

Proyectos Modulares

Revista

Edición
23A



UNIVERSIDAD DE
GUADALAJARA
Red Universitaria de Jalisco

CUCEI

LICENCIATURA
EN CIENCIA DE
MATERIALES



Proyectos Modulares

Revista

Edición
23A

EDITORES

Lorenzo Gildo Ortiz
Mariela Bravo Sánchez

COMITÉ DE PROYECTOS MODULARES

Erick Omar Cisneros López
Jonatan Pérez Álvarez
Oscar Ceballos Sánchez

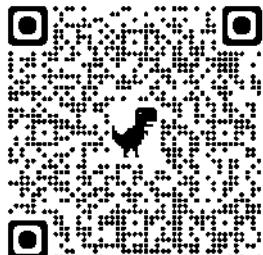
DISEÑO EDITORIAL

Mariela Bravo Sánchez

Licenciatura en Ciencia de Materiales
Departamento de Física
Centro Universitario de Ciencias Exactas E Ingenierías
Universidad de Guadalajara

PUBLICACIÓN

24 de abril del 2023
Guadalajara, Jalisco, México.



Carta de los editores

La Licenciatura en Ciencia de Materiales es un programa académico adscrito a la Secretaría Académica del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Nuestro objetivo es formar profesionistas con una base científica sólida y con las habilidades para entender las propiedades de los materiales y que sean capaces de proponer mecanismos y procesos orientados a su mejor aprovechamiento. Profesionales que participen en la investigación, innovación y aplicación de materiales, así como en el diseño, desarrollo y evaluación de metodologías para innovar procesos en la industria de la transformación, de manera sustentable y eficiente.

El plan de estudios de la Licenciatura en Ciencia de Materiales se configura en un esquema modular, en donde cada módulo corresponde a los ejes epistémicos de la carrera y son núcleos de formación que agrupan una serie de cursos, talleres, laboratorios y actividades. Los tres módulos que componen el programa son: 1) Estructura y composición de materiales, 2) Síntesis y procesamiento de materiales y 3) Propiedades y desempeño de materiales. Cada uno de los módulos definen competencias que el estudiante adquiere y que, a su vez, articulan las competencias de los egresados para desarrollarse exitosamente en el entorno profesional.

Para garantizar la formación por competencias los estudiantes realizan proyectos vinculados a cada uno de los módulos. Dichos proyectos modulares tienen como objetivo que el estudiante tome un problema de la realidad, lo lleve al terreno de su disciplina y regrese una solución que lo resuelva de manera eficaz. Son trabajos planeados y estructurados, en donde el estudiante integra el conocimiento del módulo correspondiente y demuestra diferentes habilidades y competencias, ya sea en forma experimental o teórica.

Cada ciclo escolar, se programan presentaciones de los proyectos modulares por parte de los estudiantes. Para ello, los participantes entregan un documento describiendo su proyecto, del cual, dos revisores asignados evalúan la calidad, estructura, pertinencia y preparación del proyecto. Posteriormente, exponen en forma oral sus trabajos a la comunidad de estudiantes y profesores en un ejercicio que enriquece su formación y trayectoria académica.

En este sentido, la iniciativa de esta *Revista de Proyectos Modulares* tiene como objetivo reconocer el esfuerzo de los estudiantes y directores de los trabajos, quienes realizan proyectos de calidad y alineados a las tendencias nacionales e internacionales de la profesión y la resolución de problemas en un contexto global; así como a los revisores que se encargan de revisar y evaluar los proyectos. Así, se busca que la *Revista de Proyectos Modulares* sea un instrumento de comunicación que permita incentivar a los estudiantes, así como divulgar el conocimiento generado entre la comunidad académica y la sociedad en general.

Alain Eduardo Verduzco Suárez	2
Alejandro Benavides Avalos	16
Carlos Alejandro Camacho Cosio	30
Dante Aramis Salcedo Gabiño	41
Diana Karen Serena Carapia	55
Diego Benjamín Medina Salas	63
Edgar Ivan Villaseñor Gómez	77
Elsa Maria Ruiz Verdiguel	92
Francisco Alejandro Peña Silva	102
Javier Alejandro Mier Hernández	111
José de Jesús de la Mora Robles	129
Juan Arias López	141
Juan Armando Meza Medina	150
Kelly Samantha Tovar Martínez	161
Kevin Villarreal Heredia	203
Laura Paola Quintero Mendoza	216
Lizzeth Gómez Santiago	229
Luisa Yareli Escoto Ortiz	240
Marcos Pimentel Palacios	258
María Scarlet Hermosillo Magaña	280
Muriel Fregoso Mora	291
Oscar Daniel Lupercio Madero	301
Oscar Rafael González Camacho	323
Rafael Alejandro Magaña Mireles	330
Wendy Yazmín Aceves Díaz	351
Revisores de proyectos modulares 2023A	366



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

“FOTOCATÁLISIS CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA DEGRADAR EL COLORANTE AZUL DE METILENO”

Verduzco Suarez Alain Eduardo Departamento de física, Centro Universitario De Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco, 44430, México. jose.quinones@academicos.udg.mx

Resumen

En este proyecto se estudiará la actividad foto catalítica para degradar el colorante azul de metíleno en solución acuosa con diferentes tiempos de irradiación y diferentes soluciones de NPs (nanopartículas), para conocer la influencia y reacción entre los anteriores factores para su posible aplicación en aguas residuales con colorantes. Para eso se prepararon 6 soluciones de azul de metíleno con distintas soluciones de NPs de TiO₂ y se probaron 5 tiempos de exposición a una lámpara comercial de luz ultravioleta que emite entre 350 y 390 nm, los tiempos de irradiación fueron de 2 horas en intervalos de 30 minutos. Se utilizó como indicador la diferencia de las absorbancias entre las soluciones de azul de metíleno antes y después de ser irradiadas, por medio de espectrofotometría UV-Visible con un rango de 400 a 800 nm. Además, se obtuvieron los porcentajes de degradación entre cada muestra.

Introducción

En un estudio realizado por Chacón et al. [1], reportan la optimización de los procesos de oxidación avanzada, concentrándose en la mineralización de compuestos colorantes en aguas residuales, por medio de un proceso foto-fenton, utilizando energía solar, un aspecto muy interesante por los resultados obtenidos donde se dice que este proceso de oxidación avanzada son métodos prometedores para reducir al máximo compuestos orgánicos no biodegradables, presentes en aguas residuales.

Los factores cualitativos y cuantitativos que intervienen en el posible desarrollo del proceso foto-fenton mencionados en la investigación de [1], el uso de peróxido de hidrógeno, sales ferrosas y la energía aplicada como la radiación ultravioleta, radiación visible o una combinación de ambas, se convierten en puntos claves en el proceso para la creación de especies altamente energéticas de bajo valor de producción y con capacidad de modificar las estructuras de las especies contaminantes.

En la investigación de Garcés [2] entendieron la aplicación de los procesos de oxidación avanzada en la degradación en naranja de reactivo 84, usado como una tecnología para degradar contaminantes en afluentes de la industria textil, y por los resultados obtenidos, llegaron a concluir que esta técnica permite degradar y mineralizar el colorante obteniendo eficiencias considerables.

El trabajo reportado en [3]. Muestra que mediante un sistema foto catalítico con radiación UV y el TiO₂ como catalizador, manejaron las variables de operación del sistema y evaluaron su efecto sobre la remoción del azocolorante azul-71 de un afluente líquido textil.

Para determinar la eficiencia midieron concentraciones residuales utilizando un espectrofotómetro UV-Visible

Mecanismo de reacción de la fotocatálisis heterogénea

Un mecanismo foto catalítico global se obtiene mediante cuatro etapas como se ilustra en la Figura 1, que se resumen en la transferencia del reactivo a la superficie del catalizador, la adsorción de los reactivos, reacción en la fase adsorbida, desorción de los productos; todas ellas se desarrollan bajo irradiación.

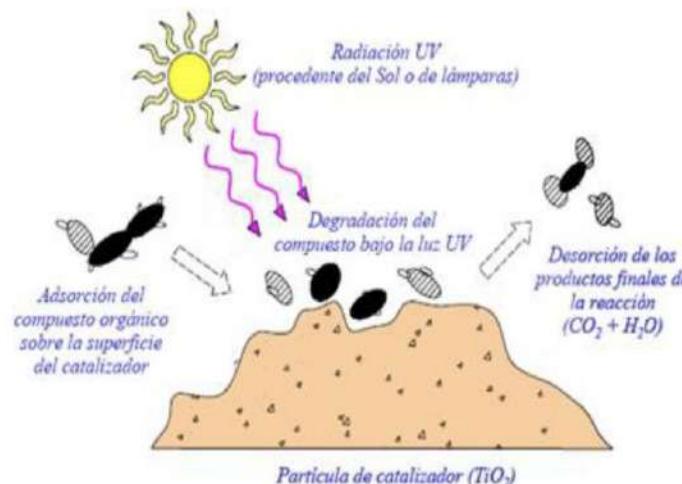


Figura 1: Etapas de desarrollo de fotocatálisis heterogénea con un catalizador de dióxido de titanio [4].

La fotocatálisis heterogénea, es una auténtica tecnología que se desarrolla teniendo como base un mecanismo de catálisis convencional, en donde se toma un papel importante la influencia del catalizador sólido y la energía fotónica [4].

En el mecanismo que se ilustra en la figura 1, una partícula de semiconductor es excitada por medio de la incidencia de un haz de luz con energía suficiente para generar pares electrón-hueco, condición necesaria para el desarrollo de este mecanismo, en los cuales se presenta una vida media muy corta; estos electrones producto de la excitación deben moverse y reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie [4].

En la catálisis se observan los diferentes componentes que intervienen en la reacción: el agente oxidante y el agente reductor, los cuales en un mecanismo de oxidación de materia orgánica el O_2 es el agente oxidante y materia orgánica el agente reductor.

Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

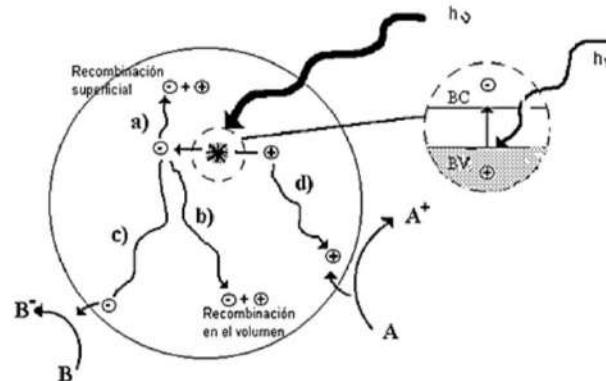


Figura 2: cambios en la interfaz semiconductor-electrolito por impacto de iluminación [5].

Normalmente el potencial oxidante de la banda de valencia y la banda de conducción de un semiconductor son de +1 a +3.5 V y de +0.5 a -1.5 V, respectivamente [5]. Cuando las especies redox son adsorbidas en la partícula de semiconductor y obtiene el impacto de la energía por iluminación, se producen en forma simultánea sobre la superficie de un semiconductor las reacciones de oxidación y reducción.

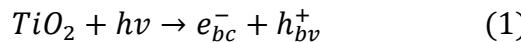
El rendimiento cuántico debido al efecto de un fotón absorbido teniendo en cuenta como referencia la conversión química, tiende a ser bajo, sin embargo, se nota aparentemente un rendimiento elevado, considerando la conversión en función del tiempo, en el cual se utiliza la luz solar o iluminación con lámparas [6]. La generación de los radicales HO⁻ y/u otros radicales, es importante en este mecanismo; estos son generados por efecto de los huecos, ya que, ante el proceso de migración a la superficie, se produce la reacción con sustancias adsorbidas, por ejemplo, el agua con los iones OH⁻ adsorbidos.

Normalmente en su aplicación en soluciones a los problemas ambientales, es necesario, contar con un medio aeróbico, debido a que la presencia del oxígeno es indispensable porque actúa como la principal especie aceptora de electrones, condición que permite dar continuidad al proceso redox. Cabe mencionar, los inconvenientes que generan la presencia de iones metálicos nobles o pesados, ya que los electrones de la banda de conducción reaccionarían con estos iones, reduciéndolos a un estado de oxidación más bajo produciendo la formación de óxidos metálicos que precipitan sobre el semiconductor.

Por la información otorgada por [7] podemos entender mejor como se genera la destrucción de los contaminantes, la cual tiene como punto de partida la generación del par hueco-electrón y las reacciones que se generan en el catalizador en esta condición, donde se puede producir la captura, recombinación o participación en la interfase.

Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

En el trabajo publicado por [8] se determina que: “por la absorción de energía importada por un fotón, un electrón de la banda de Valencia es transferido a la banda de conducción, lo que produce un hueco en la primera”.



Esto produce la formación de las bandas de valencia y conducción en el semiconductor, las especies intervienen en reacciones redox con diversas especies químicas.

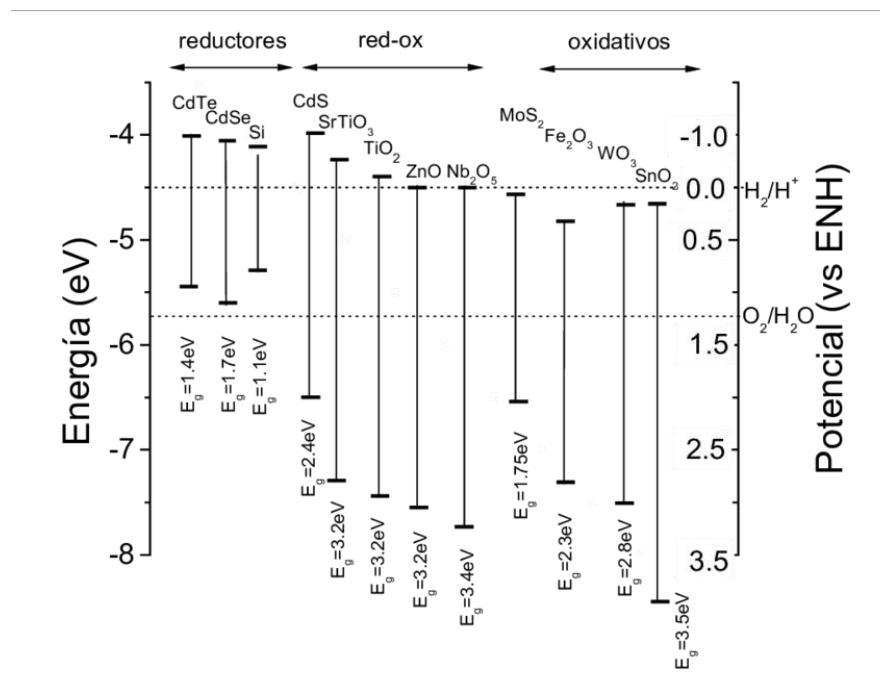
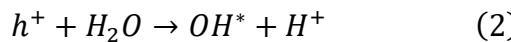


Figura 3. Bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. [6]

Un mecanismo de fotocatálisis puede ser aplicado en un medio acuoso contaminado, tiene como factores importantes el oxígeno molecular y otras especies disueltas. “El mecanismo de eliminación de contaminantes es función de la formación de huecos, lugar donde reaccionan las especies adsorbidas, sin tener en cuenta la formación de huecos, lugar en el que reaccionan las especies adsorbidas, pero la formación de grupos OH- superficiales generan los radicales hidroxilos, que son retenidos en la superficie del catalizador” [6], explicado en las ecuaciones siguientes:





Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

En los radicales hidroxilos se aprecia un alto potencial de reacción y es de una de las especies que actúa desestabilizado, la estructura de muchas moléculas de tipo orgánico e inorgánico, y el proceso de oxidación sigue dando como resultado la mineralización completa de las especies contaminantes. Cabe recalcar que debemos mencionar a los compuestos orgánicos, los que se oxidan y forman dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos. Por otro lado, los electrones posicionados en la banda de conducción se encargan de reducir al O₂ adsorbido formando radical superóxido.

Catalizadores

Con el contenido de los párrafos anteriores hace énfasis en que los materiales actúan como catalizadores deben tener características específicas entre estas, llevar a cabo reacciones foto sensibilizadas.[7] resalta que;” algunos de estos catalizadores son TiO₂, ZnO, CdS, óxido de hierro, WO₃, ZnS, etc., su uso es una ventaja económica debido a la relativa poca energía que requieren para excitarse, tal es así que tienden a utilizar parte de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre, lo cual incrementa el interés para un aprovechamiento de la luz solar”. Además, los óxidos metálicos son semiconductores de banda ancha, entre ellos destaca el TiO₂, siendo uno de los más utilizados en estos mecanismos por su estabilidad química, su amplio rango de pH y otras características relacionadas a la absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

La fotocatálisis heterogénea, es usada con múltiples semiconductores como Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂, entre estos el que más resalta es el dióxido de titanio por mayor uso debido a que presenta una mayor actividad foto catalítica, es inocuo y a la vez estable en soluciones acuosas [9].

Al ser usada la fotocatálisis heterogénea en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, ha demostrado amplia efectividad sobre la reducción de la carga orgánica total, así podemos describir su efecto sobre la degradación y mineralización de colorantes, así como del cromo VI y la oxidación de fenoles, es recomendable seleccionar un fotocatalizador teniendo en cuenta las características del agua residual a tratar mediante proceso fotocatálisis heterogénea [10].

Un fotocatalizador tendrá que reunir ciertas características como: poseer un potencial redox de la banda de conducción positivo para tener el efecto deseado sobre la mineralización de la materia orgánica; la activación ocurre cuando en el rango de luz visible para aprovechar la luz solar; tendrá que resistir a la foto corrosión, su uso debe tener cero problemas de toxicidad, y finalmente la catálisis debe reducir el oxígeno [10].

Características de los catalizadores

Los fenómenos catalizadores tienden a ser variados, sin embargo, una de las más factibles clasificaciones son catálisis homogénea y heterogénea.



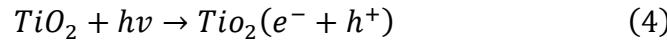
El gran efecto sobre una reacción de los catalizadores puede incrementar o disminuir la velocidad de una reacción no catalítica, pudiendo considerarse catálisis positiva o catálisis negativa respectivamente. La catálisis heterogénea, es denominada cuando hay diferencia de fases entre catalizador y el medio aplicado, normalmente cuando se requiere un catalizador sólido. “en el mecanismo lo que se busca principalmente es el desplazamiento de la sustancia del seno del líquido a la superficie del sólido, y la velocidad de la difusión de las sustancias reaccionantes hacia las zonas activas del sistema” [11].

TiO₂ como catalizador inmovilizado

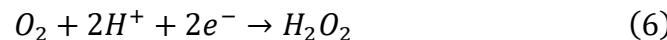
El catalizador TiO₂ es un producto en polvo que presenta ventajas y desventajas, entre las ventajas cuanta con una gran eficiencia en la eliminación de muchos contaminantes, sin embargo, también cuenta con desventajas como su separación dado que su uso es ideal en superficies inmovilizadas, de lo contrario será necesario al final del mecanismo una etapa de separación y recuperación del catalizador, su aplicación es crítica en la purificación de gases [10].

Mecanismo de activación del dióxido de titanio

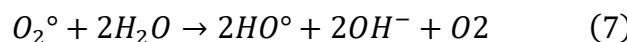
La actividad del catalizador TiO₂, se logra con una longitud de onda inferior a 400nm, esto permite que se forme la banda de conducción con la subsecuente liberación de un exceso de electrones (e⁻) y de la banda de valencia constituida por la presencia huecos positivos (h⁺) [12].



La presencia del oxígeno molecular del medio acuoso esmuye levante porque son los precursores de la formación de radicales superóxido y peróxido de hidrogeno, como se observa en la ecuación (5) y (6).



De esta manera el radial superóxido como el peróxido de hidrogeno generan radicales hidroxilos en cadena como se puede observar en las reacciones siguientes:



Degradación del azul de metileno.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

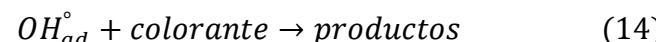
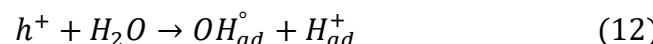
Licenciatura en
ciencia de materiales

Modular: 3

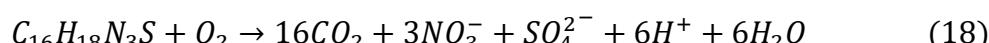
El colorante azul de metileno se usa comúnmente en diversos experimentos sistemáticos en los cuales se ha podido probar la reactividad y eficiencia de sistemas de tratamiento foto catalítico, la principal causa de su uso continuo uso en las investigaciones radica en que este contenga propiedades que lo hacen un buen compuesto modelo, debido a que la presencia o ausencia del color azul facilita la determinación de su concentración por espectrofotometría y por otro lado presenta una esperada resistencia a la degradación por la energía solar cuando no hay participación de un fotocatalizador[12].

Mecanismo de degradación del Azul de Metileno

Podemos decir que un indicador de la degradación del azul de metileno es la decoloración foto catalítica, la cual ha sido estudiada por diferentes autores quienes plantea un mecanismo de la degradación de la tinta, como se muestra en las ecuaciones siguientes:



La mineralización de todo compuesto se evidencia por la aparición de productos finales de reacción tales como: el dióxido de carbono, los iones nitrato, amonio y sulfato, al referirnos a la mineralización por fotocatálisis la iluminación del catalizador para la oxidación total de la tinta, se representa en la siguiente ecuación [13].



Metodología

Preparación de las soluciones

Se prepararon 6 soluciones diferentes para obtener varios resultados, se elaboraron con soluciones de H_2O destilada y H_2O_2 disueltas en azul de metileno, (la manera en que se prepararon fue con un total de 2 ml en cada ambiente de la siguiente forma:

TiO₂-4/0: NPs en solución de (8ml (H₂O)-0ml (H₂O₂)) disueltos con 1ml de azul de metileno.

TiO₂-3/1: NPs en solución de (6ml (H₂O)-2ml (H₂O₂)) disueltos con 1ml de azul de metileno.

TiO₂-2/2: NPs en solución de (4ml (H₂O)-4ml (H₂O₂)) disueltos con 1ml de azul de metileno.

TiO₂-1/3: NPs en solución de (2ml (H₂O)-6ml (H₂O₂)) disueltos con 1ml de azul de metileno.

TiO₂-0/4: NPs en solución de (0ml (H₂O)-8ml (H₂O₂)) disueltos con 1ml de azul de metileno.

AM: 1ml de H₂O₂ disueltos con 1ml de azul de metileno.

Como se observa en la Figura 7.

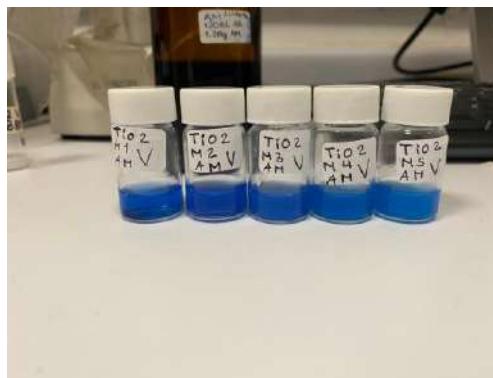


Figura 7: muestras en frascos con cada solución de NPs en azul de metileno.

Irradiación de las soluciones

Se implementó un sistema para exposición del agua experimental en los diferentes tratamientos bajo el mecanismo siguiente:

En una mesa de 1,20 de alto provista de una lámpara comercial UV de 350-390 nm de longitud de onda, con una distancia de 10 cm entre la lámpara y las muestras como se muestra en la Figura 8.



Figura 8: muestras colocadas en la mesa de trabajo a 10 cm de la lámpara UV.

En 6 frascos de muestras con 2ml de cada solución, se colocaron las soluciones experimentales de azul de metileno de 1 ml en cada frasco, para cada concentración de las soluciones se sometieron a exposición por 2 horas, tomando alícuotas para medir en el espectrómetro UV-Vis cada 30 minutos.

Caracterización de las muestras

El proceso de caracterización se realizó a través de técnicas para analizar las nanoestructuras, se usó un espectrómetro UV-Vis marca Thermo modelo genesys 10uv con un rango de 400nm a 800nm (Figura 9), para obtener curvas de calibración, para determinar el porcentaje de degradación del azul de metileno.



Figura 9: espectrómetro marca Thermo Modelo genesys 10uv.

Para determinar el porcentaje de eficiencia de degradación del azul de metileno se utilizó la siguiente fórmula:

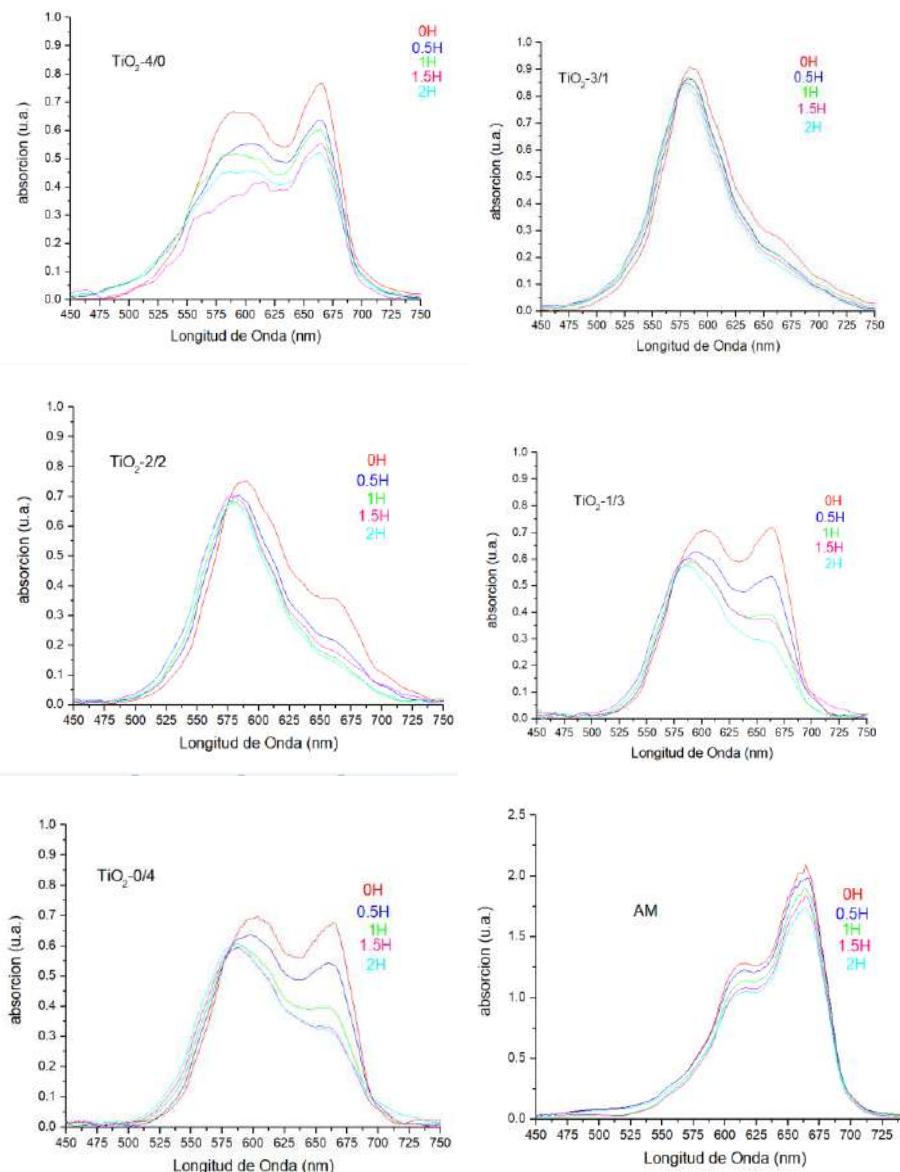
Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

$$\frac{(\text{área inicial de azul de metileno} - \text{área final de azul de metileno}) \times 100}{\text{área inicial de azul de metileno}}$$

Las áreas fueron calculadas a partir de las curvas de absorción del azul de metileno, en la región de 450-750 nm.

Resultados

Espectroscopia ultravioleta-visible.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Figura 10: Curvas de absorción de azul de metileno obtenidas por UV-Vis.

En la Figura 10 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de azul de metileno sometidas a foto degradación con las curvas descendiendo conforme se incrementa el tiempo de exposición. En esta se comparan la fotoactividad de las nanopartículas de TiO_2 y la fotólisis. Podemos observar que los bordes de absorción se encuentran entre alrededor de 500 nm y 525 nm. La fotólisis, es una prueba de degradación de AM sin catalizador, solamente con luz UV, se observó un porcentaje de degradación del colorante de 15% en 2 horas de exposición (Figura 11).

La disociación involucrada en el proceso de la fotólisis es resultado de la absorción de luz por el contaminante con TiO_2 como catalizador y usando luz en el rango UV, se obtuvo una degradación de 25%, 8%, 18%, 31% y 18% para las muestras de TiO_2 sintetizadas en soluciones de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ en razones volumétricas de 4/0, 3/1, 2/2, 1/3 y 0/4, respectivamente. Para las muestras con solución de NPs de TiO_2 la disminución de los picos de absorción es notable en comparación con la muestra que no las contiene, indicando así que estos son más eficientes en el proceso de foto degradación, como se esperaba [13].

La muestra que presentó mayor porcentaje de degradación de AM fue la solución TiO_2 -1/3 con un 31% de degradación y la que menor porcentaje de degradación obtuvo fue la solución TiO_2 -3/1 con un 8% de degradación.

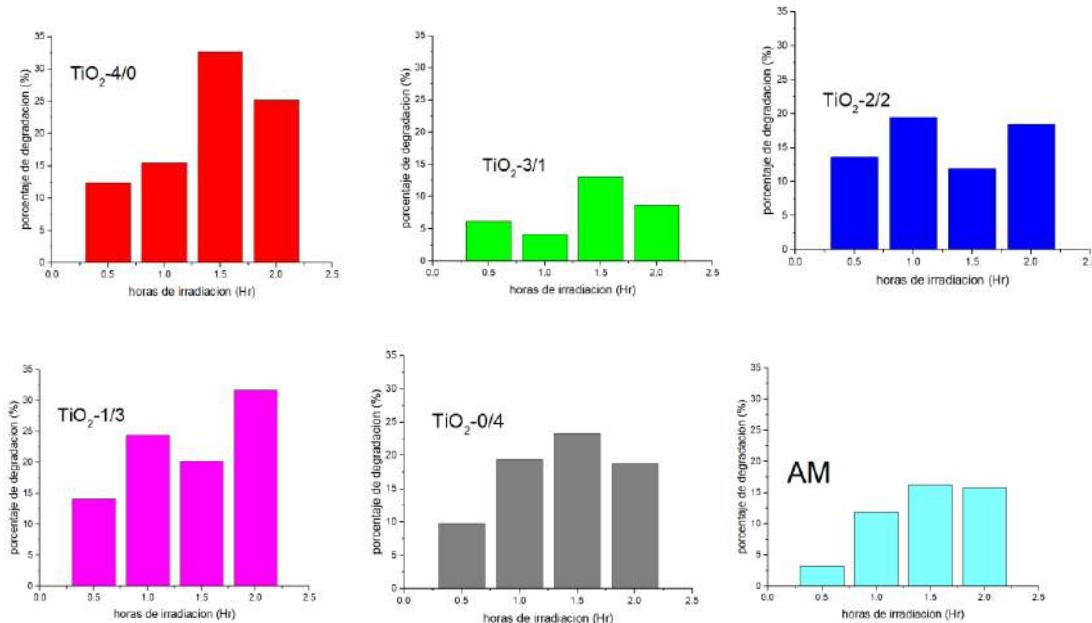


Figura 11: Gráficas de degradación de Azul de Metileno de cada soluciones.

Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

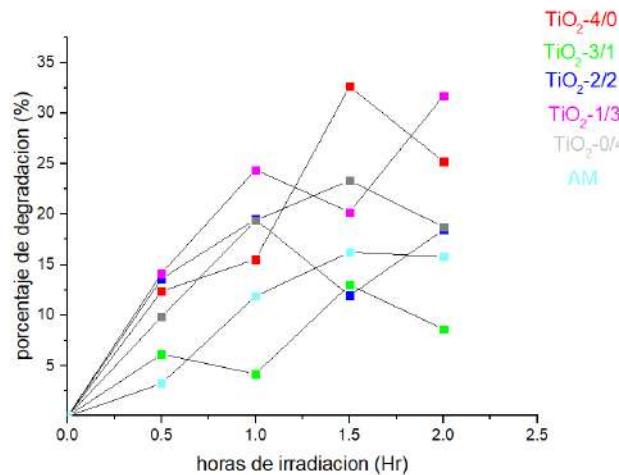


Figura 12: grafico de degradación del Azul de Metileno de las soluciones con respecto al tiempo de irradiación.

En la Figura 12 podemos observar una tendencia que tienen las gráficas la cual nos indica que hay una relación entre la adsorción y la absorción de las nanopartículas; durante las irradiaciones, en las cuales el porcentaje de degradación tiende a aumentar y disminuir , esto se debe a la relación que existe de la adsorción con la absorción en las nanopartículas del photocatalizador , las nanopartículas en un principio adsorben el colorante, pero en un cierto punto las moléculas del azul de metíleno son desorbidas del photocatalizador, lo que ocasiona que los porcentajes de absorción cambien de esta manera.



Figura 13: muestras de azul de metileno con solución de NPs de TiO_2 irradiadas durante 2 horas.

En la figura 13, podemos observar el cambio notorio en la coloración de las muestras esto debido a que se irradiaron durante 2 horas, dando como resultado un aspecto notable en la solución $\text{TiO}_2-4/0$ más específico la adsorción del colorante en las nanopartículas de las soluciones.



Conclusiones

El TiO₂ es uno de los materiales más ampliamente estudiados para el agua y para degradar debido a su única combinación de propiedades físicas y químicas que dependen fuertemente del tipo de fase cristalina. Los estudios de la foto degradación indican, como se esperaba, que la incorporación de soluciones con nanopartículas de TiO₂ mejora la foto degradación de AM en comparación con la muestra irradiada, pero sin fotocatalizador.

REFERENCIAS

- [1] Chacón, J., 2003. Mineralización de colorantes por foto Fenton y energía solar. Instituto mexicano de tecnología del agua.
- [2] Garcés, L., Peñuela, G., 2005. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. Revista Lasallista de investigación, 2, 21-25.
- [3] Silva, A. 2005. Degradación foto catalítica del Azo colorante azul – 71 del efluente textil sobre UV/TiO₂. Anales de la universidad nacional agraria de la molina (UNALM). Lima.
- [4] Mills A., Le Hunte S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.
- [5] Morrison S.R., 1980. “Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”. Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU.
- [6] Hoffmann, M.R., Martin S., Choi W., Bahnemand, D., 1995. Chem. Rev., 95,69.
- [7] Domenech X., Jardim W., Litter M., 2004. Research Gate:
<https://www.researchgate.net/publication/290852253>.
- [8] Serpone N., Pelizzetti E., 1989. Photocatalysis- Fundamentals and Applications. Wiley-Interscience, New York.
- [9] Bumpus, John. Tricker, J., Andrzejewski, K., Rhoades, H., Tatarko, M., 1999. Remediaton of wáter contaminanted with azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. Journal of Chemistry Education. Vol 76. No.12.
- [10] Candal R., Bilmes, S.A. Blesa, M: A.,2004. Semiconductores con actividad foto catalítica, en eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea>>, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M: A. Blesa, editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, capitulo 4, 101.
- [11] Hernández M., Argueta L., 1999. La fotocatálisis y sus aplicaciones. Tesis de Licenciatura en ciencias Químicas no publicada, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad del Salvador.
- [12] Garcés L.,2003. Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 h. tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- [13] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb, Assisted photocatalysis potential, ed. By University of Buenos Aires, 2002.



Licenciatura en
ciencia de materiales

Modular: 1 y 2

Evaluación Modular Departamento de Física, 2022A

CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ti-xTiB₂ MANUFACTURADO MEDIANTE METALURGIA DE POLVOS

Alejandro Benavides Avalos^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Omar Jiménez Alemán^c

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. alejandro.benavides7377@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

El titanio es un material que ofrece excelentes propiedades físicas de los materiales, mediante el proceso de caracterización microestructural y procesamiento de muestras las cuales fueron sometidas a un proceso de sinterizado por polvos, los cuales fueron sometidos a condiciones 2 horas a 1300°C, realizadas en horno de alto vacío (10⁻⁶ mbar), aplicando una relación de variedades de elementos controlados los cuales en este caso contendrán una matriz mayormente de Ti y como refuerzo a nuestra matriz adicionamos TiB₂ en distintos porcentajes (0,1,3,5,10 y 15%) de partículas de reforzamiento TiB₂ y con la finalidad de determinar la presencia de whiskers a diferentes concentraciones para ello se emplearon procesos como difracción de rayos X (XRD) y analizadas por medio de Microscopía electrónica de Barrido de emisión de Campo FE-SEM, por sus siglas en inglés, evidenciando la presencia de las fases α-Ti para la muestra sin reforzamiento y de las fases TiB y TiB₂ las cuales interactúan la fase α-Ti, para las muestras con reforzamiento, generando así la obtención de whiskers dando la pauta seguir desarrollando nuevas aplicaciones en el área de la biomédica.

Introducción

El titanio (Ti) es el noveno elemento más abundante y el cuarto metal estructural más abundante en la corteza terrestre. El titanio tiene la fuerza del acero aleado y la densidad del aluminio. Las propiedades mecánicas del titanio se pueden modificar significativamente aleándolo con varios elementos metálicos, como aluminio, estaño, circonio, manganeso, vanadio, molibdeno y cromo. El rendimiento y propiedades del titanio y las aleaciones de titanio a temperatura ambiente, el material tiene mayores ventajas a temperaturas más altas y más bajas. Las comparaciones clásicas entre el titanio y otros metales aeroespaciales se basan en la relación resistencia-peso. Dado que ambas trazas de partículas cerámicas también juegan un papel fundamental en el fortalecimiento de la matriz para mantener una buena ductilidad, los bigotes de TiB son una mejor opción para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio cerámico. Las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio dependen en gran medida de la microestructura. Los tratamientos térmicos son medios efectivos para adaptar las microestructuras y lograr una variedad de combinaciones de características [1],[2].

Las aleaciones de titanio tienen excelentes propiedades, como alta resistencia específica, alto módulo elástico, mejores propiedades a altas temperaturas, excelente resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad [3]. El uso inicial estaba dirigido a la industria aeroespacial, pero los usos posteriores incluyeron usos industriales, automotrices, deportivos y médicos. Gracias a sus propiedades únicas. El titanio es un metal de transición, a diferencia de otros metales ligeros como el aluminio y el magnesio. Tiene alta solubilidad para una serie de otros recursos y alta reactividad con recursos intersticiales [4].



La pulvimetallurgia se utiliza para crear productos metálicos mediante la compactación y sinterización del polvo. Sobre esta base, obtenemos los resultados positivos de la metalurgia mecánica, no hay necesidad de elevar la temperatura hasta el punto de fusión en el proceso de construcción, y es posible construir algunas construcciones complejas de piezas, ya sea para materiales médicos o productos para el tiempo libre., materiales de decoración de interiores, complementos y mucho más [5].

El díboruro de titanio TiB_2 es un compuesto intermetálico refractario con excelente dureza, resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica. Debido a su baja tasa de autodifusión, el TiB_2 es difícil de sinterizar con métodos convencionales. Por lo tanto estamos investigando la ruta de sinterización, para ello tenemos que establecer límites que nos lleven a los resultados deseados. Las aleaciones de titanio tienen excelentes propiedades, como alta resistencia específica, alto módulo de elasticidad, mejores propiedades a altas temperaturas, excelente resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad [5],[6].

En la literatura, estos materiales son producidos por metalurgia de polvos (MP) utilizando varios métodos de procesamiento, el polvo de metal y las partículas de refuerzo se mezclan en un estado sólido, seguido de compactación y consolidación. Los compuestos de matriz cerámica que contienen partículas de tipo TiB_2 son materiales estructurales atractivos debido a su combinación única de alto punto de fusión, baja densidad, buena estabilidad química y térmica, excelente resistencia al desgaste y alta tenacidad a la fractura [7],[8].

Metodología

Se emplearon polvos de Titanio Comercialmente Puro (Ti-CP GI), y partículas de Diboruro de Titanio (TiB_2) como reforzamiento por las partículas tomadas para este proceso de investigación fueron analizadas mediante Microscopía electrónica de Barrido de emisión de Campo FE-SEM, por sus siglas en inglés), así mismo se analizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para establecer su morfología y naturaleza de los polvos de partida, como se muestran en la Figura 1.

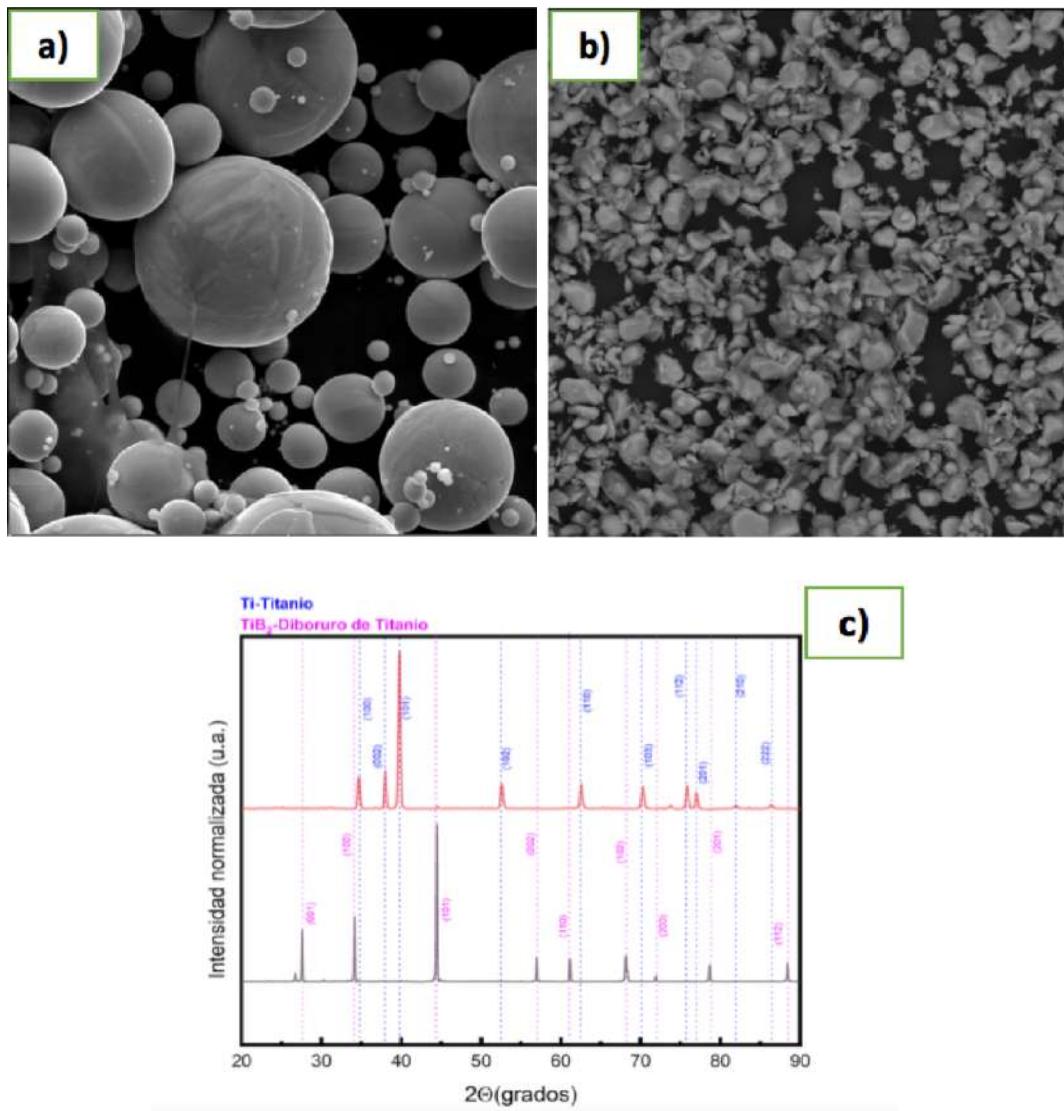


Figura 1.- Polvos de :a) Titánio comercialmente puro Grado I ($Ti-CP GI$), y b) Diboruro de Titánio (TiB_2), c) Patrones resultantes del ensayo de XRD de los polvos de partida.

Inicialmente se colocaron los polvos de partida en una balanza analítica de la marca SHIMADZU AUW/AUW-D, para obtener las masas de los elementos previamente calculados, colocándolos en vasos de precipitados los cuales contendrán los porcentajes de los polvos a mezclar por separado para posteriormente mezclarlos, como se muestra en la Figura 2.



Figura 2.- Pesaje de polvos de Titanio comercialmente puro Grado I (Ti), y polvo de Diboruro de Titanio (TiB_2).

Posteriormente se colocan los polvos previamente pesados en un vaso de precipitado el cual se utilizó para mezclar los polvos, agregando una gota de aglutinante, en este caso se uso polivinil alcohol (PVA, por sus siglas en inglés) para generar una mejor compactación de los polvos de manera que queden óptimos ya sea contenido una buena distribución de humedad y homogeneidad para obtener una adecuada por compactación, para obtener las muestras en verde. Una vez mezclados homogéneamente los polvos, se compactaron estos para obtener muestras de forma cilíndrica, usando un dado de acero inoxidable, de diámetro de 10 mm x 6 mm de altura, un punzón superior e inferior, un troquel, alimentador y polvo, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3.- Herramental utilizado para proceso de compactación.

Todo el arreglo anterior, se colocó en la máquina compactadora de prueba universal de marca PTS (Physical Test Solutions), dentro de un horno Brew Furnace con una presión de 400 MPa, empleando una

fuerza de 32 KN, previamente calculada, la cual mediante las dimensiones establecidas son preparadas y compactadas regulando los parámetros y verificando el proceso como se muestra en la Figura 4.



Figura 4.- Proceso de compactación en máquina de prueba universal de marca PTS (Physical Test Solutions).

Una vez obtenidas las muestras ya compactadas en verde, se procedió a realizar la medición de los parámetros de diámetro y espesor de muestras de Ti y TiB₂ antes de realizar nuestro proceso de sinterizado.

Tabla 1.-Parámetros de mediciones de muestras de polvos de Ti y TiB₂ antes del sinterizado.

muestras (%)	Diámetro (in)	Espesor (in)	Promedio del diámetro	Promedio del espesor	Peso (g)	Radio (in)	Volumen	Densidad (p)
1	0.3830 0.3865 0.3865	0.2170 0.2180 0.2160	0.3853	0.2170	1.5910	0.1927	0.0253	62.8706
3	0.3950 0.3955 0.3990	0.2120 0.2130 0.2120	0.3965	0.2123	1.4767	0.1983	0.0262	56.3246
5	0.3960 0.3915 0.3955	0.2140 0.2135 0.2145	0.3943	0.2140	1.5586	0.1972	0.0261	59.6354
10	0.3965 0.3945 0.3950	0.2095 0.2120 0.2100	0.3953	0.2105	1.5784	0.1977	0.0258	61.0869

15	0.3925 0.3970 0.3975	0.2110 0.2125 0.2115	0.3957	0.2117	1.5733	0.1978	0.0260	60.4519
100	0.3940 0.3940 0.3940	0.2130 0.2130 0.2120	0.3940	0.2127	1.5437	0.1970	0.0259	59.5362

Posteriormente obtenidas las muestras en verde, se procedió a realizar el proceso de sinterizado el cual, mediante una placa previamente adaptada de óxido de zirconio, la cual tiene con la finalidad servir de apoyo dentro del horno de alto vacío (10^{-6} mbar), por su composición brindar una resistencia a alta temperatura dentro del mismo sin afectar las muestras, se colocan las muestras a sinterizar para posteriormente colocarlas dentro del horno de alto vacío, como se muestra en la Figura 5.

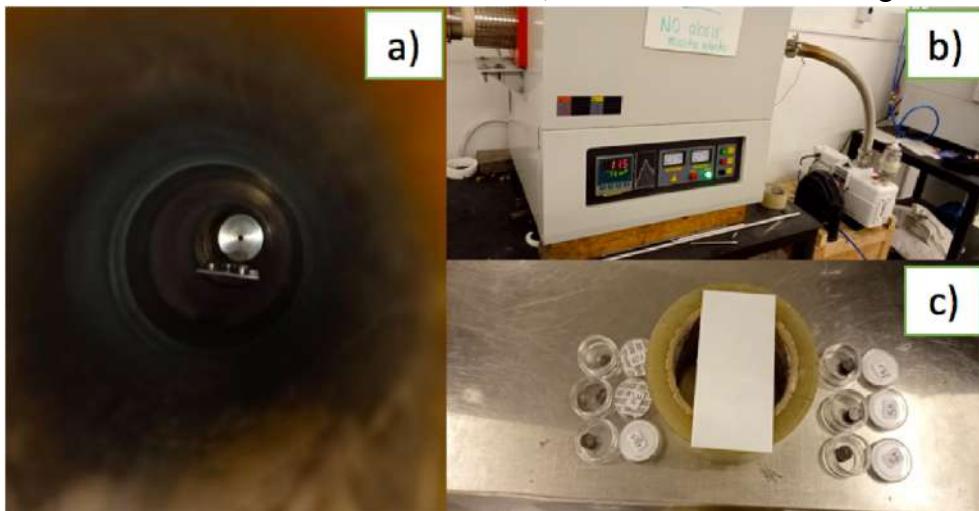


Figura 5.- a) Colocación de placa de zirconio con las muestras en verde dentro del horno, b) por horno de alto vacío y, c) colocación de muestras y ubicación en placa de zirconia.

Una vez obtenidos los parámetros determinados, realizando la parametrización de rampa de sinterizado determinando las condiciones de temperatura (°C) así como de tiempo (min), la cual se muestra en la Figura 5, donde se aprecian distintas rampas de calentamiento, esta tuvo una temperatura inicial de 25 °C que es considerada como temperatura ambiente y mediante un previo vacío dentro del horno (10^{-4} mbar) se procedió a incrementar a la temperatura a 500 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min y manteniendo un tiempo constante de 45 minutos, para lo cual se emplea una segunda rampa de calentamiento a 500 °C hasta 1300 °C en un tiempo aproximado de 160 minutos, para finalmente aplicar el proceso de sinterizado a 1300 °C manteniendo una temperatura constante de 120 minutos, para esto el tiempo finalizó y procederá a realizarse el enfriamiento el cual se realizó dentro del horno manteniendo un descenso constante el cual no afecte la interacción con nuestro material alterando el proceso de sinterizado el cual se aproxima alrededor de 420 minutos de enfriamiento continuo.

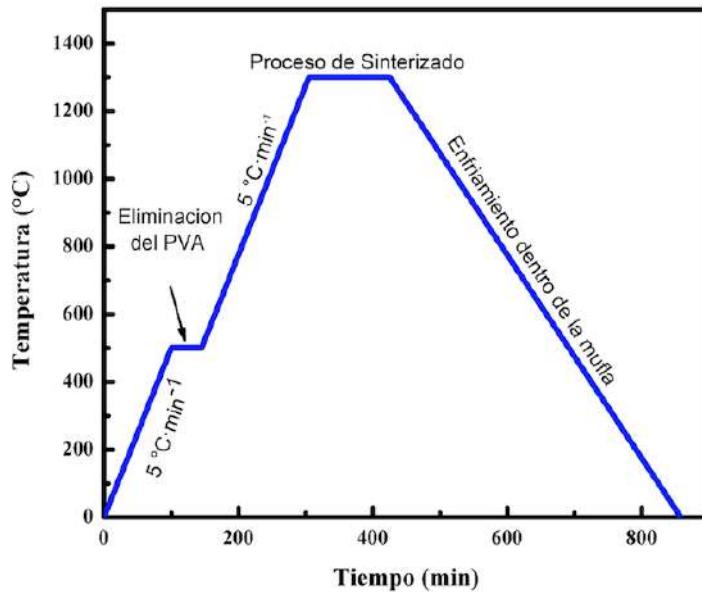


Figura 6.- Proceso térmico de sinterizado (rampa de control).

Posteriormente finalizado el proceso de sinterizado retiramos las muestras de horno y se identifican con la finalidad de no revolverlas, y procedemos a realizar el análisis de los parámetros dimensionales.

Tabla 2.-Parámetros de mediciones de muestras de polvos de Ti y TiB₂ después del sinterizado.

muestras (%)	Diámetro (in)	Espesor (in)	Promedio del diámetro	Promedio del espesor	Peso (g)	Radio (in)	Volumen	Densidad (p)
1	0.3780 0.3795 0.3780	0.2090 0.2085 0.2100	0.3785	0.2092	1.5725	0.1893	0.0235	66.8154
3	0.3802 0.3805 0.3830	0.2210 0.2210 0.2210	0.3813	0.2213	1.4760	0.1907	0.0253	58.3902
5	0.3950 0.3970 0.3945	0.2130 0.2145 0.2140	0.3955	0.2138	1.5577	0.1978	0.0263	59.2199
10	0.3920 0.3915 0.3910	0.2090 0.2090 0.2090	0.3915	0.2090	1.5548	0.1958	0.0252	61.7981

15	0.3995 0.3990 0.3975	0.2165 0.2185 0.2165	0.3987	0.2172	1.5442	0.1993	0.0271	56.9640
100	0.3755 0.3785 0.3750	0.2080 0.2080 0.2085	0.3763	0.2082	1.5420	0.1882	0.0232	66.5944

Más adelante determinados los valores se procedió a preparar superficialmente las muestras, siguiendo parte de la metodología de la norma ASTM E3 [9]. Comenzando con un proceso de desbaste con hojas de lija de carburo de silicio (desde grado grueso hasta grado fino, 180-2500) a las muestras previamente seleccionadas y montadas en dispositivos de acero los cuales cumplen la función de soporte para las muestras lo cual hará más fácil el proceso de lijado, dichas muestras se emplearon para analizarlas.

La cual es una técnica analítica que proporciona información sobre la estructura e identificación de fases de materiales cristalinos, una vez listas se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X en el cual se empleó un difractómetro PANalytical Empyrean, para establecer la estructura del material, con una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y corriente de 30 mA. Este análisis se realizó con un paso de 2 °/s en un rango de 20 a 90 en 2θ , para identificar las fases presentes en cada una de las muestras sinterizadas. como se muestra en la Figura 7.



Figura 7.-Difractómetro de Rayos X PANalytical Empyrean.

Una vez analizadas las muestras, estas se encapsularon para posteriormente lijar las muestras para realizar el ataque químico revelando así su microestructura. Se inició el proceso colocando las muestras en un molde para posteriormente colocarle resina previamente preparada con 16 ml de resina (de la marca poliformas) y 15 gotas de catalizador (K-2000), colocados en un vaso de precipitado de 50 ml en el cual se mezclaron hasta formar una mezcla homogénea, posteriormente se vierte dicha mezcla



en el molde, esta contiene la muestra por lo que vertimos la resina mezclando continuamente en la base, esperamos alrededor de 2 horas para el proceso de endurecimiento de la resina, como se muestra en la siguiente Figura 8.



Figura 8.- Formado de endurecimiento de resina.

Posteriormente endurecidas las muestras se procede a ensamblar las muestras con un dispositivo de apoyo el cual cumplió la función de mantener las muestras en una sola posición la cual no permitirá que se generen caras en las muestras brindándonos un mejor agarre, procedemos a lijar de manera diagonal en un sentido, iniciando con lija de carburo de silicio grado 80 para desbastar la superficie y a su vez darle alineación a las muestras para obtener una superficie plana, una vez aprobado este paso le damos seguimiento una a una lija verificando que al pasar y cambiar de lija veamos una disminución significativa de rayas en nuestra muestra hasta finalizar con la lija de carburo de silicio grado 2500 la cual nos dará la pauta para pasar a la preparación de la muestra en un acabado espejo el cual tenemos como finalidad. Para el proceso de pulido se emplearon paños con partículas abrasivas de óxido de aluminio con tamaños de partícula de $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ y $0.5\text{ }\mu\text{m}$ y finalizamos este proceso con una solución de sílica coloidal con tamaño de partícula de $0.02\text{ }\mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 9, las cuales nos sirvieron para obtener el acabado que deseamos mediante movimientos circulares en la muestra.

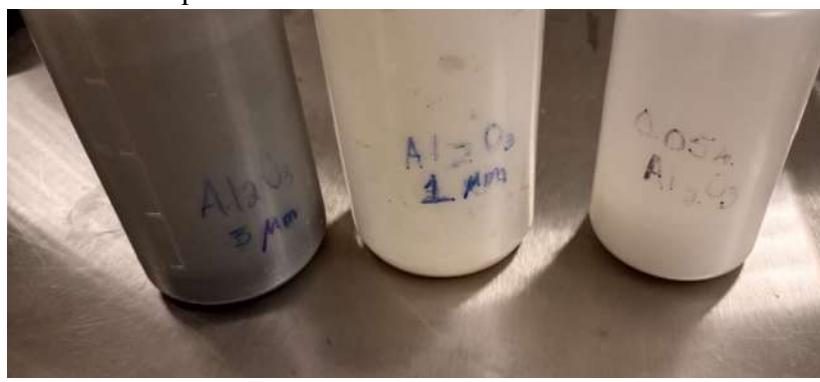


Figura 9.- Soluciones para pulido espejo.

Una vez obtenidas nuestras muestras, en la apariencia indicada visualmente, se procedió a rectificar la eliminación de las líneas (rayas) en las muestras las cuales mediante microscopio óptico se logró determinar la eficacia de estas. Finalmente, se realizó un proceso de limpieza mediante el uso de un baño ultrasónico de la marca fisher scientific, con agua desionizada durante un tiempo de 10 min, los

cuales bastará para eliminar suciedades y residuos de la muestra, procediendo a realizar un segundo baño reemplazando el agua por alcohol etílico el cual sirvió para evitar la oxidación y alguna que otra partícula residual.



Figura 10.- Equipo ultrasónico de la marca fisher scientific.

Finalmente las muestras previamente limpias se procedió a ser atacadas mediante un revelado de la microestructura empleando un ataque químico el cual está definido por la aleación a atacar, se utilizó la solución de Kroll tomando como referencia la norma [9] generando una solución base para realizar nuestro ataque mediante las soluciones que se muestran en la Figura 11.

Solución Kroll	
5 cm ³	HNO ₃
3 cm ³	HCL
2 cm ³	HF
190 cm ³	H ₂ O



Figura 11.- Concentraciones y reactivos utilizados para ataque químico.

Una vez realizado el ataque químico, se realizó por inmersión selectiva en la superficie de las muestras durante 4 segundos generando un revelado de la microestructura. Utilizando el Microscopio óptico (OM, por sus siglas en inglés) de la marca de la marca Nikon Eclipse MA100, mostrado en la Figura 12, se obtuvieron microfotografías de las muestras usando luz visible. El microscopio óptico es un dispositivo de observación microscópica transparente. Al utilizar las longitudes de onda del espectro

visible como elemento de iluminación, se puede observar el color natural de la muestra reflejando mayor información acerca de la identificación de la estructura y fase de los materiales cristalinos.



Figura 12.- Microscopio óptico de la marca Nikon Eclipse MA100.

Resultados

Se obtuvieron 6 muestras las cuales se variaron los parámetros de concentración con la finalidad de determinar la presencia de “whiskers” variando los porcentajes de las partículas de reforzamiento de TiB₂ (0, 1, 3, 5, 10 y 15 % Vol.) en la matriz de Ti-CP GI, los cuales se consolidaron mediante el proceso de sinterizado en estado sólido y posteriormente encapsuladas como se muestra en la Figura 13.

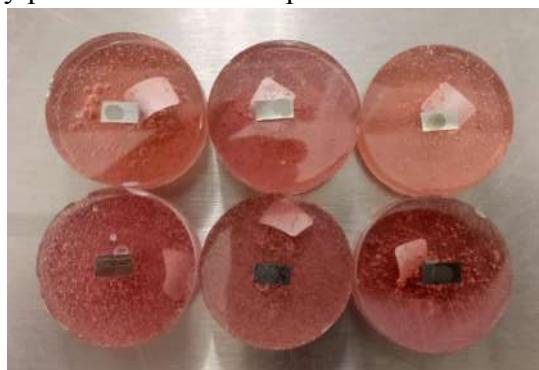


Figura 13.- Muestras sinterizadas a 1300 °C, Matriz de Titanio (Ti) con refuerzo de Diboruro de Titanio (TiB₂).

Los resultados obtenidos mediante XRD tomamos las muestras previamente sinterizadas las cuales mediante el software MidiJade V6.29 se realizó la indexación de los patrones resultantes, utilizando la base de datos de ICDD/JCPDS, arrojando las presentes fases obtenidas mediante el análisis generado como se muestra en la Figura 14.

En base a el espectro arrojado identificamos la presencias estructura cristalina del titanio α (HCP, carta PDF 44-1294) para las muestras con y sin reforzamiento que básicamente presenta, denotamos que en una concentración de TiB₂ a 0 % Vol. de partículas de reforzamiento en la cual verificamos nula presencia de partículas de reforzamiento de TiB₂ lo cual gráficamente no presenta un cambio notorio, para 1 y 3 % Vol. de partículas de reforzamiento TiB₂, para estos compuestos se observa la presencia de la fase TiB₂ (PDF 35-0741, con estructura hexagonal), se percibe una ligera presencia de estas ya que no

muestra cambio significativo, para las muestras de 10 y 15 % Vol. de partículas de reforzamiento y la difusión, en combinación de las fases α -Ti y la fase TiB_2 , de la fase TiB (PDF 05-0700, con estructura ortorrómbica), mostrando de igual forma la fase α -Titanio denotando que se observa el mismo comportamiento del incremento de los picos de la fase TiB_2 con el aumento de la presencia de la fase TiB_2 debido a que hay más concentración de las partículas de reforzamiento y está homogéneamente distribuidas en el material, generando mayor aglomeración de la fase TiB_2 así que a mayor concentración de partículas de reforzamiento existe una mayor presencia de estructura hexagonal.

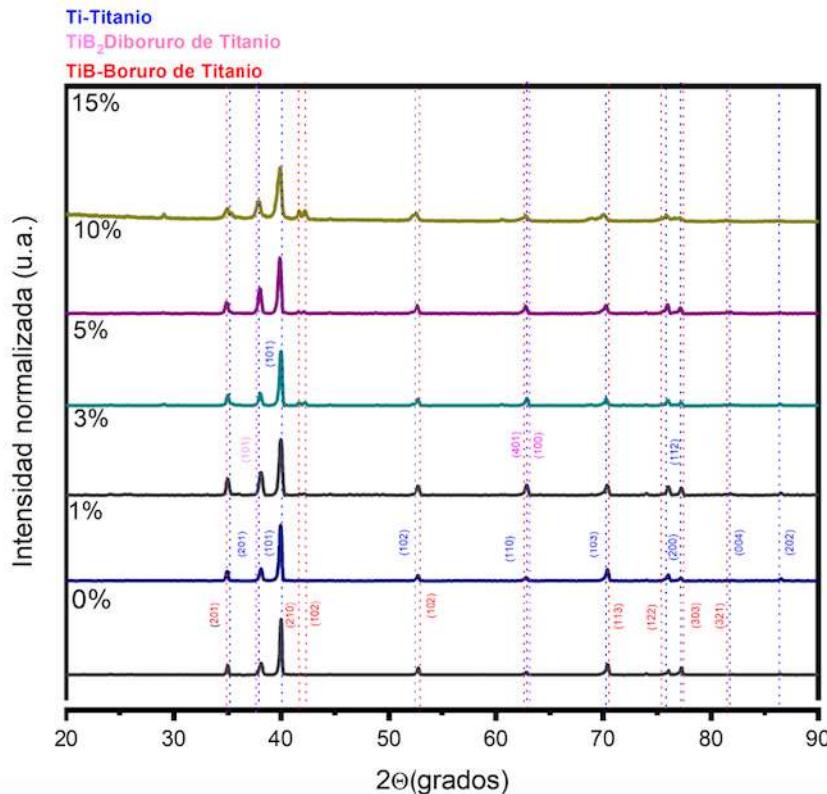


Figura 14.- Patrones resultantes del ensayo de XRD de las muestras obtenidas, con refuerzo de TiB_2 .

En la presente Figura 15 se muestra la obtención de la microestructura por medio del análisis de las microfotografías obtenidas por MO donde se ratifican los resultados obtenidos mediante los ensayos obtenidos de los ensayos. Se aprecia la microestructura de las muestras las cuales se variaron las partículas de reforzamiento buscando encontrar fases predominantes mediante el proceso de sinterizado, en las cuales observamos mayormente fases α -Ti, Figura 15a) con 0 % Vol. de partículas de reforzamiento encontramos presencia nula de “whiskers” es claro en base a la concentración de partículas de reforzamiento las cuales aplicamos a nuestra matriz. La Figura 15b) con 1 % Vol. presenta un ligero incremento de partículas de reforzamiento obtenemos ligera presencia de “whiskers” las cuales están presentes mediante formación de agujas. La Figura 15c) con 3 % Vol. de partículas de reforzamiento exhibe mayor concentración de agujas “whiskers” las cuales gracias al incremento son mayormente apreciadas. La Figura 15d) con 5 % Vol. de partículas de reforzamiento obtuvimos una mayor cantidad de “whiskers” ya que en base la concentración el cambio es más notorio. Para 10 % Vol. de

partículas la presencia de estas se hace más notoria y a su vez crece la presencia de las “whiskers”. Finalmente, para la Figura 15 e) con 15% Vol. de presencia de partículas de refuerzo hay una mayor presencia de difusión entre la fase α -Ti y una clara notoriedad en incremento de “whiskers”, ya que se desea obtener una mejora en las propiedades mecánicas (dureza), variando las composiciones en la matriz base y determinando la cantidad óptima [10].

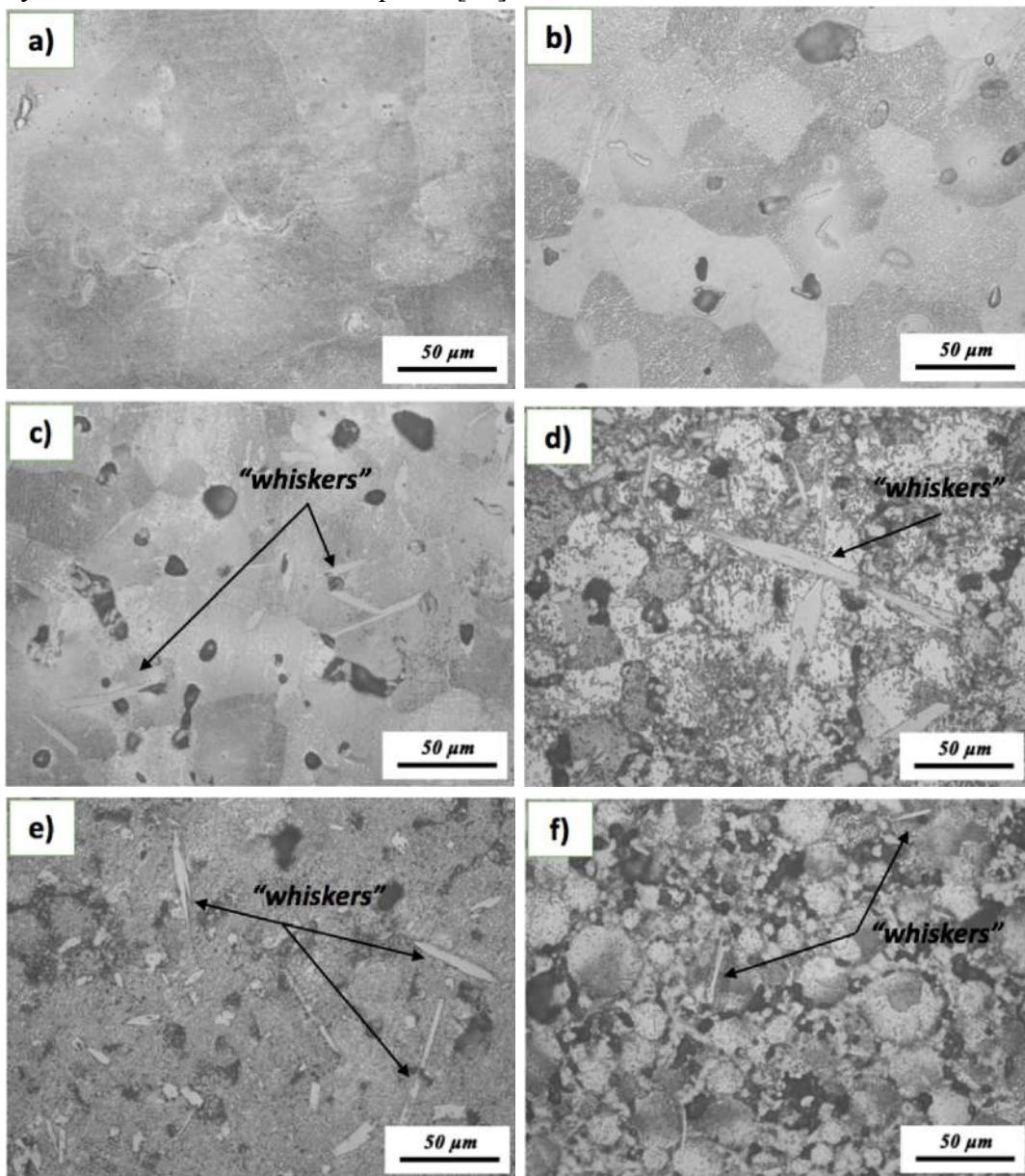


Figura 15.- Micrografías de las muestras sinterizadas a 1300 °C con: (a) 0 %, (b) 1 %, (c) 3 %, (d) 5 %, (e) 10 %, (d) 15 %, de partículas de reforzamiento, TiB_2 .



Conclusiones

- Mediante la mezcla adecuada de polvos de Ti-CP como matriz y adicionando partículas de reforzamiento del tipo TiB₂ con diferentes concentraciones (0, 1, 3, 5, 10 y 15 % Vol.), en base a un proceso de sinterizado el cual se realizó en horno de alto vacío (10⁻⁴ mbar) se procesaron con éxito diferentes compuestos.
- Los resultados obtenidos de XRD, denotan la microestructura donde se encontraron fases predominantes mediante el proceso de sinterizado, en las cuales prescindieron mayormente fases α-Ti y una clara notoriedad en incremento de “whiskers”, en combinación de las fases α-Ti y la fase TiB₂, de la fase TiB con estructura ortorrómica, mostrando de igual forma la fase α-Titanio.
- Mediante el análisis de las microfotografías obtenidas por MO se demuestra la formación de “whiskers” las cuales como se demostró existe una mayor presencia de estas conforme la adición de partículas de refuerzo incrementa.

Referencias

- [1] Froes, F. H. (2015). Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications (Primero.). ASM International.
- [2] Ma, X., Chai, L., Liu, Y. W., Cui, Y., Shen, G., Zhang, C. C., Shu, Q., & Chen, Z. (2020). TiB whiskers stimulated the dynamic recrystallization behavior. Journal of Alloys and Compounds, 812, 152152.
- [3] Lee, D., Lee, H., Park, J., Shin, S., & Wang, J. (2014). Sintering of Titanium Hydride Powder Compaction. Procedia Manufacturing, 2, 550-557.
- [4] Froes, F. H. (2015). Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications (Primero.). ASM International.
- [5] Ma, X., Chai, L., Liu, Y. W., Cui, Y., Shen, G., Zhang, C. C., Shu, Q., & Chen, Z. (2020). TiB whiskers stimulated the dynamic recrystallization behavior. Journal of Alloys and Compounds, 812, 152152.
- [6] C.J. Boehlert, S. Tamirisakandala, W.A. Curtin, D.B. Miracle, Assessment of in situ TiB whisker tensile strength and optimization of TiB-reinforced titanium alloy design, Scr. Mater. 61 (2009) 245-248.
- [7] C. E. da Costa, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló. (2000) Materiales compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidación de MMCs reforzados con partículas. Revista de metalurgia. 193.
- [8] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, and J. Umeda, “Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 628, pp. 75–83, 2015.
- [9] ASTM E3-11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic . . . (s. f.).
- [10] López J., M., Vergara, V., Corredor, D., & Jiménez, J. (2002). Structure and properties of copper base reinforced with intermetallic particles of TiB₂ material. Ingeniería Mecánica, 5(3), 53–57.



Análisis microestructural y de microdureza de las aleaciones Ti-25Ta-xCu arquiestructuradas para emular la configuración del hueso humano

^aCarlos Alejandro Camacho Cosio, ^bJorge Manuel Chávez Aguilar, ^cOmar Jiménez Alemán

^aDivisión de Ciencias Básicas, Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán y Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MÉXICO.

^bDepartamento de Ingeniería Mecánica Eléctrica, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

^cDepartamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Universidad de Guadalajara, José Guadalupe Zuno # 48, Los Belenes, C.P. 45150, Zapopan, México.

Resumen

El objetivo de esta investigación es fabricar aleaciones de Ti-25Ta-xCu mediante sinterización en estado sólido, utilizando arquitecturas con configuraciones de bicapa, las cuales están conformadas por un centro poroso y un exterior denso. Este diseño se realizó con el propósito de emular la estructura del hueso humano y permitir utilizar los materiales en posibles aplicaciones como implantes óseos. Se fabricaron cuatro aleaciones de base Ti-25Ta utilizando diferentes adiciones de cobre (0, 1, 3, 5 % vol.) por medio de las técnicas de metalurgia de polvos o pulvimetallurgia. Se realizaron estudios de difracción de Rayos X (DRX) para determinar la estructura y las fases presentes en las aleaciones. Además, se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB) para el estudio microestructural, mientras que para estudiar las propiedades mecánicas se realizó la prueba de microdureza Vickers. Por otra parte, se demostró que la adición del Ta estabilizó la fase β -Ti, además, se detectó la formación de la fase intermetálica Ti_2Cu y se midió que el valor de la microdureza decrece con el porcentaje de Cu.

Introducción

El titanio (Ti) es un elemento utilizado en la fabricación de implantes biomédicos debido a su excelente biocompatibilidad o alta aceptación por el cuerpo humano [1]. Por su parte, el Ta es un elemento utilizado como elemento aleante para el Ti, utilizado con la intención de mejorar su resistencia a la corrosión [2]. El Cu es utilizado principalmente en electrónicos debido a sus propiedades conductoras de electricidad, sin embargo, en pruebas biomédicas, al presentar valores de pH entre 5 y 6 genera un ambiente ácido, lo cual puede eliminar tanto bacterias como microrganismos no tolerantes, pudiendo utilizar esta característica como una propiedad antibacterial, tal como se ha reportado por E. Zhang et al.[3] que la precipitación de Ti_2Cu benefició la capacidad antibacteriana.

Uno de los métodos de fabricación más eficientes para la elaboración de piezas biomédicas es la metalurgia de polvos debido a que esta presenta menores tasas de perdida de material, lo que promueve a un proceso sea más económico frente a otras técnicas, como la fundición por arco eléctrico. El empleo de la técnica de la pulvimetallurgia consiste en compactado de los polvos metálicos para generar contactos entre las partículas en un conformado o preforma, para posteriormente aplicar un ciclo térmico en el cual

se eleva la temperatura de la pieza por debajo de la temperatura de fusión de los materiales (rango entre 0.7 y 0.8 de la temperatura de fusión), produciéndose la difusión de materia entre las partículas y generando la consolidación de la pieza [4].

Por otra parte, Lütjering, G. et al. [5] han reportado que la obtención de una microestructura del tipo laminar ofrecer ventajas como una mayor resistencia a la propagación de grietas por fatiga y una superior tenacidad a la fractura en el Ti y sus aleaciones, siendo estas propiedades referenciadas con el mismo material presentando microestructuras de los tipos bimodal y equiaxial.

El sistema óseo ha sido un tema de investigación relevante en el área biomédica. De acuerdo con el análisis de la microdureza de varios huesos largos realizado por de Öhman, C. et al. [6] se reportó en el fémur derecho, el tejido cortical de la epífisis proximal es un 5% más duro que el de la epífisis (sección de la epífisis representada en la Figura 1), sin embargo, se analizó que el hueso cortical es un 18% más duro (dureza promedio de 42 HV) que su contraparte trabecular (dureza promedio de 35 HV), concluyéndose que la dureza del hueso no depende del tipo de hueso, si no, de la fibrosidad y porosidad de este. Las diferencias entre ambas secciones del hueso cortical son esquematizadas en la Figura 2.

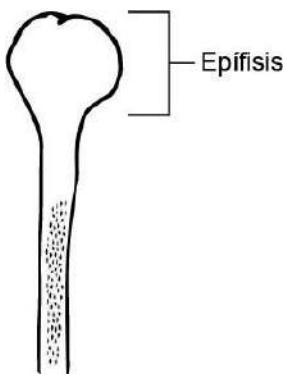


Figura 1. Ilustración de epífisis femoral.

La investigación publicada por Ibrahim, A. et al. [7] se reportó el análisis de la microdureza del hueso cortical y de hueso trabecular; la muestra sin tratamiento reportó el promedio más alto de dureza en 64.5 HV y una vez tratado reportó el valor de dureza más alto en 58.25 HV, se concluyó que el colágeno es un elemento fundamental en la dureza del hueso ya que al eliminarlo con el tratamiento térmico se redujo considerablemente el valor de la dureza, este es el mismo efecto que sufre el hueso humano con el paso del tiempo, van perdiendo progresivamente colágeno lo cual reduce la dureza de los huesos.

La osteointegración entre las aleaciones y el hueso huésped es un punto de suma importancia en las investigaciones de implantes biomédicos. Pałka, K. et al. [8] reportaron una compilación de diferentes aleaciones de Ti, donde se les añadió poros para mejorar, entre otras propiedades, la osteointegración, planteándose la generación de una porosidad controlada para contener fármacos, con la intención de reducir el efecto de la adherencia microbiana.

Se ha reportado [9] el desarrollo de un material sintetizado en forma de bicapa utilizando la configuración de Ti6Al4V-Ti6Al4V/30Ta, siendo estos componentes fabricados por metalurgia de polvos. Los

resultados demostraron que al añadir Ta a la matriz de la aleación de Ti6Al4V se produce un cambio microestructural y un cambio en el desempeño mecánico, reportándose una reducción del 12.2 % en pruebas de nanodureza. Además, se ha reportado por L. Olmos et al. [10] la fabricación de aleaciones con la configuración arquiestructurada de Ti6Al4V demostrando que la distribución de los poros en las zonas porosas favorece la osteointegración.

En este trabajo de investigación se presenta el estudio y el análisis de la microestructura y microdureza Vickers de las aleaciones con una configuración arquiestructurada de Ti-25Ta-xCu, las cuales se obtuvieron mediante metalurgia de polvos con el propósito de ser utilizados en implantes biomédicos.

Metodología

Este proyecto, se enfocó en 4 combinaciones de aleaciones ubicadas en distintas zonas de un mismo componente bicapa en configuración concéntrica (Figura 2): la zona central de la muestra está conformada por una aleación de Ti-25Ta con variaciones de Cu (0, 1, 3 y 5 % vol.). Para dicha capa, se utilizó bicarbonato de amonio en una proporción del 50 % vol., el cual será utilizado como espaciador y lograr generar la porosidad necesaria para emular la sección trabecular ósea. Para la zona densa exterior, la cual emulará a la sección cortical, y la zona porosa emulando la sección trabecular del hueso humano, se propusieron 4 diferentes aleaciones con adiciones de Cu, mismas que se conforman de la siguiente manera: Ti-25Ta-0 %Cu, Ti-25Ta-1 %Cu, Ti-25Ta-3 %Cu y Ti-25Ta-5 %Cu (porcentajes en volumen).

Se realizó el cálculo previo de las cantidades necesarias de cada elemento para formar las composiciones anteriormente descritas, las cuales fueron basadas en el volumen de la muestra, y las proporciones de cada aleación, pudiéndose calcular los pesos exactos para la muestra. Se pesaron los polvos para cada una de las capas de cada muestra. Se realizó el proceso de mezclado de cada una de las composiciones de los polvos por 10 min utilizando un frasco de vidrio esterilizado.

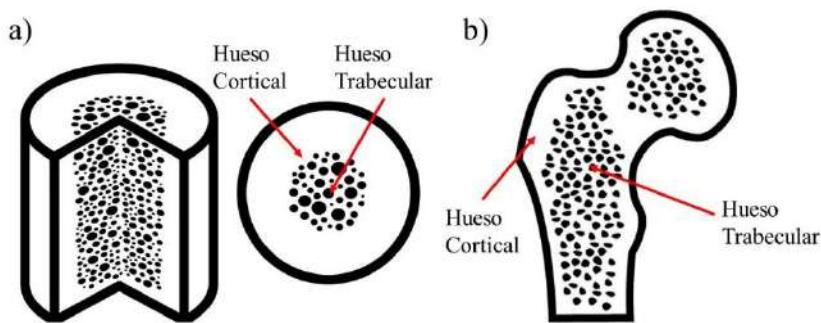


Figura 2. a) muestra bicapa, b) la estructura del hueso

Para el proceso de compactación, se utilizó un dado cilíndrico de acero con un diámetro de 10 mm. Se lubricaron las paredes del dado con estearato de zinc de la marca *Sigma-Aldrich*. Posteriormente, se vacía

la mezcla de los materiales en el dado para ser compactados en una máquina de ensayos universales de la marca *Physical Test Solutions* modelo FMCC-200 utilizando una carga de 300 MPa a 5 mm/min para obtener un prensado unidireccional, representando en proceso de compactación en la Figura 3, obteniendo de este proceso las muestras compactadas o muestras en verde, mismas no presentan ninguna resistencia al impacto o manipulación brusca. A continuación, se introdujeron las muestras a un horno de tubo fabricado de alúmina, manteniéndose este a una temperatura de 180 °C con el propósito de que la sal llegue a su punto sublimación, para en su lugar, dejar espacios vacíos y lograr la configuración porosa del centro de la muestra.

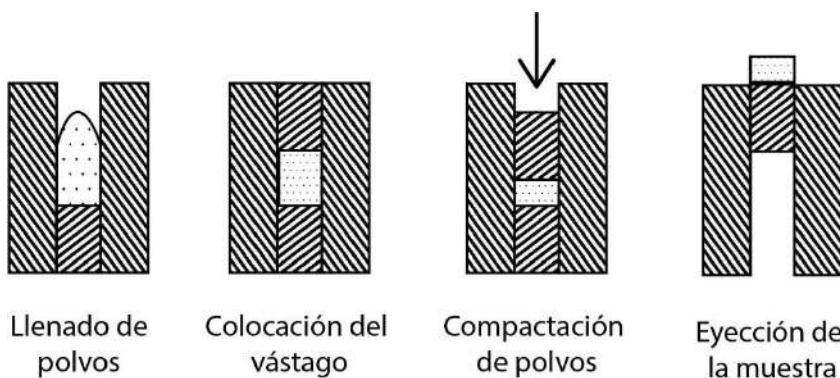


Figura 3. Secuencia de la compactación en un dado.

Una vez que el proceso de eliminación de sales concluyó, se procedió a iniciar el proceso de sinterizado. El sinterizado de las muestras se realiza en un horno de tubo fabricado con alúmina, colocando las muestras sobre una placa de óxido de zirconio para evitar su contacto con el tubo de alúmina del horno. Se utilizó una atmósfera de vacío a 4×10^{-2} Pa para evitar la oxidación de las muestras.

La temperatura de sinterización en estado sólido fue determinada mediante la estimación de la temperatura de fusión de los elementos de las muestras utilizando la regla de las mezclas, y con base en esta temperatura se toma el 70 %, ya que Espín S. M. et. al. reportan que la temperatura de sinterizado debe ser en un rango entre 70 - 90 % con respecto a la temperatura de fusión. La Figura 4 muestra la rampa de temperatura utilizada en el horno para la sinterización de los materiales, la cual se denota por la utilización de una tasa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta llegar a los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura que fue mantenida por 45 min. A continuación, la temperatura incrementó, con la misma tasa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 min, donde se presenta la mayor parte de la sinterización entre las partículas. Posterior al proceso

se sinterizado, se deja enfriar dentro del horno hasta que llega a una temperatura entre los 30-50°C, esto permite un tiempo prolongado de enfriamiento y relativamente lento.

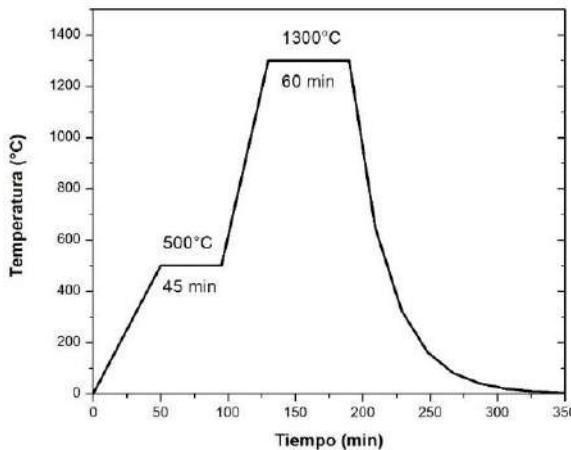


Figura 4. Rampa de temperatura empleada.

Una vez sinterizadas las muestras, se cortaron en sección transversal para poder apreciar las dos zonas en la dirección de la compactación utilizando las técnicas metalográficas convencionales de lijado y pulido. El proceso de preparación inicia con el lijado utilizando lijas de carburo de silicio, desde el tamaño de grano 80 hasta la lija de tamaño de grano 2500. Se continúa entonces con el proceso de pulido de la muestra, para lo cual se empleó solución de alúmina de 3 μm y 1 μm , continuando con el pulido con sílica coloidal de tamaño de 0.05 μm y 0.02 μm para llegar al acabado espejo.

Una vez finalizado el proceso de pulido, se reveló la microestructura de la muestra, de acuerdo con la norma ASTM E407-07 seleccionando la solución ... proporción de 10 ml de HF, 5 ml HNO₃ y 85 ml de agua [11].

Para analizar las fases presentes en las aleaciones, se implementó la técnica de difracción de Rayos X en el equipo *PANalytical* modelo *Empyrean* el cual tiene una fuente de CuK α (1.54 Å), la prueba se corrió en un rango de 2θ de 30 a 80 ° obteniendo información sobre las fases presentes en los materiales compuestos utilizando el programa MDI JADE

Se realizaron pruebas de microdureza basándose en la norma ASTM E384-17, la cual menciona las características que debe tener la microindentación a medir, la separación que debe tener una microindentación de otra, etc [12]. Para este caso se utilizó un microdurómetro marca *Future-Tech* modelo *FM180* en la modalidad de microdureza Vickers con una carga de 300 gf sostenida por 15 s para cada indentación. Para esta prueba se realizaron 10 indentaciones para la zona densa y 10 para la zona porosa, obteniendo un total de 20 indentaciones por muestra, esto con la finalidad de obtener el valor más preciso al momento de calcular la dureza, ya que al tener mayor cantidad de indetaciones se puede tener control sobre las variables de cada muestra.

Resultados

Los resultados de la indexación generada para los patrones de difracción permitieron identificar particularmente a la fase α Ti con la carta de referencia 44-1294 y a la fase β con la carta 44-1088 de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data), mientras que los picos de difracción del Ta fueron identificados mediante la carta 25-1280. Adicionalmente, se lograron identificar los picos de una fase intermetálica de Ti_2Cu con la carta cristalográfica 15-0717 y se detectó que la intensidad de los picos de difracción de dicha fase incrementa con la cantidad de Cu adicionada de cada muestra (Figura 5). debido a que en la zona interna (zona porosa) hay una aleación diferente a la de la zona externa (zona densa) se realizó la difracción de Rayos X por la zona externa de las muestras para evitar datos erróneos de la difracción.

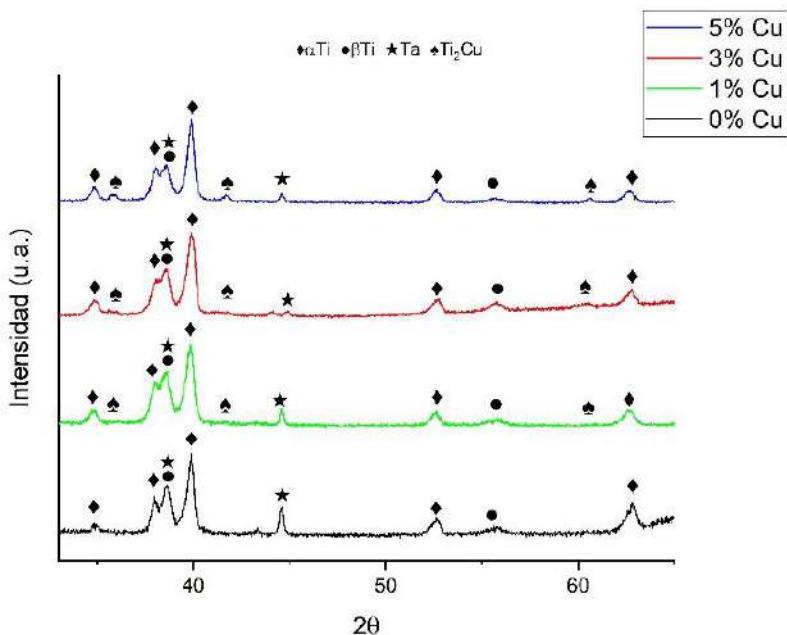


Figura 5. Difracción de rayos X de la aleación $Ti-25Ta-xCu$ por la zona exterior.

En las imágenes de la Figura 6 se muestra imágenes de microscopía óptica. Se detectó que el tipo de microestructura presente en todas las muestras se identifica como una microestructura del tipo Widmanstätten, ya que coincide con ser una microestructura con forma de láminas nucleadas desde los granos primarios de la fase β -Ti y mostrando diferentes orientaciones. Este tipo de microestructuras se produce durante el enfriamiento lento de las aleaciones de Ti después del tratamiento térmico empleado para el procesamiento de los materiales, la sinterización [5]. Además, en Figura 6 fue posible detectar la presencia de porosidades producidas durante el proceso de sinterizado, indicando que el proceso fue en cierto grado deficiente en esos puntos. Durante el enfriamiento relativamente lento del tratamiento térmico forman láminas de la fase α -Ti en los granos de β -Ti a medida que la temperatura desciende [5]. Se puede apreciar a medida que se va adicionando Cu en la aleación, se puede apreciar un engrosamiento de las láminas de la fase α .

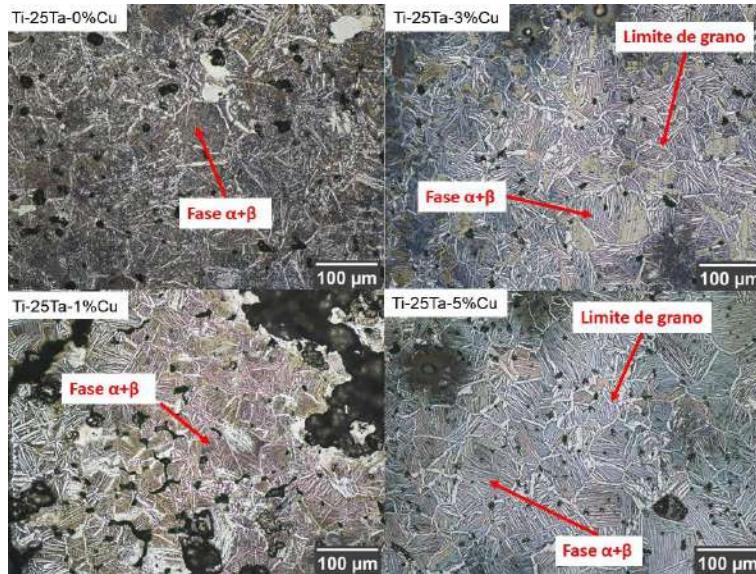


Figura 6. Imágenes obtenidas de la zona exterior por microscopio óptico.

En la Figura 7 se muestran imágenes de MEB en la modalidad de electrones retrodispersados, con la finalidad de realizar el análisis con resolución de la microestructura de las muestras, analizando principalmente la topografía y la distribución de las fases en la superficie. Se pudo realizar la identificación de fases de la muestra, determinando a la fase α -Ti como las zonas con tonalidad oscura, mientras que las láminas con la tonalidad clara se identificaron como la fase β -Ti retenida. Adicionalmente, se pudo identificar la fase martensítica del Ti (α') indicada por la formación de láminas muy finas presente cerca de una matriz con mayor composición de Ta, mismas que se ubican en la zona de difusión del Ta en el Ti y se disminuye su presencia con la diminución de la composición de Ta. Las partículas de Ta pueden ser localizadas inmersas en la matriz de Ti ya que las imágenes de MEB en su modalidad de electrones retrodispersados representan a los elementos con mayor número atómico con colores brillantes, como se denota en la Figura 7. R. Macias et al. [13] reportaron en el estudio de una aleación de Ti-xTa una microestructura similar a la obtenida en este proyecto, identificando una microestructura en forma de pequeñas agujas con la que se confirmó la presencia de la fase α' del Ti. Kikuchi, M. et al. [14] reportaron también en su análisis para el Ti-CP una microestructura del tipo Widmanstätten y en el caso de las aleaciones de Ti-xCu mostraron microestructuras laminationares.

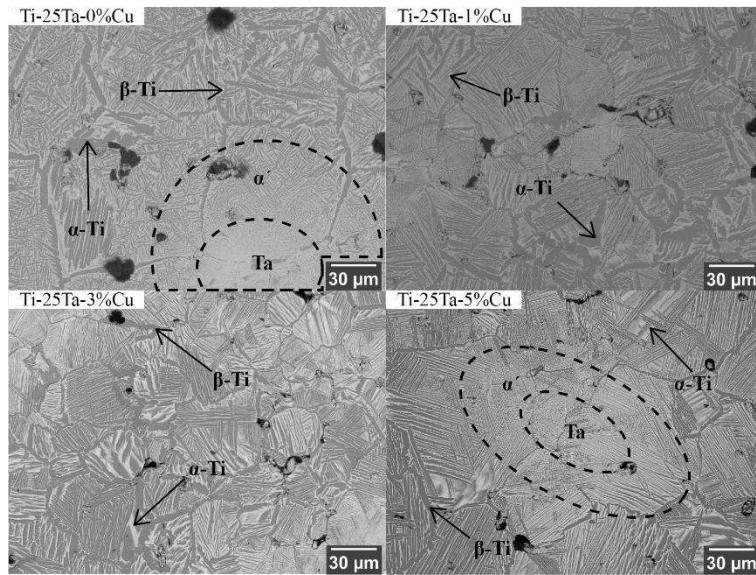


Figura 7 Imágenes de MEB de las muestras de Ti-25Ta-xCu.

Las muestras fabricadas por pulvimetallurgia tienden a ser porosas, debido a una deficiencia en el contacto entre ciertas partículas, este fenómeno es el que impide que algunas de ellas se difundan entre sí durante el sinterizado dejando huecos entre las mismas. Al resultado de esto se le conoce como “porosidad del sintetizado”. Dependiendo de qué tan eficiente fue la difusión entre las partículas, será la cantidad de poros de la muestra.

En la Figura 8 se puede apreciar la diferencia entre las zonas densas y las porosas de los componentes aquiestructurados. Como se puede notar en las imágenes, en las zonas porosas se aprecian regiones ricas en Ta, esto se debe a que durante el proceso del mezclado el Ta quedó aglomerado por las sales de bicarbonato de amonio, esto último justifica la aparición de mayor cantidad de regiones ricas en Ta en comparación a la zona densa. Se puede analizar que el tamaño de los poros generados en la zona interna de la muestra es considerablemente superior al que se genera por la deficiencia del sinterizado en las zonas densas.

