico.**

Durante la molienda de alta energía, las partículas de polvo son aplanadas, soldadas en frío, fracturadas y soldadas. Cuando las bolas de molienda chocan, (figura 1.9), existe una cantidad de polvos que queda atrapado en cada colisión que sucede entre las bolas, (aproximadamente, 1000 partículas con un peso

agregado de 0.2 mg). La fuerza de impacto deforma plásticamente las partículas hasta endurecerlas y fracturarlas. Las nuevas superficies creadas habilitan la unión de partículas incrementando así su tamaño. En las primeras etapas de molienda las partículas son suaves, tienden a unirse entre ellas y formar partículas delgadas que llegan a ser tres veces más grandes que las partículas iniciales. Las partículas compuestas en esta etapa tienen una estructura de capas característica que consiste en la combinación de los polvos constituyentes. Con la continua deformación, las partículas se endurecen y se fracturan por un mecanismo de falla por fatiga y/o fragilidad por endurecimiento [15].

La fragmentación se ve favorecida en ausencia de fuerzas de adhesión lo que resulta en una mayor reducción de tamaño.



*Figura 1.9. Colisión bola-polvos-bola de la mezcla de polvos durante el aleado mecánico [15].*

En esta etapa, la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura en frío, debido a los continuos impactos de las bolas de molienda, la estructura de las partículas es inicialmente refinada, pero el tamaño continúa siendo el mismo. El espacio en las intercapas disminuye y el número de capas en una partícula incrementa [15].

La eficiencia de reducción de tamaño de partícula en un molino convencional es de 0.1%. En un molino de alta energía la eficiencia es mayor pero menor al 1%. La energía existente se pierde en forma de calor, mientras que una pequeña cantidad participa en la deformación plástica de las partículas. Después de largos tiempos

de molienda se alcanza un estado de equilibrio en el cual existe un balance entre la proporción de soldadura y la proporción de fractura entre partículas (figura 1.10).

Partículas más pequeñas podrían resistir una deformación sin fracturarse y se unirían formando piezas más alargadas hacia un tamaño intermedio. En esta etapa cada una de las partículas contiene sustancialmente los polvos iniciales en la proporción en la que fueron mezclados, las partículas alcanzan una saturación de dureza provocada por la acumulación de energía de tensión. La distribución de tamaño de partícula es estrecha, por que las partículas más largas que el promedio son reducidas en tamaño, así como la misma proporción de fragmentos más pequeños que el promedio que crece a través de la aglomeración de partículas más pequeñas. Durante el aleado mecánico una dura deformación es introducida en las partículas, esto se manifiesta por la presencia de una variedad de defectos cristalinos como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento y el aumento de límites de grano, además de microdeformaciones [15].

La presencia de estos defectos estructurales refuerza la difusividad de elementos de soluto dentro de la matriz. La característica microestructural de refinado disminuyen las distancias de difusión. Además, el aumento de la temperatura durante la molienda, que es mínima ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ), ayuda a la conducta de difusión y, consecuentemente, se lleva a cabo la aleación entre los elementos constituyentes. Mientras esta aleación se lleva a cabo, generalmente a temperatura ambiente de molienda, a veces es necesario recocer los polvos del aleado mecánico a una temperatura elevada para lograr la completa aleación. La proporción de refinamiento de la estructura interna (tamaño de partícula, tamaño de cristalita, espaciamiento laminar, etc.) es una aproximación logarítmica con el tiempo del proceso, y por lo tanto, el tamaño de la partícula inicial relativamente no tiene importancia (figura 1.11). En pocos minutos o una hora el espaciamiento laminar usualmente llega a ser más pequeño y el tamaño de cristalita (o grano) es refinado.

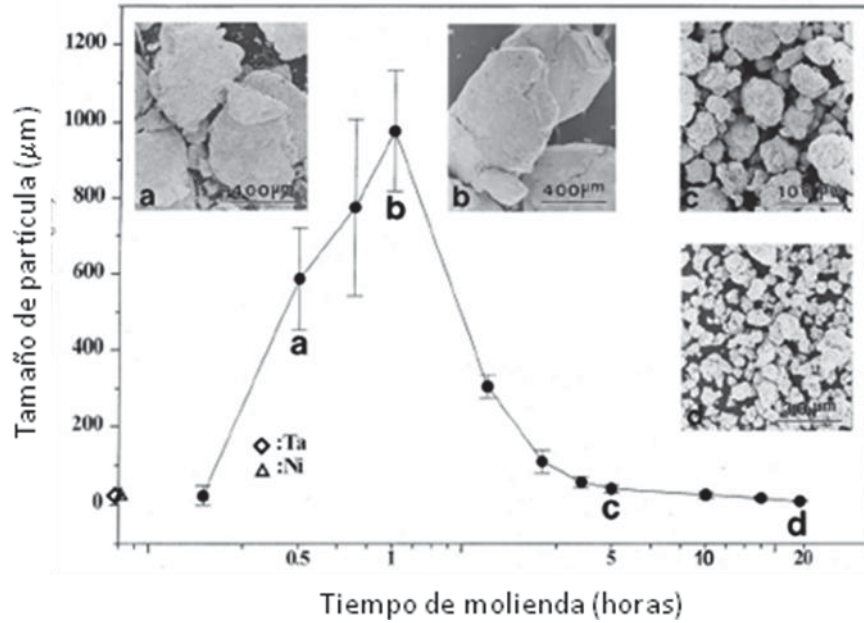


Figura 1.10. Distribución de tamaño de partícula estrecha causada por la unión de pequeñas partículas y fractura de partículas grandes bajo un estado de equilibrio [15].

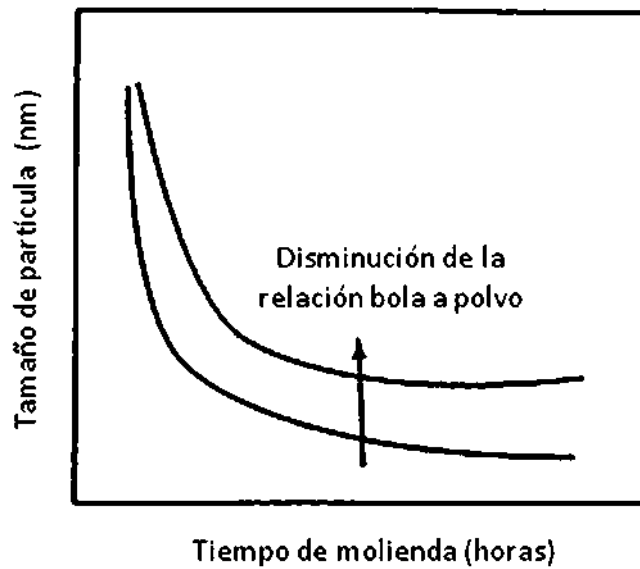


Figura 1.11. Refinamiento de partícula y tamaño de grano contra tiempo de molienda [15]

#### 1.2.4.1. Sistema Dúctil-Dúctil.

Benjamín [15], sugiere que es necesario tener menos del 15% del componente dúctil para lograr la aleación. Esto es porque el aleado ocurre debido a la acción repetida de soldadura en frío y a la fractura de partículas de polvo. La soldadura en frío no puede ocurrir si las partículas no son dúctiles.

En las primeras etapas del aleado mecánico, los componentes dúctiles presentan un patrón de sándwich formado por un proceso de microformado. Una cantidad pequeña de polvo se suelda en la superficie de la bola. Esta capa de polvos sobre el medio de molienda es ventajosa ya que previene el desgaste del medio de molienda y, adicionalmente, no se contaminan los polvos. El espesor de la capa formada sobre el medio de molienda debe mantenerse al mínimo para evitar formar un producto heterogéneo.

En la siguiente etapa, estas partículas son soldadas en frío, y es formado un compuesto con una estructura laminar de los metales constitutivos, también se observa un incremento de tamaño de partícula. Con el incremento de tiempo de molienda las partículas de polvo del compuesto sufren un trabajo de endurecimiento, se fragilizan y se fragmentan dando como resultado más partículas. La figura 1.12 muestra las etapas en la cual se lleva a cabo el proceso del aleado mecánico y se observa como se van uniendo las partículas de polvos diferentes hasta formar una sola partícula de polvo, que resulta un material diferente a los iniciales.

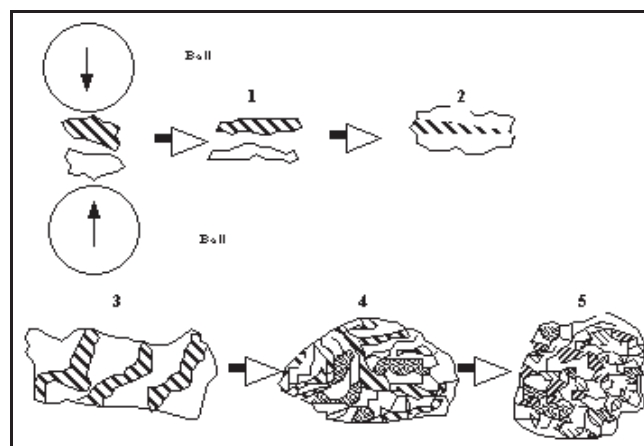


Figura 1.12. Descripción esquemática del mecanismo dúctil-dúctil del proceso de aleado mecánico [20].

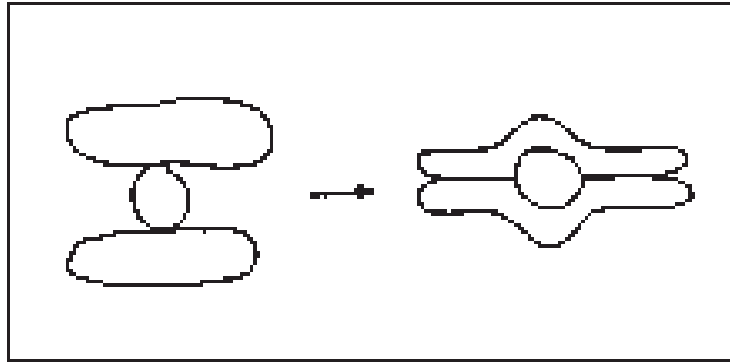
Al aumentar el tiempo de molienda, la lámina elemental de la capa soldada y los polvos finos y gruesos llegan a ser enroscados, debido a la soldadura aleatoria de partículas de polvo equiaxiales sin alguna orientación preferencial en particular en la cual son unidas.

La aleación comienza a darse en esta etapa debido a la combinación de la disminución de distancias difusionales (distancia interplanar) y el incremento de la densidad de defectos y el calentamiento ocurre durante el proceso de molienda. La dureza y el tamaño de partícula tienden a alcanzar un valor de saturación en esta etapa, llamada etapa del proceso en equilibrio. Con más molienda la aleación ocurre a nivel atómico resultando la formación de solución sólida, intermetálico o alguna fase amorfa. El espaciamiento laminar llega a ser tan estrecho o desaparece en este estado que no es tan visible bajo un microscopio óptico. Una indicación de la terminación del proceso de aleado mecánico y de la formación de una estructura homogénea es el polvo y la facilidad con que el polvo podría ser removido del medio de molienda [15].

#### **1.2.4.2. Sistema Dúctil-Frágil.**

En las primeras etapas de molienda, las partículas de polvo del metal dúctil son asistidas por la colisión del polvo y las bolas, mientras que las partículas del óxido frágil o intermetálicas son fragmentadas, esta fragmentación de partículas frágiles fragmentadas, tienden a ser incluidas por el constituyente dúctil y a ser atrapadas en las partículas dúctiles, tal como se observa en la figura 1.13.

Las partículas del constituyente frágil se acercan a un espaciamiento interplanar, al aumentar la molienda las partículas de polvo dúctil tienen un trabajo de endurecido, las láminas se enroscan y se refinan. La composición de partículas individuales converge hacia la composición global de la mezcla de polvo inicial. En la continuación del proceso de molienda las láminas son más refinadas, el espaciamiento interplanar disminuye y las partículas frágiles están uniformemente distribuidas si son insolubles en la matriz dúctil [15].



*Figura 1.13. Diagrama esquemático de la evolución estructural que ocurre durante el AM entre un componente dúctil-frágil [20].*

Por otro lado, si la fase frágil es soluble, la aleación se da entre los componentes dúctil y frágil, logrando también una homogeneidad química. La formación de una fase amorfa en la molienda de una mezcla de Zn puro (dúctil) y un intermetálico de  $\text{NiZr}_2$  (frágil) son un ejemplo típico de este sistema. Si la aleación ocurre o no en un sistema dúctil-frágil también depende de la solubilidad sólida del componente frágil en la matriz del componente dúctil. Si un componente tiene una solubilidad sólida despreciable entonces es improbable que la aleación ocurra, por ejemplo, boro en hierro. Así, la aleación de componentes dúctil-frágil durante el aleado mecánico ocurre, no solo cuando la fragmentación de las partículas facilita la difusión, sino también cuando existe una solubilidad sólida razonable en el componente de la matriz dúctil [15].

