

# **AMORFIZACIÓN DE ALEACIÓN $Ti_{60}Cu_{40}$ MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA**

**Urban, Petr\*; Sanchez Caballero, Eduardo; Ternerero Fernández, Fátima**

TEP123: Metalurgia e Ingeniería de los Materiales.

Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.

\*E-mail: [purban@us.es](mailto:purban@us.es)

## **RESUMEN**

En los últimos 10 años, las aleaciones cristalinas de Ti-Cu han sido estudiadas intensivamente por sus buenas propiedades mecánicas y protección contra corrosión. Una de las posibilidades para mejorar aún más estas propiedades es fabricar aleaciones de Ti-Cu amorfas. El objetivo del presente trabajo fue fabricar aleaciones amorfas  $Ti_{60}Cu_{40}$  mediante molienda mecánica (MA). La microestructura y la posible formación de la fase amorfa se caracterizaron mediante granulometría por difracción láser, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD). La aleación  $Ti_{60}Cu_{40}$  se obtuvo en estado amorfo después de 60 h de molienda.

## **PALABRAS CLAVE**

Amorfización, Molienda mecánica, Titanio, Cobre.

## **ABSTRACT**

In the last 10 years, the crystalline alloys of Ti-Cu have been studied intensively for their good mechanical properties and good protection against corrosion. One of the possibilities to further improve these properties is to fabricate amorphous Ti-Cu alloys. The objective of the present work was to prepare amorphous alloys  $Ti_{60}Cu_{40}$  by mechanical alloying (MA). The microstructure and the possible formation of the amorphous phase were characterized by laser diffraction granulometry, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The alloy  $Ti_{60}Cu_{40}$  was obtained in an amorphous state after 60 h of milling.

## KEYWORDS

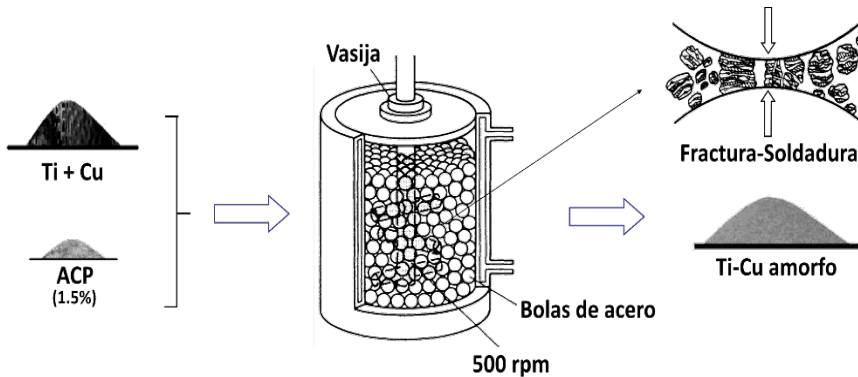
Amorphization, Mechanical alloying, Titanium, Copper.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La molienda mecánica (MA) es una técnica de molienda de bolas de alta energía que permite producir aleaciones metálicas fuera del equilibrio de fases. Estas microestructuras pueden ser aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas, fases cristalinas metaestables, materiales nanocristalinos, etc. [1-5]. Mucha importancia ha empezado tener la MA desde la preparación exitosa, por Koch *et al.* [6], de aleaciones amorfas de Ni-Nb partiendo por mezcla de polvo elemental de Ni y Nb. Hoy en día, los metales amorfos se consideran materiales atractivos con una serie de propiedades únicas. Las aleaciones amorfas han sido sintetizadas en muchos sistemas metálicos. En particular, en los últimos años se han coseguido obtener aleaciones amorfas basadas en titanio [7,8] y cobre [9,10]. Las aleaciones de Ti-Cu son materiales muy atractivos con excelentes propiedades mecánicas y protección contra la corrosión. Su uso en desarrollo actualmente es en aplicaciones biomédicas por su buena biocompatibilidad y poco desgaste mecánico y químico [11-14].

## METODOLOGÍA

Polvos elementales puros de Ti y Cu se mezclaron para dar la composición deseada de  $Ti_{60}Cu_{40}$ . La mezcla se vertió y selló en una vasija cilíndrica (Figura 1) de acero inoxidable 304, junto con bolas de acero inoxidable y 1.5% en peso de cera ( $H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$ ).