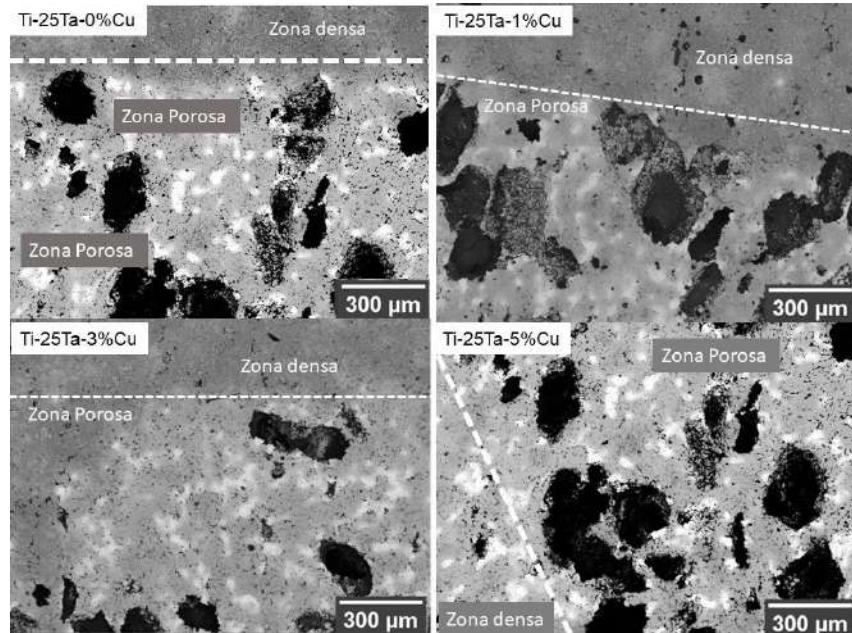


Figura 8. Imágenes de SEM ilustrando la arquitectura de las muestras (zona densa y zona porosa).

En la gráfica de la Figura 9 se pueden observar los valores de la microdureza medida para cada una de las zonas de las muestras, reiterándose que las muestras cuentan con una configuración en forma de bicapa, es posible identificarse dos zonas por muestra, en la zona externa se obtuvieron valores de dureza promedio de 386.9 HV para la aleación con 0% Cu, para la aleación con 1% Cu se obtuvo un decremento del 13.29 %, para la aleación con 3% Cu se obtuvo un decremento del 23.95% y para la aleación con 5% Cu se obtuvo un decremento del 29.53% con respecto a la aleación de 0% Cu. Los resultados demuestran una clara tendencia de disminución en los valores de la dureza con el contenido de Cu, sin embargo, en el caso de la zona interior no se ve una diferencia significativa en el valor de la microdureza.

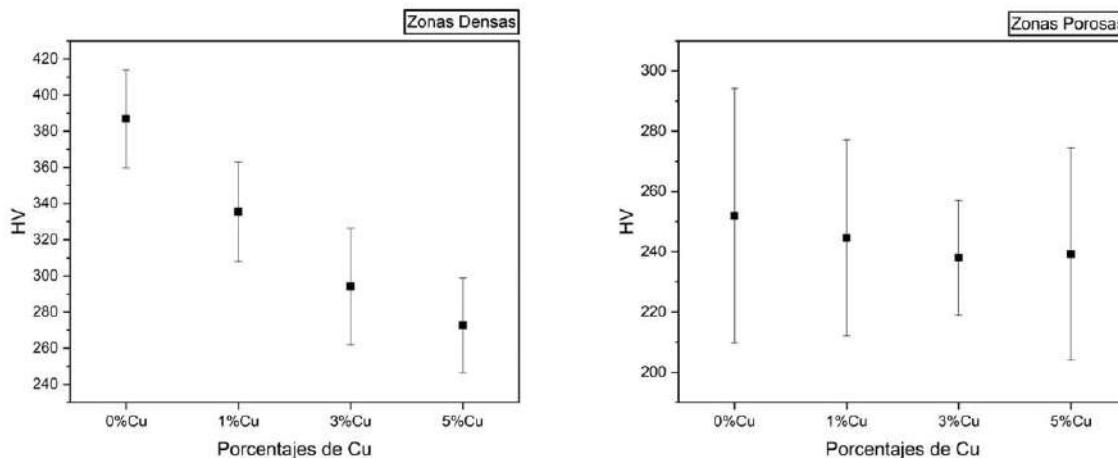


Figura 9. Valores de microdureza en función el porcentaje de Cu en las aleaciones Ti-25Ta-xCu, mostrándose los valores correspondientes a cada zona (densa y porosa).



Se ha reportado por M. Takahashi et al. [15] que la adición de Cu produce el incremento de la dureza del Ti debido al efecto de endurecimiento por solución sólida. También ha se reportado por I. Hulka et al. [2] una microdureza de cercano a los 235 HV como la dureza más alta en la aleación de Ti-25Ta que es una aleación muy similar a la aleación fabricada para esta investigación, sin embargo, el efecto del Ta resulta determinante, generando la reducción de los valores de microdureza con el incremento de la cantidad de Ta. Lo anterior se atribuye a que la presencia de Ta en las aleaciones genera una estabilización de la fase β -Ti, misma que se conoce como la fase más blanda de las dos fases presentes del Ti [9].

Las variaciones más utilizadas para los implantes biomédicos del Ti son el Ti comercialmente puro (Ti CP) y el Ti-6Al-4V (Ti64), en el artículo publicado por Poondla N. et al. [16] se reporta el análisis de microdureza Vickers de dos muestras de Ti CP y dos muestras de Ti64, reportando una dureza entre 199.37 y 176.82 para el Ti CP, para la aleación de Ti 64 se reportó microdurezas entre 334.68 y 334.36.

Las aleaciones fabricadas en el presente proyecto resultan tener valores de dureza menores a los que presenta el Ti CP y el Ti64, sin embargo, son valores superiores a los reportados por Hulka I. y Takahashi M.

Conclusiones

Se puede concluir que la técnica de la pulvimetallurgia resulta adecuada para la fabricación de aleaciones arquiestructuradas con configuraciones de bicapa, ya que permite manipulación y la selección de zonas de diferentes composiciones y morfologías. Además, se concluye que la selección de la composición y de los parámetros de procesamiento de esta investigación resultó apropiada para conseguir la formación de una microestructura del tipo laminar, la cual tiende a demostrar propiedades óptimas para la fabricación de prótesis óseas, disminuyendo la dureza de la aleación, sin embargo, obteniéndose mayores valores de dureza mayores en comparación con los valores de las aleaciones que se utilizan comúnmente para las aplicaciones de implantes biomédicos. Las composiciones seleccionadas, microestructuras, así como propiedades mecánicas obtenidas, permiten la recomendación de los materiales desarrollados en este proyecto para su evaluación en términos de biocompatibilidad y resistencia mecánica, para de esta manera, determinar su factibilidad como material arquiestructurada especialmente diseñado como implante biomédico.

Referencias

1. Sidambe, A.T.J.M., *Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review.* 2014. **7**(12): p. 8168-8188.
2. Hulka, I., et al., *Ti-Ta dental alloys and a way to improve gingival aesthetic in contact with the implant.* 2022. **287**: p. 126343.
3. Zhang, E., et al., *Effect of the existing form of Cu element on the mechanical properties, bio-corrosion and antibacterial properties of Ti-Cu alloys for biomedical application.* 2016. **69**: p. 1210-1221.



4. Espín, S.M.J.I.y.D., *Obtención de piezas metálicas mediante la pulvimetallurgia*. 2013. **6**(2): p. 49-55.
5. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Titanium matrix composites*. 2007: Springer.
6. Öhman, C., et al., *Human bone hardness seems to depend on tissue type but not on anatomical site in the long bones of an old subject*. 2013. **227**(2): p. 200-206.
7. Ibrahim, A., et al., *Hardness, an important indicator of bone quality, and the role of collagen in bone hardness*. 2020. **11**(4): p. 85.
8. Pałka, K. and R.J.A.E.M. Pokrowiecki, *Porous titanium implants: a review*. 2018. **20**(5): p. 1700648.
9. Chávez, J., et al., *Characterization of Ti6Al4V–Ti6Al4V/30Ta bilayer components processed by powder metallurgy for biomedical applications*. 2020. **26**: p. 205-220.
10. Olmos, L., et al., *Design of architectured Ti6Al4V-based materials for biomedical applications fabricated via powder metallurgy*. 2021. **29**: p. 102937.
11. International, A.E.-J.A., *Standard practice for microetching metals and alloys*. 2015.
12. Standard, A.J.A.I., *Standard test method for microindentation hardness of materials*. 2017. **384**: p. 1-40.
13. Macias, R., et al., *Sintering Analysis of Porous Ti/xTa Alloys Fabricated from Elemental Powders*. 2022. **15**(19): p. 6548.
14. Kikuchi, M., et al., *Mechanical properties and microstructures of cast Ti–Cu alloys*. 2003. **19**(3): p. 174-181.
15. Takahashi, M., et al., *Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti–Ag and Ti–Cu alloys*. 2002. **21**(3): p. 270-280.
16. Poondla, N., et al., *A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti–6Al–4V*. 2009. **486**(1-2): p. 162-167.

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA MATRIZ Ti-H₂ REFORZADA CON PARTÍCULAS DEL TIPO TiB₂ PROCESADOS POR METALURGIA DE POLVOS

Diego Benjamín Medina Salas^a, Dante Aramis Salcedo Gabino^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Omar Jiménez Alemán^c

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. diego.medina5582@alumnos.udg.mx, dante.salcedo@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

Durante las últimas décadas, los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) han sido ampliamente estudiados en aplicaciones biomédicas debido a las propiedades que presentan y que son difíciles de conseguir en un material metálico puro. En este proyecto se presenta el procesamiento y la caracterización microestructural de muestras sinterizadas por metalurgia de polvos. Se utilizaron polvos metálicos de titanio comercialmente puro, polvos de hidruro de titanio (TiH₂) y partículas cerámicas de díboruro de titanio (TiB₂) como refuerzo. Las muestras se procesaron mediante sinterización en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) a una temperatura de 850 °C durante 2 horas, con concentraciones de partículas de refuerzo del 0, 3, 10 y 30% Vol. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y la microestructura de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Los resultados de XRD mostraron la presencia de las fases α-Ti en la muestra sin refuerzo y las fases TiB y TiB₂ que interactúan con la fase α-Ti en las muestras con refuerzo. La caracterización mediante SEM-EDS confirmó la ausencia de hidrógeno y mostró un aumento en la presencia de la fase TiB con una mayor concentración de partículas de refuerzo, lo que se evidenció en la relación de los picos basados en la microestructura de la muestra y el tamaño del cristal.

Introducción

Las aleaciones de titanio y los compuestos de matriz cerámica son materiales de alta calidad que se utilizan en una amplia gama de aplicaciones industriales debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [1][2]. Su capacidad para resistir altas temperaturas y su bajo peso los hacen particularmente útiles en aplicaciones aeroespaciales y automotrices, mientras que su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión los hacen muy adecuados para aplicaciones biomédicas [3].

El titanio es ampliamente utilizado en la fabricación de productos biomédicos debido a sus propiedades únicas. La pulvimetallurgia, también conocida como sinterización, es el proceso mediante el cual se producen piezas a partir de la compactación y sinterización de polvos metálicos, cerámicos o cermets [4]. Este proceso es extremadamente útil para la producción de piezas de titanio de alta precisión utilizadas en aplicaciones médicas y dentales [5]. Además, la pulvimetallurgia ofrece ventajas significativas en términos de reducción de residuos y ahorro de energía, lo que la convierte en una técnica muy respetuosa con el medio ambiente [4][5].

En la literatura se ha demostrado que los materiales compuestos de matriz cerámica con partículas de TiB₂ son muy atractivos como materiales estructurales debido a sus altas temperaturas de fusión, baja densidad, buena estabilidad química y térmica, resistencia excepcional al desgaste y alta resistencia a la fractura [6][7]. Se han utilizado diversas técnicas de procesamiento para la fabricación de estos materiales por MP, incluyendo la síntesis de alta temperatura auto propagante (SHS), la sinterización por plasma por chispa (SPS) y el procesamiento en fase plástica transitoria [8]. En estas técnicas se utiliza polvo de titanio comercialmente puro (Ti-CP) hidruro -de hidruro Titanio (TiH₂) como material inicial [9].

El TiH₂ es una fuente de polvo de Ti más económica que el polvo de α-Ti CP G1 (Grado 1), ya que es el producto intermedio durante el proceso de fabricación del polvo de deshidrogenación (HDH, por sus siglas en inglés) para obtener α-Ti [8]. El precio de mercado actual del TiH₂ es aproximadamente la mitad del polvo de Ti-CP con un tamaño de partícula y un contenido similares de impurezas [10]. Aunque se han intentado otras tecnologías como la sinterización y/o aleación mecánica para fabricar el compuesto de matriz de TiB/Ti a partir de TiH₂-B₄C, estas opciones consumieron mucho tiempo e hicieron que se incurriera en impurezas [8]. En cambio, la tecnología de sinterizado empleando alto vacío es prometedora y se considera una técnica simple y económicamente atractiva, ya que, al eliminar totalmente el hidrógeno durante el calentamiento previo a la reacción, evita la contaminación por oxidación de las muestras sinterizadas y permite la deshidrogenación continuada en la siguiente reacción autosostenida para la obtención de α-Ti [11].

El propósito de este proyecto es analizar y examinar la microestructura del material compuesto α-Ti CP/TiH₂, tanto con como sin la incorporación de partículas cerámicas de TiB₂ como reforzamiento, obtenido mediante la reacción de sinterización en un entorno de alto vacío. Asimismo, se busca entender el proceso de formación de las diferentes fases durante la elaboración de esos compuestos.

Metodología

Se examinaron las sustancias básicas, materiales de partida, empleadas en esta investigación utilizando dos métodos distintos: la microscopía electrónica de barrido con un microscopio Mira 3 LMU TESCAN, y la difracción de rayos X con un Difractómetro Empyrean PANalytical. Estos métodos permitieron determinar tanto la forma como la composición de dichas sustancias las cuales se muestran en la Imagen 1.

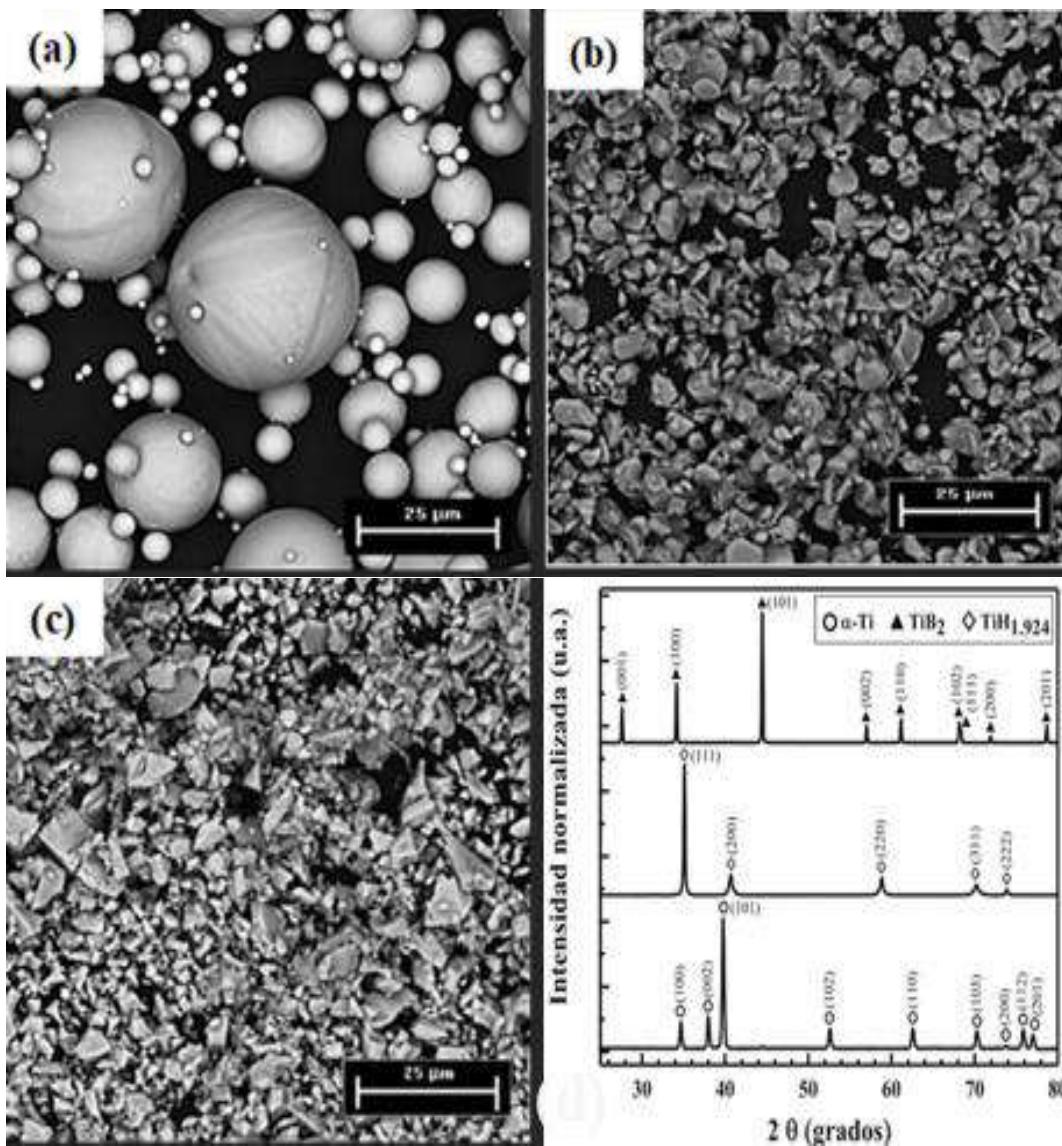


Imagen 1. (a) Polvo esférico de Ti CP G1 con tamaño de partícula <45 µm (Ryamon AP&C), (b) Partículas de polvo de Diboruro de titanio (TiB_2) irregular, partículas con tamaño <10 µm (Sigma-aldrich). (c) Partículas de polvo de Hidruro de Titanio (TiH_2) irregular, grado VM con tamaño de partícula <8 µm (Chemetall). (d) Patrones resultantes del ensayo de XRD de los polvos de partida.

Para la conformación de las muestras, se mezclaron polvos de Ti CP G1 y TiH₂ para la matriz en una porción de 1:1. Posteriormente a esta relación, se agregan partículas de reforzamiento del tipo TiB₂ con 0, 3, 10 y 30 % Vol. Las mezclas se vertieron en un recipiente de polietileno sellado, una vez colocados los polvos en los frascos se mezclaron en una cámara de guantes como se muestra en la Imagen 2, donde se llevó a cabo dicho proceso en vacío e inundación con gas inerte de argón, con el objetivo de desplazar la atmósfera oxidante del aire, el proceso se llevó a cabo 3 veces. Una vez concluido este proceso se taparon los frascos de polietileno y se sellaron con cinta alrededor, para posteriormente introducirlos en la turbula.



Imagen 2. Recipientes de polietileno con la mezcla de los polvos de Ti CP, TiH₂ y TiB₂ como refuerzo, dentro de la cámara de guantes.

Después de haber eliminado la atmósfera oxidante, se agitaron los polvos en una túrbula a una velocidad de 75 RPM durante un periodo de 5 horas para conseguir una mezcla uniforme, tal como se puede apreciar en la Imagen 3.



Imagen 3. Los polvos se introducen en la Túrbula para lograr una mezcla homogénea entre los polvos de Ti CP, TiH₂ y TiB₂.

Después de obtener las mezclas, se procede a compactar los polvos con el fin de conseguir muestras cilíndricas (verdes) de 10 mm de diámetro y 12 mm de altura. Estas muestras fueron conformadas mediante la utilización de un dado de acero inoxidable (Imagen 4) que ejerció una presión constante de 442 MPa sobre los polvos.



Imagen 4. Dado empleado para el proceso de compactación.

Después de formar las muestras en verde, se las colocaron en un crisol tal como se puede apreciar en la Imagen 5(a) y luego se las llevó al horno para consolidar los compactos en verde. El proceso utilizado para consolidarlos fue la sinterización en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) en un horno de la marca Brew Furnace (Imagen 5(b)).

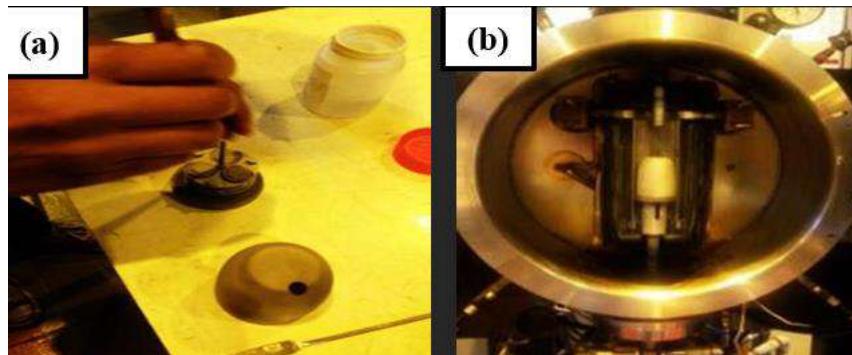


Imagen 5. (a) Acomodo de muestras en el crisol, (b) Posicionamiento de las muestras en un horno de alto vacío

Para la conformación de los compactos en verde, se utilizó una isoterma para llevar a cabo el proceso de sinterización, como se observa en la Imagen 6. Durante este proceso se aplicaron varias rampas de calentamiento, comenzando desde la temperatura ambiente de 25°C y aumentando gradualmente hasta 550°C con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la primera rampa, se inició el proceso de deshidrogenación del TiH_2 manteniendo la temperatura constante durante 1 hora. Para asegurar la eliminación completa del hidrógeno, se realizó una segunda rampa a 700°C durante 1 hora. Finalmente, las muestras se sinterizaron a 850°C durante 2 horas, y se enfriaron dentro del horno. Después de la sinterización, se limpiaron las muestras con un baño ultrasónico con acetona y agua desionizada durante 15 minutos cada uno, a temperatura ambiente (25°C). Una vez secas, se almacenaron en una cámara de secado limpia.

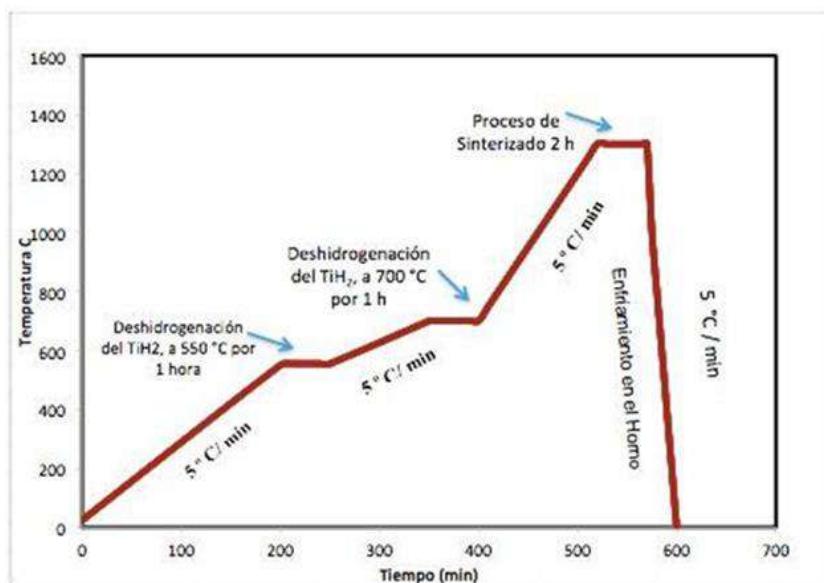


Imagen 6. Proceso térmico de Sinterización.

Después de sintetizar las muestras, se pesaron y midieron para determinar su densidad relativa. La densidad se calculó mediante la ecuación $C = mfm + rfr$, donde C , m y r representan las densidades del peso del material compuesto, las partículas de la matriz y las partículas de refuerzo, respectivamente, mientras que fm y fr son las fracciones de volumen de la matriz y el refuerzo de partícula. Utilizando esta ecuación, junto con la densidad medida experimentalmente, se determinó la densidad relativa de los compuestos.

Una vez conformadas las muestras, se prepararon superficialmente mediante un proceso metalográfico tradicional [12], que implicó cortar las piezas sinterizadas y someterlas a un proceso de desbaste utilizando papel de lija de carburo de silicio de distintos grados, desde 80 hasta 2 500. Después, se pulieron utilizando una solución de alúmina de distintos tamaños de partícula (3, 1 y 0.05 μm) y se les dio un acabado final con una suspensión de sílica coloidal con tamaño

de partícula 0.02 μm . Las muestras se limpian con acetona y agua desionizada utilizando un baño ultrasónico y se las secó antes de almacenarlas en un desecador para evitar la contaminación de las muestras. La Imagen 7 muestra de manera simplificada el proceso metalográfico utilizado.



Imagen 7. Esquema del proceso metalográfico convencional.

Una vez finalizado el proceso metalográfico, se reveló la microestructura de los compuestos empleando un reactivo denominado Kroll [14]. Dicha disolución consta de 1-3 ml HF (Ácido fluorhídrico), 2-3 ml HNO_3 (Ácido nítrico) y 100 ml agua destilada. Para hacer la mezcla de ácidos (HF y HNO_3), lo primero que se hace es limpiar, secar y rociar acetona en todos los instrumentos que se van a utilizar (los cuales son vaso de precipitado y pipeta) para evitar reacciones con el entorno, también para eliminar residuos. Ya limpio el material, se coloca el agua destilada en el vaso de precipitado y con la pipeta se pone el ácido fluorhídrico, después se vuelve a lavar la pipeta y se vierten los 2 ml de ácido nítrico. Esta mezcla (reactivo) preparada se le pone a una pequeña parte de la muestra esto sirve para que resalte la superficie del titanio ya que permite hacer cambios de concentración sobre la superficie de este.

Además, se llevaron a cabo pruebas de difracción de rayos X utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean (Imagen 8) para determinar la estructura del material. Se utilizó una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y una corriente de 30 mA. El análisis se llevó a cabo con una velocidad de 2 o/s en un rango de 20 a 90 en 2θ para identificar las fases presentes en cada una de las muestras sinterizadas.



Imagen 8. Difractómetro de Rayos X PANalytical Empyrean.

Se llevaron a cabo pruebas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo MIRA 3 LMU, fabricado por TESCAN (ver Imagen 9), para examinar la microestructura de los compuestos. Se utilizó una potencia de 20 KV y una distancia de trabajo (WD) de 15 mm, y se empleó un filtro de electrones retrodispersados para identificar las diferentes fases presentes. Asimismo, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), filtro acoplado al FE-SEM, para establecer de manera semicuantitativa la distribución de los elementos de aleación en los compuestos generados.



Imagen 9. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) MIRA 3 LMU, TESCAN.

Resultados

En la Imagen 12 se observan las muestras consolidadas mediante el proceso de sinterización en estado sólido, que tienen las mismas dimensiones que los verdes compactados (10 mm de diámetro y 8 mm de altura).



Imagen 12. Muestras sinterizadas a 850 °C, Matriz Ti-TiH₂ con refuerzo de 3, 10 y 30 % de TiB₂.

Se llevó a cabo la identificación de las fases presentes en los compuestos generados mediante la indexación de los patrones resultantes de los ensayos de XRD de las muestras sinterizadas. Se utilizó el software Jade V6.29 y la base de datos ICDD/JCPDS para este propósito. La fase α de titanio se encontró presente en todas las muestras, tanto las que contenían partículas de reforzamiento como las que no (Imagen 13). Se observó que la muestra sin reforzamiento no contenía hidrógeno, ya que no se detectaron picos de la fase TiH₂; en relación con la Imagen 1(d), indicando que el proceso de deshidrogenación se había llevado a cabo con éxito. Para las muestras con partículas de reforzamiento de 3, 10 y 30 % Vol. de TiB₂, se observó la presencia de la fase TiB₂, junto con la fase TiB y la fase α -Titanio, debido al proceso de difusión entre las partículas de reforzamiento y la matriz de titanio. En la muestra con 3 % Vol. de partículas de reforzamiento, se observó un pico de mayor intensidad de la fase TiB₂ a 43 grados en 2 Θ con un plano de crecimiento preferencial con índice de Miller (101), y picos de menor intensidad de la fase TiB. En las muestras con 10 y 30 % Vol. de partículas de reforzamiento, se observó una disminución en la intensidad de los picos de la fase TiB₂, y un aumento en la concentración de la fase TiB, debido a la mayor concentración y distribución homogénea de las partículas de reforzamiento en el material. Esto generó una mayor aglomeración de la fase TiB en estos compuestos.

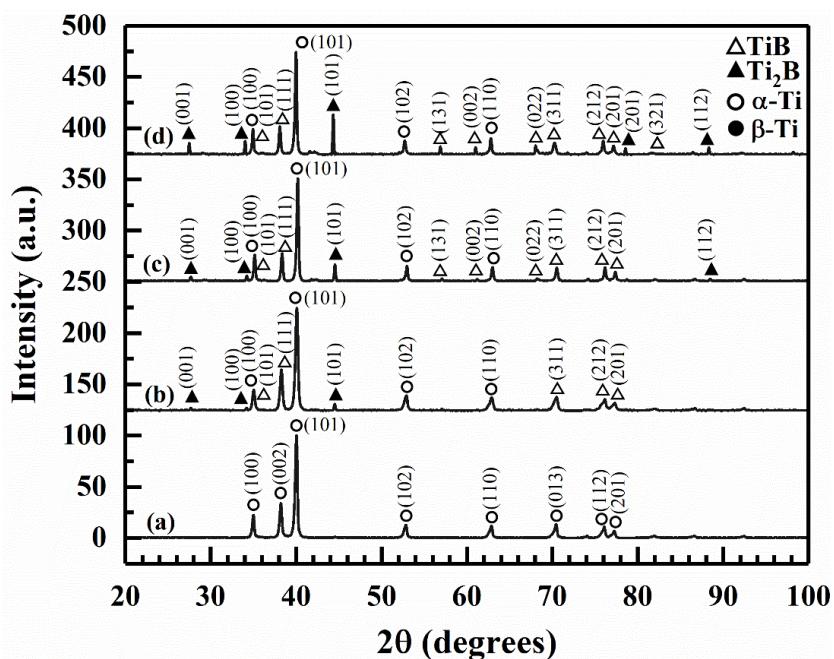
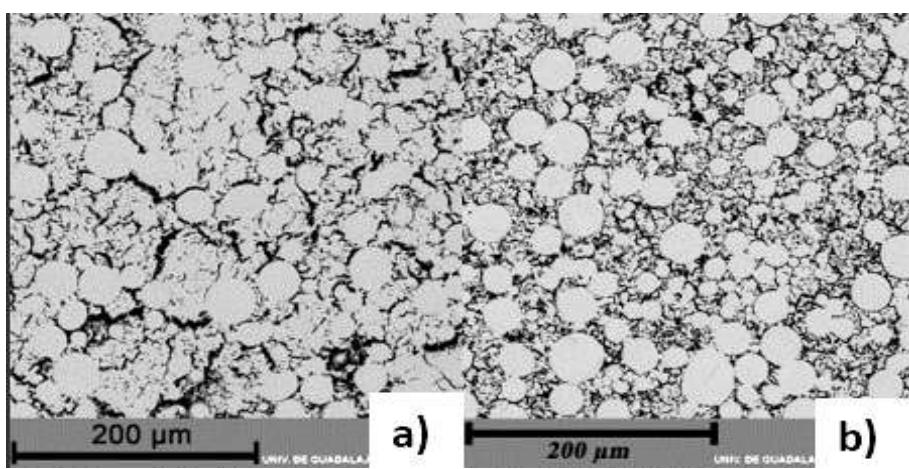


Imagen 13. Patrones resultantes del ensayo de XRD de las muestras obtenidas, con refuerzo de TiB₂.

Las imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) coinciden con los resultados obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X (XRD). En la figura 14(a) de la imagen se pueden ver granos equiaxiales de la fase α -Ti y se detecta la ausencia de H debido a su eliminación durante el proceso de sinterización [11]. Por otro lado, en la figura 14(b) se observa la formación de agujas "whiskers" que se atribuye a la alta concentración de partículas de refuerzo (3% Vol.) y la baja concentración de la fase TiB₂, lo que contribuye a la estabilidad química y termodinámica del material, mejorando sus propiedades mecánicas [13]. En las imágenes 14(c y d), donde se utilizó 10% y 30% Vol. de refuerzo, respectivamente, se puede notar una mayor difusión entre la fase α -Ti y las partículas de refuerzo TiB₂, lo que produce una distribución homogénea de dicha fase y evita la formación de "whiskers" [6]. Además, se observan granos de mayor tamaño y aglomeraciones de la fase TiB y TiB₂.



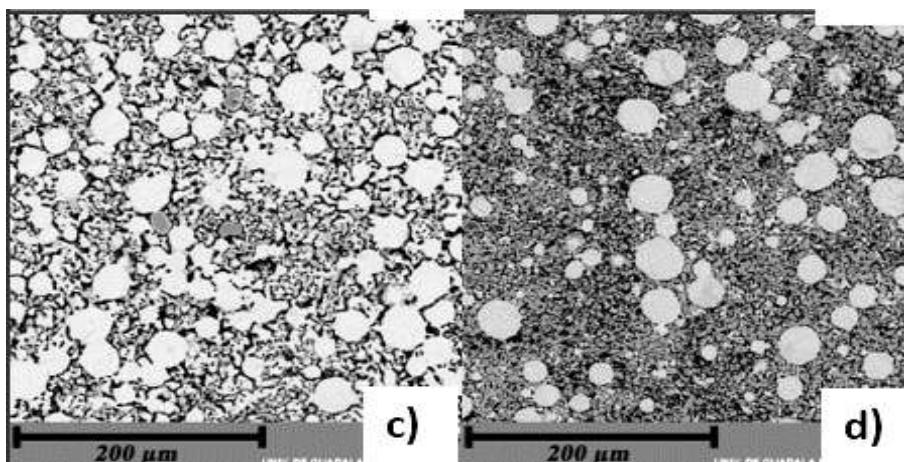
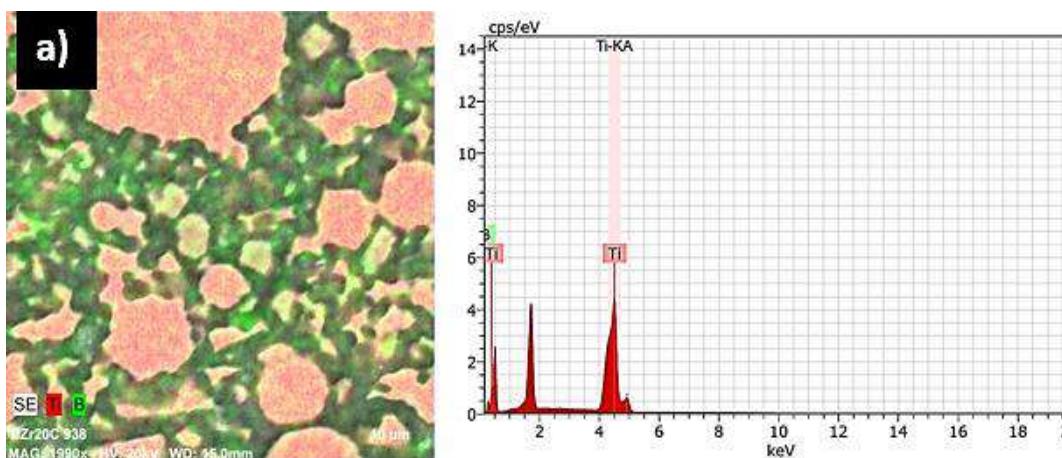


Imagen 14. Micrografías de las muestras sinterizadas a 850 °C con: (a) 0 % volumétrico de partículas de reforzamiento, TiB₂, (b) 3 % volumétrico de partículas de reforzamiento, TiB₂, (c) 10 % volumétrico de partículas de reforzamiento, TiB₂, (d) 30 % volumétrico de partículas de reforzamiento, TiB₂.

Se realizaron pruebas de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para hacer un análisis aproximado de los elementos presentes en los compuestos generados. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Imagen 15. La micrografía de la muestra sin refuerzo se muestra en la Imagen 15(a), donde se pueden ver granos equiaxiales de la fase α-Ti. Se concluye que no hay presencia de H porque se eliminó durante las rampas empleadas en el proceso de sinterización. La Imagen 15(b) muestra el análisis de la muestra de fase α-Ti con partículas de refuerzo (3 % Vol.), lo que resulta en la formación de "whiskers" y agujas. La baja concentración de las partículas de refuerzo utilizadas en el procesamiento de esta muestra da lugar a esto y se puede ver en verde (el boro). Finalmente, las imágenes Imágenes 15(c y d) muestran el análisis de EDS de los compuestos con una mayor difusión entre la fase α-Ti y las partículas de refuerzo TiB₂, con 10 y 30 % Vol. de refuerzo, respectivamente. Hay una difusión uniforme de los polvos y se observa una aglomeración de las fases y la presencia principalmente de la fase TiB, que también se pudo observar en los patrones de XRD de estas muestras.



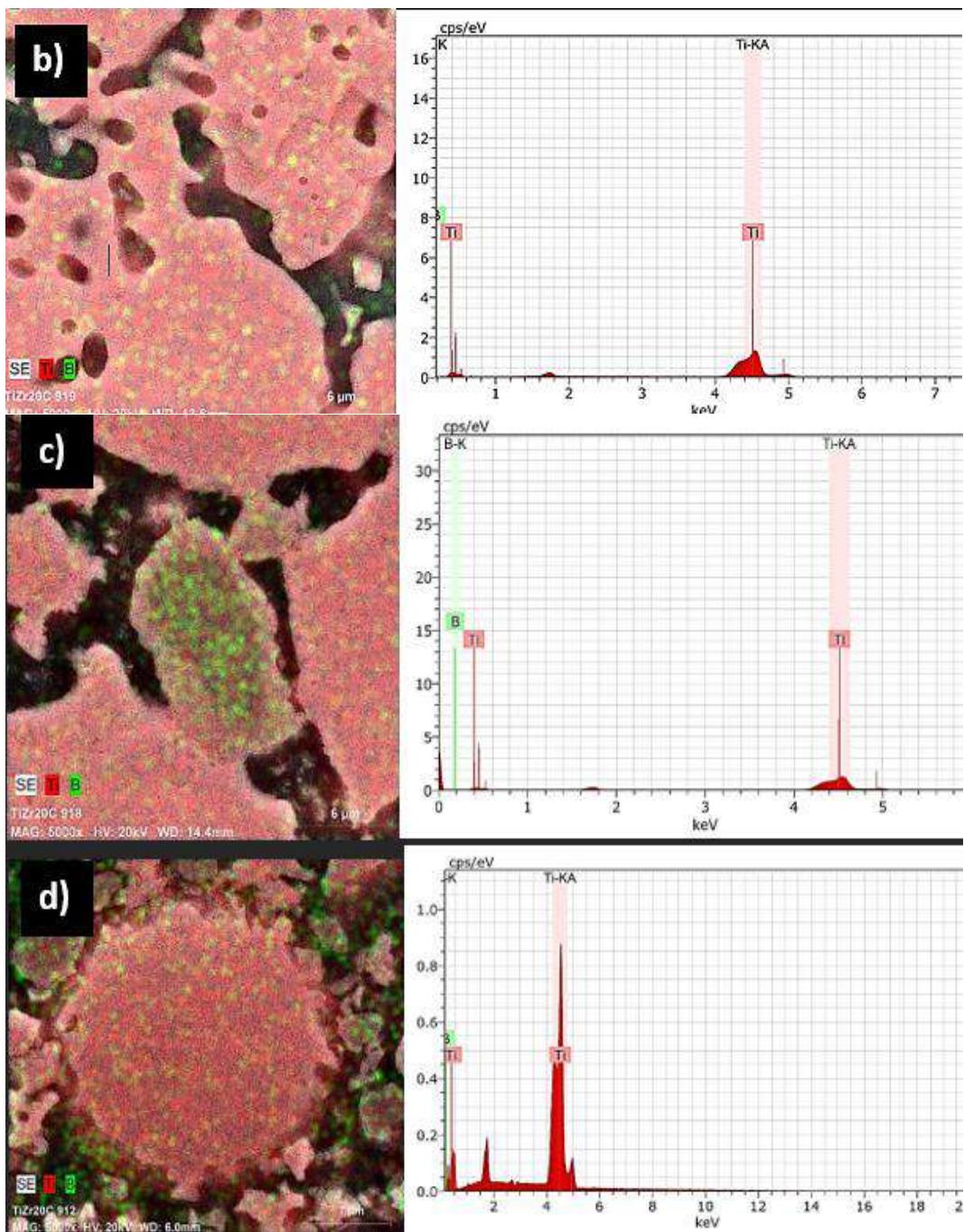


Imagen 15. Análisis de ensayos EDS, en la imagen 15(a) se observa la fase α -Ti con 0% de refuerzo de TiB₂, en la imagen 15(b) se observa la fase α -Ti con 3% de partículas de refuerzo, mostrando concentración en algunas zonas, en la imagen 15 (C y d) se observa la orientación de los polvos con 10% de refuerzo de TiB₂, la fase α -Ti - TiB₂, se muestra una difusión de los polvos, y con el 30% de refuerzo se observa aglomeraciones de los polvos.

Conclusiones

Se procesaron de manera exitosa los materiales compuestos utilizando una matriz de Ti-TiH₂, tanto con como sin la incorporación de partículas cerámicas de TiB₂ con diferentes porcentajes (0, 3, 10 y 30 % Vol.). El proceso utilizado para producir estos materiales fue el sinterizado en condiciones de alto vacío (10⁻⁶ mbar).

El método utilizado para eliminar el hidrógeno, el cual fue térmico de sinterización, fue efectivo. Esto se debe a que en los resultados obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), no se detectó la presencia de hidrógeno. También se observó un aumento en los picos de TiB₂ con una concentración del 10 y 30 % Vol.

Al realizar un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en los compuestos mediante ensayos de energía dispersiva de rayos X (EDS), se pudo observar la presencia de cada uno de ellos. Para la muestra sin refuerzo, se detectó la presencia de Ti, mientras que para las muestras con refuerzo se encontró tanto Ti como B. Este resultado confirma nuevamente que no hay presencia de hidrógeno en los compuestos.

Referencias

- [1] Stupenengo, F. (2011). Materiales y Materias Primas. *Materiales Compuestos*, 2(10), 8–14.
- [2] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants e a review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397e425
- [3] F. Romero. “Estudio de la reactividad del titanio con partículas de adición por vía pulvimetalúrgica”, Memoria de título, Doctorado, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, diciembre 2015.
- [4] Chiaverini, V. (2001) Metalurgia do pó. 4ed. ed. São Paulo: ABM, pp. 30-65.
- [5] X.L. Guo, L.Q. Wang, M.M. Wang, J.N. Qin, D. Zhang, W.J. Lu, Effects of degree of deformation on the microstructure, mechanical properties and texture of hybrid-reinforced titanium matrix composites, *Acta Mater.* 60 (2012)
- [6] C. E. da Costa, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló. (2000) Materiales compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidación de MMCs reforzados con partículas. *Revista de metalurgia*. 193.
- [7] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, and J. Umeda, “Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 628, pp. 75–83, 2015.
- [8] Y. F. Yang and D. K. Mu, “Simultaneous fast dehydrogenation of TiH₂ and rapid synthesis of TiB₂-TiC through self-propagating high-temperature synthesis of TiH₂-B₄C system,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 3184–3188, 2014.
- [9] FRIEDMAN GI, *Titanium Powder Metallurgy*, vol. 6, no. 2. 1970.
- [10] Shimomoto, E., Silverio, R., del Pino., G., Mendez, A., & Laureano, J. (2017, 1 septiembre). SINTERIZACIÓN, UN PROCESO DE CONFORMACIÓN DE METALES COMO ALTERNATIVA ECONÓMICA CON UN BAJO IMPACTO AMBIENTAL. centro azúcar, 44(Feijoo).
- [11] FRIEDMAN GI, *Titanium Powder Metallurgy*, vol. 6, no. 2. 1970.
- [12] ASTM E3-11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic . . . (s. f.).
- [13] Chen, B., & Rubin, J. (1999, 16 agosto). Evolución de la microestructura y fases del procesado in situ bigotes TiB. *Diario de INVESTIGACIÓN DE MATERIALES*, 14(11).

[14] ASTM E407-07(2015) Standard Practice for Microetching Metals and Alloys . . . (s. f.).



RECUBRIMIENTO DE PLACAS POLIMÉRICAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA LA INHIBICIÓN BACTERIANA.

Diana Karen Serena Carapia^a, Adalberto Zamudio Ojeda^b

^a Licenciatura en Ciencia de Materiales, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MÉXICO. diana.serena9081@alumnos.udg.mx

^b Departamento de Física. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MÉXICO. adalberto.zamudio@academicos.udg.mx

Resumen

Se realizó el recubrimiento con nanopartículas de plata a placas poliméricas de distinta naturaleza; la primera a base de polietileno (PE), y la segunda de ácido poliláctico (PLA). Dichas placas se sintetizaron mediante termoformado en el laboratorio de polímeros, posteriormente el recubrimiento se realizó mediante 4 rutas distintas: desgaste químico, desgaste físico, anclaje en vacío y adhesión en prensa. La síntesis de nanopartículas de plata se hizo a partir de la sal nitrato de plata, utilizando citrato de sodio como agente estabilizador y reductor, en agua bidestilada.

Las nanopartículas de plata se caracterizaron mediante dispersión dinámica de luz (zetasizer), espectroscopía UV-visible y Difracción de Rayos X (XRD).

Introducción

La nanotecnología como disciplina tecnológica permite la manipulación de la materia, así como el aprovechamiento de los efectos que ocurren en la escala nanométrica de 1 a 100 nm. Los materiales de escala nanométrica tienen diversas ventajas sobre el material en bulto, como lo son propiedades físicas y químicas, estructura y efectos de superficie, entre otros; por lo que en décadas recientes el interés en los nanomateriales ha crecido, especialmente las nanopartículas de plata.

Gracias a las propiedades antimicrobianas de la plata, las nanopartículas derivadas de esta, son ampliamente usadas en métodos de liberación de fármacos, empaques inteligentes, incorporadas en productos textiles, dispositivos médicos, etc. [1], [2]

La síntesis de nanopartículas de plata, en la nanotecnología, se puede dividir en tres métodos: físicos, químicos y biológicos. Entre ellos, tenemos dos posibles rutas para la síntesis de nanopartículas metálicas: top-down, donde el material en bulto se divide en finas partículas mediante reducción la de tamaño, y bottom-up, este enfoque usa métodos químicos o biológicos para auto-ordenar los átomos hasta formar partículas de escala nanométrica. [1]

AgNPs han mostrado una gran acción antibacteriana contra distintas bacterias gram-positivas y gram-negativas, por lo que ofrece prometedoras aplicaciones en el área médica. Una aplicación de especial interés son los materiales dentales; la cavidad oral es un ecosistema activo, donde están presentes distintos microorganismos patógenos que incrementan el riesgo de infección en materiales dentales, implantes y procesos de curación, es por ello que en el campo dental las nanoestructuras basadas en plata son usadas para modificar o recubrir dispositivos dentales, mejorando propiedades antimicrobianas. [3]



Las nanopartículas pueden penetrar los tejidos y afectar el desempeño biológico en distintos niveles, como lo es en células patológicas. Las principales bacterias presentes en la cavidad oral, durante tratamientos de ortodoncia, son Streptococcus Mutans, Candida Albicans, Scardovia Wiggiae y la aparición de Bifidobacterium. Las terapias ortodónticas suelen tener limitantes como lo son la fricción, irritación de los tejidos, descalcificación del órgano dentario debido al desarrollo bacteriano, reabsorción de la raíz, entre otros. Las nanopartículas forman enlaces con otros materiales con matrices metálicas, como los brackets, o poliméricas, como las guardas ortodónticas, mejorando sus propiedades para reducir la fricción, minimizar el conteo bacteriano y las lesiones provocadas por las mismas, tales como cavidades cariosas, heridas periodontales y descalcificación alrededor del bracket. [4], [5]

Muchas infecciones causadas por C. albicans se asocian a su capacidad de formar biofilm, seguido de adhesión microbiana, dando protección y asegurando un buen Desarrollo para la colonia de bacterias. El crecimiento de biofilm prolifera en ambientes ricos en glucosa, condiciones hidrofóbicas y de vibración; si no se controlan estos factores se puede desarrollar Candidiasis, una enfermedad bastante común en la cavidad oral. [6]

Metodología

Para realizar la síntesis de nanopartículas de plata (Ag-NP's) se usó la sal nitrato de plata de la marca Sigma Aldrich, como precursor. Esta sal de plata es fotosensible por lo que se recubrió con papel aluminio el vaso de precipitado antes de iniciar el proceso. Como agente reductor y estabilizante se usó citrato de sodio de la marca Fermont, y agua bidestilada.

Se colocaron 25 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado de 100 ml ya recubierto con papel aluminio, posteriormente se pesaron 6.45 mg de citrato de sodio y 2.12 mg de nitrato de plata. El primer reactivo que se incorporó al medio acuoso fue el citrato de sodio y con ayuda de una parrilla de agitación y una mosca magnética, se agitó vigorosamente durante 1 minuto, para después añadir el nitrato de plata a la solución y agitar durante 5 minutos más.

Una vez que se tenía una disolución homogénea se retiró el papel aluminio, se llevó al microondas y se colocó vitafilm en la parte superior del vaso para taparlo, se hicieron unas pequeñas aberturas para permitir la salida de calor una vez empezaran los ciclos.

La síntesis por microondas convencional se realizó a una potencia de 20 en ciclos de 10 segundos en microondas activo, y 10 segundos en reposo para evitar el sobrecalentamiento y no quemar las nanoestructuras; se obtuvo una solución con un tono amarillo tenue-rosado, indicando la formación de nanopartículas, al haber pasado 2 minutos 45 segundos.

Las nanopartículas se caracterizaron mediante espectroscopía de UV-visible, que representa gráficamente la absorción de la luz (longitud de onda, nm) contra la intensidad de absorción (absorbancia); se utilizó el equipo UV-Vis Thermo Fisher Scientific modelo GenesysTM 10 Bio (Figura 1).



Figura 1. Espectómetro UV-Vis Thermo Fisher Scientific modelo GenesysTM 10 Bio.

Difracción Dinámica de Luz (DLS), con un equipo Zetasizer marca Malvern Panalytical modelo Nano ZS (Figura 2), para identificar la distribución de tamaño de las nanopartículas en solución acuosa.



Figura 2. Equipo Zetasizer Malvern Panalytical Nano ZS.

La preparación de muestras para estos dos métodos de caracterización fue una solución acuosa; en cambio para un último análisis que se realizó mediante XRD, la muestra debe ser seca y en polvo, se analizó en un difractómetro de rayos X de la marca Empyrean modelo PANalytical (Figura 3).



Figura 3. Difractómetro de rayos X Empyrean modelo PANalytical.

Para lograrlo se usaron 0.4 g de carbón activado; la solución de 25 ml de nanopartículas de plata se dividió en 2 partes, la primera parte se añadió al carbón activado y se metió al desecador hasta observar que toda la humedad se había evaporado, fueron aproximadamente 3 h 25 min, este proceso se repitió con la otra parte de la solución de nanopartículas y se dejó en el desecador durante 18 horas.

Una vez obtenido el polvo de nanopartículas embebidas en el carbón activado, se preparó la muestra para XRD poniendo un poco de vaselina en un área de 1.5 cm x 1.5 cm, en un portaobjetos, dejando una franja limpia en el extremo del portaobjetos de 2 cm, y se esparció el polvo de manera que se lograra dejar una capa homogénea de 1mm de espesor.

Posterior a la caracterización de las nanoestructuras se recubrieron 4 muestras para 2 distintos polímeros, estos fueron polietileno (PE) y ácido poliláctico (PLA). Las placas de polímero se sintetizaron en el laboratorio de polímeros con una prensa de termoformado con un gato hidráulico de 8 toneladas () a una temperatura de 180°C y con reactivos en polvo.



Figura 4. Prensa de termoformado con gato hidráulico TRUPER de 8 ton.

Se trabajó con cuatro distintos métodos de anclaje de nanopartículas a las matrices poliméricas.

El primer método fue mediante desgaste físico, se hicieron varias rayaduras a cada muestra de los polímeros y se dejaron reposar en una solución de nanopartículas durante 48 h.

El segundo método fue un desgaste químico, en este caso las muestras poliméricas se sometieron a baños ácidos en una solución de 15 ml de agua desionizada y 10 ml de ácido sulfúrico, esta disolución se preparó en la campana de extracción para evitar inhalar los gases resultantes de la reacción. Se sumergió cada muestra durante 10 segundos, se lavó en agua bidestilada y después se sumergieron en la solución de nanopartículas y se dejaron ahí durante 48 h.

El tercer método fue la preparación de la placa polimérica en una prensa de termoformado. En una licuadora se mezclaron 15 ml de la solución de Ag-NP's con 20 g de PLA, y para la segunda placa el mismo proceso cambiando los 20g del polímero por PE. Se obtuvo una pasta/polvo aglomerado el cual se distribuyó homogéneamente sobre una placa de 1 mm de grosor y se metió a la prensa a 180°C sin presión durante 4 minutos. La temperatura se mantuvo constante durante toda la síntesis, se liberó aire abriendo un poco la válvula y separando las placas, este proceso se repitió al final de cada ciclo. El siguiente ciclo se trabajó a 2 minutos y se incrementó la presión a 100 psi, al final se libera aire. Nuevamente se deja la placa 2 minutos más y se incrementa la presión a 150 psi, se repite este proceso una última vez durante dos minutos a 200 psi. Por último, las placas calientes se cambian a una prensa a temperatura ambiente y se ajusta la presión a 100 psi, se dejan las placas durante 4 minutos o hasta que se hayan enfriado y se puedan manejar sin necesidad de usar guantes.

Finalmente, el cuarto método fue un recubrimiento mediante spray. Se colocó la placa polimérica en una máquina de vacío DIEM'S nivelador modelo V-2 (Figura 5), se inició el calentamiento y apenas se empieza a deformar, mientras se forma la gota, se rocío la solución de nanopartículas con un atomizador, 3 veces. Cuando la gota se desplaza 1 cm de su posición inicial se baja la plataforma hacia un molde y a su vez se aplica el vacío. De la forma que se obtuvo, se cortó sólo un trozo para poder analizarlo posteriormente.



Figura 5. Vacuum Nivelador DIEM'S modelo V-2.

Resultados

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de nanopartículas de plata, así como su anclaje en películas poliméricas.

UV-visible

Mediante el análisis por espectroscopía UV-vis se determinó que la síntesis con mejores resultados se obtuvo al usar bajas potencias por tiempos más prolongados. La banda de absorbancia característica para las nanopartículas de plata se encuentra alrededor de los 420 nm. Con las distintas variables que se controlaron en las distintas síntesis realizadas, como la potencia, temperatura y tiempo, se obtuvo una

banda de absorbancia cercana a los 420 nm lo que indica la presencia y formación de dichas estructuras de plata. Sin embargo, la concentración fue disminuyendo en cuanto se aumentaba la potencia, en la Figura 6 (a) se observa que la absorbancia se encuentra entre 0.18-0.3, en cambio para la síntesis representada en la Figura 7 se incrementó este valor hasta 1.2.

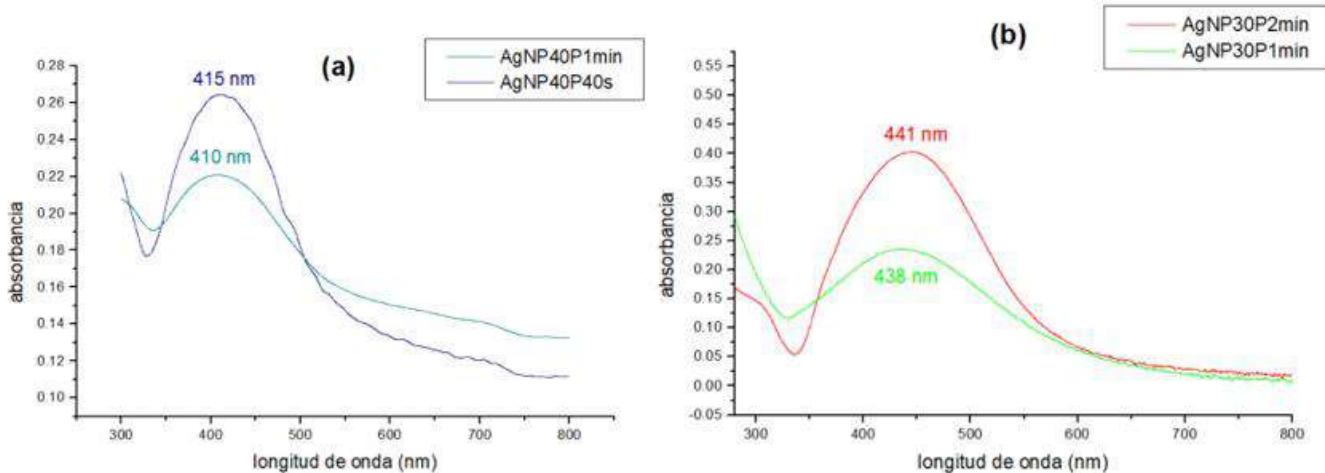


Figura 6. Absorbancia de AgNP's a distintas potencias. (a) Síntesis en potencia de 40 en microondas convencional.
(b) Síntesis a potencia de 30 en microondas convencional.

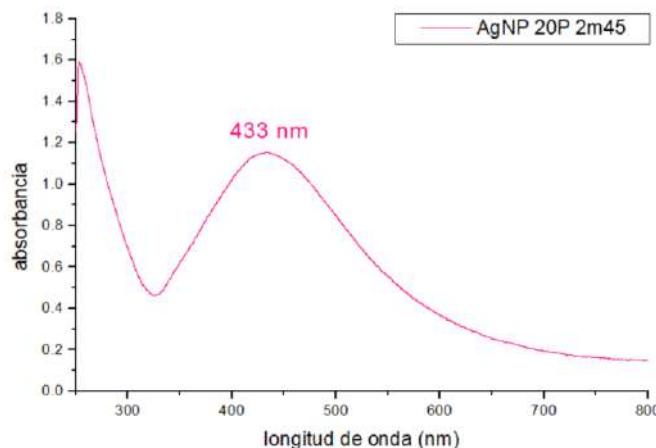


Figura 7. Espectroscopía UV-Vis de Ag-NP's con mayor absorbancia.

Dispersión Dinámica de Luz

Este análisis nos arroja como resultado el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas embebidas en una solución, en este caso, agua bidestilada. Los análisis correspondientes a la gráfica de la , se hicieron sobre las primeras síntesis de nanopartículas, donde la potencia fue alta y periodos cortos de tiempo, por lo que en su mayoría se obtienen partículas que sobrepasan la escala nanométrica, y en menor concentración

nanopartículas de aproximadamente 80 nm. Se infiere entonces que, con una síntesis como esta, se obtuvieron estructuras que coalescieron, aunque pueden considerarse 3 dimensional.

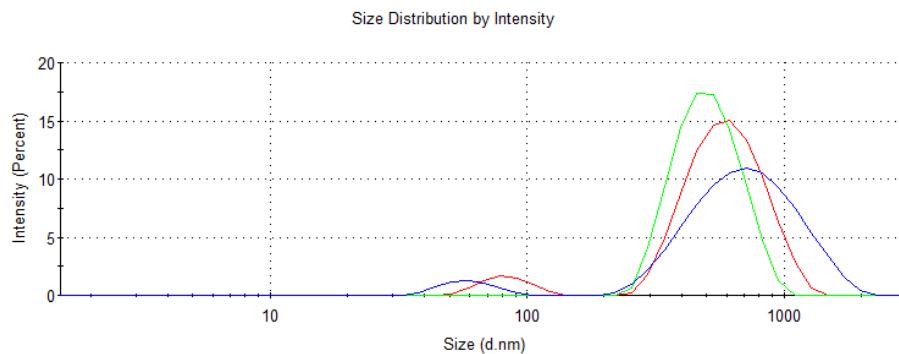


Figura 8. Distribución de tamaño por DLS (zetamaster) de partículas de Ag.

Difracción de Rayos X

En la Figura 9 se muestra el patrón de difracción de Rayos X para nanopartículas de plata por la síntesis que mostró mejores resultados en las primeras etapas de la experimentación. Se compararon los picos característicos con los reportados en investigaciones y artículos de divulgación, y se identificaron los planos difractados, siendo los de mayor relevancia los difractados en las posiciones 2θ : 37.93° , 44.16° y 64.25° . Esto indica la presencia de plata en la muestra, sin embargo, la señal en la posición 72.73° (2θ) no corresponde a las señales características de la plata, por lo que posiblemente se trata de una señal de carbono, proveniente de la preparación de la muestra.

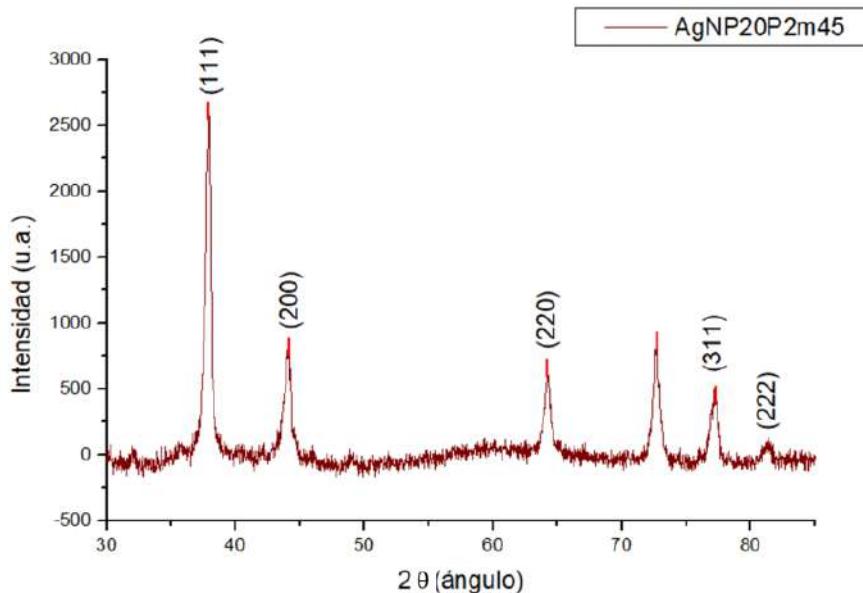


Figura 9. XRD de Ag-NP's a potencia 20 durante 2 minutos 45 segundos.

Conclusiones

El método empleado de reducción química fue efectivo, pues al variar las concentraciones del agente estabilizante y reductor se obtuvieron nanopartículas de distintos tamaños. Se observó que al variar la potencia los resultados fueron muy distintos por lo que para asegurar que las partículas no coalescieran se optó por manejar una potencia baja de 20 en un microondas convencional, ya que la energía suministrada era suficiente para iniciar la formación de dichas nanoestructuras. La concentración es una variable muy importante en la síntesis de Ag-NP's, después de diversas experimentaciones se determinó que la mejor relación entre precursor y agente reductor/estabilizador fue 1:2, por lo que la solución total se preparó a una concentración de 0.5M de la sal de plata y 1M de citrato de sodio.

Finalmente, la síntesis elegida para trabajar a futuro será a una potencia de 20 durante 2 minutos 45 segundos de microondas activo, en ciclos de 10 segundos en funcionamiento y 10 segundos en reposo, esto porque a pesar de que en la mayoría de las síntesis la banda de absorbancia se obtuvo en un buen rango de la longitud de onda, la síntesis representada por la Figura 7 ofrece mayores valores de absorbancia por lo que se aprovecha mejor el reactivo ofreciendo más concentración de las estructuras.

Trabajos a futuro:

- Análisis de anclaje de las nanopartículas de plata en las placas poliméricas (Figura 10).
- Pruebas de citotoxicidad para los polímeros.



Figura 10. Placas poliméricas diseñadas en prensa de termoformado y funcionalizadas con nanopartículas de plata.

Referencias

- [1] P. Nie, Y. Zhao, and H. Xu, "Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 253, p. 114636, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.114636.
- [2] E. M. Diaz Acosta, "Nanopartículas de plata: un enfoque en aplicaciones biológicas," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 12, no. 22, p. 1, Feb. 2018, doi: 10.22201/ceich.24485691e.2019.22.60758.
- [3] Y. Ma, N. Zhang, M. D. Weir, Y. Bai, and H. H. K. Xu, "Novel multifunctional dental cement to prevent enamel demineralization near orthodontic brackets," *J Dent*, vol. 64, pp. 58–67, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jdent.2017.06.004.
- [4] N. Mobeen, S. Kishore, R. Gandhi, S. Duraisamy, and R. K., "Biosafety of Nanoparticles Used in Orthodontics - A Literature Review," *J Evol Med Dent Sci*, vol. 10, no. 32, pp. 2658–2664, Aug. 2021, doi: 10.14260/jemds/2021/543.
- [5] S. A. Cortés Llamas, J. M. Tapia Rivera, A. Zamudio Ojeda, and H. G. Rodríguez Acosta, "Recubrimiento de Brackets de Ortodoncia con Nanopartículas de plata para la inhibición bacteriana.," *CIARTEC LAMAR*, vol. 2, no. 1. Guadalajara, pp. 1–9, Jul. 20, 2018.
- [6] M. P. Ortega *et al.*, "Polymer mediated synthesis of cationic silver nanoparticles as an effective anti-fungal and anti-biofilm agent against Candida species," *Colloid Interface Sci Commun*, vol. 43, p. 100449, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.colcom.2021.100449.

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA MATRIZ Ti-H₂ REFORZADA CON PARTÍCULAS DEL TIPO TiB₂ PROCESADOS POR METALURGIA DE POLVOS

Diego Benjamín Medina Salas^a, Dante Aramis Salcedo Gabino^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Omar Jiménez Alemán^c

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. diego.medina5582@alumnos.udg.mx, dante.salcedo@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

Durante las últimas décadas, los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) han sido ampliamente estudiados en aplicaciones biomédicas debido a las propiedades que presentan y que son difíciles de conseguir en un material metálico puro. En este proyecto se presenta el procesamiento y la caracterización microestructural de muestras sinterizadas por metalurgia de polvos. Se utilizaron polvos metálicos de titanio comercialmente puro, polvos de hidruro de titanio (TiH₂) y partículas cerámicas de díboruro de titanio (TiB₂) como refuerzo. Las muestras se procesaron mediante sinterización en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) a una temperatura de 850 °C durante 2 horas, con concentraciones de partículas de refuerzo del 0, 3, 10 y 30% Vol. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y la microestructura de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Los resultados de XRD mostraron la presencia de las fases α-Ti en la muestra sin refuerzo y las fases TiB y TiB₂ que interactúan con la fase α-Ti en las muestras con refuerzo. La caracterización mediante SEM-EDS confirmó la ausencia de hidrógeno y mostró un aumento en la presencia de la fase TiB con una mayor concentración de partículas de refuerzo, lo que se evidenció en la relación de los picos basados en la microestructura de la muestra y el tamaño del cristal.

Introducción

Las aleaciones de titanio y los compuestos de matriz cerámica son materiales de alta calidad que se utilizan en una amplia gama de aplicaciones industriales debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [1][2]. Su capacidad para resistir altas temperaturas y su bajo peso los hacen particularmente útiles en aplicaciones aeroespaciales y automotrices, mientras que su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión los hacen muy adecuados para aplicaciones biomédicas [3].

El titanio es ampliamente utilizado en la fabricación de productos biomédicos debido a sus propiedades únicas. La pulvimetallurgia, también conocida como sinterización, es el proceso mediante el cual se producen piezas a partir de la compactación y sinterización de polvos metálicos, cerámicos o cermets [4]. Este proceso es extremadamente útil para la producción de piezas de titanio de alta precisión utilizadas en aplicaciones médicas y dentales [5]. Además, la pulvimetallurgia ofrece ventajas significativas en términos de reducción de residuos y ahorro de energía, lo que la convierte en una técnica muy respetuosa con el medio ambiente [4][5].

En la literatura se ha demostrado que los materiales compuestos de matriz cerámica con partículas de TiB₂ son muy atractivos como materiales estructurales debido a sus altas temperaturas de fusión, baja densidad, buena estabilidad química y térmica, resistencia excepcional al desgaste y alta resistencia a la fractura [6][7]. Se han utilizado diversas técnicas de procesamiento para la fabricación de estos materiales por MP, incluyendo la síntesis de alta temperatura auto propagante (SHS), la sinterización por plasma por chispa (SPS) y el procesamiento en fase plástica transitoria [8]. En estas técnicas se utiliza polvo de titanio comercialmente puro (Ti-CP) hidruro -de hidruro Titanio (TiH₂) como material inicial [9].

El TiH₂ es una fuente de polvo de Ti más económica que el polvo de α-Ti CP G1 (Grado 1), ya que es el producto intermedio durante el proceso de fabricación del polvo de deshidrogenación (HDH, por sus siglas en inglés) para obtener α-Ti [8]. El precio de mercado actual del TiH₂ es aproximadamente la mitad del polvo de Ti-CP con un tamaño de partícula y un contenido similares de impurezas [10]. Aunque se han intentado otras tecnologías como la sinterización y/o aleación mecánica para fabricar el compuesto de matriz de TiB/Ti a partir de TiH₂-B₄C, estas opciones consumieron mucho tiempo e hicieron que se incurriera en impurezas [8]. En cambio, la tecnología de sinterizado empleando alto vacío es prometedora y se considera una técnica simple y económicamente atractiva, ya que, al eliminar totalmente el hidrógeno durante el calentamiento previo a la reacción, evita la contaminación por oxidación de las muestras sinterizadas y permite la deshidrogenación continuada en la siguiente reacción autosostenida para la obtención de α-Ti [11].

El propósito de este proyecto es analizar y examinar la microestructura del material compuesto α-Ti CP/TiH₂, tanto con como sin la incorporación de partículas cerámicas de TiB₂ como reforzamiento, obtenido mediante la reacción de sinterización en un entorno de alto vacío. Asimismo, se busca entender el proceso de formación de las diferentes fases durante la elaboración de esos compuestos.

Metodología

Se examinaron las sustancias básicas, materiales de partida, empleadas en esta investigación utilizando dos métodos distintos: la microscopía electrónica de barrido con un microscopio Mira 3 LMU TESCAN, y la difracción de rayos X con un Difractómetro Empyrean PANalytical. Estos métodos permitieron determinar tanto la forma como la composición de dichas sustancias las cuales se muestran en la Imagen 1.

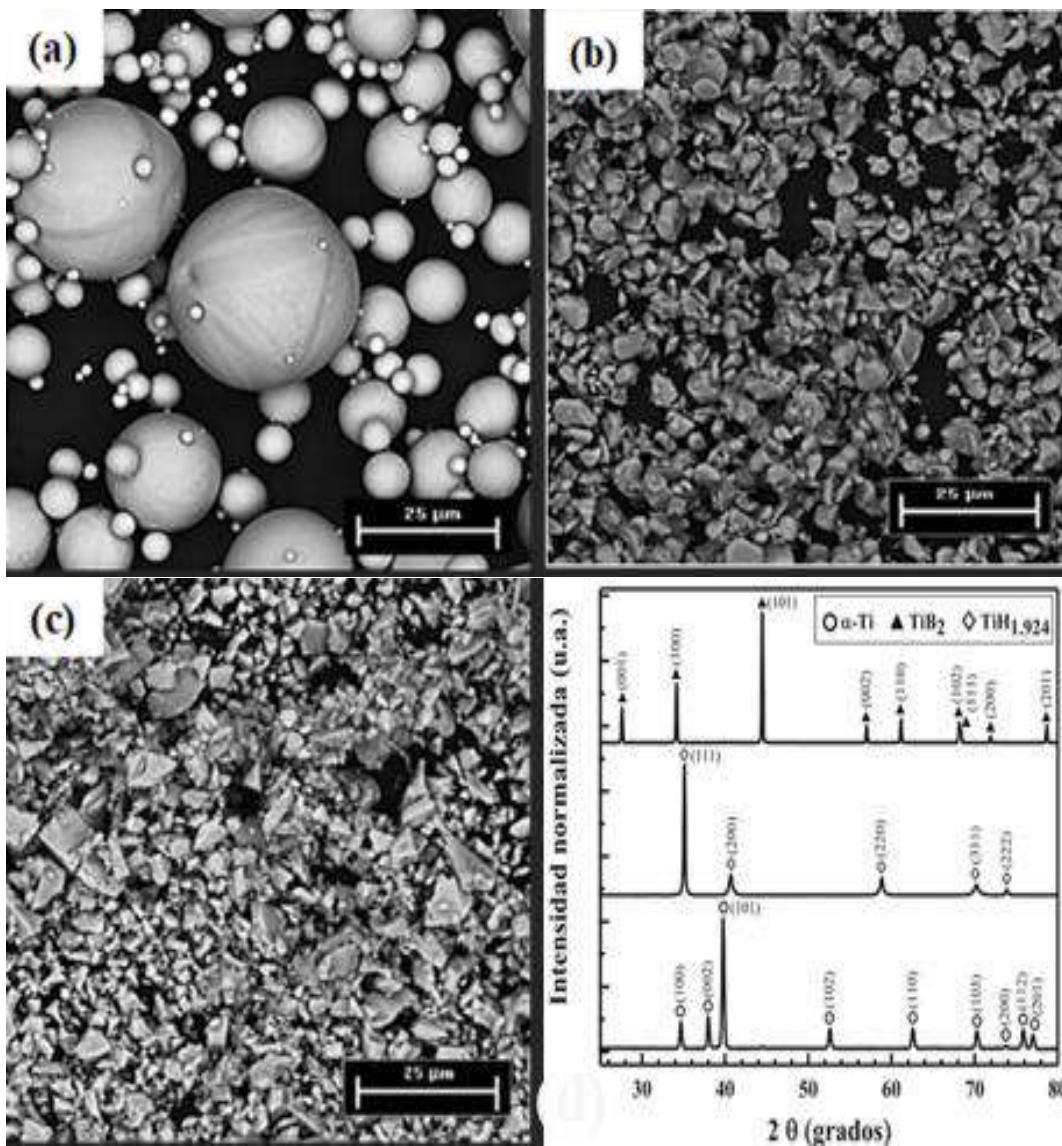


Imagen 1. (a) Polvo esférico de Ti CP G1 con tamaño de partícula <45 μm (Ryamon AP&C), (b) Partículas de polvo de Diboruro de titanio (TiB₂) irregular, partículas con tamaño <10 μm (Sigma-aldrich). (c) Partículas de polvo de Hidruro de Titanio (TiH₂) irregular, grado VM con tamaño de partícula <8 μm (Chemetall). (d) Patrones resultantes del ensayo de XRD de los polvos de partida.

Para la conformación de las muestras, se mezclaron polvos de Ti CP G1 y TiH₂ para la matriz en una porción de 1:1. Posteriormente a esta relación, se agregan partículas de reforzamiento del tipo TiB₂ con 0, 3, 10 y 30 % Vol. Las mezclas se vertieron en un recipiente de polietileno sellado, una vez colocados los polvos en los frascos se mezclaron en una cámara de guantes como se muestra en la Imagen 2, donde se llevó a cabo dicho proceso en vacío e inundación con gas inerte de argón, con el objetivo de desplazar la atmósfera oxidante del aire, el proceso se llevó a cabo 3 veces. Una vez concluido este proceso se taparon los frascos de polietileno y se sellaron con cinta alrededor, para posteriormente introducirlos en la turbula.



Imagen 2. Recipientes de polietileno con la mezcla de los polvos de Ti CP, TiH₂ y TiB₂ como refuerzo, dentro de la cámara de guantes.

Después de haber eliminado la atmósfera oxidante, se agitaron los polvos en una túrbula a una velocidad de 75 RPM durante un periodo de 5 horas para conseguir una mezcla uniforme, tal como se puede apreciar en la Imagen 3.



Imagen 3. Los polvos se introducen en la Túrbula para lograr una mezcla homogénea entre los polvos de Ti CP, TiH₂ y TiB₂.

Después de obtener las mezclas, se procede a compactar los polvos con el fin de conseguir muestras cilíndricas (verdes) de 10 mm de diámetro y 12 mm de altura. Estas muestras fueron conformadas mediante la utilización de un dado de acero inoxidable (Imagen 4) que ejerció una presión constante de 442 MPa sobre los polvos.



Imagen 4. Dado empleado para el proceso de compactación.

Después de formar las muestras en verde, se las colocaron en un crisol tal como se puede apreciar en la Imagen 5(a) y luego se las llevó al horno para consolidar los compactos en verde. El proceso utilizado para consolidarlos fue la sinterización en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) en un horno de la marca Brew Furnace (Imagen 5(b)).

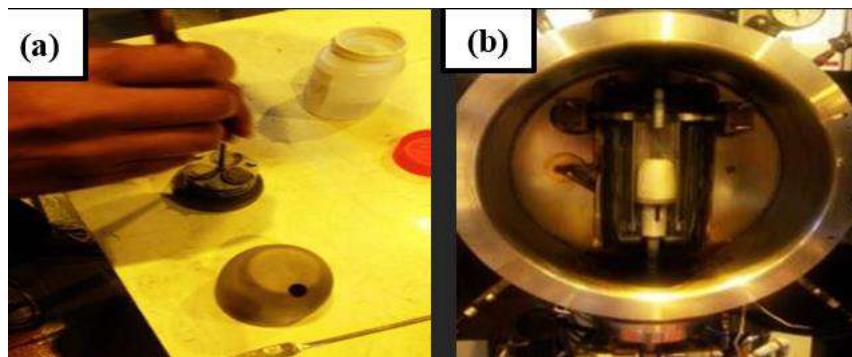


Imagen 5. (a) Acomodo de muestras en el crisol, (b) Posicionamiento de las muestras en un horno de alto vacío

Para la conformación de los compactos en verde, se utilizó una isoterma para llevar a cabo el proceso de sinterización, como se observa en la Imagen 6. Durante este proceso se aplicaron varias rampas de calentamiento, comenzando desde la temperatura ambiente de 25°C y aumentando gradualmente hasta 550°C con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la primera rampa, se inició el proceso de deshidrogenación del TiH_2 manteniendo la temperatura constante durante 1 hora. Para asegurar la eliminación completa del hidrógeno, se realizó una segunda rampa a 700°C durante 1 hora. Finalmente, las muestras se sinterizaron a 850°C durante 2 horas, y se enfriaron dentro del horno. Después de la sinterización, se limpiaron las muestras con un baño ultrasónico con acetona y agua desionizada durante 15 minutos cada uno, a temperatura ambiente (25°C). Una vez secas, se almacenaron en una cámara de secado limpia.

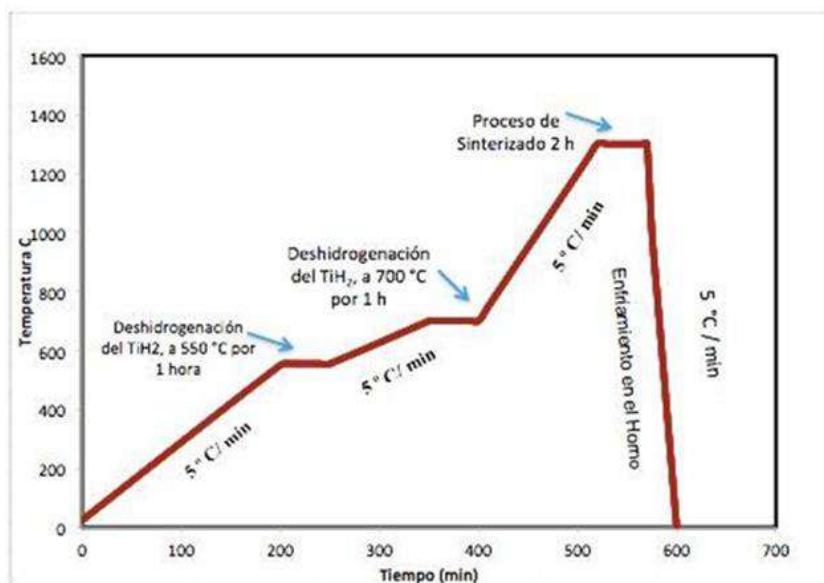


Imagen 6. Proceso térmico de Sinterización.

Después de sintetizar las muestras, se pesaron y midieron para determinar su densidad relativa. La densidad se calculó mediante la ecuación $C = mfm + rfr$, donde C , m y r representan las densidades del peso del material compuesto, las partículas de la matriz y las partículas de refuerzo, respectivamente, mientras que fm y fr son las fracciones de volumen de la matriz y el refuerzo de partícula. Utilizando esta ecuación, junto con la densidad medida experimentalmente, se determinó la densidad relativa de los compuestos.

Una vez conformadas las muestras, se prepararon superficialmente mediante un proceso metalográfico tradicional [12], que implicó cortar las piezas sinterizadas y someterlas a un proceso de desbaste utilizando papel de lija de carburo de silicio de distintos grados, desde 80 hasta 2 500. Después, se pulieron utilizando una solución de alúmina de distintos tamaños de partícula (3, 1 y 0.05 μm) y se les dio un acabado final con una suspensión de sílica coloidal con tamaño

de partícula 0.02 μm . Las muestras se limpian con acetona y agua desionizada utilizando un baño ultrasónico y se las secó antes de almacenarlas en un desecador para evitar la contaminación de las muestras. La Imagen 7 muestra de manera simplificada el proceso metalográfico utilizado.



Imagen 7. Esquema del proceso metalográfico convencional.

Una vez finalizado el proceso metalográfico, se reveló la microestructura de los compuestos empleando un reactivo denominado Kroll [14]. Dicha disolución consta de 1-3 ml HF (Ácido fluorhídrico), 2-3 ml HNO_3 (Ácido nítrico) y 100 ml agua destilada. Para hacer la mezcla de ácidos (HF y HNO_3), lo primero que se hace es limpiar, secar y rociar acetona en todos los instrumentos que se van a utilizar (los cuales son vaso de precipitado y pipeta) para evitar reacciones con el entorno, también para eliminar residuos. Ya limpio el material, se coloca el agua destilada en el vaso de precipitado y con la pipeta se pone el ácido fluorhídrico, después se vuelve a lavar la pipeta y se vierten los 2 ml de ácido nítrico. Esta mezcla (reactivo) preparada se le pone a una pequeña parte de la muestra esto sirve para que resalte la superficie del titanio ya que permite hacer cambios de concentración sobre la superficie de este.

Además, se llevaron a cabo pruebas de difracción de rayos X utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean (Imagen 8) para determinar la estructura del material. Se utilizó una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y una corriente de 30 mA. El análisis se llevó a cabo con una velocidad de 2 o/s en un rango de 20 a 90 en 2θ para identificar las fases presentes en cada una de las muestras sinterizadas.



Imagen 8. Difractómetro de Rayos X PANalytical Empyrean.

Se llevaron a cabo pruebas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo MIRA 3 LMU, fabricado por TESCAN (ver Imagen 9), para examinar la microestructura de los compuestos. Se utilizó una potencia de 20 KV y una distancia de trabajo (WD) de 15 mm, y se empleó un filtro de electrones retrodispersados para identificar las diferentes fases presentes. Asimismo, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), filtro acoplado al FE-SEM, para establecer de manera semicuantitativa la distribución de los elementos de aleación en los compuestos generados.

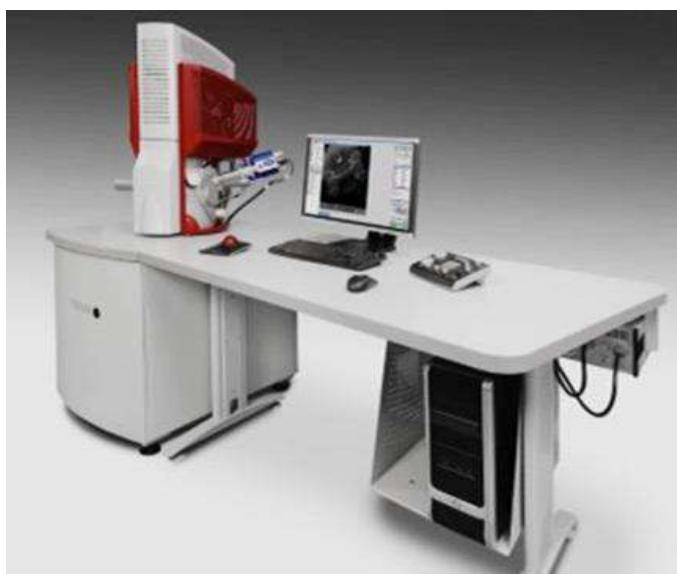


Imagen 9. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) MIRA 3 LMU, TESCAN.

Resultados

En la Imagen 12 se observan las muestras consolidadas mediante el proceso de sinterización en estado sólido, que tienen las mismas dimensiones que los verdes compactados (10 mm de diámetro y 8 mm de altura).



Imagen 12. Muestras sinterizadas a 850 °C, Matriz Ti-TiH₂ con refuerzo de 3, 10 y 30 % de TiB₂.

Se llevó a cabo la identificación de las fases presentes en los compuestos generados mediante la indexación de los patrones resultantes de los ensayos de XRD de las muestras sinterizadas. Se utilizó el software Jade V6.29 y la base de datos ICDD/JCPDS para este propósito. La fase α de titanio se encontró presente en todas las muestras, tanto las que contenían partículas de reforzamiento como las que no (Imagen 13). Se observó que la muestra sin reforzamiento no contenía hidrógeno, ya que no se detectaron picos de la fase TiH₂; en relación con la Imagen 1(d), indicando que el proceso de deshidrogenación se había llevado a cabo con éxito. Para las muestras con partículas de reforzamiento de 3, 10 y 30 % Vol. de TiB₂, se observó la presencia de la fase TiB₂, junto con la fase TiB y la fase α -Titanio, debido al proceso de difusión entre las partículas de reforzamiento y la matriz de titanio. En la muestra con 3 % Vol. de partículas de reforzamiento, se observó un pico de mayor intensidad de la fase TiB₂ a 43 grados en 2 Θ con un plano de crecimiento preferencial con índice de Miller (101), y picos de menor intensidad de la fase TiB. En las muestras con 10 y 30 % Vol. de partículas de reforzamiento, se observó una disminución en la intensidad de los picos de la fase TiB₂, y un aumento en la concentración de la fase TiB, debido a la mayor concentración y distribución homogénea de las partículas de reforzamiento en el material. Esto generó una mayor aglomeración de la fase TiB en estos compuestos.

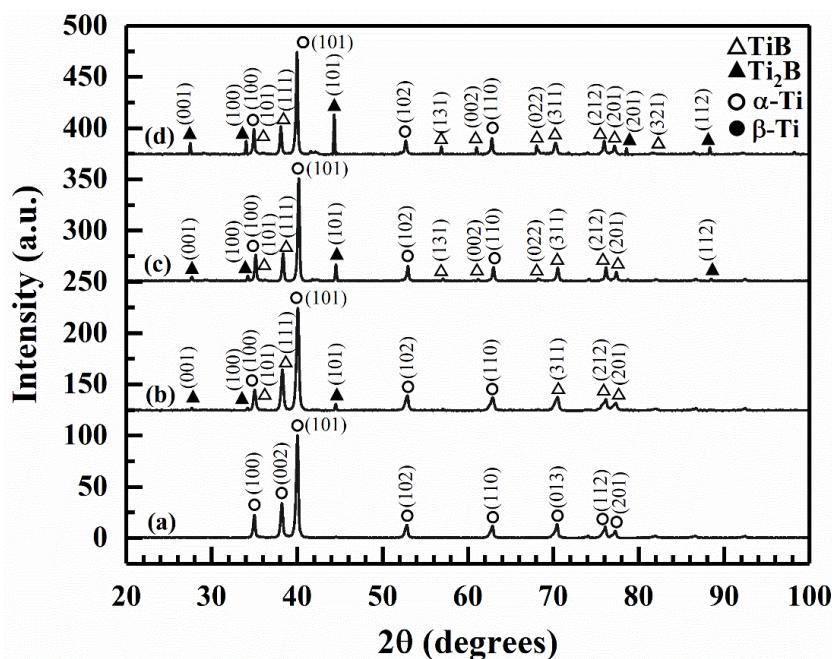
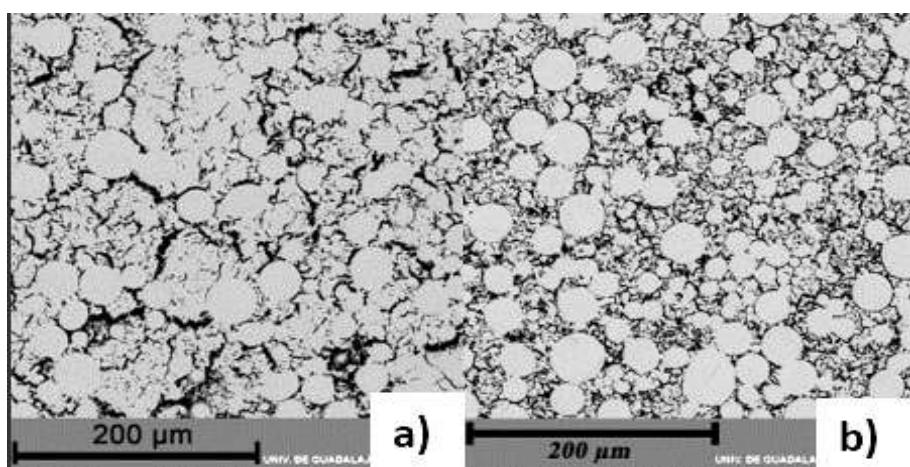


Imagen 13. Patrones resultantes del ensayo de XRD de las muestras obtenidas, con refuerzo de TiB₂.

Las imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) coinciden con los resultados obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X (XRD). En la figura 14(a) de la imagen se pueden ver granos equiaxiales de la fase α -Ti y se detecta la ausencia de H debido a su eliminación durante el proceso de sinterización [11]. Por otro lado, en la figura 14(b) se observa la formación de agujas "whiskers" que se atribuye a la alta concentración de partículas de refuerzo (3% Vol.) y la baja concentración de la fase TiB₂, lo que contribuye a la estabilidad química y termodinámica del material, mejorando sus propiedades mecánicas [13]. En las imágenes 14(c y d), donde se utilizó 10% y 30% Vol. de refuerzo, respectivamente, se puede notar una mayor difusión entre la fase α -Ti y las partículas de refuerzo TiB₂, lo que produce una distribución homogénea de dicha fase y evita la formación de "whiskers" [6]. Además, se observan granos de mayor tamaño y aglomeraciones de la fase TiB y TiB₂.



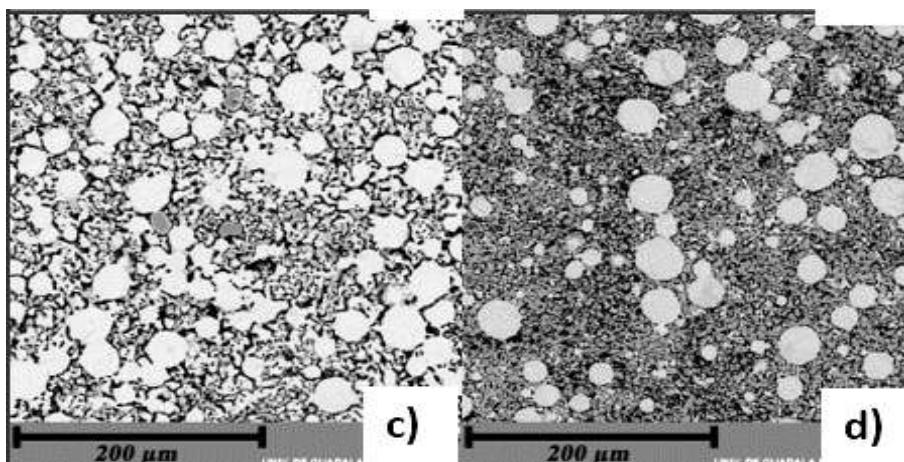
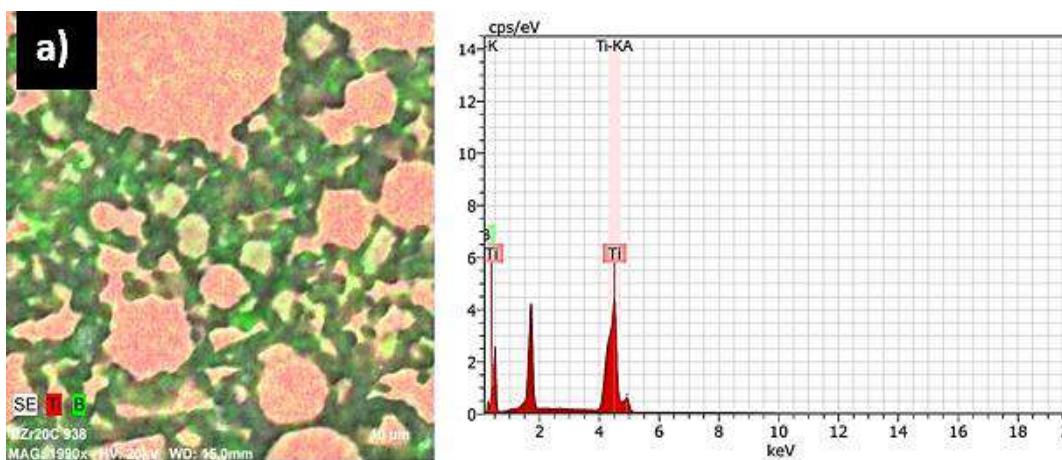


Imagen 14. Micrografías de las muestras sinterizadas a 850 °C con: (a) 0 % volumétrico de partículas de refuerzo, TiB₂, (b) 3 % volumétrico de partículas de refuerzo, TiB₂, (c) 10 % volumétrico de partículas de refuerzo, TiB₂, (d) 30 % volumétrico de partículas de refuerzo, TiB₂.

Se realizaron pruebas de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para hacer un análisis aproximado de los elementos presentes en los compuestos generados. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Imagen 15. La micrografía de la muestra sin refuerzo se muestra en la Imagen 15(a), donde se pueden ver granos equiaxiales de la fase α-Ti. Se concluye que no hay presencia de H porque se eliminó durante las rampas empleadas en el proceso de sinterización. La Imagen 15(b) muestra el análisis de la muestra de fase α-Ti con partículas de refuerzo (3 % Vol.), lo que resulta en la formación de "whiskers" y agujas. La baja concentración de las partículas de refuerzo utilizadas en el procesamiento de esta muestra da lugar a esto y se puede ver en verde (el boro). Finalmente, las imágenes Imágenes 15(c y d) muestran el análisis de EDS de los compuestos con una mayor difusión entre la fase α-Ti y las partículas de refuerzo TiB₂, con 10 y 30 % Vol. de refuerzo, respectivamente. Hay una difusión uniforme de los polvos y se observa una aglomeración de las fases y la presencia principalmente de la fase TiB, que también se pudo observar en los patrones de XRD de estas muestras.