#### **1.2.4.3. Sistema Frágil-Frágil.**

Desde este punto de vista, parecería improbable que la aleación ocurra en algún sistema que consiste de dos o más componentes frágiles, esto es porque la ausencia de un componente dúctil impide que cualquier soldadura ocurra, por lo cual, la aleación no se llevará a cabo, sin embargo, se ha reportado que aleación mecánica ocurre en sistemas con componentes frágil-frágil como Ge-Si y Mn-Bi. La molienda de mezclas intermetálicas frágiles también producen fases amorfas. Como ya se ha mencionado antes, los componentes frágiles son fragmentados durante la molienda y su tamaño de partícula es reducido continuamente [15].

Sin embargo, a tamaños muy pequeños de partículas, estas se comportan de modo dúctil y una mayor reducción de tamaño ya no es posible, a esto se le llama límite de conminución. Durante la molienda de un sistema de componentes frágiles se ha observado que el componente más duro (más frágil) se fragmenta y es atrapado por el más suave (menos frágil), así es como las partículas más duras de Si, son atrapadas por la suave matriz de Ge. Aunque la difusión parece ser esencial para que la aleación ocurra en este tipo de sistemas parece que la aleación no ocurre en el sistema frágil-frágil (Si-Ge) a muy bajas temperaturas, por ejemplo, temperaturas del nitrógeno líquido. Mientras que en los sistemas dúctil-dúctil y dúctil-frágil la aleación se lleva a cabo a temperatura ambiente. Esto se podría deber a la longitud difusional requerida en un sistema granular (frágil-frágil) contra la geometría laminar de un dúctil-dúctil y las vías de difusión reforzadas proporcionadas por la severa deformación plástica en los sistemas dúctiles [15].

Los posibles caminos que contribuyen a la transferencia de material durante la molienda de componentes frágiles podrían incluir a la deformación plástica, la cual puede ser posible para las cuatro condiciones siguientes:

- a) Al Aumentar la temperatura ambiente
- b) A la microdeformación de un volumen libre de defectos
- c) Deformación superficial
- d) Al estado de tensión hidrostática en los polvos durante la molienda.



## ***Capítulo II***

### ***Proceso experimental***

La síntesis del carburo de titanio (TiC) y su estudio sobre la estructura, se realizó en tres etapas: La primera consistió en la producción del TiC por aleado mecánico (AM) a partir de la mezcla de polvos elementales de titanio y carbono, en su forma de grafito. En la segunda etapa se realizó la caracterización de la estructura de los polvos de TiC obtenidos en la primera etapa, así como la evaluación de los polvos durante la evolución de la molienda de alta energía. Las técnicas empleadas para la caracterización, fueron las siguientes: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), Método Rietveld. Y por último, la tercera etapa consistió en la discusión y el análisis y de difractogramas e imágenes, empleando software especializado.

## 2.1. Proceso experimental.

En la figura 2.1, se presenta el diagrama de flujo que pertenece al proceso experimental de este trabajo. Cada uno de los pasos que se llevaron a cabo, son descritos más adelante.

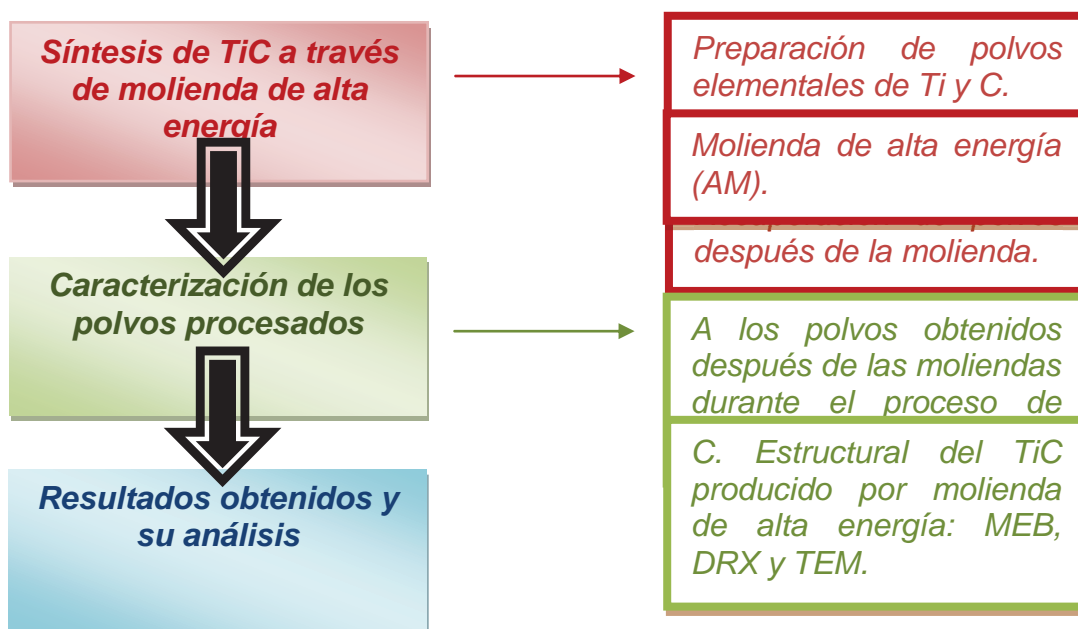


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

## 2.2. Síntesis de Carburo de Titanio.

### 2.2.1. Preparación de los polvos.

La producción de TiC se realizó partiendo de polvos elementales de Ti y grafito, las características de cada uno de estos polvos elementales se presenta en la tabla 2.1. La marca comercial de los polvos de titanio es “MERCK KGaA

Darmstadt Germany” y la que pertenece a los polvos de grafito es “Leco Corporation”.

Para la síntesis del TiC por molienda de alta energía se utilizó una composición de  $Ti_{50}C_{50}$ . El peso de la muestra a moler fue de 2 gramos, por lo cual, se realizó un cálculo estequiométrico para conocer la cantidad de polvo de Ti y C total (tabla 2.2). El peso de los polvos se llevó a cabo en una balanza analítica “Denver instrument” modelo APX-200 con una capacidad máxima de peso de 200g.

Una vez pesada la cantidad de muestra, la misma se vertió en un contenedor (vial) de carburo de tungsteno (WC), al igual que los medios de molienda (bolas de molienda de WC). Los medios de molienda utilizados, primeramente fueron de WC, sin embargo, los polvos procesados, fueron contaminados, tal como se demuestra en el capítulo 3, y se remplazaron por unas bolas de acero endurecido y así evitar la presencia de polvos no deseados.

*Tabla 2.1. Características de los polvos de Ti y C comerciales.*

<b>Características</b>	<b>Titanio</b>	<b>Grafito</b>
<i>Pureza</i>	99.99%	99.99%
<i>Densidad</i>	4507 kg/m <sup>3</sup>	2260 Kg/m <sup>3</sup>
<i>Tamaño de Partícula</i>	≈100 μm	≈50 μm

*Tabla 2.2. Peso en gramos de los polvos elementales.*

<b>Titanio (g)</b>	<b>Grafito (g)</b>
1.5989	0.4010

Los medios de molienda de ambos materiales tienen un diámetro de 1/16 pulgada y un peso de 10.6720g para c/u de las bolas de WC, mientras que el peso de las bolas de acero endurecidas es de 8.3669g para c/u. El vial posee una capacidad aproximada de  $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  y su peso es de 716.4g.

### **2.2.2. Molienda de alta energía**

El AM del TiC se realizó en un molino vibratorio de alta energía SPEX 8000-M (mixer/mil) con una velocidad constante de 1800 rpm, trabaja a un voltaje de 115V/60 Hz y tiene un motor de 1/3 HP. Este molino es para uso específico de laboratorio.

En la siguiente tabla se presentan las condiciones de molienda. Tomando como punto de partida tiempos extremos de 4 y 20 horas de molienda empleando bolas de WC para la formación del TiC, partiendo de los polvos elementales. Al tenerse presente la fase de TiC se eligió un tiempo intermedio de molienda de 12 horas. Sin embargo al presentarse polvo no deseado (contaminación por parte de los medios de molienda), se cambiaron las bolas de molienda de WC por unas de acero endurecido y se realizaron tres moliendas partiendo de 12 horas, siguiendo con un tiempo de 8 horas, para observar si en este tiempo no se presentaba polvo de Ti o C, sin embargo, ambos si se encontraban presentes como elementos en la muestra molida, razón por la cual se aumentó 2 horas más de molienda (10 horas de molienda), pero aún el Ti se encontraba sin reaccionar totalmente. Finalmente, se determinó que el tiempo de molienda de 12 horas era el tiempo en el que los polvos reaccionaban en su totalidad para formar TiC.

*Tabla 2.3. Condiciones de molienda en las que se realizó el proceso de aleado mecánico por molienda de alta energía.*

<b>Factor</b>	<b>Constantes</b>	<b>Variables</b>
<i>Tipo de molino</i>	<i>SPEX 8000-M</i>	-----
<i>Vial de molienda</i>	<i>WC</i>	-----
<i>Velocidad de molienda</i>	<i>1800 RPM</i>	-----
<i>Tiempo de molienda</i>	-----	<i>4, 8, 10, 12 y 20 horas</i>
<i>Medios de molienda</i>	-----	<i>WC y acero</i>
<i>Relación peso bolas/peso muestra</i>	-----	<i>10:1 y 10:1.25</i>
<i>Medida de llenado del vial</i>	<i>&gt;10% vol.</i>	-----
<i>Atmósfera de molienda</i>	-----	-----

<i>Agente controlador del proceso</i>	<i>Metanol (0.05mL/g)</i>	-----
<i>Temperatura de molienda</i>	<i>Ambiente (25°C)</i>	-----

### **2.2.3. Obtención de polvos postmolienda.**

Los polvos ya molidos, fueron pesados nuevamente en la balanza analítica ya mencionada, y se guardaron dentro de un recipiente de plástico con su respectiva identificación para así tener un control de los polvos molidos bajo ciertas condiciones y para verificar la pérdida o ganancia de peso en los polvos. También se pesaron los medios de molienda y el vial para saber si se perdía o ganaba peso.

### **2.3. Caracterización.**

En esta segunda etapa, es importante mencionar que los polvos después de cada molienda fueron caracterizados para conocer y evaluar el proceso de aleado mecánico de los polvos, a través de DRX, MEB (EDS), TGA y DSC. Y finalmente se realizó la caracterización estructural del TiC obtenido por molienda de alta energía, esto fue empleando las técnicas de DRX, MEB, TEM, HREM y Software especial para el procesamiento de las imágenes y difractogramas obtenidos.

#### **2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)**

Esta técnica de caracterización se utilizó para identificar la pureza de los polvos en forma elemental, o bien, formando el carburo de titanio, esto después de los procesos de molienda de alta energía que se realizaron en las condiciones de molienda que se muestran en la tabla 2.2, así como para detectar la presencia de alguna otra fase no deseada. Los difractogramas obtenidos fueron analizados para obtener información estructural de las fases presentes, así como para evaluar la evolución del proceso de AM. El equipo utilizado para esta técnica fue un difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000, la radiación fue de  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , la aceleración de voltaje fue de 30 Kv y una

corriente de 20 Ma. Las velocidades de barrido fueron de  $0.02^\circ/0.6$  seg en un rango angular  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  y  $0.02^\circ/8.0$  seg en un rango  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $125^\circ$ .

### ***2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).***

Esta técnica de microscopía se basa en la interacción del haz de electrones al chocar con la superficie de la muestra, generando imágenes a través de electrones retrodispersados de alta energía y electrones secundarios de menor energía. La caracterización por microscopía electrónica de barrido fue realizada para conocer la morfología de los polvos después del proceso de AM, también se obtuvo la distribución de tamaños de partícula, así como para tener un seguimiento de las etapas de AM por molienda de alta energía. Para conocer la composición química elemental de los polvos se utilizó la técnica de dispersión de energía de rayos-X EDS. Para esto se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-35CF y un voltaje de 15 KV, el cual pertenece al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la E. S. I. Q. I. E. del Instituto Politécnico Nacional. Las micrografías se tomaron en ampliaciones de 130 y 400 X, con el fin de obtener información microestructural comparable de cada una de las muestras de polvos obtenidas.

### ***2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).***

El equipo empleado para esta técnica de caracterización fue un microscopio marca Jeol 2010-FEG con resolución de 0.2 nm, que se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En esta técnica el haz de electrones atraviesa la muestra y la imagen es generada por los electrones transmitidos y/o difractados. A través de ésta, se obtuvo una profunda información sobre la estructura del carburo de titanio producido por molienda de alta energía. Las imágenes obtenidas fueron a través de las técnicas de campo claro y campo oscuro. Para la obtención de imágenes de campo claro se deja pasar solo la parte central del haz de electrones. La imagen de campo oscuro se obtiene con cualquier haz difractado. Con los patrones de difracción obtenidos se obtuvo un análisis sobre la estructura y defectos estructurales, por lo cual la muestra se fue rotando para encontrar las diferentes condiciones de

difracción. Para la técnica de microscopía de alta resolución (HREM) se hacen converger un mayor número de haces en un solo punto para obtener la imagen.