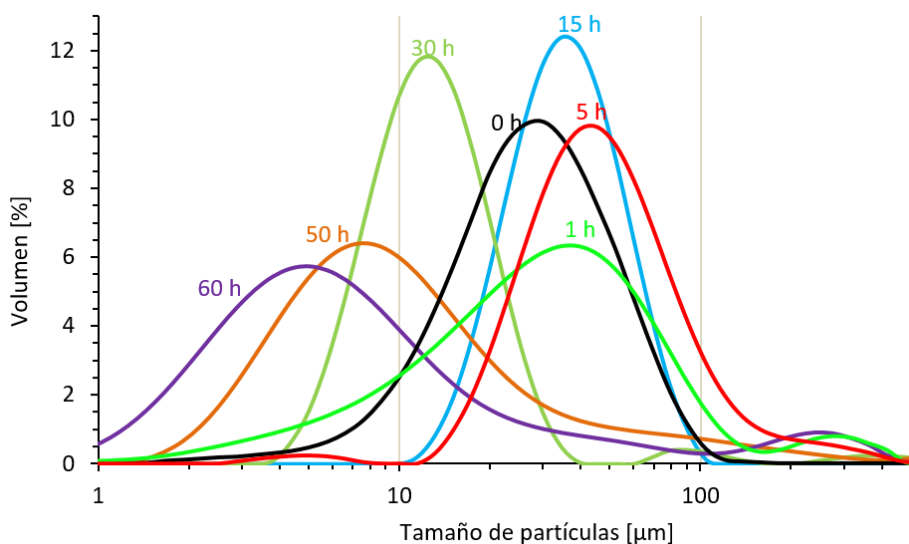
**Figura 1.** Esquema del proceso de fabricación de polvo amorfo Ti-Cu mediante molienda mecánica.

La cera actúa como el agente de control del proceso (ACP) para equilibrar los procesos de soldadura y fractura. Luego, la mezcla se molió hasta 60 horas en un molino de bolas attritor de alta energía bajo una atmósfera de argón purificada para minimizar la contaminación (principalmente oxígeno y nitrógeno). La relación

de peso de bolas a polvo se fijó a 50:1, la velocidad del rotor fue de 500 rpm y el molino de bolas se llevó a cabo a temperatura ambiente. Los experimentos de MA se interrumpieron a intervalos deseados y se extrajo una pequeña cantidad del polvo de la vasija para su análisis. La distribución del tamaño de partícula del polvo y las curvas granulométricas se obtuvieron mediante difracción láser (Mastersizer 2000). La estructura y el progreso de la amorfización de los polvos molidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD, Siemens D500) utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , microscopía electrónica de barrido (SEM, Philips XL 30) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Philips CM-200).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para comprender el efecto de la duración de la molienda y del tamaño de las partículas de la aleación  $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$  (Figura 2) se tomaron muestras después de los tiempos de molienda seleccionados para el análisis granulométrico.

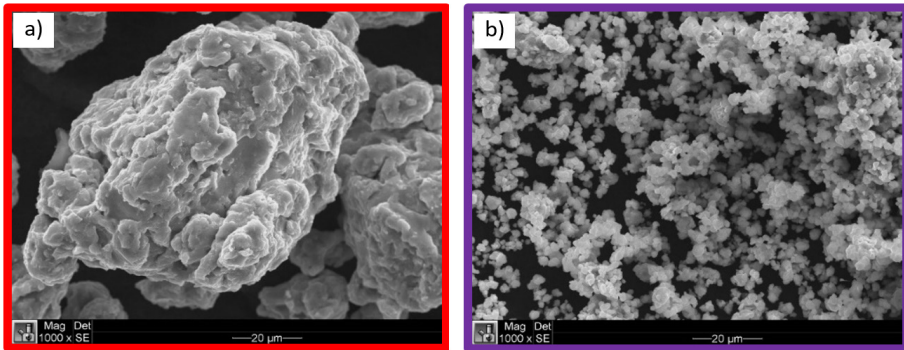


**Figura 2.** Curvas granulométricas de la mezcla de  $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$  y de polvos molidos durante diferentes tiempos de molienda.