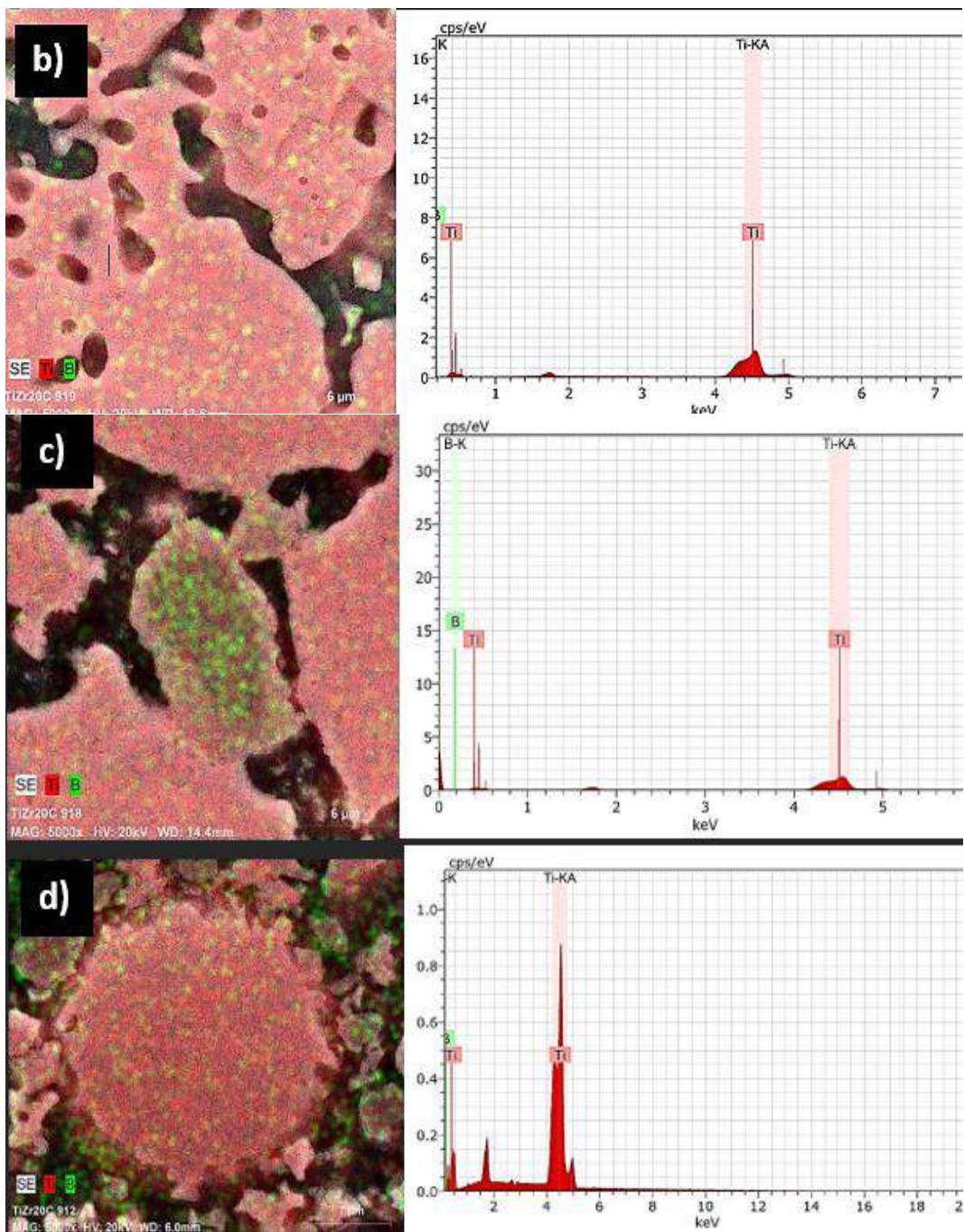


Imagen 15. Análisis de ensayos EDS, en la imagen 15(a) se observa la fase α -Ti con 0% de refuerzo de TiB₂, en la imagen 15(b) se observa la fase α -Ti con 3% de partículas de refuerzo, mostrando concentración en algunas zonas, en la imagen 15 (C y d) se observa la orientación de los polvos con 10% de refuerzo de TiB₂, la fase α -Ti - TiB₂, se muestra una difusión de los polvos, y con el 30% de refuerzo se observa aglomeraciones de los polvos.

Conclusiones

Se procesaron de manera exitosa los materiales compuestos utilizando una matriz de Ti-TiH₂, tanto con como sin la incorporación de partículas cerámicas de TiB₂ con diferentes porcentajes (0, 3, 10 y 30 % Vol.). El proceso utilizado para producir estos materiales fue el sinterizado en condiciones de alto vacío (10⁻⁶ mbar).

El método utilizado para eliminar el hidrógeno, el cual fue térmico de sinterización, fue efectivo. Esto se debe a que en los resultados obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), no se detectó la presencia de hidrógeno. También se observó un aumento en los picos de TiB₂ con una concentración del 10 y 30 % Vol.

Al realizar un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en los compuestos mediante ensayos de energía dispersiva de rayos X (EDS), se pudo observar la presencia de cada uno de ellos. Para la muestra sin refuerzo, se detectó la presencia de Ti, mientras que para las muestras con refuerzo se encontró tanto Ti como B. Este resultado confirma nuevamente que no hay presencia de hidrógeno en los compuestos.

Referencias

- [1] Stupenengo, F. (2011). Materiales y Materias Primas. *Materiales Compuestos*, 2(10), 8–14.
- [2] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants e a review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397e425
- [3] F. Romero. “Estudio de la reactividad del titanio con partículas de adición por vía pulvimetalúrgica”, Memoria de título, Doctorado, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, diciembre 2015.
- [4] Chiaverini, V. (2001) Metalurgia do pó. 4ed. ed. São Paulo: ABM, pp. 30-65.
- [5] X.L. Guo, L.Q. Wang, M.M. Wang, J.N. Qin, D. Zhang, W.J. Lu, Effects of degree of deformation on the microstructure, mechanical properties and texture of hybrid-reinforced titanium matrix composites, *Acta Mater.* 60 (2012)
- [6] C. E. da Costa, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló. (2000) Materiales compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidación de MMCs reforzados con partículas. *Revista de metalurgia*. 193.
- [7] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, and J. Umeda, “Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 628, pp. 75–83, 2015.
- [8] Y. F. Yang and D. K. Mu, “Simultaneous fast dehydrogenation of TiH₂ and rapid synthesis of TiB₂-TiC through self-propagating high-temperature synthesis of TiH₂-B₄C system,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 3184–3188, 2014.
- [9] FRIEDMAN GI, *Titanium Powder Metallurgy*, vol. 6, no. 2. 1970.
- [10] Shimomoto, E., Silverio, R., del Pino., G., Mendez, A., & Laureano, J. (2017, 1 septiembre). SINTERIZACIÓN, UN PROCESO DE CONFORMACIÓN DE METALES COMO ALTERNATIVA ECONÓMICA CON UN BAJO IMPACTO AMBIENTAL. centro azúcar, 44(Feijoo).
- [11] FRIEDMAN GI, *Titanium Powder Metallurgy*, vol. 6, no. 2. 1970.
- [12] ASTM E3-11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic . . . (s. f.).
- [13] Chen, B., & Rubin, J. (1999, 16 agosto). Evolución de la microestructura y fases del procesado in situ bigotes TiB. *Diario de INVESTIGACIÓN DE MATERIALES*, 14(11).

[14] ASTM E407-07(2015) Standard Practice for Microetching Metals and Alloys . . . (s. f.).

CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ti30Zr3Ta MODIFICADO SUPERFICIALMENTE, MANUFACTURADO MEDIANTE FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO Y METALURGIA DE POLVOS

Edgar Iván Villaseñor Gómez^a, Wendy Yazmin Aceves Diaz^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Iván Gerardo Fariás Velázquez

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. edgar.villasenor3187@alumnos.udg.mx; wendy.aceves3407@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. ivan.farias@alumnos.udg.mx

Resumen

En los últimos años se ha considerado de gran importancia el estudio y desarrollo de materiales nanoestructurados por su amplia gama de aplicaciones, en la industria biomédica principalmente en la rama de la bioingeniería de tejido. En el presente trabajo se crecieron nanotubos de titanio mediante el método electroquímico de anodizado, empleando una disolución de Etilenglicol (97.75 % en peso), ácido Fluorhídrico (HF, 0.25 % en peso) y Agua destilada (2 % en peso) con un diferencial de potencial de 30 V durante 2 h de exposición; empleando una barra de grafito comercial como contraelectrodo. Las matrices empleadas se procesaron mediante dos rutas, metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) y fundición por arco eléctrico. Para los materiales de partida se emplearon polvos metálicos de Titanio (Ti, balance), Circonio (Zr, 30 % Vol.) y Tántalo (Ta, 3 % Vol.). Para el procesamiento de PM se mezclaron, compactaron (con una presión de 400 MPa) y se sinterizaron (1300 °C durante 2 h) los materiales de partida. Por otro lado, para el procesamiento de fundición por arco eléctrico se mezclaron y compactaron los materiales de partida para fundirlos a 3000 °C con un amperaje de 230 A. las aleaciones obtenidas se prepararon superficialmente para caracterizarlas de manera estructural y microestructural mediante las técnicas de difracción por Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Microscopía Óptica (OM, por sus siglas en inglés), respectivamente. Los resultados obtenidos mediante la técnica de XRD muestran fases de titanio y óxidos presentes. Las imágenes del microscopio óptico exhibieron una superficie uniforme para el proceso de fundición y revelan una porosidad en el proceso de PM.

Introducción

Como se sabe el titanio (Ti) ha sido la base de muchas de las nuevas investigaciones en el área biomédica por sus aplicaciones, biocompatibilidad y versatilidad en el momento de formar aleaciones [1]. El Ti es un material el cual fue descubierto en 1791, sin embargo, no fue utilizado de manera formal si no hasta el año de 1950 [1]. Es de los metales más abundantes en la tierra con una concentración media de 0.8 % en peso, es un elemento cuya estructura electrónica permite que forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, se ha clasificado como un metal ligero a pesar de tener una densidad de 4,505 g/cm³, la mitad de la del hierro y el doble de la del aluminio [2]. Proporciona alta resistencia específica,

así como alto punto de fusión, excelente resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad, aunque tiene poca conductividad térmica y eléctrica y su coste es elevado [1].

El metal tiene una conductividad eléctrica y térmica muy baja y es paramagnético (débilmente atraído por un imán). Existen 2 estructuras cristalinas: por debajo de 883 ° C (1621 ° F), hexagonales compactas (alfa); por encima de 883 ° C, cubico centrado en el cuerpo (beta). El titanio es importante como agente de aleación con la mayoría de los metales y algunos no metales. (2). Estas propiedades combinadas a su alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad hacen que el titanio sea muy utilizado en la industria médica [1]. El titanio se encuentra en dos formas cristalográficas alfa-Ti (α -Ti, estructura BCC) y beta-Ti (β -Ti, estructura HCP) [2]. Las aleaciones de α -Ti presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio, siendo elegidas principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas [3]. No son sensibles a tratamientos térmicos por lo que se utiliza combinación de trabajo en frío y enfriamiento para modificar sus propiedades. Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura $\alpha+\beta$ - Ti ó β -Ti [6].

Las aleaciones $\alpha+\beta$ - Ti, presentan unas excelentes propiedades mecánicas específicas y elevada resistencia frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en diferentes sectores industriales [2]. La adición de elementos refractarios como niobio o molibdeno, juegan un papel fundamental en la mejora de su resistencia a elevadas temperaturas [3]. Aunque, la adición de estos elementos refractarios, en cantidades elevadas, complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y su implicación en las transformaciones de fase de la aleación final [3]. Los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -Ti estabilizadores (Al, O, N, C), β -Ti estabilizadores (que se divide en 2: β -Ti isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -Ti eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn) [2]. Ciertas adiciones como las de estaño producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación [5].

Existen diversos métodos por los cuales se procesan materiales, de entre ellos la metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) se mezclan, compactan y sinterizan polvos de diversos elementos para obtener objetos metálicos compactos [11]. Esta técnica se utiliza mayormente por ser económica y dar resultados regulares los cuales permite la combinación de elementos químicos diversos y consecuentemente microestructuras [11]. Además de que la resistencia mecánica obtenida comparada con otros procesos de manufactura mecánica es igual o inclusive superior [11]. La pulvimetallurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar piezas cercanas a la forma final. A pesar de que la utilización de una temperatura más baja limita el crecimiento de grano puede ser un inconveniente importante para la completa difusión de los elementos de aleación. La metalurgia de polvos y sus aleaciones se ha considerado de gran importancia desde los años 70's ya que con ello se ha logrado reducir el costo de las piezas y obtener componentes que tienen texturas que van desde débiles hasta ausentes una estructura granular y uniforme y una mayor homogeneidad comparado con productos laborados convencionalmente. [11].

El método más común de producción de piezas de PM es el proceso de dos pasos: Compactación de polvo (presionando). El polvo se mezcla en las proporciones elementales deseadas para la aleación resultante y se agrega un aglutinante para ayudar a la fluidez del polvo en el proceso de formación. El polvo formulado se compacta para acercar las partículas de polvo para fomentar la unión. La compactación de los polvos

metálicos se realiza en una matriz rígida a alta presión (típicamente alrededor de 135 a 680 MPa). La masa compactada de polvos se conoce como un compacto verde (sin sinterizar) [16]. Sinterización. Después de la compactación de un compacto verde, los materiales en polvo se calientan en una atmósfera controlada en un proceso conocido como sinterización. Durante la sinterización, los polvos metálicos compactados se unen o sinterizan mediante calentamiento en un horno a una temperatura que suele estar por debajo del punto de fusión del constituyente principal. El tiempo y la temperatura de sinterización son los factores más importantes desde una perspectiva práctica, siendo la temperatura la variable más importante [12]. El proceso de fundición por arco eléctrico en el que el calor suministrado se produce por un arco que choca entre la pieza de trabajo y un electrodo infusible (de tungsteno aleado con Torio) [8]. En este proceso se considera de mucha importancia la punta del electrodo, así como la pieza a fundir. Se coloca la pieza dentro del horno, el cual es expuesto al vacío, mínimo por 3 veces, para después producir un arco eléctrico, de manera manual, entre el electrodo y la pieza, dicho electrodo es utilizado con el propósito de simplemente llevar la corriente entre la punta y el trabajo. Este proceso genera la fundición del material y se vuelve una mezcla más homogénea [17].

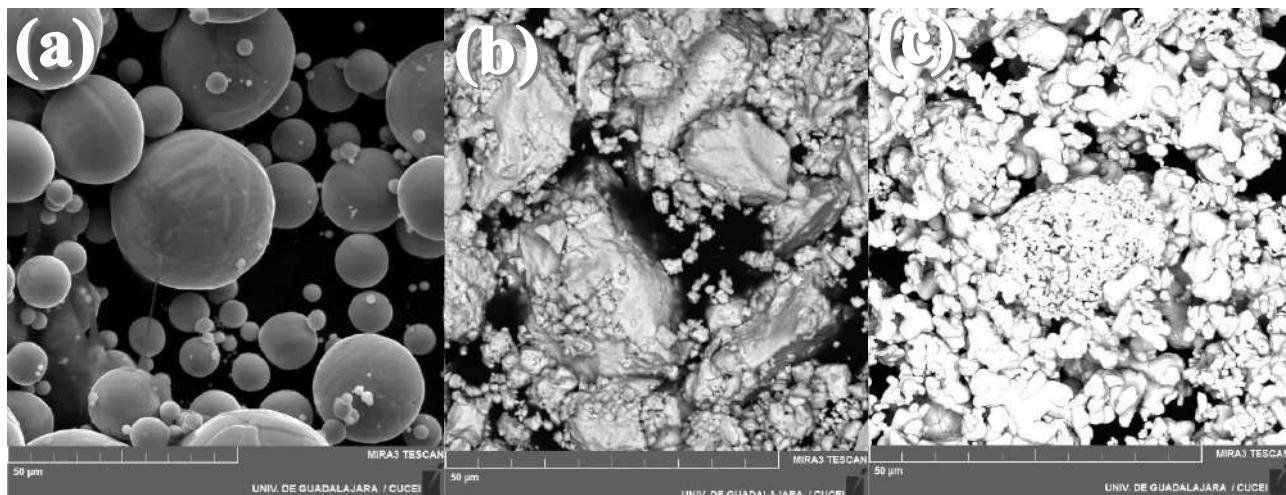
Por otro lado, los nanotubos de dióxido de titanio (TiO_2 -NTa) han llamado la atención en los últimos años debido a su amplia gama de propiedades, tales como: actividad eléctrica, óptica, photocatalítica y la compatibilidad biológica, entre otras [2]. Los primeros nanotubos de TiO_2 fueron obtenidos mediante procesos hidrotermales empleando TiF_4 y templetes de nanopartículas de Al_2O_3 [7]. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales [1]. En 1998 fue reportada la preparación de nanotubos de Titania por síntesis hidrotermal [2]. Con esta técnica se pueden obtener estructuras en forma tubular por un método sencillo y económico. Los tubos pueden poseer diámetros internos y externos de tamaño nanométrico, además que se pueden obtener tubos de tamaño micro [7]. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar de presión [7]. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (como la sílice, titanatos, sulfuros, aluminosilicatos, por mencionar algunos) [7]. La técnica de preparación por síntesis hidrotermal de los nanotubos consiste en mantener en suspensión Titania en una solución concentrada de hidróxido de sodio (10 M); la mezcla se calienta en un recipiente cerrado, por lo general de teflón dentro de una autoclave (recipiente hermético), hasta una temperatura entre 110 y 180 °C durante un periodo que puede ir dentro de las 20 hasta las 72 horas [7]. Pasado este tiempo la autoclave se enfriá, obteniéndose un precipitado blanco, este se lava con agua desionizada y una solución de ácido clorhídrico (0.1 M) para finalmente lavarlo solo con agua desionizada hasta que el líquido del lavado alcance un pH de 5. Por último, el material es secado, ya sea a vacío o a temperatura ambiente o en una estufa a 100 °C [9].

En los últimos años se han investigado los efectos de los nanotubos de TiO_2 sintetizados mediante diversos métodos sobre los parámetros de selectividad, tiempo de respuesta, sensibilidad, por mencionar algunos, es por ello que se considera de gran importancia saber su gran aportación en el área biomédica. Entre algunos de los artículos que tomamos como referencia está el “Efecto De Un Tratamiento Térmico Sobre La Composición Química Y Morfología De Nanotubos De TiO_2 obtenidos Por Anodizado”, en el cual se estudió la formación de nanotubos una aleación de Ti-CP Grado 4 y el efecto que tiene un tratamiento

térmico en la composición química y morfología de los nanotubos, muestra como los nanotubos son obtenidos mediante el proceso de anodizado electroquímico utilizando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro sódico, este trabajo nos mostró como se obtuvieron nanotubos en aleaciones de titanio alfa (α -Ti) con un diámetro promedio de 75 nm y un espesor de recubrimiento de 250 nm [13]. Por otro lado, se encontró una referencia en la cual se demuestra la influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos en una superficie de un disco de Ti-CP [7]. El objetivo principal de ese trabajo es el crecimiento de nanotubos de TiO_2 en la superficie de discos de Ti-CP y la reducción del tiempo de anodizado, todo esto con agitación durante la oxidación anódica, con un voltaje de 30 V y un electrolito compuesto de 90-10% (v/v) de etilenglicol- H_2O y 1 % NH_4F (m/m). La tasa de formación de nanotubos de TiO_2 depende de la velocidad de agitación aplicada durante el anodizado y la agitación electrolítica influye en la disposición de los poros en la capa de TiO_2 [14]. Todo este trabajo se realizó con la finalidad de obtener nanotubos de titanio, para así poder modificar su superficie para próximas aplicaciones.

Metodología

Para el procesamiento de las muestras se emplearon dos métodos de fabricación, así como la modificación superficial por anodizado. Para las dos metodologías de conformación de las muestras se emplearon los métodos de metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) y de Fundición por arco eléctrico (FAE). Para ambas metodologías se emplearon polvos metálicos de partida de titanio alfa comercialmente puro Grado 1 (α -Ti-CP G1), se obtuvieron polvos de Ta y Zr mediante un desbaste manual de estos con una cegueta con arco convencional. Los polvos de partida se caracterizaron para establecer la morfología y estructura mediante Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) y Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas in inglés) como se muestra en la Figura 1.



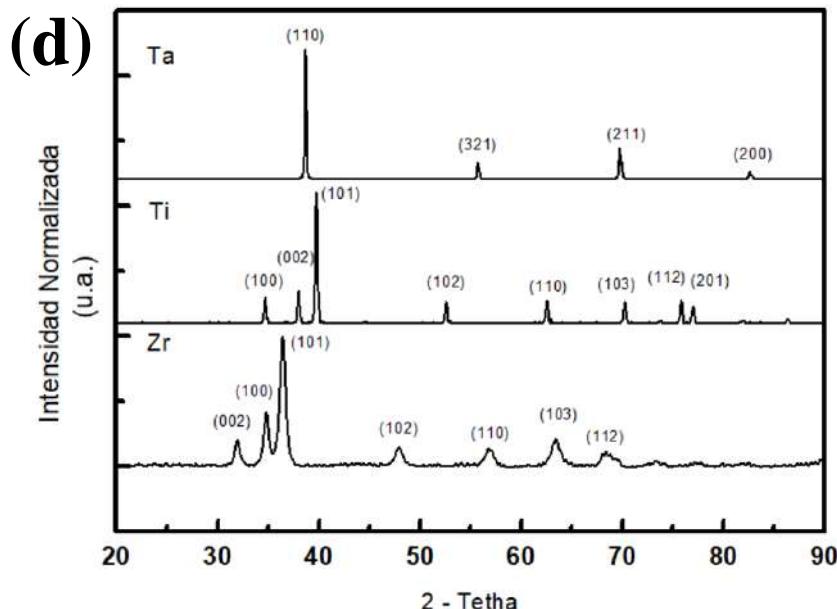


Figura 1. Micrografías de FE-SEM de los polvos de partida: (a) Ti CP G1, (b) Zr y (c) Ta. (d) Patrones de XRD resultantes de los polvos de partida.

Para ambos procesamientos de las muestras se estableció la concentración de cada uno de los polvos de partida, teniendo al Ti-CP como balance, 30 % Vol. de Zr y 3 % Vol. de Ta. Para la PM se consideró obtener muestras de 15 mm de diámetro y 3 mm de espesor y para FAE se consideró obtener muestras de 6 g totales. Para tal efecto se estableció el peso de cada elemento mediante el pesaje de cada uno de estos empleando una balanza digital de la marca ADAM como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Balanza digital de la marca ADAM PW 254. Max 250 g d= 0.0001g.

De acuerdo con la norma ASTM E9 [18] se realizó el cálculo de los datos necesarios para la obtención óptima de los materiales. En el mezclado se utilizó un dado de 15mm. Los materiales se colocan en un

frasco de ámbar, para el caso de PM, se utilizó el PVA, después se mezcla durante un tiempo definido, esto con la finalidad de que todo se mezcle de una manera más homogénea. Por otro lado, para FAE, se le agrega estearato de zinc (Es el mejor agente desmoldante de todos los estearatos). También se usa como agente lubricante y antiapelmazante para procesar plásticos como poliestireno, poliolefinas, polímeros reforzados, ABS y otros en procesos BMC y SMC. Tiene muy buenas propiedades hidrófobas por lo que es altamente resistente al agua [13]. Con la finalidad de lubricar el proceso de compactación y la muestra en verde pueda salir de una manera más sencilla.

Una vez que se obtienen los polvos mezclados, pasamos a compactar la muestra en un equipo de pruebas universales mecánicas de la marca Physical Test Solutions modelo FMCC-200 (Figura 3), con una presión de 400 MPa y una fuerza aplicada de 72 KN. La carga fue aumentada de una manera progresiva. Inicialmente se le aplicó una fuerza de 2 KN, en el dado de 15 mm, durante 15 segundos y así se le fue aumentando la carga con una taza de 0.1 KN/s hasta finalizar en los 72 KN, una vez aplicada dicha carga se mantiene durante 15 segundos. Al sacar las muestras se debe considerar que estén en óptimas condiciones para el proceso de sinterizado.



Figura 3. Máquina de ensayos universales Physical Test Solutions modelo FMCC-200.

Procesamiento por metalurgia de polvos

Las muestras previamente compactadas se introdujeron dentro de un horno tubular Thermoelectric Inc TH1200, Figura 4, con el objetivo de realizar el proceso de sinterización, el cual se llevó a cabo a una temperatura de 1300 °C durante 120 minutos. Dicho horno cuenta con un tubo de alúmina de 4" de diámetro y 2 metros de longitud, por lo que las muestras se colocan en placas de ZrO₂ para evitar contacto de las muestras con el tubo, ya que puede reaccionar con estas.



Figura 4. Horno de sinterizado conectado a una bomba de vacío (Thermoelectric Inc. Modelo TH1200).

El horno de la Figura 4 cuenta con un control sofisticado para poder trabajar con hasta 35 rampas distintas de calentamiento. Para el procesamiento de las muestras se realizaron dos rampas de calentamiento para poder llegar a la temperatura de trabajo, sinterizado, como se observa en la Figura 5. En la primera rampa se programó, desde temperatura ambiente, hasta llegar a 500 °C con una taza de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo constante la temperatura durante 45 minutos. Durante el desarrollo de esta rampa se realiza la eliminación del PVA. Para la segunda rampa se trabajó el proceso de sinterización a 1300 °C durante 120 minutos, con la misma taza de calentamiento. Finalmente, las muestras se enfriaron dentro del horno, se esperó a que las muestras se enfriaran (alrededor de 80 °C), para después ser extraídas del horno y observar su estado después del sinterizado.

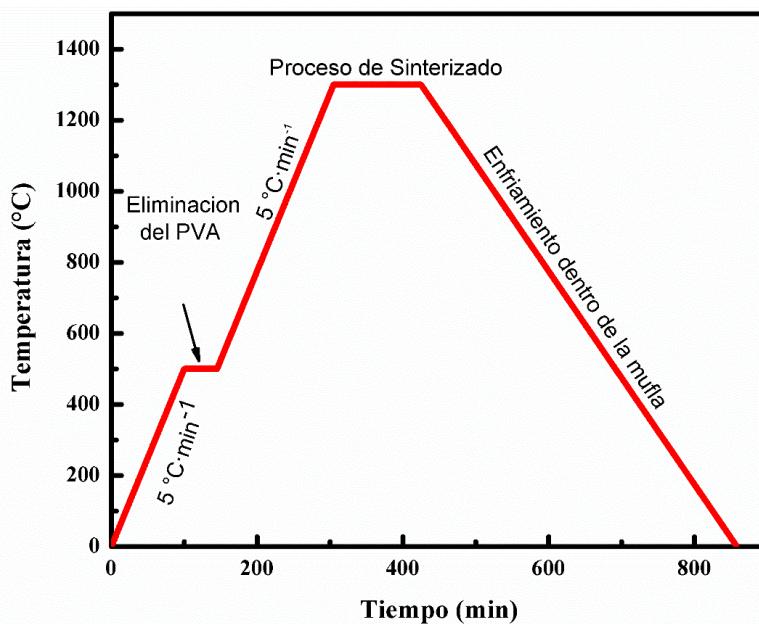


Figura 4. Rampas de calentamiento empleadas para el proceso de sinterizado.

Procesamiento por fundición por arco eléctrico.

Las muestras en verdes, previamente compactadas, se introducen en un horno de arco eléctrico, de la marca BRITEG modelo BICL207 para fundirlas (Figura 6). Para evitar reacciones químicas en las aleaciones ya fundidas con el medio ambiente, se utilizó un vacío de -0.08 MPa y se inyectó argón, al inicio del proceso, para mantener una atmósfera inerte libre de agentes oxidantes. Para ello, antes de encender el horno, se realiza la purga de la atmósfera oxidante mediante inyección del gas de argón realizándolo por tres repeticiones. La temperatura a la que se fundieron las briquetas es de aproximadamente 3000 °C. Una vez que el horno esté encendido, se aseguró que las muestras se fundieran durante un rango de cinco minutos. El proceso de fundición se repitió al menos cinco veces para asegurar la uniformidad de las muestras.

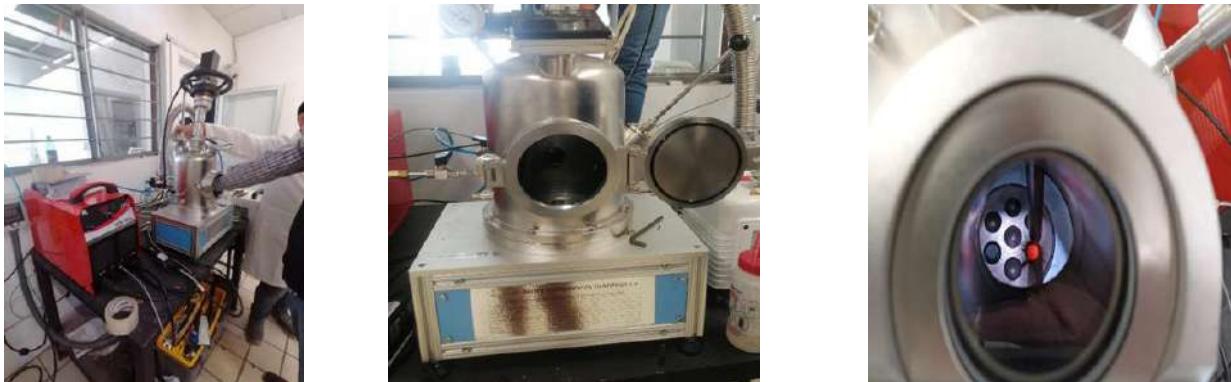


Figura 6. Procesamiento por arco eléctrico. (sistema de fundición por arco eléctrico BIGE-BICL207).

Una vez procesadas las muestras por PM y FAE se genera un corte para preparar superficialmente las muestras para su posterior caracterización.

Primeramente, se llevó a cabo un corte en las muestras, en las cuales las de metalurgia de polvos fueron llevadas a una fábrica y cortadas de manera uniforme, mientras que la de arco eléctrico fue cortada en dirección longitudinal con el uso de una cortadora de precisión de la marca Pace modelo PICO 150. Después cortadas las muestras, estas fueron desbastadas desde la lija 80, hasta la 2500, esto con la finalidad de revelar el XRD de las muestras, después de revelado el XRD, estas muestras fueron pulidas a espejo para llevar acabo el proceso de anodizado.

Proceso de anodizado

En este proceso se colocaron 2 muestras, la primera de Ti₃Ta₃₀Zr (FAE) y por otra parte se colocó una segunda muestra de Ti₃Ta₃₀Zr (PM). Las muestras fueron expuestas al proceso de anodizado el cual consistió en agregar una solución constituida por HF al 0.25 % en wt., 2 % en wt. de H₂O, y el resto de etilenglicol, todo esto fue colocado en un vaso de precipitado y mezclado de manera homogénea, Figura 7. Teniendo dicha solución se colocaron las muestras en un baño ultrasónico (para limpiar las muestras) y finalmente se les colocó un aislante (en este caso fue esmalte convencional). Teniendo listas las muestras se colocaron en una celda de depósito y se les agregó la solución. se conectó la fuente a un ánodo (carboncillo convencional) y a un cátodo (la muestra estaba sostenida en una pieza de metal) la fuente fue programada a una potencia de 30 voltios a un tiempo de 2 h.

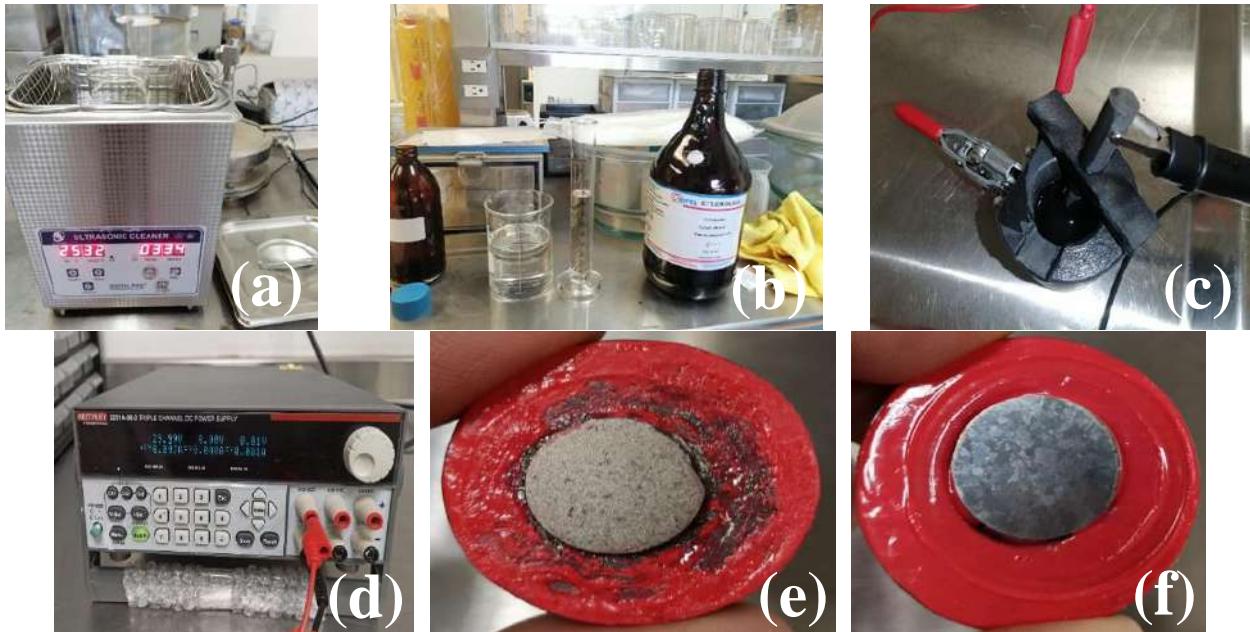


Figura 7 (a) Baño ultrasónico (ultrasonic cleaner digital pro), (b) preparación de la disolución, (c) celda de anodizado, (d) fuente (BK PRECISION 9206), (e) muestra anodizada por PM, (f) muestra anodizada por FAE.

Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X, o simplemente XRD (DRX, sigla en español poco utilizada), es una técnica analítica que proporciona información acerca de la identificación de la estructura y fase de los materiales cristalinos. La tecnología de XRD puede ser usada para identificar cristales de forma unitaria y revelar su estructura.

Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X empleando un difractómetro PANalytical Empyrean (Figura 8), para establecer la estructura del material, con una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \operatorname{Sen} \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y corriente de 30 mA. Este análisis se realizó con un paso de 2 °/s en un rango de 20 a 90 en 2θ , para identificar las fases presentes en cada una de las muestras sinterizadas.



Figura 8. Equipo empleado para el análisis de XRD.

Microscopía óptica

El término microscopía óptica se refiere al empleo de cualquier clase de microscopio que utilice luz visible para observar las muestras. Según las propiedades luminosas del instrumento existen distintos tipos de microscopios ópticos: de campo claro, contraste de fase, campo oscuro y fluorescencia.

La capacidad amplificadora de un microscopio compuesto es el producto del aumento individual de los oculares y los lentes objetivos. La mayoría de los microscopios utilizados en microbiología poseen varias lentes objetivos, que proporcionan 10x (bajo aumento), 40x (gran aumento) y 100x (de inmersión en aceite). La mayoría de los oculares amplían la imagen 10 veces. Al multiplicar el aumento de un objetivo específico por el del ocular (10x) se observa que el aumento total puede ser de 100A con bajo aumento, de 400A con gran aumento y 1000A con lente de inmersión.

La resolución se define como el espacio de máxima aproximación entre dos puntos en el que aún se pueden observar claramente como dos entidades independientes. El poder de resolución de un microscopio está sujeto a la longitud de onda de la luz y a la propiedad de las lentes conocidas como la apertura numérica (AN). El límite del poder de resolución de un microscopio es aproximadamente igual a $0,61/\text{AN}$ que para un microscopio óptico es de alrededor de 200 nm.

El microscopio óptico es un microscopio basado en lentes ópticos que también es conocido por el nombre de microscopio de luz o microscopio de campo claro. Puede ser monocular o binocular, lo que quiere decir que se puede mirar con un ojo o dos. En el microscopio óptico se puede observar la mayoría de las microestructuras, identificar la base de sus características y la identificación de microconstituyentes. Para hacer el examen de la microestructura, se realiza la observación de las superficies de los materiales, previamente atacadas, usando un microscopio óptico viendo desde lo más bajo (unos 5X) y subir aumentos progresivamente más altos (100x) verificando que la microestructura no tenga rayas o imperfecciones superficiales. Para asegurar la correcta observación e interpretación de la microestructura en el microscopio se requiere una cuidadosa atención a la preparación de la muestra, al grabado y al uso del microscopio. Para el análisis de la microestructura de los materiales aquí generados se usó el microscopio óptico Nikon Eclipse MA100, como se muestra en la Figura 9.



Figura 9 Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100.

Resultados

En la Figura 10 se visualizan las 2 muestras que obtuvimos, una por el proceso de sinterizado y la otra por fundición por arco eléctrico. Ambas muestras resultaron adecuadas para continuar con el proceso de anodizado.

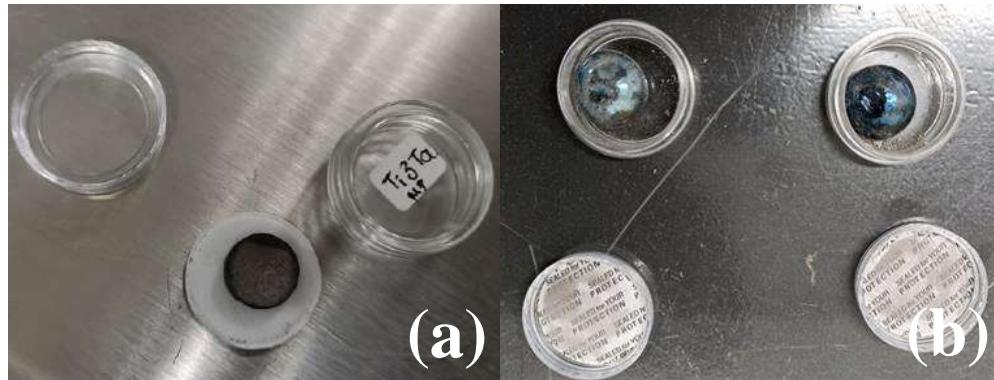


Figura 10. Muestras procesadas por (a) PM y (b) FAE.

En la Figura 11 se muestran los patrones resultantes obtenidos por el ensayo de XRD. De los cuales cada uno de los patrones se indexaron mediante la ayuda del software MIDI Jade V6.29, el cual nos ayuda a identificar las fases presentes en cada uno de los materiales. En los resultados obtenidos se muestra que principalmente se tiene la presencia de fase α -Ti, que es lo que originalmente se busca, ya que con dicha fase se sabe que el material presenta mayor estabilidad, esta fase se obtuvo gracias a la estabilización de los elementos de aleación, como lo son el Ta y Zr. Además se percibe la aparición de óxidos en la parte del anodizado, los cuales también fueron identificados con dicho software cabe recalcar que la aparición de Ti_3O es significativa al realizar la comparación con las cartas o los pdfs de referencia. La muestra que es sometida a anodizado trae consigo picos más elevados y como resultado sabemos que se obtuvieron óxidos lo cual es muy probable después de realizar un proceso de anodizado, por otro lado las fases en el material también se ven muy características en cada una de las muestras. La carta PDF de referencia para la fase α -Ti corresponde a la PDF#44-1294 y la carta correspondiente a la fase Ti_3O es la PDF#76-1644.

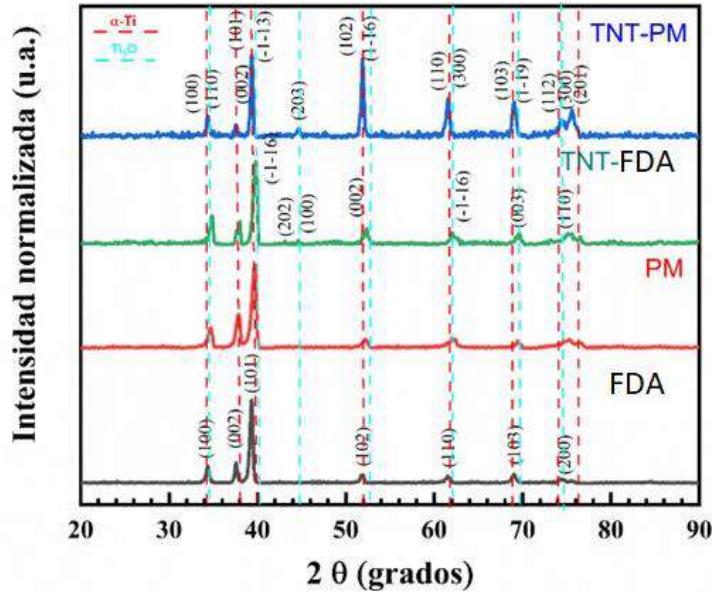


Figura 11. Patrones resultantes de XRD de las diferentes muestras procesadas con y sin anodizado. TNT.PM (nanotubos en muestra por metalurgia de polvos), TNT.FDA (nanotubos en muestras por fundición por arco eléctrico)

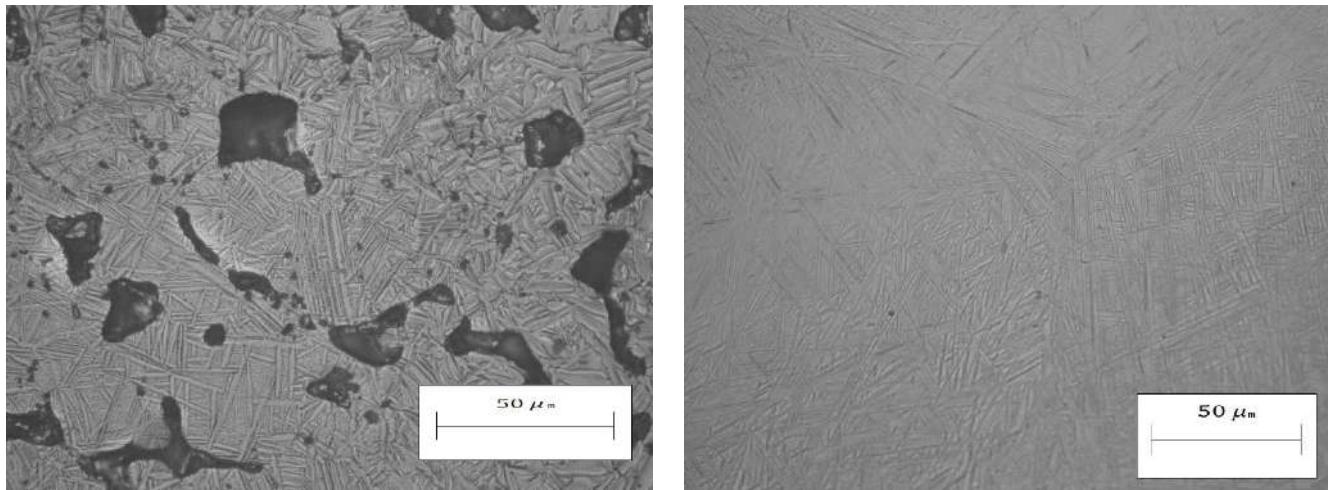


Figura 12. Imágenes obtenidas por OM de las muestras después de realizar el proceso de anodizado: (a)muestra por metalurgia de polvos anodizada y (b) muestra por fundición anodizada

En las micrografías pudimos observar la obtención de dendritas en la superficie de las muestras, se visualiza como es que en la muestra por metalurgia de polvos las grietas son mayores y como es que el anodizado atacó mayormente esa muestra.

Conclusiones

El procesamiento de ambas muestras mediante su respectiva técnica se realizó de manera eficaz, tanto el sinterizado al alto vacío (10^{-4} mbar) como el proceso de fundición (con una corriente de 230 A). Los resultados obtenidos por la técnica de XRD muestran fases de titanio α tanto para las muestras procesadas por PM como por FAE, además de la fase de Ti_3O para ambas muestras procesadas. El análisis de microscopía óptica reveló imágenes de la superficie de ambas probetas, donde se observa una formación uniforme de dendritas en la muestra de fundición por arco eléctrico con zonas características finas y gruesas, y formación de la misma estructura para la muestra de PM aunque esta presenta una porosidad característica de esta técnica.

En ambas muestras se observa un fenómeno de oxidación, derivado del proceso de anodizado, sobre los límites de grano de cada una de las muestras modificadas superficialmente, siendo estos atacados con facilidad por el electrolito empleado en el proceso de anodizado. Esto se debe a que es la zona de menor energía y los enlaces que constituyen esta zona son principalmente enlaces de polarización, permitiendo una mayor oxidación.

Referencias

- (1) Rodriguez D. Obtención de capaz de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti-6Al-4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Universidad Politécnica de Cataluña; 1999. Tesis.
- (2) Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "titanium". Encyclopedia Britannica, 20 Feb. 2023, <https://www.britannica.com/science/titanium>. Accessed 30 March 2023.
- (3) Hidrotermal síntesis. (s/f). Scribd. Giovanna M Doris. Recuperado el 8 de noviembre de 2022, de <http://www.scribd.com/document/316531421/hidrotermal-sintesis>.
- (4) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Langmuir, 14 (1998) 3160-3163
- (5) Z. -Y. Yuan, B.-L. Su, Colloids and surfaces A, 241 (2004) 173-183
- (6) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. -M. Pend. Advanced materials, 14 (2002) 1208-1211.
- (7) Cruz, M. M. (2006). Preparación y Caracterización de Nanotubos de Óxido de Titanio por Síntesis Hidrotermal. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
- (6) 2014_Tesis Maestría_Análisis del efecto de los aleantes en Ti pulvimetálgico - Documentos de Google. Tesis de Máster. (n.d.).
- (8) Turmero, P. (2017) Metalurgia de Polvos, Monografias.com. Available at: <https://www.monografias.com/docs115/metalurgia-polvos/metalurgia-polvos> (Accessed: March 30, 2023).
- (9) Linux, S.-faire (no date) Soldadura TIG – Walter Surface Technologies. Available at: https://www.walter.com/es_MX/surfox/soldadura-tig (Accessed: March 30, 2023).
- (10) Water treatment solutions (no date) Lenntech Tratamiento de agua & purificación. Available at: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/zr.htm> (Accessed: March 30, 2023).
- (11) ¿Qué es la metalurgia de polvos? Definición: Propiedades Materiales (2021) Material Properties. Available at: <https://material-properties.org/es/que-es-la-metalurgia-de-polvos-definicion/> (Accessed: March 30, 2023).
- (12) Estearato de Zinc (2020) Charlotte Chemical. Available at: <https://charlottechemical.com/productos/estearato-de-zinc/> (Accessed: March 30, 2023).
- (13) de Souza, B. L. M., Nakazato, R. Z., Claro, A. P. R. A., & Escada, A. L. D. A. (2021). Influence of agitation on the growth of tio2 nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs. Revista Materia, 26(1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210001.1250>

- (14) SciELO - Brasil - Influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos de TiO₂ en la superficie de discos de titanio comercialmente puros. Influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos de TiO₂ en la superficie de discos de titanio comercialmente puros.
- (15) Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* (Basel). 2014 Mar 4;7(3):1709-1800. doi: 10.3390/ma7031709. PMID: 28788539; PMCID: PMC5453259.(16) ¿Qué es la sinterización? Definición: Propiedades Materiales (2021) Material Properties. Available at: <https://material-properties.org/es/que-es-la-sinterizacion-definicion/> (Accessed: April 6, 2023).
- (17) José, por M. (2023) Qué es y cómo funciona la soldadura por Arco Eléctrico 2023, Oroel. Available at: <https://oroel.com/ayuda-y-consejos/como-funciona-la-soldadura-por-arco-electrico/> (Accessed: April 6, 2023).
- (18) Norma ASTM E9 (compresion) .en - es (no date) Scribd. Scribd. Available at: <https://es.scribd.com/document/505348873/NORMA-ASTM-E9-COMPRESION-en-es#> (Accessed: April 6, 2023).
- (19) (n.d.). ¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria? Espectrometria. Retrieved April 6, 2023, from <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>
- (20) (n.d.). Microscopio óptico o de luz. Libretexts Español. Retrieved April 6, 2023, from https://espanol.libretexts.org/Biologia/Microbiología/Manual_de_microbiología/general/02%3A_Fundamentos_de_microscopía_montaje_y_coloraciones_de_muestras/2.02%3A_Microscopio_optico_o_de_luz_rigidez_para_la_industria/



SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS DE TiO₂- Au POR ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS Y PRECIPITACIÓN

Elsa María Ruiz Verdiguel¹, Asesor: Dr. José Guadalupe Quiñones Galván²

¹Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara,
Boulevard Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México.
elsa.ruiz3496@alumnos.udg.mx.

²Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boulevard
Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México.
jose.quinones@academicos.udg.mx.

Resumen

El trabajo presentado en este reporte se centra en la síntesis y caracterización del dióxido de titanio (TiO₂) antes y después de ser decorado con nanopartículas de oro (Au), empleando el método de ablación láser de sólidos en líquidos para la obtención de nanopartículas de oro en agua bidestilada y variando el valor de la energía del láser utilizado, mientras que para la síntesis de TiO₂ se empleó el método de precipitación en una solución de agua bidestilada; se obtuvieron en total 5 muestras una de ellas sin presencia de NPs de Au para poder examinar nuestro polvo de TiO₂ y comparar los resultados con o sin decoración de Au, todas las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman para conocer su estructura y composición.

Introducción

El dióxido de titanio de fórmula TiO₂ es un sólido inorgánico, químicamente estable, inerte, además es insoluble en agua y otros solventes. Es un pigmento de color blanco con diversos usos dentro de la industria; entre sus propiedades físicas destacan: peso molecular (79.90 g/mol), densidad (4.26 g/cm³), punto de fusión (1640 °C), y punto de ebullición (< 3,000 °C).

En cuanto a su estructura cristalina, el dióxido de titanio presenta tres tipos diferentes: anatasa (estructura tetragonal), rutilo (estructura tetragonal) y brookita (estructura romboédrica), presentando cada fase características propias. [1]

Para la síntesis del TiO₂ existen diversos métodos de los cuales destacamos los conocidos como “in situ”, es decir, la síntesis se efectúa en el mismo momento de la impregnación a través de un reactivo precursor, del cual se obtiene el dióxido de titanio. A su vez, en el mecanismo de síntesis “in situ” existen diferentes técnicas, entre las cuales las más conocidas son el método sol-gel, el método hidrotermal y el método por precipitación, técnicas que además son ejecutadas con la intención de sintetizar nanopartículas.

Nos enfocaremos en la síntesis por precipitación, donde el mecanismo de síntesis se fundamenta en el depósito del fotocatalizador sobre el soporte mediante la hidrólisis del precursor.

Se puede definir a la precipitación como la generación y crecimiento de partículas en un medio líquido con base en el fenómeno de nucleación, es decir, en la iniciación de un cambio de fase, específicamente la nucleación homogénea (un medio que existe una sola fase), en la que no se requiere presencia de ninguna fase sólida adicional para la formación del precipitado. [1]



En el presente trabajo, la síntesis de TiO₂ se llevó a cabo mediante el método de precipitación que consistió en la sobresaturación de una solución seguida de la descomposición térmica.

El oro, considerado como el metal precioso por excelencia desde hace milenios, a escala nanométrica revela nuevas propiedades físicas y químicas; las nanopartículas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1-100 nm.

Las nanopartículas de oro (Au NPs) poseen propiedades únicas, tales como la presencia de una fuerte banda de absorción (SPR) en la región visible, la fácil funcionalización, baja toxicidad y la gran biocompatibilidad que ofrecen. [3]

La obtención de NPs de Au en el presente trabajo se realizó mediante la síntesis por ablación láser de sólidos en líquidos, es un método que consiste en colocar un metal dentro de un líquido para posteriormente hacer uso de un rayo láser con alta potencia haciendo erosionar la placa del metal obteniendo nanopartículas que quedan suspendidas en el líquido empleado.

Finalmente, se estudian las muestras obtenidas mediante XRD (difracción de rayos X) y espectroscopía Raman para conocer composición y estructura de nuestro nanocompósito.

Metodología

En primera instancia obtuvimos las nanopartículas de oro mediante ablación láser de sólidos en líquidos, en una solución de 15 ml de agua bidestilada agregamos una moneda de oro para posteriormente irradiarla con el rayo láser a diferentes energías.

Muestra	Blanco	Líquido	E.L.	λ	Spot	DBI	Volumen
Au-1	Oro	Agua bidestilada	0.459 J	1,06 4 nm	9mm	18mm	15 ml
Au-2	Oro	Agua bidestilada	0.571 J	1,06 4 nm	9mm	18mm	15ml
Au-3	Oro	Agua bidestilada	0.705 J	1,06 4 nm	9mm	18mm	15ml
Au-4	Oro	Agua bidestilada	0.711 J	1,06 4 nm	9mm	18mm	15ml

Tabla 1. Parámetros del rayo láser empleado para la ablación láser de la moneda de oro.

Se irradio durante 2 min cada una de las muestras y al finalizar se separaron en pequeños frascos de 5 y 10 ml cada una de las muestras con ayuda de una pipeta graduada.



Figura 1. Síntesis de nanopartículas de Au por ablación láser de sólidos en líquidos

Para la obtención del dióxido de titanio se llevó a cabo el método de síntesis de precipitación, se utilizó isopropóxido de titanio (IV) ($Ti(OCH_3)_4$) como precursor, añadimos 1 ml a 10 ml de agua bidestilada y agitamos durante 15 min con un mezclador magnético esto para la primera muestra, las 4 muestras restantes contenían nanopartículas de oro suspendidas en el agua bidestilada a las cuales también se les agregó 1 ml de $Ti(OCH_3)_4$ y se agitaron con el mezclador magnético durante 15 minutos c/u.

Listas las 5 muestras se llevaron a calentar a 60° C hasta lograr evaporar completamente el líquido en ellas, posteriormente se recupera la mayor parte de polvo en los mismos frascos donde se encontraban.



Figura 2. Muestras de TiO_2 con nanopartículas de Au colocadas en el horno para lograr evaporar el líquido presente en ellas.

Se realiza la primera medición en las técnicas de Raman y XRD con los pequeños cristales formados después de haber evaporado el líquido.



Figura 3. Preparación de las muestras para espectroscopía Raman y equipo empleado.

Posteriormente se procede a moler los polvos obtenidos en un mortero de cerámica hasta lograr obtener completamente polvos sin granos para así lograr una consistencia suave.



Figura 4. Mortero de cerámica para moler los polvos obtenidos.

Al tener listas las 5 muestras de polvos (TiO_2 y TiO_2 decorado con NPs de Au) las sometimos a un tratamiento térmico que consistió en poner las muestras en una mufla durante 3 horas, comenzando con una temperatura ambiente y llegando hasta los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una pendiente de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, al alcanzar



la temperatura objetivo esta se mantiene constante durante 1 hora y posteriormente comienza a disminuir hasta llegar nuevamente a la temperatura ambiente.



Figura 5. Muestras colocadas en la mufla para realizar un tratamiento térmico

Ya que tenemos nuestros polvos tratados térmicamente, procedemos a realizar un nuevo análisis de XRD y espectroscopía Raman para conocer la afectación o beneficio de realizar un tratamiento térmico a las muestras.

Resultados

En esta sección se muestran todos los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización aplicadas, todos los datos obtenidos se normalizaron para facilitar la comparación de resultados.

Espectroscopía Raman:

A continuación, se muestran los resultados graficados de la espectroscopía Raman haciendo uso del programa Origin-Pro-8.5 para el dióxido de titanio con y sin decoración de NPs de Au antes de la aplicación de un tratamiento térmico.

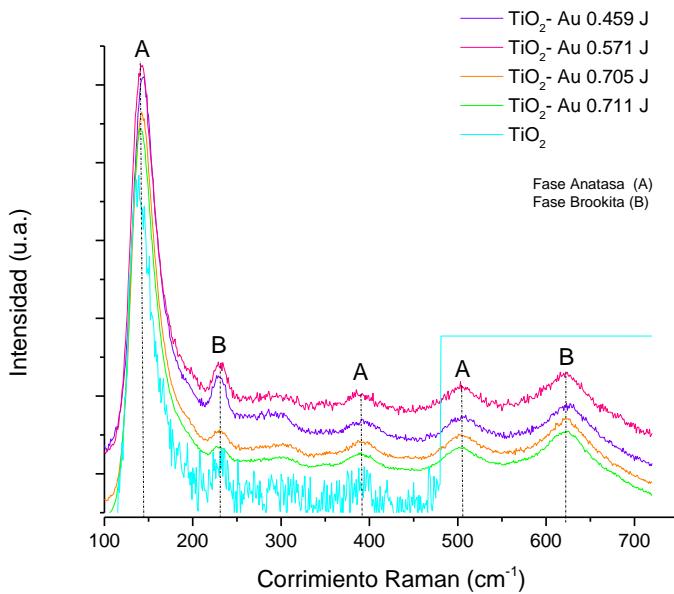


Figura 6. Síntesis de TiO_2 y TiO_2 decorado con NPs de Au antes de la aplicación de un tratamiento térmico.

Se tomaron valores de 100 a 750 cm⁻¹ porque en este rango es donde se presenta la información más relevante para un espectro Raman de TiO_2 .

Para cada punto analizado se realizaron 5 mediciones y se registró el promedio, esto con la intención de reducir el ruido.

Podemos apreciar en la gráfica en los picos más intensos y apoyándonos de la bibliografía la presencia del dióxido de titanio con una mezcla de fases entre estructura cristalina tipo anatasa y brookita.

A continuación, vamos a realizar el análisis correspondiente a la espectroscopía Raman para las muestras tratadas térmicamente.

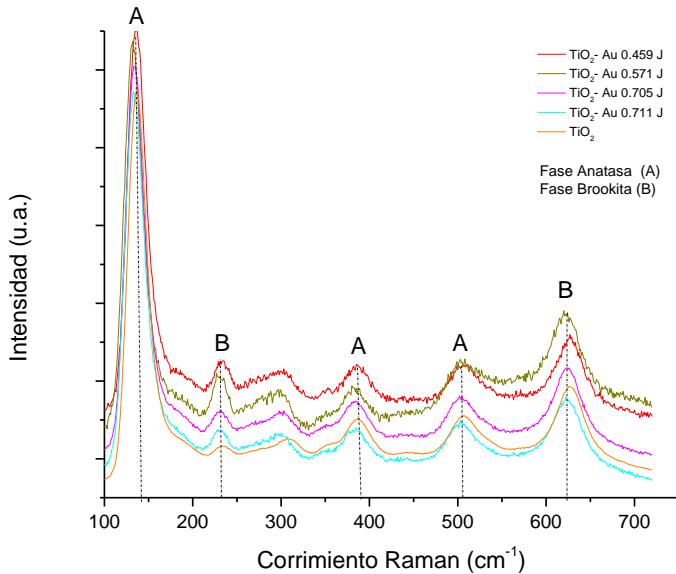


Figura 7. Síntesis de TiO_2 y TiO_2 decorado con NPs de Au después de la aplicación de un tratamiento térmico

Podemos apreciar en la gráfica la presencia de los mismos picos de mayor intensidad que se presentaban antes del tratamiento térmico, sin embargo, vemos una mejora en la definición de estos y esto nos ayuda a reafirmar la presencia del dióxido de titanio en su estructura anatasa y brookita.

Para confirmar la presencia del oro en nuestras muestras, ya que en general los metales no presentan picos en el espectro Raman y, por lo tanto, no es posible apreciar la presencia del Au con este método, se realizó una espectroscopía UV-vis graficando los resultados como se muestra en la Figura 8.

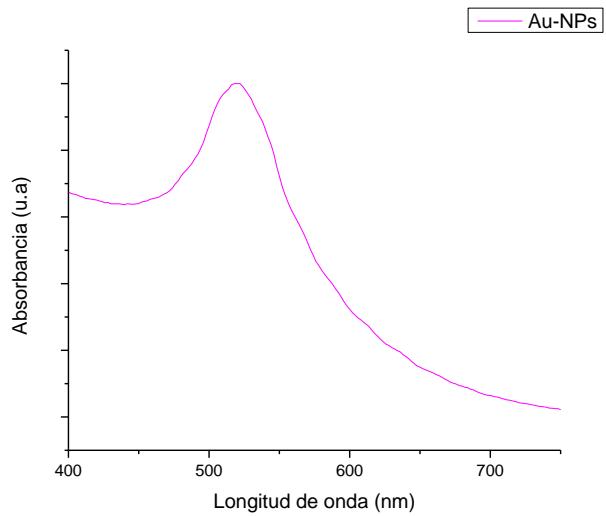


Figura 8. Espectroscopía UV-vis de nanopartículas de oro

Con la gráfica obtenida y apoyándonos de la bibliografía, el pico obtenido corresponde a las nanopartículas de oro, por lo que podemos asegurar la presencia de estas en nuestras muestras.

Difracción de Rayos X

Para continuar con nuestra investigación procedimos a realizar XRD a todas nuestras muestras, comenzando antes de realizar el tratamiento térmico, este análisis se llevó a cabo con un difractómetro Panalytical Empyrean con la línea CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Obtuvimos los siguientes resultados:

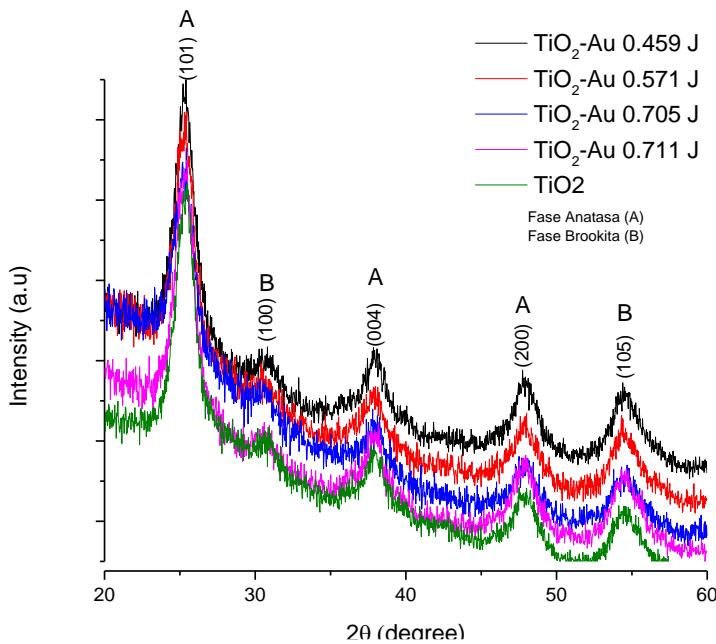


Figura 9. Espectros XRD de TiO_2 y TiO_2 -Au antes del tratamiento térmico

La información relevante en los difractogramas de difracción de rayos X se encuentra dentro del rango de 20° a 60° que son los que se presentan en la Figura 9 y con la gráfica obtenida podemos observar en los picos más intensos y apoyados de la bibliografía que corresponden al dióxido de titanio en una estructura anatasa y brookita.

Posteriormente, procedemos a realizar el mismo análisis después de realizar el tratamiento térmico, obteniendo los siguientes resultados:

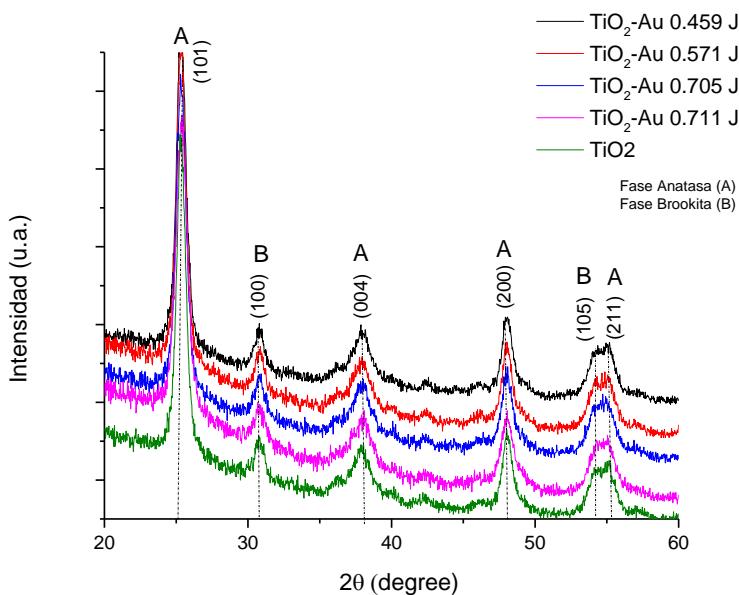


Figura 10. Espectros XRD de TiO_2 y TiO_2 -Au después del tratamiento térmico.

Podemos ver los mismos picos de intensidad obtenidos anteriormente, lo que nos permite confirmar la presencia del dióxido de titanio en su estructura cristalina, anatasa y brookita.

Conclusiones

Recordando el objetivo principal de este trabajo, podemos concluir que los métodos seleccionados, así como los reactivos empleados, nos permitieron obtener dióxido de titanio con y sin decoración de nanopartículas de oro.

La síntesis elegida produce estructuras cristalinas con mezcla de fases, obteniendo dióxido de titanio en su estructura anatasa y brookita; los métodos tanto Raman como XRD nos permiten confirmar esta síntesis realizada con éxito y la estructura obtenida.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #1 y 2

El análisis con UV-vis nos permite confirmar la presencia de las nanopartículas de oro en nuestras muestras, concluyendo que éstas no afectan ni la estructura ni la composición de las partículas de TiO₂ por lo que inferimos que las NPs de Au están decorando al dióxido de titanio.

Posteriormente, se espera utilizar nuestro nanocompósito aprovechando las propiedades fotocatalíticas que tiene el dióxido de titanio para aplicaciones como lo son el tratamiento de aguas.

Referencias

1. Murillo Romero, Herman Alfredo. "Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación foto catalítica del ion cianuro". Tesis de Licenciatura, Escuela Politécnica Nacional. Quito, 2015. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/9253>
2. Regalado Raya, R. Materiales TiO₂/SiO₂ sintetizados mediante sol-gel. Tesis de Ingeniería, Universidad de Valladolid, Facultad de Ingeniería Química. (2010). Disponible en: Http://Bibliotecavirtual.Dgb.Umich.Mx:8083/Xmlui/Bitstream/Handle/Dgb_Umich/4812/Fiq-M-2010-0035.Pdf?Sequence=1
3. Conejo Rodríguez, Verónica. "Nanopartículas De Oro Fotosensibles." Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias, trabajo fin de grado. (2014). Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/6710>.
4. Huang and Zhao, Comparison of Raman spectra between the standard TiO₂ minerals... (2017). Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Comparison-of-Raman-spectra-between-the-standard-TiO2-minerals-brookite-anatase-and_fig5_313257934.
5. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos con TiO₂ comercial... (2019). Publicado en: ResearchGate website https://www.researchgate.net/figure/Diagramas-de-difraccion-de-rayos-X-obtenidos-con-TiO-2-comercial-Degussa-P-25-y-TiO-2_fig1_269952816

José Guadalupe Quiñones Galván



Estudio de aleaciones Nb-Ag fabricadas por metalurgia de polvos: Procesamiento y propiedades

^aFrancisco Alejandro Peña Silva, ^bDr. Omar Jiménez Alemán, ^bDr. Jorge Manuel Chávez Aguilar

^aDepartamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara jal, 44430, México. francisco.pena3111@alumnos.udg.mx

^bCONACyT-, Universidad de Guadalajara/CUCEI, Blvd. Gral. Marcelino García barragán 1421 olímpica, Guadalajara jal, 44430, México, omar.aleman@academicos.udg.mx; jorge.chavez@academicos.udg.mx

Resumen

Este reporte presenta la investigación realizada sobre el procesamiento y caracterización de una aleación de niobio fabricada por medio de metalurgia de polvos y con tres diferentes concentraciones de Ag como son 10, 15 y 20%. Las muestras fueron sinterizadas al vacío a una temperatura de 1100 °C durante 5 minutos. Una vez sinterizadas, las muestras fueron preparadas superficialmente con el propósito de caracterizarlas por medio de Difracción de Rayos X (DRX) para la identificar la estructura cristalina y las fases presentes. Los resultados mostraron que la estructura cristalina de la aleación es cúbica centrada en las caras (FCC) y además se determinó que debido a la solubilidad mínima de la plata en el niobio no se encontraron compuestos intermetálicos en la aleación.

Introducción

La metalurgia de polvos es un proceso de manufactura el cual hace uso de técnicas de mezclado, compactación y sinterización de polvos para consolidar una gama amplia de materiales. Además, el desarrollo y diseño son de vital importancia para la obtención de las propiedades deseadas. [1].

El interés por este proceso se centra en la posibilidad para procesar y dar forma a piezas metálicas sin la necesidad de un alto consumo de energía, además de la posibilidad de proporcionar a dichos productos, propiedades distintas en diferentes secciones de la misma pieza.

En esta técnica existen cuatro etapas principales para la fabricación de piezas a partir de polvos, las cuales se enlistan a continuación:

1. Fabricación del polvo y mezcla
2. Compactación en moldes
3. Sinterizado a densidades específicas
4. Procesos post-sinterizado para obtener los productos finales. [2].

La fabricación de polvos se puede dividir en cuatro métodos de producción principales los cuales incluye la reducción de estado sólido, atomización, electrólisis y el método químico. [3].

Los métodos de compactación son utilizados con cierta frecuencia para obtener materiales porosos con el objetivo de lograr la mejor proporción posible entre propiedades mecánicas y porosidad. Existen diferentes factores que afectan las propiedades de los materiales que pasan por este proceso. Dichos factores incluyen la lubricación, la altura del polvo en el dado, la tasa de compactación y la tensión. [1, 4].

El proceso de compactación inicia con el reacomodo de los polvos conforme va aumentando la presión, con esto el área de contacto entre los granos aumenta mientras que estos sufren una deformación plástica extensiva, lo cual da como resultado un empaquetamiento compacto de los polvos. [4].



Los compactos verdes con una densidad teórica de 60 a 80% son sometidos a presiones de entre 400 y 800 MPa y son sinterizados y compactado en caliente para lograr densidades, resistencia y ductilidades mayores. [5].

Las características durante el sinterizado y que se toman en cuenta para determinar la temperatura a la que se va a realizar el sinterizado son el tipo de material, la distribución de tamaño de partícula y la geometría de esta. Generalmente el proceso de sinterizado se efectúa entre el 70 y el 90% de la temperatura de fusión del material, pero, también existen otros factores que afectan la ruta del desarrollo microestructural del material sinterizado, como la temperatura, tiempo, atmósfera y tamaño de partícula del material. [6, 7].

La gran mayoría de los metales reactivos que son susceptibles a la formación de hidruros, nitruros u óxidos en atmósferas gaseosas, se sinterizan en condiciones de vacío. Los metales que más comúnmente se sinterizan en dichas condiciones son los aceros inoxidables, cermets y metales refractarios como el titanio, el niobio y el zirconio. [8].

Una vez que se termina con el proceso de sinterizado, el enfriamiento usualmente debe de realizarse de manera lenta con el objetivo de prevenir la aparición de grietas o fracturas en las muestras. El tiempo y la temperatura juegan papeles importantes para asegurar un control adecuado de las propiedades y geometría del material. Los compactos sufren un encogimiento de aproximadamente 15 a 20% de su volumen inicial. Este valor de encogimiento depende de una serie de factores los cuales son el tamaño de la partícula de los polvos y la composición de estos. [2].

El niobio es un metal refractario que posee ciertas propiedades que resultan ser superiores a los de los metales convencionales tales como una alta densidad, alto punto de fusión y una resistencia distingüible ante la corrosión y el desgaste. [1].

Este metal refractario se degrada fácilmente en ambientes oxidantes a temperaturas moderadamente bajas, lo cual impide su uso en ambientes de bajas temperaturas o en ambientes no-oxidantes de alta temperatura. [1].

El niobio puede ser formado, maquinado y unido por medio de métodos convencionales, lo cual hace al niobio y sus aleaciones uno de los metales refractarios más fácilmente procesables. El niobio es dúctil en su estado puro y posee altas solubilidades intersticiales con el carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. [1].

Se estima que aproximadamente el 75% de todo el niobio metálico se utiliza como un elemento aleante menor en aceros de baja aleación. El otro 20 a 25% se utiliza como elemento aleante en superaleaciones base níquel y en acero resistente a altas temperaturas y solamente del 1 al 2% de todo el niobio se utiliza en la forma de aleaciones de base niobio. [8].

El polvo de niobio es utilizado frecuentemente como material de partida para mezclarse con polvos aleantes. [1].

También el niobio puro encuentra aplicaciones en aceleradores lineales, cavidades de microondas, hileras para la industria textil; mientras que sus aleaciones se utilizan en superconductores, contenedores y tuberías para metal fundido, cables superconductores entre otros. [1].



La metalurgia de polvos se ha utilizado extensivamente en la fabricación de materiales con aplicaciones biomédicas. Dichos materiales son un tema de interés debido a que pueden fabricarse a geometrías cercanas al producto final por medio de procesos que generan desperdicios mínimos, también ofrecen una buena homogeneidad química lo cual resulta en una buena resistencia a la corrosión, además, ofrecen la posibilidad de formar materiales compuestos a los cuales se les pueden adicionar otros elementos que mejoran la biofuncionalidad, y una cierta porosidad que mejora la osteogénesis, por lo que mejora la estabilidad de las endoprótesis. [9].

Las aleaciones de niobio han sido ampliamente utilizadas para aplicaciones médicas debido a que poseen una buena biocompatibilidad in vitro e in vivo y una buena resistencia a la corrosión. También se encontró que el niobio comercialmente puro resulta ser más biocompatible que el titanio puro. La implantación de niobio en tejidos blandos y duros también demuestran que el niobio induce una excelente osteogénesis y osteogeneración. Además, comparado con el acero inoxidable, y las aleaciones de cobalto, las aleaciones de matriz de niobio son compatibles con la técnica de Imagen por Resonancia Magnética, lo cual posee beneficios tales como la eliminación o reducción del movimiento del dispositivo y se pueden evitar distorsiones en la imagen generada. [10].

Para el caso de la plata, este metal posee fuertes propiedades antibacteriales, además de esto también se ha utilizado como lubricante sólido para reducir la fricción. Por lo tanto, una aleación de matriz de niobio con pequeñas adiciones de plata se espera que tenga una combinación única de propiedades mecánicas, una buena resistencia a la corrosión y al desgaste, además de una excelente biocompatibilidad y propiedades antibacteriales. Lo cual resulta de interés para implantes biomédicos. [10].

Las adiciones de plata en aleaciones proveen buenas conductividades eléctricas y térmicas. [8] Los polvos de plata son utilizados en una gran variedad de aplicaciones eléctricas e industriales. En la metalurgia de polvos, los polvos de plata son utilizados para la manufactura de electrodos para baterías y celdas de almacenamiento de energía, y también como mezclas con otros metales que son utilizados en la preparación de contactos eléctricos. Estas aplicaciones eléctricas requieren de un polvo de plata denso y grueso con una alta pureza y buena compresibilidad.

Otras aplicaciones industriales para los polvos de plata incluyen la purificación de agua, amalgamas dentales y también se pueden utilizar como capas protectoras contra ambientes industriales hostiles. [1].

La solubilidad de los metales refractarios en plata fundida es mínima, esta propiedad provee condiciones ideales para la infiltración.

La plata, al ser un metal altamente conductor se utiliza en conjunción en contactos hechos de metales refractarios lo cual provee la capacidad de portar corriente necesaria. [1].

Los materiales de contacto hechos de metales refractarios que contienen plata están hechos por medio del prensado y sinterizado o por el método de prensado-sinterizado-infiltrado. [1].

Materiales con un alto contenido de metal refractario (50% o más) son usualmente hechos por medio de la infiltración. En este proceso el metal refractario es prensado hasta que se logra un tamaño y forma deseado con una porosidad controlada. El compacto es sinterizado a alta temperatura en una atmósfera reductora, y luego la plata fundida se infiltra en los poros del compacto sinterizado. [1].

Metodología

Los polvos iniciales de niobio y plata se mezclaron en seco por medio de una agitación mecánica durante media hora. Una vez hecho esto, se compactaron utilizando una presión de 450 MPa en donde se obtuvieron tres muestras en verde base niobio con diferentes concentraciones de plata. Para su consolidación por medio de un tratamiento térmico de sinterizado al vacío, las muestras se sometieron a un calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 1100 °C, la cual se mantuvo constante por 5 min. Después del sinterizado, las muestras se enfriaron después de 3.6 horas hasta que se alcanzó a temperatura ambiente. La Figura 1 muestra una gráfica de la rampa de temperatura y enfriamiento del proceso de sinterizado; además, se presenta un esquema general del procesamiento de las muestras de aleación Nb-Ag en la Figura 1. Al final de todo este proceso, se obtuvieron tres muestras de geometría cilíndrica, como se muestra en la Figura 3.

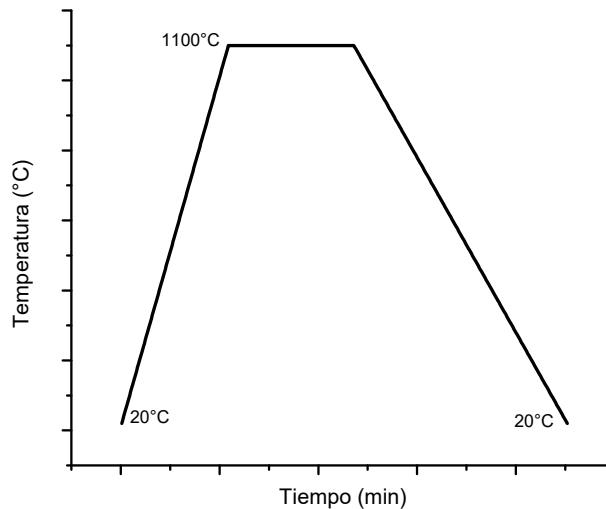


Figura 1. Gráfica de temperatura vs tiempo del proceso de sinterizado de las tres muestras de aleación Nb-Ag.

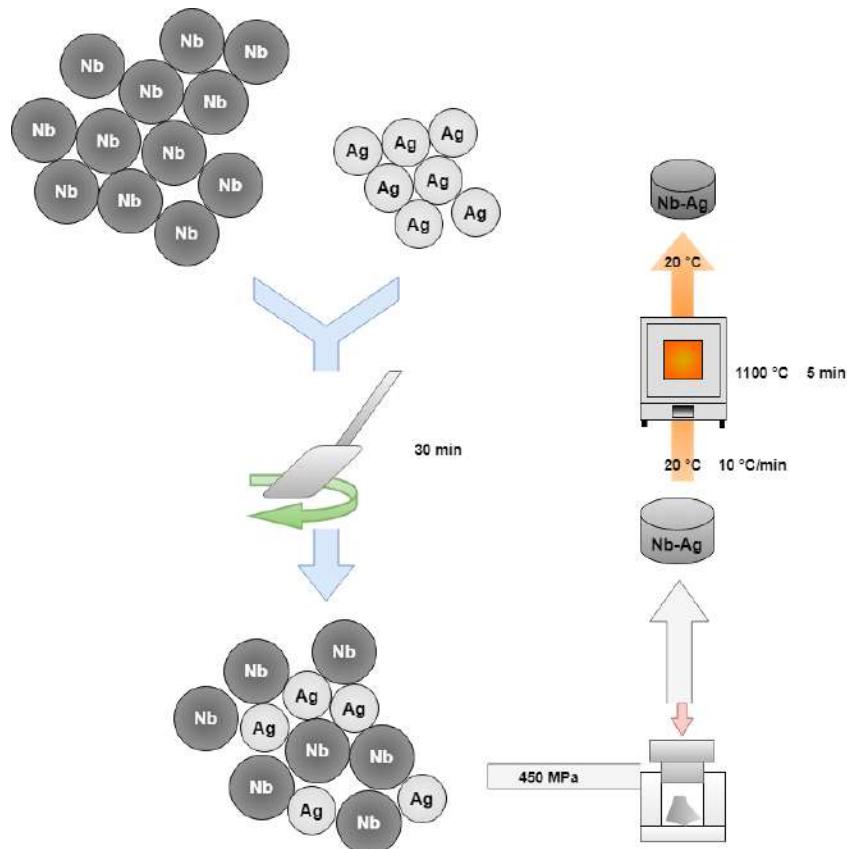


Figura 1. Esquema general del proceso de fabricación de las muestras de aleación Nb-Ag.

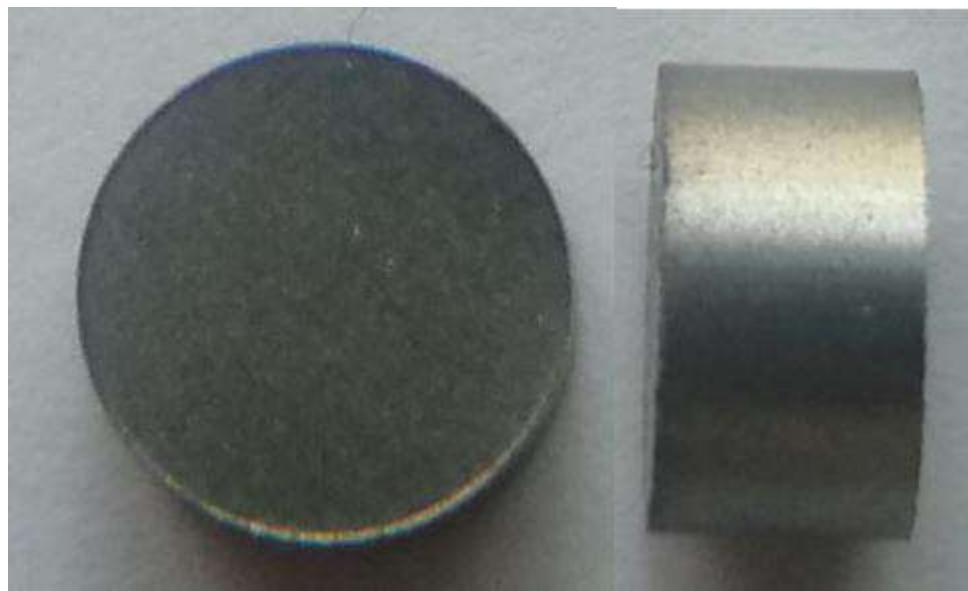


Figura 3. Muestra Nb-Ag 10%,

Una vez sinterizadas y con el propósito de preparar la superficie y realizar la caracterización de las muestras, se procedió al desbaste, utilizando papeles abrasivos de tamaño de grano de 600, 1000, 1500 y 2000. Con el desbaste terminado, se pulieron las muestras con alúmina de tamaño de grano de 3 μm . Al final del pulido, las muestras fueron lavadas con alcohol isopropílico y secadas con aire caliente para evitar la formación de óxido en la superficie.

Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X en las tres muestras de Nb-Ag utilizando una configuración Bragg-Brentano, un ángulo 2θ y radiación CuK α ; con el propósito de identificar la estructura cristalina que presentan las diferentes muestras. Para esto se utilizó un difractómetro PANalytical Empyrean como el mostrado en la Figura 4. Se colocó la aleación en un portamuestras como se muestra en la Figura 5, la cual se colocó dentro del difractómetro para realizar el análisis.



Figura 2. Difractómetro PANalytical Empyrean.

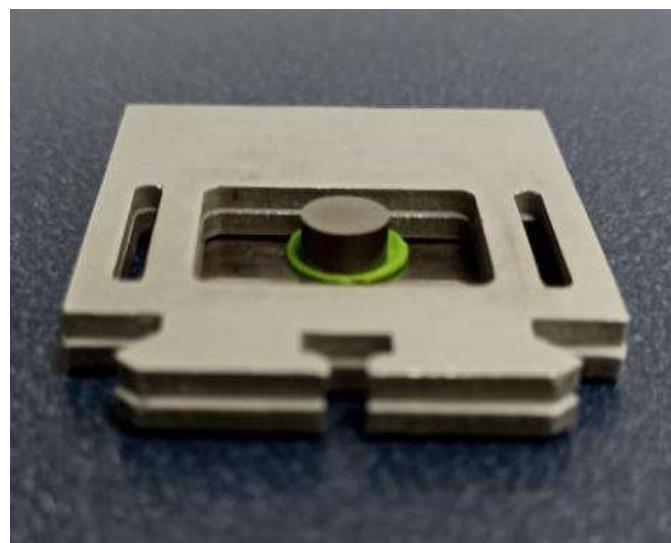


Figura 3. Muestra de Nb-Ag colocada sobre el porta-muestras.

Para poder analizar los difractogramas de las muestras, se utilizó el software QualX2 2.24 para procesar los datos obtenidos del difractómetro y para poder comparar los resultados obtenidos con las tarjetas cristalográficas de los elementos, se utilizó la base de datos COD, posteriormente se utilizó el software Origin 8 para poder graficar apropiadamente las gráficas de los resultados obtenidos.

Resultados

La Tabla 1 muestra los resultados de densidad obtenidos para las distintas muestras fabricadas en este estudio. Los valores muestran densidades menores a la de los elementos que componen la aleación, esto es debido a la porosidad remanente.

Tabla 1. Densidades promedio de las muestras después del sinterizado.

Muestra	Densidad
Nb-Ag 10%	6.5093
Nb-Ag 15%	6.7212
Nb-Ag 20%	6.8275

La Figura 6, Figura 7, Figura 8, muestran los difractogramas correspondientes a las muestras Nb-Ag 10%, Nb-Ag 15% y Nb-Ag 20%. Las figuras muestran picos de alta intensidad correspondientes al niobio y picos de baja intensidad correspondientes a la plata. No se detectaron compuestos intermetálicos debido a la solubilidad mínima entre la plata y el niobio. También se pudo detectar la presencia mínima de óxido de niobio en las muestras.

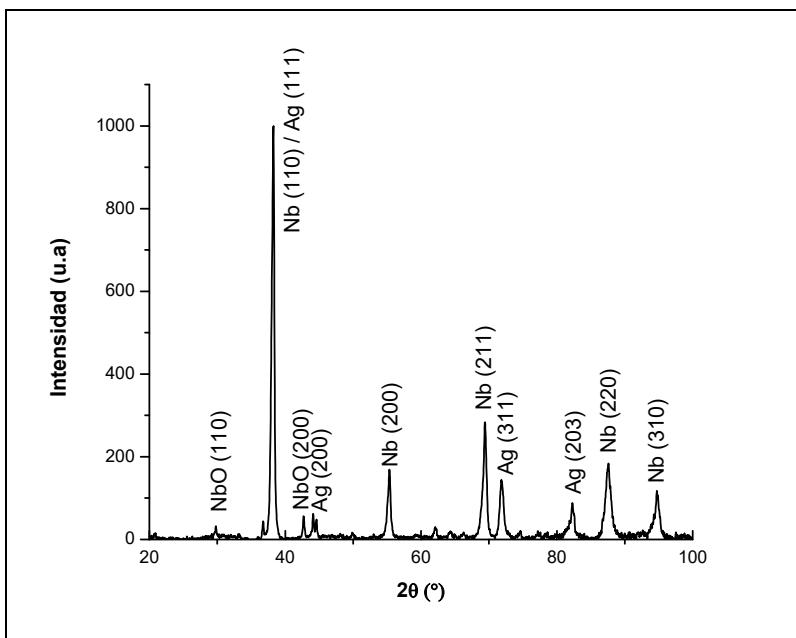


Figura 6. Difractograma de rayos X de la muestra Nb-Ag 10% al realizar un sinterizado a 1100 °C durante 1 hora.

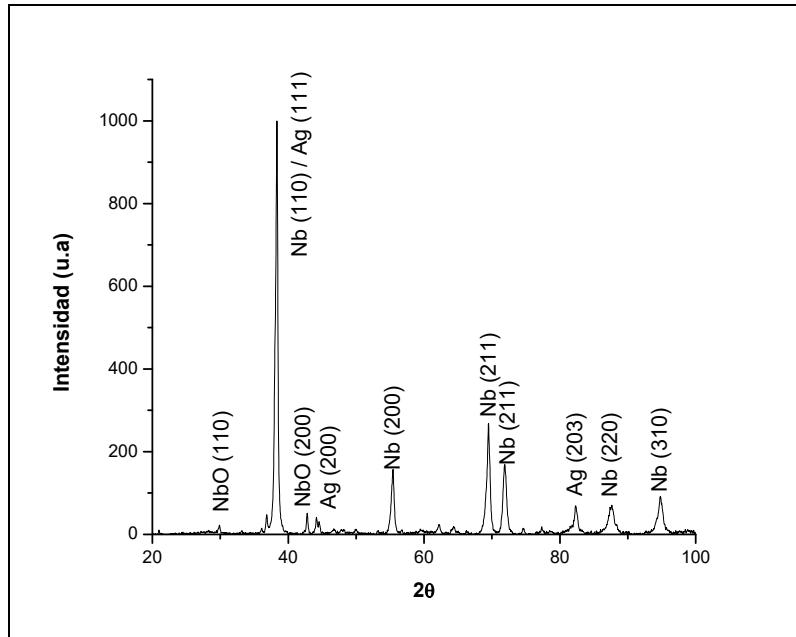


Figura 7. Diffractograma de rayos X de la muestra Nb-Ag 15% al realizar un sinterizado a 1100 °C durante 1 hora.

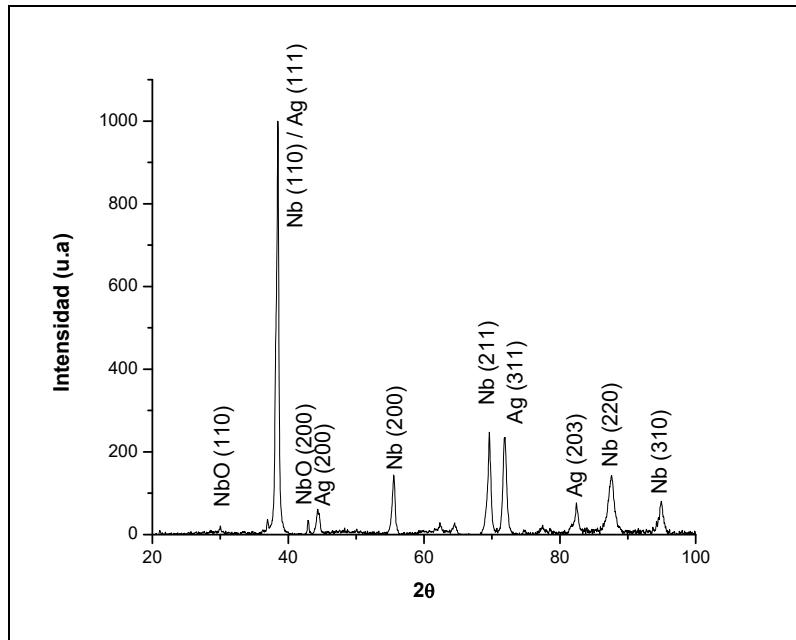


Figura 8. Diffractograma de rayos X de la muestra Nb-Ag 20% al realizar un sinterizado a 1100 °C durante 1 hora.

Conclusiones

Se sinterizaron y se caracterizaron por Difracción de Rayos X muestras de Nb-Ag con adiciones de plata de 10, 15 y 20%. Debido a la solubilidad mínima entre la plata y el niobio, los resultados obtenidos mostraron una ausencia de compuestos intermetálicos, por lo que se presume que la solución entre estos



dos elementos se da por medio de un mecanismo de infiltración de la plata en los poros de la matriz de niobio.

Referencias

1. ASM International, “Materials Systems, Properties, and Applications”, *ASM Handbook: Volume 7 Powder Metal Technologies and Applications*, Vol. 7, No. 7, p. 23-2572, 1998.
2. Angelo, P.C. and Subramanian, R. and Ravishankar, B., *POWDER METALLURGY, SECOND EDITION: SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*, Vol. 2, No. 2, p. 9-190, 2023.
3. Beştekin, E., “Powder Metallurgy Processes and Making Metal Powder”, p. 3-4, 2020.
4. Poquillon D. et al., “Cold compaction of iron powders – Relations between powder morphology and mechanical properties: Part II. Bending tests: Results and analysis”, p. 2-2, 2001.
5. Gutmanas, E., “MATERIALS WITH FINE MICROSTRUCTURES BY ADVANCED POWDR METALLURGY”, *Progress in Materials Science*, Vol. 34, No. 34, p. 309-309, 1990.
6. Bordia, R.K., Camacho Montes, H., “Sintering: Fundamentals and practice”, p. 2-2, 2012.
7. Neikov, O., “Powders for Porous Powder Metallurgy Technology”, *HANDBOOK OF NON-FERROUS METAL POWDERS: TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS*, Vol. 1, No. 1, p. 216-217, 2009.
8. Upadhyaya, G.S., “Sintering Atmosphere”, *Powder Metallurgy Technology*, Vol. 1, N.1, p. 83-85, 2002.
9. Dewidar, M., Yoon, H., Lim. J., “Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review”, *METALS AND MATERIALS International*, Vol. 12, No. 3, p. 193-194.
10. Wan, T., Chu, K., et al., “A high strength, wear and corrosion-resistant, antibacterial and biocompatible Nb-5 at.% Ag alloy for dental and orthopedic implants”, *Journal of Materials Science & Technology*, p. 1-12, 2020.



Restauración láser

Javier Alejandro Mier Hernandez ^a, Gilberto Gómez Rosas ^b

^a Alumno de licenciatura en ciencia de los materiales, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, CP: 44430, México.

javier.mier9160@alumnos.udg.mx

^b Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, CP: 44430, México

Resumen

La antigüedad en la fabricación y las condiciones ambientales son algunos factores que afectan todo tipo de materiales, ya sean polímeros, metales e incluso cerámicos, deteriorando a su paso todo tipo de piezas desde tornillos, monedas, entre otras, hasta incluso objetos con valor cultural, desde un instrumento antiguo, hasta monumentos deteriorados por las inclemencias del clima, vandalismo, desgaste del material con el tiempo, a causa de la corrosión o impactos generados en estos periodos. Teniendo en mente esto, existen múltiples opciones que ayudan a restaurar y rehabilitar piezas en este estado, desde procesos químicos, usando reacciones para retirar impurezas, hasta procesos físicos que se usan para retirar las impurezas de los materiales, entre estos últimos se encuentra el uso de láseres. En el siguiente proyecto se presenta una propuesta de limpieza y restauración con técnica láser sobre plata utilizando un proceso de ablación.

Introducción

Principios y propiedades del láser:

El láser siendo un acrónimo de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” se refiere a un proceso de transformación de energía eléctrica en energía lumínica, el concepto inicial de emisión fue planteado por Albert Einstein en 1917, sin embargo, no fue sino hasta 1954 cuando Charles Townes demostró de manera práctica dicho concepto [1].

Para comenzar el proceso de generación de un láser se debe aplicar una fuente de energía sobre el medio a manera de estimulador, para iniciar el proceso de formación de fotones como se observa en la figura 1.