#### 2.3.4. Método Rietveld (MR).

Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 y consiste en ajustar teóricamente los parámetros cristalinos. El ajuste es, punto a punto, sobre las intensidades calculadas correspondientes a todo el espectro, con las experimentales, basándose en el modelo de una estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales, entre otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo son refinados hasta alcanzar una condición de convergencia entre las intensidades calculadas y las experimentales [22].

Las intensidades  $y_i^{cal}$  son calculadas según la siguiente ecuación:

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (1)$$

Donde  $S_p$  es el factor de escala de la fase  $p$ ,  $K$  representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg,  $L_K$  contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad,  $\phi$  es la función del perfil de la reflexión,  $P_K$  es la función de orientación preferencial,  $A$  es un factor de absorción,  $F_K$  es el factor de estructura de la  $K$ -ésima.

El parámetro más común para controlar el ajuste es el Residual del perfil pesado  $R_{WP}$

$$R_{WP} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (2)$$

Donde  $w_i$  es el peso estadístico de cada punto. Para un buen ajuste, el  $R_{wp}$  final del refinamiento debe ser similar al Residual esperado  $R_{exp}$ :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{(N-P-C)}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3)$$

Donde  $N$  = total de puntos,  $P$  = número de parámetros refinados y  $C$  = número de restricciones impuestas en el refinamiento. Para cada fase a su vez se define el  $R_{Bragg}$ , donde las sumatorias similares a la del  $R_{WP}$  se realiza sobre las intensidades integradas de cada reflexión de Bragg [22].

Los factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción se nombran a continuación [23]:

1. Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
2. Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos-X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
3. Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño de los cristales, el grado de cristalización y la orientación de los cristales.
4. Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación  $K\alpha_2$  y el grado de suavizado empleado.

Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros, su posición ( $2\theta_K$ ), una intensidad  $I_0$ , y el ancho de la función representado por el ancho de media altura ( $FWMH$ ).



## *Capítulo III*

# *Resultados y Discusión*

*En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización expuestas en el capítulo anterior para esta investigación. También se discuten los resultados obtenidos con el fin de entender y fundamentar los mismos.*

### **3.1. Caracterización de polvos elementales.**

Las características estructurales de los polvos elementales de Ti y C, se obtuvieron a través de difracción de rayos-X. La figura 3.1a, muestra el difractograma experimental de los polvos de titanio empleados, en ella se observan los principales planos de difracción (100), (002) y (101) en las posiciones angulares  $35.0^\circ$ ,  $38.4^\circ$  y  $40.1^\circ$ , respectivamente, que caracterizan a este elemento, de acuerdo a la carta PDF # 44-1294 []. La estructura cristalina a la cual pertenece es una estructura hexagonal con un grupo espacial  $P6_3/mmc$  (194), parámetro de red  $a= 2.951\text{Å}$  y  $c= 4.682\text{Å}$  []. El difractograma experimental de los polvos de grafito (figura 3.1b), también expone los planos de difracción que lo caracterizan, principalmente el plano (002) en la posición angular  $26.5^\circ$ . La estructura cristalina a la cual pertenece es la hexagonal y su grupo espacial es  $P6_3/mmc$  (194), sus parámetros de red son  $a= 2.464\text{Å}$  y  $c= 6.711\text{Å}$  []. La carta PDF a la cual pertenece es # 65-6212 []. La base de datos estructurales, así como las cartas PDF a las cuales pertenecen los difractogramas del Ti y C bibliográficos, se pueden consultar en el apéndice.

En ambos patrones se observa únicamente la presencia del Ti y C elementales. No se identificó la presencia de reflexiones de algún otro elemento o compuesto presente en la muestra de polvos analizada. La intensidad de los picos nos muestra una gran cristalinidad en ambos materiales y los picos son muy estrechos, esto nos habla de un tamaño de cristal grande.

El análisis químico de la mezcla de los polvos de titanio y grafito, así como la observación de la morfología de los mismos, antes de moler, se realizó empleando la técnica de dispersión de energía de rayos X (EDS) por MEB. En la micrografía de la mezcla de polvos (figura 3.2), se observan las partículas de polvos de Ti y de C en forma de hojuelas y laminillas alargadas. El tamaño de partícula inicial de los polvos de titanio es de  $100 \pm 20 \mu\text{m}$ . En el caso del grafito, presenta un tamaño de partícula inicial de  $50 \pm 10 \mu\text{m}$ . Los espectros obtenidos por EDS (figuras 3.2a y

3.2b), demuestran la presencia única de estos dos elementos en dos zonas de la muestra de polvos analizada. Estos resultados obtenidos en la caracterización de los polvos de Ti y C por MEB, respaldan los resultados obtenidos por DRX de la figura 3.1.

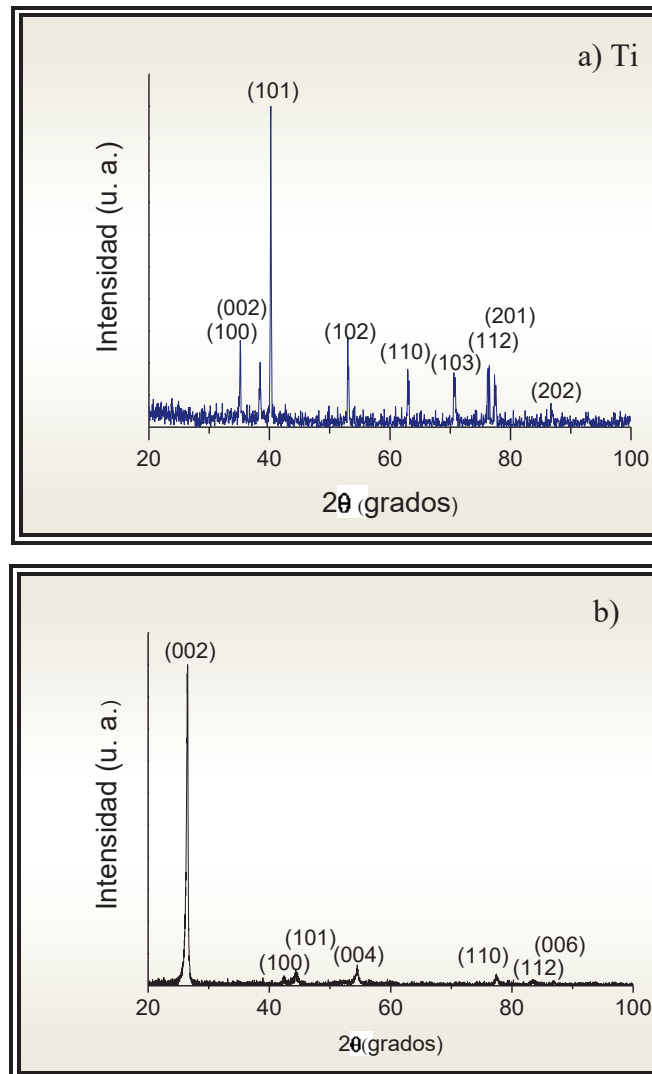
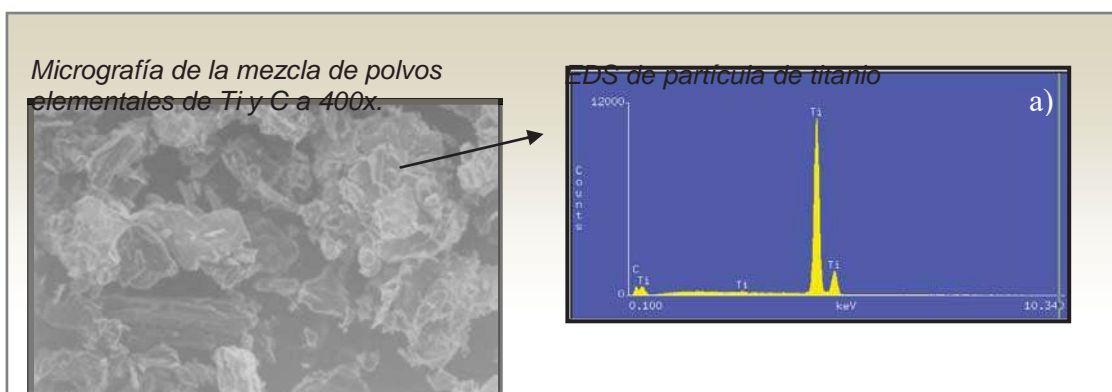
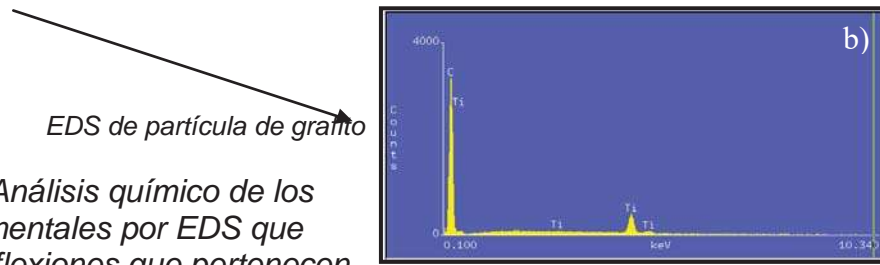


Figura 3.1. Difractogramas experimentales de a) Ti y b) C, obtenidos por DR-X, en ambos casos se observan las reflexiones que caracterizan a cada uno de los polvos elementales.





EDS de partícula de grafito

Figura 3.2. Análisis químico de los polvos elementales por EDS que muestra las reflexiones que pertenecen Ti y C elementales.

al

### 3.2. Evolución de la síntesis del TiC por AM.

#### 3.2.1. AM con bolas de WC.

P. Matteazzi y G. Le Caer [], sintetizaron TiC a partir de polvos de Ti y grafito bajo las mismas condiciones, a excepción de la atmosfera y tiempo de molienda, las cuales fueron de N<sub>2</sub> y 24h, respectivamente, y concluyeron que es posible la síntesis del TiC por mecano-síntesis.

Los resultados obtenidos en la presente investigación, para la molienda de alta energía de los polvos elementales empleando un contenedor y medios de molienda de WC y bajo las condiciones ya mencionadas en el capítulo II, se exponen a continuación. Es importante mencionar que se eligieron tiempos extremos de 4 y 20 horas de molienda para encontrar el tiempo en el cual se completa la reacción entre los polvos de Ti y C para formar el TiC. Al observar la formación de la fase de TiC a 20 horas, se determinó un tiempo de molienda intermedio entre 20 y 4 horas; 12 horas, empleando los mismos medios y contenedor.

En la figura 3.3, se muestran los difractogramas obtenidos por DRX para la mezcla de polvos de Ti y C y la mezcla con cuatro horas de molienda. En el inciso a), que corresponde a la mezcla de polvos sin moler, se observan las reflexiones características que corresponden a los polvos de titanio y a los polvos de grafito. El difractograma del inciso b), pertenece a la mezcla de polvos de Ti y C sometidos a cuatro horas de molienda. En este patrón se observa una disminución de intensidad en el pico que pertenece al plano principal (002) del grafito en la

posición angular  $26.5^\circ$ . Mientras que los picos que pertenecen a los planos (100), (002) y (112) del titanio, aumentan en intensidad e incluso son más anchos.

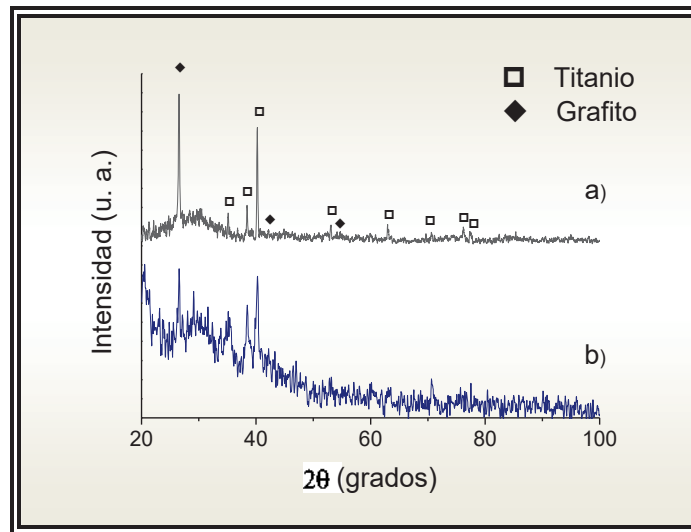


Figura 3.3. Diffractogramas obtenidos de a) mezcla de polvos de Ti y C y b) polvos con 4 horas de molienda.

El-Eskandarany [1], sintetizó TiC partiendo de polvos elementales de Ti ( $30\mu\text{m}$ ), y C ( $5\mu\text{m}$ ), controlando la atmosfera con Ar, empleó un vial y medios de molienda de zafiro y utilizó un molino de alta energía. Después de 3h de molienda, observó la disminución de intensidad en los picos principales de C, atribuyéndolo a una difusión en estado sólido de átomos de C dentro de la estructura del Ti-hcp.

