

# **Estudio comparativo de los efectos impuestos por los procesos de molienda criogénica y molienda de alta energía sobre el titanio**

## **Comparative study of the imposed effects by the process of cryogenic grinding and high energy milling of titanium**

*P. A. Rojas<sup>1</sup>, E. J. Lavernia<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Mecánica, Av. Los Carrera 01567, Quilpué, Chile.  
e-mail: paula.rojas.s@ucv.cl

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California Davis, USA  
e-mail: lavernia@ucdavis.edu

Este trabajo fue realizado con el objetivo de comparar las características microestructurales y composicionales impartidas por dos procesos de molienda sobre polvos de titanio puro. Los procesos de molienda evaluados fueron: criogénico en molino atritor y de alta energía en molino spex. Las características microestructurales evaluadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica fueron el tamaño y morfología de las partículas, y el tamaño de grano. Adicionalmente y mediante espectroscopia se evaluó la composición química del polvo después de cada molienda. Los resultados experimentales mostraron que polvos de titanio con un tamaño de 20 nm (nanocrystalino) pueden ser preparados usando la técnica de molienda criogénica. Durante la molienda, el tamaño de partícula se incrementa inicialmente desde los originales 55 micrones a un máximo de 125 micrones después de dos horas de molienda y decrece a 44 micrones después de ocho horas. Tanto el tamaño de partícula como el de grano se reducen cuando la razón bolas polvo (RBP) se incrementa. Los resultados obtenidos con molino Spex muestran que el tamaño de partícula y de grano disminuye cuando el tiempo de molienda aumenta. Los contenidos de oxígeno, nitrógeno y hierro también se incrementan en función del tiempo de molienda.

*Palabras clave:* aleación mecánica, pulvimetalurgia, titanio nanocrystalino

This work was carried out in order to compare the microstructural and compositional characteristics given as result of two ground processes on the pure titanium powder. The ground processes evaluated were: cryogenic in "atritor" grinder and high energy in "spex" grinder. The microstructural characteristics evaluated by means of X-Rays diffraction and electronic microscope were the size and morphology of the particles and the size of the grain. Additionally, powder chemical composition after each ground process, was evaluated by means of spectroscopy. Experimental results demonstrated that less than 20 nm powder nanocrystalline titanium can be prepared by means of cryogenic ground. Durin the ground, particle size initially increases from original 55 micrometers to a maximum of 125 micrometers after two hours of ground, and decreases to 44 micrometers after the eight hours. Both the the particle and the grain size decrease as the balls-grain ration (RBP) increases. The oxygen, nitrogen and iron levels are also increased in relation to the ground time.

*Keywords:* mechanical alloying, powder metallurgy, nanocrystalline titanium.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales nanocristalinos, han atraído el interés de muchos científicos debido a su combinación en muchos casos única de propiedades físicas y mecánicas, las cuales en muchos casos son superiores a la de los mismos materiales pero con mayores tamaños de grano [1-4]. Recientemente, el proceso de molienda criogénica ha atraído el interés de los investigadores por la posibilidad que otorga de generar estructuras nanocristalinas como Ni, Al, Fe, y Zn [5-10].

Los mecanismos que gobiernan la evolución de una microestructura a una nanoestructura se han discutido y resumido en varios documentos [4, 6, 11]. De acuerdo a Fecht et al.[4], la evolución o refinamiento de tamaño de grano mediante molienda incluye tres fases: (1) deformación localizada que genera un incremento en la densidad de dislocaciones; (2) aniquilación de dislocaciones y recombinación que conducen a la formación de bordes de ángulo pequeño y (3) el desarrollo de nuevos granos con ordenamiento aleatorio entre los granos vecinos.

La molienda criogénica por su parte, posee varias características que la distinguen del aleado mecánico convencional, incluyendo su velocidad de deformación y el hecho que la molienda se desarrolla íntegramente a temperaturas donde los procesos dinámicos de recuperación y/o recristalización, no ocurren. En los estudios relacionados [5-7], se ha informado que el tiempo de molienda requerido para alcanzar un tamaño de grano final fue significativamente más corto en molienda criogénica que en molienda convencional, lo que se atribuye precisamente a la supresión del efecto de la recuperación a las temperaturas criogénicas [6].