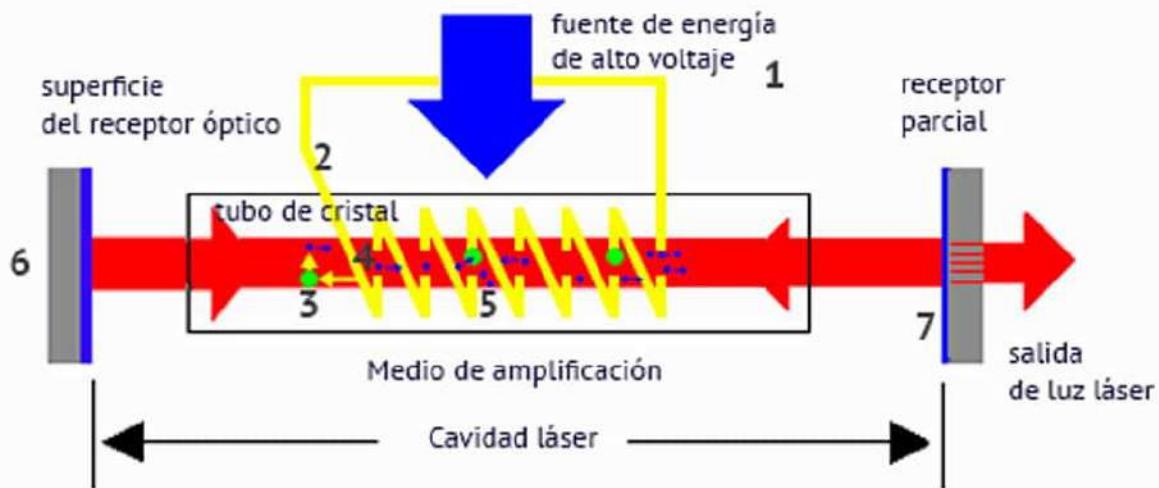


Figura 1. Diagrama de generación de un haz de luz láser.

Con todo esto en mente es importante definir las propiedades de un láser: energía, potencia, fluencia, irradiancia, mono cromaticidad, colimación, coherencia y longitud de onda [2-4].

- **Energía:** Es el trabajo realizado que se mide en Joules, en el caso de un láser esta energía se refiere al potencial de generar cambios en las regiones que impacta o colisiona [2].
- **Potencia:** Se encarga de describir la cantidad de trabajo por unidad de tiempo en watts (Joule/segundo), dependiendo del tipo de material controlar la potencia permitirá realizar un trabajo más rápido y un mejor acabado [2].
- **Fluencia:** También conocida como densidad de potencia, expresa la cantidad de trabajo sobre una superficie determinada en Joules/cm², esta propiedad es de gran relevancia en la evaluación de resultados para una ablación láser, esto principalmente debido a su relación con el efecto en la superficie del material (deformación y sublimación principalmente) [2-3].
- **Irradiancia:** Es la cantidad de potencia incidente sobre una unidad de superficie (W/cm²), dependiendo del tipo de material el tener completo conocimiento de esta propiedad permite acelerar los efectos del láser sobre una región definida [2-4].
- **Luz monocromática:** Debido a que el láser produce una longitud de onda estrecha se produce una luz monocromática [4].
- **Luz mono direccional:** Ya que la luz producida por láser es direccionada mediante una serie de espejos, y lentes, esta mantiene una dirección de emisión en todo su haz [4].



- **Luz coherente:** Gracias a la resonancia durante el proceso de generación del haz láser, las ondas luminosas se mantienen en fase, evitando que una onda anule a otra [4].
- **Longitud de onda:** Es la distancia física en una onda periódica entre dos puntos a partir de los cuales la onda se repite, esta propiedad es la que determina la coloración emitida por el láser, incluso en los rangos no visibles [4].

Clasificación de los láseres:

Los láseres se catalogan en cuatro clases principales, que a su vez muestran ciertas subdivisiones dando un total de siete clases de láser, siendo 1, 1M, 2, 2M, 3R, 3B, y 4 [5].

La clasificación por tipo puede ser dividida por las características de cada láser, es decir, el tipo de medio (sea gas, sólido, líquido), su rango de emisión, régimen de emisión y la potencia de pico máxima [6-7]:

- **Láseres de estado sólido:** tienen medio activo distribuido en una matriz sólida [6].
- **Láseres de gas:** El medio se encuentra en forma de gas refrigerado [6].
- **Láseres colorantes:** se usan tintes orgánicos complejos en solución líquida o suspensión como medio activo. Tienen la capacidad de ajustarse a una amplia gama de longitudes de onda [6].
- **Láseres de semiconductores:** Son dispositivos electrónicos generalmente muy pequeños y usan poca energía [6-7].
- **Láseres continuos:** El láser se bombea y emite luz de forma continua, es decir, que tiene una potencia de haz media estable [6-7].
- **Láser pulsado (modo normal):** Al contrario que el láser continuo estos emiten luz en forma de pulsos de cierta duración, presentando patrones de repetición, la capacidad de controlar la duración de las pulsaciones permite crear una gran versatilidad para este tipo de láser [6].
- **Láser pulsado (Q-switched):** Son el resultado de un retraso intracavitorio (celda Q-Switch) que permite que el medio acumule un máximo de energía potencial. Los pulsos generados por este tipo de láser muestran altos picos de potencia en el rango de 10^6 a 10^9 Watts por pico [6].

Ablación láser:

El proceso de incidir un haz láser pulsado con suficiente energía dependiendo del material para sublimar una cierta cantidad de masa de una muestra es conocido como ablación láser. Físicamente la ablación son mecanismos explosivos subyacentes para disipar la energía que fue absorbida [8].

Muchos mecanismos se han hipotetizado para describir procesos específicos de ablación en el tiempo, entre ellos se encuentran la exfoliación del sólido (eliminación de capas superficiales desprendidas a lo largo de los planos cristalográficos definidos por sus respectivos índices de Miller), expansión del plasma y la ablación no termal (*figura 3*) [9].

Estos y otros mecanismos pueden estar presentes; el qué mecanismos dominan depende en gran medida de los parámetros del láser y la muestra.

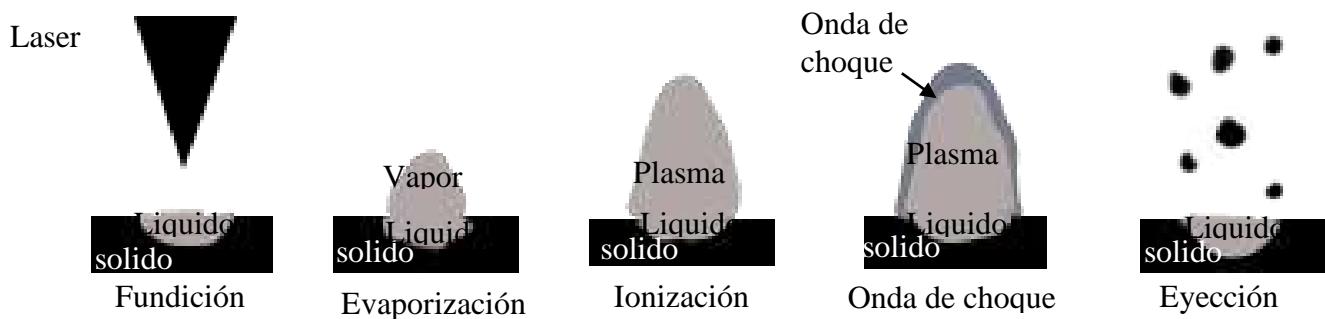


Figura 2. Principales procesos físicos que ocurren durante la ablación láser.

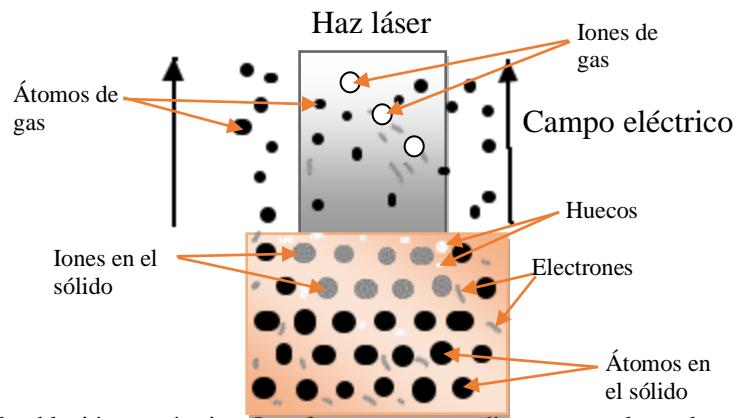


Figura 3. Mecanismo de ablación no-térmica. Los fotones rompen directamente los enlaces atómicos, a través de un mecanismo que envuelve la excitación de electrones y el establecimiento de un campo eléctrico.

Uno de los principales inconvenientes es la posibilidad del daño en la superficie expuesta, especialmente se puede dar a notar daños ópticos que son definidos como modificaciones en la superficie causadas por inducción láser que son observables mediante un microscopio óptico, estos



daños pueden variar con el ancho y la forma del haz del pulso, el tamaño del área iluminada, condiciones aleatorias de cada zona de trabajo, la cantidad de energía aplicada y el número de pulsos aplicados [9].

Restauración láser:

Como ya se ha mencionado anteriormente el láser es una tecnología de gran interés para todos los sectores industriales, principalmente debido a su versatilidad, entre una de las aplicaciones que más llama la atención en los últimos años es la conservación del patrimonio histórico de la humanidad [10].

Solo recordando su pasado un ser vivo puede evitar repetir sus pasos de forma innecesaria, sin embargo, es imposible que algún registro logre sobrevivir al implacable paso del tiempo, es por ello por lo que gran cantidad de piezas de mayor o menor relevancia histórica a lo largo de la historia han terminado gravemente dañados, teniendo esto en mente la humanidad ha desarrollado técnicas para la restauración y conservación del legado dejado atrás por nuestros ancestros.

Entre las técnicas de conservación se encuentran tanto técnicas químicas (Por ejemplo, usando solventes para eliminar daños o impurezas en la superficie) como técnicas físicas (por ejemplo, la ablación laser, la limpieza mediante lijado o desbaste), claro está que cada tipo de técnica tiene sus propias limitantes, una de las principales consideraciones para limitar el uso de algún tipo de técnica es el riesgo de daño de la pieza, pues el objetivo de una restauración es precisamente rescatar la pieza sin causar mayor daño [11].

Al tomar en cuenta en estas limitantes debemos pensar que estas son propias de cada tipo de material, así como de cada método pues las propiedades de cada material actúan de diferente y requieren un tratamiento adecuado para cada uno de estos, por ejemplo, el usar el lijado sobre un tinte o pintura podría dañar gravemente los pigmentos al remover la superficie de estos, por otro lado, técnicas químicas usando solventes seleccionados con un previo estudio tienen un mayor índice de éxito [11].

Pese a dichas limitaciones se han logrado grandes avances en la restauración de piezas históricas, sin embargo, es por ello por lo que actualmente uno de los enfoques principales a la actualidad en la investigación de la restauración es el aumento de eficiencia y la reducción de riesgo de cada pieza, es aquí donde entra la ablación láser.

El uso de un láser pulsado Nd: YAG, por ejemplo, se ha estudiado tanto para su aplicación en piedras, metales, pigmentos, entre otros, siendo que cada uno tiene sus propias características es fácil

imaginar cómo es que cada tipo de material tiene diferentes reacciones ante el láser entonces por ende el enfoque para su estudio debe ser distinto [10].

Para el caso de los metales que es el foco de este proyecto las mayores preocupaciones tienen que ser los aspectos térmicos de la superficie, para evitar fenómenos de mineralización en la superficie expuesta [11], múltiples opciones se han explorado para evitar esta clase de efectos en la superficie principalmente asociados a la absorción de energía del material de parte del haz láser [11-12], entre ellas han sido tratamientos de láser tanto en seco como asistidos por agua, los cuales han otorgado resultados interesantes en piezas como “El Orador” estatua que recibió una restauración usando un láser pulsado Nd: YAG en específico se trabajó con un modo de pulsos de microsegundos (SFR, Short Free Running), dando como resultado una mejora considerable en el acabado final de la restauración *figura 4* [12].

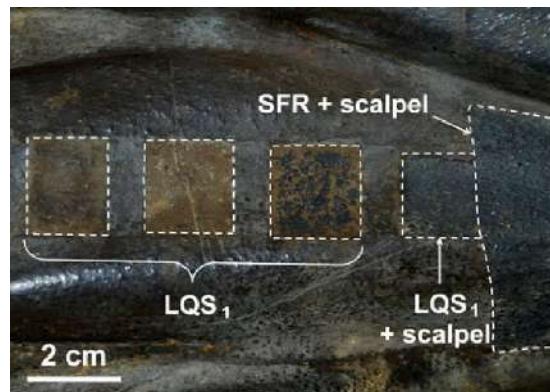


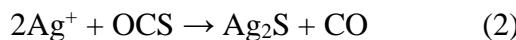
Figura 4. Comparativa de los resultados de pruebas de limpieza asistida con láser (LQS) en “el Orador” [12].

Resumiendo la idea de la restauración, el objetivo de usar la ablación láser no es si no remover capas de impurezas depositadas sobre la superficie de una pieza (óxidos, sulfatos, etc.), por otro lado, el mayor reto para realizar dicho trabajo no es otro que la conservación de la superficie original, pues para realizar una restauración exitosa se debe tomar en cuenta no llegar a causar deformación o daño en la superficie (incluyendo, pero no limitando, a los pigmentos que podría haber en la pieza) debido a una aplicación excesiva de energía (este parámetro depende del material a tratar).

Limpieza de plata con láser pulsado:

Todo metal con el pasar del tiempo y efecto de su entorno pasa por un proceso de deslustre, lo cual es la formación de capas de corrosión sobre el mismo, en el caso de la plata el tipo de capa corrosiva es

principalmente el sulfuro de plata, esta se genera principalmente mediante dos reacciones principales [13]:



El efecto del ácido sulfídrico del ambiente, sumado a un medio oxidante, produce una capa de sulfuro de plata (1), sin embargo, existen mas contaminantes en el ambiente tales como el sulfuro de carbonilo que provee el sulfuro necesario para producir dicha capa de corrosión (2).

El sulfuro de plata es una capa oscura que se forma en la superficie de la plata metálica, causando una perdida de brillo y el cambio de color de la misma, lo cual es inaceptable en la conservación y restauración de piezas históricas [14]. Para la recuperación y la rehabilitación de piezas ya deslustrado se aplican diversos tratamientos para recuperar su estado original. La limpieza suele ser por métodos de naturaleza física, química o electroquímica [14].



Figura 5. Ejemplo de una capa de sulfuro de plata en una pieza [15].

Por parte de los métodos físicos, estos hacen uso de herramientas abrasivas que generalmente producen perdidas de masa descontroladas en la superficie y propiciando el deslustrado nuevamente [16]. En el otro lado por el método químico el uso de solventes generalmente produce un efecto que no es fácil de controlar, dejando una capa heterogénea que puede llegar a contener residuos de la solución usada en la limpieza [17].



Figura 6. Ejemplos de restauración en la industria a) usando un agente químico para pulir la superficie, b) usando métodos físicos como lo es la ablación laser [18-19].

Por parte de la limpieza laser como ya se ah mencionado con anterioridad, esta presenta un mayor y mejor control sobre el acabado final de la pieza, existen ya estudios que han buscado conocer el efecto de la limpieza laser sobre la plata [16], sin embargo, son pocos los que han abordado los efectos de una limpieza exitosa, en este trabajo se busca una muestra de los mencionados efectos, tales como deformación, perdida de masa, daño por exceso de energía, entre otros, con el fin de determinar un proceso adecuado para la aleación de plata a tratar.

Caracterización:

La caracterización de materiales es un procedimiento mediante el cual se estudian las propiedades morfológicas y funcionales de determinadas muestras. El objetivo principal es conocer información certera sobre los compuestos para facilitar procesos y estudios de los mismos, así como aplicaciones, existen diversos métodos de caracterización que pueden ser aplicados en función de las necesidades del estudio o de la muestra [20]. En este proyecto se tomaron en cuenta dos técnicas particulares, siendo estas la Fluorescencia de Rayos X (FRX) y la espectroscopía FT-IR.

Fluorescencia de Rayos X:

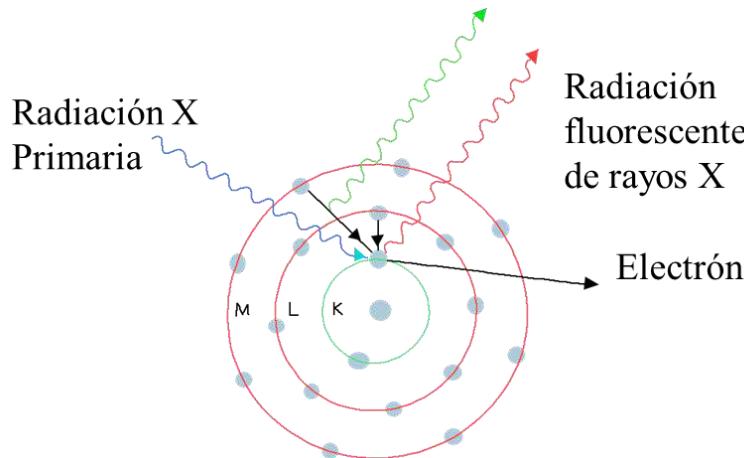


Figura 7. Principio de la fluorescencia de Rayos X.

La Fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopía que se apoya en la radiación X generada al excitar la muestra con una fuente de rayos X. La Radiación primaria expulsa electrones de las capas interiores del átomo, siendo que de esta manera los electrones de las capas externas ocupan los lugares vacantes disipando el exceso energético en forma de fotones (Radiación fluorescente de rayos X), con una longitud de onda característica de cada material que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, así como una intensidad que se puede relacionar directamente con la concentración del mismo material en la muestra [21]

Espectroscopía FT-IR

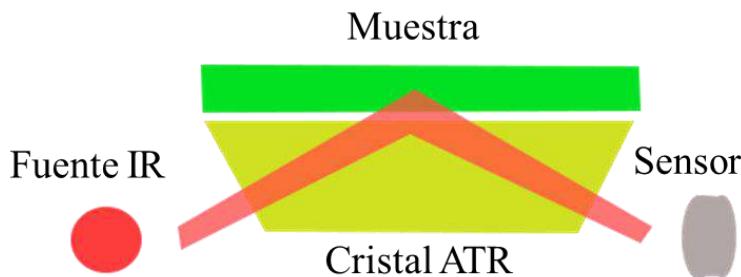


Figura 8. Diagrama de medición de espectro ATR.

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra.

Para la obtención de un análisis completo de la espectroscopia anteriormente se analizaban paso a paso las muestras con diferentes longitudes de onda, sin embargo, FT-IR recoge los datos espetrales de todas las longitudes de onda de una sola pasada, generando un interferograma que debe ser transformado por Fourier (FT) para producir un espectro IR más familiar [22].

A su vez este tipo de espectroscopia presenta distintas técnicas de muestreo, entre las que resalta la ATR (Reflectancia total atenuada), en la cual la luz infrarroja pasa a través de un cristal de un determinado material (Diamante, ZnSe o Germanio son los mas usados) e interactúa con la muestra (*figura 8*) es importante resaltar la necesidad de un buen contacto entre la muestra y el cristal [22]

Pieza de trabajo:

El ultimo, punto a abordar es la pieza que se trabajara en el presente proyecto, para esta aproximación se optó por utilizar una pieza de trabajo única, la pieza escogida fue una moneda de “Half Dollar Liberty Walking” la cual fue escogida gracias al alto contenido en plata de su aleación.

La moneda según lo declarado por la casa de monedad de los estados unidos esta pertenece a la serie en circulación desde 1916 hasta 1947, siendo una aleación 90% plata y 10% cobre, la cual legalmente no fue alterada durante todo su ciclo de acuñación [23]. Gracias a que la plata es el metal mayoritario de la aleación la superficie es bastante dúctil.

En particular esta pieza pertenece a la serie S de 1929, la cual en el mundo del coleccionismo es un ejemplar común, por lo que lograr un régimen normalizado para su limpieza sin dañarla podría abrir la oportunidad de recuperar piezas de la misma serie de mayor rareza, o piezas de aleaciones similares que se encuentren gravemente dañadas.



Figura 9. Moneda en su estado inicial, previo a cualquier proceso a) anverso b) reverso.

Metodología

Generación de corrosión controlada

La moneda fue sometida a un proceso de corrosión controlada, colocando la misma en una caja sellada (*figura 10*) durante 24 horas con 100 ml de una solución de sulfuro de amonio concentrado al 20%, sin ser sumergida en la misma.



Figura 10. Aislamiento usado para la generación controlada de corrosión.

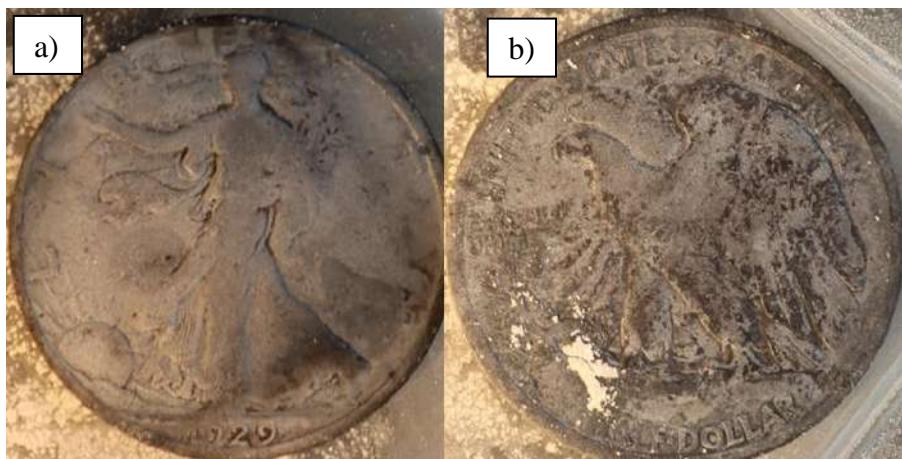


Figura 11. Moneda posterior al proceso de corrosión a) anverso b) reverso.

Tratamientos láser

Para el tratamiento se usó un láser Nd: YAG Quantel Brilliant b (*figura 12*) de clase 4 que trabaja en una longitud de onda de 1064 nm [24], en este acercamiento se evitara el uso de un retraso o “delay”, entregando una energía promedio de 814 miliJoules (mJ) y una zona de impacto elíptica de alrededor de 0.50 cm² de área.

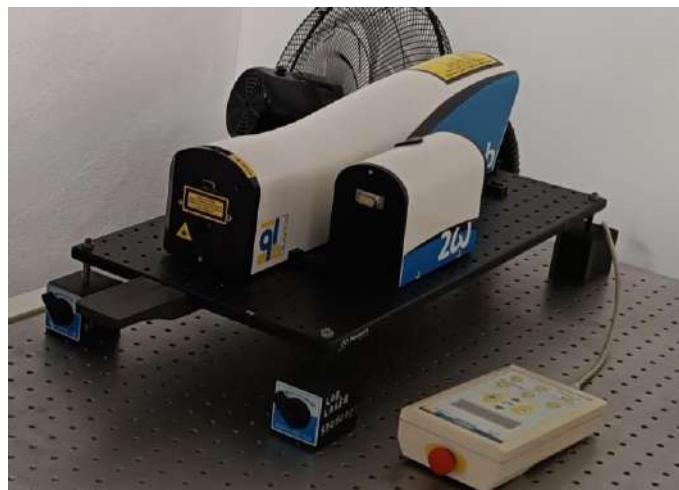


Figura 12. Láser Nd: YAG, Quantel Brilliant b.

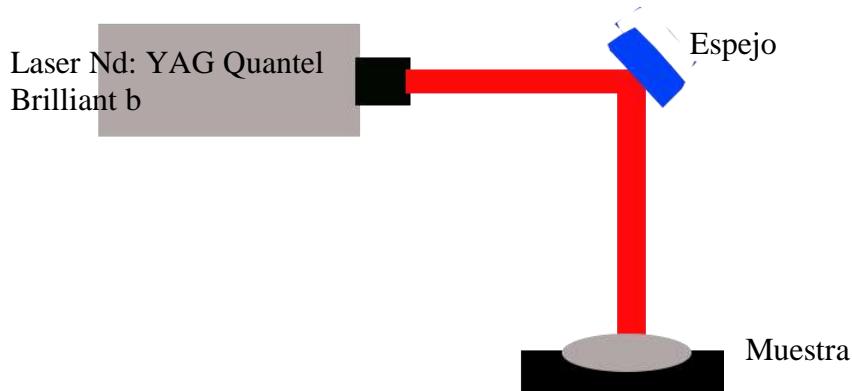


Figura 13. Diagrama del arreglo experimental.

Para realizar los tratamientos de restauración, se realizó un montaje experimental que está formado por un láser pulsado y un espejo. Para cada tratamiento, el haz láser será redireccionado con un espejo, la moneda será sujetada a una base mostrada en la *figura 15* para resistir el impacto sin moverse, para evitar que el haz fuera reflejado hacia la fuente el espejo debe colocarse a un ángulo distinto de 90°, esto únicamente como precaución.

Se realizarán ocho tratamientos distintos sobre la pieza, para ello la moneda fue dividida en cuatro regiones por ambas caras *figura 14*.



Figura 14. Áreas de tratamiento en la muestra.

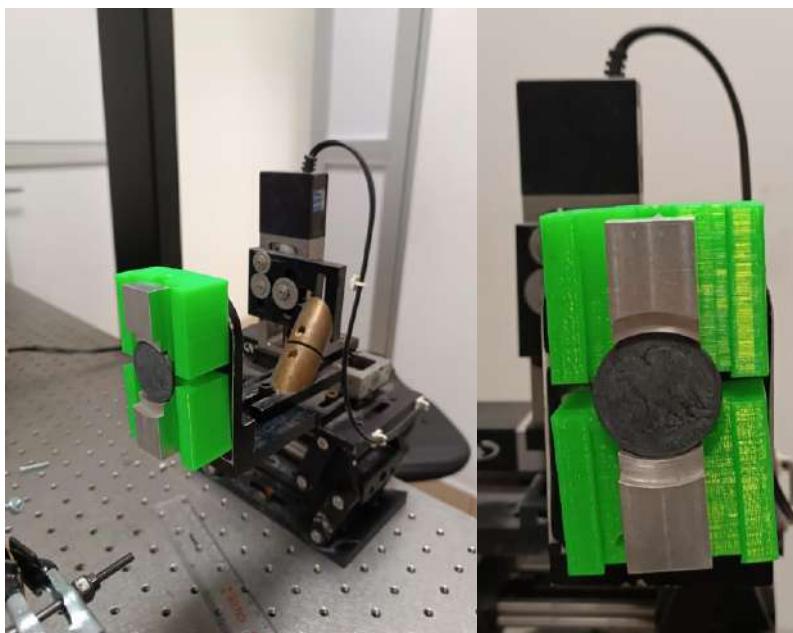


Figura 15. Soporte usado para sujetar la muestra.

tabla 1. Lista de tratamientos.

Zona de tratamiento	Cantidad de impactos
1	1
2	2

3	4
4	6
5	8
6	10
7	15
8	20

En la *tabla 1* se detallan las intenciones respecto a los diferentes tratamientos, el motivo de realizar tal variedad de tratamientos es poder visualizar y comparar el efecto de cada uno, para de esta manera definir un tratamiento óptimo para la recuperación de la apariencia original de la pieza sin dañar la superficie.

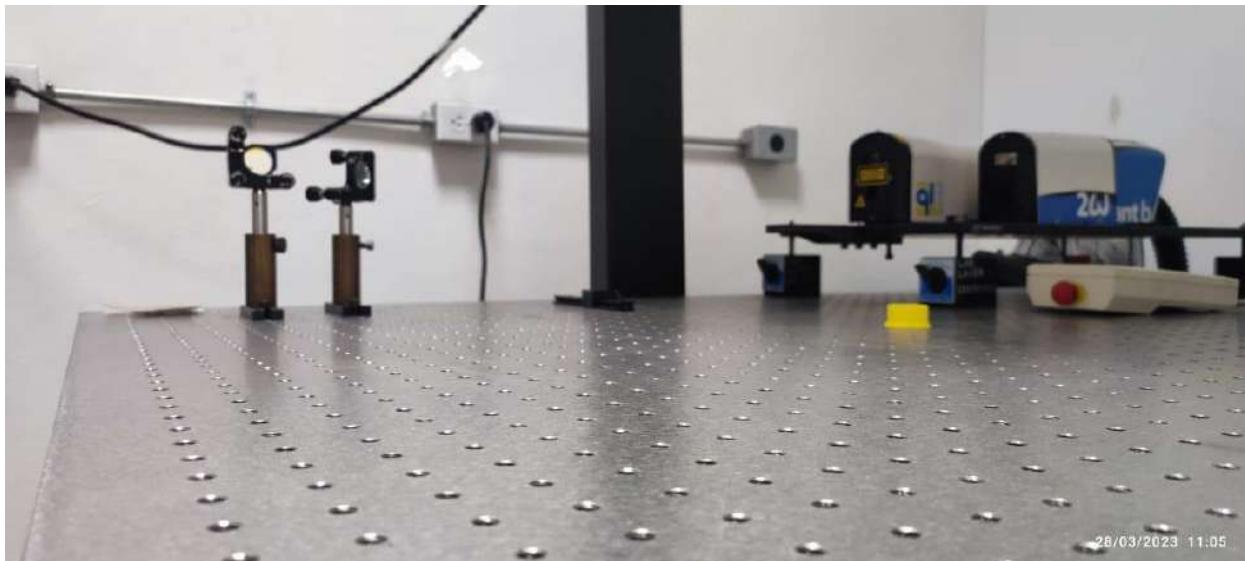


Figura 16. Arreglo óptico.

Caracterización de la pieza

La caracterización se realizará en dos fases, siendo la primera posterior a la generación de la capa de corrosión, en la que se caracterizarán los ocho puntos de interés, tanto por FRX, como por FT-IR.

La segunda etapa se llevará a cabo tras el proceso de ablación laser, con el fin de contrastar los resultados previos, así como contrastar con la declaración de su composición y aspecto originales brindados por la casa de moneda de los estados unidos.

Los resultados serán contrastados para definir un método adecuado de limpieza.



Resultados

Densidad de potencia:

El primer dato para tomar en cuenta es la densidad de potencia que se aplica sobre las piezas, para ello se realizaron mediciones de la energía otorgada por láser, obteniendo una energía promedio de 0.814 J.

E igualmente, con la finalidad de determinar el tamaño del área de impacto se tomaron medidas del tamaño del punto de impacto para poder realizar el cálculo de la densidad de potencia, dichas medidas se tomaron a lo largo de dos ejes debido a que el área de impacto forma una elipse.

tabla 2. Tamaño de la zona de impacto del láser.

Eje	Diámetro (mm)	Radio (cm)
x	4	0.8
y	4	0.8

Con esta información se calcularon tres densidades de potencia, una tomando el radio de x considerando un círculo perfecto, otra igualmente con el valor del radio y, y por último una más considerando el área de impacto como una elipse, esto nos entregara un valor de densidad de potencia promedio (*tabla 3*), la densidad de potencia está definida por:

$$DP = \frac{E}{A * t}$$

Donde DP es la densidad de potencia, E es la energía promedio, A el área de impacto y t es el tiempo.

tabla 3. Densidad de potencia.

DP _x (W/cm ²)	DP _y (W/cm ²)	DP _{xy} (W/cm ²)	DP _{promedio} (W/cm ²)
2.70x10 ⁸	2.70x10 ⁸	2.70x10 ⁸	2.70x10 ⁸

Resultados de limpieza y caracterización:

Los resultados experimentales aún están por definirse en su mayoría, por parte de la limpieza laser y en base a pruebas previas de limpieza, se espera un mejor rendimiento y una disminución del daño superficial, así como el retirar el material dopante de la superficie.

Por parte de la caracterización de primera fase lo más importante a resaltar será la presencia concentración de sulfuro, con un pico definido pero de baja intensidad en función de la concentración de



sulfuro de plata (capa negra en la superficie de la moneda), mientras que para la segunda fase al retirar parcial o totalmente la capa de sulfuro nos acercaremos más a la aleación original de la moneda (90% plata, 10% cobre), cabe resaltar que pese a la cercanía a dicha composición de existir un daño visible a nivel con el ojo humano (deformación o cambios de color) se considerara un tratamiento fallido.

Conclusiones

Al analizar la información bibliográfica obtenida en este proyecto y notar el como la restauración de diferentes tipos de piezas pueden tener valor para diversas áreas (no solamente la conservación, si no en la industria o incluso el hogar), es posible observar el gran valor que un método de restauración confiable, eficaz y rápido, es una necesidad que poco a poco se va perfeccionando, gracias a sus parámetros tan flexibles y adaptables el laser pulsado ofrece una posible solución a dicha necesidad.

Al final del día aun cuando a la actualidad no es una técnica accesible para todos, el hecho de perfeccionarle a pocos o grandes pasos, esta limpieza ofrecerá una opción mas que viable para gran diversidad de materiales.

Por último, y como nota adicional cabe resaltar que la presencia de la propia plata en aleación con el cobre en multitud de piezas, desde ornamentales o económicas (monedas) es un detalle para darle relevancia a los resultados que se podrán obtener de este proyecto.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 3

Referencias

1. Rioja Sanz, C., Allepuz Losa, C., & Rioja Sanz, L. "Láser". *Clínicas urológicas de la Complutense*, Vol. 3, p. 499-507, (1995).
2. Banús Gassol, J. M. "Física del láser", *Archivos Españoles de urología*, Vol. 61 No. 9, p. 961-964, (2008).
3. Hecht, E., "El láser", *Óptica*, Ed. 3º, p. 596-607, (2000).
4. Bachs, L., "Nociones de Teoría", *Aplicaciones industriales del láser*, p. 9-37, (2009).
5. UPV, "Láser: Clases, riesgos, medidas de control", *Servicio integrado de prevención y Salud laboral*, https://www.sprl.upv.es/IOP_RF_01%28a%29.htm, (28 de octubre de 2021).
6. Oregon State University, "Laser Types and Classification", *Laser Safety*, <https://ehs.oregonstate.edu/laser/training/laser-types-and-classification>, (28 de octubre de 2021).
7. CLPU, "¿Qué tipos de láseres hay?", *Centro de Láseres Pulsados*, <https://www.clpu.es/divulgacion/bits/que-tipos-de-laseres-hay>, (28 de octubre de 2021).
8. Russo, R. E., Mao, X., et al., "Laser Ablation in Analytical Chemistry", *analytical chemistry*, Vol. 85, No. 13, p. 6162-6177, (2013).
9. Keyffer, J.; Salas, P.; Victor, J. G.; Fernandez Rojas, F.; Fernandez Rojas, C. Regímenes de Ablación Láser En La Elaboración de Películas Delgadas. Rev. la Fac. Ing. Univ. Cent. Venez. 2010, 25 (4), 121–126.
10. Miller, J. C., "Laser Ablation and Optical Surface Damage", *Laser Ablation principles and applications*, Vol. 28, p. 53-84, (1994).
11. Siano, S., & Salimbeni, R., "The Gate of Paradise: Physical Optimization of the Laser Cleaning Approach", *Studies in Conservation*, Vol. 46, No. 4, p. 269-281, (2001).
12. Sian, S., Agresti, J., Cacciri, I., et al., "Laser cleaning in conservation of ston, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd: YAG lasers", *Applied physics A*, No 106, p. 419-446, (2012).
13. Pouli, P.; Oujja, M.; Castillejo, M. Practical Issues in Laser Cleaning of Stone and Painted Artefacts: Optimisation Procedures and Side Effects. *Appl. Phys. A* 2012, 106 (2), 447–464. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6696-2>.
14. Costa, V. The Deterioration of Silver Alloys and Some Aspects of Their Conservation. *Stud. Conserv.* 2001, 46 (sup1), 18–34. <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.18>.
15. Tica, J. E. Cómo limpiar la plata, joyas de plata y objetos de plata oscura https://www.youtube.com/watch?v=CPi1T7rTgZU&t=24s&ab_channel=JoyeríaEdgarTica (accessed Mar 30, 2023).
16. Wharton, G.; Maish, S. L.; Ginell, W. S. A Comparative Study of Silver Cleaning Abrasives. *J. Am. Inst. Conserv.* 1990, 29 (1), 13–31. <https://doi.org/10.1179/019713690806046109>.
17. Palomar, T.; Ramírez Barat, B.; García, E.; Cano, E. A Comparative Study of Cleaning Methods for Tarnished Silver. *J. Cult. Herit.* 2016, 17, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.07.012>.
18. Guys, C. Heavy Metal Polish <https://www.chemicalguys.com/heavy-metal-polish/heavy-metal-polish.html> (accessed Mar 31, 2023).



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 3

19. LaserComercial. Aplicaciones y procesos de la limpieza láser <https://lasercomercial.com/2021/03/08/aplicaciones-y-procesos-de-la-limpieza-laser/> (accessed Mar 13, 2023).
20. Infinita Industrial Consulting. ¿Qué es la caracterización de materiales? <https://www.infinitiaresearch.com/laboratorio-ingenieria-industrial/caracterizacion-materiales/> (accessed Mar 31, 2023).
21. Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis; Eds.; Springer Berlin Heidelberg New York, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>.
22. Bruker. Guía de espectroscopía infrarrojaGuía de espectroscopía infrarroja <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (accessed Mar 20, 2023).
23. Breen, W., “Experimental Finishes, 1907-1916”, *Walter Breen’s Complete Encyclopedia of U.S. and Colonial Coins*, p. 572-573, (1988).
24. Quantel. High Power Compact Q-Switched Nd : YAG Oscillator with Super Gaussian Resonator; 2014.



ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO (TiN) SOBRE ACERO D2 DEPOSITADO POR ARCO CATÓDICO.

José de Jesús De la Mora Robles

Departamento de física, Centro Universitario de Ciencias Exactas E Ingeniería (CUCEI), Blvd. Gral. Marcelino García Barragán #1421, Olímpica, 44430, Guadalajara, Jalisco, México, Correo Electrónico: jose.delamora78@alumnos.udg.mx

Resumen

En este documento se muestran los resultados preliminares del estudio y modificación en las características y propiedades superficiales que proporciona el nitruro de titanio sobre el acero D2 grado herramienta.

La superficie de acero de D2 se recubrió usando el proceso de PVD de depósito por arco catódico, resultando en un recubrimiento color dorado con una estructura cubica de TiN y un porcentaje atómico de 58.5% de Ti y 41.5% de N. El deposito incremento la rugosidad de 14 a 80 nm, además de la Dureza de 650 Hv a 825 Hv (300 g).

Introducción

Un corte es dividir algo o separar sus partes con algún instrumento cortante [1], por medio del corte que hacen las herramientas sobre otros materiales, estos se desgastan, el recubrimiento de nitruro titanio mejora las propiedades del material base en este caso el acero D2,

Las herramientas de corte son elementos para realizar cortes en materiales. Una herramienta debe reunir algunas características con el objeto de hacer un trabajo eficiente, estas características serían las siguientes: alta resistencia al desgaste, buena tenacidad, reducido coeficiente de rozamiento, estabilidad química, alta resistencia a la compresión. [2-5]

Las herramientas de corte de un taladro son comúnmente conocidas como brocas, existen varios tipos de brocas, dependiendo el uso al que estén destinadas, el diseño de las brocas suele estar en base a la velocidad con la que el material tiene que remover y perforar el otro material con el que la broca tiene contacto. [6] Las brocas dependiendo del material sirven para cortar metal en el caso de las brocas de acero D2 (recubiertas con Nitruro de Titanio) y algunos otros materiales como lo son la madera, los polímeros, cerámicos, etc. El acero D2 una vez recubierto con el recubrimiento de TiN, se torna de un respectivo color dorado como se muestra en la siguiente imagen (como se observa en la Figura 1). [6]



Figura 1: Broca de acero D2 Recubierta con nitruro de titanio (TiN). [6]

El acero AISI D2 es un acero grado herramienta con alto contenido de carbono y cromo aleado con molibdeno y vanadio, establecido en la norma ASTM A 681. Tiene alta resistencia al desgaste por abrasión, alta resistencia a la compresión y generalmente buenas propiedades de endurecimiento y buena resistencia al revenido, presentando una dureza de 312 Hv. [7- 19]

Aplicaciones:

El acero D2 se suele utilizar para herramientas de corte, punzonado, estampado, hojas de cizalla, matrices de laminación de roscas, matrices de extrusión en frío, herramientas de trefilado, por nombrar algunos. [8]



Figura 2: forma de venta comercial del acero D2. [8]

D2 es la especificación que cubre los requisitos químicos, mecánicos y físicos para los productos de acero para herramientas de aleación. [7- 19]

Composición elemental:

Carbono C: 1.40- 1.60

Manganoso Mn: 0.10 - 0.60

P max: 0.030

S max: 0.030

Silicio Si: 0.10 – 0.60



Cromo Cr: 11.00 – 13.00

Vanadio V: 0.50 – 1.10

Molibdeno Mo: 0.70 – 1.20 [7]

Una vez conociendo un poco acerca del desgaste que sufren las herramientas de corte y como estas pueden mejorar su resistencia al mismo desgaste que sufren, fabricándolas con acero grado herramienta, aumentando su vida útil, las herramientas siguen sufriendo daño, lo ideal sería recubrirlas con otro metal mas resistente de esta manera se prolongaría su tiempo de vida, por ejemplo, el recubrimiento por capa cerámica sería una buena opción. [9]

Ciertamente una de las cualidades mas importantes de las cerámicas técnicas es su elevada resistencia al desgaste por lo que, estas pueden ser utilizadas directamente como piezas que deban ofrecer dicha característica o bien como recubrimiento de cualquier metal o sustrato inorgánico que deba responder a una mejora de su resistencia al desgaste.

En general, los procesos de adhesividad termoquímica producen recubrimientos cerámicos que mejoran no solamente la resistencia al desgaste, sino también, a la corrosión y a las altas temperaturas. [9]

Técnica de recubrimiento por arco catódico

En los últimos años se ha estudiado la aplicabilidad de las técnicas de depósito mediante métodos físicos en fase vapor (PVD), para la realización de recubrimientos sobre cerámicas y otros sustratos con fines decorativos. [10]

El recubrimiento de Nitruro de titanio (TiN), es un tipo de recubrimiento con la posibilidad de conseguir acabados de apariencia metálica y con buenas propiedades mecánicas, así como químicas, además de resistencia a la abrasión, estabilidad térmica, o resistencia a la corrosión, entre las técnicas de PVD utilizadas se enceuntra la de Arco Catódico (ARC-PVD). [5]

El proceso de vaporación del arco catódico comienza con el contacto de un arco de alta corriente y bajo voltaje en la superficie metálica, la cual, está colocada en la polarización negativa de la fuente, llamada cátodo. El arco eléctrico genera un plasma y alta temperatura localizada en el punto del cátodo, la cual es extremadamente alta (alrededor de 15 000 °C), lo que resulta en la vaporización del metal, produciendo un flujo de vapor con alta velocidad (10 km/s), dejando un cráter en la superficie del cátodo. El arco en el cátodo está activo durante un corto periodo de tiempo, luego se autoextingue y vuelve a encenderse en una nueva área cercana al cráter anterior. Este comportamiento provoca el movimiento aparente del arco, hablando en términos generales, el arco es básicamente es un conductor portador de corriente, puede ser influenciado por la aplicación de un campo electromagnético, que en la práctica se usa para mover rápidamente al arco sobre la superficie del objetivo, de modo que la superficie total se erosione con el tiempo. Este arco tiene una densidad de potencia extremadamente alta, que da como resultado un alto nivel de ionización (30-100%), iones cargados múltiples, partículas neutras, racimos y macropartículas. Si se introduce un gas reactivo durante el proceso de evaporación, puede producirse disociación, ionización y excitación durante la interacción con el flujo de iones y se depositara una película compuesta. [8-11-12]

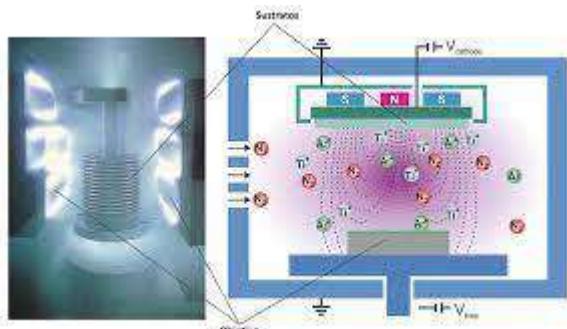


Figura 3, Deposición física de fase vapor (PVD). [11-12]

Uno de los recubrimientos que se pueden obtener por esta técnica es el nitrógeno de titanio (TiN), en capa de nanoestructura, fabricada para aumentar la resistencia al desgaste en herramientas de corte para procesos de metalmeccánica, este recubrimiento ha sido especialmente desarrollado para herramientas sometidas a desgaste abrasivo, se caracteriza por su color dorado, además de su alta dureza y baja conductividad térmica. El nitrógeno de titanio tiene un grosor que varía de 0.0001 a 0.0002 pulgadas, con una dureza Vickers de 2,400 a 2,600 HV. [13]

Caracterización estructuras por difracción de rayos x (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva para caracterizar la estructura de los materiales, ya que proporciona información acerca de fases del material o aleación, orientaciones cristalinas y otros parámetros estructurales, así como el tamaño de grano, la cristalinidad, la tensión y los defectos del cristal. El difractograma de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos reticulares en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X se puede considerar como la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un material dado. El XRD se puede utilizar para observar materiales monocrystalinos, así como polícrystalinos. Un uso principal de la técnica es la identificación y caracterización de compuestos basados en su patrón de difracción. La mayoría de los difractómetros funcionan según la geometría de reflexión, donde la fuente de rayos X y el detector están en el mismo lado de la muestra en configuración θ - 2θ . Los rayos X dispersados por el tubo de rayos X se reflejan en la muestra y llegan al detector. Los rayos X dispersados intercambian constructivamente entre sí. Las medidas se realizaron en Armstrong. Básicamente, este instrumento incluye una fuente, una óptica primaria, una parte de muestra, una óptica secundaria y el detector. [14-15]

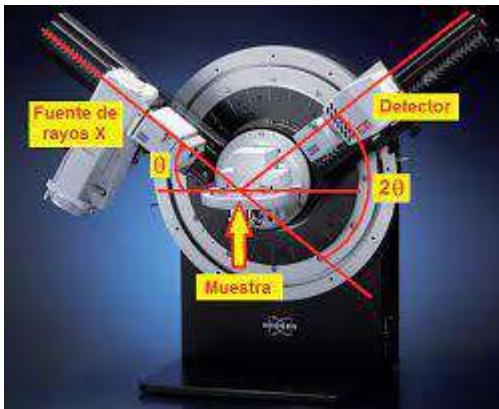


Figura 4: Funcionamiento de un equipo de XRD. [14]

Caracterización elemental utilizando espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX por sus siglas en inglés)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que permite la caracterización elemental de materiales, esta técnica se basa en la liberación de energía en longitud de onda de los rayos X, de los electrones excitados por el haz de electrones generado en un microscopio electrónico de barrido (SEM). La energía liberada tiene un valor determinado dependiendo la fuente de excitación y las características del átomo del elemento excitado. [15]

Caracterización de la rugosidad superficial

La rugosidad es una característica superficial definida por lo proceso de producción y acabado, y según su aplicación puede tener diferentes valores que generalmente se definen como Ra. En las herramientas de corte como las brocas, es necesario tener una rugosidad baja ya que durante el proceso de producción esta define el acabado de la pieza, energía que se gasta y tiempo de vida de la herramienta. [15-16]

Determinación y estudio de la dureza de los materiales.

La dureza es la resistencia de un material al ser rayado o penetrado, por lo cual estamos midiendo la capacidad de carga del material, la prueba de dureza es la que evalúa la resistencia superficial de un material. Este ensayo se basa en la deformación producida en una superficie con características determinadas, producida por la compresión de un indentador de geometría y bajo una carga determinada. Una de las principales técnicas de medición de dureza es mediante en ensayo Vickers, en la cual un indentador piramidal es presionado contra la superficie de la muestra, generando una deformación permanente, la cual, al medirse sus dimensiones y utilizando una fórmula determina nos presenta un valor de dureza, el cual se domina como valor de dureza en escala Vickers (HV). [15-16]

Metodología

Preparación del material

Se cortaron muestras cilíndricas de una barra de acero D2 con medidas de 1 pulgada x 5 mm de espesor, las cuales fueron pulidas utilizando lijas con granulometría desde 120 hasta 1500, para después darles un acabado superior con solución de alúmina en agua des-ionizada de 5 micras. Antes del depósito las muestras fueron lavadas, utilizando baño ultrasónico en solución de jabón industrial y agua desionizada posteriormente en acetona y finalmente con alcohol isopropílico.



Figura 5: Muestra de acero D2 antes de ser recubiertas con TiN..

Depósito de recubrimientos de TiN en acero D2

Las muestras fueron recubiertas de forma comercial por la empresa SADOSA S.A. de C.V, por lo que los parámetros de depósito son de uso restringido.



Figura 6: Muestra de TiN recubierta de forma comercial.

Caracterización:

Para la obtención de la estructura cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos X la cual se realizó con un difractómetro marca PANALYTICAL EMPIRYAM, con una fuente de cobre de 0.5604 nm, en configuración Bragg-Brentano (θ theta / 2θ theta), con un rango de 20 a 80 grados.



Figura 7: Difractometro marca Panalytical, modelo: Empirayam

Composición elemental

Para obtener la composición elemental del TiN se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión de rayos X (EDX), el cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Tescan (emisión de campo), con 15 keV de potencia y un EDS marca Bruker.

Rugosidad

La rugosidad se estaría utilizando un perfilómetro táctil marca Dektak, con una punta de 12 μm de carburo de tungsteno (WC) con 5 barridos de 10 mm de longitud.



Figura 8: Perfilometro tactil marca DEKTAK 150.

Propiedades

Dureza

Las principales durezas se obtuvieron mediante la técnica Vickers, se utilizó un microdurometro marca Future-TECH, con cargas de 50 gr F, 100 gr F y 300 gr F. y las huellas fueron estudiadas con el mismo microindentador Vickers, realizando al menos 3 indentaciones por carga.



Figura 9: Micro identador Vickers, marca Future-TECH.

Resultados preliminares

Estructura cristalina

En este difractograma se presenta el patron de difraccion de Nitruro de Titanio (ver Figura 10), en el cual se observa sus picos principales los cuales son (111), (200) y (222) con los que tienen mayor intensidad, estos con respecto a las referencias obtenidas en diferentes trabajos nos confirman una estructura cubica centrada en las caras del nitruo de titanio (como se muestra en la Figura 11). [17 – 18]

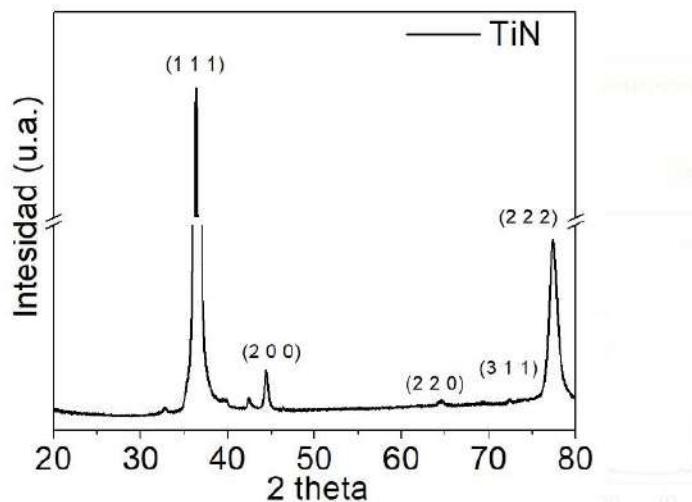


Figura 10 :Difractograma de rayos X del TiN.

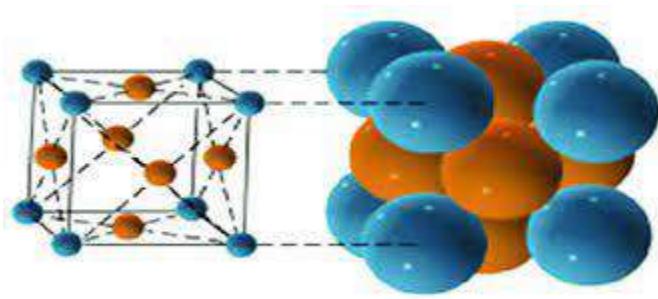


Figura 11: Estructura cristalina FCC del nitruo de titanio. [17]

Composición elemental

Se realizaron tres pruebas con el difractometro de emision de rayos X (EDX) para obtener la composición elemental de este material, en los cuales se obtuvieron un promedio de 58.9 % Ti y 41.41 % N, así obteniendo el 100 % de la composicion del recubrimiento (como se muestra en la Figura 13).

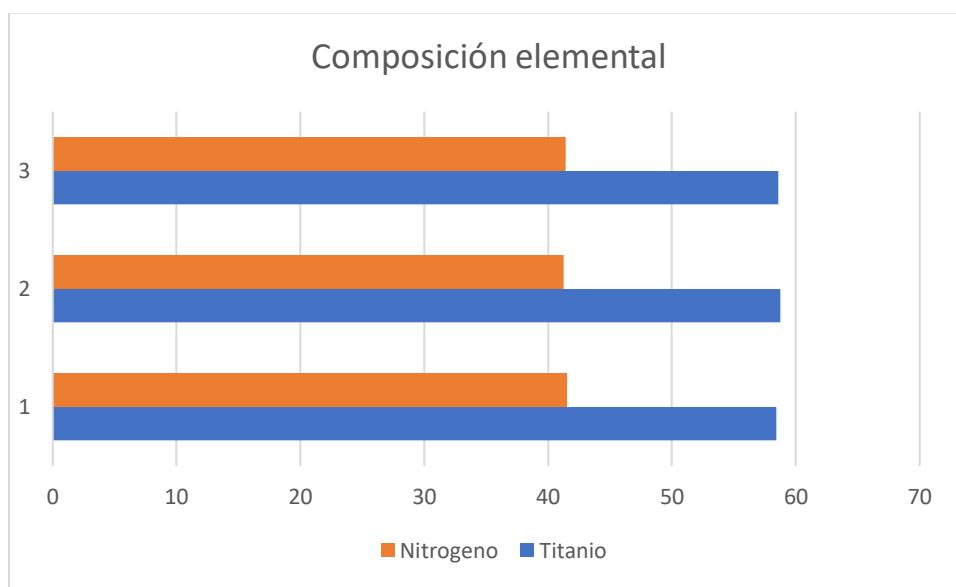


Figura 13:: Resultados de las pruebas realizadas con el difractometro de emision de rayos x (EDX).

Rugosidad

Los datos obtenidos en la desviación estándar para el caso del acero D2 fue de 15 ± 1 nm y la desviación estándar obtenida para el caso de la pieza recubierta con el TiN fue de 87 ± 6 nm. El incremento en la rugosidad después del proceso de depósito se debe a que, uno de los principales problemas del depósito por arco catódico es la generación y depósito de macro partículas. [11]

Dureza

La dureza vickers del acero D2 antes de ser recubierto es de 312 Hv, [7] una vez recubierto con el TiN está dureza aumenta respectivamente. Para el caso de la dureza se obtuvieron tres diferentes resultados dependiendo la carga utilizadá, para el primer caso de 300 gr F se obtuvo una dureza de 788 ± 13 HV, para el segundo caso se obtuvo un promedio de 100 gr F con una Dureza de 825 ± 20 HV y como valor final se utilizo la carga de 50 gr F obteniendo una dureza de 826 ± 26 HV. El incremento en el valor de la dureza con respecto a la disminución de la carga, se debe a que, al reducir los esfuerzos generados se concentran mayor mente en la superficie, resultando en un valor más cercano al valor de dureza del recubrimiento.

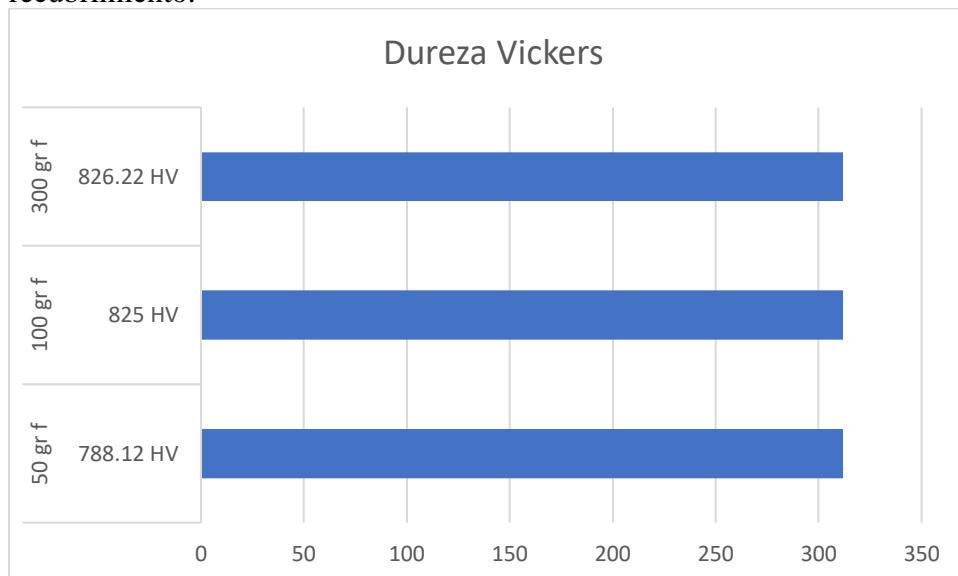


Figura 14: Grafico en comparativa de la dureza Vickers, antes y después de aplicar el recubrimiento de TiN sobre el Acero D2.

Sumario

- Se depositó por medio de arco catódico un recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) sobre la superficie de acero D2, con estructura cristalina FCC y composición elemental promedio de 58.9 % TI y 41.41 % N.
- La rugosidad de la superficie se incrementó desde los 15 ± 1 nm que eran los valores base del acero D2 sin ser recubierto hasta los 87 ± 6 nm después de ser recubierta la pieza.
- Debido al recubrimiento de TiN se incrementó la dureza superficial de acero D2 hasta un valor $HV_{50} = 826 \pm 26$.

Referencias



- [1] Molleja, J. G., & Gómez, B. J. (2015). Estudio de Películas Delgadas Cristalinas de TiN Crecidas Mediante Sputtering por Magnetrón en Modo Reactivo. *Revista Politécnica*, 36(1), 94-94.
- [2] Segura Giraldo, B. (2003). *Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas*.
- [3] González, A., Flores, M., Caicedo, J. C., Aperador, W., & Morales-Cepeda, A. B. (2018). Síntesis y caracterización electroquímica de recubrimientos de multicapas metal cerámico de W/WN, Ti/TiN y WTiN. *Revista mexicana de física*, 64(4), 368-374.
- [4] RAE Y ASALE, libro de estilo de la lengua española, 23 a. edición, editorial Espasa, 504 paginas, Madrid año 2014.
- [5] Sauceda Tello, E. (1996). *Efectos microestructurales sobre el desgaste en acero tipo AISI D2* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- [6] Mantilla Tafur, V. H. (2019). Control de la trayectoria de taladros variando tipo de broca y parámetros de perforación con sistema diamantina.
- [7] luz, G. (2022). *STM A681 Propiedades* (Mecánicas, Químicas y Clasificación). Rio de janeiro, brasil: blog de materiales.
- [8] -REVISTA SENA. (1995). HERRAMIENTAS DE CORTE. *SENA INFORAMDOR TÉCNICO*, 23 56. S.A., A. T. (2017). *Deposición del arco catódico*. Valencia: IKS.
- [9] DPTO. DE INGENIERÍA MECÁNICA, Herramientas de corte, Universidad del País Vasco, Grado en Ingeniería en Organización Industrial (2020), 27 páginas.
- [10] J.A. García, Alejandro martinez, B. Lerga, G.G . Fuentes. Recubrimientos por PVD decorativos sobre cerámicas, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, Julio 2006.
- [11] Elyutin, AV, Blinkov, IV, Volkhonsky, AO y Belov, DS (2013). Propiedades de los recubrimientos PVD TiN-Cu de arco nanocrystalino. *Materiales inorgánicos* , 49 , 1106-1112.
- [12] Keles, O., Taptik, Y., Eryilmaz, O. L., Urgen, M., & Cakir, A. F. (1999). Optimization of ARC-PVD TiN coating process parameters by Taguchi technique. *Quality Engineering*, 12(1), 29-36.
- [13] Ceh, O., González, L. G., Hernández, J. M., Beltrán, F. E., & Oliva, A. I. (2002). Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico. *Superficies y vacío*, 14, 15-20.
- [14] dz, D. (Oct 20, 2020). *Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria?* Espectrofotometría.
- [15] William D. Callister Jr. Ciencia e ingeniería de los materiales, segunda edición correspondiente a las 9 novena. Edición original, Editorial Reverte (2016).
- [16] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay y Wendelin J. Wright, Ciencia e ingeniería de materiales, sexta edición, mato del 2013.
- [17] Diego F. Devia-Narvaez, Francisco J. O. Escobar-González, Harold Duque-Sánchez, Synthesis of TiN y TiC by pulsed arc PAPVD technique, Departamento de Matemáticas, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia, Scientia et Technica Año XVII, No 52, Diciembre de 2012.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023 A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 2

[18] ELISABETH RESTREPO PARRA, PEDRO JOSE ARANGO ARANGO, SIMEÓN CASANOVA TRUJILLO, SOME CONCEPTS ABOUT TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM CARBIDE, noviembre 29 de 2008.

[19] Adrián Travieso D, Yirlany Mesen M, Jorge Andrey Bartels G, TRATAMIENTO TÉRMICO: Nitrucción y Austempering, Instituto Tecnológico de Costa Rica Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales Laboratorio de Tecnología de Aleaciones Metálicas II Semestre 2015.



ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y DE LAS PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS DE Ti/xTa_2O_5 PROCESADOS MEDIANTE PULVIMETALURGIA PARA APPLICACIONES EN PROTESIS OSEAS

Juan Arias López^a, Jorge Manuel Chávez Aguilar (Tutor)^b, Omar Jiménez Alemán (Tutor)^c

^a Licenciatura en Ciencia de Materiales, Universidad de Guadalajara CUCEI, Ciudad Universitaria, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México

^b Departamento de Ingeniería Mecánica Eléctrica, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán # 1421, Guadalajara, C.P. 44430, México

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Universidad de Guadalajara, José Guadalupe Zuno # 48, Los Belenes, Zapopan, C.P. 45100, México

Resumen

En esta investigación, se fabricaron materiales compuestos con una matriz de Titanio (Ti) con un reforzamiento de pentaoxido de tántalo (Ta_2O_5) utilizando variaciones del refuerzo entre el 1 y el 15% en peso, mismos que fueron fabricados utilizando la técnica de pulvimetallurgia. Se estudió además el efecto sobre la estructura de la matriz de Ti por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), mientras que los cambios microestructurales se estudiaron por medio de las técnicas de Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), posteriormente se determinó la microdureza de estos compuestos por medio de microdureza Vickers.

Introducción

El Titanio comercialmente puro (Ti-CP) y sus aleaciones, presentan excelentes propiedades. Como un bajo grado de toxicidad, una buena biocompatibilidad, una alta resistencia mecánica que a su vez es referida por su rigidez y tenacidad, así como una baja densidad y excelente resistencia a la corrosión, mismas que lo hace uno de los materiales más empleados del ramo biomédico [1]. Por su parte, el Ta_2O_5 ha demostrado tener excelentes propiedades como lo son una gran biocompatibilidad, una alta resistencia a la corrosión y una buena resistencia al desgaste. Por tal motivo, su uso como reforzamiento de matrices de Ti resulta llamativa para la fabricación de materiales de uso biomédico [2].

Como se ha estudiado anteriormente por Y. Ou et. al. [3], el uso de reforzamientos para el Ti, en su caso Ti-C-N produce el cambio estructural y microestructural del material en la matriz de Ti lo cual afecta a sus propiedades mecánicas aumentando su dureza, su coeficiente de fricción y su resistencia a la corrosión.

La pulvimetallurgia (PM) permite procesar componentes con formas complejas y microestructuras graduadas. Además, reduce los costes de fabricación de implantes biomédicos y piezas ortopédicas. [5] La sinterización en estado sólido es la etapa principal de la pulvimetallurgia convencional. Se trata de un tratamiento térmico que consolida un material en polvo utilizando temperaturas inferiores al punto de fusión del constituyente principal sin ningún aditivo fundido, además aumenta la resistencia del componente formando enlaces entre las partículas. [6]

Metodología

Para la síntesis de los materiales compuestos de matriz de Ti reforzados Ta_2O_5 se usó el método de PM. Para la preparación de la matriz se usaron polvos de Ti con una pureza 99.99% y polvos de Ta_2O_5 con

una pureza de 99.99% de la marca Sigma-Aldrich. La morfología de los polvos a utilizar puede ser observada en la Figura 1, los cuales constan de una forma esférica para el Ti y de aglomeraciones de forma amorfa para el Ta_2O_5 .

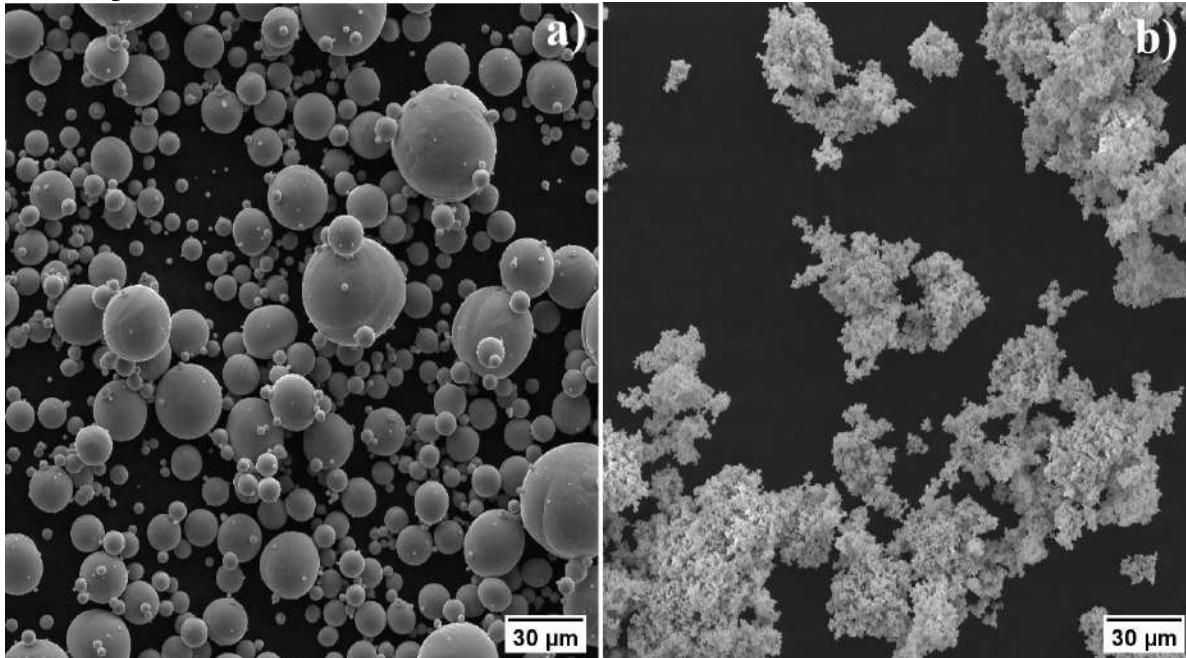


Figura 1. Imágenes de los polvos tomadas mediante MEB de a) polvos de Ti b) polvos de Ta_2O_5

Se determinó la cantidad de polvo de cada elemento a utilizar para la fabricación de los compuestos del tipo Ti/xTa_2O_5 ($x = 1, 2, 3, 5, 10, 15\%$ en peso). Posteriormente se pesaron los polvos en una báscula de precisión para la obtención de los compuestos. A continuación, la cantidad de los polvos correspondientes a cada muestra fueron vertidos en un recipiente de vidrio, en el cual se realizó su mezclado durante 30 minutos. Se utilizó un 1% en peso de los polvos de cada compuesto de alcohol polivinílico (PVA en inglés) como un aglutinante, el cual permitió a la conformación de los compactos en verde, los cuales son componentes muy frágiles y faltos de una coalescencia. Posteriormente se vertieron los polvos mezclados con aglutinante dentro de un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, el cual es mostrado en la Figura 2, mismo que fue usado durante el proceso de compactación. Para reducir la fricción durante la compactación, el interior del dado fue recubierto con estearato de zinc para lograr la lubricación sólida del sistema.



Figura 2. Dado de 10 mm de diámetro

Para lograr la compactación de los polvos, se utilizó una máquina de ensayos universal Physical Test Solutions modelo FMCC-200 como la mostrada en la Figura 3, aplicando una presión controlada de 400 MPa, con la cual se obtuvieron los compactos en verde de los compuestos con una altura de 5 mm aproximadamente.



Figura 3. Máquina de ensayos universal Physical Test Solutions FMCC-200

La consolidación de estos compactos se realizó por medio de la técnica de sinterización de estado sólido en un horno de tubo horizontal mostrado en la Figura 4, utilizando una atmósfera de Argón para evitar la oxidación de las muestras. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C por minuto hasta lograr una temperatura de 1300°C, la cual se mantuvo durante tres horas para posteriormente, dentro del mismo horno, se produjera el enfriamiento lento de las muestras hasta llegar a una temperatura ambiente y poder retirarlas ya sinterizadas.



Figura 4. Horno de tubo horizontal

Luego al proceso de sinterización las muestras fueron cortadas en sentido transversal con una cortadora de precisión de disco de diamante, para poder hacer un preparado metalográfico. Dicho proceso consta del montaje en frío con resina epoxica, también llamado montaje moldeable, en el cual no se requiere ni presión ni calor externo, sino que solo se utiliza un medio líquido para encapsular la muestra en la posición deseada [4]. A continuación, la preparación metalográfica consistió en el desbastado de las muestras con lijas de carburo de silicio de diferentes de medidas (80, 120, 240, 400, 600, 1000, 1500, 2000, 2500) esto con el fin de dejar una superficie plana y eliminar progresivamente las asperezas de la misma.

Después del proceso de desbastado, las muestras fueron sometidas a un proceso de pulido, en el cual se usaron soluciones de alúmina (Al_2O_3) con un tamaño de partícula de 3, 1 y $0.05\mu\text{m}$ y posteriormente de

silica coloidal con un tamaño de partícula de $0.02\mu\text{m}$, para lograr el acabado a espejo requerido. Entonces se realizó el lavado ultrasónico de las muestras en alcohol isopropílico para retirar cualquier residuo de alúmina o silica que se pudiese encontrar en cada muestra.

Una vez terminada la preparación metalográfica de las muestras, estas fueron caracterizadas por la técnica de DRX con el fin de obtener las fases presentes en los compuestos, utilizando un equipo de difracción de la marca PANalytical modelo Empyrean mostrado en la Figura 5, el cual funciona con una configuración Bragg-Brentano y una fuente de $\text{CuK}\alpha$ (1.54\AA). Se realizaron barridos de 2θ con angulos de incidencia desde 30 a 80° . Para el análisis de los difractogramas de estos materiales se empleó el programa MDI JADE , realizando la indexación de los patrones por medio de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data).



Figura 5. Diffractómetro marca PANalytical modelo Empyrean

Después, se procedió a realizar el ataque químico de la superficie pulida de las muestras para revelar su microestructura presente en cada muestra, el atacante químico se realizó siguiendo la norma ASTM-E407 por medio de solución Krolls (1mL de HF, 2mL de HNO_3 y 100mL de agua destilada).

Una vez realizado el ataque químico a cada muestra, se les realizó su análisis microestructural por medio de las técnicas de MO y MEB, para el análisis de MO se tomaron fotografías digitales a una magnificación de 20x utilizando Microscopio óptico metalográfico Nikon Eclipse MA100, mostrado en la Figura 6a, mientras que para Microscopía Electrónica de barrido se usó el Microscopio Electrónico de Barrido marca Tescan modelo Mira 3MLU, como el mostrado en la Figura 6b, en la modalidad de electrones retrodispersados con una magnificación de 1000X para tomar fotografías digitales de alta resolución.

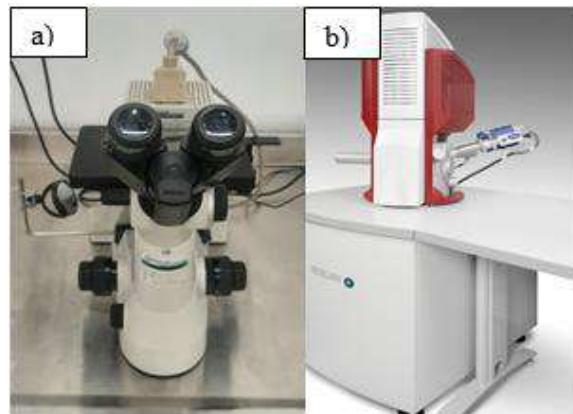


Figura 6. a) Microscopio óptico metalográfico Nikon Eclipse MA100 b) Microscopio Electrónico de Barrido marca Tescan modelo Mira 3MLU.

El usar el MEB en la modalidad de electrones retro dispersados se permite diferenciar la composición química superficial del material, ya que muestra diferente brillantez con base en su composición química y peso atómico. Posteriormente utilizando la norma ASTM-E384 como referencia, se realizaron 10 indentaciones de microdureza Vickers en cada muestra con una fuerza 100 gf durante un tiempo de 15s usando un micro durómetro marca Future-Tech modelo FM-800 mostrado en la Figura 7. A continuación, se tomaron fotografías digitales de cada una de las indentaciones utilizando el microscopio óptico para su posterior medición usando el programa ImageJ, el cual fue correctamente calibrado con una regleta de precisión.



Figura 7. Microdurómetro Future-Tech FM-800

Resultados

En la figura 8 pueden ser observados los resultados de la indexación generada para los patrones de difracción, los cuales permitieron identificar particularmente a la fase α -Ti con la carta de referencia 44-1294 y la fase β -Ti con la carta 44-1088 de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data), mientras que los picos de difracción del Ta fueron identificados mediante la carta 04-0788.

Así mismo al haber ocurrido una disociación del Ta_2O_5 hubo una deformación en la celda cristalina de la matriz, lo cual demuestra su afectación sobre los planos cristalográficos, reflejándose en un desplazamiento de los picos de difracción hacia el lado izquierdo con porcentaje de reforzamiento. De la misma manera se pudo detectar el efecto de estabilización de la fase β -Ti como consecuencia de la adición del Ta disociado de las partículas de reforzamiento a la matriz de Ti [7].

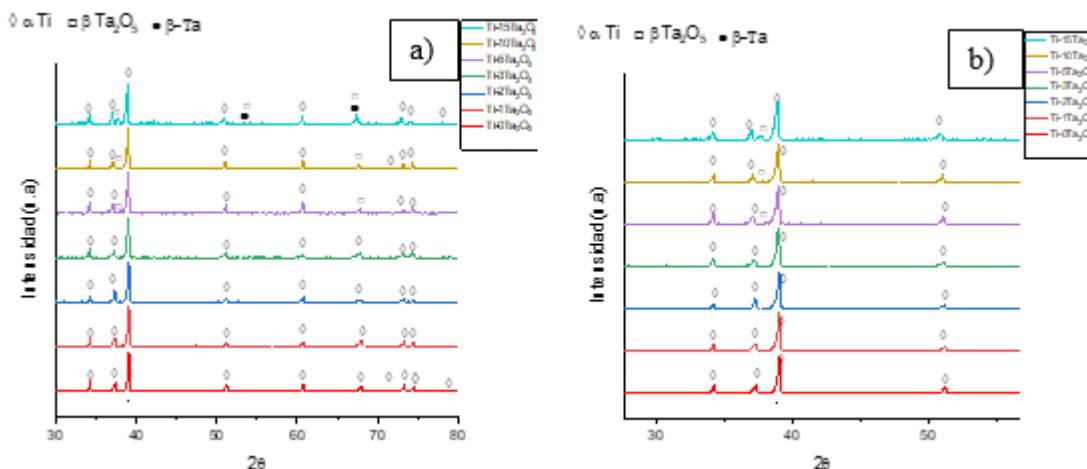


Figura 8. Patrones de difracción de los materiales compuestos reforzados con distintas cantidades de Ta_2O_5

En la Figura 9 se presentan las imágenes de cada una de las muestras obtenidas por MO, en las cuales se puede observar la presencia de granos equiaxiales de α -Ti. Así mismo, se observaron granos de forma laminares en los compuestos con un mayor porcentaje de Ta_2O_5 , denotando a su vez una estabilización en la fase β -Ti lo cual es congruente con lo mostrado en los difractogramas en la figura 8. En las imágenes se puede evidenciar el nivel de porosidad, el cual se observa con un incremento de los poros para muestras de mayor porcentaje, provocado por la difusión de los polvos durante el proceso de sinterizado.

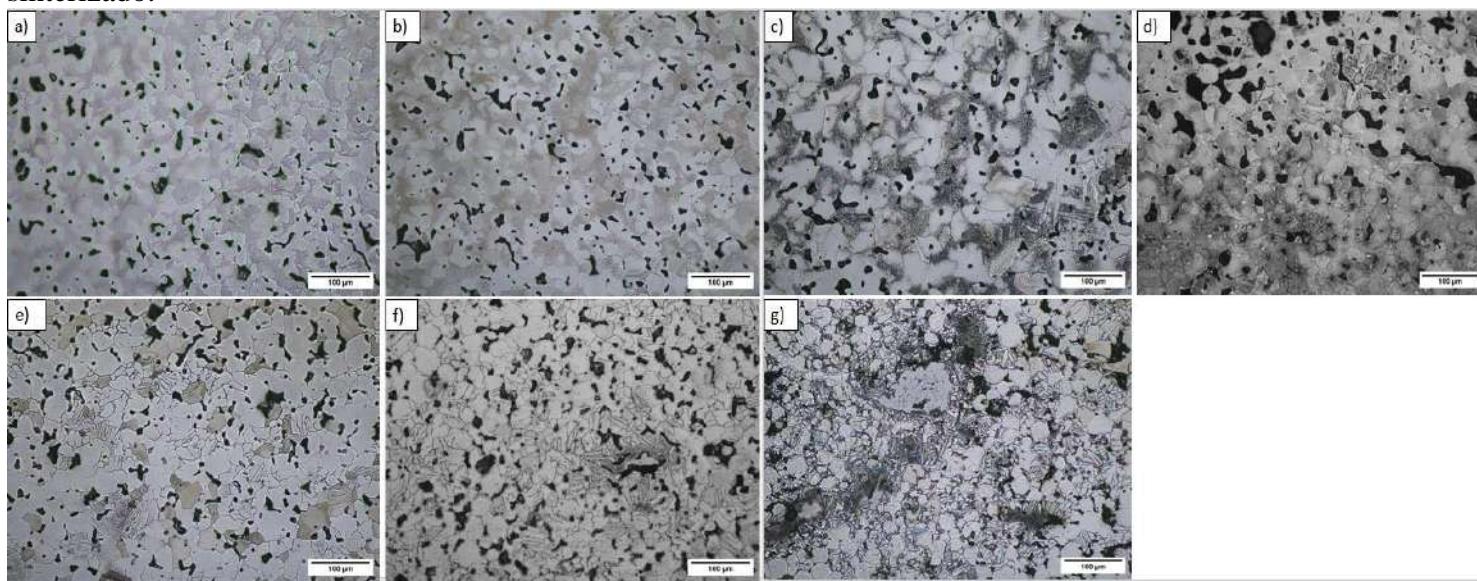


Figura 9. Micrografías ópticas de las muestras a) 0%, b) 1%, c) 2%, d) 3%, e) 5%, f) 10%, g) 15%

Las imágenes mostradas a continuación en la Figura 10, fueron tomadas por MEB en la modalidad de electrones retro dispersados para poder analizar la distribución de fases en la muestra. Se pudo realizar la identificación de fases de la muestra, determinando a la fase α -Ti como las zonas con tonalidad más oscura, mientras que las zonas con la tonalidad más clara como la fase β -Ti. Esto denota la presencia de granos equiaxiales de α -Ti lo cual ha sido reportado antes por Poletti et. al. [5]. También se aprecia que

una porción de la fase β -Ti se retuvo en los límites de grano de las muestras de mayor variación de Ta_2O_5 . Así mismo de un tono más claro que la fase β -Ti, lográndose apreciar una partícula de Ta_2O_5 , ya que este tiene un peso atómico mayor que el Ti, que no logró disolverse completamente.

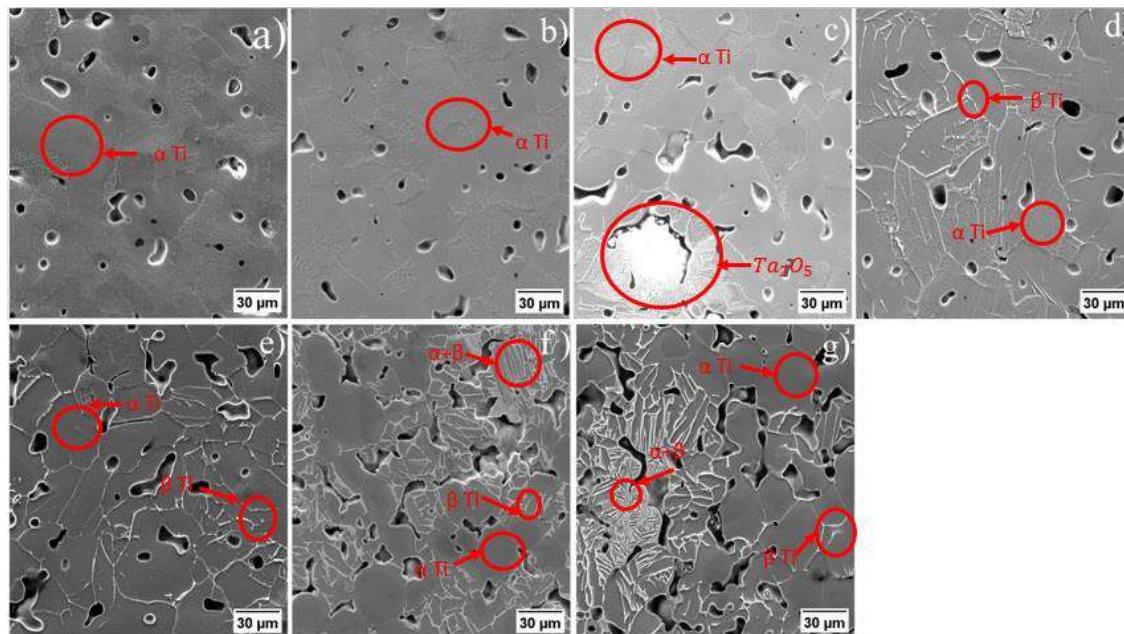


Figura 10. Micrografías de alta definición de las muestras a) 0%, b) 1%, c) 2%, d) 3%, e) 5%, f) 10%, g) 15%

La Figura 11 presenta la tendencia de la microdureza Vickers obtenida para los materiales de esta investigación. Como puede observarse existe una clara tendencia de incremento de los valores de microdureza con el porcentaje adherido del reforzamiento. Haciendo referencia en los valores reportados por Poletti et. al [5], la dureza máxima obtenida en este trabajo fue de aproximadamente, 400 HV con cinco muestras de diferentes reforzamientos, mientras que los valores obtenidos con esta investigación demuestran un incremento de 250%, representado por los valores de microdureza de 958 HV, demostrándose la eficiencia del reforzamiento de Ta_2O_5 a una matriz de Ti.

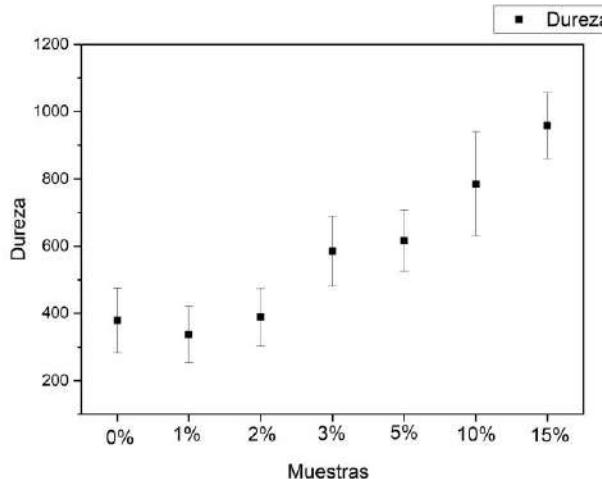


Figura 11. Resultados de micro dureza Vickers

Conclusiones

De la presente experimentación se puede concluir que en el proceso de sinterización hubo una correcta difusión de las partículas, obteniendo muestras sólidas. De acuerdo con el estudio microestructural, se puede concluir que el tiempo y la temperatura del sinterizado fue óptimo para la formación de la fase $\alpha+\beta$ del Ti, precipitando en granos de α -Ti y láminas de β -Ti, cuyas fases se relacionan a las aplicaciones biomédicas en comparación a artículos que reportan microestructuras similares citados en este documento, respecto al análisis de la microdureza, se obtuvieron valores mayores a los reportes de las aleaciones que se utilizan para aplicaciones biomédicas.

Referencias

- [1] Branemark, P. I. (1983). Osseointegration and its experimental background. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 50(3), 399–410. [https://doi.org/10.1016/s0022-3913\(83\)80101-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(83)80101-2)
- [2] Ding, Z., Zhou, Q., Wang, Y., Ding, Z., Tang, Y., & He, Q. (2021). Microstructure and properties of monolayer, bilayer and multilayer Ta₂O₅-based coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 47(1), 1133–1144. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.230>
- [3] Ou, Y., Wang, H., Hua, Q., Liao, B., & Ouyang, X. (2022). Tribocorrosion behaviors of superhard yet tough Ti-C-N ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128448>
- [4]. Poletti, C., & Holtl, G. (2010). Mechanical properties of particle reinforced titanium and titanium alloys. *Kovové Materiály*. https://doi.org/10.4149/km_2010_2_87
- [5] Bolzoni L, Esteban PG, Ruiz-Navas EM, et al. Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powders. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2012;14:29–38



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 2

[6] German RM. Sintering theory and practice. New York: Wiley; 1996

[7] Chávez, J., Jiménez Alemán, O., Flores Martínez, M., Vergara-Hernández, H. J., Olmos, L., Garnica-González, P., & Bouvard, D. (2020). Characterization of Ti₆Al₄V–Ti₆Al₄V/30Ta bilayer components processed by powder metallurgy for biomedical applications. *Metals and Materials International*, 26, 205-220.

Estudio de estabilidad térmica del recubrimiento de CN_x con inclusión de Zr

Juan Armando Meza Medina.

División de Ciencias Básicas, Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán y Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, CP 44430, MÉXICO.

juan. meza5584 @alumnos.udg.mx

Asesor: Adalberto Zamudio Ojeda,

Ernesto David García Bustos

Resumen

Los recubrimientos estudiados en este proyecto fueron depositados previamente, por lo que este proyecto se enfocará principalmente en el estudio de sus características y propiedades, describiendo de forma general el proceso de síntesis de las muestras.

El proceso de depósito se realizó sobre un substrato de Silicio (Si), mediante la técnica de Erosión Catódica (Magnetrón Sputtering) utilizando una fuente de corriente directa (DC) con blancos de C y Zr.

El crecimiento de las películas se llevó a cabo a 3 diferentes potencias (0W, 35W y 70W) al momento de la deposición.

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos fue empleado el uso de un horno tipo mufla a una temperatura 600°C, después de cada tratamiento térmico, se dejó enfriar el sustrato durante 8 horas a temperatura ambiente.

Las muestras fueron analizadas antes y después del tratamiento, mediante perfilometria, difracción de rayos X (XDR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de energía dispersa (EDS).

Introducción

El estudio de los sólidos de nitruro de carbono se remonta al siglo pasado, sin embargo, no se evidenció un gran interés en este material, hasta que, en 1989 el trabajo teórico de Liu y Cohen en cual de acuerdo a sus resultados se pudo observar que las propiedades del β -C₃N₄ podrían ser similares o superiores a las del diamante el cual bajo condiciones normales tiene una dureza de 10 000 Kgf mm⁻².

Usando una regla semi-empírica basada en una variedad de materiales duros existentes, Liu y Cohen predijeron que algunas de las formas cristalinas de β -C₃N₄ podrían tener valores de módulo de volumen cercanos o incluso mayores que los del diamante, el cual tiene un valor de 4.43 Mbar [1].

Actualmente el uso de las películas de nitruro de carbono amorfo (CN_x) es ampliamente utilizado como recubrimiento en materiales, debido sus propiedades las cuales se asemejan a las del diamante a este tipo de películas se conocen con el nombre de carbono quasi-diamante DLC, Diamond Like Carbon.

Teniendo propiedades como, por ejemplo: elevada dureza y módulo elástico, baja fricción, baja densidad, bajo coeficiente de fricción, inercia química a baja temperatura, buenas propiedades mecánicas [2].

La deposición de películas, consiste en realizar una capa la cual solo modifica las características y propiedades de la superficie.

En la síntesis de estas se emplean numerosos procesos y técnicas, siendo la deposición física de vapor (PVD) la de mayor popularidad y versatilidad y la utilizada en este trabajo.

Entre las técnicas que se incluyen en PVD son el recubrimiento iónico, la pulverización catódica con magnetrón (Magnetrón Sputtering), siendo esta última la seleccionada para esta investigación [3].

Los recubrimientos de Nitruro de Carbono (CN_x), depositados mediante la técnica ya mencionada, son muy utilizadas en aplicaciones tales como, la creación de láminas para celdas solares, sensores de humedad, sensores de gases y luminiscentes, recubrimiento a metales de uso médico e industrial gracias

a sus buenas propiedades [4-6].

En este trabajo se seleccionaron tres diferentes potencias de crecimiento además de la inclusión de Zirconio (Zr) sin potencia, 35 y 70W de potencia, a la síntesis de las películas de CN_x, sobre substrato de Si, se realizó para modificar las características del material resultante y analizar el efecto de la temperatura en las características del material después de tratamiento 600 °C.

Una de las modificaciones a las características que se observó debido a los tratamientos térmicos fue la oxidación de la película, formando Óxido de Zirconio, lo cual fue comprobado al observar la formación de estructuras cristalinas mediante el análisis de los difractogramas obtenidos de las muestras mediante XRD, además de la realización de caracterización SEM para observar si la película fue depositada en nuestro substrato y observar la homogeneidad de la deposición y los efectos causados por el tratamiento.

Objetivo general:

Síntesis y caracterización de películas de CN_x con Zr por medio de proceso de PVD pulverización catódica (magnetron sputtering).

Objetivos específicos

- Síntesis de recubrimientos de CN_x con Zr a diferentes potencias aplicadas al blanco de Zr medio de proceso de PVD pulverización catódica (magnetron sputtering).
- Tratamiento termico y caracterización estructural y morfológica de recubrimientos de CN_x con Zr a diferentes potencias aplicadas al blanco de Zr medio de proceso de PVD pulverización catódica (magnetron sputtering): XRD y SEM.
- Estudiar la modificación estructural de los recubrimientos de CN_x-Zr producidas por el tratamiento térmico.

Enfoque (orientación del proyecto hacia la acreditación): Identificar la influencia en las características de los recubrimientos de CN_x producidos por la inclusión de Zr a dos diferentes potencias, utilizando el método de PVD-Magnetron sputtering. Promover y aplicar el conocimiento adquirido durante los estudios realizados por el alumno sobre caracterización de materiales.

Metodología

Depósito de película de CN_x con Zr:

Las películas de CN_x con Zr fueron depositadas por la técnica de erosión catódica usando dos fuentes DC, usando un blanco de C y de Zr con un 99.99% de pureza de 2 pulgadas de diámetro. La presión base fue de 7×10^{-6} torr y la de trabajo fue de 3×10^{-3} torr en una atmósfera reactiva con un flujo de 22sscm de Argón (Ar) y 12sscm de Nitrógeno (N). La potencia aplicada al blanco de C fue de 200W DC y variando la potencia aplicada al blanco de Zr en 0, 35 y 70 W. Los depósitos se realizaron en substratos de Silicio (Si) como en vidrio con una duración de 30 min. a una temperatura de 200° C y rotación del porta substratos de 10 rpm.

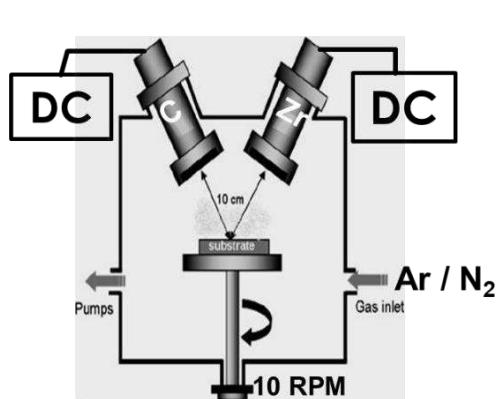


Ilustración 1 Esquema del equipo utilizado, para la sinterización de las películas depositadas sobre un substrato de silicio (Si).

Caracterización de los recubrimientos.

Medición de espesor.

Se empleó un perfilómetro táctil marca Decktak 150 para determinar el espesor final de las películas depositadas sobre el sustrato, a diferentes potencias (0,35 y 70W).

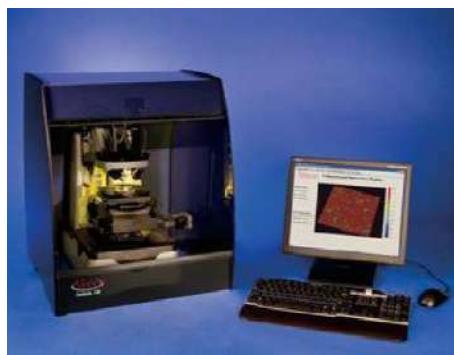


Ilustración 2 perfilómetro táctil marca Decktak, platina de 20cm, Punta de 10 micras de diámetro, Rango vertical hasta 524 μ m,
Resolución Vertical de 0.1 nm (para un rango de 6.55 μ m) [7]

Caracterización morfológica y elemental de los recubrimientos.

Esta técnica se empleó para observar la morfología de la película sobre el substrato, así como determinar la composición elemental. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, equipado con un EDS marca Bruker .



Ilustración 3 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Marca Tescan modelo MIRA 3 LMU, de alta resolución. Cuenta con micro sonda para microanálisis superficial por medio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDS) marca Bruker con rango de detección del Boro al Americio y resolución de 129 nm.

Caracterización estructural de los recubrimientos sintetizados.

Difracción de rayos X: Haz rasante.

Esta técnica se empleó para el análisis de las muestras antes y después del tratamiento.

La realización de esta caracterización fue empleado un Difractor de Rayos X (XRD), marca Empyrean, con una fuente de CuK α (1.54 Å) con un voltaje de excitación de 35 Kv y 40 mA.

Para estudiar la estructura cristalina del material se realizó el análisis en configuración haz rasante, 20°-60°.



Ilustración 4 Equipo marca Empyrean, con una fuente de CuK α .

Tratamiento térmico

Para el tratamiento térmico de las películas, fue utilizado un horno tipo mufla marca Furnace. La temperatura seleccionada fue de 600 ° por dos horas, con una rata de calentamiento de 30 min, de temperatura ambiente a temperatura de tratamiento, el tiempo del tratamiento fue de 2 horas y se dejó enfriar en horno.



Ilustración 5 Horno tipo mufla utilizado para el tratamiento térmico Thermo Scientific™

Resultados.

Resultados.

El espesor de las películas depositadas, mediante el uso del perfilómetro fueron los siguientes.

Los espesores obtenidos de las películas con voltaje variado fueron las siguientes:

- 183 ± 13 nm a 0 watts
- 195 ± 5 nm a 35 watts
- 233 ± 3 nm a 70 watts

El incremento en la potencia de los blancos de zirconio, indica un mayor depósito sobre nuestro substrato, lo cual favorece a el grosor de las películas.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras sin tratamiento térmico.

Mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) a una potencia de 15kV y una magnificación de 10kx y adicionado con EDS, las figuras A, B y C, muestran la morfología de las películas de CN_xZr , en las cuales se puede apreciar que no existen deformaciones o abultamientos, teniendo un depósito homogéneo de las películas depositadas a 0, 35 y 70 Watts respectivamente, además de ser indicativo de una gran adherencia alsubstrato (todas con un tiempo de deposición de 30 min sin tratamiento térmico).

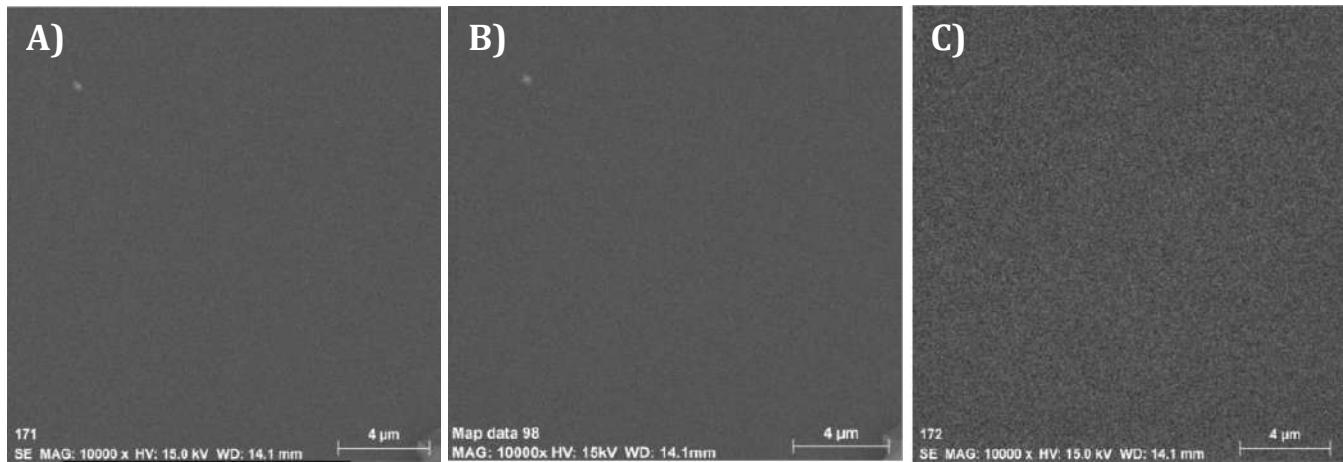


Ilustración 6 A) Película depositada a 0W en el blanco de zirconio, B) Película depositada a 35W en el blanco de zirconio y C) Película depositada a 70W en el blanco de zirconio

Composición química.

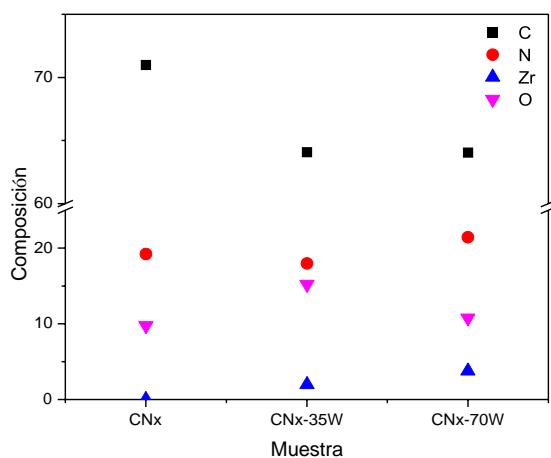
Para conocer la composición elemental de la película, fue utilizada la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS marca Bruker), tal como se observar los resultados del análisis en la gráfica 1, la cual muestra el comportamiento del contenido de carbono y oxígeno, conforme debido al incremento de la presencia del zirconio (Zr).

En la película con potencia a 0W, el porcentaje de Carbono (C) es del 70.98%, mientras que a 35W y 70W disminuye a 64.02%, debido a una mayor interacción de los demás elementos presentes.

Oxígeno (O), este elemento tiene un porcentaje entre los rangos de 9.73% al 10.75% aprox. en las películas de 0W y 70 W, teniendo un notorio incremento del elemento hasta del 15.19% aprox. en la película depositada a 35W.

Observándose que el contenido de Zirconio (Zr), tiene un incrementó conforme al aumento en la potencia del blanco al momento de la deposición, el porcentaje del zirconio aumenta.

Esto se puede notar en la película con potencia de 35W, la cual muestra un 1.96% de Zr mientras que la película de 70W tiene un porcentaje de 3.76% de Zr.

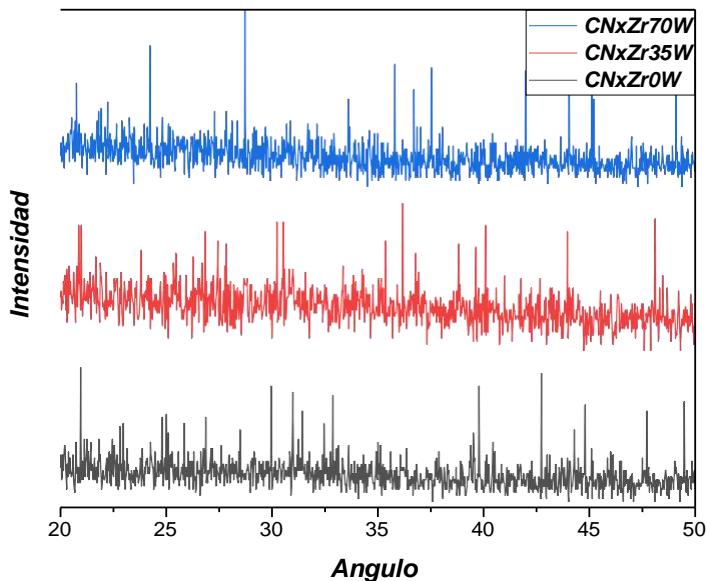


Grafica 1 Composición elemental de la película depositada con voltaje variado a 0W, 35W y 70W

Difracción de rayos X (XRD) sin tratamiento.

Se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (XRD), en configuración haz rasante de 20° a 60° , debido a la inclusión de zirconio, posible formación de estructuras cristalinas, debido a que el nitruro de carbono tiene un estado amorfo por sí mismo.

En esta caracterización no se observó ningún pico, que haga alusión a la presencia del metal zirconio, lo cual puede ser, un indicativo de que no hubo separación de fases, entre el metal que se encuentra totalmente disperso en la película, a lo cual, este no logra formar estructuras cristalinas de largo alcance, las cuales puedan ser difractadas y ser leídas por el detector.



Difractograma XRD de las películas antes del tratamiento térmico

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las películas posterior al tratamiento térmico.

El uso del SEM fue empleado para observar algún cambio en las películas, posterior al tratamiento térmico a una temperatura de 600° C, esta temperatura fue seleccionada debido al previo estudio en la literatura, el cual reportaba la misma temperatura utilizada.

En la imagen “D” se puede observar que la película depositada a 0W (figura 6 D), tiene un mínimo desprendimiento, siendo que, la película depositada a 35W (figura 6 E), se observa el desprendimiento de la película del substrato, haciendo notar que la estabilidad térmica de la película, no se mantiene, además de un sobre posicionamiento de las partes desprendidas sobre las partes aun fijadas al substrato.

En la película depositada a 70W (figura 6 F), no se observó ninguna anomalía, demostrando una mayor estabilidad ante el tratamiento térmico.

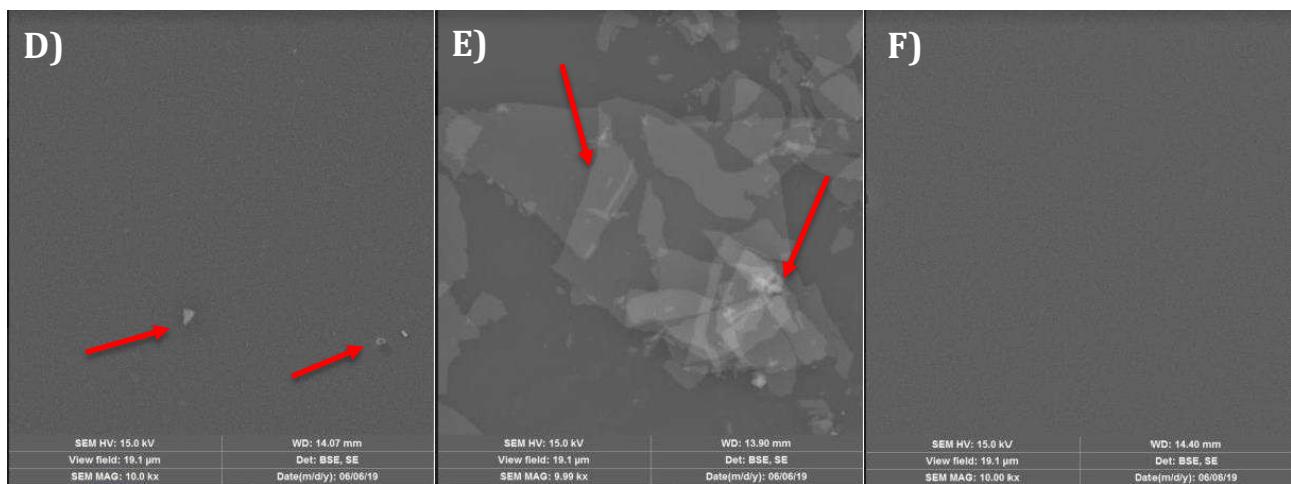


Ilustración 6 Imágenes SEM obtenidas posterior al tratamiento térmico a una temperatura de 600° D) CN_xZr-0W, E) CN_xZr-35W, F) CN_xZr

Difracción de Rayos X (XRD) con tratamiento.

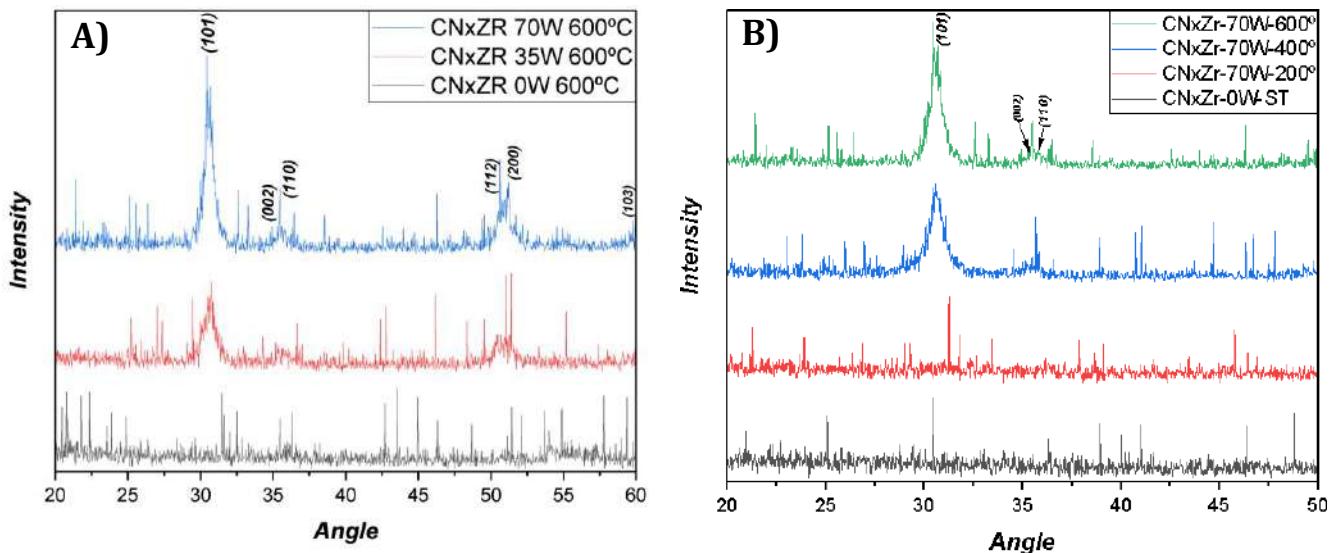
Los siguientes difractogramas(difractograma 2), se muestra la obtención de óxido de zirconio, esto debido a la oxidación producida por el tratamiento térmico.

En nuestro estudio se observó que las películas delgadas generaron Oxido de Zirconio (ZrO_2), debido al tratamiento térmico a 600°C.

Los datos obtenidos y graficados mostraron que, el recubrimiento de CN_x con Zr a 0W (en el blanco de Zr, al momento de la deposición), la película permanecía en estado amorfo, lo cual muestra la nula adherencia de zirconio al momento de la deposición.

Contrariamente las películas depositadas a 35W y 70W alcanzaron la cristalinidad, mostrando picos de ZrO_2 , con orientaciones preferentes en el plano T (1 0 1) en el pico de mayor intensidad, esto debido a la oxidación del Zr generada por el tratamiento teniendo así un aumento en el tamaño de grano, y la formación de estructuras cristalinas de largo alcance, además de no mostrar picos adicionales correspondientes a otra fase en el patrón de las muestras.

En la difragtograma “2 B” se puede observar el crecimiento del óxido de zirconio, conforme se aumenta la temperatura del tratamiento térmico aplicado, el cual tiene un rango de temperatura el cual contempla desde, temperatura ambiente hasta alcanzar los 600° C, con intervalos de 200°C, además de poder observar que a partir de 400° C, se puede observar el crecimiento del óxido de zirconio (ZrO_2) en la película, siendo la temperatura donde se puede observar un pico más definido, indicando que a mayor temperatura mayor oxidación del Zirconio (Zr) y picos más definidos en el difractograma.



Diffractograma A) Oxido de zirconio con un tratamiento térmico a 600°, B) Crecimiento del oxido de zirconio conforme al aumento gradual de 200°C-600°C, en la temperatura del tratamiento térmico.

Conclusiones

La deposición de las películas, antes del tratamiento térmico, fueron homogéneas libres de grietas, dando a resaltar que el método de síntesis, así como los parámetros elegidos dan buenos resultados, esto se comprueba con las imágenes SEM.

Posterior al tratamiento las imágenes SEM (electrones secundarios), la película depositada a 35W muestran la inestabilidad térmica que esta posee a una temperatura de 600°C, teniendo desprendimientos muy notorios e inutilizando el recubrimiento en el substrato, esto puede ser debido al posible aumento en las tensiones internas propias del CN_x, siendo que la película depositada a 70W muestra que la estabilidad se mantiene cuando tenemos una mayor presencia de zirconio, debido al aumento del tamaño de grano y de la celda.

Se realizarán más caracterizaciones para conocer, la composición elemental posterior al tratamiento térmico y comprobar si el zirconio se encontraba totalmente disperso en la película.

Referencias

- [1] Muhl, S., & Méndez, J. M. (1999). A review of the preparation of carbon nitride films. *Diamond and Related Materials*, 8(10), 1809–1830. doi:10.1016/s0925-9635(99)00142-9
- [2] Camero Hernanz, M. D. (2006). Capas de carbono y nitruro de carbono nanoestructuradas: estudio de los procesos de síntesis asistidos por plasma.
- [3] Gupta, G., Tyagi, R. K., Rajput, S. K., Saxena, P., Vashisth, A., & Mehndiratta, S. (2020). PVD based thin film deposition methods and characterization / property of different compositional coatings - A critical analysis. *Materials Today: Proceedings*. doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.132
10.1016/j.matpr.2020.07.132
- [4] Zhao, H., Chen, X., Jia, C., Zhou, T., Qu, X., Jian, J., ... Zhou, T. (2005). *A facile mechanochemical way to prepare g-C₃N₄*. *Materials Science and Engineering: B*, 122(2), 90–93. doi:10.1016/j.mseb.2005.05.007
- [5] Holst, J. R., & Gillan, E. G. (2008). *From Triazines to Heptazines: Deciphering the Local Structure of Amorphous Nitrogen-Rich Carbon Nitride Materials*. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23), 7373–7379. doi:10.1021/ja709992s
- [6] Sugimura, H., Sato, Y., Tajima, N., & Takai, O. (2001). *Field emission properties of amorphous carbon nitride thin films prepared by arc ion plating*. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 714–718. doi:10.1016/s0257-8972(01)01255-5



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELASTOPLÁSTICAS DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Ti30Zr-XTA PROCESADAS POR FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO

^a*Kelly Samantha Tovar Martínez, ^bDr. David Israel Bravo Barcenas, ^bDr. Reynier Suarez Martínez*

^aDepartamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara jal, 44430, México. kelly.tovar0294@alumnos.udg.mx

^bCONACyT-, Universidad de Guadalajara/CUCEI, Blvd. Gral. Marcelino Garcia barragán 1421 olímpica, Guadalajara jal, 44430, México, david.bravo@academicos.udg.mx, reynier.suarez@academicos.udg.mx

Resumen

En el presente trabajo se realizó el procesamiento de aleaciones base Ti30Zr realizando adiciones de tántalo (de 1, 2, 3, 4 y, 5 % at.) mediante fundición por arco eléctrico. Asimismo, se realizaron las caracterizaciones microestructural y mecánica de estos materiales. Las aleaciones se fundieron a una temperatura de aproximadamente 3000 °C en un ambiente controlado, con atmósfera de argón, además de garantizar la homogeneidad de las muestras. Mediante Difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva se identificó la estructura cristalina, la naturaleza de las fases presentes en los materiales generados, asimismo de la microestructura y la distribución de los elementos aleantes. Los ensayos analíticos empleados en el presente trabajo mostraron la estabilización de las fases β -Ti y β -Zr para bajas concentraciones de adición de Ta, además de exhibir una transformación martensítica para altas concentraciones de Ta. Mediante ensayos de microindentación Vickers se determinó el comportamiento mecánico de dureza de los materiales generados; mostrando un decremento en el valor de microdureza para concentraciones intermedias de Ta (2-4 % at.) incrementando posteriormente a valores máximos de dureza para altas concentraciones de Ta(5 % at.).

Se realizaron pruebas de indentación instrumentada (Nanoindentación) para establecer el efecto de la adición del Ta en el sistema base Ti30Zr en la propiedad de súper elasticidad y/o memoria de forma.

Introducción

Un biomaterial metálico es un material no biológico usado en un dispositivo médico, destinado a interactuar en ambientes biológicos [1]. Sin embargo, se han utilizado en el campo de la química macromolecular, en la industria aeroespacial, entre otras aplicaciones. Una parte fundamental de los biomateriales es la biocompatibilidad; que es la habilidad de un biomaterial para desempeñar la función deseada a través de un tratamiento médico con el objetivo de no provocar ningún efecto indeseable además generar la mejor respuesta celular [2].

El titanio puro es uno de los biomateriales más biocompatibles, es ligero, tiene una excelente resistencia a la corrosión inmerso en fluidos corporales [3], pero como material de implante tiene limitaciones en la resistencia mecánica y en lo elástico, por ende, se alea con otros elementos tales como el circonio para mejorarla en estos defectos, además que aumentan las propiedades mecánicas que son los umbrales cruciales [4]. Existen diversos trabajos que utilizan la aleación Ti30Zr, regularmente por su resistencia a

la corrosión y como un implante hay estudio anterior informó que la resistencia a la tracción de Ti30Zr (980 Mpa) mostró mucho más alta que la de cp Ti (345 Mpa) en ese mismo estudio nos dimos cuenta de que superando el 50% de circonio se hay más sensibilidad a la corrosión [5]. en otra investigación ”Microestructuras y transformaciones de fase de aleaciones con memoria de forma de Ti-30Zr-xNb ($x = 5, 7, 9, 13\%$ at.)”[6]. Los resultados indicaron el efecto β -estabilizador mejorado del Nb en las aleaciones de Ti-30Zr-xNb que en las aleaciones de Ti-Nb debido al alto contenido de Zr. Posteriormente se realizó una preparación previa en las muestras para las pruebas de indentación instrumentada ya que la calidad de los datos depende de dos factores muy importantes: la superficie de la muestra y la manera en la que se ensambla para las pruebas. Esto se debe a que teóricamente las ecuaciones de contacto están diseñada para una superficie completamente plana por lo que una rugosidad o irregularidad en el perfil de superficie ocasiona dispersión en las lecturas. se realizó una preparación previa en las muestras.**[parto]**

Metodología

Para realizar el procesamiento de las muestras se emplean polvos de los diferentes materiales, del titanio, circonio y tántalo. Se empleó polvo de titanio comercialmente puro con tamaño de partícula 45 μm (Ryamon AP&C). Para el caso del Zr y Ta, se obtuvieron polvos a partir del corte en trozos pequeños de estos materiales, ambos con el 95% de pureza. Posteriormente, se colocan 10 g de Zr y Ta, por separado, en un vial de acero O1 de 1.5 pulgadas de diámetro y 2 pulgadas de profundidad, se utilizan 3 bolas de acero inoxidable con una dureza de 61 HRC de 3/8 de pulgadas de diámetro para cada molienda. Dicho vial se monta en un molino de alta energía de la marca Spex 8000 Mixer mill para realizar la molienda de cada elemento al vacío. Se utilizaron 3 intervalos de 90 minutos para cada molienda, y se dejó enfriar durante dos horas entre cada intervalo, para evitar el sobrecalentamiento de los materiales.



Figura 1. Molino de alta energía de la marca Spex 8000 Mixer mil.

A continuación, se hace una mezcla de los tres elementos con los porcentajes correspondientes. La aleación es Ti₃₀Zr_xTa, donde el zirconio es fijo con un 30 % at., el tántalo se varió con $x = 1, 2, 3, 4$ y 5 % at. y, el titanio como equilibrio.

Se utiliza el método de fundición por arco eléctrico ya que regula y controla la temperatura de la aleación por lo que beneficia en un mejor control de la calidad del baño fundido y tiene una mayor rapidez de operación, además evita la mezcla de materiales combustibles con el baño fundido, impidiendo que lleguen impurezas indeseables tales como gases moleculares y atómicos contaminantes que son difíciles de controlar, minimizan los residuos de combustión y de fusión durante la operación y aumentan considerablemente la repetibilidad de operaciones de fusión[7].

El horno de arco eléctrico que se utiliza es de la marca Materials Miller Gold star 452 (Figura 2), cuenta con una fuente de 220 V y 400 A, en la cámara se hace la operación de fundición, en donde tenemos tres electrodos y tenemos el crisol con las 5 diferentes muestras a fundir. El proceso es sencillo, los electrodos pasan una carga y se alojan en el crisol, se utiliza una atmósfera inerte de argón (Ar) de alta pureza durante el proceso que hace que alcance una temperatura de hasta 3000°C en cuestión de segundos, el crisol funciona como el contenedor de la carga el cual tiene que soportar la temperatura de fusión por lo que regularmente son fabricados con materiales refractarios. El proceso termina cuando el material se funde, el equipo cuenta con un sistema de enfriamiento recirculante que garantizará el rápido enfriamiento de las muestras hasta temperatura ambiente en aproximadamente 8 segundos.



Figura 2. Horno de arco eléctrico utilizado para la fundición de las muestras.

Una vez conformadas las muestras, se realizó la preparación metalográfica de estas. La metalografía es una parte fundamental para preparar cuidadosamente la muestra para tener una superficie plana y pulida, este proceso consta de los siguientes pasos:

- Corte

Para el seccionamiento de la muestra se utilizó la máquina de corte metalográfico modelo METACUT-M 250 de la marca METKON (Figura 2), ya que evita la generación de calor excesivo mientras se realiza el corte; ya que si no se realiza un adecuado corte puede modificar o destruir la microestructura de las muestras. Se coloca cada una de las muestras en la cortadora para realizar cortes transversales de estas, se usa un disco abrasivo de corte más adecuado para su aplicación (como se muestra en la Figura 3), además de suministrar un líquido refrigerante que permite enfriar correctamente la pieza y no oxidarla. Después del corte la superficie de la muestra quedó libre de daños térmicos y con una deformación mecánica muy pequeña.



Figura 3. Máquina de corte y disco abrasivo empleado para el seccionamiento de las muestras.

- Montaje

Se realizó un montaje en frío en donde se emplearon: resina acrílica, glicerina, molde y activador (como se muestra en la Figura 4). Se utilizó una resina acrílica ya que posee ventajas como la protección y soporte de la superficie de la muestra, además como se desea analizar la muestra muy cerca de la superficie se le tiene que poner resina ya que facilita el manejo de la muestra, además de homogeneizar el tamaño de las muestras para poder manipular las muestras. Se emplea glicerina, esta seunta en la superficie del molde para que al finalizar el endurecimiento de la resina poder sacar la muestra encapsulada. El activador sirve para acelerar el endurecimiento de la resina acrílica, en este caso se usa una gota por cada 3 ml de resina con la finalidad de asegurar un endurecimiento controlado. En el molde seunta la glicerina en toda la superficie de este y se limpia el exceso, después en un vaso de precipitado se hace la mezcla de la resina acrílica, unos 40 ml por muestra, con el activador de (1 gota por cada 3 ml de resina) se revuelve hasta que la mezcla quede homogénea, finalmente se vacía la mezcla en un molde (con la muestra de la aleación en su interior) hasta cubrir la muestra y dejamos secar.



Figura 4. Resina y proceso de vaciado en los moldes.

- Desbaste

Para el lijado se utilizaron papeles de lija de carburo de silicio (en base agua) con tamaños de partícula de la más gruesa hasta la más fina. Se emplearon lijas grado 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1500, 2000 y, 2500 (como se muestran en la Figura 5) se lubrican con agua haciendo movimientos en un solo sentido. Entre el cambio de lijas, se gira la muestra en un ángulo de 90° hasta eliminar las líneas generadas por el desbaste de la lija previa utilizada con el objetivo de generar una superficie plana.



Figura 5. Hojas de lija de carburo de silicio con diferentes tamaños de partícula.

- Pulido

Durante el proceso de pulido se eliminan manchas, roces y rayaduras superficiales de las muestras. El instrumento que se utiliza es una máquina pulidora de la marca Buehler modelo Ecomet III como se observa en la Figura 6, además de: solución de alúmina, solución de sílica coloidal, agua corriente y paños de diferentes texturas. Primeramente, se usa el paño Microcloth adicionando la solución de alúmina con tamaños de partícula de 3 y 1 μm . Posteriormente, se cambia el paño al ChemoMet para usar la solución de sílica coloidal con tamaños de partículas de 0.06 y 0.02 μm ; para lubricar el procedimiento de pulido y evitar que no se rayen las muestras se emplea agua corriente, para ambas soluciones. El equipo se ajusta a una velocidad normal (150 RPM) y se realizan movimientos circulares de afuera hacia adentro aplicando presión con el paño. Cada vez que se cambia de paño se revisa la muestra en el microscopio óptico para

ver que no tenga rayas, si aún tiene se vuelve a realizar el proceso de pulido hasta que esté liso y se cambia de paño a uno más suave y se hace el mismo procedimiento hasta obtener una superficie acabado espejo.



Figura 6. Máquina pulidora empleada para el proceso de pulido y materiales consumibles empleados durante el proceso (paños, polvo de alúmina y solución de sílica coloidal).

- Revelado microestructural

El ataque microestructural se utiliza para revelar la fase o fases presentes en los materiales, para el caso de las aleaciones de estudio la fase martensítica α tipo acicular se pretende observar. Para lograr nuestro objetivo lo que necesitamos hacer es realizar un ataque químico selectivo, que funciona de la siguiente forma: en la mayoría de las aleaciones metálicas existen fases más y menos resistentes a la corrosión, el revelado de la microestructura utiliza este fenómeno para provocar picos y valles es decir la fase menos resistente al ataque corrosivo será más atacada con lo cual generará una depresión a nivel atómico de la superficie. En el caso de metales puros o monofásicos los límites de granos son las zonas menos resistentes pues se alojan todas las impurezas por lo cual serán atacadas mucho más que la matriz.

Para los materiales aquí generados, sabemos que nuestra aleación es base titanio con elementos de aleación de Zr y Ta, por ende, el reactivo a utilizar es el denominado Kroll [4]. Dicha disolución consta de 1-3 ml HF(Acido fluorhídrico), 2-3 ml HNO_3 (Ácido nítrico) y 100 ml agua destilada. Para hacer la mezcla de ácidos (HF y HNO_3), lo primero que se hace es limpiar, secar y rociar acetona en todos los instrumentos

que se van a utilizar (los cuales son vaso de precipitado y pipeta) para evitar reacciones con el entorno, también para eliminar residuos. Ya limpio el material, se coloca el agua destilada en el vaso de precipitado y con la pipeta se pone el ácido fluorhídrico, después se vuelve a lavar la pipeta y se vierten los 2 ml de ácido nítrico. Esta mezcla (reactivo) preparada se le pone a una pequeña parte de la muestra esto sirve para que resalte la superficie del titanio ya que permite hacer cambios de concentración sobre la superficie de este.

- Examen microscópico

El examen microscópico se utiliza para observar los microconstituyentes, fases presentes de los materiales, análisis de fallas y la inspección superficial. El examen se puede realizar de dos formas: una es mediante el uso de un microscopio óptico y la otra es por microscopía electrónica de barrido. Las partes del microscopio óptico principales son el pie, tubo, revólver, columna, platina, carro, tornillo macrométrico y micrométrico, oculares, objetivo, condensador, diafragma y transformador (Figura 7). El microscopio óptico es un microscopio basado en lentes ópticas que también es conocido por el nombre de microscopio de luz o microscopio de campo claro. Puede ser monocular o binocular, lo que quiere decir que se puede mirar con un ojo o dos. En el microscopio óptico se puede observar la mayoría de las microestructuras, identificar la base de sus características y la identificación de microconstituyentes. Para hacer el examen de la microestructura, se realiza la observación de las superficies de los materiales, previamente atacadas, usando un microscopio óptico viendo desde lo más bajo (unos 5X) y subir aumentos progresivamente más altos (100x) verificando que la microestructura no tenga rayas o imperfecciones superficiales. Para asegurar la correcta observación e interpretación de la microestructura en el microscopio se requiere una cuidadosa atención a la preparación de la muestra, al grabado y al uso del microscopio. Para el análisis de la microestructura de los materiales aquí generados se usó el microscopio óptico Nikon Eclipse MA100, como se muestra en la Figura 8.

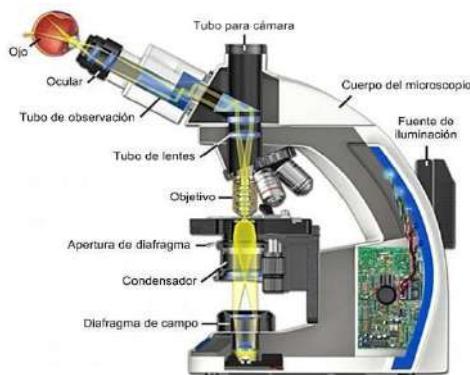


Figura 7. Esquema de las partes principales de un microscopio óptico.



Figura 8. Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100.

El estudio de la estructura de las muestras se realizó mediante el uso de la técnica analítica de Difracción de Rayos X (DRX por sus siglas), empleando un difractómetro Empyrean PANalytical. Dicho equipo utiliza una geometría Bragg-Brentano con una lámpara de cobre (Cu K_α ; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) para su funcionamiento (Figura 9). Las condiciones de trabajo son las siguientes: voltaje de 40 KV, corriente 30 mA, rango de escaneo en 2Θ de 20 a 90° y, un tamaño de barrido de 0.02 %/s de paso. Se utilizó el software MIDI Jade V 6.0 para realizar la indexación de las fases presentes en los materiales aquí generados.



Figura 9. Difractómetro Empyrean PANalytical.

Por otro lado, la caracterización de la microestructura se realizó mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés), además de análisis semicuantitativos haciendo uso de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS). Se utilizó el equipo Mira 3 LMU de la marca TESCAN (Figura 10) para la obtención de imágenes de alta resolución para su posterior análisis. Asimismo, se obtuvieron datos



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 3

químicos cualitativos mediante el análisis elemental de los elementos de aleación a través de la técnica de EDS.

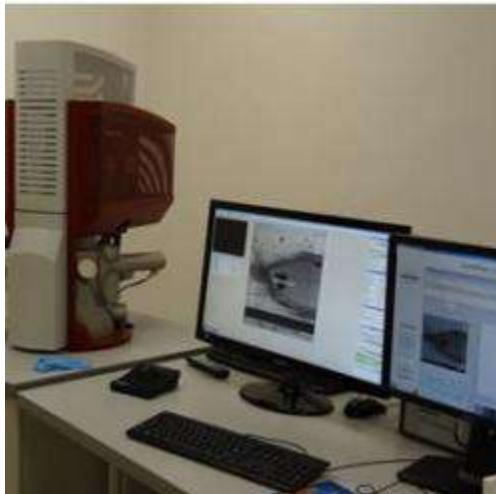


Figura 10. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Mira 3 LMU.

La caracterización mecánica de los materiales aquí generados se desarrolló mediante ensayos de microdureza Vickers. Para obtener los valores de microdureza se siguió parte de la metodología descrita por la norma ASTM E384. Se empleó un microdurómetro Vickers Future-Tech FM 800 para desarrollar las pruebas, como se muestra en la Figura 11, se realizaron 20 indentaciones (10 en posición horizontal y 10 en posición vertical en forma de cruz), se aplicó una carga de 300 gf con un tiempo de permanencia de 15 s. Para determinar el valor de la dureza se realizó la medición de las huellas dejadas (diagonal 1 y la diagonal 2) mediante el análisis de micrografías obtenidas por microscopía óptica y apoyándose de un software de análisis de imágenes Image Pro Plus V 6.0.0.260, como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Microdurómetro Vickers Future-Tech FM-800 y esquema representativo de las mediciones de las huellas de indentación.

- Pruebas de indentación instrumentada

Las pruebas de indentación instrumentada nos establece el efecto de la adición del Ta en el sistema base Ti30Zr en la propiedad de súper elasticidad y/o memoria de forma.

El plan experimental de pruebas de indentación instrumentada (Nanoindentación), empleando el equipo de nanoindentación de la marca NANOVEA modelo CB-500; siguiendo parte de la metodología descrita por la norma ASTM E2546 [22]. Se emplea un penetrador (indentador) el Berkovich con una punta de diamante, radio típico 250 nm (ya que pasan los 12 meses), $\theta = 65.27^\circ$, $\alpha = 70.29^\circ$; además de emplear tres distintos modos de prueba (convencional, carga incremental y carga cíclica) en donde se variará el nivel de carga aplicada (desde 50 mN hasta 1500 mN). Para cada uno de los ensayos se realizaron al menos cinco repeticiones para obtener resultados estadísticamente confiables. Diez curvas de carga (P) respecto a la profundidad (Hc), fueron automáticamente registradas, las cuales fueron analizadas mediante el modelo de contacto elástico para estimar la evolución de la dureza y el módulo de elasticidad.

Se utiliza el software Nanovea Nano Indentation ya que nos proporciona los siguiente información: carga maxima(mN), profundidad máxima(nm) ,dureza(GPa), dureza (HV), Módulo elástico (GPa),dureza martens(GPa),hf(nm), entre otras , todo esto respecto a la curva de carga x penetración.

Por último se emplea el software ORIGIN 8 para hacerlas curvas de carga x penetración ya que puede obtener una mejor presentación.

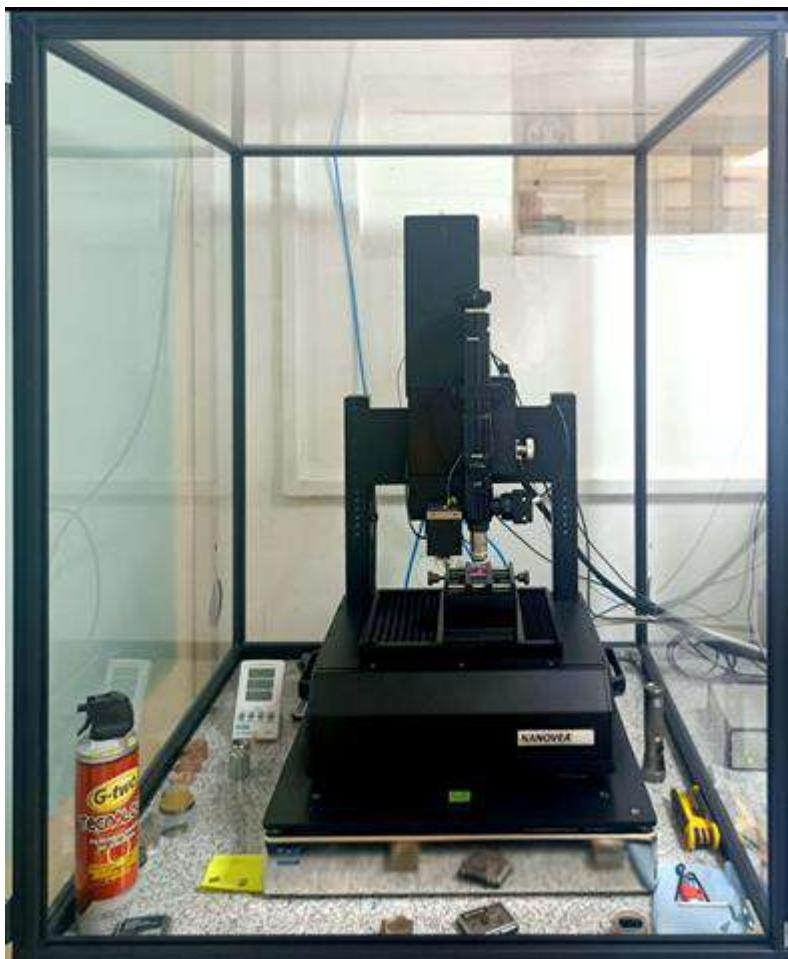


Figura 12. Equipo de nanoindentación de la marca NANOVEA modelo CB-500.

Resultados

La Figura 13 muestra los patrones de DRX de las aleaciones Ti-30Zr-(5-1) Ta. Las reflexiones hexagonales martensíticas α' se observan para la aleación Ti-30Zr- 5 y 4 Ta, que se forma como resultado de la distorsión de la red hexagonal de α -Ti causada por la solución sólida completa de Zr en la red de Ti y promovido por las tasas de enfriamiento rápido alcanzado durante el proceso. Todas las cartas

cristalográficas empleadas para indexar cada uno de los Difractogramas fueron recabadas mediante la comparación con la base de datos de la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

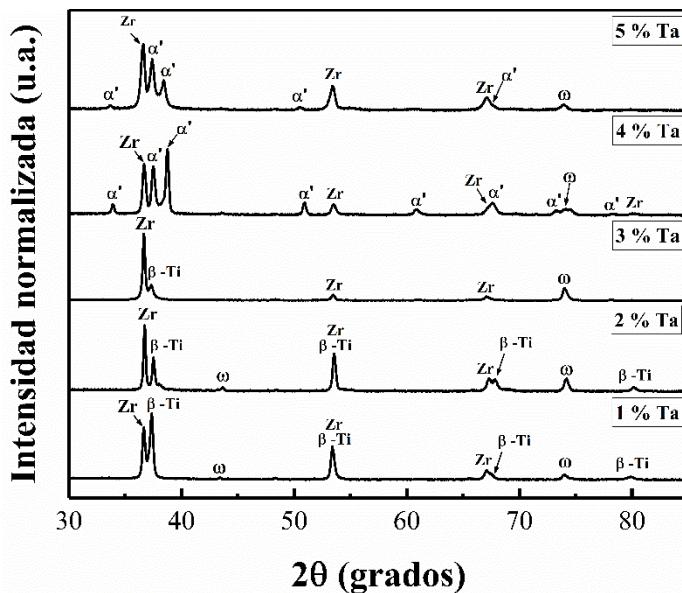


Figura 13. Difractogramas resultantes de los materiales fabricados por fundición por arco eléctrico.

La adición de Ta en la aleación Ti-30Zr causó la retención superior de las fases β -Ti (ICSD 44-1288) y Zr, permitiendo la identificación de sus picos en las aleaciones de 1, 2 y, 3 % at. de Ta. La estabilización de la fase β se empatiza con la menor cantidad de Ta (1 % at.) y suprimida por la adición de Ta (3 % at.), mientras que los picos de intensidad del Zr se mantuvieron constantes. Esta disminución en las reflexiones de β -Ti se atribuye a la saturación de la matriz Ti-30Zr de Ta, que está llevando a una precipitación de una nueva fase. Adicionalmente, la presencia de los picos de la fase ω metaestable es detectada para aleaciones Ti-30Zr-(1-5)Ta. La fase ω hexagonal compacta, por lo general precipita en Ti y Zr a altas presiones, pero también se puede lograr térmicamente mediante el uso de estabilizadores de la fase β -Ti, tales como el Ta y el Nb, y tasas de enfriamiento rápido [8]. Como se muestra en las Figs. 14 a 16, un cambio microestructural es causado por la adición de Ta. La precipitación de β -Zr se observa como granos irregulares gruesos distribuidos en la matriz β -Ti enriquecida con Ta, como se confirma por la distribución elemental.

La adición de 4 y 5 % at. de Ta a la aleación Ti-30Zr produjo un cambio microestructural completo a una microestructura martensítica α' con la presencia de la red β -Zr cúbica, indicando una mayor cantidad de α' en la aleación Ti-30Zr-4Ta. Esta microestructura está representada por una precipitación acicular (*needleshape*) en la aleación Ti-30Zr con mayores concentraciones de Ta (Figs. 14-16), siendo más distinguidas en la aleación Ti-30Zr-4Ta, lo que corrobora los resultados del análisis de DRX. Los resultados estuvieron de acuerdo con los obtenidos para la aleación Ti-30Zr-5Nb [9], en la cual se observó una transición de fase de α' a α'' martensítica, logrando una estabilización casi completa de la fase β de la aleación Ti-30Zr con el aumento en la concentración de Ta. Sin embargo, se necesitan más estudios sobre

toda la gama de adiciones de Ta y Nb a una aleación Ti-30Zr para asegurar las afirmaciones mencionadas. El análisis de EDS demostró una distribución elemental adecuada en las superficies de las muestras, como se observa en las Figuras 14 a la 18.

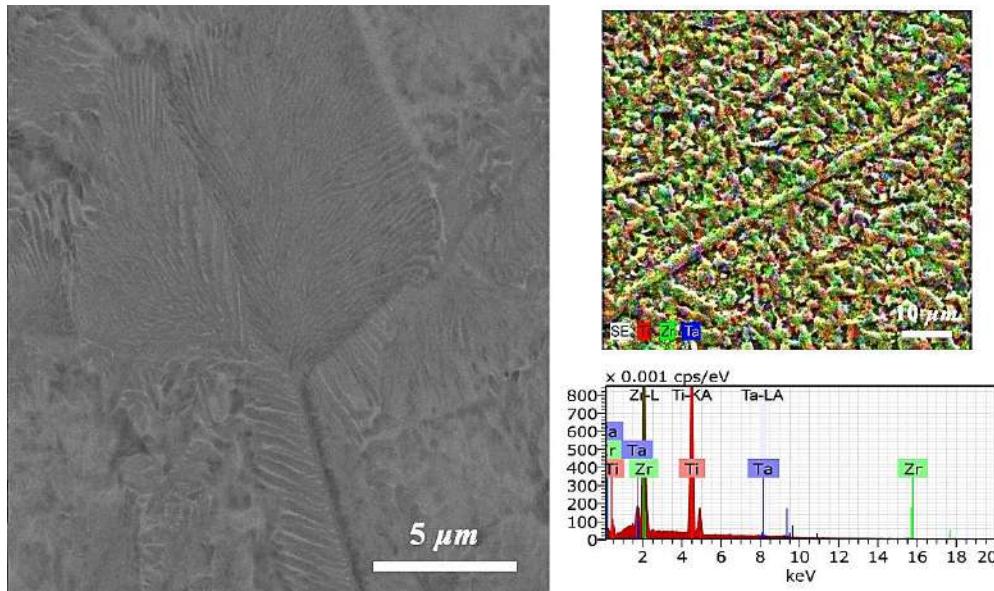


Figura 14. Micrografía de la muestra Ti30Zr1Ta, con el análisis semicuantitativo de los elementos de aleación por EDS.

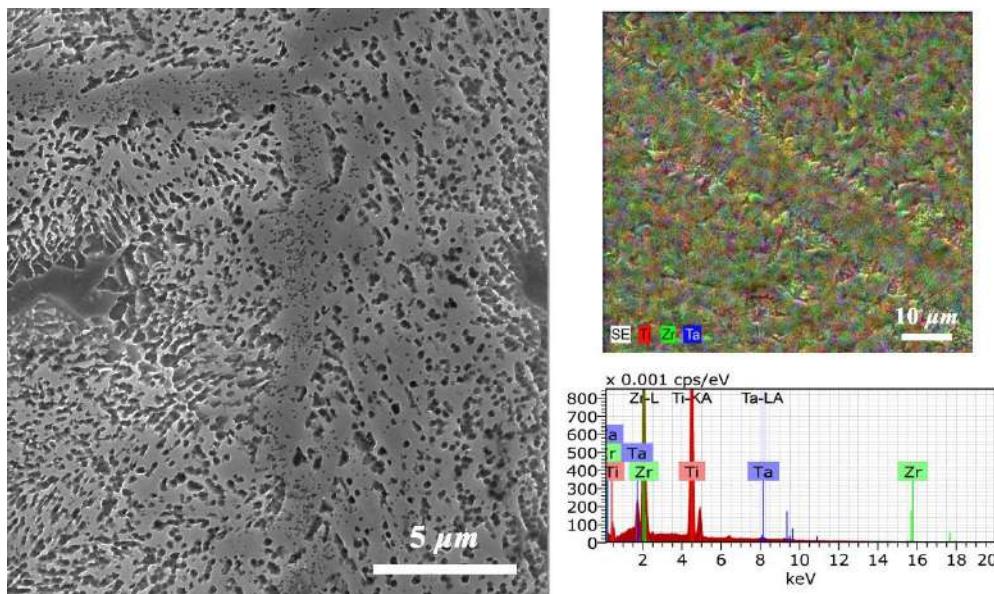


Figura 15. Micrografía de la muestra Ti30Zr2Ta, con el análisis semicuantitativo de los elementos de aleación por EDS.

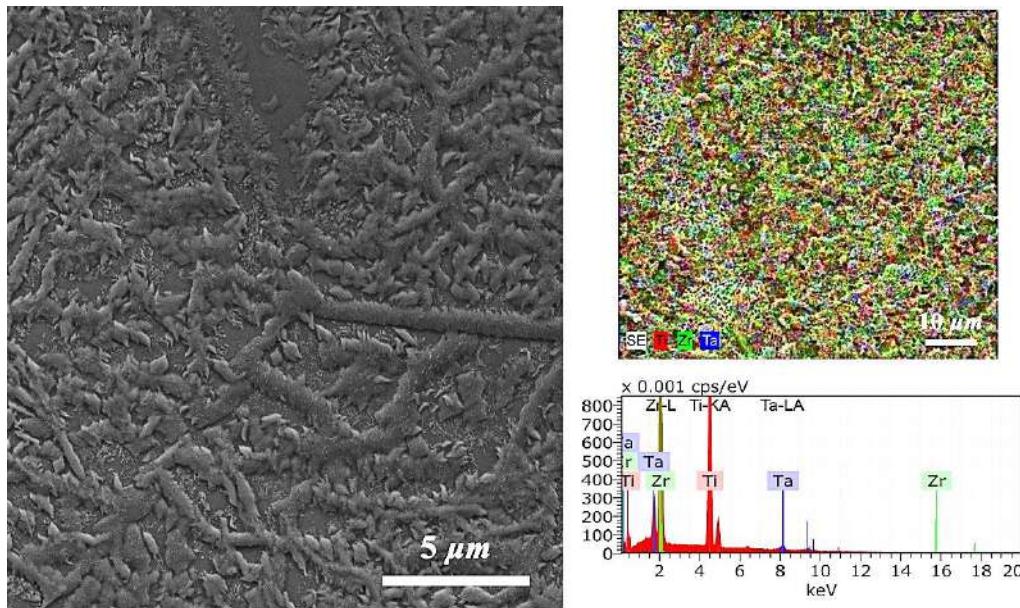


Figura 16. Micrografía de la muestra Ti30Zr3Ta, con el análisis semicuantitativo de los elementos de aleación por EDS.

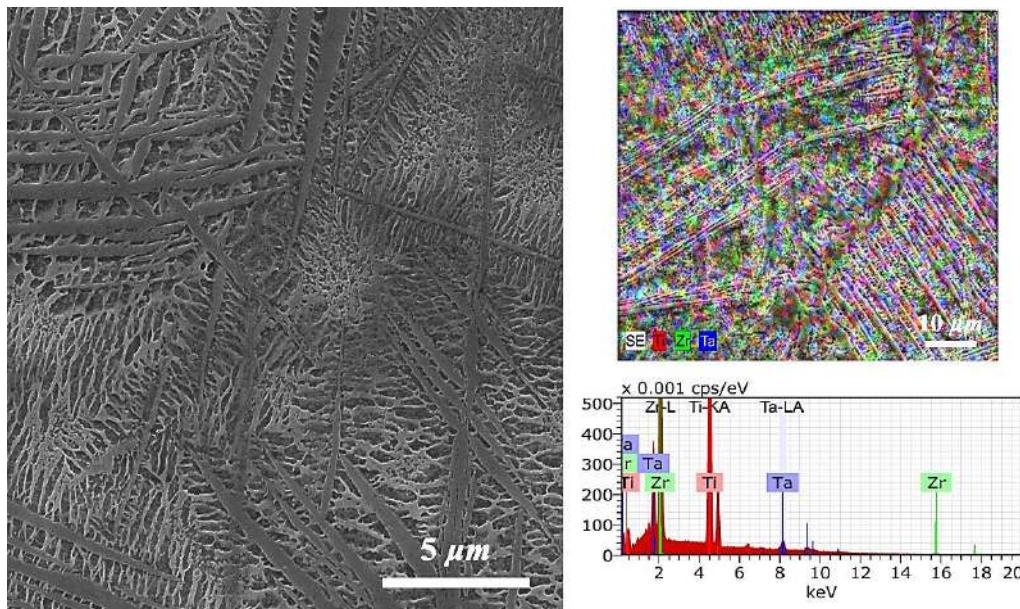


Figura 17. Micrografía de la muestra Ti30Zr4Ta, con el análisis semicuantitativo de los elementos de aleación por EDS.

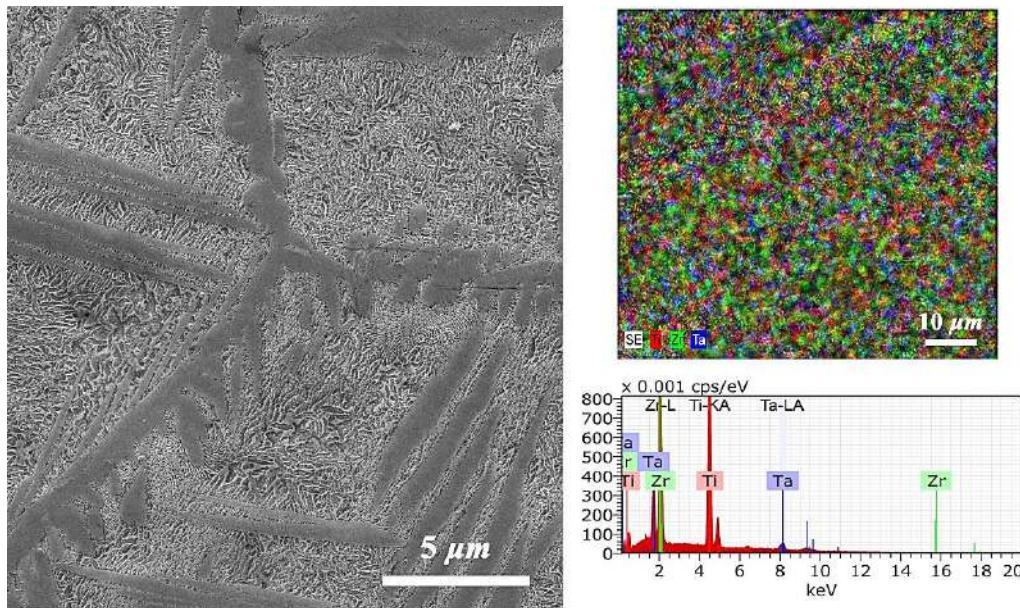


Figura 18. Micrografía de la muestra Ti30Zr5Ta, con el análisis semicuantitativo de los elementos de aleación por EDS.

En la Figura 19 se muestra la gráfica con los valores de la microdureza para las aleaciones Ti-30Zr(1-5)Ta con sus respectivas desviaciones estándar que se obtuvieron de la mediciones de las huellas dejados por el ensayo de microdureza.

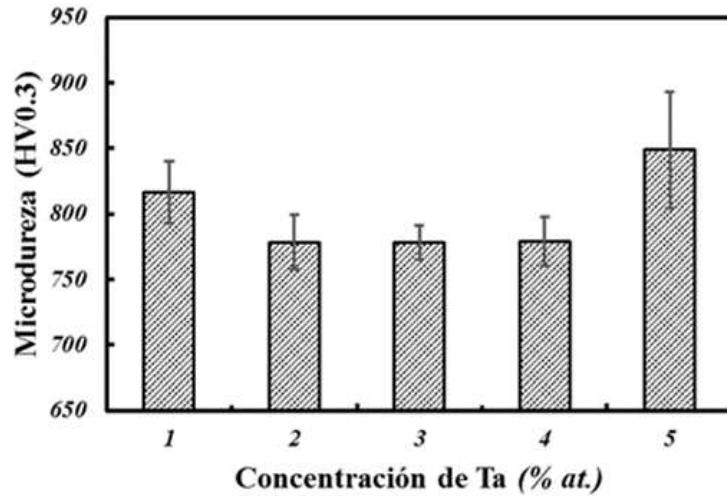


Figura 19. Valores experimentales de la microdureza medidas de las muestras Ti-30Zr(1-5 %)Ta.

Al analizar los resultados de las muestras (Tabla 1), para este trabajo, se observa una disminución en la dureza de las muestras al incrementar el porcentaje atómico de tántalo de 1 % a 2 %, se estabiliza la dureza



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 3

a un porcentaje de 2 a 4 % at. de Ta y de nuevo un aumento considerable a la muestra de 5 % at. de tántalo. Comparando estos resultados con los ya registrados para Ti-30Zr [10,11,12, 13, 14,] se observa un aumento considerable en el valor de la dureza al agregar tántalo de incluso más del doble, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 1. Valores de Dureza de las muestras Ti-30Zr(1-5 %)Ta.

	1%Ta	2%Ta	3%Ta	4%Ta	5%Ta
Dureza Vickers (HV)	816.21±23.7	778.38±20.8	778.19±13.1	778.76±18.5	848.64±44.1

Se compararon los valores de microdureza de las muestras de E.Kobayashi, O.Okuno, Y.Etchu, M.Takahashi ya que tienen una composición Ti- 30%Zr [11-14]. Todos estos valores se observan y comparan con los biomateriales comúnmente usados a base de titanio, como lo son el titanio puro y la aleación Ti-6Al-4V mostrados como referencia en la Tabla 2.

Tabla 2. Durezas de titanio comercialmente puro, Ti-6Al-4V, la base de Ti-30Zr (1-5 %)Ta.

	S.Rocha [12].		E.Kobayashi [13].	O.Okuno [14].	Y.Etchu[15].	M.Takahashi [16].
	c.p. Ti	Ti-6Al-4V	Ti-30Zr			
HV	206.26	340.51	255	265	280	255

Para analizar los datos de una nanoindentación se hace a través del método de Oliver y Pharr [13] que es el método más utilizado para medir la dureza y el módulo de Young esto mediante la curva de carga-descarga, pero una parte importante de resaltar es que puede tener hasta un 25% de error esto debido que sólo tiene en cuenta hundimiento elástico y el área de contrato que está determinada por la forma del indentador.

Para un indentador Berkovich:

$$A = \sqrt{3hc^2\tan^2\phi} = 24.49hc^2$$

En las pruebas de indentación instrumentada se podría hacer un análisis de imágenes con las huellas de indentación sin embargo es proceso algo lento, no tenemos tanto tiempo y la medición real del área no es directa, además cuando usamos una carga aplicada a 50 mN la huella es un tanto borrosa por lo que se puede subestimar o sobreestimar. A continuación se muestran las curvas de carga x penetración y las huellas:

Incremental

(a)=carga 50mN

(b)=carga de 500 mN

(c)=carga de 1000 mN

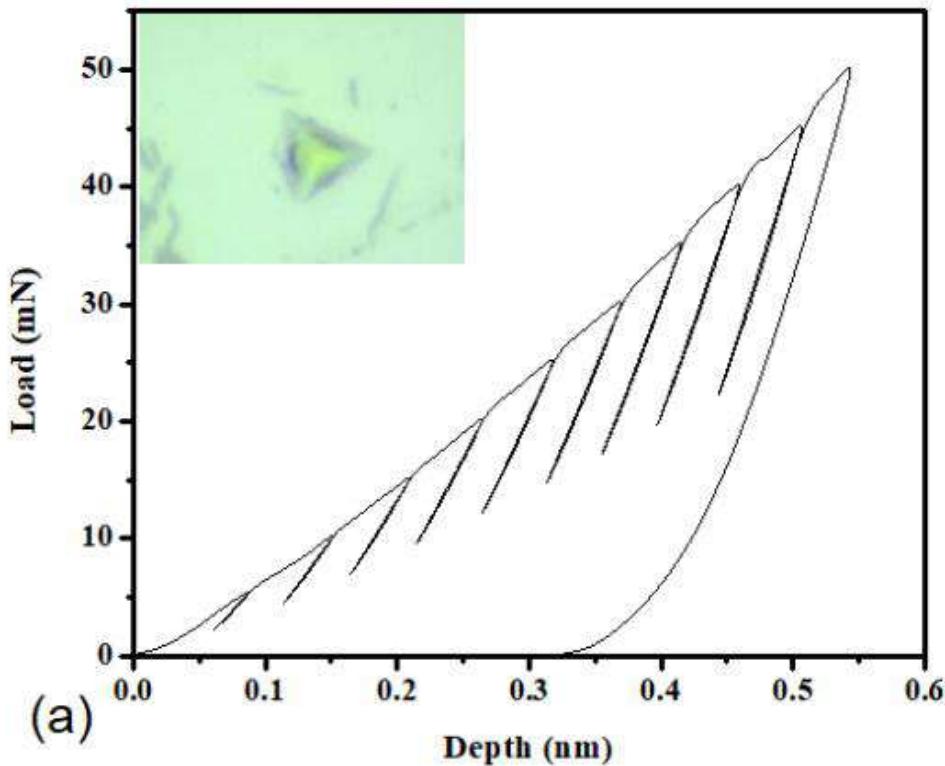


Figura 20. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración usando un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

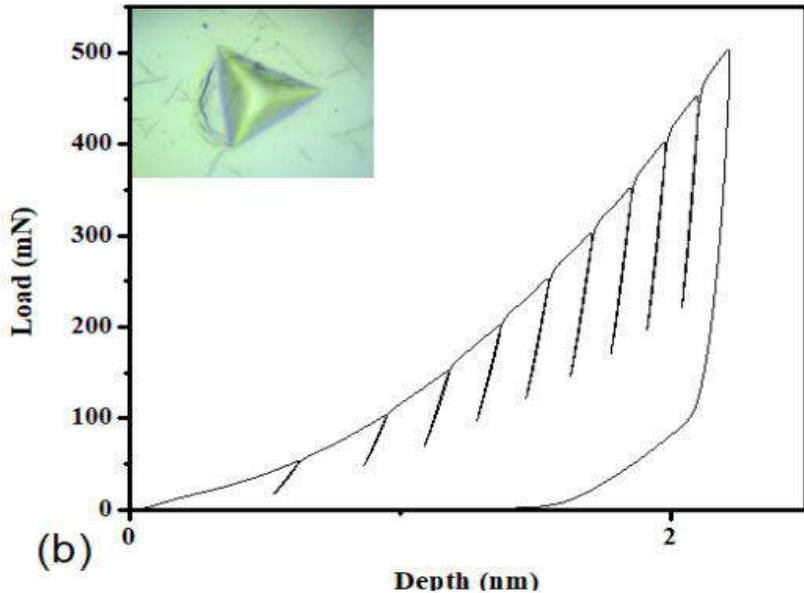


Figura 21. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración usando un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

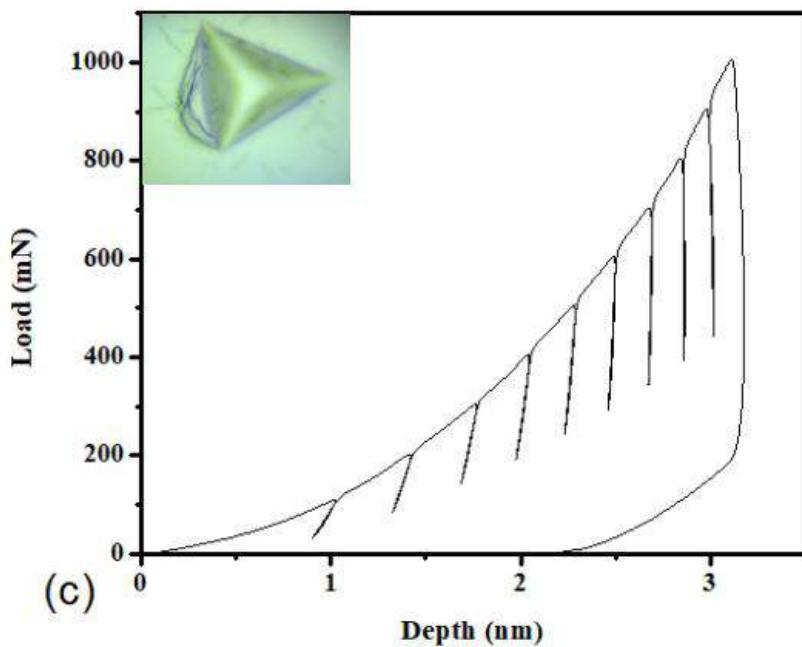


Figura 22. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

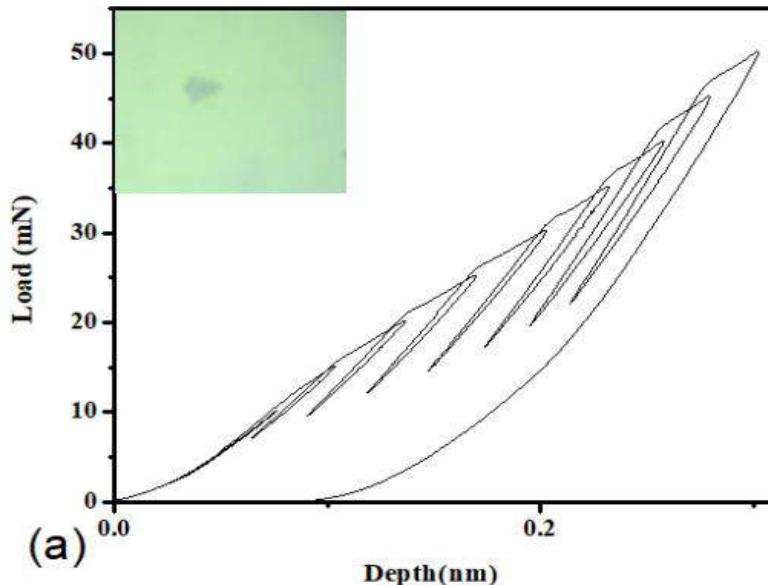


Figura 23. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

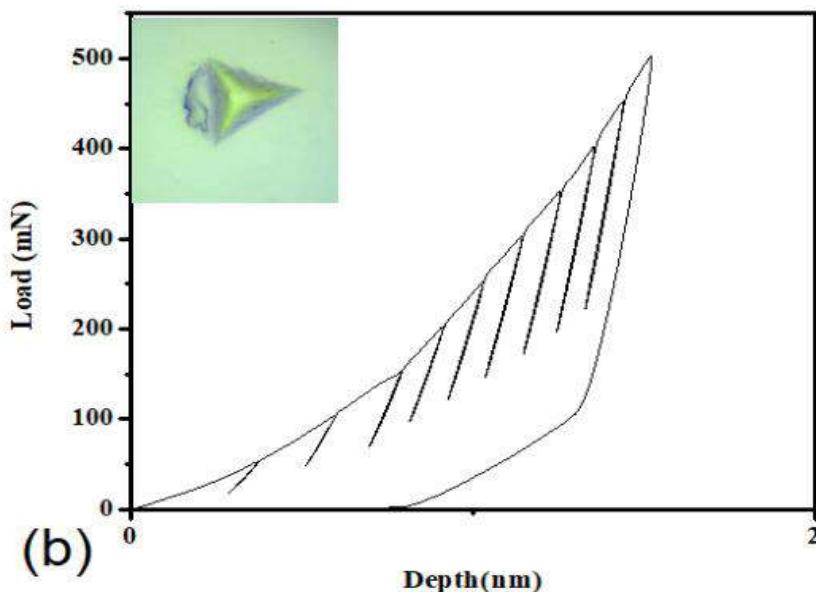


Figura 24. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

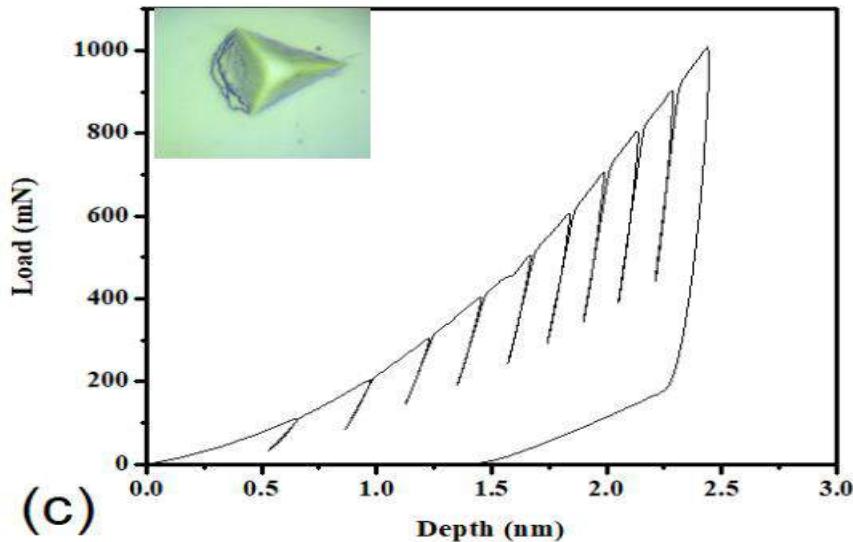


Figura 25. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

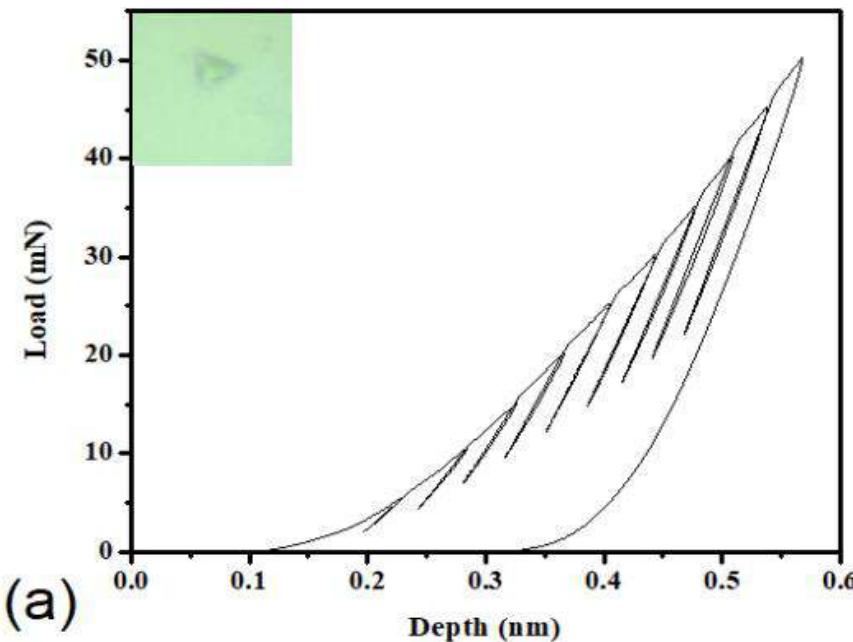


Figura 26. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

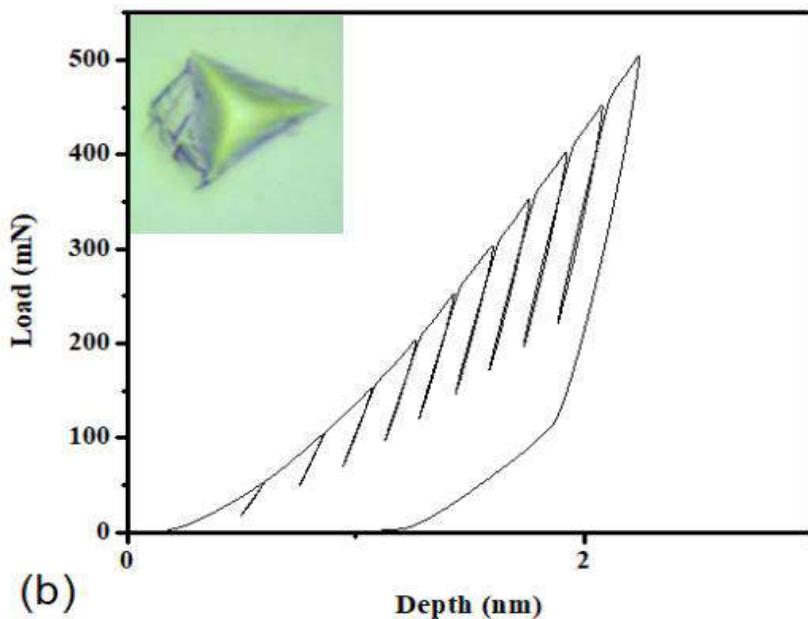


Figura 27. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

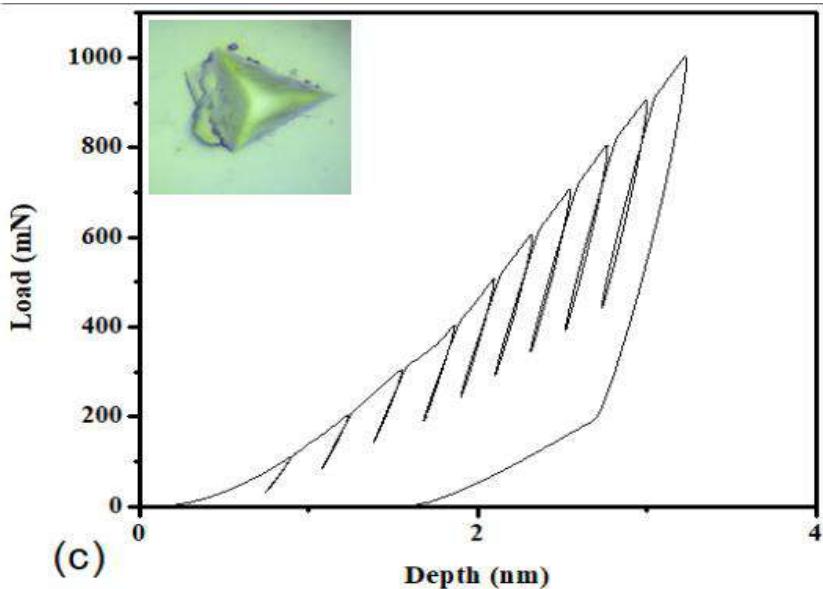


Figura 28. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

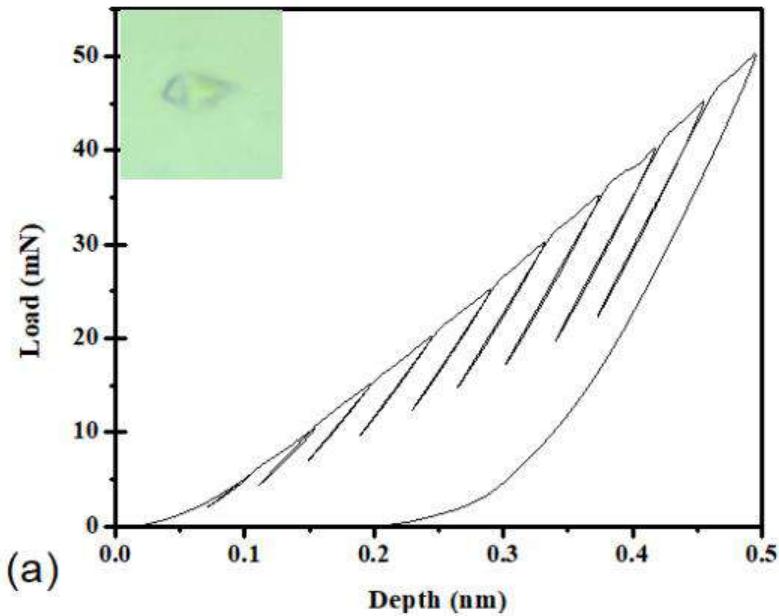


Figura 29. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-3Ta

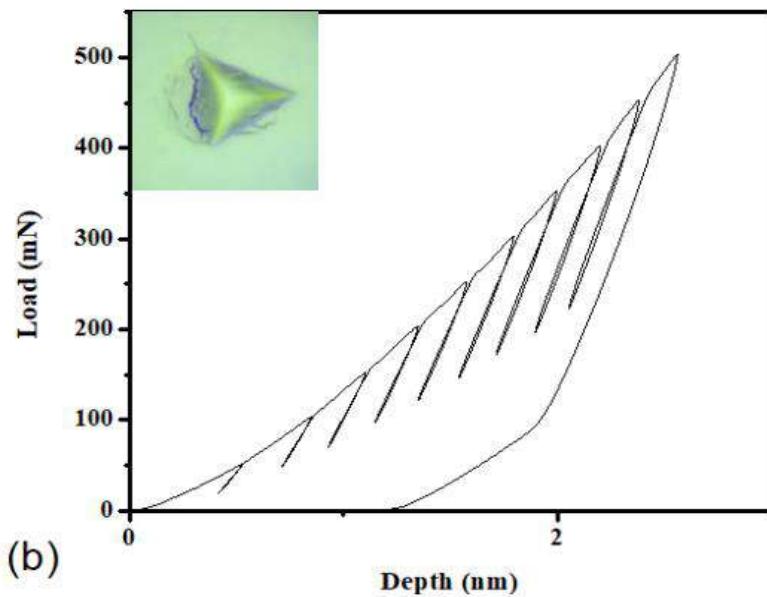


Figura 30. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba icremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-3Ta

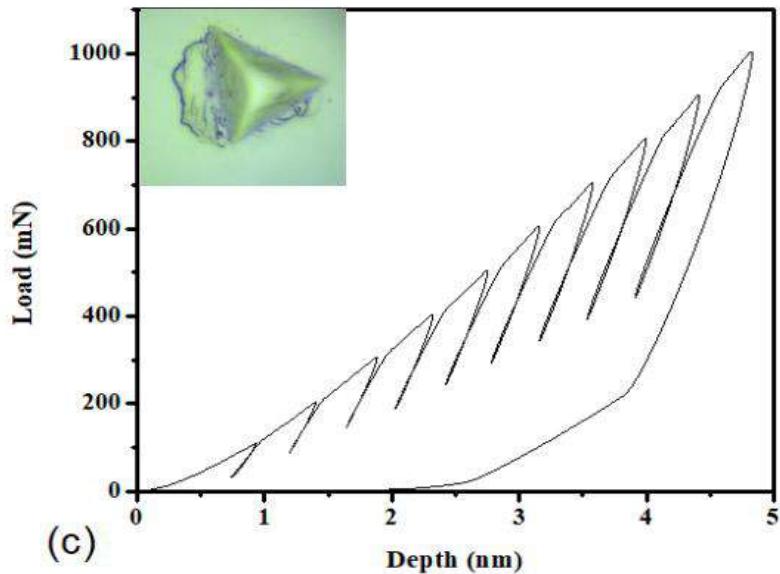


Figura 31. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-3Ta

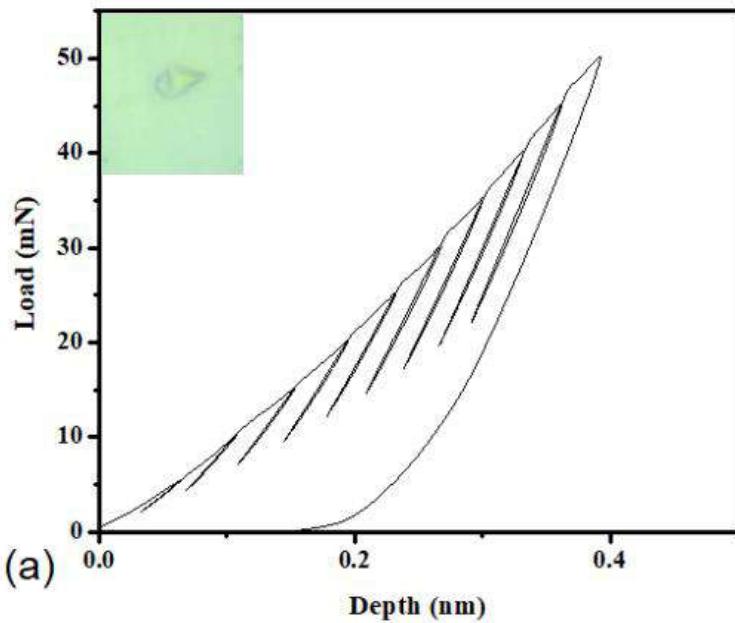


Figura 32. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración

un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-4Ta

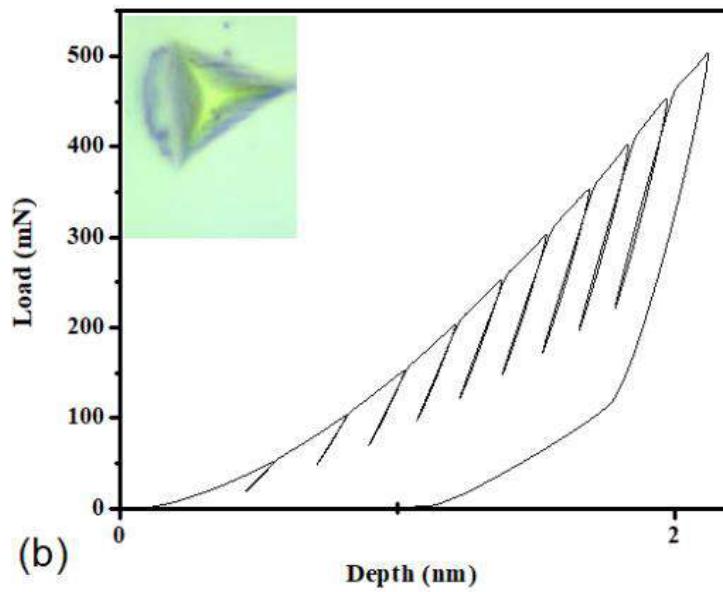


Figura 33. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración
un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-4Ta

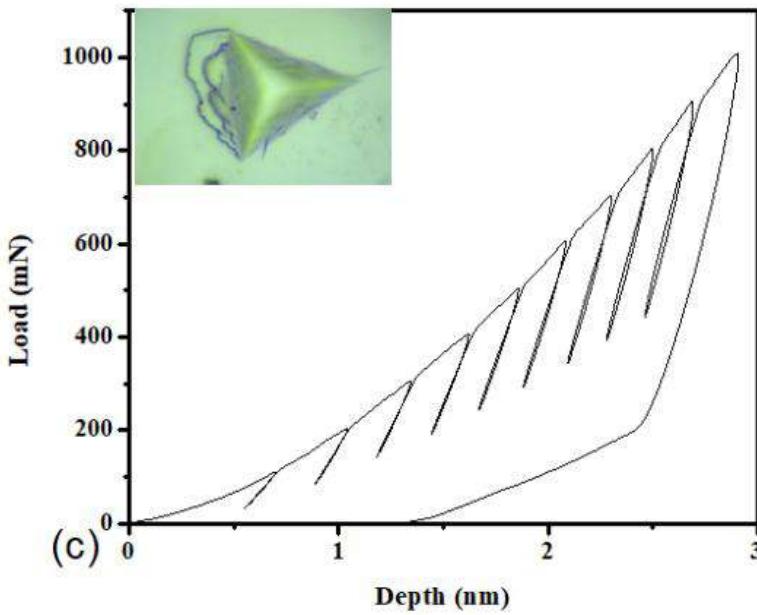


Figura 34. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-4Ta

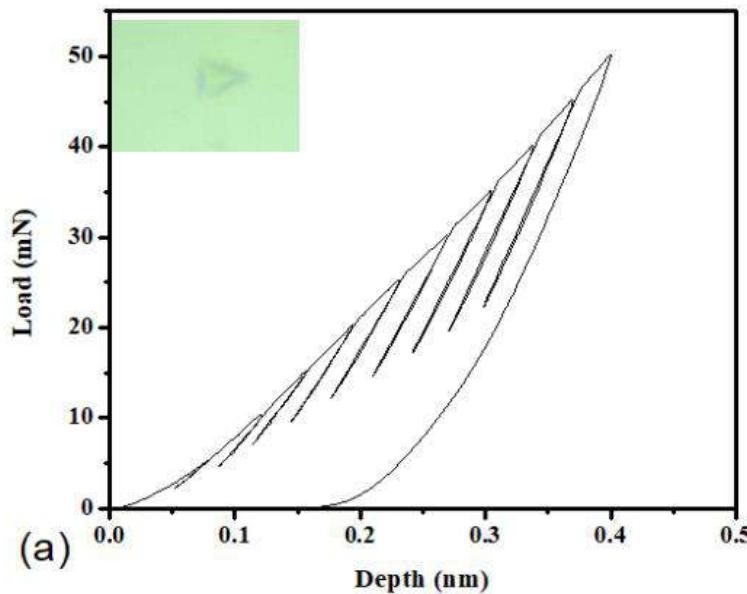


Figura 35. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 50mN en la muestra Ti30Zr-5Ta

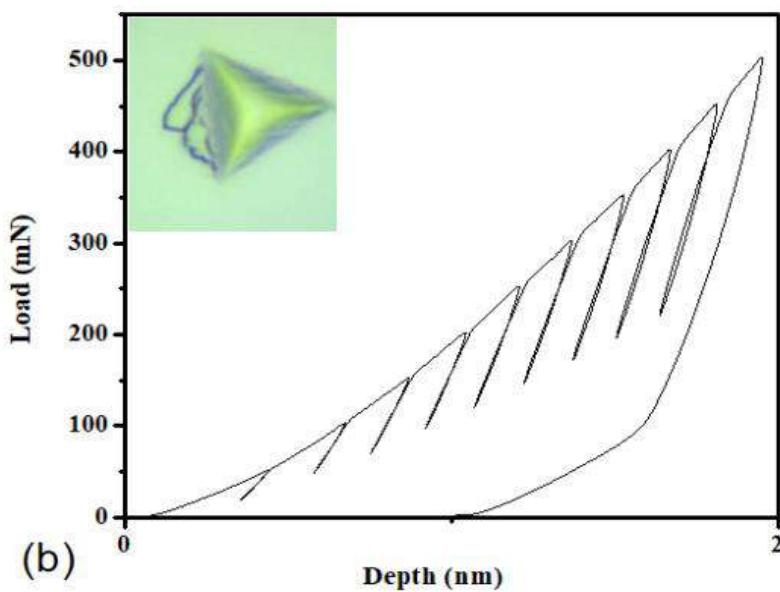


Figura 36. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-5Ta

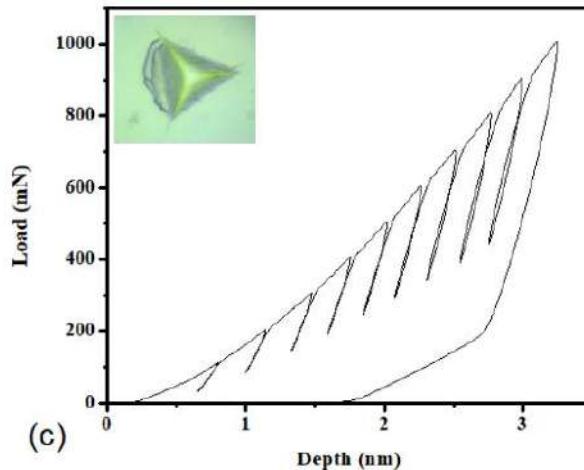


Figura 37. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba incremental con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-5Ta cíclica

(a)=carga 500mN

(b)=carga de 1000 mN

(c)=carga de 1500 mN

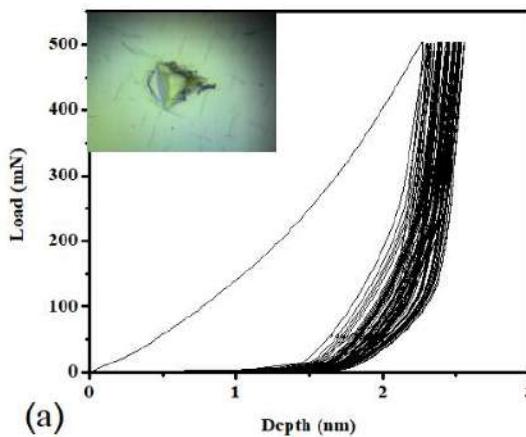


Figura 38. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

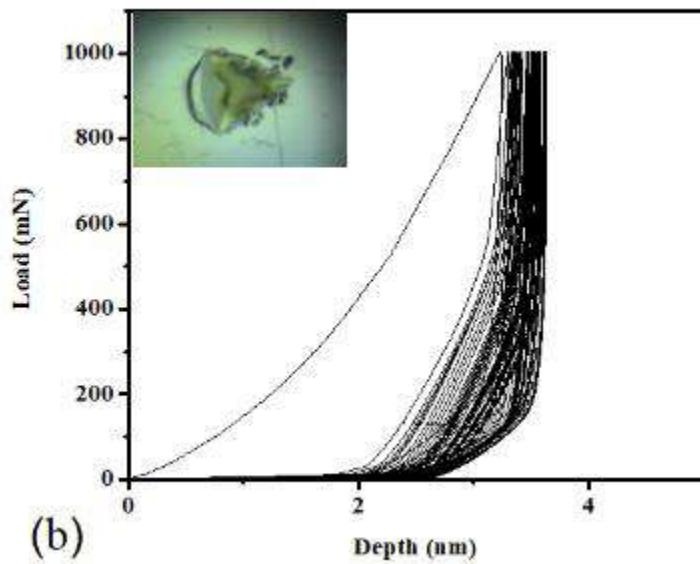


Figura 39. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 10000mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

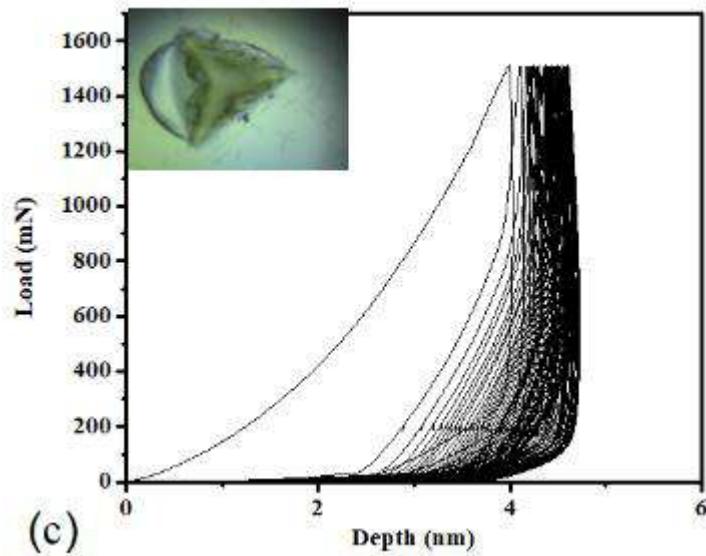


Figura 40. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-0Ta

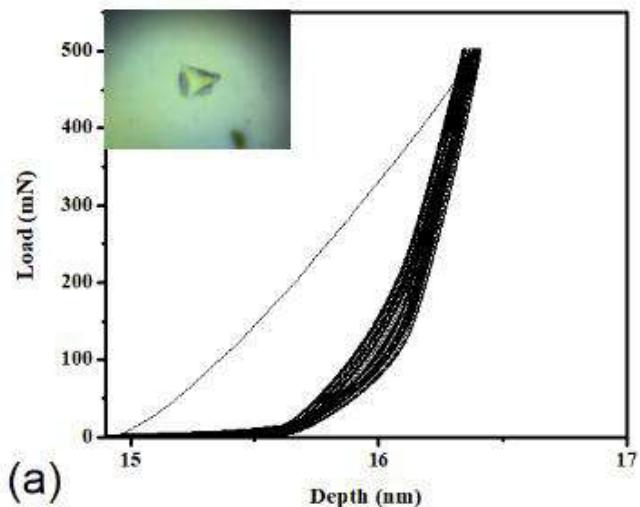


Figura 41. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

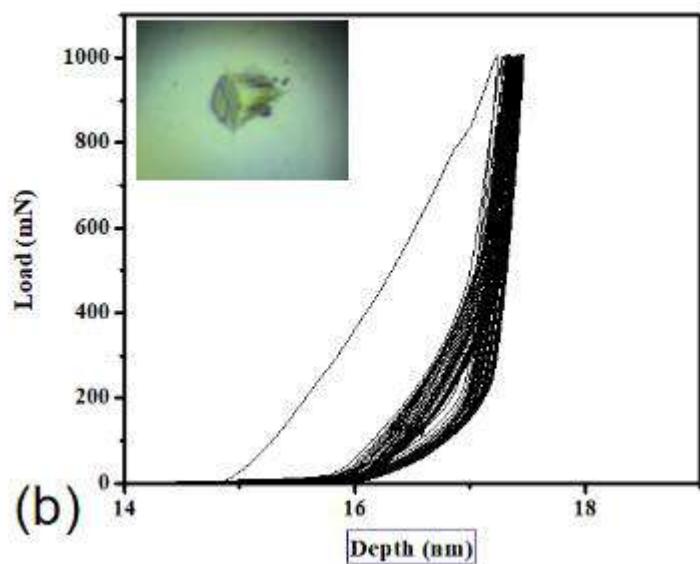


Figura 42. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

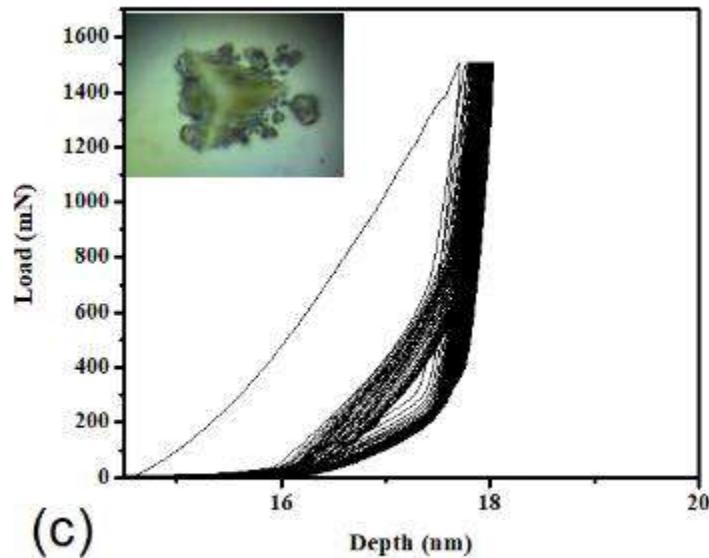


Figura 43. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-1Ta

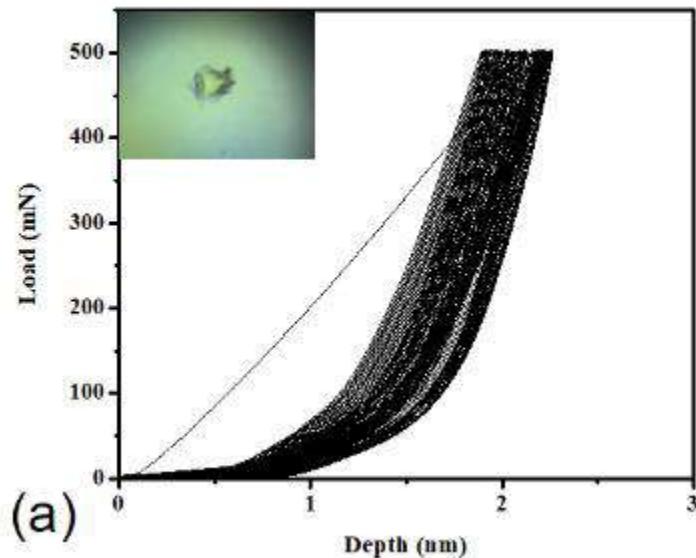


Figura 44. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

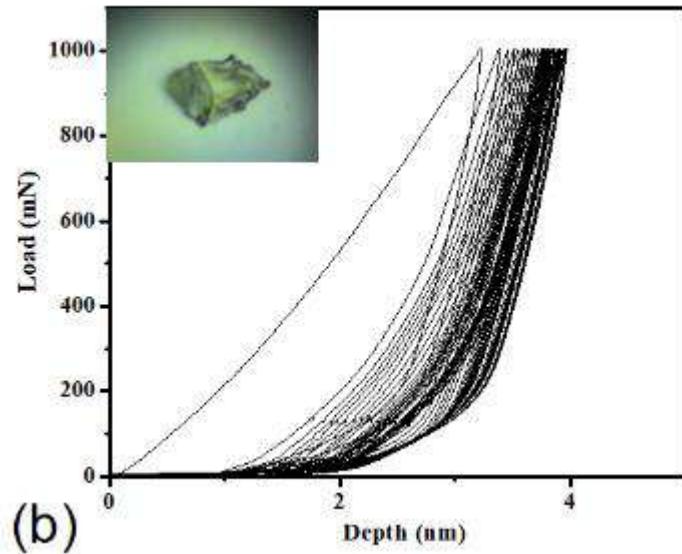


Figura 45. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

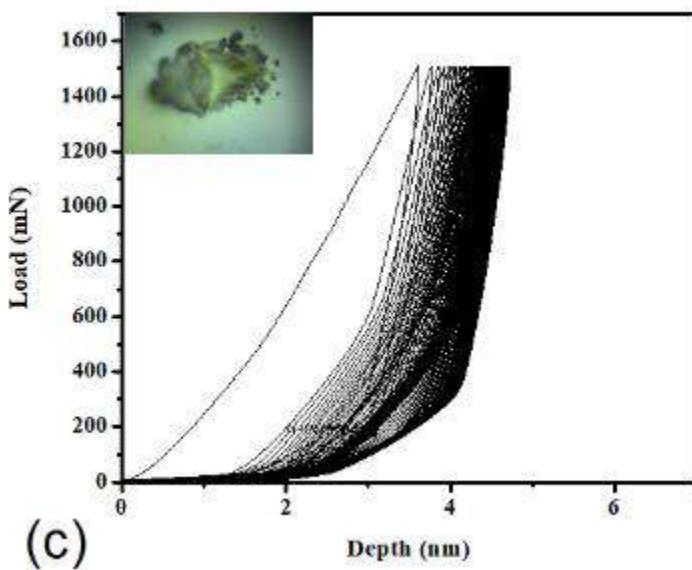


Figura 46. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-2Ta

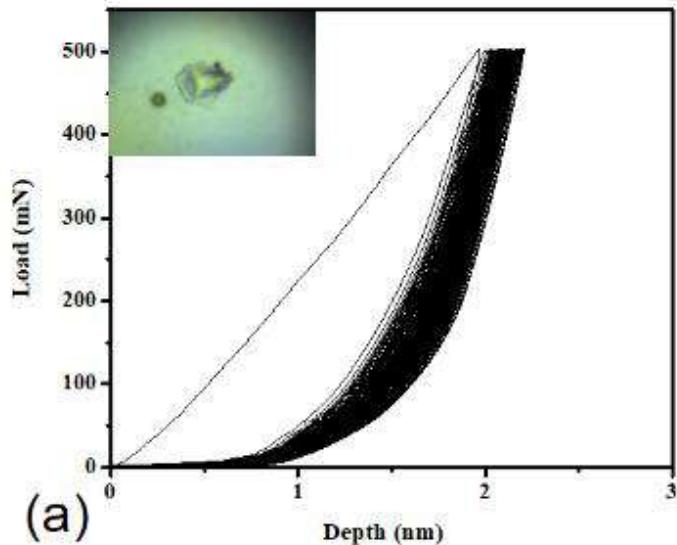


Figura 47. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-3Ta

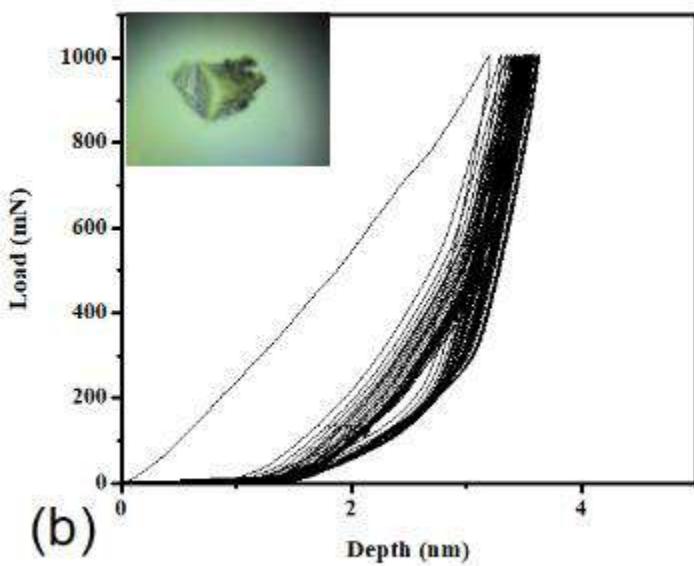


Figura 48. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-3Ta .