Por otro lado, Tang, Zheng, Wu y colaboradores [10], también sintetizaron TiC a partir de polvos elementales de Ti ( $<45\mu\text{m}$ ), y C ( $<30\mu\text{m}$ ), empleando un vial y bolas de acero endurecido bajo atmósfera de Ar, en esta investigación, señalan que, después de 1h de molienda, el C se disuelve dentro de la estructura del Ti-hcp, ya que bajo condiciones de equilibrio y a temperatura ambiente, la solubilidad del C en el Ti esta por debajo del  $0.4\%at$ , pero durante el AM, ésta incrementa debido a que existe una mayor fracción de volumen de límites de granos nanocristalinos que promueven la solubilidad en estado sólido.

Dado que el radio atómico del grafito (0.077 nm), es menor al radio atómico del titanio, para el grafito y 0.147 nm para el titanio [8], y de acuerdo a El-Eskandarany [1], Tang, Zheng, Wu y colaboradores [10], el grafito se introduce en los sitios intersticiales de la estructura del titanio, formando así una solución sólida intersticial de Ti(C) durante las primeras 4h de molienda (figura 3.3b), razón por la cual disminuye la intensidad de las reflexiones del grafito y las del titanio aumentan.

Comparando los difractogramas de la figura 3.3, se observó que el ancho de los principales picos de Ti y C sometidos a 4h de molienda (figura 3.3b), aumenta como consecuencia del proceso de AM. Esto se debe a la alta deformación y generación de esfuerzos a la cual son sometidos los polvos. A esto también se atribuye la pérdida de cristalinidad y cierto grado de amorfización que presentan los mismos, lo cual se observa a bajos ángulos de difracción después de 4h de molienda.

Una observación muy importante al recolectar los polvos sometidos a 4h de molienda, fue que éstos registraron una continua disminución de peso, iniciando con un peso total de muestra de 2.0473g, y finalizando, ésta etapa, con un peso total de 2.0456g de polvo.

Schaffer y McCormick [], explicaron que el aleado mecánico favorece reacciones exotérmicas que propagan una combustión mecánicamente inducida sobre los polvos sin reaccionar. En este caso, el carbón es un material que no necesita elevadas temperaturas para reaccionar con el oxígeno,

Después de 20 horas de molienda (figura 3.4a), y empleando las mismas bolas de WC, se identificaron los planos (111), (200), (220), (311) y (222) en las posiciones angulares 35.9°, 41.7°, 60.5°, 72.4° y 76.2° respectivamente, que pertenecen al TiC con una estructura cúbica y grupo espacial Fm-3m (225) y un parámetro de red  $a = 4.328\text{Å}$ . Se observó una segunda fase; WC que indica la presencia de contaminación en el producto final, esto se atribuye a los medios de molienda, ya que el material del cual están hechos es WC, el cual tiene una estructura hexagonal y grupo espacial P-6m2 (187). Los picos principales de esta fase

pertenecen a los planos (001), (101), (110), (002) y (201) en las posiciones angulares  $31.5^\circ$ ,  $48.3^\circ$ ,  $64.0^\circ$ ,  $65.8^\circ$  y  $84.1^\circ$ , respectivamente, sus parámetros de red son:  $a = 2.906\text{Å}$  y  $c = 2.836\text{Å}$ .

Nuevamente, a 12 horas (figura 3.4b) se identificaron los picos característicos del TiC, además de la fase de WC, sin embargo, no se detectó la presencia del titanio y grafito como elementos puros. Esto nos indica que el tiempo en el cual el TiC se forma es de aproximadamente 12 horas; sin embargo, también se presentan picos que corresponden a la fase de WC.

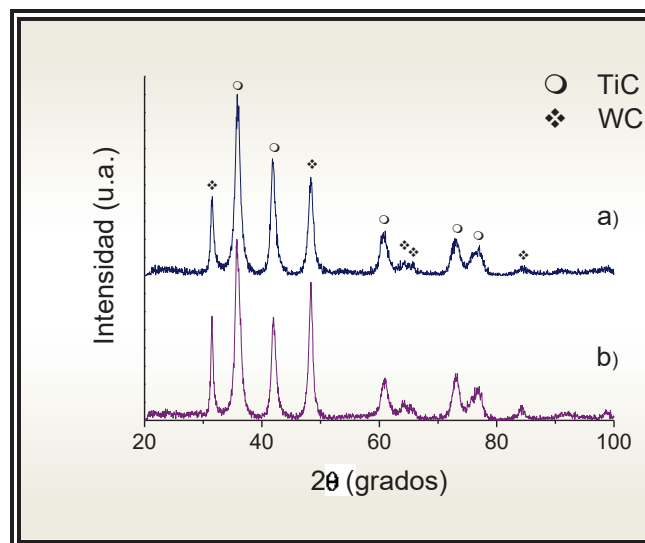


Figura 3.4. Difractogramas obtenidos para: a) 20 horas y b) 12 horas de molienda.

El desgaste que presentaron los medios de molienda durante el proceso de macanosíntesis aumentó con el tiempo de trabajo, contaminando así, de forma severa, la aleación del TiC. Esto se puede observar en el aumento de intensidades en las reflexiones correspondientes a la fase de WC en el difractograma de 12 horas con respecto al de 20 horas de molienda.

Durante el proceso del AM, las bolas realizan un proceso de forja sobre los polvos y sobre el vial, así como sobre sí mismas, esto a una temperatura relativamente baja. Esta deformación en frío genera una gran cantidad de dislocaciones sobre el material. Debido al aumento de densidad de dislocaciones, se obstaculizan las combinaciones de planos y direcciones de deslizamiento de las mismas, además

de que la estructura del WC posee solo tres sistemas de deslizamiento, provocando así una fragilización en frío [24]. En este caso, los medios sufrieron un endurecimiento durante el proceso. Esto sugiere que los medios de molienda actúen como un componente frágil en el sistema, mientras el TiC producido durante el proceso se comporta como el componente dúctil, similar al mecanismo dúctil/frágil descrito en el capítulo I, razón por la cual los medios comienzan a desgastarse y a contaminar los polvos de TiC.

Es importante mencionar que a 4 horas de molienda, no se observó la presencia de las reflexiones de WC, debido a que la contaminación atribuida por los medios de molienda no la detectó el difractómetro, ya que el límite de detección es de 5%, por lo cual la contaminación no era muy significativa en este tiempo.

En la figura 3.5, se observan algunas micrografías de los polvos de Ti y C sometidos a diferentes tiempos de molienda empleando bolas de WC, obtenidas por la técnica de MEB a 130X. En el inciso a) tenemos los polvos elementales de titanio y grafito sin moler, la morfología que presenta el titanio es en forma de hojuelas, mientras que el grafito presenta una forma de laminillas y pequeñas hojuelas. La distribución de tamaños de partícula es un poco estrecha.

El inciso b), c) y d), muestran los polvos elementales después de 4 horas, 12 horas y 20 horas de molienda, respectivamente. A través de estas imágenes se pueden observar las etapas del AM; a 4 horas se presentan aglomerados formados de pequeñas partículas como producto de la soldadura que sufren durante el proceso de síntesis, estas partículas se van fracturando debido a la fragilización por endurecimiento de las mismas como producto del continuo choque entre los medios de molienda y los polvos, teniendo así, una mayor energía de superficie para la unión entre ellas. El equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío se puede observar a 12 horas de molienda, dado que la distribución de tamaño de partícula es estrecha, además se presentan pequeños aglomerados y la morfología corresponde a hojuelas muy deformadas. Finalmente, a 20 horas de molienda se observa una distribución de tamaño de partículas un poco ancha, el equilibrio entre la soldadura en frío y la fractura, se pierde, el



tamaño de los aglomerados crece un poco, la morfología sigue siendo de hojuelas muy deformadas.

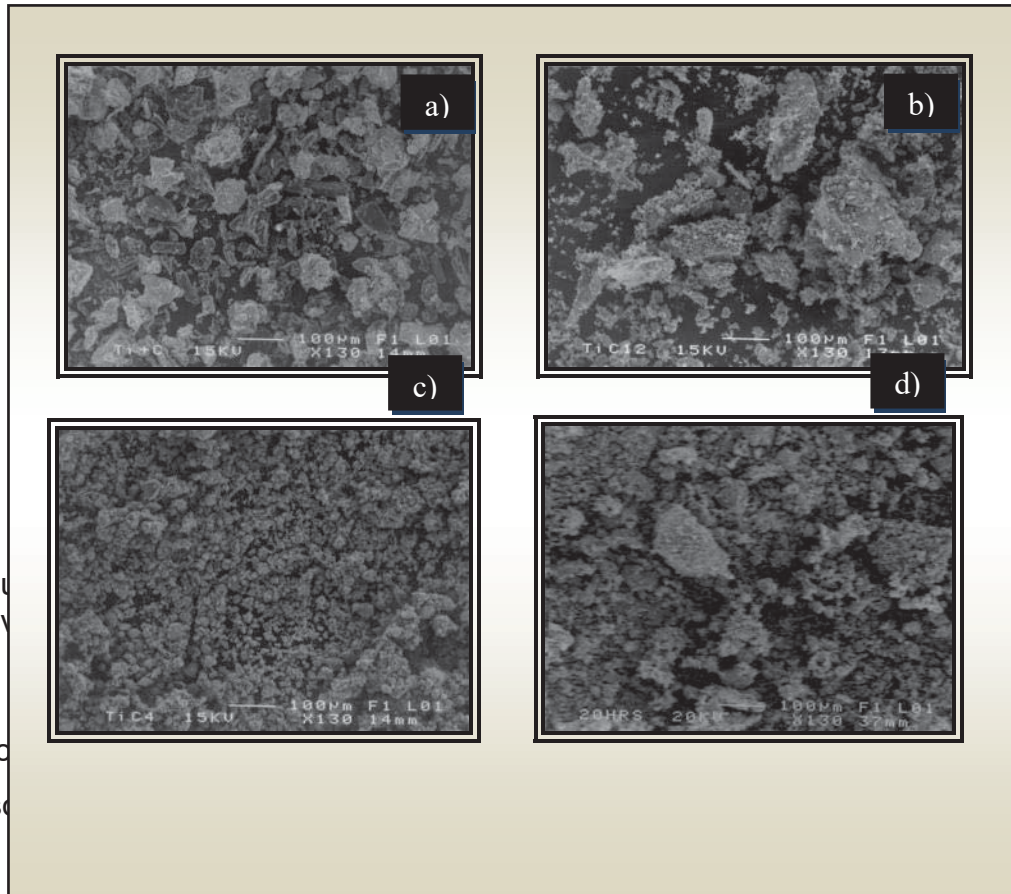
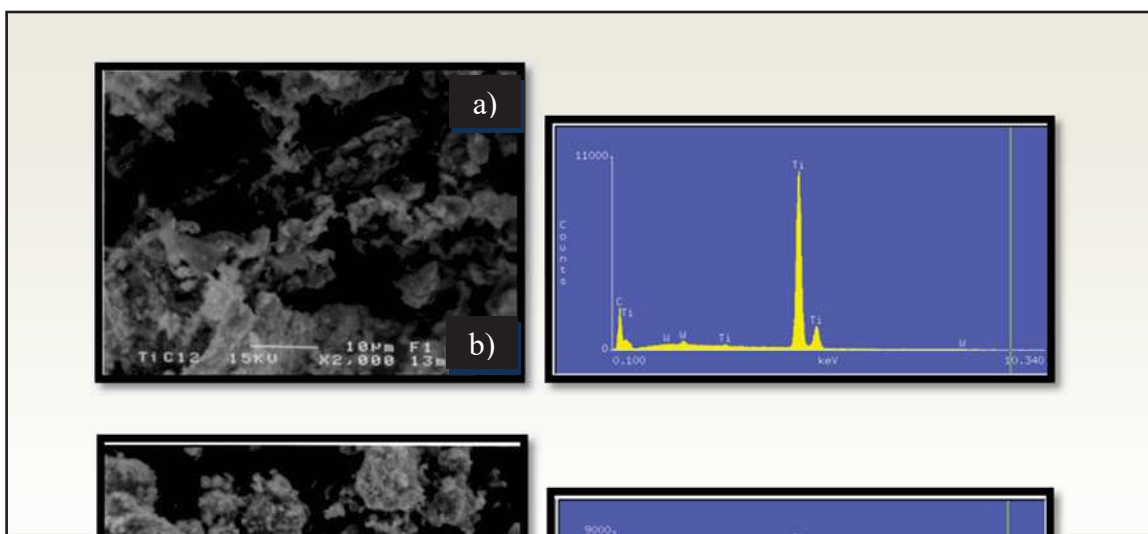


Figura 1. Morfología de la muestra de polvo de titanio. La morfología de la muestra de polvo de titanio es de hojuelas muy deformadas, a la cual se le agregan las partículas de grafito, como se puede observar en la imagen. El grafito posee una estructura cristalina hexagonal, el titanio, ya que el grafito al ser un material duro, se va incrustando o uniendo a la partícula de Ti, tal como se lleva a cabo el mecanismo de AM dúctil/frágil descrito en el capítulo I. La aglomeración es producto de la soldadura en frío entre las partículas. Esto es debido a la alta cantidad de energía superficial que se genera en la nueva superficie como producto de la fractura de las partículas, y a la compresión de las mismas al chocar entre los medios de molienda y el vial, ya que el contacto entre los átomos, es cada vez más íntimo debido a la compresión que provoca el trabajado de forja sobre las partículas durante el proceso.