La obtención de aleaciones base titanio nanocristalinas ha sido estudiada usando aleado mecánico a temperatura ambiente [11-12]. De hecho, investigaciones recientes han demostrado que el titanio comercialmente puro, puede ser obtenido con una estructura nanométrica cuando es sometido a procesos como “equal channel angular pressing” (ECAP) y “high pressure torsión” (HPT) [13-15]. Una de las ventajas de estos métodos por sobre la molienda (o el aleado mecánico) es que ellos producen muestras en estado sólido y sin porosidad, debido a que no se requiere de un proceso de consolidación posterior, sin embargo, poseen desventajas. En ECAP por ejemplo, se ha demostrado que la evolución microestructural del Ti no es homogénea y que el tamaño de los granos puede estar bajo los 100 nm en algunos sectores, pero también por sobre este valor, llegando incluso a valores sobre los 600 nm, lo que claramente no puede ser considerado como nanocristalino [13-15].

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la factibilidad de producir titanio nanocristalino mediante molienda mecánica. El molino SPEX fue seleccionado debido a que las transformaciones toman lugar en periodos de molienda relativamente cortos y la molienda criogénica en molino atritor fue seleccionada por su supresión del efecto de la recuperación, lo que también reduce los tiempos de molienda comparando con molinos de tipo planetario [16-18].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La molienda convencional de alta energía fue la realizada en molino SPEX8000D, se empleó Ti, -325 malla (Alfa Aesa Inc), nitrógeno como atmósfera de control, contenedores y bolas de acero, razón bolas:polvo de 20:1 y se evaluó un periodo de tiempo entre 3 y 12 horas. La molienda criogénica, que fue realizada en molino attritor Szegvari, Type: 01 HD, Union Process Co. La velocidad del molino fue de 500 rpm y la razón bolas:polvo usada fue de 30:1. La temperatura criogénica de  $-180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  en este molino fue alcanzada gracias al flujo continuo de nitrógeno líquido. El contenedor y las bolas empleadas fueron de acero inoxidable. Los tiempos estudiados se variaron entre 0,25 y 8 horas.

Los análisis de composición química, en lo relativo al hierro, fueron realizados por Luvak Inc. Los contenidos de O, N, H, y C fueron determinados usando un LECO TCH600. La difracción de rayos X fueron realizadas en un difractómetro Scintag XDS 2000 con Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm). El tamaño de partículas se analizó en un equipo A COULTER LS y mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio FEI XL-30SFEG. Adicionalmente se realizaron observaciones en un microscopio electrónico de transmisión en un PHILIPS CM20.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Molienda en SPEX

En primer lugar se observó que el tamaño de partícula original, -325# o 44 $\mu\text{m}$ , se incrementó durante las primeras 3h, alcanzado los 61 $\mu\text{m}$ , y luego se redujo nuevamente a 40 $\mu\text{m}$  con 6 horas y finalmente a 30 $\mu\text{m}$  con 12 horas de molienda. Como se muestra en la figura 1, los resultados obtenidos en el analizador fueron corroborados con valores obtenidos de la observación con MEB de las partículas y que únicamente consideran los valores de largo y ancho, pero no los espesores. La formación de partículas con estas características morfológicas es característica de materiales dúctiles como metales [16-18]. En el aleado mecánico, (más de una fase inicial) cuando los polvos iniciales son de naturaleza dúctil, en los primeros instantes de la molienda, se produce una gran deformación, causada por las múltiples interacciones con los medios de molienda y la capacidad de los materiales dúctiles de deformarse plásticamente. En estas primeras etapas es muy característica la adquisición de morfologías de tipo laminar. A medida que el tiempo de aleado se incrementa, las láminas reducen su espesor y además comienzan a soldarse entre sí, dando lugar a una estructura del tipo “multicapas”. Después de alcanzar un alto grado de deformación, reducción del espesor y soldadura comienza a ser relevante la fractura, produciendo la reducción de tamaño y la formación de partículas del tipo equiaxial. En esta etapa de evolución del proceso se logra una mezcla muy íntima, pero aún no hay aleado [19-20]. Aparentemente la fineza de la estructura y la gran cantidad de defectos reticulares, sumadas a la elevación local de temperatura durante las colisiones, promueven los procesos difusionales requeridos para la generación de fases con características distintas a las originales. Evidentemente, cuando el proceso alcanza este estado de evolución, la caracterización morfológica óptica se hace muy difícil. Normalmente, la evolución del proceso se estudia mediante técnicas como microscopía electrónica y difracción de rayos x