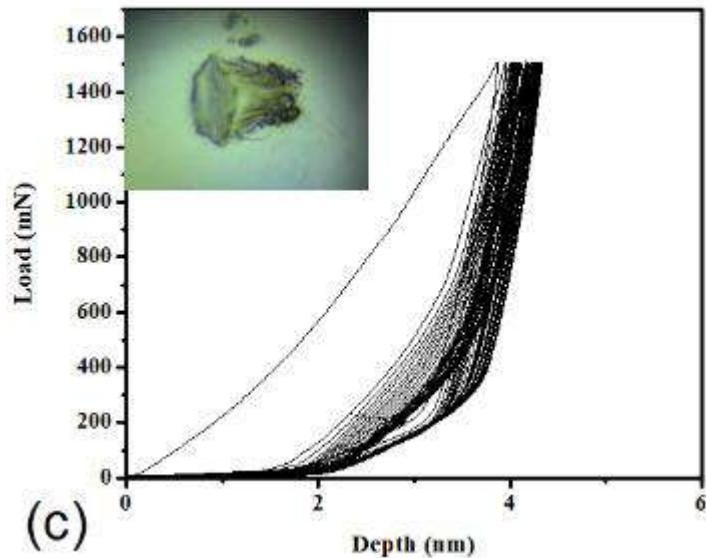


Figura 49. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-3Ta .

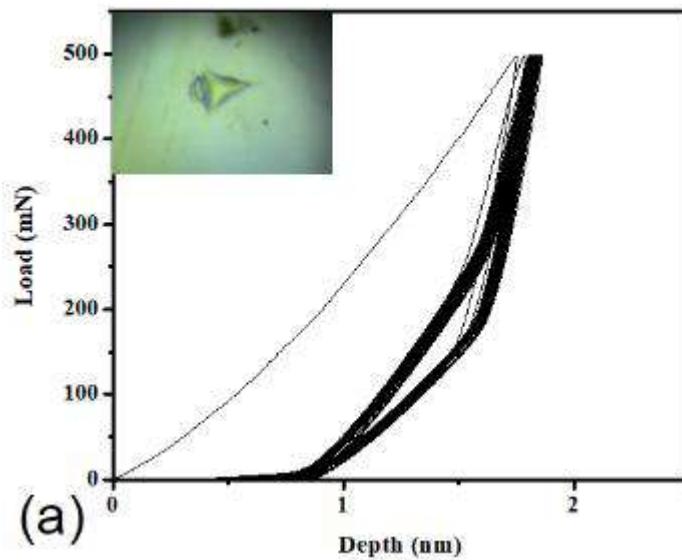


Figura 50. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-4Ta .

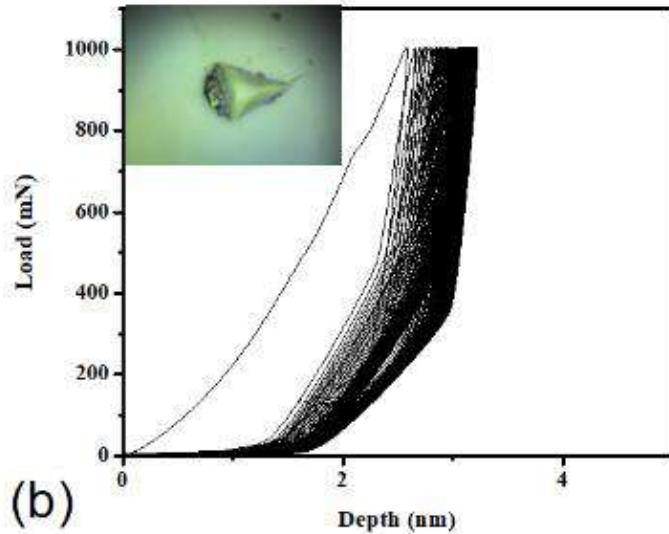


Figura 51. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-4Ta .

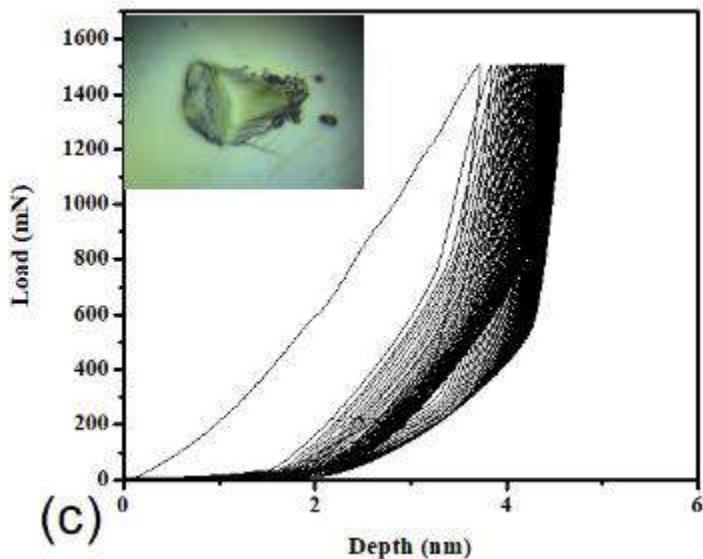


Figura 52. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-4Ta .

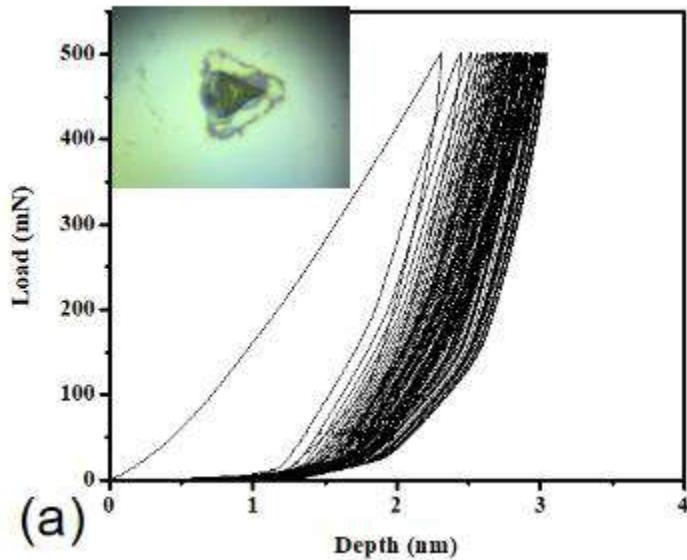


Figura 53. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 500mN en la muestra Ti30Zr-5Ta .

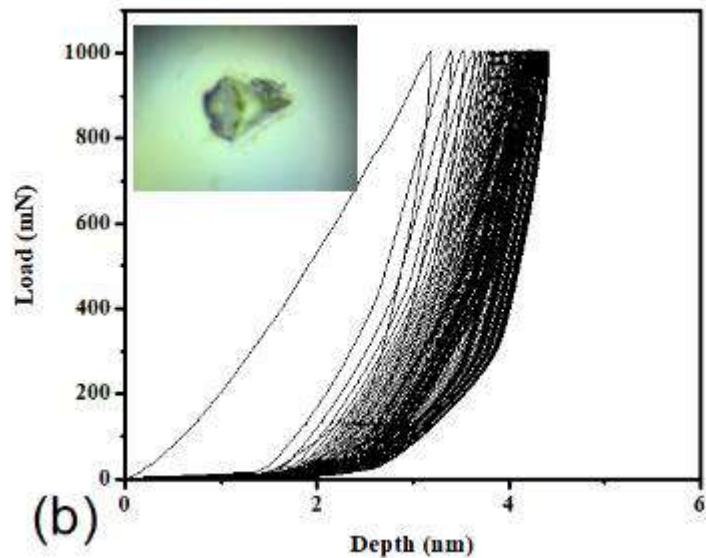


Figura 54. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1000mN en la muestra Ti30Zr-5Ta .

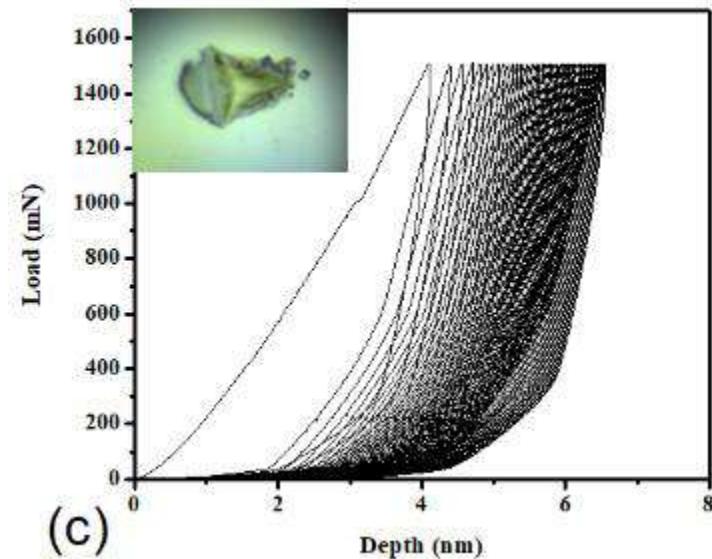
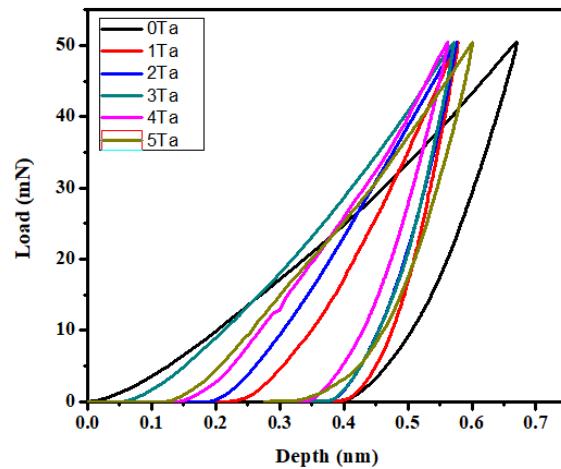


Figura 55. Perfil de huella producida por indentador berkovich y una curva de carga x penetración un modo de prueba cíclica con una carga de 0 a 1500mN en la muestra Ti30Zr-5Ta .

Ordinaria





Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 3

Figura 55. Curvas de carga (P) respecto a la profundidad (Hc) con diferentes cantidades de tantalio en una base de Ti30Zr en modo de prueba ordinaria (convencional)

Tabla 3. Valores de la prueba estándar de las muestras Ti-30Zr(1-5 %)Ta en las gráficas de barra en las pruebas estandar la muestra de 0% de tantalio tiene una dureza menor en donde se comprueba por con la microdureza vickers estandar la dureza el 0 %Ta , tambien en el modulo elastico es igualmente el menor sin embargo en hc es el mayor.

Pruebas estandar			
Muestra	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	hc (um)
0 %Ta	6.38±0.24	101±2	681±11
1 %Ta	8.34±0.24	188 ± 16	571±10
2 %Ta	9.22±0.65	172 ± 15	558.53±18
3 %Ta	8.98±0.27	178 ±11	560±10
4 %Ta	9.50±0.39	211±.20	538±4
5 %Ta	8.70±0.60	141±6	585±15

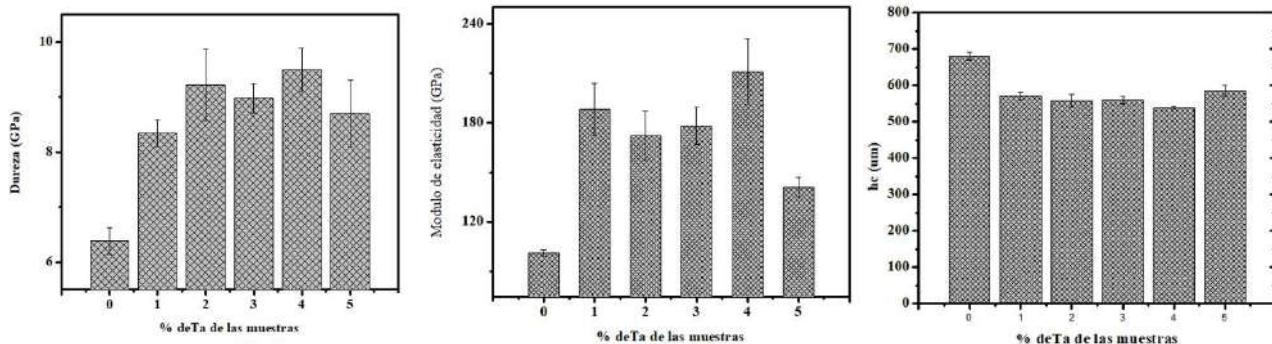
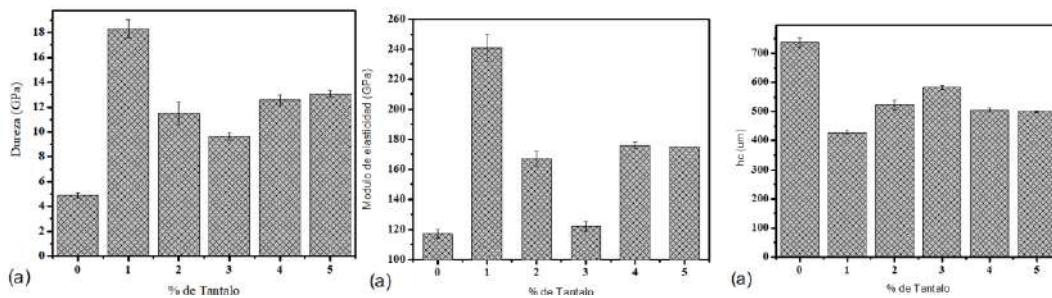
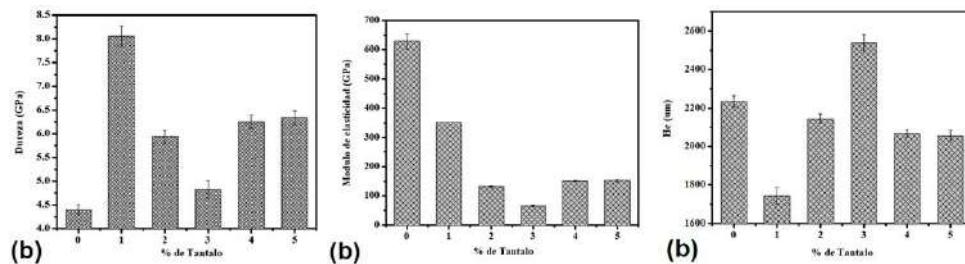


Tabla 4. Valores de la prueba icremental de las muestras Ti-30Zr(1-5 %)Ta.con diferentes cargas.

Pruebas incrementales				
Muestra	Carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	Hc (um)
Ti30Zr0Ta	50mN	4.87±0.24	117±3	738±16
Ti30Zr1Ta	50mN	18.3±0.75	241±9	428±7
Ti30Zr2Ta	50mN	11.51±0.91	167±5	523±16
Ti30Zr3Ta	50mN	9.64±0.30	122±3	582±7
Ti30Zr4Ta	50mN	12.55±0.43	176±2	505±6
Ti30Zr5Ta	50mN	13.07±0.29	175±0.02	500±3



Pruebas incrementales				
Muestra	Carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	Hc (um)
Ti30Zr0Ta	500mN	4.40±0.11	629±27	2233±29
Ti30Zr1Ta	500mN	8.06±0.51	352±0.28	1743±44
Ti30Zr2Ta	500mN	5.93±0.14	131±2	2143±25
Ti30Zr3Ta	500mN	4.82±0.19	66±2	2537±43
Ti30Zr4Ta	500mN	6.25±0.14	151±1.5	2068±20
Ti30Zr5Ta	500mN	6.33±0.15	153±5	2056±25



Pruebas icremental				
Muestra	Carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	Hc (um)
Ti30Zr0Ta	1000mN	2.87±0.11	258±7	4818±91
Ti30Zr1Ta	1000mN	6.75±0.01	1162±9	2555±0.85
Ti30Zr2Ta	1000mN	5.45±0.08	132±2	3123±19
Ti30Zr3Ta	1000mN	3.74±0.11	50±0.16	4069±35
Ti30Zr4Ta	1000mN	6.03±0.25	171.87±5	2932±54
Ti30Zr5Ta	1000mN	5.14±0.006	130±0.80	3198±1

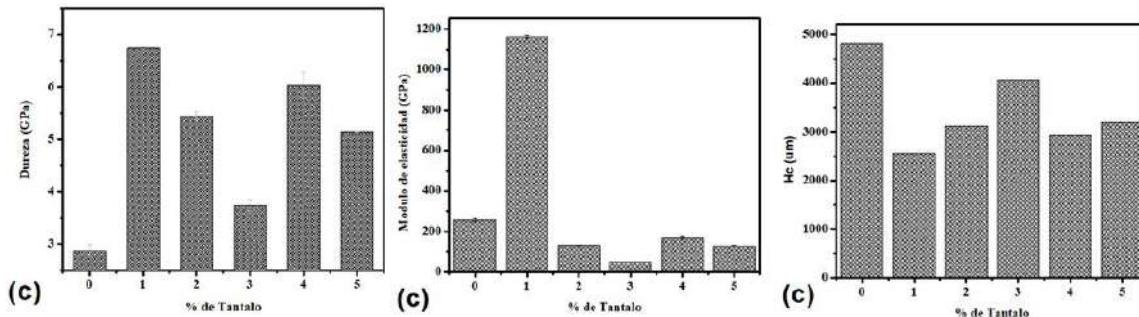
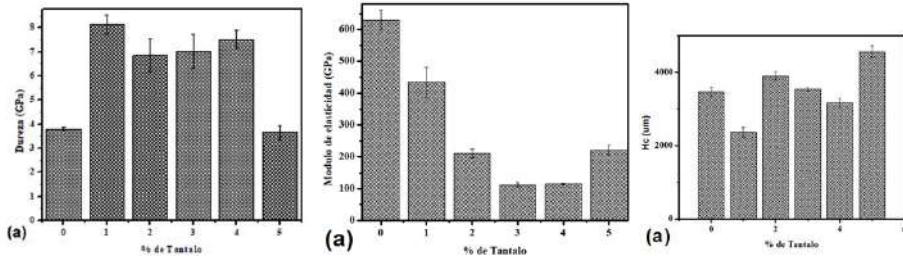
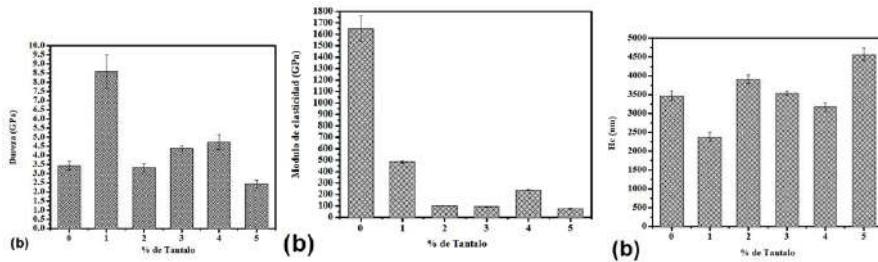


Tabla 3. Valores de la prueba icremental de las muestras Ti-30Zr(1-5 %)Ta.con diferentes cargas

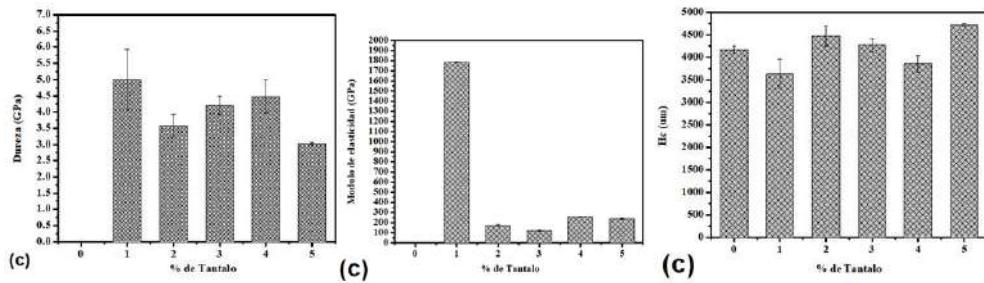
Pruebas ciclicas				
muestra	carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	hc (um)
Ti30Zr0Ta	500mN	3.79±0.06	434±47	2415±25
Ti30Zr1Ta	500mN	8.12±0.39	211±14	1812±42
Ti30Zr2Ta	500mN	6.85±0.68	112±7	2089±90
Ti30Zr3Ta	500mN	7.03±0.70	115±1.6	2061±64
Ti30Zr4Ta	500mN	7.51±0.38	221±14	1852±23
Ti30Zr5Ta	500mN	3.66±0.3	76±3	2765±185



Pruebas cíclicas				
muestra	carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	hc (um)
Ti30Zr0Ta	1000mN	3.44±0.24	1650±112	3474±123
Ti30Zr1Ta	1000mN	8.59±1.10	484±10	2371±128
Ti30Zr2Ta	1000mN	3.32±0.24	100±0.20	3906±116
Ti30Zr3Ta	1000mN	4.37±0.15	92±3	3539±52
Ti30Zr4Ta	1000mN	4.71±0.42	238±7	3174±116
Ti30Zr5Ta	1000mN	2.43±0.20	72±4	4563±166



Pruebas cíclicas				
muestra	carga	Dureza (GPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	hc (um)
Ti30Zr0Ta	1500mN	05±2.33E-05	05±2.33E-05	4166±87
Ti30Zr1Ta	1500mN	5±0.93	1781±6	3634±325
Ti30Zr2Ta	1500mN	3.58±0.35	171±10	4471±224
Ti30Zr3Ta	1500mN	4.21±0.28	123±10	4271±143
Ti30Zr4Ta	1500mN	4.48±0.51	257±3.51	3854±183
Ti30Zr5Ta	1500mN	303±0.04	237±8	4724±24





Conclusiones

Se fabricaron satisfactoriamente aleaciones Ti-30Zr(1-5)Ta mediante el procesamiento de fundición por arco eléctrico.

Las fases presentes en las aleaciones Ti-30 Zr para 4 y 5 % de tántalo fue la martensita α' , mientras que para las aleaciones con 1, 2 y, 3 % at. de tántalo se presentó la fase β -Ti y en todas las muestras de tántalo (1-5 % at. de Ta) se presentó la fase ω . Además, la adición de Ta promovió el endurecimiento por precipitación y solución sólida de la aleación Ti-30Zr.

La microdureza de las aleaciones Ti-30 Zr (1-5 %)Ta son considerablemente mayor a la dureza de la aleación base Ti-30 Zr mostrada en literatura.

La microdureza disminuyó con el contenido de tántalo para la aleación con 1 a 2 % at. de Ta, pero se mantuvo para las muestras con 3 a 4 % at. de Ta; aumentando considerablemente en la muestra con 5 % at. de Ta. En las curvas ordinarias se puede observar que en el 0% de tántalo la profundidad es mayor a la de las otras que alcanzan al 0.5. En las curvas de carga x penetración un modo de prueba incremental se muestran la curva típica de este proceso ,en donde hay más diferencias que en las curvas de carga x penetración un modo de prueba cíclica

En las gráficas de barra en las pruebas estándar la muestra de 0% de tantalum tiene una dureza menor en donde se comprueba por la microdureza vickers muestras estándar la dureza el 0 % Ta , también en el módulo elástico es igualmente el menor sin embargo en hc es el mayor.

En las gráficas de barra en las pruebas cíclicas y incremental por el momento no se va a hablar la que se necesita un poco más de información para hacer un comentario coherente.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 3

Referencias (Times New Roman 12 pt, negrita)

1. Jose Edzná Días Luna,"Estudio de corrosión y propiedades de aleaciones biomédicas Ti-Zr con adiciones de Ta, *tesis de licenciatura*, 2018
2. Salvatierra, Nancy Alicia; Oldani, Carlos Rodolfo; Reyna, Laura; Taborda, Ricardo Alberto Mario."Qué es la biocompatibilidad",*Revista Argentina de Bioingeniería*,06/2009.
3. Joan Lario-Femenía*, Angélica Amigó-Mata, Ángel Vicente-Escuder, Francisco Segovia-López, Vicente Amigó-Borrás, "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes",*Instituto de Tecnología de Materiales*,19 Diciembre 2016
4. Y. Song, D.S. Xu, R. Yang, D. Li, W.T. Wu, Z.X. Guo. *Theoretical Study of the Effects of Alloying Elements on the Strength and Modulus of β -type Bio-titanium Alloys*. Materials Science and Engineering A 260, 269–274, 1999.
5. Lee' Tsunglin,Ueno- Takeshi ,Nomura-Naoyuki,Wakabayashi, Noriyuki -Igarashi, Yoshimasa -Hanawa, Takao , "Compositional Analysis on Mechanical Properties and Biocompatibility of Titanium-Zirconium Alloy",*ADR/AADR/CADR* ,03/20/2013
6. Lee' Tsunglin,Ueno- Takeshi ,Nomura-Naoyuki,Wakabayashi, Noriyuki -Igarashi, Yoshimasa -Hanawa, Takao , "Compositional Analysis on Mechanical Properties and Biocompatibility of Titanium-Zirconium Alloy",*ADR/AADR/CADR* ,03/20/2013
7. Correa, D.R.N., et al., Materials Science and Engineering: C, 2014. **34**: p. 354-359. 10.
8. Xiao, J.F., et al., Materials Science and Engineering: A, 2019. **759**: p. 680-687. 11.
9. Qu, W., et al., Materials Characterization, 2016. **122**: p. 1-5.
10. Sicknan Soares da Rocha, Gelson Luis Adabo, Guilherme Elias Pessan ha Henriques, Mauro Antônio de Arruda Nóbilo. *Vickers Hardness of Cast Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V Alloy Submitted to Heat Treat ments*. Braz Dent J 17(2), 126-129 , 2006.
11. Equo Kobayashi, Shigeru Matsumoto, Hisashi Doi, Takayuki Yoneyama, and Hitoshi Hamanaka. *Mechanical Properties of the Binary Titanium Zirconium Alloys and Their Potential for Biomedical Materials*. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 29, 943-950, 1995.
12. Osamu Okuno, Akira Shimizuzu, Ishi Miura. *Fundamental Study on Tita nium Alloys for Dental Casting*. J. J. Dent. Mater. 4, 708–715, 1985.
13. Y. Etchu, M. Okazaki, H. Noguchi. *Mechanical Properties of Pure Zir conium and Zirconium Alloy Castings (Part II)*. J. J. Dent. Mater. 11, 270–271, 1992.
14. Masatoshi Takahashi, Masafumi Kikuchi, Osamu Okuno. *Grindability of Dental Cast Ti-Zr Alloys*. Materials Transactions, Vol. 50, No. 4, 859-863, 2009.

pato:



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELASTOPLÁSTICAS DE LA ALEACIÓN Ti29Nb_xTa4.6Zr PROCESADA POR FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO

^a*Kevin Villarreal Heredia, ^bDavid Israel Bravo Bárcena, ^cDr.Omar Jiménez Aleman*

^aDepartamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara jal, 44430, México. kevin.villarreal3402@alumnos.udg.mx

^b CONACyT-, Universidad de Guadalajara/CUCEI, Blvd. Gral. Marcelino garcia barragán 1421 olímpica, Guadalajara jal, 44430, México, david.bravo@academicos.udg.mx.

^cDepartamento de Ingeniería de Proyectos, Blvd. Jose Guadalupe Zuno 48, Industrial los Belenes, Zapopan, Jalisco 45157, México, omar.aleman@academicos.udg.mx.

Resumen

En el presente trabajo se estudia el efecto que tiene la variación del tántalo (Ta) en el comportamiento de cuatro aleaciones base Ti29Nb_xTa4.6Zr, sobre la estructura cristalina, fases presentes, microestructura y de la propiedad mecánica de microdureza, procesadas mediante fundición por arco eléctrico. Para el procesamiento de estas aleaciones se realizó una variación del Ta en 2.6, 4, 6, y 8 % atómico, fundiéndolas dentro de un horno de arco eléctrico empleando una atmósfera protectora de argón a 3000 °C. Se presenta la caracterización estructural y microestructural mediante ensayos de Difracción de Rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), respectivamente. Los difractogramas de XRD muestra el predominio de la fase β -Ti, demostrando el efecto estabilizador de la fase Ti- β contenido en las aleaciones a temperatura ambiente. Además, las micrografías obtenidas por FE-SEM mostraron que la fase α -Ti se precipitó en la matriz β -Ti formando granos equiaxiales de esta fase. Los resultados de microdureza mostraron una disminución en esta propiedad al aumentar la concentración del Ta. Se hicieron mediciones con microindentación Vickers para observar el comportamiento mecánico de dureza de la aleación generada; demostrando una reducción de la dureza en la concentración (4-6% at), incrementando de manera exponencial el valor de dureza en una mayor concentración (8% at.) Se realizaron pruebas de indentación instrumentada o nanoindentación para identificar la relación al efecto de adición de Ta al sistema Ti29Nb_xTa4.6Zr determinando un módulo de esfuerzo-deformación (módulo de Young) y la dureza. Además, se realiza una relación entre la dureza y el módulo de Young.

Introducción

En la actualidad el número de personas mayores va en aumento, considerando que en los futuros años habrá más personas que necesiten de biomateriales metálicos debido al desgaste de las articulaciones [1]. Los implantes comúnmente usados para fabricar implantes de cadera, hueso, tornillos, y raíces de dientes [1,9].

Durante décadas se han realizado investigaciones y desarrollos de materiales de titanio y sus aleaciones conteniendo zirconio (Zr), niobio (Nb) y el tántalo (Ta). Estas aleaciones tienen propiedades únicas como: un bajo módulo de elasticidad, mejores propiedades de fatiga en ambientes salinos, y biocompatibilidad mejorada [2,4]. Aun así, continúa habiendo un vacío entre la información disponible



y el entendimiento no solo de sus propiedades, sino también de los mecanismos de falla en estos sistemas [2]. El Ti, Zr, Nb, y Ta demuestran excelente biocompatibilidad y pertenecen a un grupo vascularizado hacia la reacción de tejido [2,7]. Se ha reportado que, de los setenta metales de la tabla periódica, únicamente el Zr y el Ti apoyan el crecimiento osteoblasto y a la osteointegración. Varios estudios han demostrado la plausibilidad de usar Ti en el cuerpo humano las complicaciones a largo plazo asociados a la liberación de iones tóxicos y fatiga de fracturas. Los estudios demostraron que las aleaciones de Ti son viables para materiales ortopédicos, así como biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y fatiga [3,4].

Además de un bajo módulo de Young, propiedades importantes como la memoria de forma, súper elasticidad, entre otras, son necesarias para materiales con aplicaciones biomédicas. Muchos tipos de titanio beta están compuestos de elementos no tóxicos ni alérgenos. Los elementos de más de cuatro elementos de enlace estabilizan la fase β y disminuye la temperatura de transformación. El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión, ya que la rápida absorción del titanio con el oxígeno produce una fina capa superficial de óxido impermeable y por lo tanto protectora. [3,4] Las aleaciones de Ti₂₉NbxTa_{4.6}Zr han demostrado tener una mejor resistencia a la corrosión frente a Ti-6Al-4V, debido a las multicapas de óxido de Ti, Nb y Zr. [6]

Este trabajo se centra en la microestructura y las propiedades mecánicas de cinco aleaciones a base de titanio, Ti₂₉NbxTa_{4.6}Zr, en las que los contenidos de Zr y Ta varían inversamente, oscilando entre el 4% y el 8%. (% en peso) y un incremento del 1% de cada elemento de aleación (Ti-24Nb-4Zr-8Sn, Ti-24Nb-5Zr-7Sn, Ti-24Nb-6Zr-6Sn, Ti-24Nb-7Zr-5Sn, Ti -24Nb- 8Zr-4Sn).

1. Metodología

En la fabricación de las aleaciones se usaron polvos metálicos de Ti, Nb, Zr y Ta, mostrados en la Figura 1, donde se observan morfologías esféricas con tamaño de partícula entre 5 y 40 μm para los polvos de Ti CP y de Ta, para polvos de Nb y Zr fueron observadas irregularidades con tamaño de partícula entre 1 y 50 μm . Antes del procesamiento de los polvos, se hizo la caracterización de los polvos mediante microscopía electrónica de barrida de emisión de campo y difracción de rayos X para establecer la morfología de la naturaleza de los polvos de partida. De acuerdo con el fabricante se tiene una pureza mínima de 99.99%.

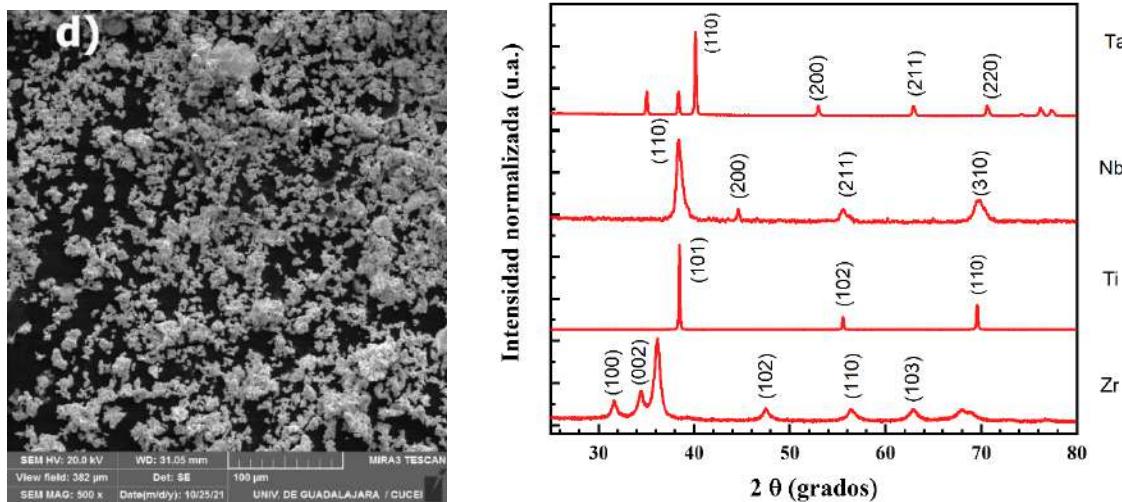


Figura 1.- Micrografías de SEM de los polvos de partida: (a) Ti, (b) Nb, (c) Zr y (d) Ta. (e) patrones resultantes de XRD de los polvos de partida.

En las aleaciones de Ti-24Nb4.6xTa ($x: 13, 20, 30, y 40\% \text{ wt.}$). Se estableció el Nb en 24 % en wt., el Zr en 4.6 % en wt. y el titanio se usa como balance. Para identificar mejor las muestras se realiza una nomenclatura, mostrada en la Tabla 1. Se realizó el cálculo del balance de cada uno de los elementos para procesar las muestras con un peso total de 20g.

Tabla 1. Composición elemental de cada una de las aleaciones procesadas.

Elemento	Peso atómico (gr/mol)	Ti29Nb13Ta4.6Zr	Ti29Nb20Ta5Zr	Ti29Nb30Ta5Zr	Ti29Nb40Ta5Zr
		Cantidad a pesar (gr)	Cantidad a pesar (gr)	Cantidad a pesar (gr)	Cantidad a pesar (gr)
Ti	47.867	10.68	9.28	7.28	5.28
Nb	92.9064	5.8	5.8	5.8	5.8
Ta	180.9479	2.6	4	6	8
Zr	91.224	0.92	0.92	0.92	0.92

Cuando se ha establecido la composición de las aleaciones se mezclaron los polvos, se colocaron en moldes de acero inoxidable de 10mm de diámetro, después se compactaron con la ayuda de una prensa hidráulica. En donde se consiguieron tres gránulos (compactados) de cada aleación. Las briquetas se ponen en un horno de arco eléctrico, de la marca Arc Melt Furnace TA-200 (Figura 2). Para prevenir reacciones químicas entre las aleaciones y el medio ambiente, se usó un vacío de -50MPa donde se



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: # 3

inyectó argón al inicio del proceso, realizando una purga de la atmósfera oxidante mediante inyección de argón, se repitió tres veces. La temperatura de fundición fue alrededor de 3000°C. [5] Con el horno encendido se asegura que las muestras se fundieran durante cinco minutos. El proceso de fundición se repitió cinco veces, asegurando uniformidad de las muestras. θ



Figura 2.- Horno de arco eléctrico Arc Melt Furnace TA-200. Modificada de (Arc Melt Furnace TA-200 - Materials Research Furnaces, LLC).

Cuando el material está en lingotes, se dividen en tres partes por cada lingote, usando electroerosión por hilo (Figura 3). Se les adhirió una tuerca metálica en la parte trasera del corte, para seguir trabajando con la muestra y dar seguimiento a su correcta preparación superficial. Se les monta en resina para su fácil manejo.



Figura 3.- Ejemplo de las muestras obtenidas del procesamiento de fundición por arco eléctrico y seccionamiento de estas.

Las muestras (Figura 4) se desbastaron con hojas de papel lija de carburo de silicio para uso con agua con grado 400, y se lija hasta llegar a un grado más fino de 2500. Después, se utilizó un agente abrasivo de pulido, una solución de alúmina con tamaño de partícula de $3\mu\text{m}$, despues se usó una solución de alúmina de $1\ \mu\text{m}$. Las muestras se pulieron para darle un acabado espejo con sílica coloidal con un tamaño de partícula de promedio de $0.05\ \mu\text{m}$, y despues $0.02\ \mu\text{m}$. Por último, las muestras pasan por un baño ultrasónico empleando alcohol y agua destilada para retirar residuos de agentes abrasivos que pudieran encontrarse en la superficie de las muestras.

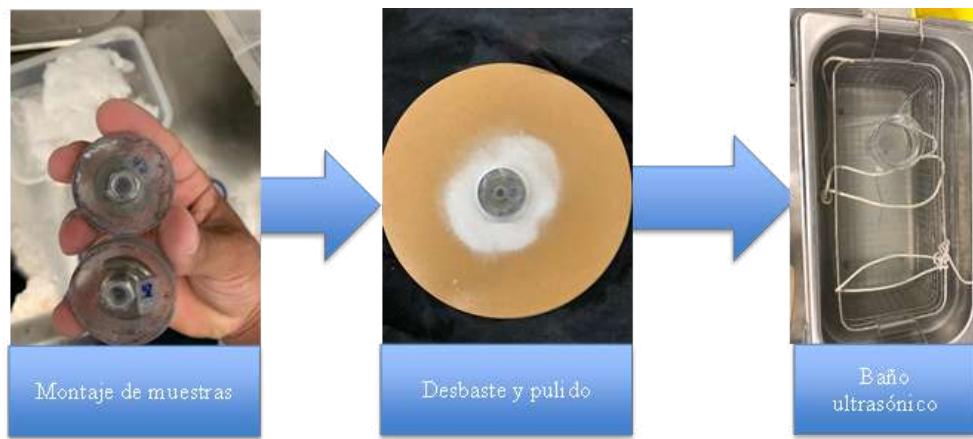


Figura 4.- Diagrama esquemático de la preparación de las muestras.

Identificación de estructura cristalina y fases presentes por medio de Difracción de Rayos X (XRD).

Se utilizó XRD para determinar las estructuras cristalinas y las fases presentes de las muestras. La producción de rayos X se logra mediante tubos sellados al vacío, ánodos giratorios o radiación de sincrotrón (Fig. 5). Se calienta un alambre de tungsteno, liberando electrones, acelerados por un potencial alto, los electrones golpean la muestra, emitiendo rayos X. Los rayos X viajan en una estructura cristalina, siendo difractados por diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Cada pico de interferencia constructiva capturado y trazado en el patrón de difracción es único para cada material y estructura cristalina (fase), y se interpretan en función de estos análisis en el ángulo de difracción (2Θ)

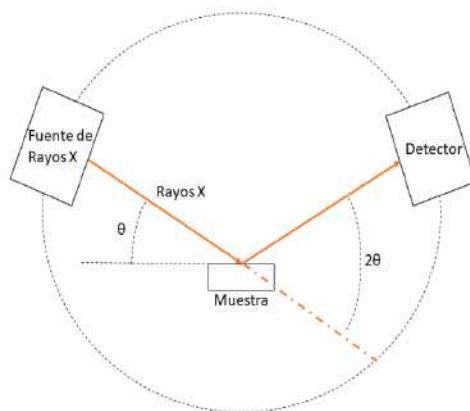


Figura 5.- Esquema representativo de la Difracción de Rayos X.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: # 3

El difractómetro, PANalytical modelo Empyrean (Figura 6). Trabaja con radiación K α , usando una lámpara de cobre. Se empleó una configuración Praga-Brentano. Con los parámetros siguientes: un voltaje de 40kV, una corriente de 30 mA, un barrido de 20° a 90° en 2 Θ con pasos de 0.02 grados durante 15s.



Figura 6.- Equipo utilizado para XRD.

Análisis de microestructura por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para poder observar y analizar la microestructura se hizo un ataque químico, sobre la superficie de cada una de las muestras para poder observar mejor el contraste en la superficie con el objetivo de visualizar la microestructura poniendo una influencia bastante controlada en el perfil de la superficie o en las propiedades ópticas como puede ser en los límites de grano, fases o superficies del grano, permitiendo la inspección de microscopía electrónica de barrido y le uso de filtros ópticos en el mismo. Se usó una solución de Kroll: 100 mL de agua destilada, 6 ml HNO y 3 mL HF, por inmersión durante 120 segundos, con el fin de observar y analizar la microestructura de las muestras, se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) modelo MIRA 3 LMU de la marca Tescan (Figura 7). El cañón de electrones se situó a una distancia de trabajo de 15 mm de la muestra, usando un potencial de aceleración de 20 kV, con distintas magnificaciones.



Figura 7.- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

Microindentación Vickers

La caracterización mecánica de las diferentes aleaciones se realiza con ensayos de microdureza Vickers. Usando como guía la metodología explicada en ASTM E384-22 [11] para obtener los valores de la microdureza. Empleando un microdurómetro Vickers Future Tech FM800 (Figura 8) para desarrollar las indentaciones se aplicaron 10 pruebas: 5 en posición horizontal y 5 en posición vertical en forma de cruz, aplicando una carga de 500gf con un tiempo de permanencia de 15 segundos. Para la obtención de los valores de dureza se hace la medición de las huellas mediante análisis de las micrografías resultantes. Se miden la diagonal 1 y diagonal 2 usando el software Image Pro Plus V6.0.0.



Figura 8.- Izquierda: Microdurómetro Vickers Future Tech FM-800. Derecha: Análisis de las huellas con la ayuda del software Image Pro Plus.

Indentación instrumentada

Para establecer el efecto de adición del Ta en el sistema Ti₂₉NbxTa_{4.6}Zr para la propiedad de super elasticidad y/o memoria de forma. Se ha diseñado un plan experimental de pruebas de nanoindentación. Empleando el equipo de nanoindentación de la marca NANOVEA modelo CB-500, Figura 9. Siguiendo la metodología en la norma ASTM E2546 [12]. Se hace uso de un penetrador (indentador) Berkovich donde se usa una carga convencional de hasta 50 mN (mili-Newtons), se efectúan 10 nanoindentaciones para cada una de las muestras para tener más confiabilidad estadística. Se obtienen 10 cargas de curva (P) respecto a la penetración (h_c) siendo automáticamente registradas. Siendo analizadas con su relación entre la dureza y su módulo de elasticidad.

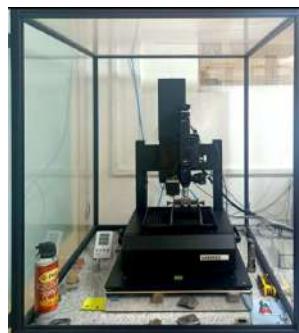


Figura 9.- Equipo de nanoindentación de la marca NANOVEA modelo CB-500.

Resultados

En la Figura 10 se presenta los patrones de difracción de rayos X de las diferentes aleaciones aquí estudiadas. Para la indexación de los picos se empleó como referencia las cartas de referencia PDF 44-1288, se observa una constante para la presencia de la fase β del titanio, siendo el plano (110) característico de dicha fase. Se observan picos característicos repetidos a través del gráfico. La estabilidad de la fase β -Ti se debe a la adición de los aleantes Nb y Ta. Asimismo, empleando la carta de referencia de Ta (PDF 04-0778), podemos observar pequeños picos de difracción para el Ta, la segregación se suele ocurrir en el enfriamiento de la aleación desde su punto de fusión. Una textura es observada para esta aleación en los planos (200) y (211), estos cambios en la textura pueden estar relacionados con diferentes velocidades de enfriamiento durante la solidificación. En este tipo de aleaciones, la fase β -Ti se mantiene por completo mediante un enfriamiento rápido, siendo uno de los parámetros importantes para la formación de su microestructura.

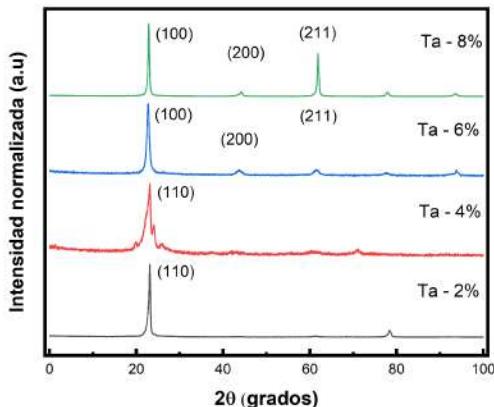


Figura 10.- Patrones de XRD resultantes de las muestras procesadas con diferentes niveles de composición.

Como se puede observar en la Figura 11, se observan los límites de grano equiaxiales en su mayoría del tipo β -Ti, corroborando la información obtenida de los resultados de los ensayos de XRD de las muestras; confirmando la presencia de la fase β del titanio independientemente de la variación en el contenido de Ta. En la Figura 9d), se puede apreciar con mayor claridad los límites de grano. Mostrando una correlación directa entre la composición de la muestra y la fase β del Titanio [2].

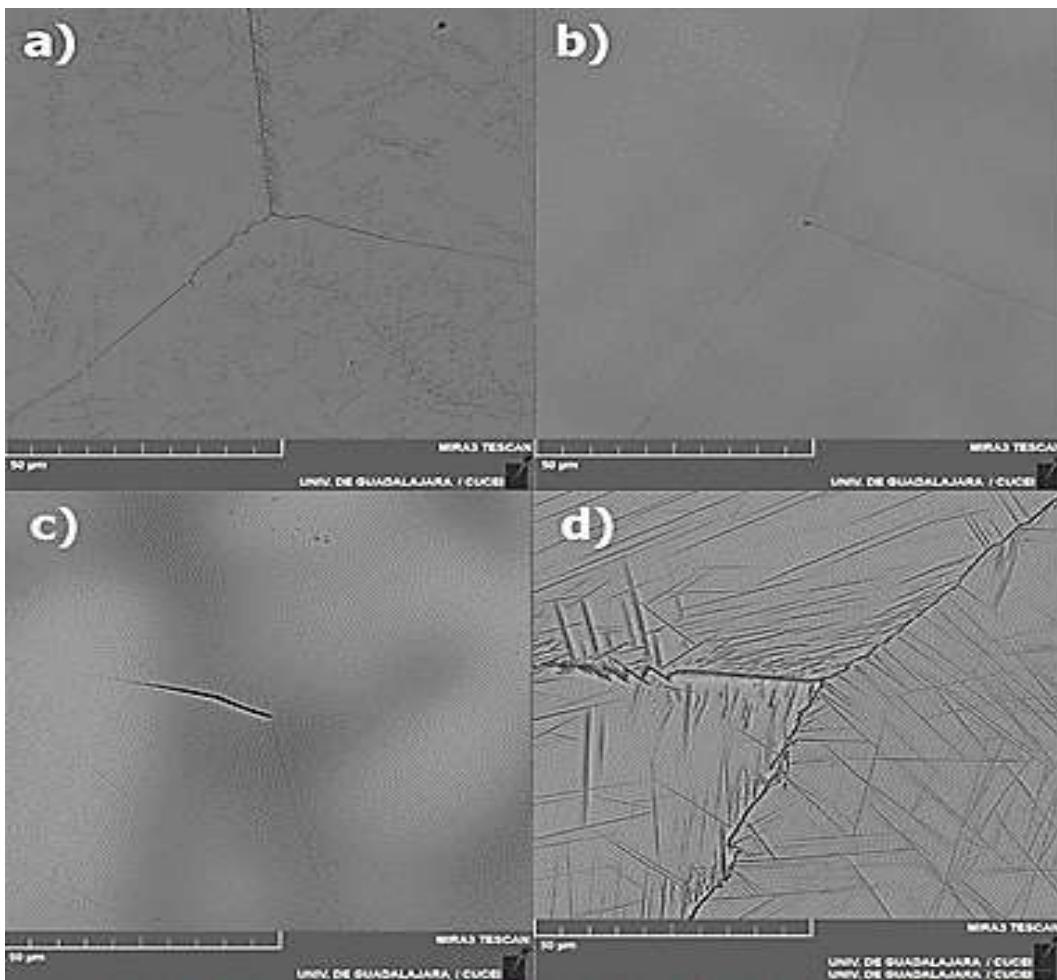


Figura 11.- Imágenes obtenidas de SEM donde se puede ver la fase b -Ti. a) Ti-Ta2.6 b) Ta 4% c) Ta 6% d) 8%

En la Figura 12 se muestra la gráfica con los valores de obtenidos de la microdureza Vickers para las aleaciones Ti29Nb_xTa4.6Zr indicando las desviaciones estándar para cada uno de los porcentajes (2-8%) a partir de las mediciones de las huellas en el ensayo de la microdureza. Analizando los resultados (Tabla 2), en este trabajo se observa una disminución de la microdureza de las muestras al incrementar el % de Ta en 4 % at. de Ta y se observa la misma tendencia para el 6 % at. de concentración de Ta. Mientras que en la concentración de 8 % at. de Tase observa un aumento considerable en la microdureza.

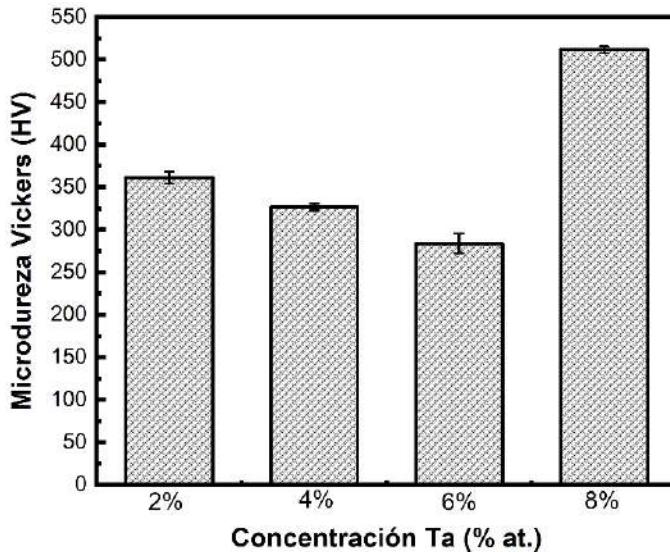


Figura 12. Valores experimentales de microdureza de las muestras Ti29Nb(2-8%)Ta4.6Zr.

Tabla 2. Valores de dureza (Vickers) de las muestras Ti29Nb_xTa4.6Zr

Concentración Ta (% at.)	Microdureza Vickers	Desviación Estándar
2.6%	361.23	7.02
4%	326.57	4.17
6%	283.74	11.58
8%	511.57	4.00

Para poder analizar los datos de indentación instrumentada. Se realiza mediante el método Oliver y Pharr [13], el método más usado para medir la elasticidad y el módulo de Young haciendo uso de la curva carga-descarga. Cabe destacar que este método llega a tener hasta un 25 % de error ya que solo se toma en cuenta el hundimiento elástico y el área de contacto determinada por la forma del indentador. La ecuación (1) es usada para determinar el área proyectada del indentador Berkovich, utilizado para desarrollar los presentes resultados.

$$A = \sqrt{3hc^2\phi} = 24.49hc^2 \quad (1)$$

En la Figura 13 se muestran las curvas carga-profundidad de indentación, donde podemos observar

cómo varía la profundidad de indentación para cada una de las muestras, dichas profundidades y atribuyendo la ecuación (1) nos indica el valor de la dureza de las muestras. Donde para profundidades menores la dureza es mayor. Asimismo, el tamaño de las huellas de indentación exhiben el mismo comportamiento, para huellas con dimensiones menores el valor de la dureza es mayor. Existe una mayor penetración en la muestra de 6 % at. de Ta y donde hay una menor penetración y una curva más estrecha es en 8 % at. de Ta; esto es comparable con los resultados obtenidos y una consistencia en los resultados.

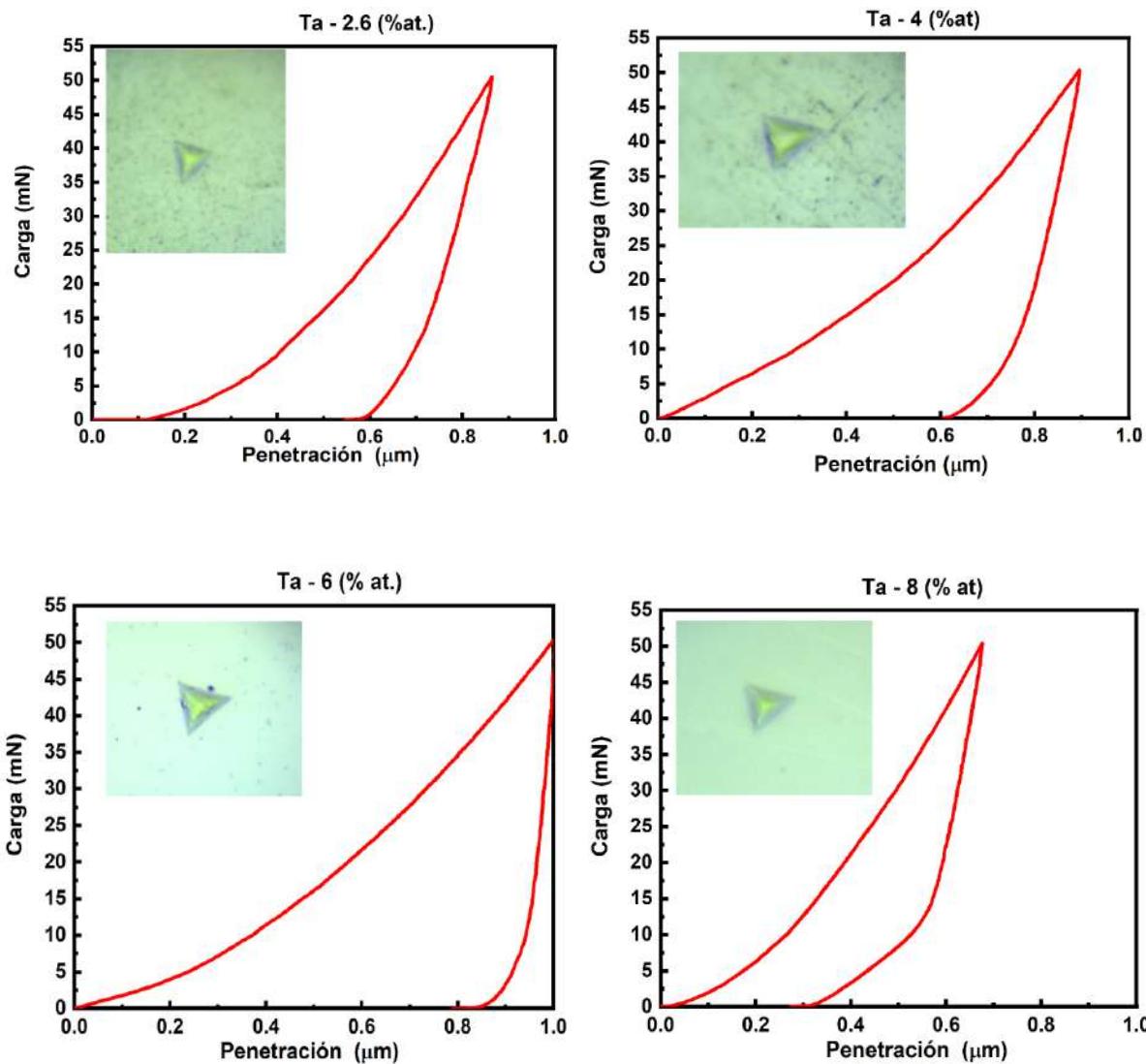


Figura 13. Gráficas carga vs penetración y su respectiva huella de indentación de las aleaciones Ti29Nb4Ta4.6Zr.

Empleando una carga de 50 mN.

Se realizaron ocho nanoindentaciones para cada una de las muestras usando el software del equipo en la que se registran cada una de las indentaciones que se realizaron. Se realiza una limpieza de los datos debido a que algunas indentaciones marcan valores negativos o demasiado alejados. Se hace un promedio de valores y una desviación estándar; se graficaron los valores con más aproximación a estos. En la Tabla 3 se muestran los valores promedio para cada una de las concentraciones y sus desviaciones estándar para los valores de dureza (GPa) y módulo de elasticidad, respectivamente. Los valores de dureza exhiben un comportamiento similar al presentado por los ensayos de microindentación; se ratifican los resultados obtenidos para ambas caracterizaciones. Por otro lado, se observa una reducción en el módulo de elasticidad, el cual aumenta conforme aumenta la concentración del Ta.

Tabla 3. Resultados obtenidos de dureza y módulo de elasticidad reducido.

Concentración Ta (% at.)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidad reducido (GPa)
2.6%	3.99 ± 0.08	63.72 ± 0.61
4%	3.30 ± 0.11	85.67 ± 4.69
6%	2.27 ± 0.07	169.10 ± 18.79
8%	6.07 ± 0.13	114.86 ± 12.50

En la Figura 14 se presenta el comportamiento y la relación que existe entre la dureza y el módulo de elasticidad reducido. Se puede observar que hay una correlación entre el módulo de Young siendo más bajo que el valor de la dureza y se observa el comportamiento atípico en la concentración de Ta de 6 % at. Mientras que para el valor en Ta de 8 % at. se observa un incremento significativo en su dureza y una conservación relativa a su dureza.

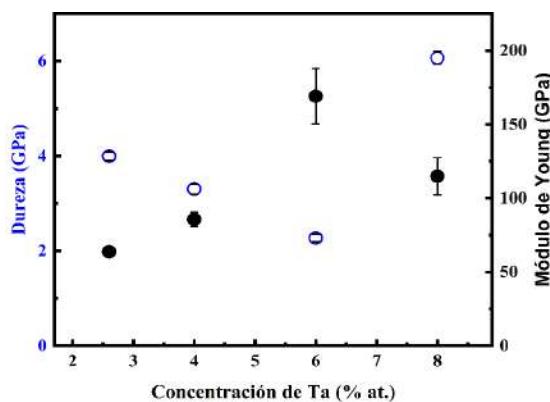


Figura 14. Comportamiento de la dureza y el módulo de elasticidad reducido de las diferentes aleaciones trabajadas en el presente estudio.



Conclusiones

En este trabajo se presentan cinco aleaciones Ti₂₉NbxTa_{4.6}Zr donde se varía el porcentaje del Ta, donde se ha reportado con anterioridad en sus aplicaciones biomédicas frente a opciones más comerciales y sus ventajas por sus propiedades como: resistencia a la corrosión, un módulo de Young bajo, resistencia a la fatiga.

En el difractograma de XRD se observó que las muestras presentan picos de estructuras cubicas centradas en el cuerpo del Ti presentes en la fase β -Ti. En las fotomicrografías obtenidas por SEM, se observaron los granos equiaxiales tipo β , confirmando lo ya mostrado con los difractogramas.

La microdureza se mantuvo a un nivel estable a 2.6 % at. de Ta mientras que disminuyó con el contenido de tantalio para la aleación con 4 y 6 % at. de Ta; aumentando considerablemente en la muestra con 8 % at. de Ta.

Referencias

1. Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials. In Materials Science and Engineering (Vol. 243).
2. Zardiackas, L. D., Kraay, M. J., Freese, H. L., & ASTM International. (2006). Titanium, niobium, zirconium, and tantalum for medical and surgical applications. ASTM.
3. Gil, F. J., & Planell, J. A. (n.d.). R I O M E C A N I C A-O R I G I N A L E S Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones I. INTRODUCCION.
4. Venugopalan, Ramakrishna., & Wu, M. Hsiung. (2006). Medical Device Materials III : Proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2005, November 14-16, 2005, Boston, Massachusetts, USA. ASM International.
5. Froes, F. H. (n.d.). Titanium : physical metallurgy, processing, and applications.
6. Gunawarman, Giatmana, D. D., Ilhamdi, Affi, J., Fonna, S., Niinomi, M., & Nakai, M. (2018). Corrosion resistance of new beta type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in artificial saliva solution. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 352(1).
7. Revell, P. A. (Peter A., & Institute of Materials, M. (2008). Joint replacement technology. CRC Press.
8. Designation: E3 – 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1. (n.d.). <https://doi.org/10.1520/E0003-11>
9. Designation: E407 – 07 (Reapproved 2015) '1 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys 1. (n.d.). <https://doi.org/10.1520/E0407-07R15E01>
10. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials 1. (n.d.). www.astm.org
11. ASTM. (n.d.). Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials 1. www.astm.org
12. ASTM. (n.d.). Standard Practice for Instrumented Indentation Testing 1. <https://doi.org/10.1520/E2546-15>
13. Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 7(6), 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>

ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE ALEACIONES BIOMÉDICAS Ti-25Ta-xSn OBTENIDAS POR SINTERIZACIÓN EN ATMÓSFERA DE VACÍO.

Laura Paola Quintero Mendoza

División de ciencias básicas, Departamento de física. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías. Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán #1421.esq.Calzada olímpica. C.P 44430.Guadalajara Jalisco. México. Correo laura.quintero4398@alumnos.udg.mx

Asesor: *Dr. Reynier Suárez Martínez*

CONACyT-Universidad de Guadalajara CUCEI, Ciudad Universitaria, Boulevard Marcelino García Barragán 1421,
Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México.

reynier.suarez@academicos.udg.mx

CoAsesor: *Dr. David Israel Bravo Bárcenas*

CONACyT-Universidad de Guadalajara CUCEI, Ciudad Universitaria, Boulevard Marcelino García Barragán 1421,
Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México.

david.bravo@academicos.udg.mx

Resumen.

Las aleaciones de titanio (Ti) se están utilizando con éxito como materiales para equipos médicos y bio-implantes debido a sus buenas propiedades mecánicas, electroquímicas y biocompatibilidad con los fluidos y tejidos del cuerpo humano. Sin embargo, la investigación para optimizar estas propiedades es constante y una de las tendencias es estudiar el efecto de combinar varios elementos con el titanio formando aleaciones binarias y terciarias. También se intenta utilizar métodos de fabricación que reduzcan los costos con el objetivo de hacer cada vez menos exclusivo el uso de estos materiales en los implantes. En este proyecto se fabricaron aleaciones base titanio con adiciones de tántalo y estaño, partiendo de polvos de estos elementos, por sinterización en atmósfera de vacío, a 1300 °C durante 60 minutos. Se obtuvieron muestras con composiciones Ti-25Ta-xSn ($x = 0, 2, 5$ y 8% en volumen). En la caracterización de estos materiales se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para identificar la morfología y características de la microestructura, apoyando estos análisis con Difracción de Rayos X (XRD), donde se identificó los tipos de estructuras cristalinas y fases presentes. Se realizaron cálculos de densidad relativa y porosidad de las muestras, así como, una evaluación de propiedades mecánicas, con estudios de microdureza y de propiedades electroquímicas a través de ensayos de polarización potenciodinámica para evaluar la resistencia a la corrosión en fluido corporal simulado.

Introducción.

Hasta el siglo XVIII los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata, siendo en el siglo XIX cuando empezaron a utilizarse los aceros, y posteriormente aparecieron los aceros inoxidables, las aleaciones CrCoMo, siendo a partir de 1940 cuando se introdujeron el titanio y sus aleaciones en el campo de la medicina. Fueron Bothe, Beaton y Davenport los que, mediante la implantación en animales, observaron su excelente biocompatibilidad, comparable a la del acero inoxidable o a la del Vitallium (CoCrMo). La baja densidad respecto al acero inoxidable AISI 316 y las aleaciones CoCrMo y CoNiCrMo, junto a sus propiedades mecánicas y su excelente

resistencia a la corrosión, hacen del titanio un biomaterial de sumo interés para su aplicación en implantes quirúrgicos.[1]

La clasificación de los biomateriales puede realizarse atendiendo a su comportamiento cuando se implantan o bien atendiendo a su naturaleza química. En el diseño de una prótesis pueden combinarse varios productos, los biomateriales sintéticos se clasifican en cuanto a su naturaleza según tres grandes grupos: Metálicos (Aleaciones de titanio, aceros inoxidables, aleaciones CoCrMo, etc), Cerámicos (Óxidos de aluminio, aluminatos de calcio, óxidos de titanio, etc), Polímeros (Siliconas, teflón, nylon, etc) y un cuarto grupo, menos extendido, lo componen los semiconductores para el diseño de aquellos implantes que, por ejemplo, requieran biosensores. A todos estos habría que añadir los materiales de origen biológico.[2]

Aunque el titanio por sí solo tiene excelentes propiedades para aplicaciones biomédicas se investiga constantemente la posibilidad de potenciarlas al alearlo con otros elementos tales como el niobio (Nb), el circonio (Zr), el molibdeno (Mo), el tantalio (Ta), el cobre (Cu), el estaño (Sn), entre otros, que no sean tóxicos, ni provoquen alergias o procesos inflamatorios una vez utilizados en los implantes. Las aleaciones Ti-Ta han generado atención debido a la combinación de alta resistencia, relativamente bajo módulo de elasticidad y una resistencia a la corrosión equiparable a la del Ti puro. Además, se ha estudiado que adicionar 5 % de Sn a una aleación Ti-35Ta (% at), mejora la resistencia a la corrosión. [3]

Por otro lado, se ha reportado que la aleación Ti-23Ta-3Sn (% at) resultó ser un material excelente biocompatibilidad luego de realizar pruebas de liberación de iones, citotoxicidad, así como adhesión y proliferación celular. [4]

La pulvimetallurgia es una tecnología basada en el prensado de polvos en moldes de metal y la consolidación del material por calentamiento y control de temperatura. La fabricación de componentes se inicia con la mezcla de los polvos metálicos, cerámicos o mezcla de estos con un lubricante y aditivos para fomentar la adhesión. Esta mezcla es compactada dentro de un molde con la forma deseada mediante la aplicación de presión, que para el caso de aceros sinterizados oscila entre 400 y 700 MPa (Randall, 1989). Después de la compactación, el polvo toma las propiedades de un sólido y dicho estado del proceso se denomina usualmente “en verde”. Posteriormente, se realizan procesos como el sinterizado bajo atmósfera controlada, ya sea en vacío o con el uso de gases (Ar, H₂, N₂, entre otros) para lograr la unión metalúrgica entre las partículas. Tras el sinterizado, algunas piezas son utilizadas directamente en la condición de sinterizado mientras que otras son sometidas a operaciones secundarias de acabado (mecanizado, calibrado, impregnación de aceite, recubrimientos, entre otros) o tratamientos térmicos (nitruración, temple, entre otros).[5]

En este proyecto se caracterizará la microestructura y se evaluarán propiedades mecánicas y electroquímicas de aleaciones Ti-25Ta-xSn (x = 0, 2, 5 y 8 % vol) fabricados por sinterización en condiciones de vacío a 1300 °C durante 60 minutos, para valorar la posibilidad de utilizar los materiales con estas composiciones como biomateriales.

Metodología

Los materiales estudiados en este proyecto se obtuvieron a partir de polvos de titanio comercialmente puro (Ti-CP), tántalo (Ta) y estaño (Sn) de alta pureza (99,9 %).

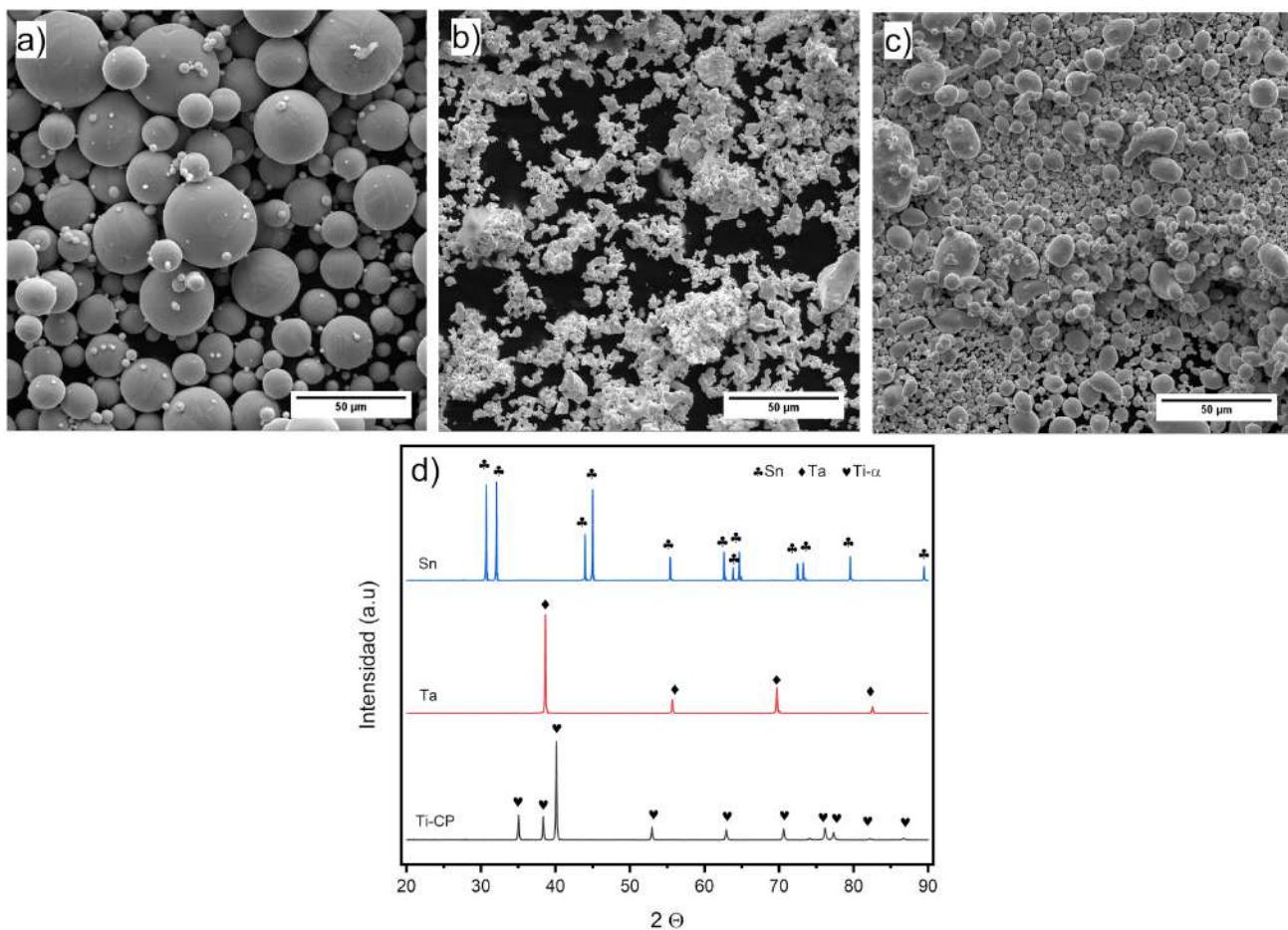


Figura 1.- Imágenes SEM a) polvos de Ti b) polvos de Ta c) polvos de Sn
d) Difractogramas de los polvos de partida.

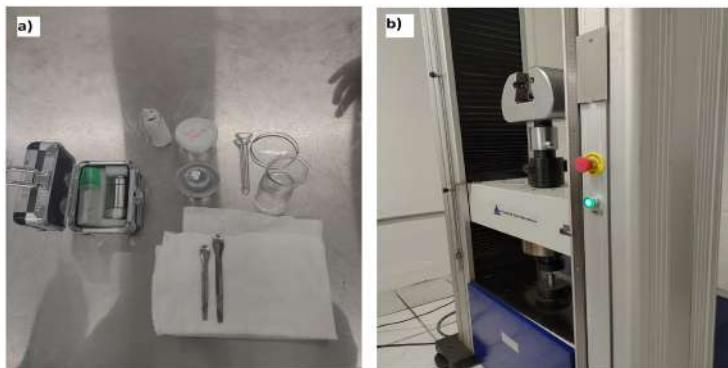
En la Figura 1 (a, b y c) se observan las características y tamaños de partículas de estos polvos. Los polvos de titanio tienen forma cilíndrica y un tamaño de partícula entre 5 y 45 um. Los polvos de Ta y Sn presentan formas más irregulares y tamaños de partículas también en un rango amplio, pero de menores dimensiones. En el difractograma de rayos X se visualizan los picos característicos de estos materiales en estas condiciones.

El paso siguiente fue calcular las masas de los polvos que son requeridas para conformar las aleaciones con las composiciones en % volumen que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición en porcentaje de volumen de las distintas aleaciones utilizadas.

Composición en % Vol			Masa (g)		
Ti (CP)	Ta	Sn	Ti (CP)	Ta	Sn
75	25	0	0.9564	1.1741	0
73	25	2	0.9309	1.1741	0.0412
70	25	5	0.8926	1.1741	0.1030
67	25	8	0.8544	1.1741	0.1648

Proceso de compactación: Comienza mezclando las masas de los polvos para cada composición (Tabla 1) y agregando una gota de aglutinante (PVA) para facilitar la adhesión entre los polvos de diferente naturaleza. Posteriormente las mezclas se colocaron en dados de 10 mm de diámetro (Figura 2a) lubricados con estearato de zinc para facilitar la extracción de la muestra en verde luego de la compactación. El proceso de compactación se realizó en una máquina universal de ensayos (Figura 2b) aplicando una carga de 32 KN (400 MPa). El ciclo de prensado isostático en frio fue de tres etapas: primero se aplicó una precarga de 2 KN durante 15 s, luego se aumenta la carga con una velocidad de 0.1 KN/s hasta el valor máximo, manteniéndola durante 15 s y finalmente se libera la carga a la misma velocidad que se aplicó. La muestra se extrae con ayuda de un eyector y aplicando presión con la máquina en dirección inversa a como se realizó la compactación.

*Figura 2.- a) Dado y Material para compactación b) Máquina Universal de ensayos.*

Sinterizado de las muestras: El proceso de sinterización se efectuó en un Horno de Tubo, con control automático de temperatura marca Thermoelectric inc. modelo TH1200 (Figura 3) en condiciones de vacío. Se realizaron rampas isotérmicas partiendo de temperatura ambiente, a razón de 10 °C/min, hasta 500 °C, esta temperatura se mantiene durante 45 minutos para eliminar el aglutinante usando en la compactación (PVA), luego se continúa calentando hasta llegar a la temperatura de sinterizado, 1300 °C, manteniéndola durante 60 minutos. Posteriormente se efectúa un enfriamiento lento dentro del horno y se extraen las muestras.



Figura 3.- Horno de tubo programable utilizado para el proceso de sinterizado.

Preparación metalográfica y Caracterización Microestructural: Las muestras sinterizadas fueron seccionadas en una cortadora de precisión y preparadas mecanográficamente mediante el desbaste con lijas de SiC con un tamaño de grano desde 120 hasta 2500, con el fin de borrar las imperfecciones producidas por el corte. Luego se llevó a cabo un proceso de pulido, hasta obtener un acabado espejo, con soluciones de alúmina de 3 μm , 1 μm , 0.05 μm y silice coloidal de 0.02 μm . Las muestras preparadas fueron lavadas en baños ultrasónicos de acetona y alcohol isopropílico durante 10 minutos cada una con la finalidad de eliminar los residuos de los procesos de lijado y pulido. Posterior a la limpieza de los materiales se realizó un ataque químico con solución Kroll (5 ml de HNO_3 , 1.5 ml HF y 100 ml de H_2O destilada) para revelar las microestructuras. El estudio microestructural se realizó en un microscopio óptico (Nikon Eclipse Ma 100) y un microscopio electrónico de barrido (SEM TESCAN). (Figura 4)

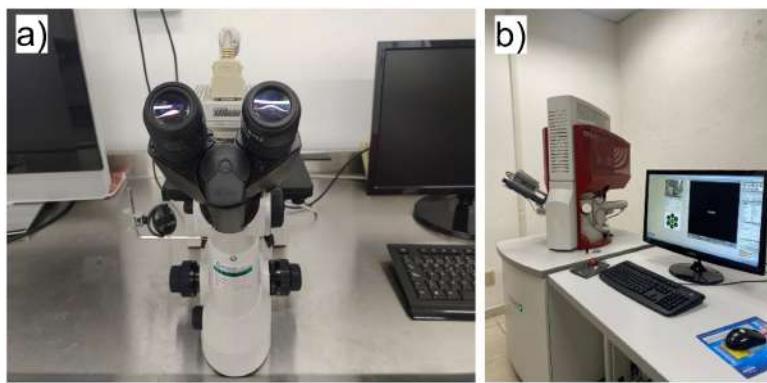


Figura 4.- a) Nikon eclipse Ma 100 b) SEM (TESCAN).

Ensayos de XRD: Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X en un difractómetro PANalytical Empyrean (Figura 5 a), con configuración Bragg-Brentano y radiación Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 kV y corriente de 30 mA. El análisis se hizo con un tamaño de paso de 0.02 $^{\circ}/\text{s}$ en un rango de 20 a 90 en 2θ , para identificar las fases presentes tanto en los polvos precursores como en los materiales procesados.

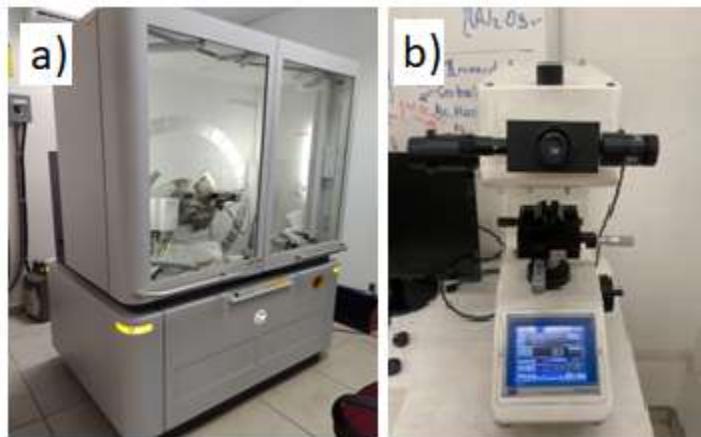


Figura 5.- a) Difractómetro de Rayos X. b) Microdurómetro.

Cálculo de densidad relativa y porosidad: Se calculó la densidad relativa y la porosidad en % de las aleaciones obtenidas según la relación entre la densidad medida (masa/volumen) de las muestras y densidad teórica de los materiales calculada por la regla de las mezclas.

Ensayo de microdureza: Se realizaron pruebas de microdureza Vickers mediante el uso de un equipo Micro-Durómetro Future Tech FM800 (Figura 5 b), con base en la norma ASTM E384-05a [5]. Se realizaron 16 indentaciones por muestra aplicando una carga de 500gf para obtener un promedio de dureza final en cada una de ellas.

Ensayos Electroquímicos: Se efectuaron ensayos de Potencial a Circuito Abierto (OCP), durante una hora (3600 s) hasta estabilizar dicho potencial y posteriormente Polarización Potenciodinámica (PD) realizando un barrido de potencial desde -0.5 hasta 1.5 V respecto al OCP, a una velocidad de 0.16 mV/s, en un Potenciómetro-Galvanómetro Corrtest CS350M. Se empleó una celda con electrodo de Ag⁺/AgCl como referencia, electrodo de platino como contraelectrodo y las aleaciones fabricadas como electrodos de trabajo. Las pruebas se desarrollaron por triplicado para cada material, a 37 °C en fluido corporal simulado (SBF) como medio corrosivo. La evaluación de la tasa de corrosión se hizo acorde con la norma ASTM G102-89 [6], aplicando el método de extrapolación Tafel para determinar las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}).

Resultados

Proceso de Fabricación:

En la Figura 6 se visualiza el aspecto de las muestras en verde y luego del proceso de sinterización. A simple vista se observa un cambio en la coloración característico en este tipo de procesos. Las probetas sinterizadas se obtuvieron con buena consistencia y no hubo cambios significativos en su geometría.

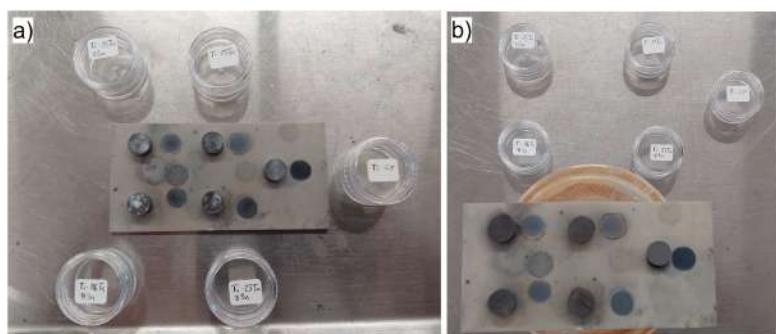


Figura 6.- a) Muestras en verde, b) Muestras después del proceso de sinterizado.

Caracterización Microestructural:

En la Figura 7, se presentan las microestructuras de cada material procesado y están vinculadas con los componentes que forman las aleaciones. La imagen a) muestra dos tipos de microestructuras en la aleación Ti-25Ta. Las zonas brillantes indican la presencia de Ta que estabiliza la fase β -Ti. En otras zonas se manifiesta una microestructura $\beta + \alpha$, que se forma debido a una transformación difusional $\beta \rightarrow \alpha$. El mecanismo de esta transformación se basa en la nucleación de la fase α en los límites de grano de la fase β y en su crecimiento en forma laminar hacia el interior de estos dejando atrapada la fase β , durante el proceso de enfriamiento lento, desde temperaturas superiores a la temperatura de transformación (882°C) [8]. En las imágenes b), c) y d) se visualizan microestructuras similares a las observadas para la aleación Ti-25Ta y al aumentar el contenido de Sn disminuyen las zonas con microestructuras $\beta + \alpha$, probablemente porque este elemento forma soluciones sólidas con el titanio, estabilizando más la fase β (a pesar de ser considerado neutral en cuanto a la estabilización de fases) y dificultando la nucleación de la fase α durante el enfriamiento lento. [9]

La muestra con mayor estabilización de la fase Ti- β es la que contiene 5 % Sn, de acuerdo a lo observado en la

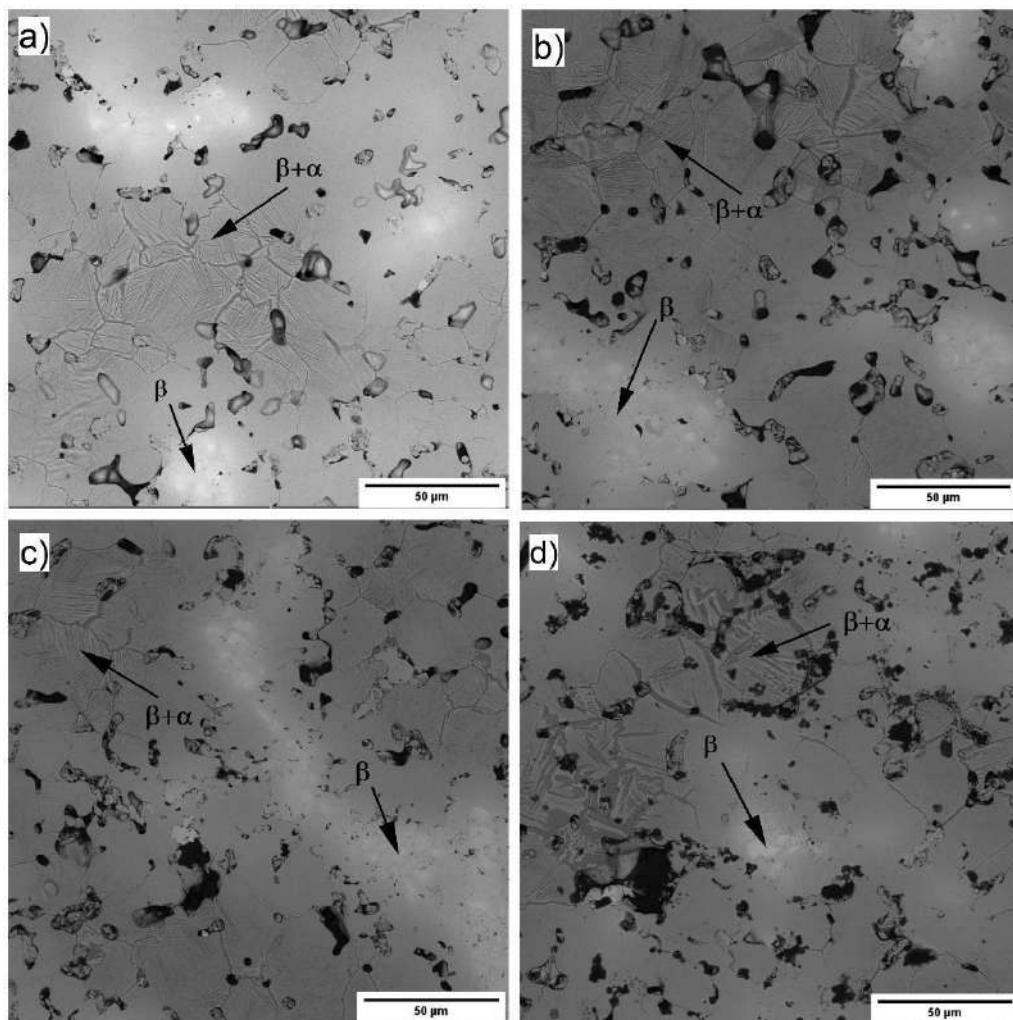


Figura 7.- Imágenes SEM de las Microestructuras a) Aleación Ti25Ta, b) Aleación Ti25Ta2Sn, c) Aleación Ti25Ta5Sn, d) Aleación Ti25Ta8Sn

Ensayo de Difracción de Rayos X:

Los resultados del ensayo de Difracción de Rayos X se presentan en la Figura 8 corroboran lo observado en las imágenes de SEM (Figura 7). En las aleaciones Ti-25Ta-xSn ($x = 0, 2, 5, 8 \text{ % vol}$) están presentes las fases Ti- α y Ti- β . Con la adición de Sn, la intensidad de los picos principales de la fase α se fue debilitando gradualmente. Esto indica que la adición de Sn permitió retener una mayor proporción de fase β durante el enfriamiento. Además, no se detectaron picos de difracción notables de Sn en los patrones. Esto indica que este elemento se difundió completamente en la matriz de titanio durante el proceso de sinterización o en caso de haberse formado algunos compuestos intermetálicos con el Ti no han sido detectados, por su escasa presencia o concentración en la composición final de los materiales. Es conveniente señalar, por su probable influencia en los resultados de las caracterizaciones posteriores, que la presencia de la fase Ti- α está más atenuada (picos con menor intensidad) en el caso de la aleación

Ti-25Ta-5Sn, respecto a las otras aleaciones con contenido de Sn, en función de una mayor estabilización de la fase Ti- β , visible por la mayor intensidad del pico ubicado a los 71° aproximadamente en el eje de 2θ.

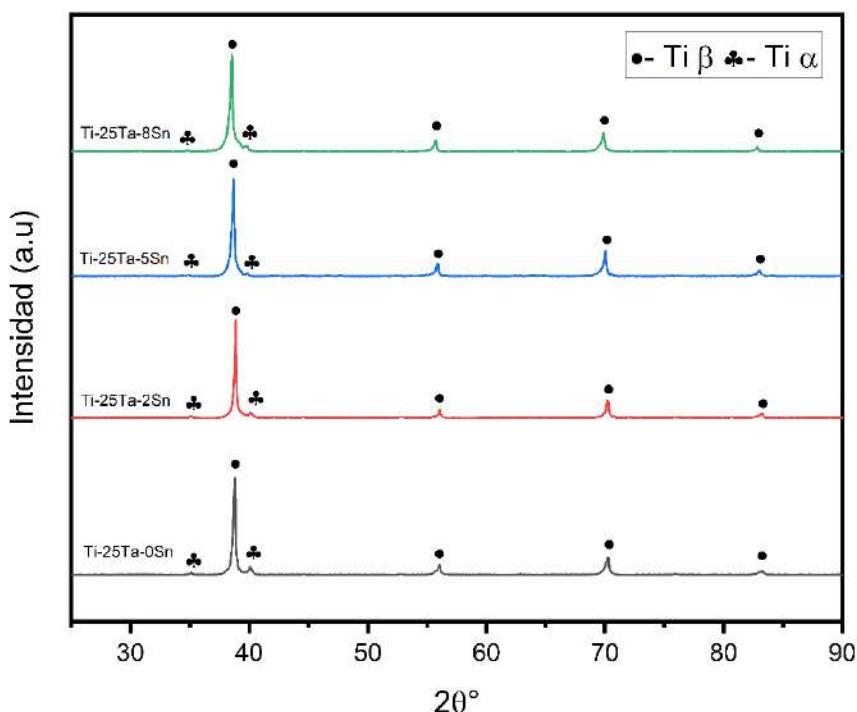


Figura 8.- Difractogramas de Rayos X de los materiales sinterizados.

Densidad Relativa y Porosidad:

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos de los cálculos de densidad relativa y porosidades para los materiales sinterizados.

Tabla 2. Densidades Relativas y Porosidades de los materiales fabricados

Muestra	Densidad relativa (%)	Porosidad (%)
Ti-25Ta	78.84	21.16
Ti-25Ta-2Sn	78.62	21.38
Ti-25Ta-5Sn	79.40	20.60
Ti-25Ta-8Sn	76.14	23.86

Los diferentes puntos de fusión entre los componentes Ti y Ta influyen en el proceso de sinterización, y en la formación de cierta porosidad en las aleaciones, a pesar de que no se ha usado ningún método para

inducir la misma. Aparentemente el estaño (Sn) no tiene una influencia marcada sobre la porosidad porque los valores de densidad relativa calculados en los materiales con contenidos de este elemento no mostraron diferencias significativas respecto a la aleación Ti-25Ta.

Ensayos de microdureza:

En los ensayos de microdureza se obtuvieron valores inferiores en las aleaciones con presencia de estaño con relación a la aleación Ti-25Ta (Figura 9). El menor valor obtenido correspondió a la aleación con 5% de Sn debido a que esta composición resultó en una mayor estabilización de la fase Ti- β , como se analizó anteriormente en la sección correspondiente a los ensayos de difracción de rayos X. En los materiales con 2 y 8 % de Sn se obtuvieron valores ligeramente superiores debido a la mayor presencia de fase Ti- α que por su naturaleza es más dura, frágil y de mayor módulo de elasticidad que la Ti- β . [10] Este argumento también sustenta la dureza ligeramente superior de la aleación Ti-25Ta, donde la cantidad de Ti- α es mayor que en las muestras con estaño según los resultados de la microestructura y los XRD.

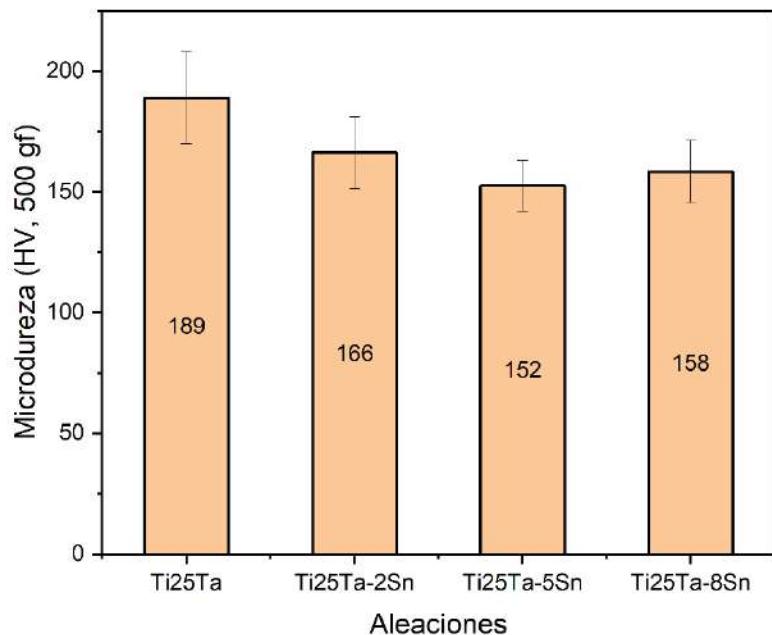


Figura 9.- Resultados del ensayo de microdureza de las aleaciones fabricadas.

Ensayos Electroquímicos:

Luego de la estabilización del potencial a circuito abierto durante 3600 s se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica en SBF de las aleaciones sinterizadas (Figura 10), que muestran un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más nobles (más positivos) a medida que se adicionó Sn a los materiales, sugiriendo una posible tendencia a mejorar la resistencia a la corrosión, a partir de una mayor estabilización de la capa pasiva que tienden a formar este tipo de materiales.[11] Las curvas desplazadas más hacia la izquierda, respecto a la densidad de corriente (i), de las aleaciones

con contenido de Sn indican que pueden obtenerse menores valores de i_{corr} , lo que significaría una menor tasa de corrosión.