En la figura 3.6, se observan las micrográficas a: a) 4 horas, b) 12 horas y c) 20 horas de molienda con su correspondiente espectro de EDS. Los tres análisis nos demuestran la presencia de grafito, titanio y tungsteno, cabe mencionar que el análisis cuantitativo no es muy confiable, ya que la muestra fue montada sobre cinta de grafito, lo cual altera, primeramente, el contenido de grafito, y por consiguiente, el contenido porcentual de titanio y tungsteno en los polvos obtenidos después de cada molienda.

En cuanto al contenido de contaminación en los polvos obtenidos, a continuación se presenta una grafica (figura 3.7), que ilustra el aumento de % de fase por que corresponde a las bolas de molienda de WC en los diferentes tiempos del proceso. Este aumento de contaminación, nos demuestra que los medios de molienda aumentaron su fragilidad, ya que el desgaste es mayor a 12 horas, siendo este tiempo el último en esta etapa de AM. Esto se comprobó al pesar los polvos obtenidos en los diferentes tiempos. En la tabla 3.1, se enlistan los pesos, después de moler, de las bolas en los tres tiempos en las que se emplearon, aquí se comprueba la perdida de masa de las mismas. El tiempo acumulado provocó la erosión o desgaste de las bolas, comenzando con una perdida mínima a 4 horas, al aumentar 20 horas más, la perdida de masa creció y finalmente a 12 horas, esta perdida fue aún de mayor importancia, contaminando en gran medida la aleación de TiC. Es importante señalar que ambas fases no reaccionaron formando una tercera fase.



c)

Figura 3.6. Análisis químico por EDS en los polvos de Ti y C sometidos a: a) 4, b) 12 y c) 20 horas de molienda con sus respectivos espectros.

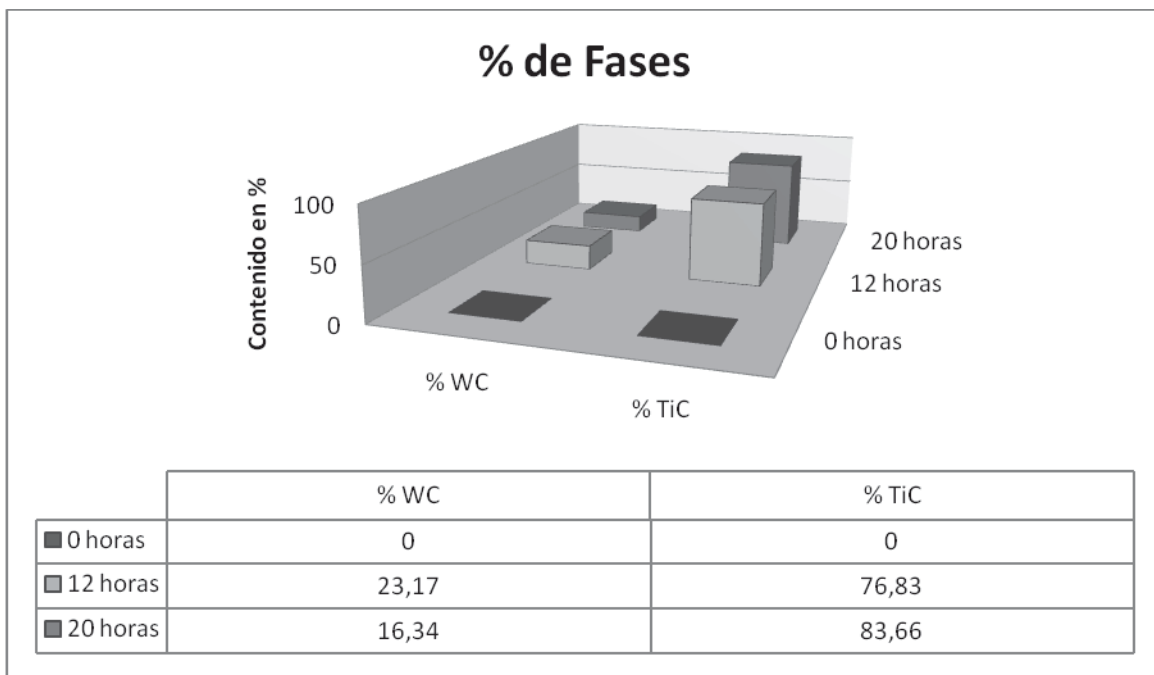


Figura 3.7. Contenido porcentual de las fases de TiC y WC en diferentes tiempos de molienda.

Tabla 3.1. Pesos finales de medios y polvos finales en diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Peso de bolas de WC (g)	Peso de polvos finales (g)
0	21.4344	2.0026
4	21.3324	2.0456
20	20.9518	2.3021
12	20.1157	3.2130

### **3.2.2. AM con bolas de acero endurecido.**

Debido a la contaminación de WC durante la mecano-síntesis de TiC, se determinó cambiar las bolas de WC por unas de acero. Los tiempos de molienda que se emplearon en esta etapa, fueron de 8, 10 y 12 horas. Inicialmente, se tomó un tiempo de 12 horas, esto para reproducir el resultado obtenido con bolas de WC, también a 12 horas, después se establecieron tiempos de 8 y 10 horas, para comprobar la reacción completa de los polvos elementales para formar la aleación del carburo de titanio.

#### **3.2.2.1. Caracterización por DRX y análisis de la evolución de los polvos después de moler.**

En la figura 4.8, se muestran los difractogramas obtenidos para a) 12, b) 10 y c) 8 horas de molienda. A 12 horas se presentan picos característicos de la aleación de TiC. No se presentan reflexiones del grafito y el titanio como elementos puros. Sin embargo, a 10 horas se presenta una reflexión en el plano (002) que identifica al titanio, y a 8 horas se presenta, además del pico del titanio, un pico que pertenece al grafito en el plano (002).

La presencia de grafito y de titanio en el tiempo de 8 horas de molienda indica que aún se necesita más tiempo para que ambos polvos reaccionen totalmente y formen el carburo de titanio. Se aprecia perfectamente que los picos identificados inicialmente para los polvos elementales de Ti y C han desaparecido en su gran mayoría. Las dos reflexiones que identifican la presencia de Ti y C sin reaccionar indican que la aleación aún no está completa, ya que ambos elementos aún no reaccionan totalmente. La intensidad menor que presentan ambas reflexiones nos indica un porcentaje en peso de polvos elementales mínimo, y se puede observar el aumento en intensidad de los picos de TiC, por lo tanto se necesita aumentar el tiempo de molienda.

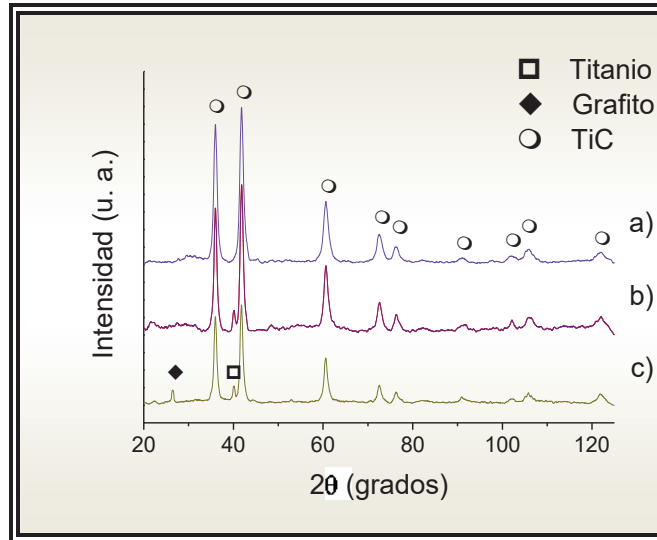


Figura 3.8. Difractogramas obtenidos para: a) 12, b) 10 y c) 8 horas de molienda con bolas de acero.

En el tiempo de 10 horas, tan solo se aprecia la fase de titanio elemental y la del carburo de titanio, lo cual indica que el grafito ha reaccionado con el Ti, formando el TiC, o bien, formando la solución sólida de Ti(C). Esto es lo que se supone, ya que aún hay titanio sin reaccionar. Finalmente, a 12 horas de molienda, solo se aprecia la fase del carburo titanio, lo cual comprueba que es el tiempo adecuado para el AM del TiC.

El tamaño de cristalita obtenido para cada una de las fases en diferentes tiempos de molienda, se muestran en la tabla 3.2. El tamaño de cristalita es la expresión mínima de una red cristalina y su valor es lo contrario con respecto al tamaño de cristal.

En un tiempo de molienda de 8h, el grafito presenta un tamaño de cristalita de  $\approx 54.06 \text{ nm}$ , este valor es pequeño, por lo tanto el tamaño de cristal es grande, esto se puede observar en el ancho de el pico, el cual es un poco estrecho. En cambio, el titanio presenta una cristalita menor,  $\approx 39.27 \text{ nm}$ , el tamaño de cristal, por lo tanto, es mayor con respecto al grafito. Finalmente, el TiC presenta una cristalita de  $24.87 \text{ nm}$  y su tamaño de cristal es mayor, su ancho de pico lo indica, ya que este, es muy estrecho.

Al aumentar el tiempo a 10 horas, la cristalita del titanio aumentó a  $\approx 136.7 \text{ nm}$ , esto indica la disminución del tamaño de cristal, mientras que la cristalita del TiC disminuye y por lo tanto su tamaño de cristal es aún mayor a 8 horas. El aumento en intensidad y el crecimiento del tamaño de cristal es debido a la reacción que van presentando el C y el Ti para completar la reacción y formar el TiC. Ambos elementos se van incorporando a la estructura del TiC ya formado, y en un tiempo de 12 horas, finalmente, la aleación por mecano-síntesis se completa. El tamaño de cristalita es de  $18.36 \text{ nm}$ , el tamaño de cristal es grande e, igualmente, las intensidades aumentan.

La variación que presentó el parámetro de red durante el AM del TiC se presenta en la tabla 3.3. El parámetro de red es la longitud de la arista de la celda unitaria [8]. Los parámetros de red teóricos para cada una de las fases presentes durante el AM son: titanio  $a=2.951 \text{ \AA}$  y  $c=4.682 \text{ \AA}$ , para el grafito,  $a=2.464 \text{ \AA}$  y  $c=6.711 \text{ \AA}$  y, finalmente, el TiC tiene un parámetro  $a=4.328 \text{ \AA}$ . Comparando estos valores con los obtenidos experimentalmente, se observa una diferencia mínima, tanto para el grafito como para el titanio. Esto se debe a la deformación que está sufriendo la estructura cristalina durante el proceso de AM del TiC. En cambio, el parámetro de red del TiC presenta un aumento directamente proporcional al tiempo de molienda, obteniendo, finalmente, un valor de  $a = 4.3113 \text{ \AA}$ . Este aumento es consecuencia de la evolución del carburo durante el proceso, donde toma lugar la solubilidad de ambos elementos en la estructura, ya formada a 8 horas, del TiC, y el volumen de átomos aumenta en su estructura. Sin embargo, este valor experimental difiere del valor teórico, esto se debe a la gran deformación que sufre la estructura, ya que el trabajado mecánico, se basa en inducir esfuerzos de compresión, tensión y de corte sobre la estructura del material, tal como se describe en el capítulo I.

Tabla 3.2. Tamaño de cristalita del C, Ti y TiC en diferentes tiempos de molienda.

<i>Tiempo de molienda (h)</i>	<i>Grafito T. C. (Å)</i>	<i>Titanio T. C. (Å)</i>	<i>Carburo de titanio T. C. (Å)</i>
<b>8</b>	54.06	39.27	24.87
<b>10</b>	-----	136.7	22.28
<b>12</b>	-----	-----	18.36

Tabla 3.3. Parámetro de red de las fases presentes a diferentes tiempos de molienda.

<i>Tiempo de molienda (h)</i>	<i>Grafito</i> <i>Parámetro de red(Å)</i>	<i>Titanio</i> <i>Parámetro de red(Å)</i>	<i>TiC</i> <i>Parámetro de red(Å)</i>
<b>8</b>	a 2.4613 c 6.7121	a 2.9486 c 4.6883	a 4.3113
<b>10</b>	-----	a 2.9527 c 4.6848	a 4.3146
<b>12</b>	-----	-----	a 4.3184

En cuanto al contenido porcentual de cada una de las fases durante la evolución de la reacción se presenta en la gráfica de la figura 3.9, donde se aprecia que, inicialmente, el contenido de C y Ti es de 50% en peso, después, a 8 horas de molienda, el C y el Ti presentan un bajo contenido 12.14% C y 6.88% Ti en peso. A 10 horas, ya no hay grafito libre, en tanto, el titanio se reduce a 4.31% en peso. Esto se explica con la formación del TiC, el cual presenta un aumento en su contenido; 80.18%, 95.06% y 100%, a 8, 10 y 12 horas, respectivamente.