Durante la primera etapa de molienda, las partículas aumentan su tamaño de partícula promedio, debido a los procesos de soldadura y de deformación plástica, de un tamaño inicial de unos 32.8  $\mu\text{m}$  para la mezcla hasta unos 47.2  $\mu\text{m}$  para 5 horas de molienda. A partir de 5 horas, el tamaño medio de las partículas empezó a disminuir hasta unos 6.3  $\mu\text{m}$  para 60 h de molienda, debido a los procesos de fractura de partículas endurecidas por deformación y frágiles. Se debe tener en cuenta que el

segundo pico que aparece en la curva para 60 horas, aproximadamente en  $270 \mu\text{m}$ , se produce por aglomeración de partículas más pequeñas de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$ , según lo confirmado por el SEM (Figura 3b).

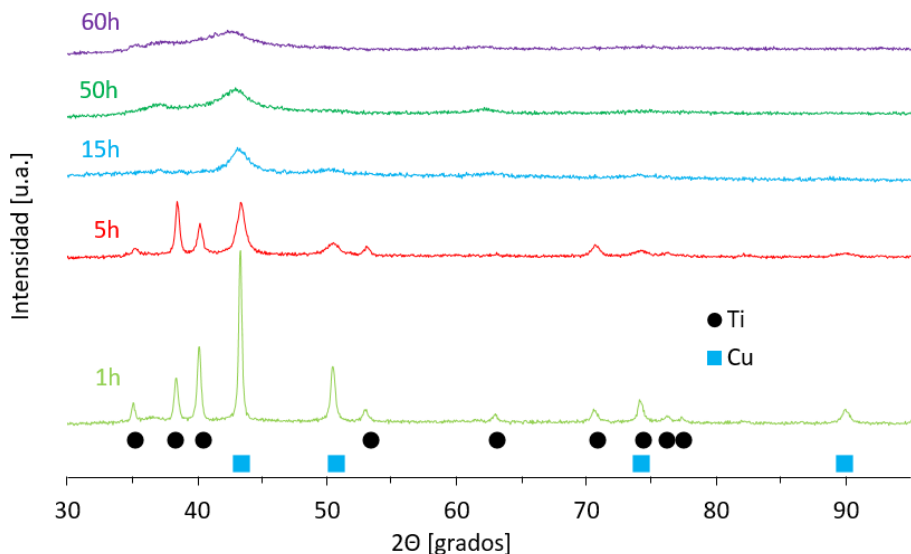
Se realizaron observaciones SEM detalladas para determinar la morfología de los polvos y del tamaño de las partículas durante las diferentes etapas del proceso de MA. La Figura 3 muestra las micrografías SEM del polvo  $Ti_{60}Cu_{40}$  molido durante 5 h (izquierda) y 60 h (derecha).



**Figura 3.** SEM de la aleación  $Ti_{60}Cu_{40}$  molido durante 5 h (izquierda) y 60 h (derecha).

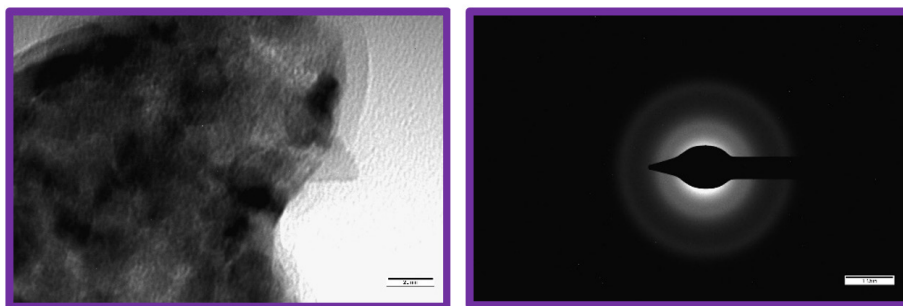
Los polvos de partida mezclados contienen una mezcla de partículas de Ti y Cu elemental. La molienda durante 1 hora hace que las partículas tengan una forma lamelar muy irregular pudiendo se distinguir las láminas de Ti y de Cu. Después de 5 horas de molienda (Figura 3a), las partículas adquieren una geometría más equiaxial y una composición más homogénea, y su tamaño, como lo muestran los análisis granulométricos, es el más grande de todas las muestras y está alcanzando los valores entre  $23.6 \mu\text{m}$  para  $D(0.1)$  y  $100.4 \mu\text{m}$  para  $D(0.9)$ . Después de 60 horas de molienda, el tamaño de partícula es de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$  (Figura 3b).