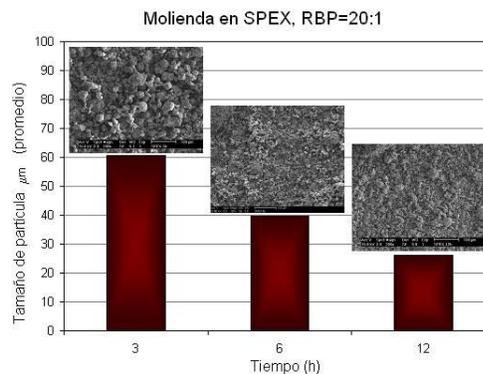


Figura 1

Relación entre tamaño de partícula y el tiempo de molienda encontrada para Ti puro en molino SPEX.

Con los resultados de difracción de rayos x (DRX), figura 2, se pudo constatar que la razón 20:1 resulta lo suficientemente poderosa como para llegar a fragmentar los granos originales de titanio hasta una escala nanocrystalina después de 3 horas de molienda. También se puede observar en estos difractogramas, la ausencia de óxidos u otras fases las que eventualmente podrían haberse formado durante la molienda. La intensidad de los picos de difracción del titanio se redujo notablemente a las 6 horas, perdiéndose en el background los picos correspondientes a los planos que difractan ángulos superiores a  $2\theta=42^\circ$ . Este comportamiento, más notorio a las 12 horas, se puede atribuir al refinamiento estructural a una escala inferior a los 10 nm [21]. En este rango, el material es prácticamente amorfo ante los rayos X y para determinar efectivamente el tamaño de los granos es necesario emplear difracción de electrones en un MET.

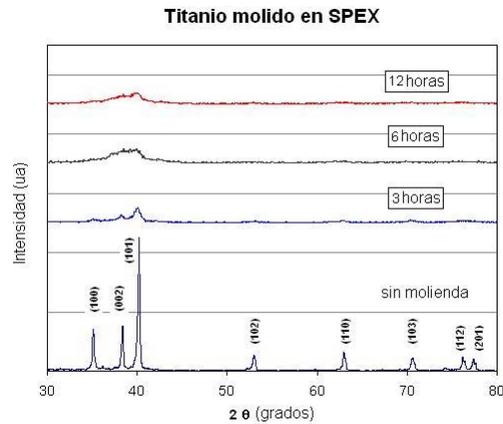


Figura 2

Difractogramas de titanio molido mecánicamente en SPEX (20:1) y de Ti puro sin moler.

Las observaciones realizadas con MET permitieron corroborar la información extraída de los difractogramas, es decir, el carácter nanométrico del titanio tras la molienda mecánica, figura 3. Los resultados se resumen en la tabla 1.

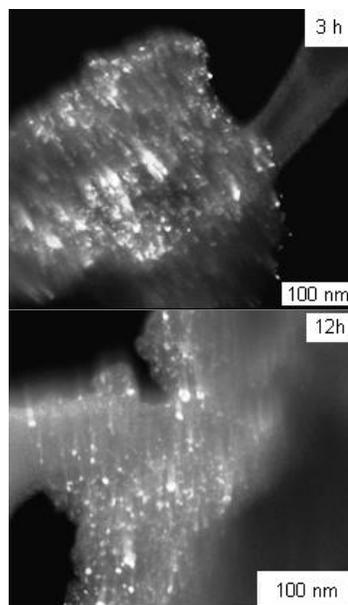


Figura 3

Micrografías obtenidas en MET (campo oscuro) de partículas de titanio molidas en SPEX.