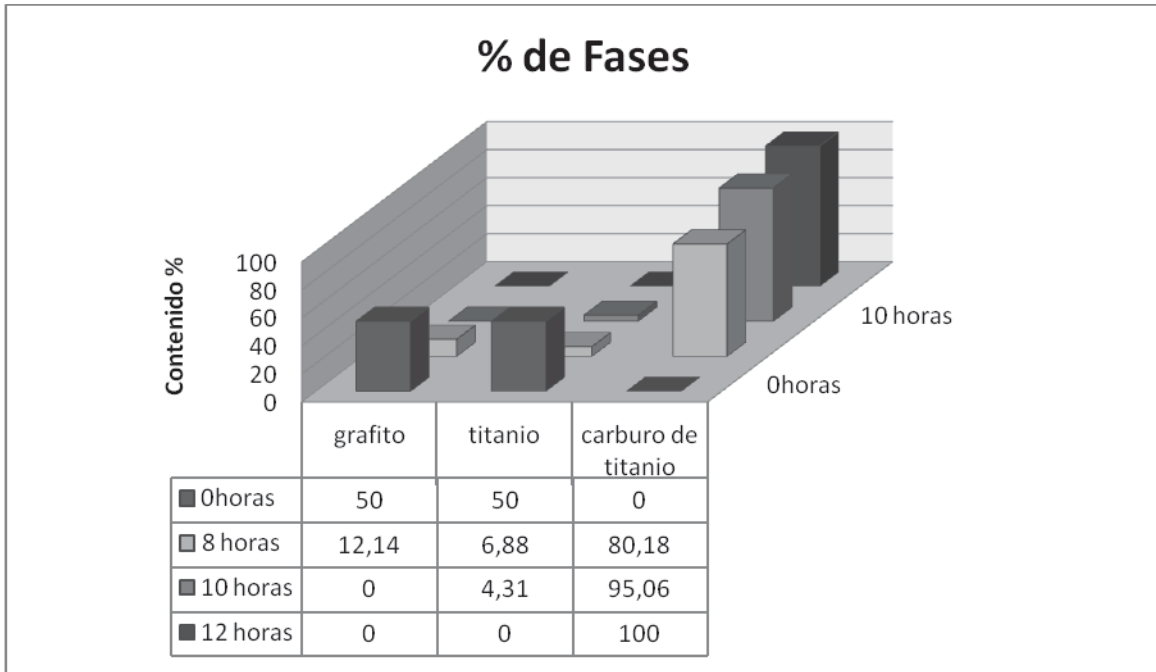
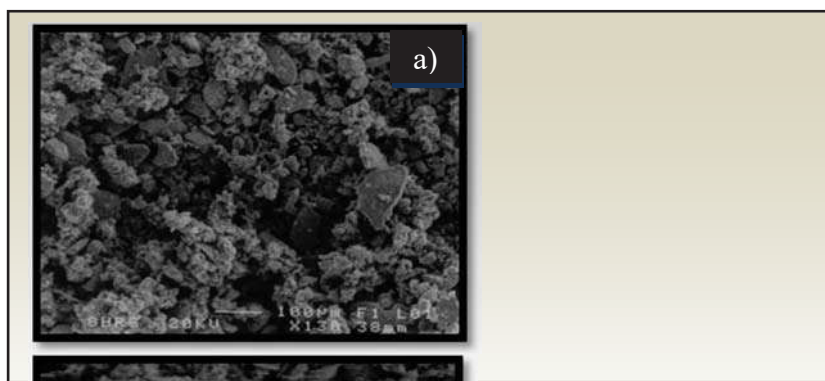


Figura 3.9. Contenido en %peso de cada fase vs tiempo de molienda.

Las micrografías obtenidas por MEB (figura 3.10), muestra la evolución morfológica de los polvos durante la síntesis. La cual es, en general, hojuelas deformadas. La distribución de tamaños de partícula en 8 (figura 3.10a), horas es un poco ancha, los aglomerados son grandes y pequeños. A 10 horas la (figura 3.10b), la distribución es un poco estrecha, las partículas tienen un tamaño mediano e igualmente los aglomerados. Finalmente, en 12 horas (figura 3.10c), la distribución es más homogénea, los aglomerados y las partículas presentan un tamaño casi equiaxial unas con otras.

Como ya se mencionó anteriormente, la morfología de los polvos es el resultado del trabajado mecánico que sufren durante el proceso de AM. Los esfuerzos de deformación y compresión inducen movimiento de dislocaciones y su deslizamiento, deformando la estructura e induciendo también, la disminución del tamaño del cristal.







b)



c)

Figura 3.10. Evolución morfológica de los polvos de Ti y C durante el proceso de AM: a)8, b) 10 y c) 12 horas de molienda.

### **3.3. Caracterización estructural del TiC obtenido por AM.**

El estudio microestructural de los polvos obtenidos por AM se caracterizaron a través de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución. La figura muestra el difractograma que se obtuvo por DRX, el cual pertenece a la aleación de TiC formada por polvos elementales de Ti y C por mecano-síntesis, en un tiempo de molienda de 12 horas. Este difractograma presenta los planos de difracción que caracterizan a esta fase, la cual posee una estructura cúbica centrada en las caras (F) con un grupo espacial Fm-3m (225).

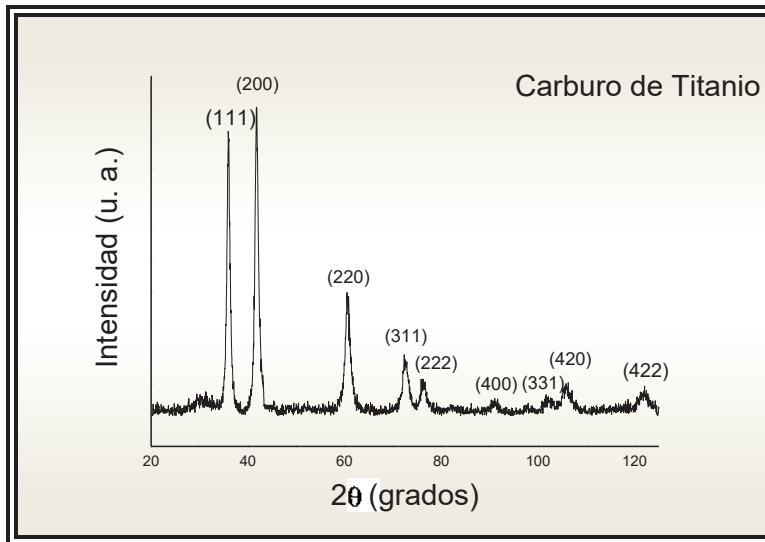


Figura 3.11. Difractograma del Carburo de Titanio obtenido a 12 horas de molienda.

El ajuste del difractograma obtenido del TiC se realizó a través del método de Rietveld empleando el software WinPLOTR. La figura 3.12, muestra el difractograma obtenido a partir del TiC a 12 horas de molienda (experimental), el calculado por el programa y la diferencia de ambos. Para realizar el ajuste, el programa solo tomó en cuenta los primeros ocho planos de difracción principales del TiC, La base de datos, así como el modelo que se introdujo para realizar el ajuste de los parámetros que se utilizaron, se pueden consultar en el apéndice.

Los resultados obtenidos a través de este ajuste que se presentan en la tabla 3.4, se refieren a las distancias interatómicas observadas para cada uno de los planos de difracción, que comparadas con las distancias que pertenecen a las obtenidas en la base de datos PDF es menor. El parámetro de red calculado, así como el volumen de la celda y el tamaño de cristalita, se presentan en la tabla 3.5.

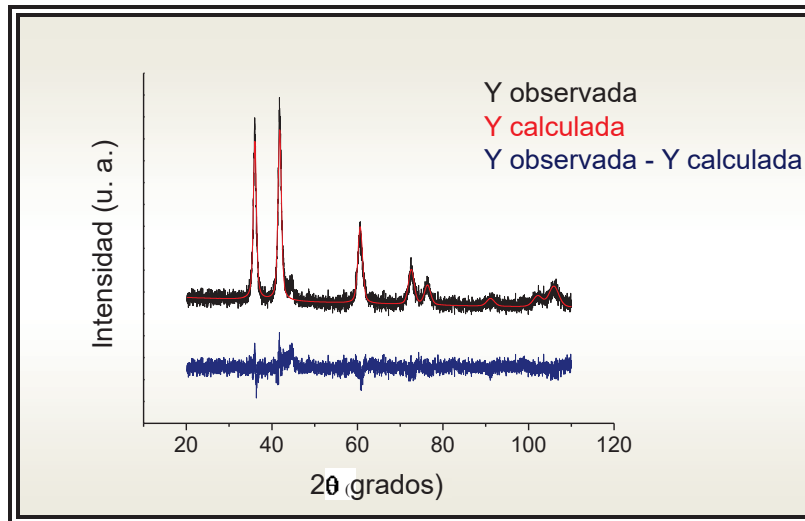


Figura 3.12. Difractograma ajustado de los polvos de TiC producidos en un tiempo de 12 horas de molienda, a través del programa WinPLOTR.

La diferencia entre las distancias interplanares entre los datos bibliográficos y los experimentales, nos indica el grado de deformación que posee la estructura obtenida por AM como resultado del mecanismo del proceso, además, el tamaño de cristalita obtenido es de  $\approx 18.36 \text{ \AA}$ , esto nos indica que el tamaño de cristal es grande y el parámetro de red experimental presenta una diferencia con el bibliográfico ( $4.3184 \text{ \AA}$  para el experimental y  $4.328 \text{ \AA}$  para el bibliográfico), esta diferencia en la estructura se debe a la gran deformación a la cual son sometidos los polvos en el proceso de AM, donde se induce una gran cantidad de esfuerzos de corte, tensión y compresión, provocando la creación de dislocaciones y su deslizamiento, deformando así la red cristalina.

Tabla 3.4. Distancia interplanar del TiC.

Plano (h k l)	Distancia interplanar ( $\text{\AA}$ ) PDF 32-1383	Distancia interplanar ( $\text{\AA}$ ) experimental
(1 1 1)	2.4990	2.4934

(2 0 0)	2.1637	2.1594
(2 2 0)	1.5302	1.5269
(3 1 1)	1.3047	1.3021
(2 2 2)	1.2492	1.2467
(4 0 0)	1.0818	1.0797
(3 3 1)	0.9927	0.9908
(4 2 0)	0.9677	0.9657

Tabla 3.5. Datos estructurales.

<b>Parámetro de red</b>	$a = 4.3184 \text{ \AA}$
<b>Tamaño de cristalita</b>	$18.36 \pm 0.5 \text{ nm}$
<b>Volumen de la celda</b>	$8.555 \text{ \AA}^3$
<b>Estructura</b>	Cúbica F

Dentro de los archivos que se obtienen por medio de este método de ajuste, es un archivo con extensión .FST el cual se utiliza para simular la estructura que presenta el material y que corresponde con el modelo estructural utilizado. La figura 3.13, muestra la estructura cúbica F que presenta el TiC, C y Ti en un tiempo de 8 horas de molienda. Es importante mencionar que el parámetro de red que presenta esta estructura simulada, es la obtenida en el ajuste. Aquí se pueden ver las posiciones que ocupan el titanio y el grafito.

Esta figura expone la estructura que posee el titanio y el grafito (ambas HC), las cuales al producirse el TiC, la estructura toma una forma cúbica F. El primer dato importante es el tipo de enlace que presentan el Ti y el C para formar el TiC, este enlace es covalente y es el responsable de la estructura que posee el TiC.

El enlace covalente es direccional: existe entre átomos específicos y solo en la dirección que hay electrones compartidos [8]. La estructura cúbica formada al unirse el Ti y el C, ambos con una estructura HC, es debido al tipo de enlace. Este

tipo de enlace es muy fuerte, por lo que la energía cohesiva es muy grande. Es por esto que los materiales con este tipo de enlace poseen puntos de fusión muy elevados y son materiales muy duros [25].

Por otro lado, las soluciones sólidas intersticiales, solo ocurren si el átomo de soluto tiene un diámetro aparente menor de 0.59 que el del solvente. Los tres átomos intersticiales más importantes son el carbono, nitrógeno e hidrógeno, que poseen un tamaño pequeño.

Los átomos de soluto intersticial de tamaño pequeño se disuelven más fácilmente en los metales de transición, dentro de los cuales se encuentra el titanio. Esta habilidad de los elementos intersticiales es debida a su estructura electrónica, ya que poseen una capa electrónica incompleta dentro de la capa electrónica exterior o de valencia. La extensión a la cual se pueden disolver los átomos intersticiales en los metales de transición depende del metal en cuestión, pero de ordinario es pequeña. Los átomos intersticiales pueden difundirse a través de la red del solvente y sus efectos sobre las propiedades del solvente son de gran importancia. Esta difusión se lleva a cabo por un mecanismo en el cual los átomos del solvente saltan de una posición intersticial a otra en la red del soluto. La red en la vecindad de cada átomo es deformada, y debe hacerse un trabajo para introducir el átomo intersticial en el cristal. Ahora bien, este átomo intersticial eleva la entropía de la misma forma que lo hace un lugar vacante. Esta entropía es generada por la introducción de un átomo intersticial el cual afecta las vibraciones reticulares. En este caso, el átomo del soluto (C), distorsiona la disposición ordenada de los átomos del solvente (Ti), por lo cual las vibraciones térmicas del cristal de Ti aumentan y son de mayor irregularidad [25].