Los patrones de XRD de los polvos mezclados revelan picos bragg agudos correspondientes a los cristales de hcp Ti y fcc Cu. Para la primera etapa de la molienda, es decir, para 1 y 5 horas, como se muestra en la Figura 4, los picos de Ti y Cu se ensanchan, y sus intensidades disminuyen drásticamente debido al menor tamaño de cristalita y a la micro deformación más alta. Vale la pena señalar que, en esta etapa de la molienda, no hay evidencia de la formación de una fase amorfa. Después de 15 horas de molienda se reducen todos los picos de Ti y Cu en un solo pico a unos  $43^\circ$ . Este pico, en las siguientes horas de molienda, conduce a un pico difuso a 60 horas, lo que indica, que la mezcla de polvo elemental se ha transformado probablemente en una mezcla de material amorfo y nanocristalino.



**Figura 4.** XRD de la aleación  $Ti_{60}Cu_{40}$  molida durante diferentes tiempos de molienda.

Finalmente, para comprobar los resultados de rayos X y para comprender y reconocer la estructura local de los polvos molidos durante 60 horas se ha utilizado el análisis de TEM (Figura 5). Se han encontrado características típicas de una fase amorfa y nanocristalina, como se muestra tanto en las imágenes de campo claro como en los patrones de difracción de área seleccionada, lo que respalda los resultados de XRD.



**Figura 5.** TEM de la aleación  $Ti_{60}Cu_{40}$  molida durante 60 h.

## CONCLUSIONES

Se ha determinado que la fase amorfa/nanocrystalina, en la aleación  $Ti_{60}Cu_{40}$ , aparece después de 60 h de molienda. Durante este tiempo de molienda las partículas consiguen una forma cada vez más esférica y disminuye considerablemente su tamaño desde unos 30  $\mu m$  hasta unos 6  $\mu m$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a MINECO/FEDER, por financiar esta investigación en el marco de los Proyectos DPI2015-69550-C2-1-P y DPI2015-69550-C2-2-P.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, 46(1).
- [2] Yavari, A.R. (1995). Mechanically Prepared Nanocrystalline Materials. *Materials Transactions. The Japan Institute of Metals*, 36, 228.
- [3] Shingu, P.H. y Ishihara, K.N. (1995). Non-equilibrium Materials by Mechanical Alloying. *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, 36, 96.
- [4] Arrott, A. (1999). Production of Magnetically Soft Materials by Mechanical Milling. *Nanostructured Materials*, 12, 1135.
- [5] Zhang, D.L. (2004). Processing of Advanced Materials Using High-energy Mechanical Milling. *Progress in Materials Science*, 49, 537.
- [6] Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G., y Scarbrough J.O. (1983). Preparation of Amorphous  $Ni_{60}Nb_{40}$  by Mechanical Alloying. *Applied Physics Letters*, 43, 1017.
- [7] Aguilar, C., Guzman, P., Lascano, S., Parra, C., Bejar, L., Medina, A., Guzman, D. (2016). Solid solution and amorphous phase in Ti-Nb-Ta-Mn systems synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 346.
- [8] Zhernovenkova, Yu. V., Sviridova, T. A., Tcherdyntsev, V. V., Kaloshkin S. D., y Pomadchik A. L. (2007). Amorphous and quasicrystalline Ti-Ni-Zr powders synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 3429.
- [9] Dastanpoor, E., Enayati, M. H., y Karimzadeh, F. (2014). Synthesis of Cu-Zr-Al/ $Al_2O_3$  amorphous nanocomposite by mechanical alloying. *Advanced Powder Technology*, 25, 519.

- [10] Shengqi, X., Kesheng, Z., Xiaogang, L., Guang, R., y Jingen, Z. (2008). Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by mechanical alloying Cu with amorphous Cr (Mo). *Acta Materialia*, 56, 6050.
- [11] Akbarpour, M. R. y Moniri Javadhesari, S. (2017). Wear performance of novel nanostructured Ti-Cu intermetallic alloy as a potential material for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 882.
- [12] Zhang, E., Wang, X., Chen, M. y Hou, B. (2016). Effect of the existing form of Cu element on the mechanical properties, bio-corrosion and antibacterial properties of Ti-Cu alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 1210.
- [13] Okulov, I., Pauly, S., Kühn, U., Gargarella, P., y Eckert, J. (2013). Effect of microstructure on the mechanical properties of as-cast Ti-Nb-Al-Cu-Ni alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 33, 4795.
- [14] Osório, W.R., Cremasco, A., Protásio, N., Garcia, A., y Caram, R. (2010). Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications. *Electrochimica Acta*, 55, 759.