Tabla 1  
Tamaños de cristalita del Ti, SPEX

Tiempo (b)	Tamaño (nm)	Método
3	15-20	DRX-MET
6	4-6	MET
12	4-6	MET

Al comparar los valores de DRX y MET se comprende el porqué los difractogramas no son capaces de revelar con claridad los picos de difracción del Ti tras las 6 horas de molienda, efectivamente los granos son muy pequeños para que esta técnica pueda resolver las difracciones con claridad. En este sentido, existe controversia entre los investigadores sobre si interpretar estos resultados como una amorfización parcial de la estructura o sólo como un refinamiento muy pronunciado [19-21]. El primer trabajo en el que se informó de amorfización por molienda mecánica fue el realizado por Yermakov y col, en 1981, hecho que fue precisamente corroborado por la ausencia de señales de difracción en DRX [22]. Con el pasar del tiempo y la aplicación de diferentes técnicas de análisis se ha demostrado en numerosos casos que, muestras “amorfas” según los resultados de difracción de rayos X resultan con tamaños de cristalita inferiores a los 20 nm, lo que efectivamente ratifica que para materiales compuestos por granos de este tamaño o inferiores, el área de los bordes de grano dificulta la difracción de los rayos X y promueve la difracción con muy bajas intensidades.

Por otra parte, al evaluar la composición química de las muestras sometidas a molienda mecánica se detectó la presencia de impurezas en los polvos, las de mayor relevancia fueron hierro y nitrógeno, en el caso del primero, el contenido de este se incrementa con el tiempo de molienda a diferencia del nitrógeno que aparentemente se hace asintótico tras las 6 horas de molienda, Tabla 2.

Tabla 2  
Composición química de las muestras después de las moliendas en SPEX

Tiempo de molienda (h)	% peso		
	O	N	Fe
0	0,672	1,140	0,055
3	0,989	2,505	1,120
6	1,220	5,045	1,725
12	1,315	4,525	5,610

Debido a que proceso promueve el endurecimiento por deformación de materiales, éstos pueden promover el desgaste de los contenedores y bolas. Si estos últimos son de acero, el desgaste promoverá la contaminación del material al interior del contenedor, principalmente con hierro. Los contenidos de hierro normalmente no son informados, pero, desde hace algún tiempo, algunos investigadores han comenzado a relacionar a este elemento con efectos que eventualmente podría promover en los materiales sometidos al proceso [23]. En particular con respecto al titanio, el hierro presenta una solubilidad sólida muy limitada, que alcanza -en el equilibrio- un máximo de 0,08% en peso a 590°C y forma los compuestos Fe<sub>2</sub>Ti y FeTi. Claramente bajo las condiciones en que se desarrollaron las moliendas, no se formaron los compuestos antes señalados pero no se descarta que el hierro pudiese tener un efecto en otras propiedades no evaluadas en este trabajo.

Al igual que el hierro, se corroboró la presencia de nitrógeno, los contenidos de ambos elementos se incrementaron con el tiempo de molienda. A diferencia del hierro que proviene de las bolas y el contenedor, el nitrógeno fue incorporado a partir de una fase gaseosa, la atmósfera de

control. Este elemento no metálico, se solubiliza en el titanio alcanzando un máximo de solubilidad cercano al 8% en peso a los 1000°C y además también reacciona para formar los compuestos  $Ti_2N$  y  $TiN(1-x)$ . Los DRX no mostraron tampoco la presencia de estas fases, pero considerando la mayor solubilidad que presentan estos elementos en equilibrio, es posible que, efectivamente parte del nitrógeno se encuentre formando una solución sólida de tipo intersticial con el titanio.