La deformación ya mencionada se debe en mucho al movimiento que tienen los átomos de sus posiciones reticulares normales, lo cual crea dislocaciones y su deslizamiento en los planos de mayor empaquetamiento, Estas dislocaciones son defectos cristalinos, y son sitios de mayor energía que favorecen la difusión.

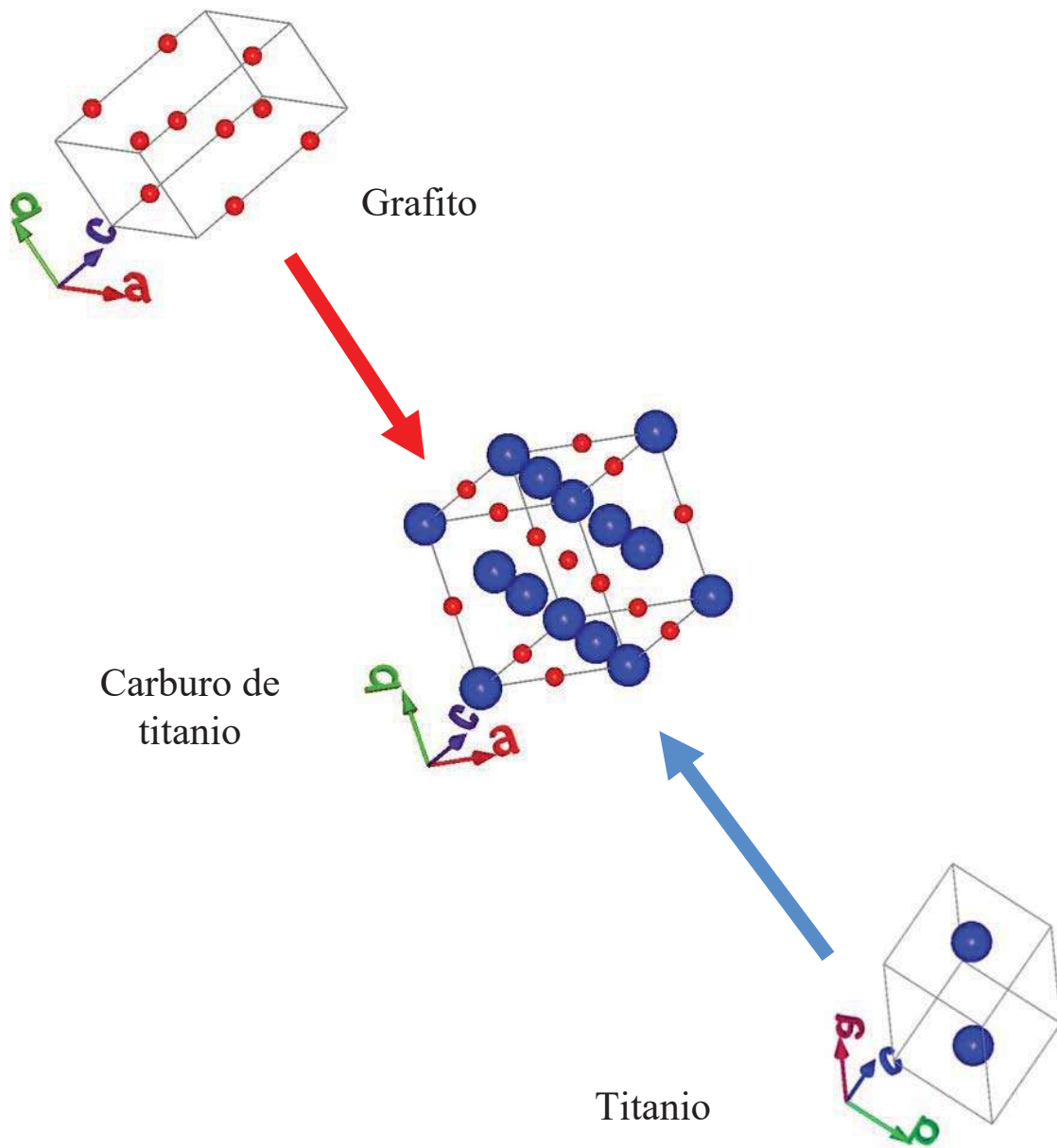


Figura 3.13. Estructuras cristalinas simuladas por Fullprof Suite: C y Ti, formando el TiC.

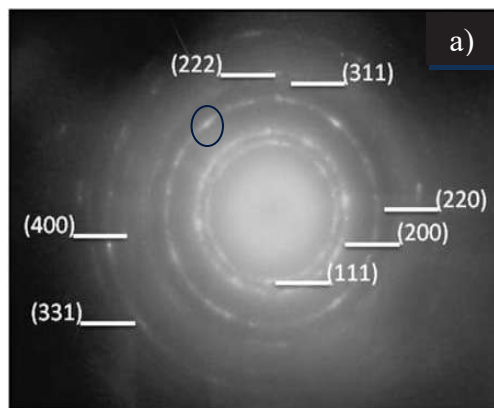
#### **3.4. Análisis Estructural por TEM.**

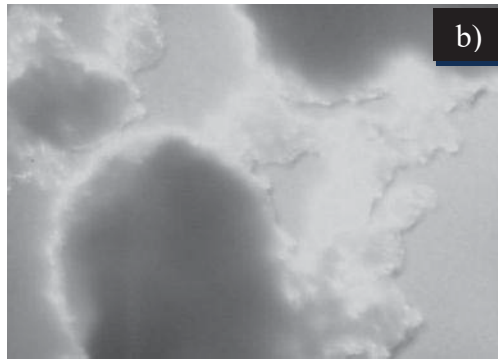
El-Eskandarany y Sherif [1], realizaron un análisis estructural del TiC obtenido por AM. Su caracterización por TEM muestra la presencia de la fase del carburo, sin

embargo, no mencionan la presencia de textura cristalográfica. En la presente investigación, la figura 3.14a, muestra el patrón de difracción policristalino de la muestra de TiC producida por AM, en el cual se señalan los planos identificados a partir de las distancias interplanares medidas. Estas distancias pertenecen a los planos principales del TiC con estructura tipo NaCl, de acuerdo al difractograma de la figura 3.11, el cual es identificado por la carta PDF []. La presencia de puntos sobre los anillos que pertenecen a los planos (111), (200), (220) y (331), lo cual nos indica la presencia de textura cristalográfica en el material. Los anillos son presentados una intensidad estrecha, lo que indica un tamaño de cristal grande.

En la figura 3.14b, se muestra la micrografía de campo oscuro. Esta imagen pertenece al punto intenso señalado con un círculo en el plano (220), del patrón de difracción de la figura 3.14a, donde se observan por diferencia de contraste los cristales que presentan textura en el plano mencionado, como consecuencia del proceso de AM.

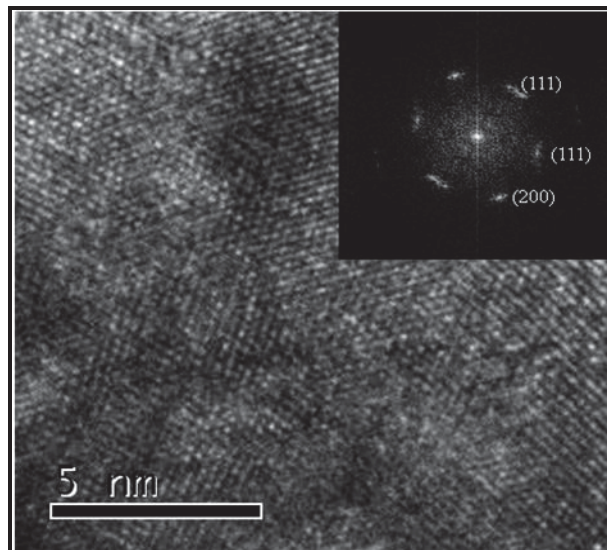
La presencia de textura en el material de TiC obtenido por el proceso nos indica el comportamiento cristalográfico que presenta como consecuencia del alto grado de deformación debido a los esfuerzos cortantes, de compresión y tensión a los cuales es sometido. Esta textura se presenta principalmente en los planos de mayor empaquetamiento.





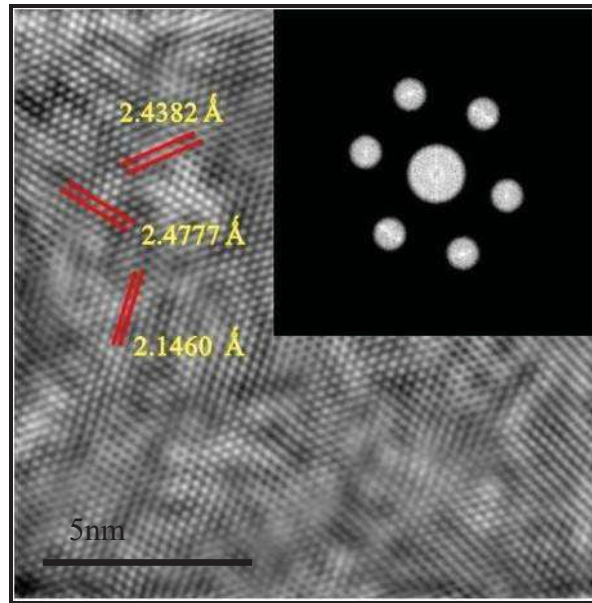
*Figura 3.14. Patrón de difracción e imagen de campo oscuro de la partícula de TiC obtenida por mecano-síntesis.*

A través de microscopía electrónica de alta resolución se identificó el estado de la estructura del TiC producido por mecano-síntesis, es decir, si ésta presenta defectos como consecuencia del método de aleación, así como la morfología y la simetría de la misma. En la figura 3.15, se presenta la imagen experimental de una muestra representativa del material producido, obtenida por alta resolución con su transformada de Fourier (FTT) correspondiente, en la que se han indexado los planos (111) y (200), que corresponden al TiC de acuerdo a la tarjeta PDF [].



*Figura 3.15. Imagen de alta resolución de los polvos de TiC obtenidos por mecano-síntesis.*





*Figura 3.16. Imagen filtrada por FFT de la imagen obtenida por alta resolución de los polvos de TiC.*

En la figura 3.16, se presenta la imagen filtrada a partir de la FFT de la imagen de alta resolución que se muestra en la figura 3.14. La imagen procesada [], nos da una mayor resolución de la imagen, permitiendo medir las distancias interplanares. El filtro utilizado se muestra en el inserto de la imagen, en este caso, las distancias entre líneas, obtenidas así, son: 2.4382 Å, 2.4777 Å y 2.1460 Å, las cuales se acercan a los valores de las distancias interplanares que corresponden a los planos (111) y (200) señaladas en la FFT de la figura 3.15. El eje de zona en el cual están orientados los planos (111) es [110], mientras que el eje de zona del plano (200) es [100].

La figura 3.17a muestra una imagen de alta resolución con su FFT correspondiente (figura 3.17b). En la imagen filtrada a partir de la FFT (figura 3.19), se indican los espacios interplanares que corresponden a los planos (111) y (200). El patrón de puntos que se muestra en esta figura (inserto en la parte superior derecha), es llamado máscara, en la cual se observa perfectamente la

simetría que presenta el material, a partir de la dirección cristalográfica de los planos mencionados anteriormente.

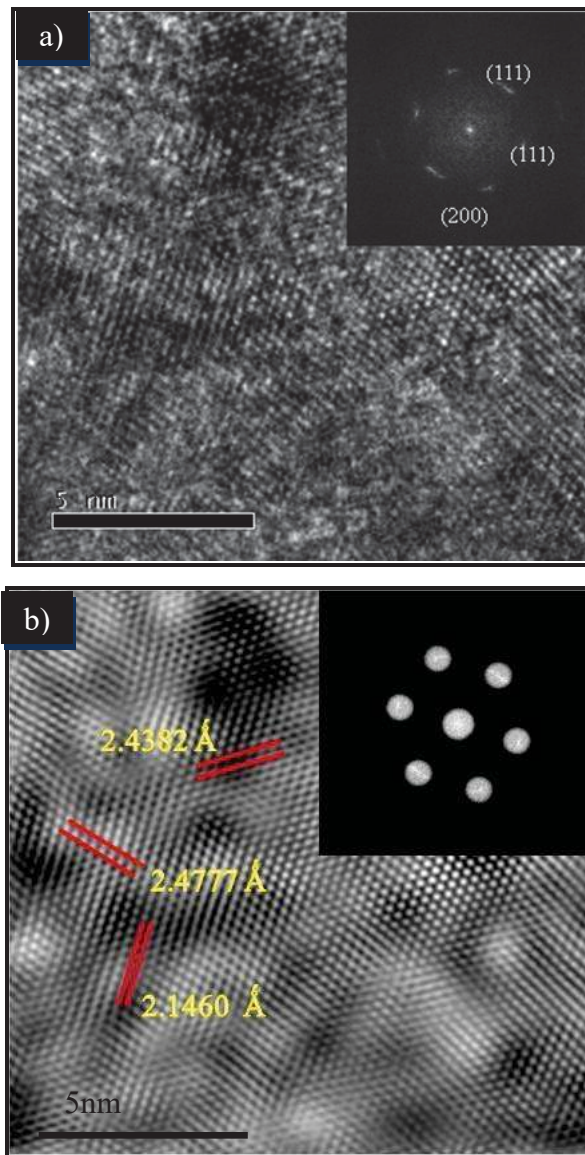


Figura 3.17. a) Imagen de alta resolución de los polvos de TiC y su b) imagen filtrada a partir de su FFT.