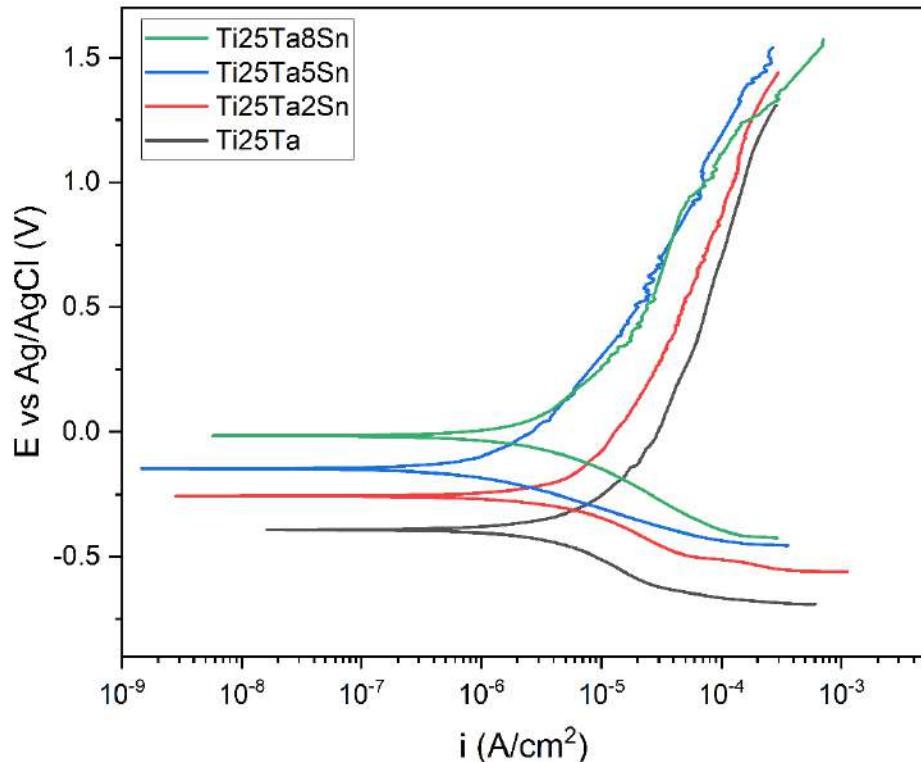


Figura 10.- Curvas de Polarización Potenciodinámica de las aleaciones obtenidas

En la Tabla 3 se registran los parámetros obtenidos del análisis de las curvas de polarización. Los valores de la densidad de corriente y el potencial de corrosión se determinaron a partir del método de extrapolación de Tafel y se calculó la tasa de corrosión en mm/año (CR). Estos parámetros confirman que los materiales con contenido de Sn presentaron menores valores de i_{corr} y tasas de corrosión entre 2 y 5 veces más bajas respecto a la aleación Ti-25Ta. Se asume que estos resultados están influenciados por la estabilización de la fase Ti- β al igual que ocurrió en el caso de la microdureza. La aleación con contenido de 5% de Sn con mayor estabilización de esta fase, presentó la mejor resistencia a la corrosión con una tasa 0.0106 mm/año. Ha sido reportado que los materiales de composición similar con una mayor estabilización de la fase Ti- β , exhiben una superior resistencia a la corrosión con relación a otros donde hay más presencia de la microestructura $\alpha + \beta$. [12]

Tabla 3. Parámetros obtenidos del ensayo de Polarización Potenciodinámica

Muestra	i_{corr} (A/cm ²) x 10 ⁻⁶	E_{corr} (V)	CR (mm/año)
Ti-25Ta	3.26 ± 0.054	-0.361 ± 0.0312	0.0529 ± 8.75x10 ⁻⁴
Ti-25Ta-2Sn	1.65 ± 0.00138	-0.270 ± 0.0124	0.0267 ± 0.224x10 ⁻⁴
Ti-25Ta-5Sn	0.665 ± 0.215	-0.206 ± 0.0575	0.0106 ± 34.2x10 ⁻⁴
Ti-25Ta-8Sn	1.58 ± 0.242	-0.0869 ± 0.0711	0.0260 ± 39.9x10 ⁻⁴

Conclusiones

- Se fabricaron exitosamente aleaciones de Ti-25Ta-xSn, en un proceso de sinterización a 1300 °C durante 60 minutos y en una atmósfera de vacío.
- Las imágenes del SEM mostraron las microestructuras para cada composición. En el Ti-25Ta y en las aleaciones Ti-25Ta-xSn se observaron microestructuras Ti-β y Ti-β+α laminar, observándose que la muestra con 5 % de Sn presenta más zonas de estabilización de la fase β.
- Mediante las pruebas de difracción de rayos X se detectó la presencia de las fases Ti-α y Ti-β. A medida que aumentó el contenido de Sn en las aleaciones los picos principales de la fase α se atenuaron como consecuencia de la retención de una mayor proporción de fase β durante el enfriamiento, notándose este efecto en mayor medida en la muestra con 5 % Sn.
- El contenido de estaño no influyó de manera importante en la densidad relativa, encontrándose una porosidad similar en las muestras sin y con Sn.
- Los materiales con Sn en su composición exhibieron menores durezas que la aleación Ti-25Ta, obteniéndose el menor valor en la muestra con 5% de Sn debido a la mayor cantidad de fase Ti-β presente. Según lo reportado esta tendencia puede conducir a materiales con un módulo de elasticidad más cercano al hueso y podrían ser útiles en aplicaciones donde entren en contacto con tejido óseo.
- Los ensayos de Polarización Potenciodinámica en fluido corporal simulado indicaron que la aleación Ti-25Ta-5Sn tiene una mejor resistencia a la corrosión en las condiciones estudiadas y en general los materiales con Sn tuvieron una menor tasa de corrosión que la aleación Ti-25Ta.

Referencias

- [1] Gil, F. J., & Planell Estany, J. A. “Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones”. *Revista biomecánica*. Vol 1. Num 1. 1993.
- [2] Bolaños Rodríguez, V. “Efectos de la adición del tantalio sobre la biocompatibilidad de los implantes de titanio”. (*Doctoral dissertation*). 2016.
- [3] Tong, Y. X., Guo, B., Zheng, Y. F., Chung, C. Y., & Ma, L. W. “Effects of Sn and Zr on the microstructure and mechanical properties of Ti-Ta-based shape memory alloys”. *Journal of materials engineering and performance*, 20(4), 762-766. 2011.
- [4] Miki, M., & Morita, M. “Evaluation of the biocompatibility of a Ti-Ta-Sn alloy using cell cultures. Materials Transactions”. *Materials Transactions* 56(7), 1087-1091. 2015
- [5] German, R. M. “Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties and applications” (pp. 20-56). Princeton: Metal powder industries federation. 2005.
- [6] ASTM International. “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”. *ASTM INTERNATIONAL* vol. 14. 2002.
- [7] ASTM, “Standard Practice for from Electrochemical Measurements,” *ASTM INTERNATIONAL*, vol. 89, 2015.
- [8] Tanrikulu, A. A. “Microstructure and Mechanical Properties of Additive Manufacturing Titanium Alloys After Thermal Processing”. (*Doctoral dissertation, Portland State University*). 2017
- [9] Xie, F., Yang, H., Huang, J., Yu, J., & He, X. “Sn Content Effects on Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Behavior of Biomedical Ti-Nb-Sn Alloys Fabricated by Powder Metallurgy”. *Metals*, 12(2), 255. 2022
- [10] Utomo, E. P., Kartika, I., & Anawati, A. “Effect of Sn on mechanical hardness of as-cast Ti-Nb-Sn alloys”. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1964, No. 1, p. 020046). AIP Publishing LLC. 2018.
- [11] Ibrahim, M. K., Hamzah, E., Saud, S. N., Nazim, E. M., Iqbal, N., & Bahador, A. “Effect of Sn additions on the microstructure, mechanical properties, corrosion and bioactivity behaviour of biomedical Ti-Ta shape memory alloys”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 1165-1175. 2018.
- [12] Guo, B., Tong, Y. X., Chen, F., Zheng, Y. F., Li, L., & Chung, C. Y. “Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy”. *Materials and Corrosion*, 63(3), 259-263. 2012

ESTUDIO DE LA ALEACIÓN Ti₂₅NbxHf FABRICADO POR FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO

Lizzeth Gómez Santiago^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Omar Jiménez Alemán^c

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. lizzeth.gomez3407@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

El desarrollo del presente trabajo se llevó a cabo mediante el procesamiento de la aleación Ti₂₅Nb con adiciones de Hafnio (Hf) al 4, 6 y 8 % at. fundida por arco eléctrico, a una temperatura de aproximadamente 3000°C, en un ambiente controlado con una atmósfera de Argón (Ar). Las fases y composición presentes en la aleación se determinaron mediante Difracción de Rayos X (XRD) predominando la fase α -Ti en las aleaciones con mayor concentración de Hafnio; el análisis microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido SEM confirmando la presencia de la fase α -Ti.

Introducción

El titanio y sus aleaciones abarcan diversas áreas de aplicación ofreciendo grandes ventajas para el desarrollo de nuevas tecnologías. Es por ello que entre sus principales campos de aplicación cabe destacar el amplio uso como biomaterial, al combinar excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad, siendo muy utilizadas en la fabricación de implantes ortopédicos, prótesis dentales, válvulas aorticas, entre otras aplicaciones en medicina. [1]

Un biomaterial metálico es un material no biológico usado en un dispositivo médico, destinado a actuar en ambientes biológicos [2] por lo tanto debe ser compatible y armónico con el sistema vivo en el que es empleado.

Entre las aleaciones de Titanio más usadas están el Titanio comercialmente puro (CP-Ti) y la aleación Ti.6Al-4V ELI [3]. Sin embargo, estos materiales presentan deficiencias; por ejemplo, el CP-Ti posee una resistencia mecánica relativamente baja comparada con otros materiales metálicos para el mismo uso. Mientras que Ti.6Al-4V ELI presenta liberación de iones Vanadio (V) y Aluminio (Al) en el organismo los cuales son tóxicos. [4]

Por lo tanto, esta es una fuerte razón para el desarrollo de aleaciones con composiciones mejoradas con respecto al criterio general de biocompatibilidad [5]. Los elementos Niobio (Nb) y Hafnio (Hf), además de no ser tóxicos, se ha demostrado que también poseen gran biocompatibilidad, así como efectos beneficiosos para el organismo. [4]

Metodología

El procesamiento de las muestras se realizó mediante metalurgia de polvos. Empleando polvos de Titanio comercialmente puro (Ryamon AP & C) con tamaño de partícula de 45 µm, los polvos de Niobio y Hafnio ambos con un 99.8% de pureza, se obtuvieron mediante la molienda de la viruta de estos ya que no se contaba con ellos en su presentación en polvo. La molienda de los elementos se realizó en un molino de bolas (figura 1). Que consiste en una herramienta cilíndrica que gira alrededor de un eje horizontal y dentro se coloca la viruta o el material a trabajar y el medio abrasivo, generalmente bolas de acero. [6]



Figura 1. Molino de bolas

Para realizar la mezcla de los polvos, primero se obtuvo el gramaje a utilizar de cada elemento, calculados en base a la densidad del elemento y la composición en volumen, obteniendo los siguientes resultados para cada muestra (tabla 1):

Muestra	Elemento de aleación (%At)			Composición fracción volumen			Masa de elementos de aleación (g)		
	Ti	Nb	Hf	Ti	Nb	Hf	Ti	Nb	Hf
0% Hf	75	25	0	0.75	0.25	0	15	5	0
4% Hf	71	25	4	0.71	0.25	0.04	14.2	5	0.8
6% Hf	69	25	6	0.69	0.25	0.06	13.8	5	1.2
8% Hf	67	25	8	0.67	0.25	0.08	13.4	5	1.6

Tabla 1. Parámetros para establecer la cantidad de los elementos de aleación

Ya que se obtuvo la masa necesaria de cada elemento, se realizó el pesaje de los polvos en una balanza analítica digital de la marca ADAM PW (figura 2), para adicionarlos con 0,4,6,8 % Vol de Hafnio, manteniendo el Niobio estable en un 25% Vol y usando el Titanio como equilibrio. Una vez pesados los polvos se procede a mezclarlos manualmente en un vaso de precipitados para su posterior compresión.



Figura 2. Balanza analítica digital ADAM PW

Para continuar con el proceso primero se mezclan los polvos con esterato de zinc, que funciona como lubricante para facilitar la compresión, después se introducen los polvos en un dado de 10 mm de diámetro de la marca Diameter ID Dry Pressing Die setl (figura 3) con la ayuda de una espátula para evitar derrames y sea más fácil realizar la colocación de los polvos.



Figura 3. Diameter ID Dry Pressing Die Setl

Una vez puestos los polvos en el dado, se llevó a compactar la muestra en un equipo de ensayos universales mecánicos de la marca Physical Test Solution modelo FMCC-200 (figura 4). El dado se coloca en el porta muestras del equipo (figura 4) y se emplea una carga de 0 a 32 KN durante un ciclo de tres pasos: el primero es centrar el dado en la prensa y aplicar una carga muy baja al comienzo para asegurar que el polvo dentro del dado no se compacte incorrectamente, para el segundo paso se aplican 2 KN de carga sobre el dado durante 15 segundos, para terminar, el tercer paso consiste en aumentar la carga de una manera progresiva hasta llegar a los 32 KN y se mantiene durante 15 segundos la carga aplicada. Ya finalizado el proceso de compactación, se procede a retirar el dado del porta muestras y con sumo cuidado se retira la muestra del dado para evitar daños ya que se le podrían provocar grietas.

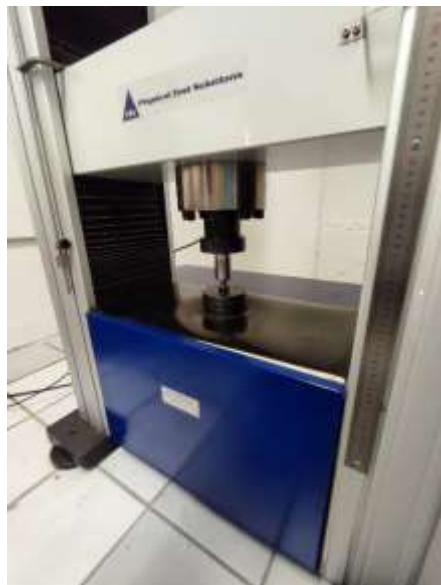


Figura 4. Equipo de pruebas universales mecánicas Physical Test Solutions modelo FMCC-200

Una vez compactadas las muestras, se continua con el proceso de fundición por arco eléctrico utilizando un Horno de fusión por arco eléctrico BIGE-TEG-BiC1207 (figura 5) con las siguientes características.

Temperatura	3000°C
Capacidad de la muestra	25 gr
Potencia de la cámara	25 Kw
Pressure vacuum	4×10^{-2} Pa
Temperatura ambiente de trabajo	10°C-40°C
Corriente	230 V
Voltaje	80 A
Frecuencia	60 Hz

Tabla 2. Características del sistema compacto de fusión por arco al vacío BIGE-TEG-BiC1207



Figura 5. Horno de arco eléctrico

Los hornos de arco eléctrico son hornos de alta temperatura que utilizan corrientes eléctricas de alto voltaje como su elemento de calentamiento principal [7], también regulan y controlan la temperatura de la aleación brindando mejor calidad del fundido y mayor rapidez de operación.

Para realizar la fundición, las muestras se colocan dentro de la cámara del horno, en un crisol, entonces los electrodos descienden hasta unos pocos centímetros de la superficie y crean un arco eléctrico que salta del electrodo a la muestra, logrando la fundición. Para este proceso se utilizó una atmósfera de Argón (Ar) logrando temperaturas de hasta 3000°C en cuestión de minutos (figura 6). La operación se termina una vez que las muestras se enfrian alcanzando la temperatura ambiente, esto en aproximadamente 10 segundos.



Figura 6. Proceso de fundición por horno de arco eléctrico

Con las muestras ya fundidas se continua con el proceso de preparación metalográfica para su posterior análisis. El análisis metalográfico es un estudio de alto valor para la caracterización de los materiales. Este análisis es la ciencia que estudia las características microestructurales de los metales o aleaciones, las cuales están relacionadas con las propiedades químicas y mecánicas. Este importante análisis consiste en dos pasos: **preparación y análisis**.

La preparación consiste en tres procesos: corte, montaje para un mejor manejo de la muestra y pulido, en estos procesos de preparación el objetivo es limpiar el material y dejar acabado espejo. El paso de análisis consiste en dos procesos: ataque químico para la revelación de la estructura y análisis de la muestra en microscopio.

Para el caso del presente estudio el corte se realizó mediante electroerosión por hilo, el montaje se hizo en un molde de silicona lubricado con glicerina y llenado con resina PP cristal, mezclada con el catalizador K-2000 (1 gota por cada 3 ml de resina), se dejó secar por un par horas y se continuo con el proceso de lijado utilizando lijas de diferentes granulometrías (80, 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1500, 2000), la lija debe estar húmeda para evitar liberación de partículas en el aire y se coloca sobre una base firme y plana ; se identifica en qué sentido se va a comenzar el desbasto y se inicia a lijar con presión constante hasta que las líneas generadas estén en un solo sentido, logrando esto se va cambiando de lija gradualmente hasta lograr un acabado casi espejo. Por último, se realiza el pulido de las muestras usando alúmina con tamaño de partícula de 3, 1 y 0.5 μm , finalizando con sílica coloidal con tamaño de partícula de 0.02 μm . (figura 7 y 8)

El ataque químico se utiliza para revelar la fase o fases presentes en el material, en el presente caso se realizó un ataque químico selectivo empleando un reactivo denominado Kroll. Esta solución se prepara con:

- ✓ 100 ml de agua
- ✓ 1-3 ml de ácido fluorhídrico (HF)
- ✓ 2-6 ml de ácido nítrico (HNO_3)

Primero, para evitar reacciones con el entorno, se limpia con acetona el equipo a utilizar (vaso de precipitados y pipeta), una vez limpio el material, el agua destilada es vertida al vaso de precipitados, con ayuda de la pipeta se añade el ácido fluorhídrico, después se lava nuevamente la pipeta, para finalmente, incorporar el ácido nítrico. El segundo paso consiste en humedecer un hisopo de algodón con el reactivo Kroll y colocar unas gotas de este sobre la superficie de la muestra durante 15-40 segundos, pasando este tiempo se enjuaga con agua corriente y se rocía con alcohol para posteriormente secarlo poder realizar el análisis correspondiente.

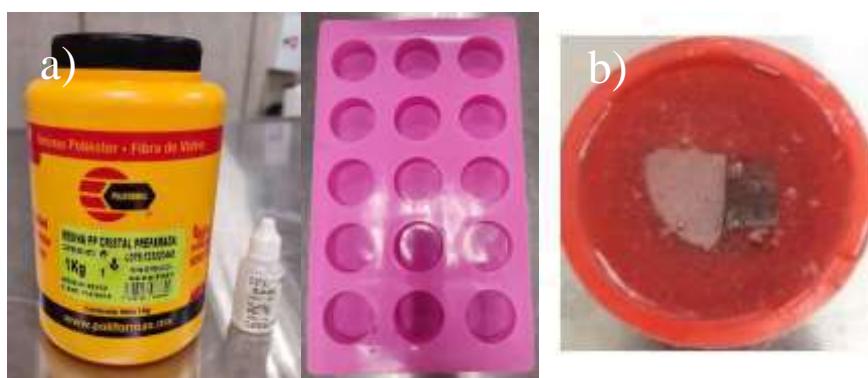


Figura 7. a) Equipo a utilizar para el montaje de las muestras, b) Muestra montada

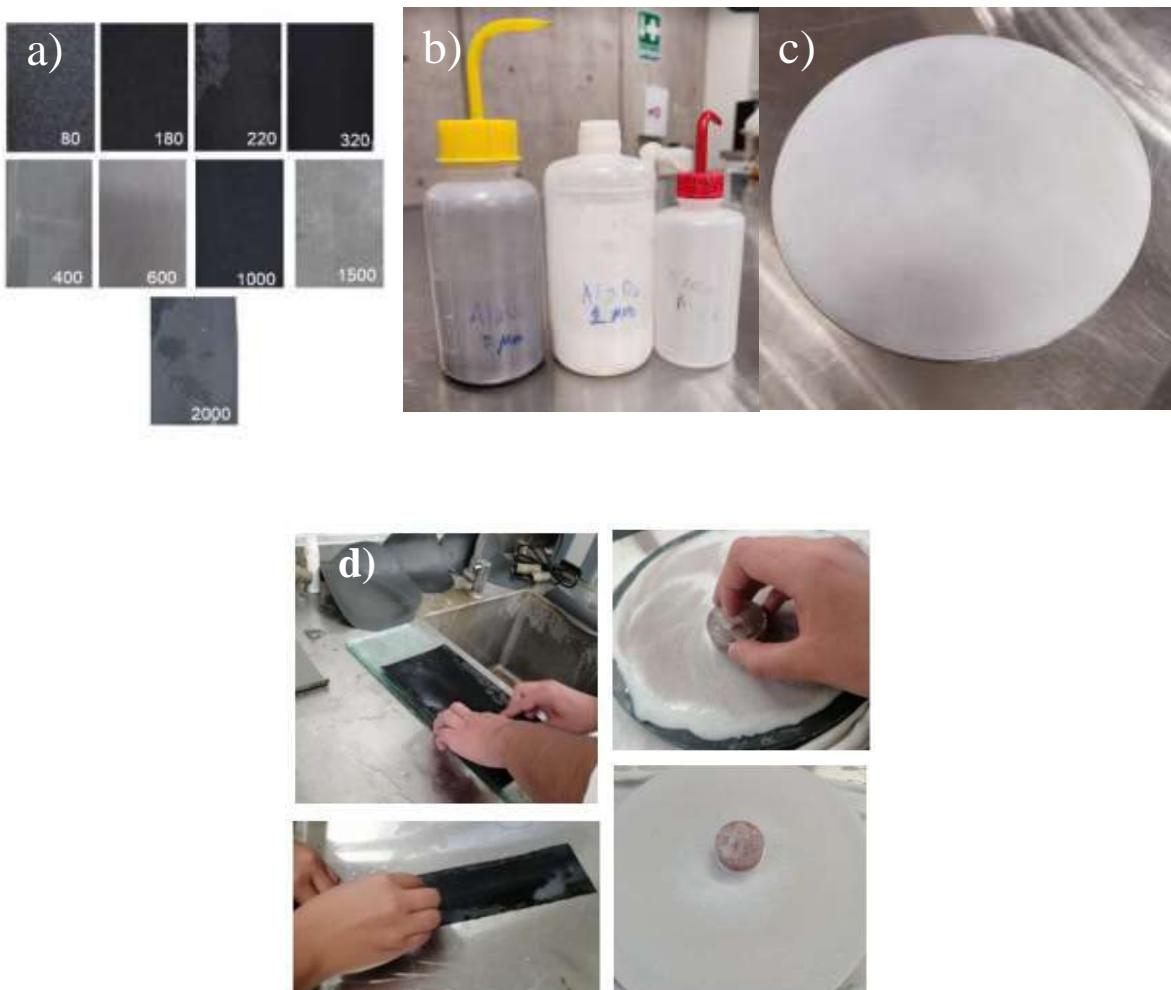


Figura 8. Material a utilizar para realizar el desbaste y pulido de la muestra a) Lijas de diferentes granulometrías, b) Alúmina de 3,1 y 0.5 μm , c) Paño Microcloth para pulido. 7.1 Proceso de desbaste y pulido de la muestra d) Fotos ilustrativas del proceso.

Análisis

Una vez realizado el ataque químico y preparada la muestra superficialmente se prosigue con la identificación de la estructura cristalina mediante Difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Empyrean PANalytical (figura 9). Este equipo utiliza una geometría Bragg-Brentano con una lámpara de cobre (CuK_α : $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) para su funcionamiento. Los parámetros de funcionamiento son los siguientes: voltaje de 40 KV, corriente de 30 mA, rango de escaneo en 2θ de 20 a 90° y un tamaño de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$ de paso. Para la indexación de los datos y poder determinar la estructura del cristal se utilizó el software MIDI Jade V 6.0 y la base de datos PDF-2 gestionada por International Center For Diffraction Data (ICDD).



Figura 9. Difractómetro Empyrean PANalytical.

Para la caracterización microestructural se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM). Las muestras se caracterizaron en un SEM marca TESCAN modelo MIRA 3 LMU, de alta resolución (1 nm para alto vacío), presión variable con la facilidad extendida de operar en bajo vacío, con emisor Schottky de alto brillo para alta resolución, alta corriente y bajo ruido, cámara con diámetro interno de 230 nm y ancho de puerta de 148 mm (figura 10).



Figura 10. FE-SEM Mira 3 LMU.

Resultados

En la *figura 11* se presenta el análisis por Difracción de Rayos X (XRD), indexado con soporte del software MDI Jade V6.0 y la base de datos PDF-2/ICDD para establecer las fases presentes en el compuesto generado.

Se puede observar que predominan los picos característicos de la fase α -Ti (PDF#44-1294) en los difractogramas de las aleaciones que contienen Hafnio (4,6,8 %At). El dominio de esta fase se la atribuimos a la función estabilizadora del Hf de la fase α -Ti, también podemos considerar el rápido enfriamiento de la muestra durante la fundición, ya que esto provoca la formación de la fase α con estructura cristalina y con morfología de placas de martensita [7]. Mientras que en la aleación que contiene 0% Hf podemos observar los picos característicos de la fase β -Ti (PDF#44-1288) esto porque el Niobio actúa como estabilizador de esta fase.

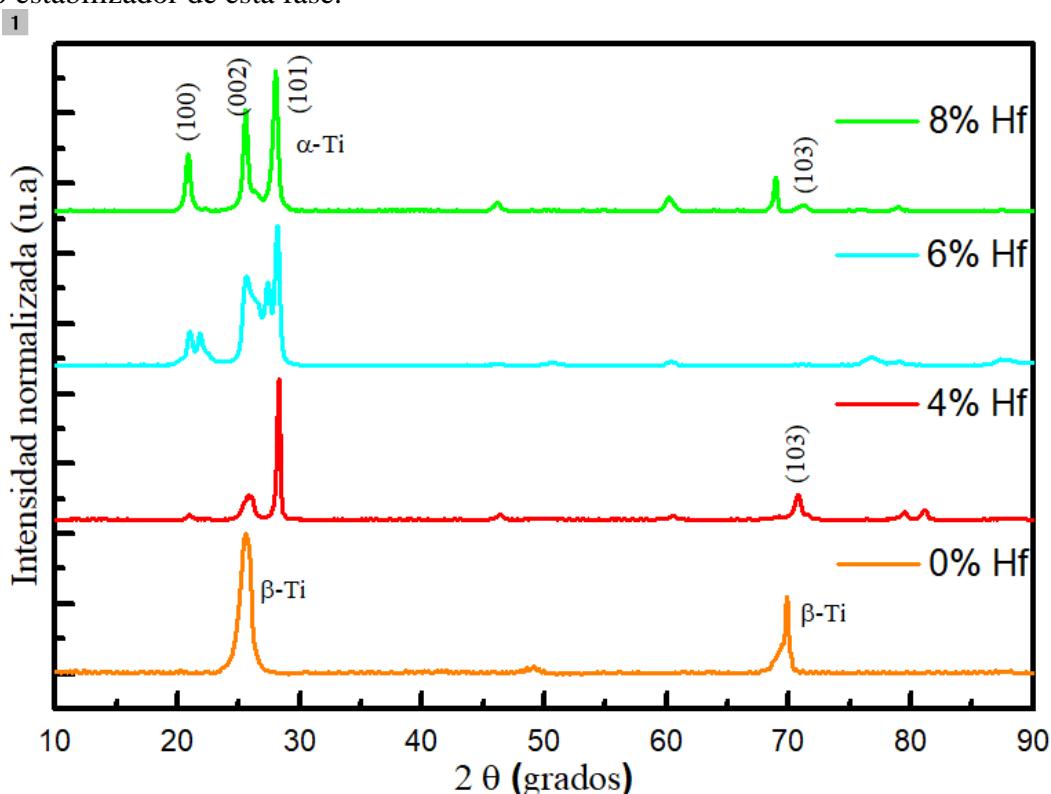


Figura 11. Diffractograma resultante de la aleación $Ti_{25}Nb_xHf$

En la *figura 12* se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Podemos observar la estructura y morfología de las fases presentes en la aleación.

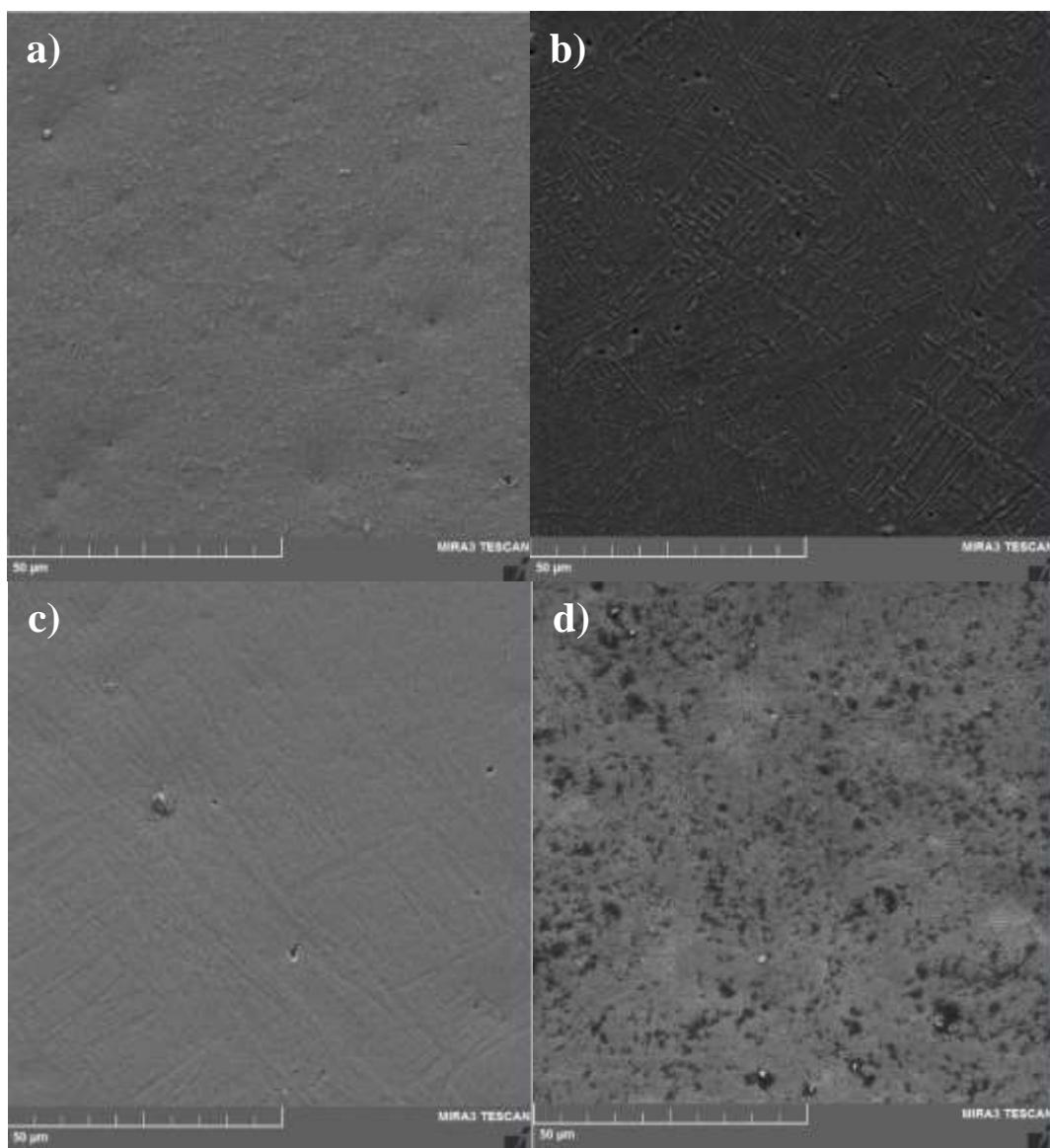


Figura 12. Micrografías SEM de la aleación Ti25Nb con adiciones de Hf al a) 0%, b) 4%, c) 6%, d) 8% at.

Conclusiones

Con la realización de este proyecto se concluye que se fabricaron satisfactoriamente aleaciones de $Ti25Nb_{\chi}Hf$ ($\chi = 4,6$ y 8 \%at) mediante fundición por arco eléctrico.

Comprobamos el efecto estabilizador de la fase α -Ti del Hafnio ya que es la fase que predomina en las aleaciones con mayor cantidad de este elemento. También se toma en consideración el enfriamiento rápido al que estuvieron expuestas las muestras ya que a pesar de que cuando el Titanio se calienta por encima de la temperatura de transformación (882°C) aparece la fase β -Ti, al ser enfriadas con tanta rapidez como es el caso del presente trabajo, se forma la fase α -Ti.

Referencias

1. Bisbal, R., Dávila, P., Camero, S., & Durán, F. “Cambios Microestructurales Obtenidos en Aleaciones Ti-Al-V-Ta Tratadas Térmicamente”. *ResearchGate*.
[https://www.researchgate.net/publication/268005708 Cambios Microestructurales Obtenidos en Aleaciones Ti-Al-V-Ta Tratadas Térmicamente#pf2](https://www.researchgate.net/publication/268005708_Cambios_Microestructurales_Obtenu...), p. 1, 2023
2. Jose Edzná Díaz Luna,”Estudio de corrosión y propiedades de aleaciones biomédicas Ti-Zr con adiciones de Ta, *tesis de licenciatura*, 2018
3. Niinomi, M. “Materiales metálicos recientes para aplicaciones biomédicas”. *Metall Mater Trans A* 33. 477–486. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>, (2002)
4. Hernán M., Patricio H., Héctor H. “Experimental determination of phase equilibrium in Ti-Nb-Mn system at tempertures between 1150°C and 1200°C”, *Universidad Nacional de Colombia*, 2017
5. Laheurte, P., Prima, F., Eberhardt, A., Gloriant, T., Wary, M., & Patoor, E. “Mechanical properties of low modulus $\beta\beta$ titanium alloys designed from the electronic approach”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3(8), 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.07.001> , 2010
6. “Molino de bolas – 8000”. *SPEX Europe Ltd - Horizontal / Para Vidrio / Para Pulverulentos*.
<https://www.directindustry.es/prod/spex-europe-ltd/product-65554-511891.html>
7. Rodríguez, B., Santos, J. T., Strefezza, M., & Contreras, L. C2ontrol and Regulation of Electrodes in an Electric Furnace from a FMEA”. *IFAC Proceedings Volumes*, 42(9), 161–166. <https://doi.org/10.3182/20090705-4-sf-2005.00030> (2009)
- 8.



PROCESAMIENTO Y EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN Ti30Nb10TaxZr MANUFACTURADA MEDIANTE FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO

Luisa Yareli Escoto Ortiz^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b, Dr. Reynier Suarez Martinez^c.

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. luisa.escoto3433@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Blvd. Jose Guadalupe Zuno 48, Industrial los Belenes, Zapopan, Jalisco 45157, México. reynier.suarez@academicos.udg.mx

Resumen

En el presente trabajo se estudia y analiza el efecto que tiene la variación del zirconio (Zr) en el comportamiento de seis aleaciones base Ti30Nb10Ta, sobre la estructura cristalina, fases presentes y microestructura procesadas mediante fundición por arco eléctrico. Para la preparación de las aleaciones se utilizó seis variaciones de Zr en 0, 1, 3, 5, 10 y 15 % Vol., compactadas para ser fundidas dentro de un horno de arco eléctrico inmersa en una atmósfera protectora de argón y vacío a 3000 °C. Se presenta un análisis del procesamiento y preparación de las aleaciones para detectar la microestructura y su caracterización mediante ensayos de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y se efectuó la microscopía óptica (OM, por sus siglas en inglés) de las aleaciones empleadas para el revelado de la microestructura. Finalmente, los difractogramas resultantes de XRD muestran el predominio de la fase β -Ti y las micrografías obtenidas por OM confirman que las variaciones del Zr en la matriz Ti30Nb10Ta muestran la presencia predominante de la fase beta del Titanio (β -Ti).

Introducción

Con el transcurso del tiempo, la ciencia y la tecnología nos han permitido encontrar fundamentos sólidos para poner en práctica el procesamiento de biomateriales en aplicaciones médicas y quirúrgicas [2]. El titanio es uno de los elementos más sobresalientes para la conformación de un biomaterial [3]. También, se presenta entre los 10 primeros elementos mejores en base en abundancia en la corteza terrestre y como metal estructural [3, 4].

Se han realizado investigaciones sobre las aleaciones que pueda presentar el titanio con otros elementos, pero existe una gran diversidad de aleaciones [4]. Una de ellas se conforma con zirconio (Zr), niobio (Nb) y tántalo (Ta) [3, 4]. Este tipo de aleación presenta propiedades sobresalientes a las demás como: resistencia a la corrosión, biocompatibilidad mejorada y un bajo módulo de elasticidad [2,4]. En el caso de variar el porcentaje atómico de concentración de Zr en este tipo de aleación se presenta una reducción en el módulo de elasticidad [5, 7]. Al conformar la aleación con los elementos Ti, Nb, Ta y Zr nos presentarán una excelente biocompatibilidad al mantener un módulo de elasticidad mínimo debido a la estabilización de la fase β -Ti [6]. Las aleaciones β -Ti metaestables permiten desarrollar la conexión del



implante con el hueso humano en base a una carga [5]. Este tipo de aleaciones teniendo un límite de módulo de elasticidad mínimo, se puede aumentar considerablemente el incremento de la concentración del oxígeno que puede ser influida en la aleación [6, 7]. El elemento Nb toma un papel de reforzador para el Zr al ser añadido a la aleación base [7]. El Zr se utiliza en el ámbito de la medicina en prótesis dentales por tener resistencia y dureza sin comportamiento quebradizo [7]. En literatura se ha determinado que el Zr podría brindar propiedades principales para una larga duración de un implante dental [6, 7]. Se ha identificado que, en base a la variación de Zr, se puede manejar determinada aplicación médica [2]. Por otro lado, se utiliza en prótesis de rodilla y cadera en una mayor concentración de Zr en la aleación Ti30Nb10xZr [1].

En el presente estudio, se realizó el procesamiento de las aleaciones Ti30Nb10TaxZr y se analizó la microestructura para establecer el efecto de la variación del Zr. Para establecer los estudios iniciales para posteriormente identificar sus propiedades y verificar las aplicaciones biomédicas que podemos encontrar a partir de los datos obtenidos en el proceso experimental-teórico.

Metodología

Cálculo de concentración, área y fuerza aplicada en las muestras

Se realizaron los cálculos en base a la aleación Ti30Nb10TaxZr, se presenta una aleación donde el elemento Nb y Ta son elementos con porcentajes sin variación al componer la aleación. Por lo tanto, el elemento Ti será alterado dependiendo la variación del elemento de Zr (0, 1, 3, 5, 10 y 15 % Vol.). Su peso total de las muestras se estableció en 6 gr, considerada como el 100 % de la aleación.

Para poder procesar las muestras se deben de obtener briquetas mediante la compactación de los elementos de partida. Para tal efecto se empleó un dado de 15 mm de diámetro, se calcula la carga necesaria para compactar los polvos relacionando el área de la sección transversal del dado y la presión considerada para la compactación de 400 MPa. Para el cálculo del área se realizó considerando el diámetro del dado haciendo uso de la ecuación (1).

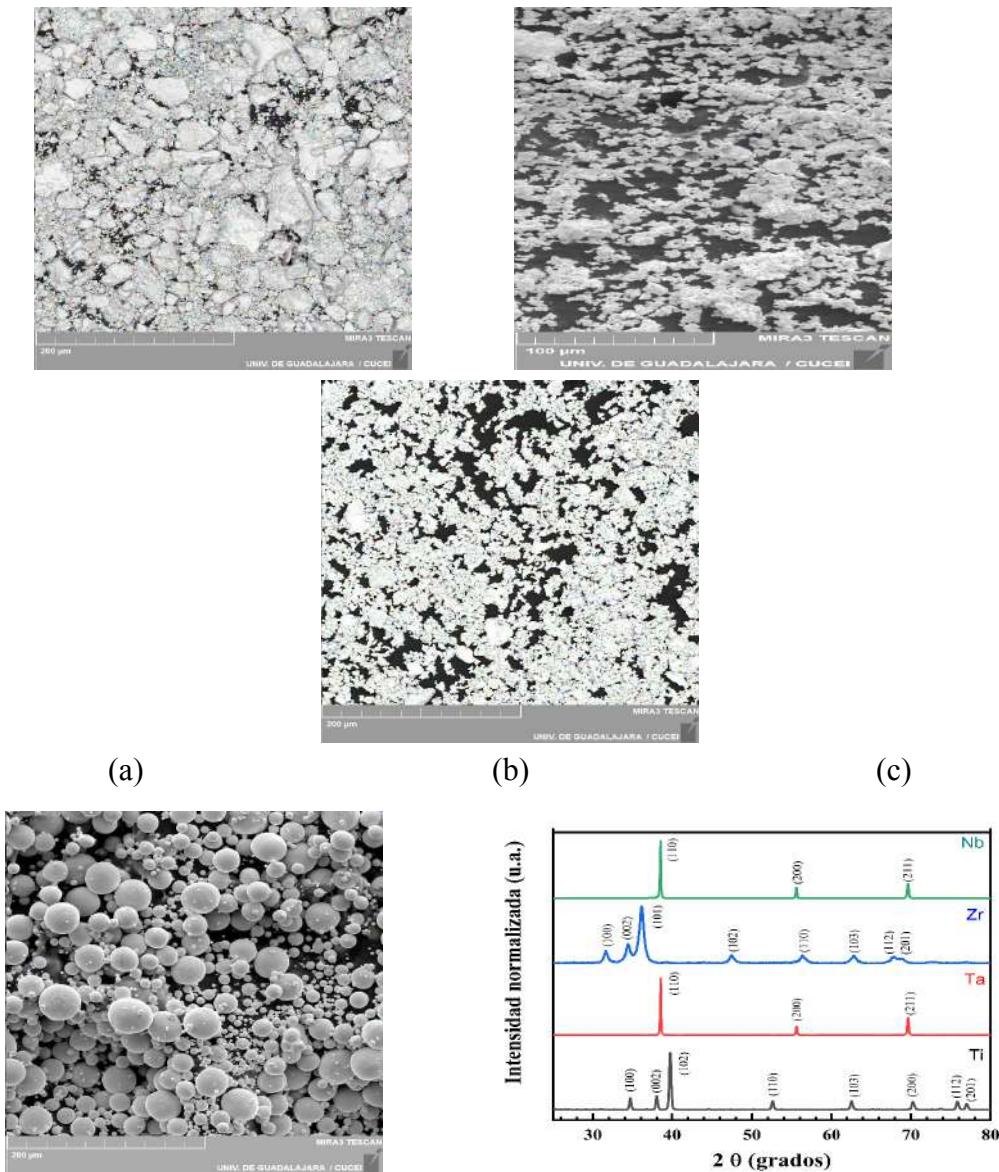
$$\begin{aligned} A &= \pi \times r^2 \\ A &= \pi \times (0.0075)^2 \\ A &= 0.00017671458 \text{ cm}^2 \end{aligned} \tag{1}$$

El cálculo de la fuerza aplicada considerando la presión de 400 MPa requerida en la compactación, empleando la ecuación (2).

$$\begin{aligned} F &= P \times A \\ F &= (400000000 \text{ Pa})(0.00017671458 \text{ cm}^2) \\ F &= 70658.83 \text{ Nkg} \end{aligned} \tag{2}$$

Fabricación de las aleaciones base Ti30Nb10TaxZr

En la fabricación de las aleaciones se usaron polvos metálicos de Ti, Nb, Zr y Ta, mostrados en la Figura 1, dónde se observa su estado en polvo con una morfología esférica entre 5 y 40 μm para los polvos de Ti-CP, Ta y Nb, en el caso del Zr se utilizó en viruta. Antes del procesamiento de los polvos, se hizo la caracterización de los polvos mediante microscopía electrónica de barrida de emisión de campo (FE_SEM, por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para establecer la morfología de la naturaleza de los polvos de partida. De acuerdo con el fabricante se tiene una pureza mínima de 99.999 %.



(d) (e)

Figura 1.-Micrografías de FE-SEM de los polvos de partida: (a) Zr (b) Nb, (c) Ta y (d) Ti-CP. (e) Patrones de XRD resultante de los polvos de partida.

Una vez teniendo en cuenta las concentraciones de los elementos de aleación se mezclan los polvos de partida para elaborar las aleaciones, para esto fue necesario la base de datos de la Tabla 1. Se empleó un proceso de limpieza de 24 frascos ámbar, para llevar a cabo la medición de la masa de cada elemento por medio de una balanza analítica de la marca SHIMADZU AUW/AUW-D y se identificó cada frasco con su respectiva conformación de aleación, como se muestra en la Figura 2.



Figura 2.-Balanza analítica de la marca SHIMADZU AUW/AUW-D.

Compactación de las muestras

Al realizar la fabricación de las aleaciones, se llevó a cabo un proceso de solidificación de las muestras al unir las partículas de los elementos conformados para cada aleación. Esto se generó una forma determinada para evitar el desprendimiento de la muestra y limitando las gotas derivadas de la aleación al ser procesadas en fundición dentro un horno de arco eléctrico. Se requirió de un dado de acero inoxidable de 15 mm de diámetro, en el cual contiene se vacían las mezclas de cada aleación; se usa estearato de zinc para reducir la fricción dentro del dado durante la compactación. Los cálculos obtenidos de la fuerza aplicada de la ecuación (2) serán indispensables para este proceso, el proceso de compactación (Figura 3 y 4) se llevó a cabo con una máquina de pruebas universal de la marca PTS (Physical Test Solutions). Se obtuvieron seis muestras compactadas.



Figura 3.-Materiales utilizados en la compactación (extremo izquierdo) y la máquina de prueba universal de marca PTS (Physical Test Solutions) en el extremo derecho.



Figura 4-Proceso de compactación de las aleaciones.

Fundición por arco eléctrico

Al obtener las muestras compactadas, se procesaron mediante fundición por arco eléctrico empleando un horno de la marca BRITEG (Figura 5) para fundir cada una de las aleaciones empleando una corriente eléctrica de 240 A.



Figura 5.-Horno de arco eléctrico de la marca BRITEG.

Para la conformación de las muestras se sigue el siguiente procedimiento (descrito en la Figura 6): se realizó una limpieza de la cámara y/o crisol, colocando las muestras en los orificios del crisol apoyándose de luz (lámpara). Se cierra y sella la puerta con grasa para vacío hasta que quede hermética. Posteriormente, se verifica el funcionamiento de las válvulas que estén cerradas. Después, se abre la bomba de vacío hasta alcanzar una presión de -0.08 MPa para prevenir las reacciones químicas en las aleaciones con el medio ambiente y mantener el vacío durante un minuto para realizar una limpieza de la cámara y se purga con un gas inerte de argón. Se realiza este paso 3 veces. Para continuar, se enciende el recirculador para mantener una temperatura de 20 °C (en el crisol como en el electrodo de Tungsteno), se enciende la fuente de energía indicando con una intensidad de 300 A. Se acerca el electrodo efectuando disparos para crear un arco eléctrico para la fundición del material con una duración de 5 minutos. La temperatura de fundición fue alrededor de 3000°C. Una vez concluido el proceso de fundición se baja la potencia de la fuente y se apaga, se cierra la válvula de vacío y se abre la salida de Argón para purgar la cámara. Se sacan las muestras fundidas para ser almacenadas.



Figura 6.-Colocación de muestras en el crisol. Verificación de temperatura. Intensidad para generar el arco eléctrico. Muestra momentáneamente fundida. Muestra con enfriamiento respecto a la fundición.

Preparación superficial de las muestras

Posteriormente, una vez conformadas las aleaciones, se realizó la preparación de las muestras obtenidas mediante un proceso metalográfico tradicional; siguiendo la metodología propuesta por la norma ASTM E3 [10]. El proceso metalográfico consta de diferentes pasos: el seccionamiento, el desbaste, el pulido y el revelado microestructural. Primeramente, se seccionaron las muestras, para un mejor manejo de las muestras, usando el corte por electroerosión por hilo para obtener un duplicado de muestras de cada aleación, correspondiente. Se les adhirió a la muestra más delgada una tuerca metálica con resina por medio de una parrilla de la marca BANTE (para realizarle el ensayo de XRD), para preparar la muestra con ayuda de un dispositivo metálico permitiendo trabajar con la muestra y dar seguimiento a su correcta preparación superficial, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7.-Muestras seccionadas por electroerosión por hilo y adheridas a una tuerca con un dispositivo por medio de una parrilla de la marca BANTE.

Desbaste

Las muestras colocadas en la tuerca metálica con su respectivo dispositivo se desbastaron con hojas de lija hechas de carburo de silicio empleando agua como lubricante, Figura 8. Lijas desde grado 80 hasta grado fino de 2500. Se giran las muestras 90° entre el cambio de cada grado de lija.



Figura 8.-Desbaste de la muestra con la ayuda de dispositivo.

Montaje y Desbaste

Posteriormente, se montaron las muestras en resina PP cristal preparada. Se mezcla en un vaso de silicona el promotor con el monómero. Por consiguiente, se agrega 30 ml de resina y 1 gota de catalizador por cada 2 ml de resina. Se mezclan las sustancias con una espátula de laboratorio. Se cortó un tubo de latón para montar la muestra, se adhirió con estaño por medio de una pistola de calor Milwaukee 2 (Temperaturas 11.6 Amp 8975-6, Figura 9).



Figura 9.- Proceso de soldado del tubo de latón y de la muestra con estaño por medio de una pistola de calor Milwaukee 2.

Posteriormente, se colocan las muestras en un molde de silicona, para verter la resina cubriendo la muestra y dejar reposar para que la resina se solidifique, Figura 10. Se realizó el mismo procedimiento de desbaste superficial de las muestras con lijas de papel de carburo de silicio desde grado 80 hasta 2500.



Figura 10.-Montaje de las muestras con resina.

Pulido

Una vez desbastadas las muestras, se pulieron a término espejo realizando giros pequeños mediante el uso de un paño, Figura 11. Se inició el proceso de pulido con partículas abrasivas de óxido de aluminio

con tamaños de partícula de 3 μm , después con 1 μm y finalmente con 0.05 μm . El proceso de pulido se finalizó empleando una solución con sílica coloidal con tamaño de partícula de 0.02 μm . Durante la preparación se emplea un microscopio óptico de la marca UNION para revisar las muestras y poder para realizar el cambio de solución en el pulido. Finalmente, se realizó una limpieza profunda con agua con jabón y alcohol etílico, respectivamente, durante 10 minutos para cada muestra.



Figura 11.-Materiales utilizados en el proceso de pulido con: 3 μm alúmina, 1 μm alúmina, 0.05 μm alúmina y con sílica coloidal y microscopio óptico de la marca UNION.

Baño ultrasónico

Para ser procesada las muestras en el XRD será necesario conservar las muestras limpias, por lo cual se recurrirá a un lavado por medio del baño ultrasónico usando el equipo de la marca Fisher Scientific, Figura 12. Se vierte en un vaso de precipitado acetona para colocar la muestra. Se coloca el vaso de precipitado en el baño ultrasónico y se verificó el nivel de agua con la acetona que sean similares. Se requirió 10 minutos por muestra. Todo esto para las muestras llevadas al ensayo de XRD, para las muestras empleadas para el análisis microestructural se realizó una limpieza profunda con agua con jabón y alcohol etílico, respectivamente, durante 10 minutos para cada muestra.

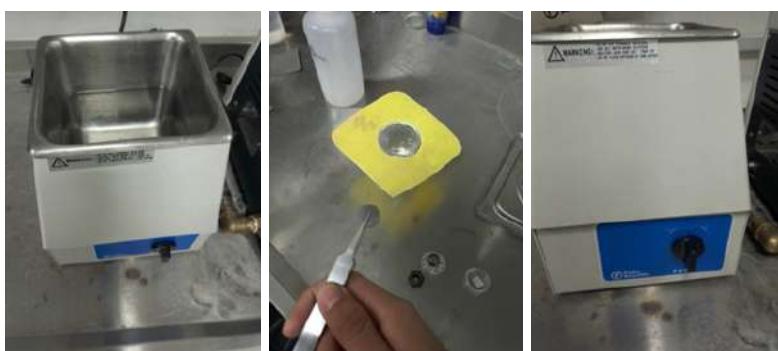


Figura 11.-Proceso de limpieza por medio de un baño ultrasónico de marca Fisher Scientific.

Identificación de estructura cristalina y fases presentes por medio de Difracción de Rayos X (XRD)

Se utilizó como base el análisis de XRD para analizar de forma detallada la estructura tridimensional y fases presentes en cada aleación para comparar con la literatura e identificar su tipo de fase prolongada en cada aleación. La producción de rayos X serán formados en base a tubos sellados por el vacío, por medio de ánodos giratorios (Figura 12). Posteriormente, cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra y el detector capta la señal, obtiene los datos indispensables para realizar un análisis detallado. Con base a los datos de los picos de difracción se puede analizar la estructura, fase y tipo de material de la muestra [8].

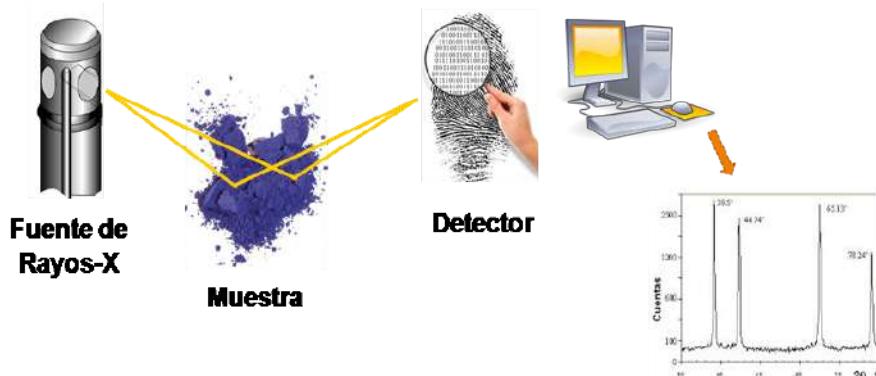


Figura 12.-Funcionamiento ilustrativo de Difracción de Rayos X (XRD) [8].

Para el análisis de las muestras se empleó el difractómetro PANalytical modelo Empyrean (Figura 13). Trabaja con radiación $K\alpha$, usando una lámpara de cobre. Se empleó una configuración Bragg-Brentano. Con los parámetros siguientes: un voltaje de 40 kV, una corriente de 30 mA, un barrido de 20° a 90° en 2θ con pasos de 0.02 grados durante 15s. Se trabajó como base de datos y análisis (Figura 14), la aplicación MIDI JADE V 6.0 y el software Origin V8.0.



Figura 13.-Difractómetro, PANalytical modelo Empyrean.

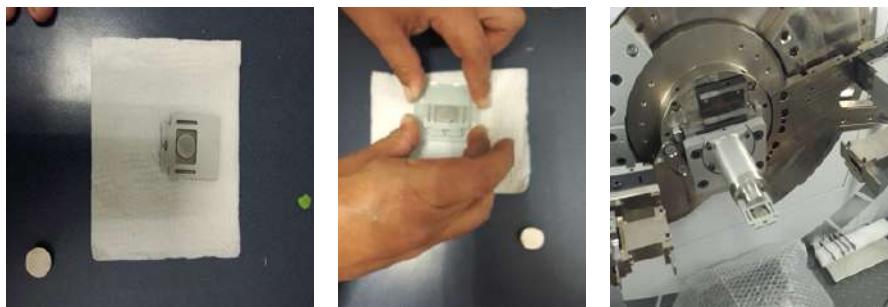


Figura 14.-Colocación de la muestra en el difractómetro, PANalytical modelo Empyrean.

Microscopía Óptica (OM)

Para continuar con el análisis de la estructura y las fases presentadas en el XRD, se realizó un ataque químico en las muestras, previamente pulidas y limpias. Se compararon los resultados obtenidos con los de la literatura. Se preparó la solución para el ataque químico llamado Kroll (Figura 15 y Tabla 1) en referencia a la norma ASTM E407 [10]. Al obtener la solución Kroll se añade con un isopo a la muestra durante 40 segundos para posteriormente hacer una limpieza con agua y alcohol, se secaron con aire caliente. Finalmente, se obtuvieron imanes mediante el uso de un microscopio óptico de la marca Nikon modelo Eclipse MA100, Figura 16.



Figura 15.-Soluciones indispensables para la preparación de la solución Kroll.

Tabla 2. Composición de la solución Kroll.

Solución Kroll compuesta por:	Cantidad en ml
Agua destilada	38
HNO_3	5
HCl	1
HF	0.4



Figura 16.-Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100.



Resultados

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de las ecuaciones (1) y (2) para determinar la cantidad necesaria a pesar para cada uno de los elementos de aleación.

Tabla 1. Composición elemental de las aleaciones, unidades en gramos.

Elemento	Peso atómico (gr/mol)	Ti30Nb10Ta0Zr	Ti30Nb10Ta1Zr	Ti30Nb10Ta3Zr	Ti30Nb10Ta5Zr	Ti30Nb10Ta10Zr	Ti30Nb10Ta15Zr	Total
Ti	47.867	3,6	3,54	3,42	3,3	3	2,7	19,56
Nb	92.9064	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	10,8
Ta	180.9479	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	3,6
Zr	91.224	0	0,06	0,18	0,3	0,6	0,9	2,04

En la Figura 17 se presentan los patrones resultantes de difracción de rayos X de las presentes aleaciones estudiadas. Para la indexación de los picos se empleó como referencia las cartas de referencia PDF 44-1288, se observa una constante para la presencia de la fase β del titanio, siendo el plano (110) característico para el crecimiento preferencial de la mayoría de los granos de dicha fase. Se observan picos característicos repetidos a través del gráfico. La estabilidad de la fase β -Ti se debe a la adición de los aleantes Nb y Ta [7]. Asimismo, empleando la carta de referencia de Ti (PDF 88-2321), se observan pequeños picos de difracción de lo cual podría presentarse en una transformación de fase durante el calentamiento y el enfriamiento rápido, aunado por la adición del Zr. Los planos (200), (211) y (220) estos cambios nos indican en la textura pueden estar relacionados con diferentes velocidades de enfriamiento durante el proceso de solidificación. En este tipo de aleaciones, la fase β -Ti se mantiene por completo mediante un enfriamiento rápido, siendo uno de los parámetros importantes para la formación de su microestructura característica de dicha fase.

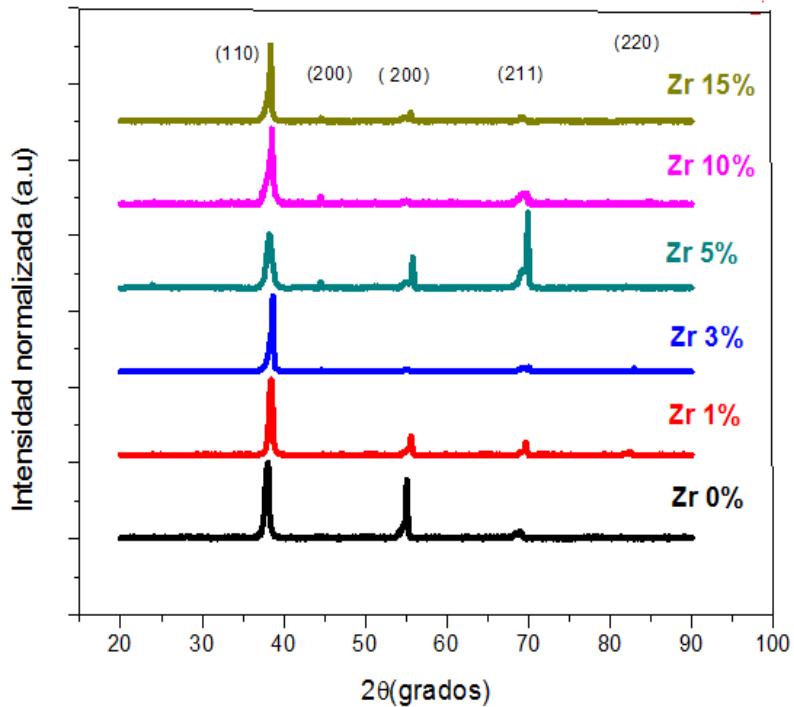
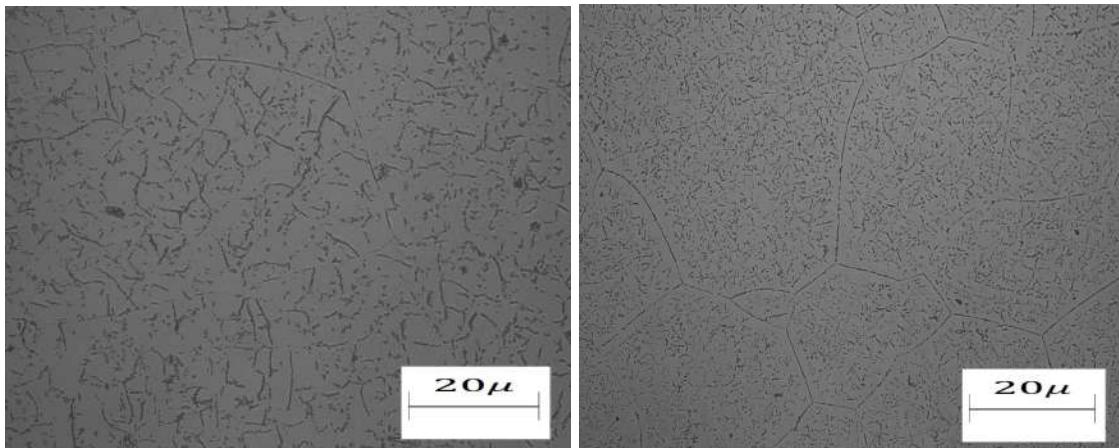


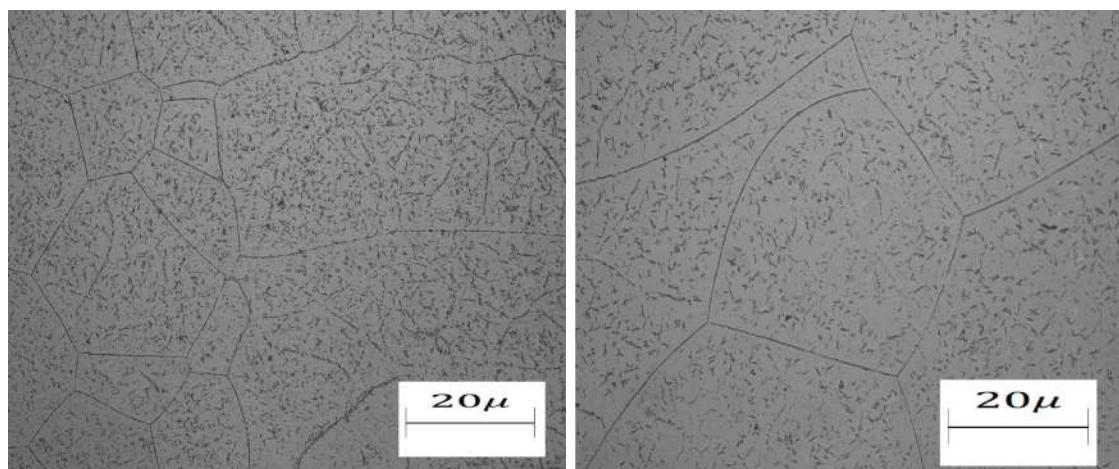
Figura 17.-Patrones resultantes de XRD de las diferentes aleaciones estudiadas.

Como se puede observar en la Figura 18 se muestran las micrografías obtenidas por OM. Se observan los límites de grano equiaxiales del tipo β -Ti, corroborando la información obtenida de los resultados de los ensayos de XRD de las muestras; confirmando la presencia de la fase β del titanio independientemente de la variación en el contenido de Zr. En la Figura 18, se puede apreciar con mayor claridad los límites de grano. Mostrando una correlación directa entre la composición de la muestra y la fase β del Titanio.



(a)

(b)



(c)

(d)

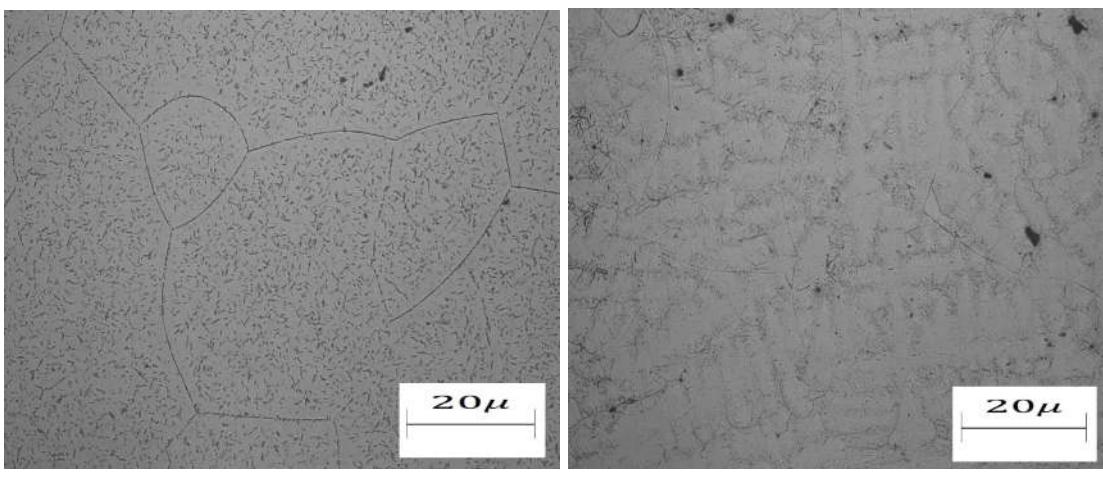


Figura 18.-Imágenes obtenidas de OM donde se puede observar la fase β -Ti. (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, y (f) 15 % Vol. de Zr.

Conclusiones

En este trabajo se procesaron de manera exitosa seis aleaciones en base a Ti30Nb10TaxZr donde se varía el Zr para analizar su estructura y microestructura con miras para ser aplicados en la industria biomédica. Los resultados de XRD, se observó que las muestras presentan picos de estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) del Ti presentes en la fase β -Ti. Se atribuye el cambio de los picos de difracción al cambio en parámetros de red de la estructura cristalina de la aleación generados por la sustitución de átomos dentro de la red BCC del β -Ti. Las variaciones de los picos se relacionan con las velocidades de enfriamiento y no a su composición química. De las micrografías obtenidas, se observaron granos equiaxiales del tipo β -Ti, confirmando lo ya mostrado con los difractogramas de XRD. Se determina que la concentración mínima de la variación de Zr, presenta un grano más fino y para alta concentración de variación de Zr exhiben tamaños de granos más gruesos.

Referencias

1. Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials. In Materials Science and Engineering (Vol. 243).
 2. Zardiackas, L. D., Kraay, M. J., Freese, H. L., & ASTM International. (2006). Titanium, niobium, zirconium, and tantalum for medical and surgical applications. ASTM.
 3. Gil, F. J., & Planell, J. A. (n.d.). R I O M E C A N I C A - O R I G I N A L E S Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones I. INTRODUCCION.
 4. Froes, F. H. (n.d.). Titanium : physical metallurgy, processing, and applications.



5. Gunawarman, Giatmana, D. D., Ilhamdi, Affi, J., Fonna, S., Niinomi, M., & Nakai, M. (2018). Corrosion resistance of new beta type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in artificial saliva solution. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 352(1).
6. Ahmed, T. and Rack, H. J., "Low Modulus Biocompatible Titanium Base Alloys for Medical Devices." US Patent Number 5,871,595 (Feb. 16, 1999).
7. Qazi, J. I., et al., "Effect of Aging Treatments on the Tensile Properties of Ti-35Nb-5Zr-5Ta-(0.06-0.70)O Alloys," Titanium, Niobium, Zirconium and Tantalum for Medical and Surgical Applications, Washington, D.C., 2004.
8. Revell, P. A. (Peter A., & Institute of Materials, M. (2008). Joint replacement technology. CRC Press.
9. Muth, J., Poggie, M., Kulesha, G., & Michael Meneghini, R. (2013). Novel highly porous metal technology in artificial hip and knee replacement: Processing methodologies and clinical applications. In JOM (Vol. 65, Issue 2, pp. 318–325). Minerals, Metals and Materials Society. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0528-5>
10. Bannon, B.P.; Mild, E.E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. Titanium Alloys in Surgical Implants; ASTM: Philadelphia, PA, USA, 1983; pp. 7–15.

ESTUDIO PRELIMINAR PARA ESTABLECER LA PROPIEDAD DE SUPERELASTICIDAD DE LA ALEACIÓN Ti24NbZrBnSn MEDIANTE ENSAYOS DE INDENTACIÓN INSTRUMENTADA

^a Marcos Pimentel Palacios, ^b Dr. David Israel Bravo Barcenas, ^c Dr. Omar Jiménez Alemán

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara jal, 44430, México. marcos.pimentel6257@alumnos.udg.mx

^b CONACyT-, Universidad de Guadalajara/CUCEI, Blvd. Gral. Marcelino García barragán 1421 olímpica, Guadalajara jal, 44430, México, david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Blvd. Jose Guadalupe Zuno 48, Industrial los Belenes, Zapopan, Jalisco 45157, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen.

En el presente trabajo se presenta el comportamiento de cinco aleaciones base Ti24NbZrBnSn. Las muestras se procesaron mediante fundición por arco eléctrico empleando una atmósfera protectora de argón a 3000 °C. Se procesaron las muestras empleando polvos de Ti, Nb, Zr y Sn, realizando una variación en el contenido de circonio (Zr) y de estaño (Sn) en 4, 5, 6, 7, 8 y 8, 7, 6, 5, 4 % wt., respectivamente. Se realizó la caracterización estructural y microestructural mediante ensayos de Difracción de Rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). Finalmente, se determinó la propiedad de microdureza a través de ensayos mecánicos (microdureza Vickers). Los difractogramas XRD muestra el predominio de la fase β -Ti (austenita), demostrando el efecto estabilizador del β -Ti contenido en la aleación a temperatura ambiente. Además, las micrografías obtenidas por FE-SEM mostraron que la fase α -Ti se precipitó en la matriz β -Ti. Los ensayos de microdureza realizados no mostraron diferencias considerables entre los especímenes. El comportamiento de memoria de forma de las aleaciones se observó mediante ensayos de nanoindentación. La aleación 66 requirió presentar el valor más cercano al tejido óseo en su módulo de elasticidad.

Introducción.

Actualmente, la necesidad de encontrar materiales más fiables para su uso como biomateriales, en especial en relación con sus propiedades mecánicas, han conducido a la utilización de otros materiales, metales y aleaciones con una excelente biocompatibilidad, estabilidad química extrema, la ausencia de toxicidad, y el módulo elástico más cercano al del tejido óseo (<40 GPa) para evitar el efecto apantallamiento de tensiones en la biointegración del hueso, es decir, la conexión directa del implante con el hueso y sus propiedades adecuadas para un buen comportamiento a largo plazo [1]. El titanio (Ti) ha jugado un papel importante en el desarrollo de esta área debido a la amplia gama de sus aplicaciones dentro de ella; que no son sino reflejo de sus grandes propiedades.

El titanio fue descubierto en 1791. A pesar de que se intentó obtener este metal en forma pura durante mucho tiempo, ello no se logró hasta el año 1910 potenciando el estudio relativo al titanio y sus aleaciones. El Titano CP es un metal de baja densidad, biocompatible y resistente a la corrosión, posee una dureza de 85 HV, un módulo de elasticidad relativamente bajo (170 MPa) comparado con los aceros, un alongamiento del 50% y un punto de fusión de aproximadamente 1,668 °C (a 1 atmósfera de presión) [2].

Por lo general, el Ti CP se usa en aplicaciones sin carga, como implantes dentales, maxilofaciales y craneofaciales, tornillos quirúrgicos y grapas [3].

Una propiedad muy importante del Ti es que a 882 °C sufre una transición alotrópica de una fase de baja temperatura (la fase α -Ti) con una estructura Hexagonal Compacta (HCP) a una estructura centrada en el cuerpo (BCC), que permanece estable hasta su punto de fusión. Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras del tipo α , β ó α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase. En el caso de las aleaciones base Ti la temperatura de transición está altamente correlacionada con los elementos de aleación, que se conocen como elementos estabilizadores de cada una de las fases [2]. La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante la adición de los elementos aleantes y procesos termomecánicos da lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades que caracterizan el llamado efecto de memoria de forma y la superelasticidad en el titanio [4].

El uso de diferentes elementos de aleación ha permitido la modulación de una menor rigidez y una mayor resistencia que el titanio puro a temperatura ambiente. Las aleaciones de titanio β , que actualmente son el centro de la investigación como materiales para implantes, muestran un módulo elasticidad bajo en comparación con, por ejemplo, la aleación TiAlV [5]. Sin embargo, el cuerpo humano es un entorno químicamente agresivo y sensible a la toxicidad de la mayoría de los iones metálicos como los del V y Al.

En la búsqueda de nuevos materiales en las aleaciones a base de titanio para superar la potencial toxicidad del V, este se sustituyó por Nb y se ha identificado el Ta, Zr y Sn como una propuesta atractiva cuando se buscan propiedades que imiten al hueso como elementos más inertes que no causan ninguna reacción adversa en el cuerpo humano, como se ha informado en estudios y casos clínicos previos, lo que dio lugar a dos nuevas aleaciones sin V de tipo $\alpha + \beta$ basadas en el Ti. Además, estos elementos de aleación mejoran las propiedades del material, especialmente la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad [6], [7].

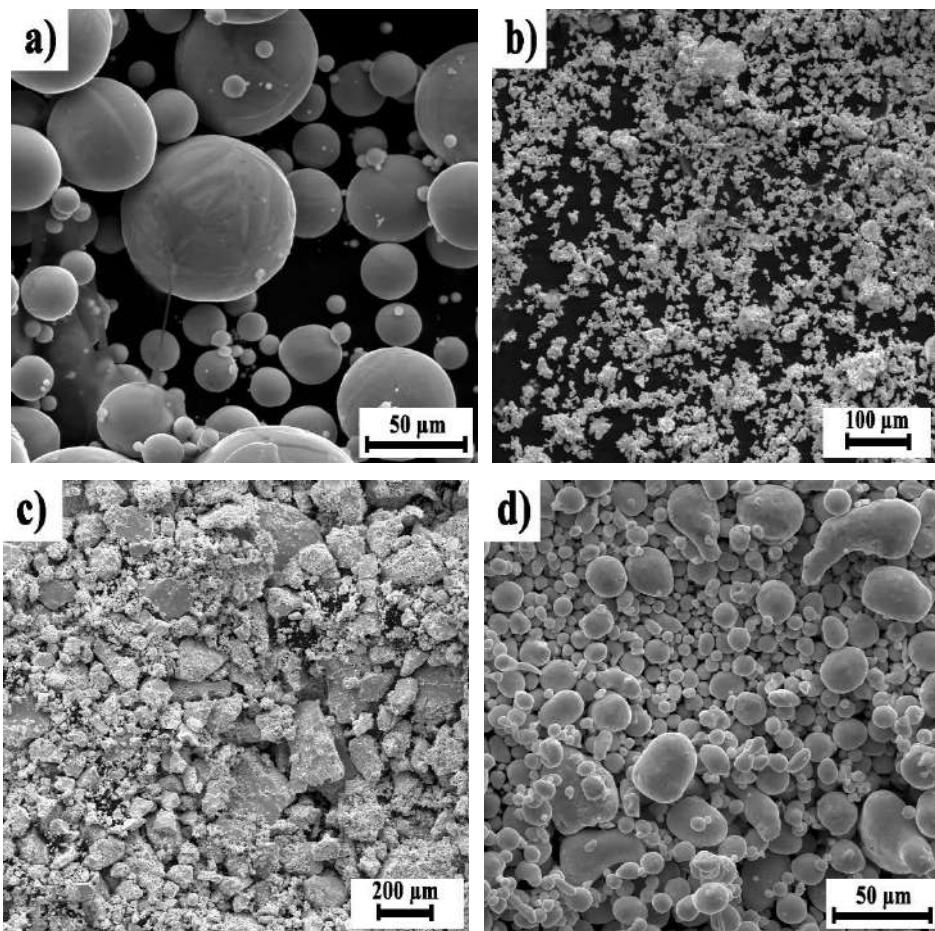
El Niobio tiene una excelente resistencia a la corrosión y un módulo elástico considerablemente inferior al del titanio [8]. El estaño fortalece las aleaciones de titanio al formar soluciones sólidas, facilitando la difusión del niobio en la solución sólida y conseguir una mayor homogeneidad microestructural, además se sabe que junto con Zr el Sn reduce fuertemente la transformación martensítica (Ms) [9].

Este trabajo se centra estudio microestructura y las propiedades mecánicas de cinco aleaciones a base de titanio, Ti-24Nb-aZr-bSn, en las que los contenidos de Zr y Sn varían inversamente, oscilando entre el 4% y el 8%. (% en peso) y un incremento del 1% de cada elemento de aleación (Ti-24Nb-4Zr-8Sn, Ti-24Nb-5Zr-7Sn, Ti-24Nb-6Zr-6Sn, Ti-24Nb-7Zr-5Sn, Ti -24Nb- 8Zr-4Sn).

Metodología.

Fabricación de las aleaciones Ti-24Nb-aZr-bSn.

Para la fabricación de las aleaciones se emplearon polvos metálicos de Ti, Nb, Zr y Sn, como se muestra en la Figura 1. En la figura se observan morfologías esféricas con tamaño de partícula entre 5 y 40 μm para los polvos de Ti CP y de Sn, para los polvos de Nb y Zr presentaron irregularidades con tamaño de partícula entre 1 y 50 μm . Previo al procesamiento de estos, se realizó la caracterización de los polvos mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y difracción de rayos X para establecer la morfología y naturaleza de los polvos de partida. Se garantiza que cada polvo de los elementos utilizados tiene una pureza mínima del 99,999 % de acuerdo con las especificaciones del proveedor.



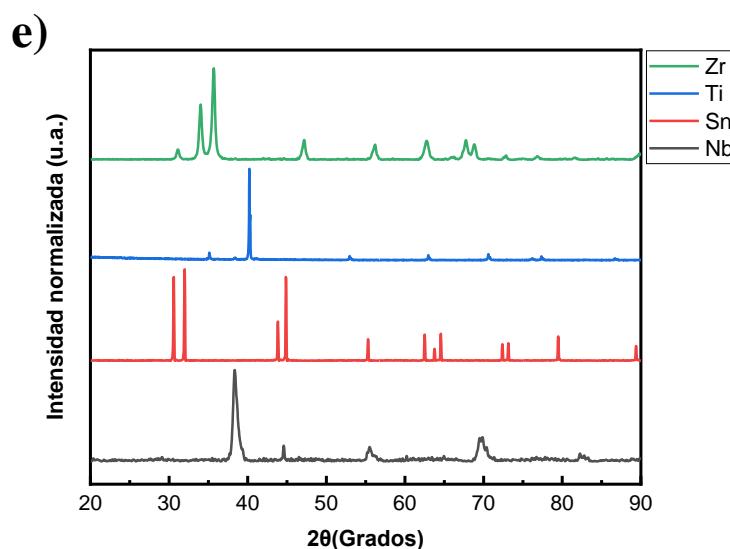


Figura 1. Micrografías de SEM de los polvos de partida: (a) Ti, (b) Nb, (c) Zr y (d) Sn. (e) patrones resultantes de XRD de los polvos de partida.

Para la composición de las aleaciones Ti-24Nb-Zr-ySn (*a, b*: 4-8%) se realizó una variación tanto en el Zr como el Sn en porcentaje en peso (% en wt.), fijando el contenido de Nb en 24 % en wt. El titanio como balance. Para una mejor identificación de las muestras se establece la nomenclatura presentada en la Tabla 1. Se realiza el cálculo del balance de cada uno de los elementos para procesar las muestras con un peso total de 20g.

Tabla 1. Composición elemental de cada una de las aleaciones procesadas.

Muestra	Ti (% en wt.)	Nb (% en wt.)	Zr (% en wt.)	Sn (% en wt.)
48			4	8
57			5	7
66	Balance	24	6	6
75			7	5
84			8	4

Una vez establecido la composición de las aleaciones se mezclaron los polvos, se colocaron en moldes de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, posteriormente se compactaron con la ayuda de una prensa hidráulica. Se obtuvieron tres gránulos (compactados) de cada aleación. Las briquetas se introducen en un horno de arco eléctrico, de la marca Arc Melt Furnace TA-200 para fundirlas (Figura 2). Para evitar reacciones químicas en las aleaciones ya fundidas con el medio ambiente, se utilizó un vacío de -50 MPa y se inyectó argón, al inicio del proceso, para mantener una atmósfera inerte libre de agentes oxidantes. Para ello, antes de encender el horno, se realiza la purga de la atmósfera oxidante mediante inyección del gas de argón realizando tres repeticiones. La temperatura a la que se fundieron las briquetas es de aproximadamente 3000°C. Una vez que el horno esté encendido, se aseguró que las muestras se fundieran durante un rango de cinco minutos. El proceso de fundición se repitió al menos cinco veces para asegurar la uniformidad de las muestras.

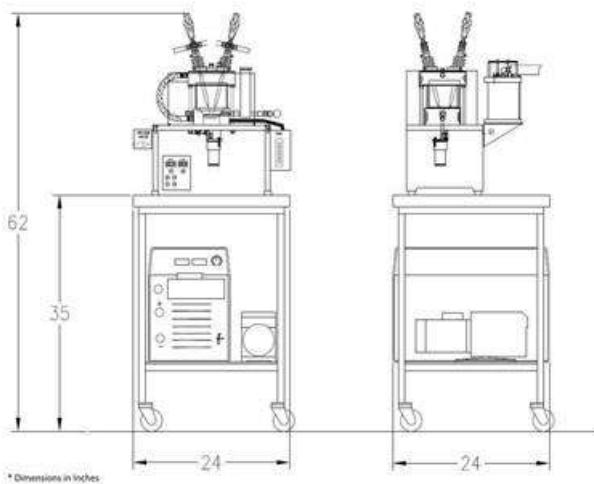


Figura 2. Horno de arco eléctrico Arc Melt Furnace TA-200. Modificada de (Arc Melt Furnace TA-200 - Materials Research Furnaces, LLC, no date).

Las muestras de material fundido ya en lingotes se seccionaron mediante corte por electroerosión por hilo (Figura 3). Se obtuvieron tres cortes de cada lingote, las cuales se les adhirió una pieza metálica (tuerca) en la parte trasera del corte para permitir la continuidad con la muestra y su preparación superficial, posteriormente fueron montadas en resina para su fácil manejo.



Figura 3. Ejemplo de las muestras obtenidas del procesamiento de fundición por arco eléctrico y seccionamiento de estas.

Todas las muestras fueron preparadas metalográficamente (Figura 4) mediante el montaje, desbaste y posteriormente pulido de estas, además de una limpieza profunda final. El proceso se inicia con el desbaste con hojas de papel lija de carburo de silicio para uso con agua de grado 400 y se continua paulatinamente hasta llegar finalmente a un grado más fino de 2500. Posteriormente, se utilizó como agente abrasivo de pulido una solución de alúmina con un tamaño de partícula de $3 \mu\text{m}$, que posteriormente se transfirió a una solución de alúmina de $1 \mu\text{m}$. Continuando, las muestras se pulieron para darle un acabado espejo con sílica coloidal con un tamaño de partícula promedio de $0.05 \mu\text{m}$ y finalmente con un tamaño de partícula de $0.02 \mu\text{m}$. Finalmente, las muestras se limpian con un baño ultrasónico empleando alcohol y agua destilada para retirar residuos de los agentes abrasivos de pulido adheridos a las superficies de las muestras a examinar.

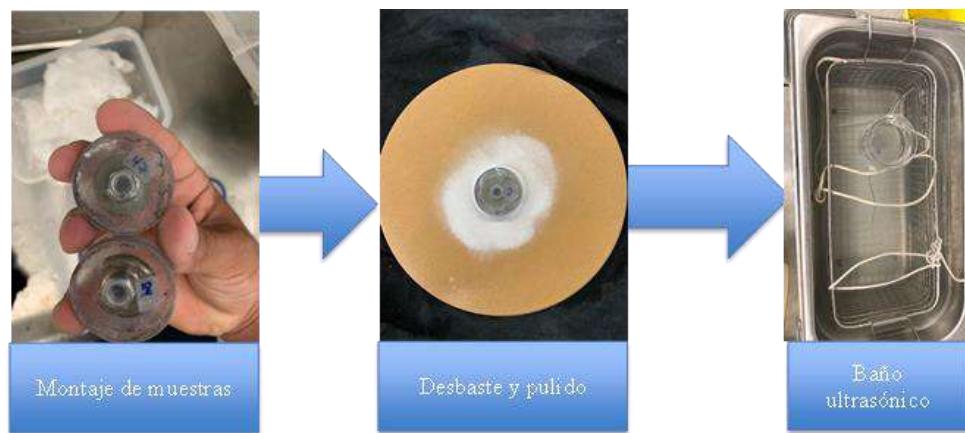


Figura 4. Diagrama esquemático de la preparación de las muestras.

Identificación de estructura cristalina y fases presentes por medio de Difracción de Rayos X (XRD).

Para determinar las estructuras cristalinas y las fases presentes en las muestras se realizaron pruebas de XRD. La producción de rayos X se logra mediante el uso de tubos sellados al vacío, ánodos giratorios o radiación de sincrotrón (Figura 5). Los electrones se liberan calentando el alambre de tungsteno y luego acelerados por un alto potencial, eventualmente golpeando la muestra quién, a su vez, emite rayos X. Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Cada pico de interferencia constructiva capturado y trazado en el patrón de difracción es único para cada material y estructura cristalina (fase), y se interpretan en función de estos análisis en el ángulo de difracción (2Θ) [10].

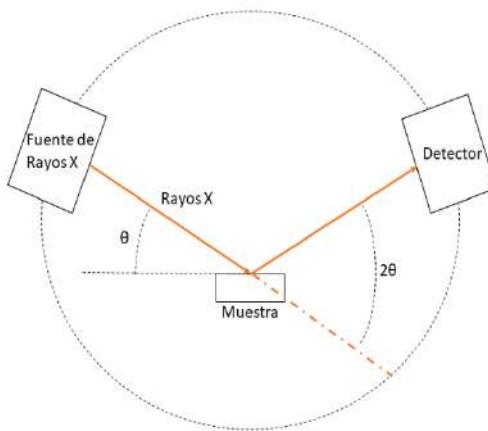


Figura 5. Esquema representativo de la Difracción de Rayos X.

Se utilizó un difractómetro PANalytical, modelo Empyrean (Figura 6), que trabaja con radiación $K\alpha$ empleando una lámpara de cobre. Las pruebas se realizaron en una configuración Praga-Brentano. Se emplearon los siguientes parámetros: un voltaje de 40 kV, una corriente de 30 mA, un barrido de 20° a 90° en 2Θ con pasos de 0,02 grados durante 15 s.



Figura 6. Equipo empleado para el análisis de XRD.

Análisis de microestructura por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Con el objetivo de observar y analizar la microestructura de las aleaciones se realizó un ataque químico, sobre la superficie de cada muestra para mejorar el contraste en las superficies a fin de visualizar la microestructura ejerciendo una influencia controlada en el perfil de la superficie o en las propiedades ópticas en los límites de grano, fases o superficies del grano, lo que permite la inspección con microscopía electrónica de barrido y el uso de filtro ópticos en este. Se empleo una solución de Kroll (100 mL de agua destilada, 6 mL HNO₃ and, 3 mL HF, por inmersión durante 120 s) [11]. Para observar y analizar la microestructura de las muestras, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo MIRA 3 LMU de la marca Tescan (Figura 7). El cañón de electrones se colocó a una distancia de trabajo de 15 mm de la muestra, utilizando un potencial de aceleración de 20 kV con diferentes magnificaciones.



Figura 7. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

Microdureza de las aleaciones metálicas.

Se estableció la propiedad de dureza de las aleaciones metálicas mediante ensayos de microindentación Vickers. Se usó el probador de microdureza FM-800 (Figura 8). Este aparato sirve para realizar mediciones precisas de dureza en escala Vickers (HV) y Knoop (HK). Se siguió parte de la metodología descrita en la norma ASTM E384 [12] siguiendo los parámetros experimentales de: una carga constante de 300 gf manteniendo la carga aplicada durante 15 s, realizando 10 indentaciones por muestras para obtener valores estadísticamente confiables.



Figura 8. Microdurómetro Future Tech modelo FM800.

Se entiende por dureza la propiedad de un material de resistir la deformación elástica, plástica y destrucción, en presencia de esfuerzos de contacto locales inferidos por otro cuerpo, más duro, el cual no sufre deformaciones residuales (indentador o penetrador), de determinada forma y dimensiones en la punta [13]. La dureza Vickers utiliza un indentador de diamante en forma de pirámide de cuatro caras, como se observa en la Figura 9, el cual está fabricado con un ángulo $\alpha = 136^\circ$ en la punta [12].

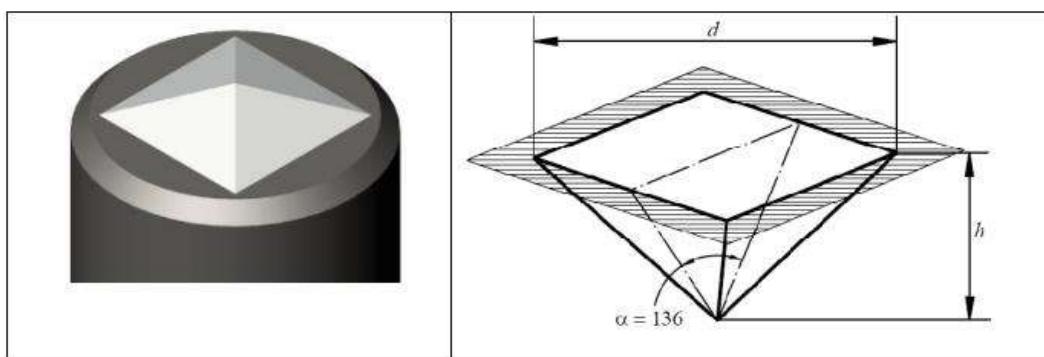


Figura 9. Geometría de la punta Vickers empleado para realizar los ensayos de microindentación.

Para establecer el valor de la dureza Vickers se calcula empleando la ecuación (1) [14] denominada como sigue:

$$HV = 1854.4 \cdot P/d^2 \quad (1)$$

donde: HV es la dureza Vickers, P es la fuerza (gf) y d es el promedio de la longitud de las diagonales de la indentación (μm) [12]. Al finalizar el proceso de indentación, se estimó la dimensión de las dos líneas

diagonales de la huella dejada con la ayuda de micrografías obtenidas por microscopía óptica y con la ayuda del analizador de imágenes Imagen Pro-Plus V6.0, como se muestra en la Figura 10.

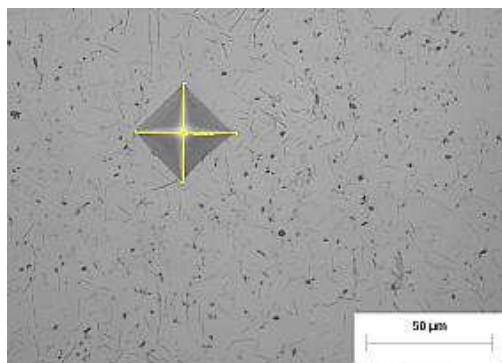


Figura 10. Esquema de la forma de medición de las huellas dejadas, muestra 84..

Indentación instrumentada, nanoindentación.

Para establecer las propiedades de superelásticas y/o de memoria de forma de las aleaciones se utilizará un nanoindentador NANOVEA modelo CB-500 con una punta de diamante (Berkovich, de radio de 200 μm) de tres lados, con una cara cuyo ángulo es de 65.30 con respecto al eje vertical. Se emplearán cargas, fuerza estandar, aplicadas incrementales desde 50 mN hasta 1000 mN. Se analizarán las curvas carga-descarga obtenidas por el ensayo para establecer los parámetros elastoplásticos de dureza, módulo de elasticidad, deformación, por mencionar algunos. Además, se seguirá parte de la metodología descrita por la norma ASTM E2546 para el desarrollo de las pruebas y adquisición de resultados [15, 16]. Se aplicarán diferentes métodos de prueba:

- **Ensayos estándar:** Matices de indentación de 3x3 aplicando una carga constante de 50 mN en un solo 'punto'.
- **Ensayos incrementales:** Aplicación de cargas incrementales desde 50, 500 hasta 1000 mN, realizando cinco repeticiones por carga.

Resultados

La Figura 11 se observan las muestras preparadas metalográficamente, se puede observar superficies en un terminado espejo libre de rayas que facilitaran los procesos de caracterización y la revelación de la microestructura de las fases de las aleaciones Ti-24Nb-xZr-ySn.

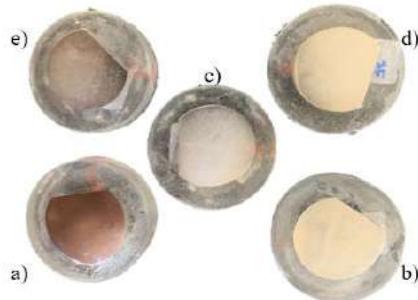


Figura 11. Acabado espejo resultante de la preparación metalográfica de las muestras. a) 48, b) 57, c) 66, d) 75, e) 84.

Estructura cristalina de las aleaciones Ti-24Nb-aZr-bSn.

La Figura 12 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la aleación Ti-24Nb-xZr-ySn. Hay que tener en cuenta que las fases no corresponden a titanio puro, sino que se trata de una solución sólida y por tanto hay un cierto desplazamiento de los picos respecto a las posiciones de los picos ideales; este desplazamiento es mucho más evidente cuanto mayor es el valor del ángulo de difracción. Este fenómeno se debe a las inserciones de niobio y estaño que hay presentes en la aleación que originan un desplazamiento de los picos de las fases α y β que componen la aleación.

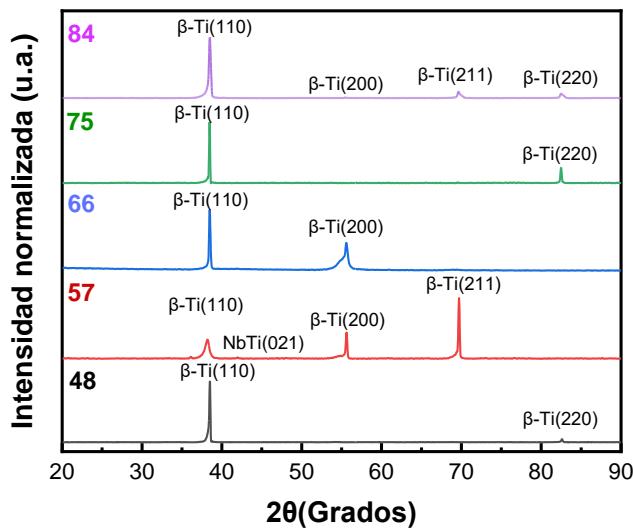


Figura 12. Patrones de difracción de las muestras: 48, 57, 66, 75 y 84.