Finalmente, el último elemento detectado fue oxígeno, que al igual que el nitrógeno se incorpora desde una fase gaseosa, pero externa al sistema, lo que demuestra que el sellado de los contenedores no fue completo y que se filtró algo de oxígeno durante las moliendas. El oxígeno es un no metal que, como el nitrógeno reacciona con el titanio, en este caso se pueden formar  $TiO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  y  $Ti_3O_5$ . El oxígeno también presenta solubilidad en estado sólido, alcanzando un máximo de casi 14% en peso sobre los 1750°C. Al igual que en el caso de los otros elementos, en los difractogramas no se detectó ninguna de estas fases pero, a diferencia de lo que ocurre con Fe y N, la formación de óxidos de titanio es mucho más favorable termodinámicamente hablando, por lo que, no se descarta la posibilidad de que fases como  $TiO_2$  pudiesen haberse formado pero su cantidad resultó indetectable con esta técnica.

Como se ha señalado anteriormente, los análisis químicos mostraron que tras la molienda el material es contaminado por diferentes elementos (Fe, O y N) durante el proceso, lo cual, puede no implicar la formación de nuevas fases pero es posible que modifique las propiedades físicas y mecánicas del material. De hecho, el efecto de estos elementos es tan importante que Chalmers y King han obtenido una relación empírica para la dureza brinell (BHN) del titanio considerando N, O, C y Fe, dicha expresión es:  $BHN = 196 \sqrt{\%N} + 158\sqrt{\%O} + 45\sqrt{\%C} + 20\sqrt{\%Fe} + 57$  [24]. Considerando sólo esta fórmula, el titanio original tendría 400 BHN y a medida que se aumenta el tiempo de molienda, dado que aumenta el contenido de impurezas tendríamos un endurecimiento como el que se presenta en la figura 4.

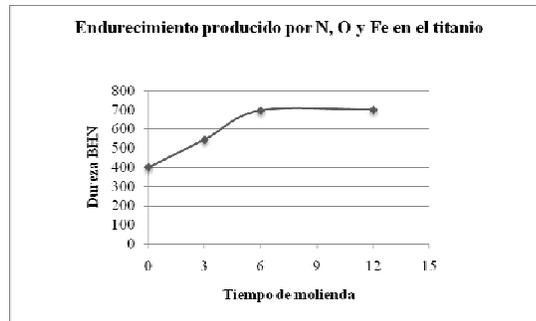


Figura 4.

Endurecimiento calculado propiciado únicamente por los elementos incorporados durante el proceso de molienda en SPEX.

### 3.2. Molienda en atritor Szegvari.

De acuerdo a las observaciones realizadas con microscopía electrónica de barrido, tras la molienda criogénica se observó que el tamaño de partícula original se incrementó hasta cierto tiempo, en este caso 2 horas de molienda, y posteriormente comenzó a reducirse como se aprecia en la figura 5, es decir, primero se formaron partículas de mayor tamaño, hecho que denota la acción de la soldadura, pero tras las 2 horas comenzó a hacerse más preponderante la fractura de dichas partículas.

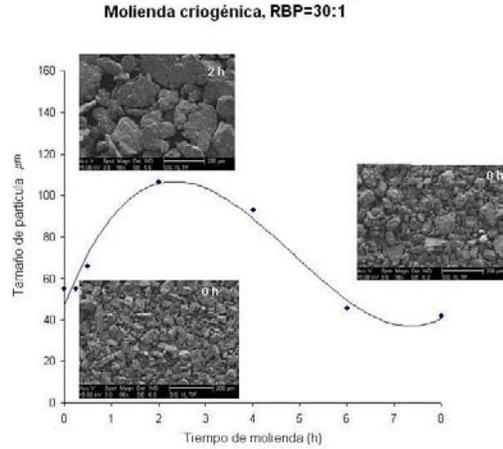


Figura 5

Relación entre tamaño de partícula y el tiempo de molienda encontrada para Ti puro en molino Atritor.

En términos de la difracción, se pudo comprobar que a pesar de emplear una mayor RBP o tiempos más prolongados, los granos de titanio no se reducen a la velocidad que lo hacen en molienda con SPEX, sin embargo si se observa reducción de tamaño en función del tiempo, figura 6.