La figura 3.18, también representa una zona de la muestra de polvo, presentando la FFT con los mismos planos que corresponden a las distancias interplanares que identifican al TiC [1]. La imagen 3.19, muestra la inversa a través de FFT que corresponde a la imagen de alta resolución de la figura 3.18, donde se identifican los planos: (111) y (200) del TiC, de acuerdo a las distancias interplanares medidas. Las zonas dentro del círculo muestran claramente las dislocaciones parciales que presenta el material como resultado de las fallas de apilamiento provocadas por el deslizamiento de dislocaciones que a su vez se deben a los esfuerzos cortantes, de compresión y tensión a los cuales son sometidos los polvos en el proceso de AM, tal como ya se mencionó anteriormente. También se muestran zonas donde las líneas parecen estar dobladas, lo cual nos describe una estructura deformada plásticamente. Por otro lado, estas líneas también nos indican que el material presenta una gran cristalinidad y no se amorfiza, por lo menos en un tiempo de molienda de 12 horas, aún cuando los resultados de DRX mostraban la aparición de una curva de amorfo a 4 horas de molienda, ver figura 3.3.

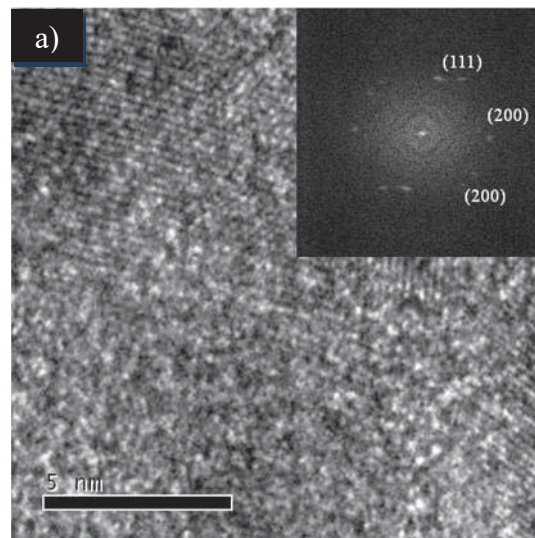
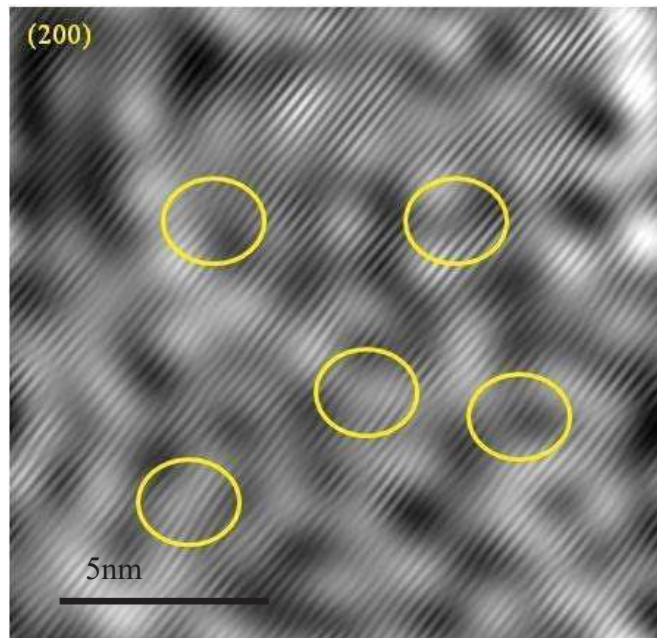
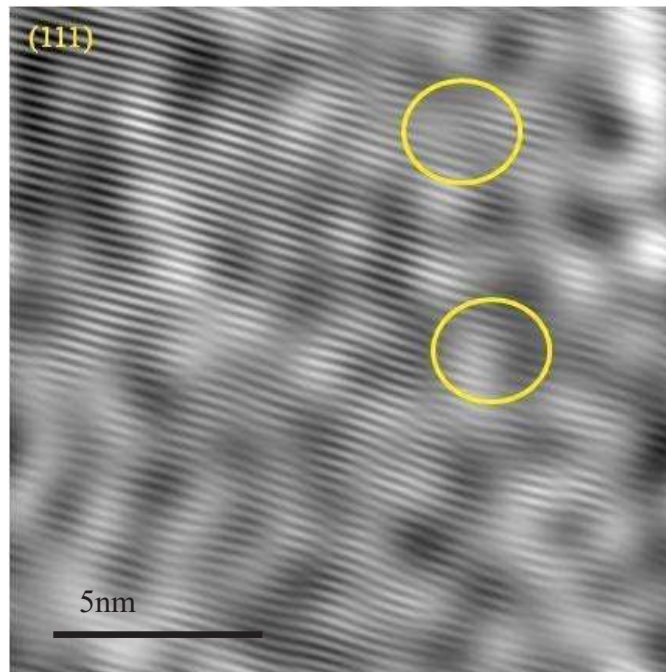


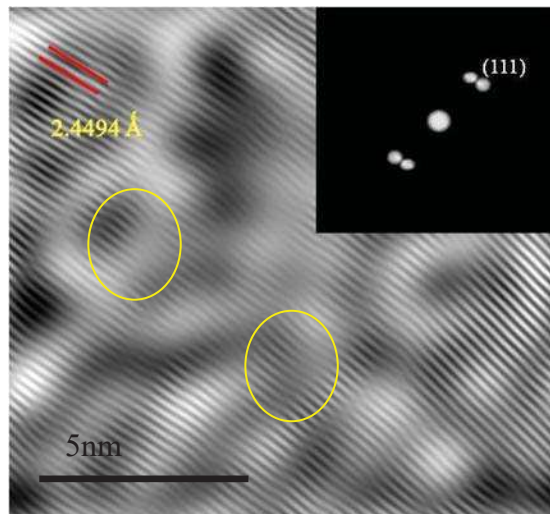
Figura 3.18. a) Imagen de alta resolución de la muestra de TiC obtenida por AM.



*Figura 3.19. Imagen de la inversa de la FFT de los polvos de TiC indicando la presencia de dislocaciones en los planos (200) y (111), como resultado del procesamiento por AM.*

En la figura 3.20, se muestran los planos previamente identificados en la FFT, de la cual se obtuvo la imagen filtrada donde se muestran dos puntos de los cuales se observa que están en la misma dirección, con una distancia interplanar de

2.4494Å que identifican al plano (111). Esto indica que se encuentran dos cristales con la misma orientación cristalográfica. También se aprecian las dislocaciones parciales como producto del mecanismo de AM. Y las zonas que se encuentran dentro del círculo son muestra de la deformación plástica que presenta el material obtenido por este método de síntesis.



*Figura 3.20. FFT y su imagen filtrada de los polvos de TiC donde se muestra la orientación de más de un cristal en una misma dirección cristalográfica.*

## **Conclusiones.**

- I. *Se produjo TiC a partir de polvos elementales de Ti y C empleando mecano-síntesis, en un tiempo de molienda de 12 horas.*
- II. *La morfología de los polvos es en forma de hojuelas, demostrando en gran efecto de deformación que sufren los polvos empleando este método de síntesis.*
- III. *El tamaño de cristalita obtenido es de  $18.36 \pm 0.5 \text{ nm}$ , por lo tanto el tamaño de cristal es grande.*
- IV. *La diferencia de las distancias interplanares obtenidas en el ajuste por Rietveld, nos indica la gran deformación de la celda del TiC como consecuencia del proceso de AM y el mecanismo del cual se vale este método de síntesis.*
- V. *El parámetro de red obtenido es de  $a = 4.3184 \text{ \AA}$  y es menor que el parámetro de red bibliográfico ( $a = 4.328 \text{ \AA}$ ), comprobando una vez más el efecto de la mecano-síntesis.*
- VI. *La estructura obtenida al enlazarse el Ti con el C, es del tipo NaCl, y solo los parámetros estructurales se vieron afectados por los altos índices de deformación causados por los esfuerzos cortantes, de compresión y de tensión a los cuales se someten los polvos en el aleado mecánico.*
- VII. *El comportamiento estructural muestra la presencia de textura en los planos (111), (200), (220) y (331), esto a través de microscopía electrónica de transmisión.*
- VIII. *Las imágenes obtenidas por alta resolución nos muestran la presencia de dislocaciones parciales (fallas de apilamiento), como producto del mecanismo del proceso de aleado mecánico.*



1. M. Sherif, El-Eskandarany, "Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials", Al Azhar University, Cairo, Egypt, Noyes publications, William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, pp. 1-242.
2. D. Strzeciwiłk, Z. Wokulski, "Preparation of TiC crystals from high temperature solutions and their characterization", *Cryst. Res. Technol.*, 34, 1999, 5-6, pp. 777-784.
3. B. H. Lohse, "The controlled ball milling of titanium and carbon to form TiC", Thesis for the award of the degree Doctor of Philosophy from The university of Wollongong, Materials Engineering, 2005, pp.1-114.
4. Y. Ryabkov et al., "Structural design and properties of layered nanocomposite titanium carbide-silicide materials", *Mater. Phys. Mech.*, 3, 2001, pp. 101-107.
5. Y. Choi, et al., "Neutron diffraction analysis of tubular titanium carbide formed by self-propagating high temperature synthesis", *Proceedings of the International Symposium on Research Reactor and Neutron Science*, Daejeon Korea, 2005, pp. 694-697.
6. S. Weber's, "Crystallography picture book, crystal structures", Livermore California, 2004, [www.jcrystal.com/steffenweber](http://www.jcrystal.com/steffenweber).
7. D., *Capítulo I, Introducción*, "El titanio y sus aleaciones", Artículo en PDF, 2003, pp 3-21.
8. W. D. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Editorial Reverte S. A., 2000, pp. 1-459.
9. A. Biedunkiewics, "Crystallization of TiC and TiN from a colloidal system", *Materials Science*, Vol. 21, No. 4, 2003, pp. 445-452.

10. W. M. Tang, et al., "Structural evolutions of mechanically alloyed and heat treated Ti50C50 and Ti33B67 powders", *Materials Chemistry and Physics* 99, 2006, pp. 144-149.
11. G. Rosas, apuntes del curso de "Nanotecnología", U. M. S. N. H., Instituto de investigaciones metalúrgicas, programa de Maestría en Metalurgia y Materiales, 2006.
12. Z. G. Liu, et al., "Formation mechanism of TiC by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 65, 21, 1994, pp. 2666-2668.
13. B. H. Lohse, et al., "Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling", *Journal of applied physics* 97, 114912, 2005, pp. 114912\_1- 114912\_7.
14. J. Li, et al., "Formation of titanium carbide/aluminum oxide nanocomposite powder by high-energy ball milling and subsequent heat treatment", *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 11, 2002, pp. 2843-2845.
15. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in materials science* 46, 2001, pp. 1-184.
16. M. Kim, et al., "Synthesis of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> nanopowders by milling coprecipitation method", *Journal of Electroceramics*, 13, 2004, 37-371.
17. C. Yang, et al., "Binding energies and electronic structures of adsorbed titanium chains on carbon nanotubes", *arXiv: cond- mat/0202150v1*, 2002, 1-4.
18. W. Wang, "Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Thesis, of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, in Materials and Process Engineering, The university of Waikato, 2000.



- 19.C. C. Koch, "Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5, 2003, pp. 91-99.
- 20.E. Gaffet, "Mechanosynthesis: What does it mean?", (From G. Martin & E. Gaffet - *Coll. Phys. C4* (1990) 71 and E. Gaffet et al. *Mater. Trans. JIM*, 36(2) (1995) 198).
- 21.J. Ayala, "Síntesis y estructura de nanotubos de BN+Hf obtenidos por un proceso mecano-térmico", *Tesis para obtener el grado de Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Morelia, Michoacan, 2006.*
- 22.M. S. Conconi, et al., "Caracterización mediante el método de Rietveld de los productos de carbonitruración de TiO<sub>2</sub>", *J. Sam/CONAMET/ Simposio Materia 2003*, pp. 767-764.
- 23.S. Petrick, et al., "Método Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas", 2004.
- 24.J. F. Shackelford, "Ciencia de materiales para ingenieros", 3ª Edición, Prentice Hall Hispanoamericana, 1992, pp. 1-794.
- 25.R. E. Reed-Hill, "Principios de metalurgia física", 2ª Edición, Compañía editoriar continental S. A., México, 1973.