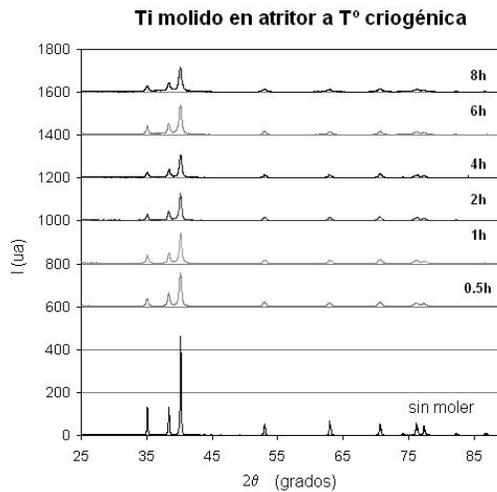


Figura 6

Difractogramas de titanio molido mecánicamente en atritor (30:1) y de Ti puro sin moler.

De acuerdo a los valores calculados, el titanio no se reduce más allá de los 21 nm al ser sometido a molienda criogénica por 8 horas con una RBP=30:1, Tabla 3.

Börner y Eckert [25] han propuesto que el tamaño mínimo de cristalita alcanzado por molienda está determinado por una competencia entre deformación plástica vía movimiento de dislocaciones que tiende a reducir el tamaño de grano y la recuperación y recrystalización que tienden a incrementar el tamaño de grano. En este sentido, empleando molienda criogénica se reduce la recuperación y recrystalización y se favorece sólo la reducción de tamaño, si comparamos

con molienda convencional. Sin embargo, dados los resultados obtenidos en este trabajo, hemos confirmado que existen otros factores de molienda que inciden en este proceso.

Tabla 3  
Tamaños de cristalita del Ti, atritor determinados por DRX.

Tiempo (b)	Tamaño (nm)
0,25	27
1	31
2	25
4	22
6	21
8	21

Adicionalmente al efecto de las variables de proceso, investigadores como Mohamed y Xun [26] han informado sobre correlaciones entre el tamaño mínimo de cristalita y parámetros del material. Los tamaños mínimos de algunos elementos ( $d_{\min}$ ) se encuentran dentro de los valores presentados en la Tabla 4 junto con sus energías de activación  $Q$ , vector de Burgers y estructura cristalina. Como puede verse en esta tabla, los valores para metales hexagonales como el titanio se encuentran bajo los encontrados en molienda criogénica pero sobre los encontrados en la molienda convencional. Muchas de las diferencias aquí encontradas se deben a las diferentes condiciones de molienda, las que pueden encontrarse en cada referencia.

Tabla 4  
Datos para algunos metales [25-26]

Metal	$d_{\min}$ (nm)	$Q$ kJ/mol	$b$ (nm)	Estructura cristalina
Ag	22-25	189	0.288	FCC
Cu	14-20.5	197	0.255	FCC
Ni	8-11.7	289	0.249	FCC
Fe $\alpha$	3-8.1	281	0.248	BCC
Cr	9-8.6	306	0.249	BCC
Nb	8-9	420	0.286	BCC
Co	10-14	260	0.25	HCP
Zr	12-13	189	0.317	HCP

El análisis microscópico realizado mediante microscopio electrónico de transmisión de las partículas después de la molienda, corroboró el tamaño de cristalita determinado mediante difracción de rayos X. Efectivamente en casi la totalidad de los casos en que los difractogramas permitieron calcular el tamaño de cristalita, los valores fueron prácticamente los mismos que los medidos mediante microscopía electrónica de transmisión.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir lo siguiente:

Mediante molienda SPEX el tamaño de grano del titanio rápidamente es reducido a niveles nanocristalinos, llegando incluso a niveles inferiores a los 10 nm.

Al incrementar el tiempo de molienda los niveles de nitrógeno aumentan en molienda SPEX, pero aparentemente se estabilizan a 6 horas, lo que no ocurre con el hierro, impureza que muestra un incremento casi proporcional al tiempo de molienda.

Las impurezas pueden generar en el titanio un fuerte endurecimiento si están presentes en solución sólida, dicho endurecimiento sería adicional al generado por el refinamiento microestructural.

Comparada con la molienda criogénica, la molienda en SPEX resultó más efectiva en reducir el tamaño de cristalita del titanio.

En ambas moliendas se verificó un incremento inicial en el tamaño de partícula que luego se redujo con el tiempo de molienda.

De acuerdo con los resultados, titanio con un tamaño de cristalita menor a los 10 nm puede ser fabricado mediante molienda de alta energía con una RBP=20:1 en tan sólo 6 horas mientras que con criogénica se puede obtener un tamaño de 20 nm tras 8 horas con una RBP= 30:1.

#### REFERENCIAS

- [1] H. Gleiter: Acta Mater., 2000, vol. 48, pp. 1-29.
- [2] K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh: Acta Mater., 2003, vol. 51, pp. 5743-74.
- [3] C.C. Koch: nanostr. Mater., 1997, vol. 9, pp.13.
- [4] H.J. Fecht: nanostr. Mater., 1995, vol. 6, pp.33.
- [5] J. He, and E.J. Lavernia: J. Mater. Res., 2001, vol.16, pp. 2724-32.
- [6] F. Zhou, S. Nutt, C.C. Bampton, and E.J. Lavernia: Metall. & Mater. Trans., 2003, vol. 34A, pp. 1985-92.
- [7] Y. Xun, E.J. Lavernia, and F. A. Mohamed: Metall. & Mater. Trans., 2004, vol. 35A, pp. 573-581.
- [8] V.L. Tellkamp, A. Melmed, and E.J. Lavernia: Metall. & Mater. Trans., 2004, vol. 32A, pp. 2335-43.
- [9] V.L. Tellkamp, S. Dallek, D. Cheng, and E.J. Lavernia: J. Mater. Res., 2001, vol.16 (4), pp. 938-944
- [10] B. Huang, R.J. Perez, and E.J. Lavernia: Mater. Sci. Eng., 1998, vol. A255, pp. 124-132.
- [11] C. Suryanarayana: Progr. Mater. Sci., 2001, vol. 46 (1-2), pp.1-184.
- [12] F. Sun, and F. H. Froes: Journal of Alloys and Compounds, 2002, vol. 340, pp. 220-225.
- [13] Y.T. Zhou, J. Y. Huang, J. Gubicza, T. Ungar, Y. M. Wang, E. Ma, and R. Z. Valiev: J. Mater. Res., 2003, vol.18, pp. 1908-17.
- [14] V. Stolyarov, Y. Zhu, T. Lowe, and R. Valiev: Mater. Sci. Eng., 2001, vol. A303, pp. 82-89.
- [15] V. Stolyarov, Y. Zhu, I. Alexandrov, T. Lowe, and R. Valiev: Mat. Sci. Eng., 2001, vol. A299, pp. 59-67.
- [16] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001), pp. 1-184.
- [17] L. Lu and M- O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
- [18] P. R. Soni, "Mechanical Alloying", Cambridge International Science Publishing, UK, 2000.
- [19] Benjamin J.S., Metallurgical Transactions Vol 1, 1970, pp. 2943 - 2951.
- [20] Benjamin J.S. and Volin T.E, Metallurgical Transactions Vol 5, 1974, pp.1929 - 1934.
- [21] Rojas P. "Estudio del compuesto intermetálico Mg<sub>2</sub>Ni obtenido a través de Aleado Mecánico", Tesis doctoral, USACH, 2003.
- [22] Schwarz R. and Koch C., Appl. Phys. Lett. 49 1986, pp.146-148.
- [23] Guzman D. "Estudio de la fabricación y respuesta frente a la hidrogenación de aleaciones Mg-Ni". Tesis doctoral, USACH, 2008.
- [24] Ch. R. Brooks, Heat Treatment: Structure and Properties of Nonferrous Alloys, ASM, 1982.
- [25] Börner, I., Eckert, J, (1996) Mater. Sci. For. 269-272: 999-1004.
- [26] Mohamed F, Xun Y. Materials Science and Engineering A354 (2003) 133-139.