Se puede observar que es posible detectar principalmente la presencia de picos característicos de la fase β -Ti en los difractogramas de todas las aleaciones. La fase β es claramente mayoritaria en todas las muestras tal y como se comprobó en el análisis por microscopía óptica. Esta fase coincide con el pico en

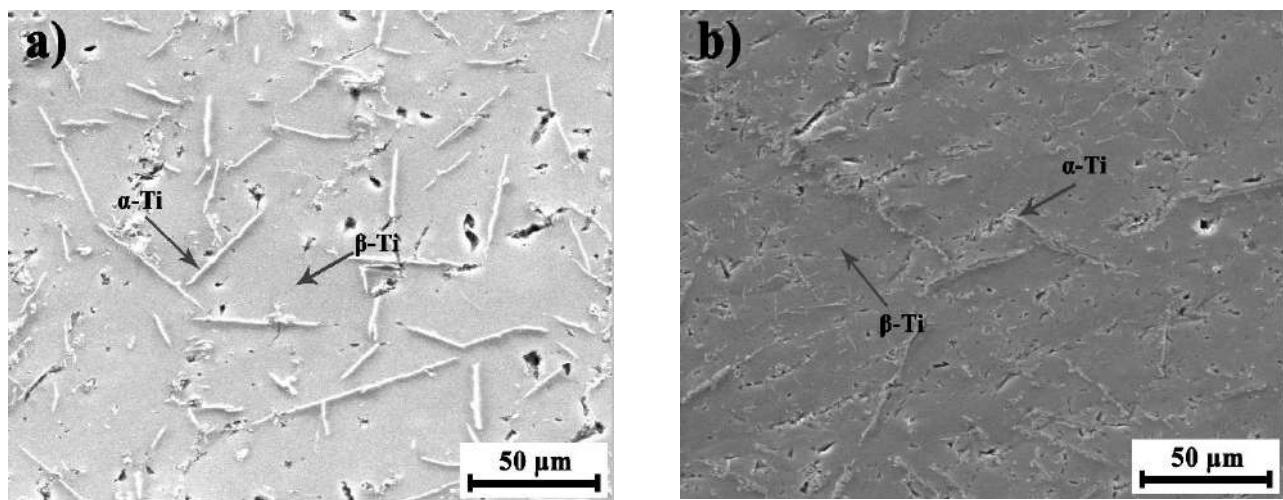
el gráfico de referencia PDF 44-1288 y está respaldada por informes en la literatura [17]. El predominio de la fase β -Ti en la aleación se atribuye a la estabilidad de esta fase, que es el efecto de la adición de elementos de aleación (Nb y Sn) que la estabilizan [18]. Con la ayuda del diagrama de referencia PDF 17-0102, se pueden identificar pequeños picos de difracción correspondientes a la segregación de Nb (ortogonal). La segregación del Nb suele ocurrir durante el enfriamiento de la aleación desde su punto de fusión, que es producto de la diferencia entre el alto punto de fusión del elemento ($2477\text{ }^{\circ}\text{C}$) [19] y el Ti ($1720\text{ }^{\circ}\text{C}$) [20]. En todas las muestras aparece igualmente el pico asociado a la fase α intensidades significativamente menores.

Los picos de difracción encontrados a 55 grados en 2θ para las aleaciones 57 y 66 muestran intensidades más altas, aproximadamente opuestas a la intensidad de los picos correspondiente a la muestra 84, lo que indica la presencia de alguna textura cristalina en los planos cristalográfica (200) y (211). A las orientaciones de los planos de crecimiento preferenciales de un material policristalino se le conoce como Textura [21]. Los cambios en la textura de la muestra pueden estar relacionados con diferentes velocidades de enfriamiento durante la solidificación.

Estructura cristalina de las aleaciones Ti-24Nb-aZr-bSn.

Debido a la presencia de elementos de aleación y la velocidad de enfriamiento, provocó la nucleación de una matriz de granos equiaxiales de fase β -Ti con una precipitación de fase α -Ti en forma de pequeñas agujas en el límite de grano β [22].

En las aleaciones β -Ti se experimentan un alto grado de transformación martensítica que únicamente depende de la velocidad de enfriamiento. Esta circunstancia es particularmente característica de la familia de aleaciones titanio-niobio, en la que el coeficiente de difusión del niobio disminuye exponencialmente al aumentar el contenido en niobio y consigue una temperatura de formación de la martensita relativamente baja [23]. La cantidad de precipitados de fase α -Ti depende de la velocidad de enfriamiento de la aleación y la cantidad de estabilizador de fase β -Ti [24].



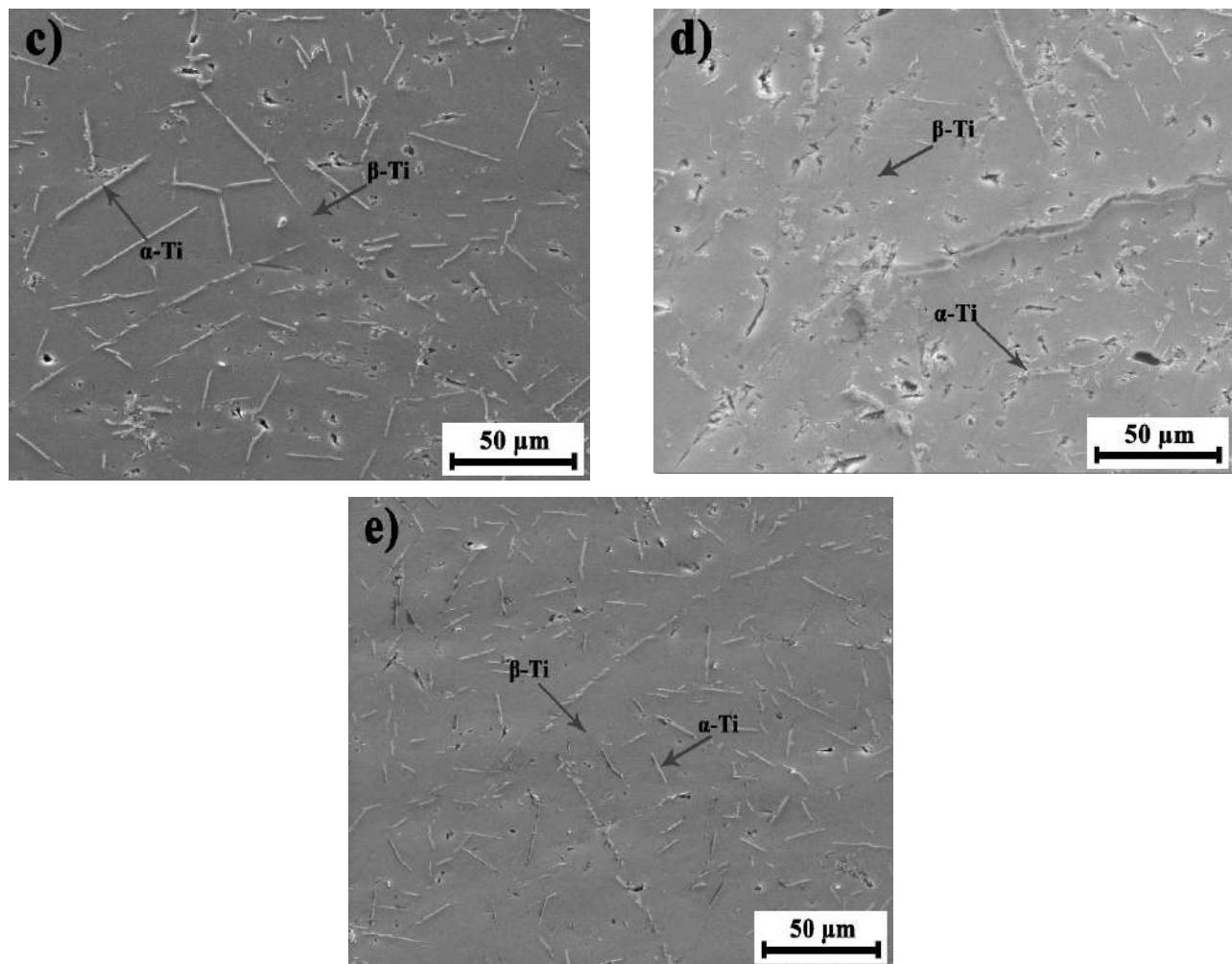


Figura 13. Micrografías de las muestras: a) 48, b) 57, c) 66, d) 75 y e) 84.

El rápido enfriamiento desde el campo de la fase β de alta temperatura hasta la temperatura ambiente dictó como resultado estados metaestables compuestos de fase β y fases irregulares en forma de aguja (fases martensíticas α'). En las micrografías se observa claramente que todas las muestras presentan una estructura bifásica; la fase de la matriz y otra nueva fase en menor proporción, con origen en los bordes de grano de la fase matriz $\beta\text{-Ti}$ y que crece al interior del grano en forma de agujas y placas muy finas.

Microdureza de las aleaciones Ti-24Nb-aZr-bSn.

Los valores de microdureza, obtenidos por microindentación Vickers para las cinco aleaciones con las diferentes variantes de composición en las aleaciones, no produjo ningún cambio significativo en los valores de microdureza, la cual presentó valores en un rango de 344.7 y 354.4 HV. En general, todas las muestras exhibieron valores similares de microdureza.

Los valores de microdureza obtenidos para las aleaciones de este trabajo son consistentes con los reportados en la literatura para aleaciones β -Ti, que a su vez son superiores a los de Ti CP (165.2 HV) y a la dureza de Ti-6Al-4V [25]. Anteriormente, se mencionó que los precipitados de la fase α en la matriz beta de las aleaciones de titanio (como se muestra en las micrografías SEM) aumentan su microdureza [26].

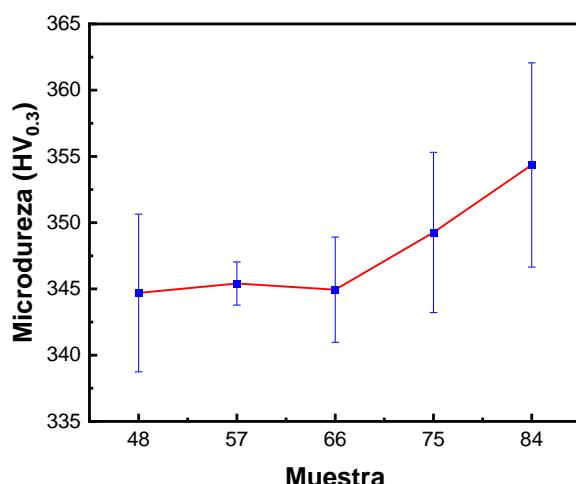


Figura 14. Microdureza obtenida para cada una de las muestras, medida en escala Vickers.

Medición de memoria de forma para aleaciones Ti-24Nb-aZr-bSn por medio de nanoindentación.

Se han realizado dos ensayos de indentación instrumentada (estándar e incremental) para cada aleación; con objeto de han realizado ensayos de nanoindentación

Nanoindentación estanadar.

Como se explicó, el penetrador hace tres huellas en un mismo punto, cuyos diámetros se miden posteriormente para obtener la media de la dureza calculada y la desviación típica para tener una variabilidad estadística.

A continuación, se presentan en gráfica y tabla los resultado y datos promedio tomados a partir de los ensayos de Nanoindentación estandar.

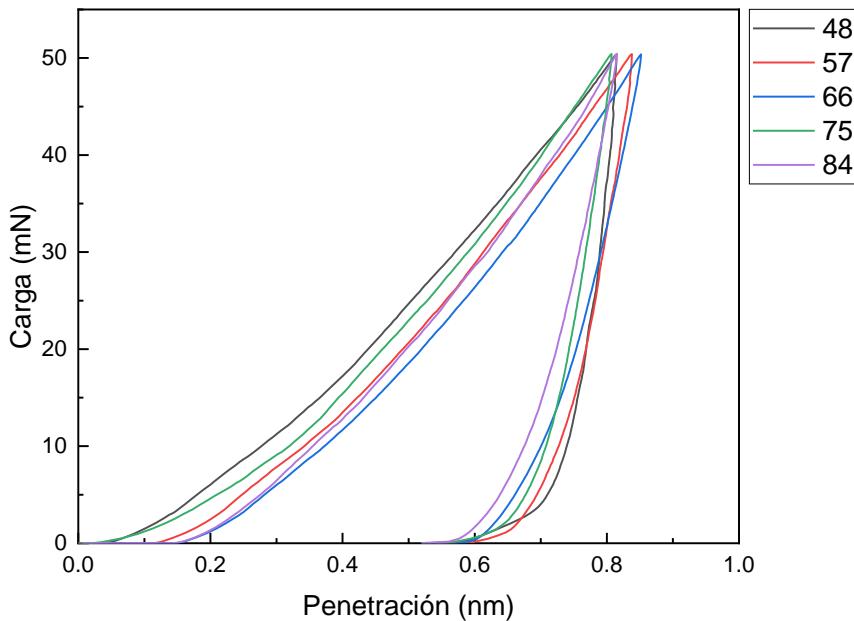


Figura 15. Gráfica de nanoindentación estándar (Carga-Penetración) de las aleaciones 48, 57, 66, 75 y 84.

Tabla 2. Análisis de resultados de nanoindentación estándar.

Muestra	Carga (mN)	Prueba estándar (50 MN)		
		Dureza (GPA)	Módulo de elasticidad (GPA)	HC (um)
48	50	3.62 ± 0.12	99.2 ± 17.15	842.31 ± 13.17
57	50	3.74 ± 0.18	90.55 ± 8.63	834.69 ± 18.82
66	50	3.78 ± 0.11	81.85 ± 3.73	844.26 ± 9.54
75	50	3.86 ± 0.10	97.34 ± 14.68	823.13 ± 12.95
84	50	4.02 ± 0.10	90.45 ± 4.74	814.59 ± 8.70

Analizando todos los resultados de los ensayos estándar de nanoindentación se observa que cómo era de esperar los valores obtenidos son notablemente más elevados que los típicos del titanio, como ya se ha comentado la presencia de aleantes aumenta la dureza del material. Se puede decir que los valores de dureza son menores al aumentar el contenido en fase β , así se puede ver que cuanta más fase β esté presente en la microestructura de la aleación, más blanda será esta. Por tanto, la aleación 84 es la que menos contenido de fase β presenta, ya que es la más dura con aproximadamente con 4.02 GPa. Le sigue en dureza las aleaciones 75, 57, y aunque la muestra 48 presente una menor dureza su módulo de elasticidad no coincide, ya que esta última es la aleación donde se presenta claro un mayor porcentaje de fase α .

dispuesta intergranularmente como se ha observado microestructuralmente (Figura 13). Finalmente, la muestra con mayor contenido en fase β y por tanto la más blanda es la aleación 66 con una dureza aproximadamente de 3.78 GPa y un módulo de elasticidad 81.85 GPa. Es en esta aleación en la que las diferencias son más notables esto coincide con una fuerte disminución del módulo elástico comentada anteriormente.

De acuerdo con la tabla 2, las profundidades máximas alcanzadas por el indentador en las matrices de indentación sucedieron para la aleación 66 con el menor módulo de elasticidad, mientras que la mínima penetración fue la de la aleación 84 con el módulo de elasticidad más elevado, este comportamiento puede asociarse a las temperaturas de A_s de las aleaciones, que mostraron una relación con el comportamiento.. El resto de las aleaciones presentan profundidades máximas para la última indentación fue muy parecido significativas lo que dicta que no existe una dependencia en la composición de las aleaciones.

Nanoindentación incremental

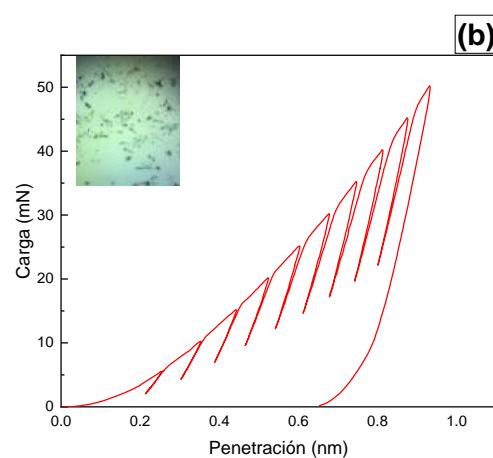
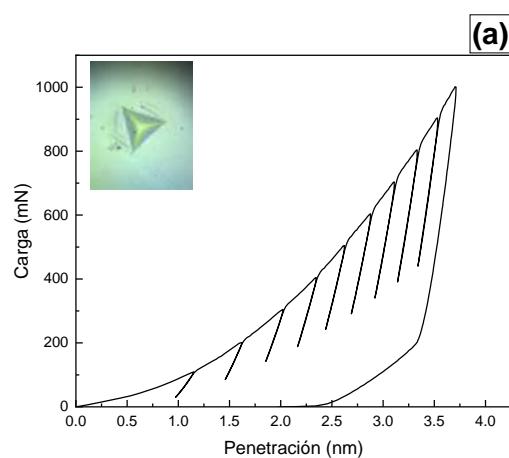
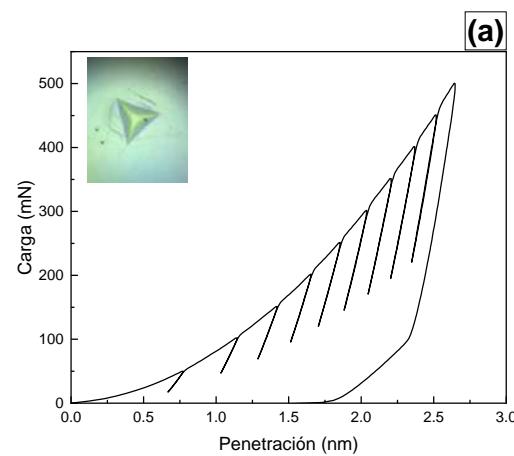
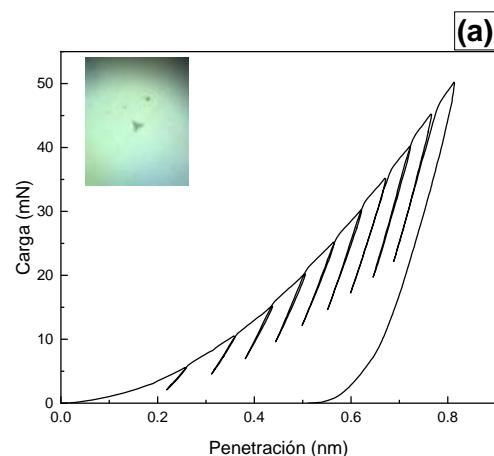
Como se explicó, el penetrador hace cuatro huellas en un mismo punto, se continua con cuatro nuevas hullas en la misma posición con una carga incrementada (50 mN, 500 mN y 1000 mN), cuyos diámetros se miden posteriormente para obtener la media de la dureza calculada, el módulo de elasticidad y la desviación típica de los dos para tener una variabilidad estadística.

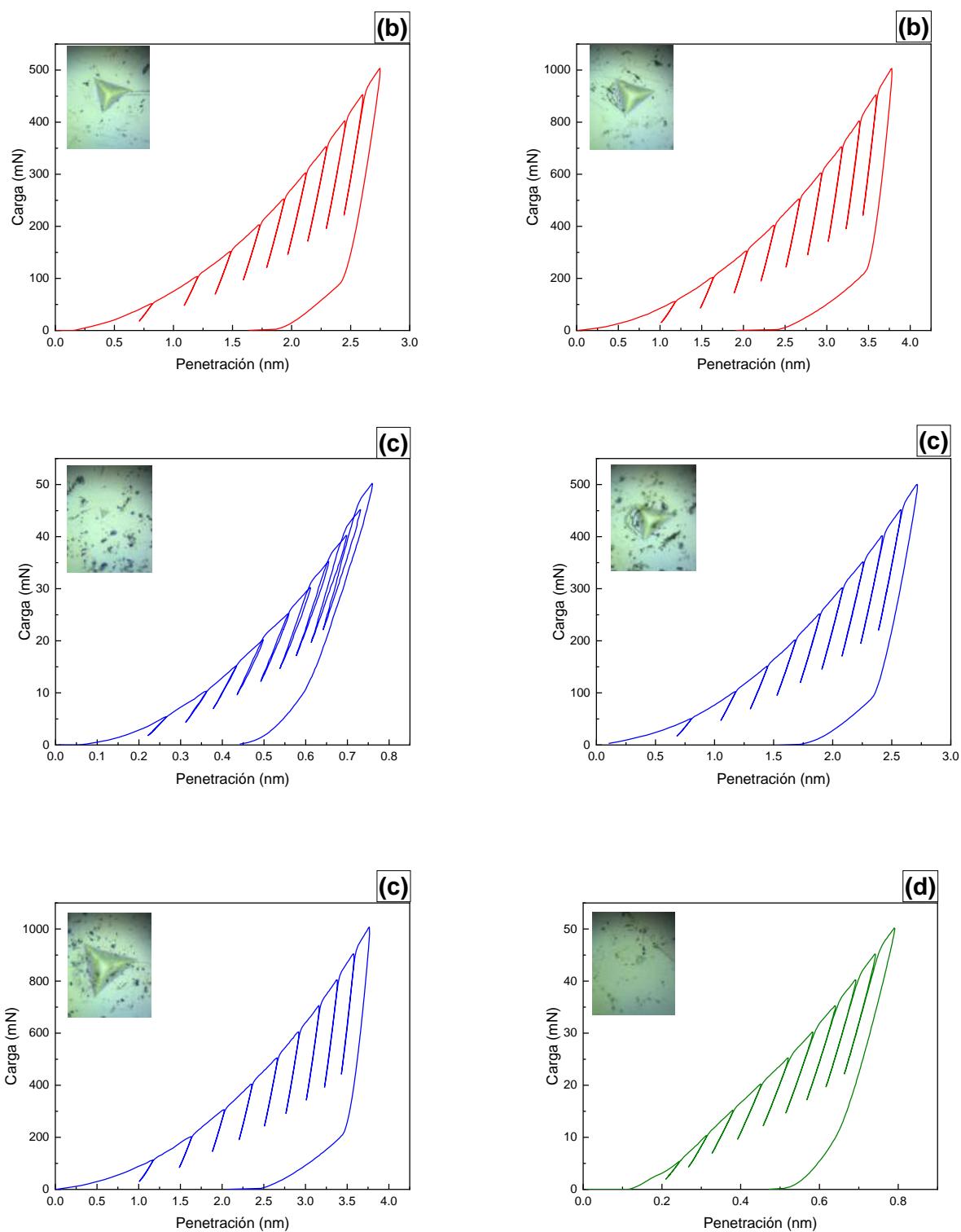
A continuación, se presentan en gráfica y tabla los resultados y datos promedio tomados a partir de los ensayos de nanoindentación incremental.

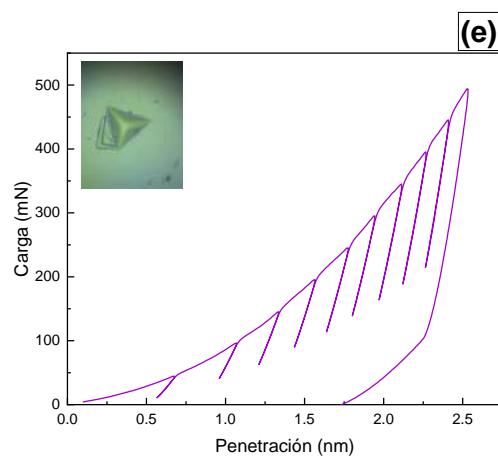
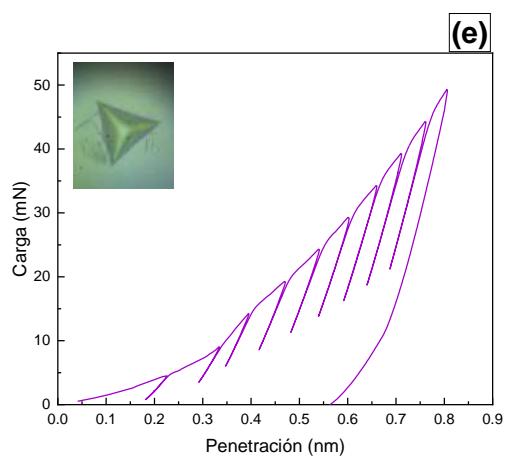
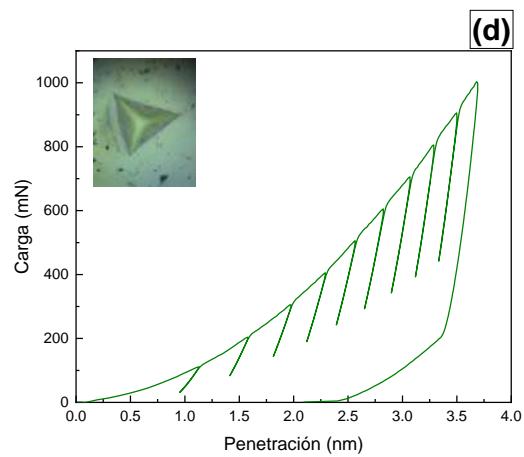
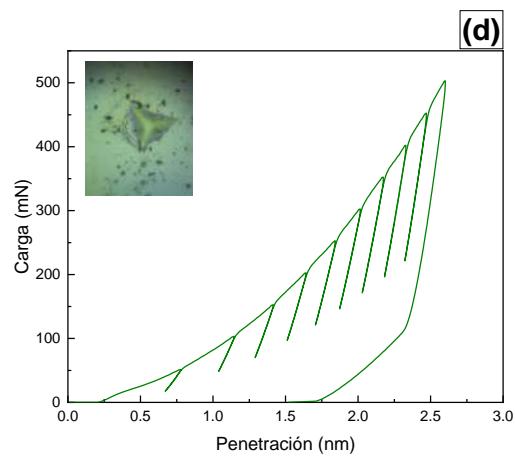
Tabla 3. Análisis de resultados de nanoindentación incremental

Muestra	Carga (mN)	Pruebas incrementales		
		Dureza (GPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	hc (um)
48	50	4.24 \pm 0.15	80.21 \pm 5.29	815.03 \pm 17.30
48	500	2.90 \pm 0.71	31.71 \pm 85.88	2631.25 \pm 11.70
48	1000	3.47 \pm 0.04	156.78 \pm 1.75	3695.75 \pm 20.5
57	50	3.09 \pm 0.20	71.40 \pm 0.66	930.39 \pm 23.89
57	500	3.37 \pm 0.14	125.96 \pm 7.04	2691.85 \pm 48.15
57	1000	3.28 \pm 0.16	188.50 \pm 20.15	3763.04 \pm 61.53
66	50	4.38 \pm 0.42	79.35 \pm 2.82	808.15 \pm 27.49
66	500	3.53 \pm 0.31	102.58 \pm 1.60	2689.30 \pm 88.60
66	1000	3.28 \pm 0.16	188.50 \pm 20.15	3763.04 \pm 61.53
75	50	4.42 \pm 0.18	83.95 \pm 2.92	797.28 \pm 14.21
75	500	3.51 \pm 0.18	125.49 \pm 10.16	2646.35 \pm 69.30

75	1000	3.39 ± 0.05	207.27 ± 16.36	3680.78 ± 12.86
84	50	4.04 ± 0.29	86.95 ± 2.78	818.39 ± 24.88
84	500	3.71 ± 0.06	147.49 ± 5.22	2549.71 ± 19.82
84	1000	3.73 ± 0.06	230.43 ± 24.55	3517.59 ± 41.96







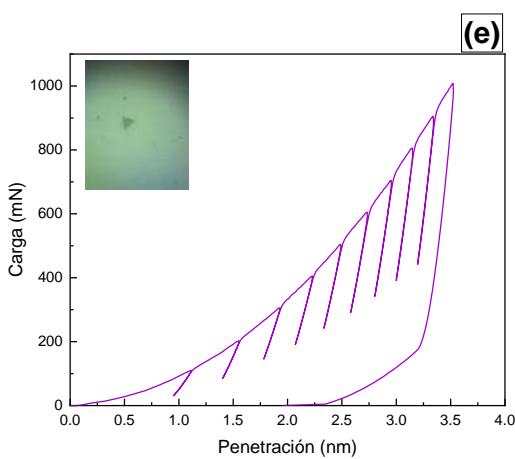


Figura 16. Gráficas de nanoindentación incremental (Carga-Penetración) de aleaciones a)48, b) 57, c)66, d)75 y e)84.

La figura 16 muestra las gráficas obtenidas a partir de los ensayos de Nanoindentación incremental realizadas a las aleaciones con el objetivo de propiciar el comportamiento de súper elasticidad de aleaciones de base Ti, en ensayos de Nanoindentación. Se observa que durante cada ciclo incremental del proceso de nanoindentación, una pequeña cantidad de deformación plástica (no recuperable) prevalece antes de que el siguiente ciclo con incremento de carga comience. La memoria de forma se manifiesta en las dimensiones de la penetración de la punta (figura 16) cuando, después de una deformación plástica, las aleaciones recuperan su forma tras un ciclo de indentaciones, debido a un calentamiento suave de los esfuerzos de las cargas sobre la superficie de las aleaciones. La desviación producida en los datos viene ocasionada por el hecho de que las aleaciones de estudio son estructuras bifásicas, y las dos fases α y β que integran estas aleaciones presentan distintas durezas y dependiendo de las zonas de análisis las durezas pueden variar significativamente incluso dentro de las mismas muestras. Se puede observar que el módulo de elasticidad es mayor (disminuye) al aumentar la carga de indentación (o profundidad de indentación).

Conclusiones

Este trabajo presenta cinco aleaciones a base de Ti-Nb con variaciones de Zr y Sn las cuales han sido previamente estudiadas y propuestas como materiales para un potencial uso biomédico como alternativa en aleaciones con microdureza superiores.

El difractograma de las muestras presentan picos característicos de estructuras cúbicas centradas en el cuerpo de Ti, correspondientes a la fase β -Ti, que pueden presentarse a temperatura ambiente debido a su elemento estabilizador y la velocidad de enfriamiento. Las variaciones en las intensidades de los picos se asociaron con velocidades de enfriamiento ligeramente diferentes, ya que no se observó una dependencia que pudiera estar relacionada con su composición química. El cambio de los picos de difracción de las muestras en relación con el grafico se atribuye al cambio en los parámetros de la red de la estructura cristalina de la aleación, que se genera por los átomos de sustitución dentro de la red BCC de β -Ti. Asimismo, la microestructura de las aleaciones Ti-Nb basadas en β se pudo observar a través de fotomicrografías generadas por SEM presentando mayormente una fase bifásica, donde se distinguen muy bien una fase α precipitada intergranular en forma de placas y agujas que crecen hacia el interior del grano y una fase β mayoritaria ya que el niobio, circonio y estaño supone un incremento notable de estabilización de la fase β , mientras que con el contenido en fase α prácticamente desaparece. La dureza de estas aleaciones es superior a la del titanio puro, la presencia de aleantes la aumenta. Además, cuanta más fase β haya presente en la microestructura de la aleación, más blanda será esta. La microdureza de las aleaciones no mostró diferencias considerables entre ellas. Los valores de microdureza Vickers se mantuvieron relativamente similares para todas las aleaciones, excepto para las aleaciones 75 y 84, que registraron el valor más alto (352 HV). Estas propiedades se correlacionaron con el tamaño de grano presente, que se debe a la fuerte deformación plástica en el tratamiento de recristalización rápida en el campo de la fase β .

A partir de los resultados de esta investigación, se puede concluir que la aleación 66 presentó una combinación más equilibrada de dureza y el módulo de elasticidad entre todas las aleaciones estudiadas. Esta combinación de propiedades mecánicas dureza y super elasticidad hacen de un material novedoso con un amplio campo de aplicaciones futuras.

Referencias

1. B. Yuan, M. Zhu, and C. Y. Chung, "Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials," *Materials*, vol. 11, no. 9. MDPI AG, Sep. 13, 2018. doi: 10.3390/ma11091716.
2. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, "New developments of ti-based alloys for biomedical applications," *Materials*, vol. 7, no. 3. MDPI AG, pp. 1709–1800, 2014. doi: 10.3390/ma7031709.
3. F. H. Froes, Titanium: physical metallurgy, processing, and applications.
4. Ramakrishna. Venugopalan and M. Hsiung. Wu, *Medical Device Materials III : Proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2005*, November 14-16, 2005, Boston, Massachusetts, USA. ASM International, 2006.
5. Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 87, pp. 1–57, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.MSER.2014.10.001. Chen, Q. and Thouas, G. A. (2015) 'Metallic implant biomaterials', *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, pp. 1–57. doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
6. L. D. Zardiackas, M. J. Kraay, H. L. Freese, and ASTM International., Titanium, niobium, zirconium, and tantalum for medical and surgical applications. ASTM, 2006.
7. H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, and T. Kawasaki, "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium," *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1253–1262, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0142- 9612(00)00275-1. American Society for Testing and Materials. (2005) Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM International. Designation: E 384 – 05a.
8. "Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs"
9. Yang, Y. (2015) 'Investigation of the martensitic transformation and the deformation mechanisms occurring in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy'.
10. Epp, J. (2016) 'X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization', in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Inc., pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
11. American Society for Testing and Materials. (2005) Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM International. Designation: E 384 – 05a.
12. ASTM (2017) 'G99-17: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus', Annual Book of ASTM Standards, 05(2016), pp. 1–6. doi: 10.1520/G0099-17.
13. Xu, J. et al. (2014a) 'Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti-Nb-Si-N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique', *Ceramics International*, 40(6), pp. 8621–8630. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.079.
14. Boving, K. G. (1994) 'NDE Handbook, Non-destructive examination methods for condition monitoring', *NDT & E International*, 27(4), pp. 218–219.

15. S. P. Baker, "Nanoindentation Techniques," Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 5908–5915, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01030-5.
16. "Standard Practice for Instrumented Indentation Testing 1", doi: 10.1520/E2546-
17. Bai, Y. et al. (2012) 'Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment', *Applied Surface Science*, 258(8), pp. 4035–4040. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.096.
18. Moraes, P. E. L. et al. (2014) 'Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys', *Materials Characterization*, 96, pp. 273–281. doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.014.
19. Bentley, J. and Scholes, I. R. (1994) 'Niobium', *Corrosion: Third Edition*, 1, pp. 5:24-5:35. doi: 10.1016/B978-0-08-052351-4.50052-2.
20. Campbell, F. C. (2006) 'Titanium', in *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Elsevier, pp. 119–174. doi: 10.1016/B978-185617495-4/50004-4.
21. Fenske, F., Selle, B. and Birkholz, M. (2005) 'Preferred orientation and anisotropic growth in polycrystalline ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering', *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 44(20–23), pp. L662–L664. doi: 10.1143/JJAP.44.L662.
22. Joshi, V. A. (2006) Titanium alloys: An atlas of structures and fracture features, *Materials Characterization*. doi: 10.1016/j.matchar.2007.01.007.
23. Kim, H. Y. and Miyazaki, S. (2018) 'Shape Memory Effect and Superelasticity', *Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys*, pp. 53–81. doi: 10.1016/b978-0-12-809401-3.00002-1.
24. Gad, S. C. (2014) 'Titanium', *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, pp. 584–585. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00942-8.
25. Sinara Borborema, G. et al. (2010) 'The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-Xnb alloys', *Materials Research*, 13(3), pp. 333–337. doi: 10.1590/s1516-14392010000300009.
26. Ikeda, M. et al. (2002) 'Aging behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr new beta alloy for medical implants', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), pp. 487–493. doi: 10.1007/s11661-002-0110-9.



GELES DE GRENETINA ENTRECRUZADOS CON TTP DOPADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO.

María Scarlet Hermosillo Magaña ^a, Dr. Adalberto Zamudio Ojeda ^a, Dr. Ernesto David García Bustos ^a

^a Departamento de física unidad de ciencias básicas ,CUCEI-UdeG ,Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

maria.hermosillo0999@alumnos.udg.mx

Resumen

Los polímeros sintéticos se producen en grandes cantidades alrededor del mundo, debido a que presentan propiedades muy atractivas para el desarrollo de diversos utensilios, como son: dúctil, presentan baja densidad, y aislantes de la corriente eléctrica, aunque también presentan un gran problema, ya que, al desecharlos en los rellenos sanitarios pueden llegar a permanecer por más de 100 años, provocando así un grave problema ambiental. Sin embargo, existe otra variante de polímeros como lo son los biopolímeros, que presentan propiedades similares, pero con la ventaja de que el tiempo de degradación es menor. Para este trabajo se utilizará grenetina como biopolímero, el cual presenta, algunas propiedades similares a la de los polímeros, sin embargo, sus propiedades mecánicas limitan sus aplicaciones. Por lo que, para modificar sus propiedades se propone el uso de un agente entrecruzante trifosfato de sodio (TTP) y de nanofibras de carbono. El primero nos ayuda a reforzar la unión entre las diferentes cadenas poliméricas y segundo reforzar las propiedades mecánicas. Se realizaron 4 combinaciones de grenetina, trifosfato de sodio, y agua destilada variando la cantidad de TTP entre cada una de ellas para determinar cuál presentaba una mayor resistencia mecánica, posteriormente se caracterizaron dichas propiedades mediante pruebas de tensión y las propiedades químicas empleando FTIR.

Introducción

Los polímeros sintéticos se producen en grandes cantidades, con alrededor de 400 millones de toneladas producidas anualmente en todo el mundo [1]. En la actualidad, este tipo de materiales son empleados en el desarrollo de una gran cantidad de utensilios debido a que presentan una gran cantidad de propiedades que son atractivas para la industria, entre las que podemos encontrar, que son: dúctil, presentan baja densidad, y aislantes de la corriente eléctrica y pueden sustituir la madera, la piedra o el metal. Sin embargo, estas mismas ventajas pueden ser sus peores inconvenientes. La alta resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana, los convierte en residuos difíciles de eliminar y, consecuentemente, en un grave problema ambiental. Además, se degradan lentamente por acción mecánica, biodegradación y fotooxidación. Al ser desechados estos polímeros pueden llegar a



permanecer por más de 100 años sin degradarse, lo cual, puede llegar a causar grandes problemas ambientales. [2,3]

Una variante es mediante el uso de biopolímeros, según su origen, estos se pueden clasificar en tres grupos: naturales extraídos de biomasas, sintéticos de producción o fermentación microbiana, y sintéticos de forma convencional o química sintetizado a partir de biomasas [4]. Uno de los principales biopolímeros utilizados para la preparación de películas biodegradables es la grenetina, un polipéptido de alto peso molecular, presente de forma natural en diferentes fuentes animales, incluida la piel de cerdo, bovino y pescado [5]. A baja temperatura, las macromoléculas de grenetina interactúan mediante enlaces de hidrógeno para formar un gel sólido, sin embargo, este tipo de estructuras tienden a perder estabilidad mecánica cuando la temperatura se incrementa, debido a que, los enlaces de hidrógeno intermoleculares se debilitan gradualmente y la estructura final es dispersada al estado líquido [6].

Los hidrogeles de grenetina se pueden obtener enfriando soluciones previamente precalentadas por debajo de la temperatura de gelificación de ~ 25 °C, para desencadenar la transición del estado líquido al sólido; sin embargo, estos tienen malas propiedades mecánicas y resistencia a bajas temperaturas. Por lo que, si se desea dar una aplicación es necesario mejorar o modificar las propiedades mecánicas para superar la limitación de los hidrogeles de grenetina puros, para que puedan ser utilizados en aplicaciones de soporte de carga.

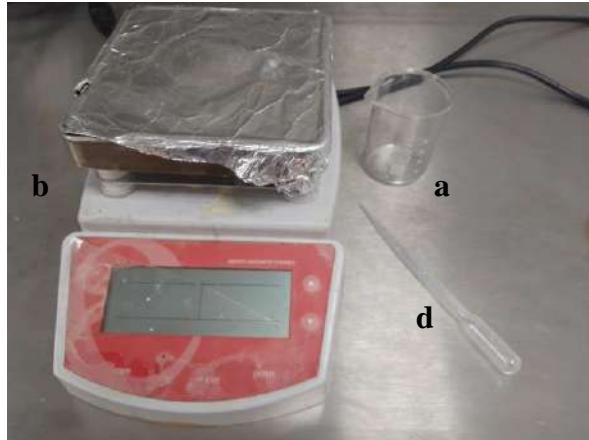
Hay varios enfoques para lograr mejorar las propiedades mecánicas en los hidrogeles, uno de ellos es agregar entrecruzantes, los cuales, son los encargados de dar estabilidad térmica, gracias a que se enlazan a las diferentes cadenas poliméricas. Otras formas de lograr un alto rendimiento mecánico son mediante el dopaje de los hidrogeles, en este caso como: copolímeros, doble red y nanocomuestos. Los nanocomuestos de carbono como, grafeno, nanotubos y nanofibras, han sido considerados de forma efectiva como materiales reforzantes de diversas matrices poliméricas [7]. En particular las nanofibras de carbono se han usado como reforzante mecánico debido a sus interesantes propiedades, como buena resistencia mecánica y características morfológicas deseables [8]. Debido a los estudios que se han realizado sobre reforzamientos mecánicos mediante la inclusión de nanoestructuras de carbono, en este caso se propone el uso de nanofibras de carbono como material donante para reforzar las propiedades mecánicas de los hidrogeles de grenetina.

Para el desarrollo de este trabajo se prepararon matrices de grenetina con TTP como entrecruzante, a diferentes concentraciones para determinar si afecta en sus propiedades y seleccionar la adecuada, para posteriormente, doparla con 0.01g de nanofibras de carbono y poder estudiar sus propiedades mecánicas mediante el análisis de pruebas de esfuerzo-deformación y sus propiedades químicas empleando FTIR.

Metodología

Material utilizado

- a) vasos de precipitado
- b) plancha de calentamiento
- c) agitadores magnéticos
- d) pipeta de Pasteur
- e) papel aluminio
- f) grenetina
- g) nanofibras de carbono
- h) Trifosfato de sodio (SIGMA-ALDRICH) al 85%
- i) Jeringas



Síntesis de grenetina con TTP (G+TTP).

En un vaso de precipitado se colocaron 30 ml de agua destilada y 3 gr de grenetina. Posteriormente, esta mezcla se realizó en una plancha de calentamiento con agitación magnética por 5 minutos a 60°C, posteriormente se añadió el trifosfato de sodio (TTP) variando la cantidad del mismo, desde 0.1 hasta 0.4, con la finalidad encontrar que tanto influye la cantidad del agente entrecruzante con la deformación total y la resistencia a los esfuerzos.

La Tabla 1 muestra las combinaciones de grenetina, entrecruzaste (Trifosfato de sodio), y agua destilada.

Tabla 1. muestra y cantidades de los distintos materiales empleados.

Muestra	Agua destilada (ml)	Entrecruzante (gr) TTP	Grenetina (gr)
M1	30	0.1	3
M2	30	0.2	3
M3	30	0.3	3
M4	30	0.4	3

Síntesis de Grenetina, TTP y nanofibras de carbono (nf-C)

Para reforzar la matriz polimérica de grenetina se adicionaron nf-C. La síntesis de la muestra se realizó de la misma manera que la muestra M3, solo que esta vez se le añadieron 0.01 gr de nf-C. posteriormente, se colocó en la plancha de calentamiento mientras estaba en agitación magnética a 60°C, durante todo el proceso el sistema se mantuvo en agitación, para favorecer la dispersión homogénea de los componentes. Para lograr que las nf-C se dispersaran por toda la muestra, se utilizó agitación magnética y baño ultrasónico, debido a que, mediante el proceso de sonicación se rompen los enlaces entre las nf-C y con agitación magnética se logra mantenerlas dispersas. En un vaso de precipitado se colocaron 70 ml de agua destilada y 0.01gr de nf-C el cual se sometió a un proceso de sonicación a una frecuencia de 50/60 Hz durante 5 minutos, para posteriormente, someter a dicha solución a un proceso de agitación magnética durante 5 minutos más, para después, intercalar los diferentes procesos de sonicación y agitación magnética, lo cual, permita dispersar las nf-C durante 30 minutos por otro periodo de tiempo similar.

Para preparar las muestras necesarias para las pruebas de tensión, se colocó la solución de grenetina con nf-C en una jeringa, para comenzar con el proceso de inyección sobre un trozo de papel aluminio, y formar pequeñas muestras en forma de hueso (ver Figura 1) ya que esta morfología es necesaria para realizar pruebas de tención, y posteriormente proceder con la realización de las pruebas de tensión.



Figura 1. muestra en forma de hueso para pruebas de tensión.

Síntesis de la placa de grenetina, TTP y nf-C

Se realizó una placa de M3+nf-C con dimensiones de 25×25 cm para observar su resistencia a los impactos en unas próximas pruebas, la placa fue elaborada mediante capas alternadas de morfología completa y reticular (ver Figura 2), la placa se formó mediante 7 capas las cuales fueron 3 reticuladas y 4 capas completas para ser unidas como se muestra en el siguiente esquema (Figura 3).

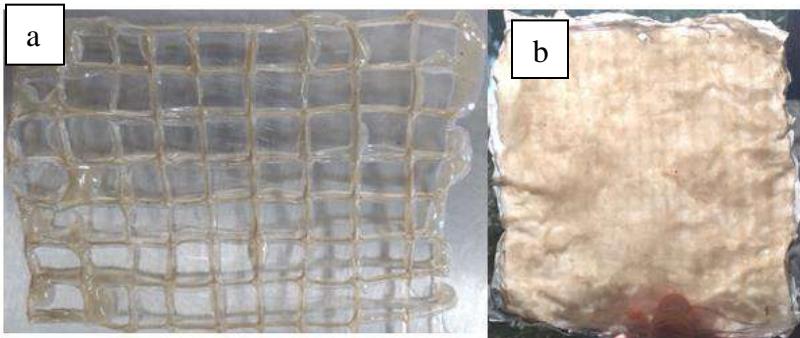


Figura 2. a) capa retriculada b) capa de morfología completa.

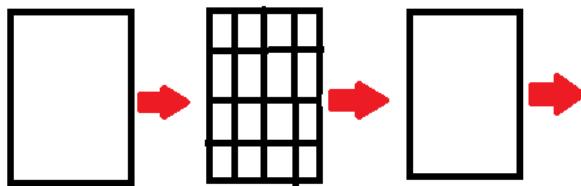


Figura 3. esquema del arreglo de ensamble de la placa.

La realización las capas de la placa se llevó a cabo mediante un proceso de síntesis en tres pasos:

- Para la capa completa se dispersaron 0.01 gr de nf-C en 70 ml de agua destilada y se colocó en una plancha de calentamiento en agitación magnética hasta alcanzar los 60 °C, para posteriormente agregar 0.7 gr de TTP y 7 gr de grenetina, ya que es la cantidad necesaria para cubrir todo el molde de la placa, para luego ser vertido en molde de papel aluminio con las medidas correspondientes.
- Para el caso de la capa reticulada se dispersaron 0.01 gr de nf-C en 70 ml de agua destilada, de los cuales solo se utilizaron 50 ml para esta preparación, se vertieron 50 ml de agua destilada con nf-C, ya dispersadas en un vaso de precipitado, y se colocaron en una plancha de calentamiento en agitación magnética hasta alcanzar los 60 °C. posteriormente, se agregaron 0.5 gr de TTP y 5 gr de grenetina. Para realizar la capa reticulada, inmediatamente se colocó la solución en una jeringa y se comenzó con el proceso de inyección en forma de cuadricula, y desmoldado 24 horas después.
- Finalmente para la unión de las capas, se prepararon 50 ml de la solución de grenetina, TTP y nf-C, posteriormente, se aplicaron 30 ml sobre la capa completa para luego colocar la capa reticulada y dejar secar durante 24 horas para después colocar la siguiente capa. El proceso que

se siguió entre los puntos anteriormente descritos, se realizo de nuevo, hasta tener un sistema de 7 capas.

Pruebas de fluencia y secado.

La fluencia se conoce como la deformación irreversible a lo largo de un periodo de tiempo y a distintas temperaturas, estas pruebas son una buena herramienta para la selección y previsión del desempeño de los materiales [9].

En un vaso de precipitado se colocó la muestra M3, la cual fue seleccionada por presentar una mayor resistencia a la deformación en comparación con las muestras M1, M2 y M4. Esta mezcla se depositó en una jeringa de 10 ml para posteriormente inyectar la sustancia de forma lineal, con la finalidad de observar la fluencia, a una longitud de 5 cm, sobre un trozo de papel aluminio. Este proceso continuo hasta que la muestra M3 descendió a una temperatura de 30°C, en donde, se encontró el límite de fluencia, ya que, a esa temperatura la muestra ya se presenta como un gel espeso y ya no es posible seguir inyectando la sustancia.

Caracterización de FTIR de la muestra M3.

Este ensayo se realizó en un equipo Thermo-Fisher is56 FT-IR acoplado con ATR, el espectro se midió desde 500 hasta 4500 cm^{-1} .

Caracterización mediante pruebas de tensión.

Se caracterizaron 7 muestras de grenetina, TTP y nanofibras de carbono, mediante pruebas de tensión (Figura 4) con la finalidad de tener estadística y comparar la resistencia a la tensión de la M3+nf-C en comparación con la muestra M3.



Figura 4. prueba de ensayo de tensión

Resultados

En la

Figura 5 presenta la gráfica de esfuerzo-deformación a distintas concentraciones de entrecruzante como lo son: 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 gr. Estas presentan un comportamiento distinto a los polímeros convencionales, ya que, estos después del esfuerzo de fluencia no presentan deformación plástica, si no que se fractura. Este comportamiento es observado principalmente en los materiales cerámicos [10]. Aunado a ello, se aprecia que la resistencia a la deformación máxima (módulo de elasticidad), la deformación total y la resistencia a los esfuerzos son afectados por la cantidad de TTP que se incluye en la matriz de grenetina, ya que al incrementar la concentración de entrecruzante, incrementa la resistencia hasta llegar a obtener los valores máximos como es el caso de la muestra de 0.3 gr, sin embargo, estos se reducen en el caso de la muestra con 0.4 gr, indicando una posible saturación de TTP en la matriz de grenetina.

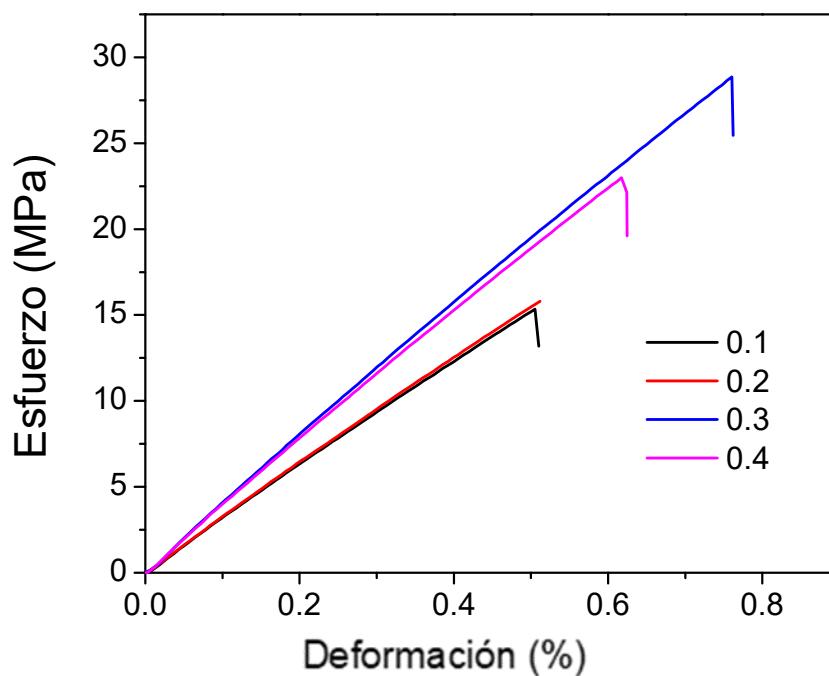


Figura 5. graficas de esfuerzo de deformación de muestras de grenetina con TTP (estos resultados se obtuvieron en colaboración con el compañero Francisco Javier Valdovinos Zepeda).

Para las pruebas de fluencia y secado, se realizó el proceso de inyección de la sustancia de forma lineal, hasta que la jeringa se obstruyera, se encontró que de 60 a 45°C la fluencia de la sustancia es ideal para

el proceso de inyección, de 44 a 35°C la sustancia ya era más viscosa y dificultaba el proceso de inyección, y a los 30°C la jeringa se obstruye por completo.

La solución de M3 a una temperatura de 60°C presenta una consistencia líquida, por lo que, al momento de realizar el proceso de inyección de forma lineal la solución se empieza a dispersar provocando que la muestra no quede totalmente lineal (*Figura 6*).



Figura 6. muestra en forma lineal de M3.

Uno de los problemas que se presentó al momento de realizar la solución de M3+nf-C fue que al añadir las nf-C directamente a la muestra estas no se dispersaban como se muestra en la *Figura 7 A*, se observa cómo solo en ciertos puntos se concentran nf-C y no de forma uniforme. En la *Figura 7 B* se puede apreciar como al dispersar la nf-C mediante baño ultrasónico y agitación magnética estas se esparcen de forma más uniforme sobre toda la muestra.



Figura 7 A) muestra de M3+C sin dispersar B) muestra de M3+C dispersadas.

En la *Figura 8* se encuentra la gráfica de esfuerzo-deformación de las muestras de M3 y M3+nf-C, de las cuales se realizaron 7 muestras, para el caso de las muestras M3+nf-C se obtuvo que el esfuerzo máximo de tracción es de 25.64 MPa, la deformación por tracción (Extensión) es de 2.13% y su modulo elástico es de 1866.89 MPa. Para el caso de M3 el esfuerzo máximo de tracción es de 26.56 MPa, la deformación por tracción (Extensión) es de 0.98% y su modulo elástico es de 2177.32 MPa. La muestra M3 presenta un comportamiento elástico, ya que, como se observa en la gráfica, la muestra M3 se deforma menos (eje de las x) con un esfuerzo mayor (eje de las y) en comparación con la muestra M3+nf-C, por el contrario, la muestra M3+nf-C presenta un comportamiento plástico y un módulo de

elasticidad menor, lo que nos indica que está presenta mayor ductilidad, por lo tanto, es menos frágil que la muestra M3, estas propiedades pueden ser muy útil para aplicaciones en donde se necesite soporte de carga.

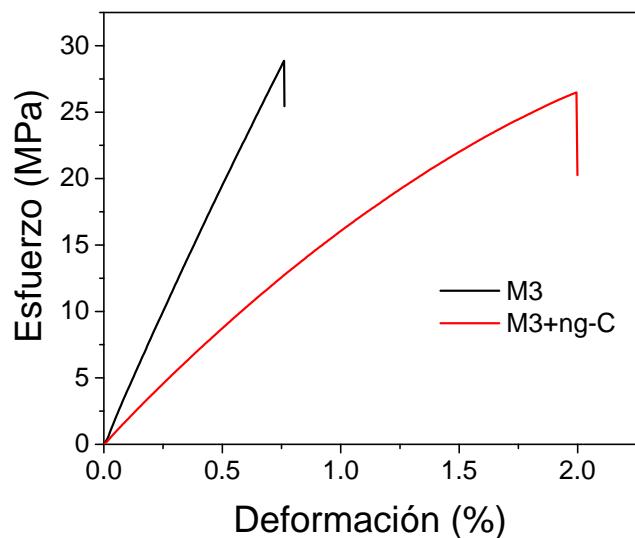


Figura 8 graficas de esfuerzo de deformación de grenetina con TTP y grenetina con TTP y nf-C.

En la Figura 10 se muestra el espectro ATR-FT-IR de gelatina y grenetina+ nf-C. En base a la estructura química de la grenetina *Figura 9* se buscaron picos característicos de la misma mediante caracterización de ATR-FT-IR. Los pocos característicos en 1629, 1531 y 1237 cm⁻¹ corresponden a amida I, amida II y amida III, respectivamente, el pico de vibración de estiramiento del grupo imida (-CH=N) aparece a 1450 cm⁻¹. Los picos en el rango de 1150–1050 cm⁻¹ son causados por la vibración de estiramiento de –C–O–C– y –C–O– (sustituido con alquilo éter) [11]. Tal como se puede observar en el espectro característico de la *Figura 10 b*) en donde se puede apreciar que se encontraron similitudes entre los dos espectros con la pequeña diferencia de que en el espectro de grenetina+ nf-C se encuentran picos característicos en 1600 y 1475 cm⁻¹ de C=C aromáticos presentes en las nf-C [13, 14].

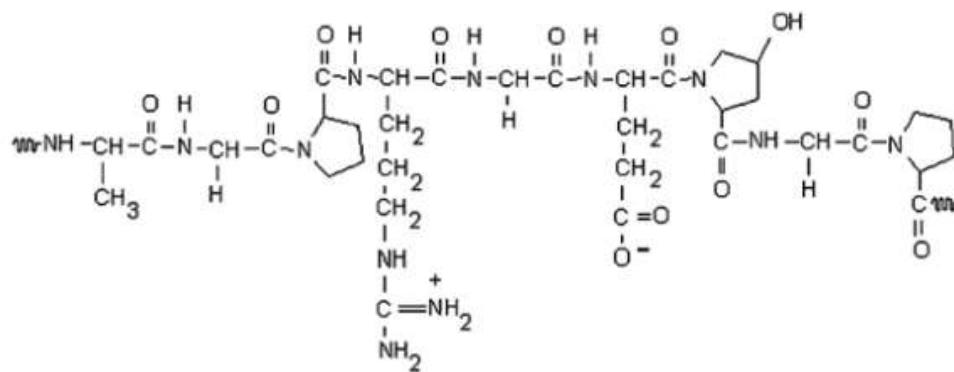


Figura 9. Estructura química de la grenetina [12].

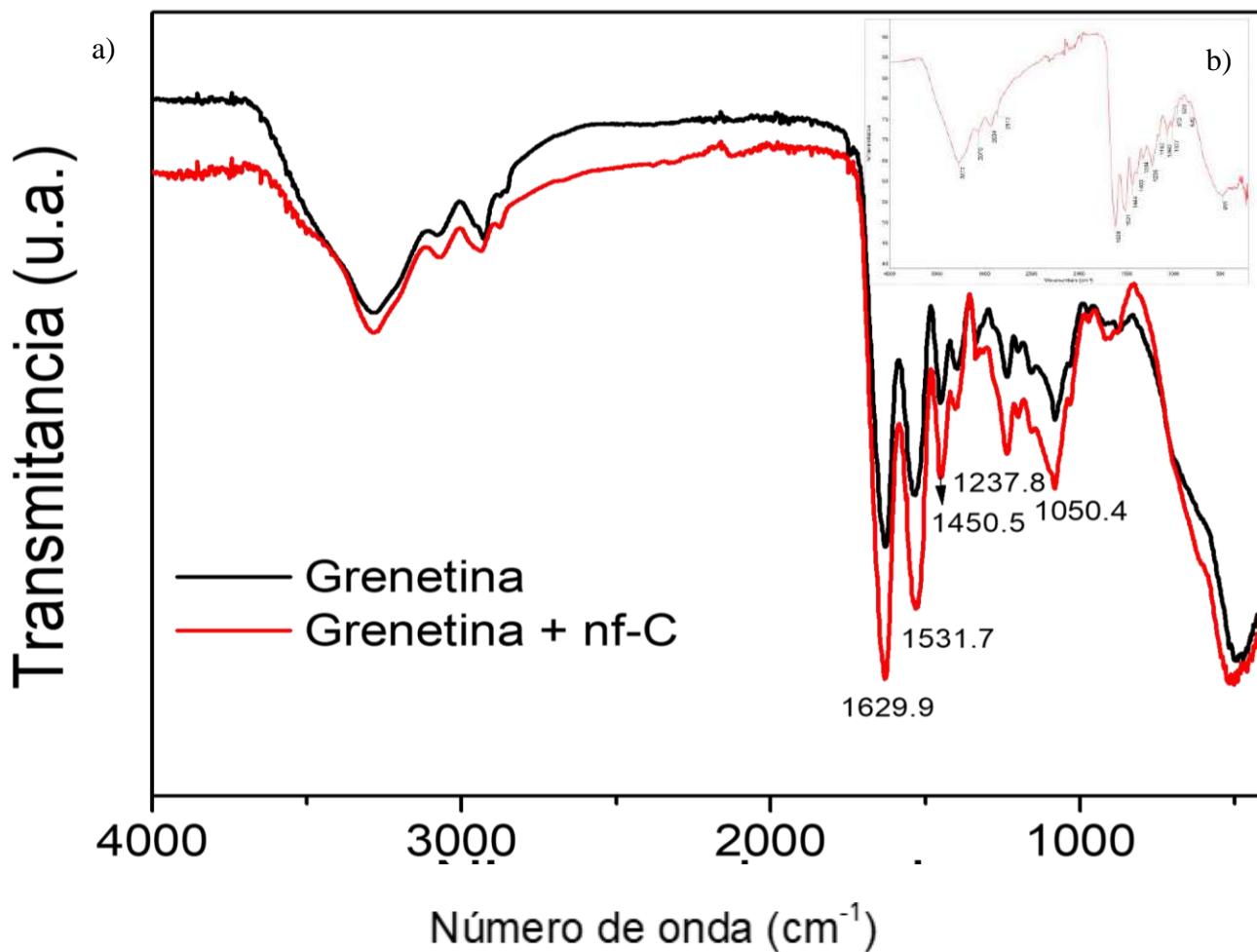


Figura 10. a) Espectro ATR-FT-IR de gelatina y grenetina+nf-C b) Espectro ATR-FT-IR de gelatina (4000-225 cm⁻¹)

Conclusiones

Se sintetizaron muestras de grenetina variando la cantidad de TTP, en donde, se encontró que la deformación total y la resistencia a los esfuerzos son afectados por la cantidad de TTP que se incluye en la matriz de grenetina, así mismo, se encontró que la muestra M3 presenta un mayor módulo de elasticidad en comparación con las M1, M2 y M4. Se lograron dispersar las nf-C mediante baño ultrasónico y agitación magnética, obteniendo así, muestras más homogéneas.

Se comparó mediante una gráfica de esfuerzo-deformación los resultados de las pruebas de tensión realizadas hacia las muestras M3 Y M3+nf-C en el cual se observó como la muestra M3 presenta un comportamiento elástico, con la peculiaridad de que, después del esfuerzo de fluencia no presentan deformación plástica, si no que se fractura, en cambio, la muestra M3+nf-C si pasa el límite elástico teniendo un comportamiento plástico, obteniendo así una mayor resistencia a la deformación.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 2

Mediante el espectro ATR-FT-IR se encontró similitud entre la muestras de grenetina + nf-C y de solamente grenetina.

Referencias

1. Vidal, L., Molina, A., & Duque, G. (2021). Increase in microplastic pollution in the surface waters of Buenaventura Bay, Colombian Pacific. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-INDEMAR*, 50(2), 113-132.
2. Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 171-180.
3. Zapata, D., Pujol, R., & Coda, F. (2012). Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad de medio ambiente. *Técnica industrial*, 297, 76-80.
4. Gowthaman, N. S. K., Lim, H. N., Sreeraj, T. R., Amalraj, A., & Gopi, S. (2021). Advantages of biopolymers over synthetic polymers: social, economic, and environmental aspects. In *Biopolymers and Their Industrial Applications* (pp. 351-372). Elsevier.
5. Rigueto, C. V. T., Rosseto, M., Loss, R. A., Richards, N. S. P. D. S., Dettmer, A., & Pizzutti, I. R. (2023). Gelatin-based polymeric films for applications in food packaging: an overview of advances, challenges, and perspectives. *Ciência Rural*, 53.
6. Kakarla, A. B., Turek, I., Kong, C., & Irving, H. (2022). Printable gelatin, alginate and boron nitride nanotubes hydrogel-based ink for 3D bioprinting and tissue engineering applications. *Materials & Design*, 213, 110362.
7. Zhang, H. P., Cao, J. J., Jiang, W. B., Yang, Y. Q., Zhu, B. Y., Liu, X. Y., ... & Xing, T. Y. (2022). Synthesis and Mechanical Properties of Polyacrylamide Gel Doped with Graphene Oxide. *Energies*, 15(15), 5714.
8. Keshavarz, S., Okoro, O. V., Hamidi, M., Derakhshankhah, H., Azizi, M., Nabavi, S. M., ... & Samadian, H. (2022). Synthesis, surface modifications, and biomedical applications of carbon nanofibers: Electrospun vs vapor-grown carbon nanofibers. *Coordination Chemistry Reviews*, 472, 214770.
9. Martínez, A. T., Luz, A. P., & Pandolfelli, V. C. (2013). Fluencia en materiales refractarios. *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidro*, 52, 207-224.
10. Jr., W. C. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Callister's Materials Science and Engineering* (10th ed.). Wiley.
11. Chen, Y., Ma, Y., Lu, W., Guo, Y., Zhu, Y., Lu, H., & Song, Y. (2018). Environmentally friendly gelatin/β-cyclodextrin composite fiber adsorbents for the efficient removal of dyes from wastewater. *Molecules*, 23(10), 2473.
12. Development of collagen-based Biopolymer. (2019, July 28). Revista Internacional De Investigación E Innovación Tecnológica. Retrieved April 4, 2020, from https://riit.com.mx/apps/site/files/collageno_roman._riit_div_ene-feb_2020.pdf
13. Rubinson, J. F., & Rubinson, K. A. (2000). *Química analítica contemporánea*.
14. Gelatin – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. (n.d.). <https://spectra.chem.ut.ee/paint/binders/gelatin/>



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE TiO₂/Au MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER

Muriel Fregoso Mora¹, Dr. José Guadalupe Quiñones Galván²

¹ Licenciatura en Ciencia de Materiales, Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

muriel.fregoso6487@alumnos.udg.mx

² Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México. jose.quinones@academicos.udg.mx

Resumen

Bajo el fundamento de que los nanocompositos de dióxido de titanio y oro presentan buenas propiedades fotocatalíticas para la degradación de contaminantes químicos en el agua, en el presente trabajo se sintetizaron nanocompositos de dióxido de titanio y oro (TiO₂/AuNCs) en una solución de H₂O₂ al 30% y H₂O, mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. Se sintetizaron TiO₂NPs en solución acuosa ablacionando un blanco de titanio con una energía de 475 mJ/pulso durante 120 s, y con la misma solución se ablacionó un blanco de oro aplicando diferentes valores de energía a 475 y 743 mJ/pulso y variando los tiempos de ablación a 30, 60, 120 y 180 segundos, con la finalidad de analizar los cambios en las propiedades de cada una de las soluciones coloidales. Las muestras con los nanocompositos, y además muestras con TiO₂NPs y AuNPs sintetizadas bajo los mismos parámetros utilizados en los nanocompositos, fueron caracterizadas mediante espectrofotoscopía UV-VIS, difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) y espectroscopía Raman.

Introducción

Un gran problema que enfrenta la sociedad actual es la contaminación desmesurada de los recursos naturales, por lo que cada vez se desarrollan nuevas tecnologías para el tratamiento eficiente de los recursos naturales contaminados por sustancias químicas que alteran su composición [1]. Destaca la contaminación del agua por desechos industriales, agrícolas, ganaderos, fármacos, sanitarios, entre otros. Este problema presenta efectos negativos en el medio ambiente, la salud y la economía.

La nanotecnología se basa en la aplicación de moléculas y átomos a escala casi atómica, pues al cambiar la escala del área superficial y el volumen, presentan características fisicoquímicas distintas a las del material original [2]. Gracias a esto la nanotecnología se ha estado desarrollando constantemente, y tiene aplicaciones en los sectores industriales, de salud, electrónicos, energéticos, farmacéuticos, cosméticos y ambientales [2]. Los nanomateriales presentan al menos una de sus dimensiones a nanoescala, que abarca un rango de aproximadamente 1 nm a 100 nm [3]. Por su parte, los **nanocompositos** (NCs) son un tipo de nanomaterial compuesto que cuenta con al menos una fase que contenga aditivos en el rango nanométrico [4]. Se componen de la matriz, que es la fase continua y más abundante del composito; mientras que el refuerzo es la fase discontinua y es el responsable de la alteración de las propiedades químicas y físicas del nanocompósito [4]. La zona de unión entre ambas fases es la interfase, y sus características dependen de la compatibilidad y origen de los componentes [4].

El **dióxido de titanio** (TiO₂) se forma al haber una interacción del titanio metálico y un ambiente con oxígeno [5]. Es un semiconductor y óxido metálico altamente estable, suele ser utilizado en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, y debido sus propiedades, las nanopartículas (NPs) pueden presentar propiedades bactericidas y photocatalizadoras [5] [6]. También presentan la capacidad de absorber de 3 a 4% de la energía solar, y además son capaces de producir hidrógeno durante la fotocatálisis [2]. Gracias a

estas propiedades, las NPs de dióxido de titanio son aplicadas en la degradación de compuestos químicos peligrosos en el agua [5]. Las fases cristalinas formadas de manera natural más comunes del TiO₂ son la anatasa y el rutilo, la primera presenta mejor actividad fotocatalítica, mientras que el rutilo es la fase más termodinámica y energéticamente estable [7].

Las **NPs de oro** (Au) presentan propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, debido a su alta relación de superficie/volumen, photocatalíticas entre otras; estas propiedades tienen gran dependencia de la forma y el tamaño de las NPs, que varían dependiendo del método de síntesis utilizado [8]. Las NPs reaccionan a cambios que ocurren en el ambiente que les rodean y pueden interaccionar con varios reactivos a la vez. Por otra parte, pueden absorber en la región UV y de la luz visible, gracias a esta propiedad, al combinarlas con TiO₂NPs, optimiza las reacciones de catálisis y photocatálisis [8].

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías: Top down y Bottom up. La primera consiste en la división de muestras sólidas en porciones más pequeñas, involucrando la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados; mientras que la segunda categoría es la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución.

Mediante la técnica de **ablación láser de sólidos en líquidos**, es posible obtener nanoestructuras en forma coloidal [9]. En este sistema interactúan un láser pulsado, un blanco, espejos, lentes y solventes de alta pureza. Consiste en la incidencia del haz de luz con frecuencias desde el infrarrojo al cercano ultravioleta, proveniente del láser en operación continua o pulsada, pasando por un arreglo de espejos y lentes hasta ser focalizado con el blanco sólido, suspendido en el solvente [10]. Los fonones excitados del haz son absorbidos por el blanco sólido, creando vibraciones en la estructura atómica, aumentando la temperatura hasta romper la estructura sólida en esa zona [11]. Se genera una “burbuja” con plasma y gas, y alta presión en la superficie, que no puede expandirse por la presión que ejerce el líquido, hasta que el láser deja de irradiar el blanco y el líquido comprime la burbuja generando una implosión. Hay una ablación de plasma y partículas del metal fundido, que, debido a la drástica diferencia de temperatura con el líquido, se genera un colapso térmico que ocasiona la formación de nanoestructuras en forma coloidal [10]. El mecanismo de la síntesis se puede observar en la Figura 1. Las características de las nanoestructuras obtenidas, como la morfología y el tamaño, dependen de parámetros como: el tipo de láser, la irradiación, la relación del diámetro y la profundidad del spot; por lo que es complicado manipular las características con precisión [10]. Además, mediante esta técnica pueden obtenerse NPs de alta calidad en tiempos cortos.

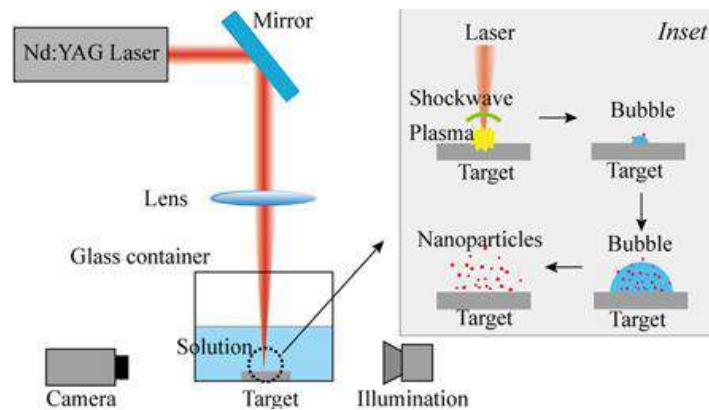


Figura 1: mecanismo de Ablación Láser de sólidos en líquido [12]

Metodología

Se prepararon 8 soluciones de 10 ml cada una, que contenían 2.5 ml de H_2O_2 con 30% de concentración, y 7.5 mL de H_2O .

Cada solución se colocó en un vaso de precipitado de 25 ml, para posteriormente colocar una moneda de Ti de 99.99% de pureza. El vaso de precipitado con la primera solución y el blanco sólido se colocaron en una base rotatoria para evitar que el láser ablacionara solo en un punto del blanco, la cual se puede observar en la Figura 2. Se utilizó un láser pulsado clase IV de Nd-YAG Q-Smart 850, utilizando una longitud de onda de 1064 nm, utilizando una configuración del láser, el espejo y los lentes, en la cual el láser incidía sobre la muestra desde un ángulo de 90°, similar a la Figura 1. Se ablacionó el Ti con una energía de 475 mJ por pulso durante 120 segundos, mientras que el spot utilizado fue de 6.49 mm a una distancia de 10 mm, obteniendo NPs coloidales de TiO_2 en la solución. Al terminar la ablación se desbastó la moneda de Ti para eliminar las impurezas de óxido visibles en la superficie. Este procedimiento se repitió bajo las mismas condiciones y metodología para 5 muestras.



Figura 2: Moneda de titanio de 99.99% de pureza en solución (izquierda) y arreglo rotatorio del portamuestras donde incide el láser (derecha)

Se utilizaron 4 soluciones con TiO_2 NPs para realizar la síntesis de las NPs de oro (Au NPs), manteniendo la configuración del láser y trabajando con un spot de 9 mm y una distancia de 12mm, variando los valores de energía y el tiempo de ablación. Para la síntesis se colocó una moneda de oro de 99.999% de pureza en la base del vaso de precipitado con cada una de las soluciones de TiO_2 NPs, como se observa en la Figura 3, sintetizando así los nanocompositos de dióxido de titanio y oro (TiO_2/Au NCs). Las variaciones de los parámetros de la síntesis se pueden observar en la Tabla 1:

Tabla 1: Parámetros de síntesis de Au NPs

Muestra	Energía (mJ/pulso)	Tiempo (s)
Muestra 1	475	30

Muestra 2	743	60
Muestra 3	743	120
Muestra 4	743	180



Figura 3: Moneda de oro de 99.999% de pureza en solución

Además, se prepararon 2 muestras de AuNPs con la disolución base, variando las condiciones de energía y tiempo, en la primera se utilizó una energía de 280 mJ/pulso durante 180 s, mientras que en la segunda se utilizó una energía de 743 mJ/pulso durante 180 s.

Se nombraron las muestras de la siguiente manera:

Tabla 2: Nombre de las muestras obtenidas en la síntesis

Muestras	Características
Muestra 1	TiO ₂ /Au NCs a 475 mJ/pulso durante 30 s
Muestra 2	TiO ₂ /Au NCs a 743 mJ/pulso durante 60 s
Muestra 3	TiO ₂ /Au NCs a 743 mJ/pulso durante 120 s
Muestra 4	TiO ₂ /Au NCs a 743 mJ/pulso durante 180 s
Muestra 5	TiO ₂ NPs a 475 mJ/pulso durante 120 s
Muestra 6	2.5 ml de H ₂ O ₂ y 7.5 ml de H ₂ O
Muestra 7	Au NPs a 280 mJ/pulso durante 180 s
Muestra 8	Au NPs a 743 mJ/pulso durante 180 s

La caracterización de las soluciones con las NPs y los NCs coloidales, se realizó mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) para confirmar e identificar la presencia de TiO₂ y Au en la solución, analizando un rango de los 300 a 900 nm. El espectrofotómetro UV-VIS utilizado fue un Genesys™ 10uv,

Thermo. Para verificar y analizar la composición de las soluciones se utilizó un difractómetro de rayos X Malvern Panalytical modelo Empyrean, configurado para realizar difracción de rayos X con incidencia rasante de 0.5° , utilizando radiación CuK α . Además, con estos resultados se calculó el tamaño de cristal de oro aproximado de la muestra 4, utilizando la ecuación Scherrer y el programa de análisis de datos OriginPro. Por último, para tener una mejor comprensión de la estructura y composición de las nanoestructuras, se realizó un análisis de espectroscopía Raman, del cual se obtuvieron los espectros Raman de las soluciones 1 a la 5, utilizando una longitud de onda de 532 nm.

Resultados

Se obtuvieron 5 muestras con TiO₂ NPs coloidales mediante el método de síntesis de ablación láser de sólidos en líquidos, resultando una solución aparentemente turbia de un tono gris azulado tenue, mientras que las muestras con Au NPs coloidales presentaron un color magenta y azul-morado. Las muestras que contenían TiO₂/Au NCs coloidales, se tornaron de un tono rosa pastel tenue, que aumentó de intensidad conforme aumentó el tiempo de ablación. Las soluciones se muestran en la Figura 4.

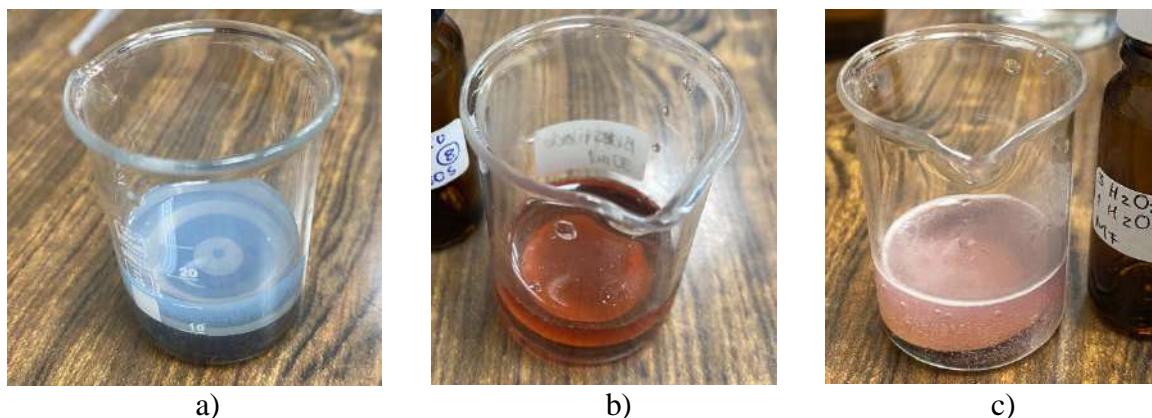


Figura 4: TiO₂NPs (a), AuNPs (b) y TiO₂/AuNCs (c).

La figura 5 muestra los espectros de absorbancia obtenidos al realizar la espectroscopía UV-VIS para analizar las propiedades ópticas de los nanomateriales. Como es posible observar en la gráfica a), podemos deducir que la muestra 5 (TiO₂NPs en solución acuosa) presentó un máximo de absorción en la región UV a 328 nm, un comportamiento similar a los datos ya registrados [13]. Mientras que en la gráfica b), se observa que la muestra 8 con AuNPs presentó mayor absorbancia en comparación a las de la muestra 7, deduciéndo que conforme aumenta la energía y el tiempo empleado en la síntesis, aumenta la absorbancia de las NPs. Ambas muestras presentaron un máximo de absorción en 520 nm, un comportamiento similar a los reportados en la literatura [14]. Las soluciones con TiO₂/AuNCs se representan en la gráfica c), donde se aprecia absorbancia correspondiente a las moléculas componentes de los nanocompositos, conforme aumentó la energía y el tiempo al realizar la síntesis de las AuNPs se observó un incremento de la absorción en 520 nm, fenómeno observado en las AuNPs, siendo notablemente mayor en la muestra 4; mientras que la banda de absorbancia es similar a la que presentó la TiO₂NPs, cercana a los 540nm, lo que indicaría un cambio en el tamaño de partículas, fenómeno también observable en el color obtenido en las soluciones, pues ha sido reportado en la literatura que se obtienen AuNPs de menor tamaño conforme se va tornando de un color rojizo. La muestra 3 presentó mayor absorbancia.

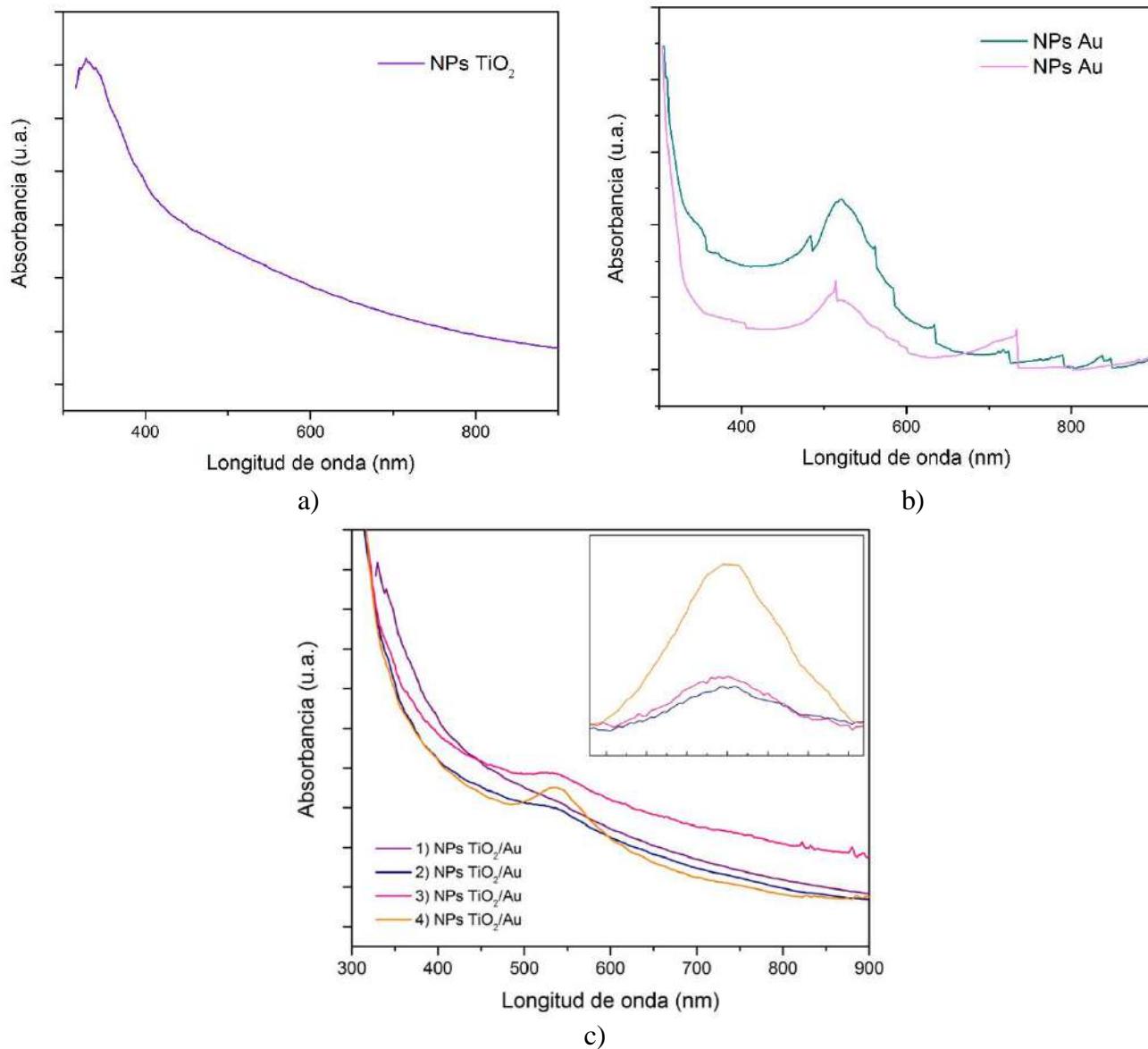


Figura 5: Espectro de absorción UV-VIS de TiO_2NPs en solución acuosa (a), AuNPs en solución acuosa (b) y $\text{TiO}_2/\text{AuNCs}$ en solución acuosa (c).

Los patrones de difracción obtenidos en la caracterización por el método de difracción de rayos X con incidencia rasante, se pueden apreciar en la Figura 6, que los patrones de los $\text{TiO}_2/\text{AuNCs}$ (muestras 4, 3, 2 y 1) tienen una tendencia similar al patrón de difracción de las TiO_2NPs (muestra 5), y conforme se aumentó el tiempo de síntesis de los nanocompositos, aumentó la intensidad de las líneas de difracción características del oro, los cuales se ubican en los ángulos $2\theta = 38.184$ y 44.392 ; además se dedujo que son nanoestructuras cristalinas. La solución con $\text{TiO}_2/\text{AuNCs}$, que fue sintetizada con radiación láser de 473 mJ/pulso durante 180 s (muestra 4, color naranja) presentó líneas de difracción con mayor intensidad

y más angostas en comparación a las soluciones 3, 2 y 1. Se calculó el tamaño del cristal con la ecuación Scherrer (Ecuación 1), utilizando los datos de la línea de difracción más intensa la línea de difracción más intensa, resultando un tamaño aproximado de 19 nm, lo cual indica que los cristales se encuentran dentro del rango nanométrico.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\frac{0.9(0.15406 \text{ nm})}{0.007851(\cos 0.33398)} = 18.69 \text{ nm} \quad (2)$$

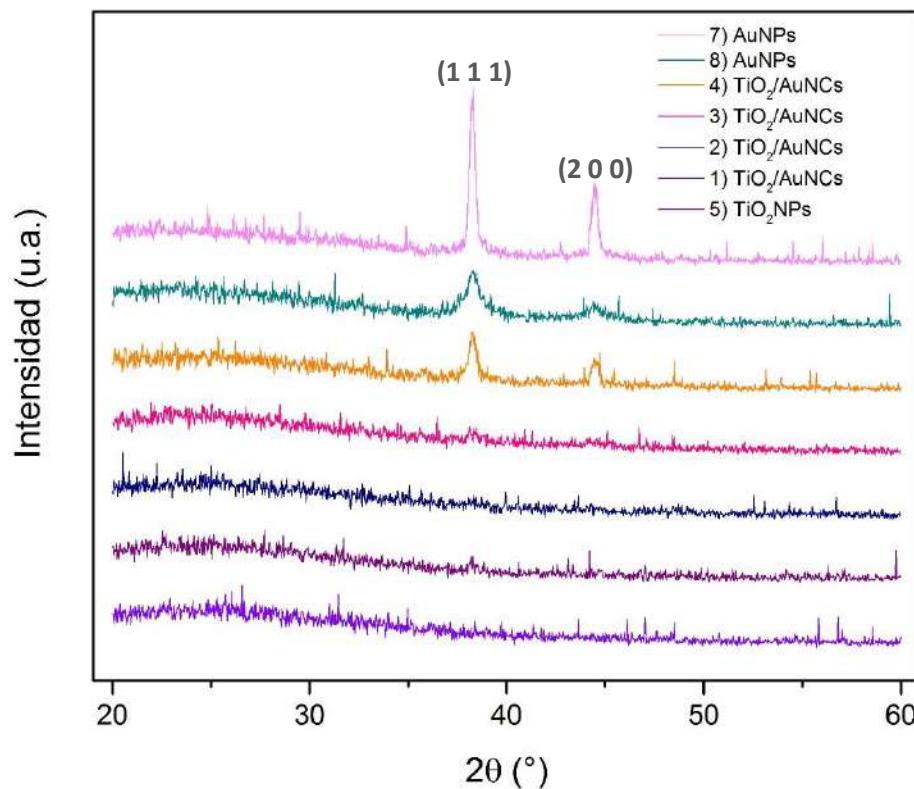


Figura 6: Patrones de difracción, obtenidos por difracción de rayos X de incidencia rasante, de AuNPs, TiO₂NPs y TiO₂/AuNCs.

La técnica de GIXRD es muy sensible y dependiente a la cantidad de material analizado y la forma de preparación de muestras, por lo que no fue posible apreciar la señal de la matriz de TiO₂, además, las AuNPs están adheridas a la superficie de la matriz de TiO₂, lo que ocasiona que disminuyan las señales captadas porque reducen la cantidad de rayos X que llegan al nanomaterial, y se distinguen mejor las señales de las AuNPs.

El espectro Raman de las TiO₂NPs y las soluciones con TiO₂/AuNCs con variación en la concentración de oro, se pueden observar en la Figura 7. En el espectro se aprecia la presencia de los polimorfos del

TiO₂, anatasa y rutilo, en las diferentes muestras. La fase anatasa se caracteriza por la presencia de bandas a 144, 197, 399, 513, 519 y 639 cm⁻¹ [15], representadas por líneas punteadas rojas. Las TiO₂NPs (naranja) presentaron picos definidos que coinciden con las bandas establecidas en la literatura. La fase rutilo se caracteriza por la presencia de bandas a 144, 245, 445, 610 y 826 cm⁻¹ [16], representadas por líneas punteadas azules. Las TiO₂NPs presentaron picos que coinciden con las bandas establecidas en la literatura. En base a lo anterior, se confirma la presencia de nanoestructuras de TiO₂ en las fases cristalinas anatasa y rutilo. Se exhibe una disminución de la intensidad de los picos conforme aumenta la concentración de oro de las muestras.

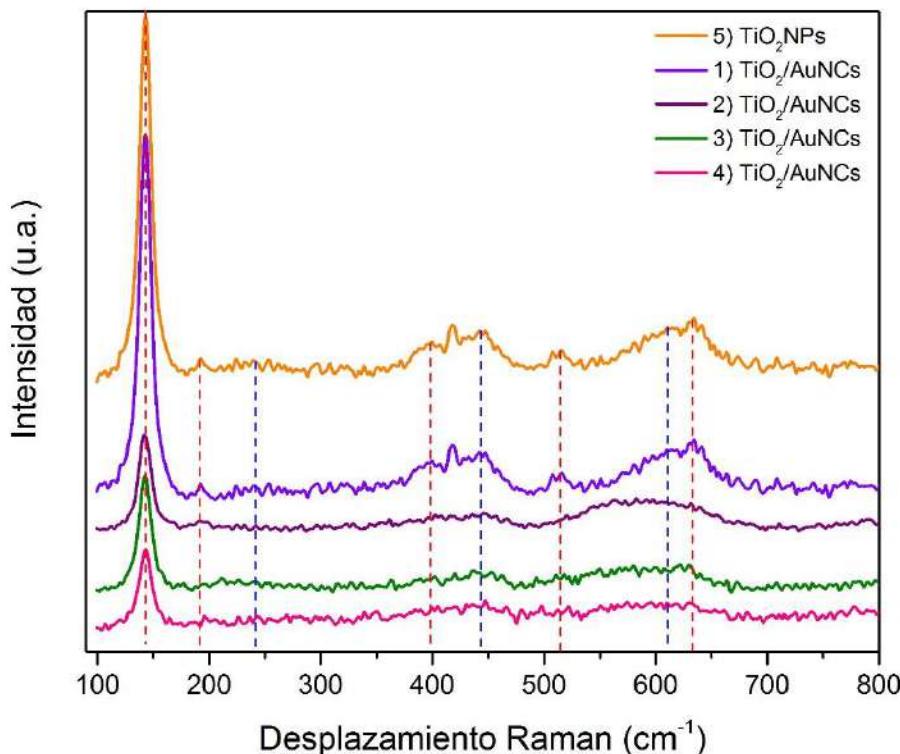


Figura 7: Espectro Raman de TiO₂NPs y TiO₂/AuNCs con concentraciones variadas de oro.

Conclusiones

La síntesis de nanomateriales mediante ablación láser de sólidos en líquidos es una técnica rápida y eficiente para obtener nanomateriales de buena calidad. Parámetros como la longitud de onda del láser, la energía empleada en cada pulso, el tiempo de ablación, la solución y el blanco sólido, intervienen críticamente en las propiedades y características de los nanomateriales obtenidos mediante esta técnica de síntesis.

Los nanocomposites de dióxido de titanio y oro (TiO₂/AuNCs) se obtuvieron exitosamente mediante la técnica de síntesis de ablación láser de sólidos en líquidos. Los resultados de la caracterización realizada para analizar las propiedades ópticas del material y las características del cristal demostraron la presencia



de partículas de TiO₂ y Au en las soluciones, además, las partículas son estructuras cristalinas que se encuentran dentro del rango nanométrico, confirmando la presencia de las fases cristalinas anatasa y rutilo. Realizando esta técnica de síntesis, bajo una longitud de onda de 1064 nm a una energía de 743 mJ/pulso durante 180 s (muestra 4), se obtuvieron AuNPs como refuerzo en el nanocompósito, las cuales presentaron similitudes considerablemente mayores con las AuNPs en los resultados de caracterización, en comparación a las otras condiciones de síntesis, manifestando aún propiedades características de las TiO₂NPs.

Las perspectivas a futuro sería la realización del análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar la morfología del nanomaterial y analizar la efectividad del nanocompósito para la degradación de contaminantes químicos en el agua.

Referencias

- [1] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco and J. J. Santamaría Arango, "La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Revista Lasallista de Investigación*, vol. I, no. 1, pp. 83-92, 2004.
- [2] V. Verma, M. Al-Dossari, J. Singh, M. Rawat, M. G. M. Kordy and M. Shaban, "A Review on Green Synthesis of TiO₂ NPs: Photocatalysis and Antimicrobial Applications," *Polymers*, vol. XIV, no. 7, 2022.
- [3] M. J. Quintana San José, M. A. Zugasti Macazaga, M. d. C. Uribe Zallo and B. Uribe Ortega, "Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo," Abril 2015. [Online]. Available: <https://www.icms.us-csic.es/sites/icms.us-csic.es/files/SST%20con%20nanomateriales.pdf>.
- [4] C. A. Castillo Durán, "Preparación y estudio de propiedades en nanocompósitos de caucho natural con refuerzo híbrido de montmorillonita y nanotubos de carbono de pared múltiple," *Universidad de Chile (UCh)*, no. Chile, 2004.
- [5] A. Mishra, "Analysis of titanium dioxide and its application in industry," *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, vol. III, no. 3, pp. 561-565, 2014.
- [6] D. Pacheco S., J. Rico V., J. H. Díaz F and M. J. Espitia R., "Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita," *Revista Colombiana de Materiales*, no. 5, pp. 179-185, 2014.
- [7] G. L. Martínez Martínez, "Nanoestructuras de TiO₂ de baja dimensionalidad para la obtención fotocatalítica de hidrógeno," *PhD. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC)*, 2019.
- [8] S. Pocoví Martínez, "Nanopartículas de oro: procesos," *Universitat de València (UV)*, p. PhD, 2013.
- [9] L. Echevarria, M. Alejandra Ortega, L. Rodriguez and J. Castillo, "Obtención Y Caracterización De Nanopartículas Coloidales Empleando Métodos Ópticos," *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, vol. VI, no. 1, pp. 1-9, 2008.
- [10] M. G. Díaz Ovando, "Obtención de nanopartículas de plata por ablación laser soportadas en hilo de sutura de seda," *Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM)*, 2013.
- [11] R. J. Maisterrena Epstein, "Caracterización de la ablación láser en metales y PMMA con pulsos cortos (ns) y ultracortos (fs) Tesis de Maestría," *Centro de Investigación Científica y de Estudios Superiores de Ensenada (CICESE)*, 2006.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: 1 y 2

- [12] H. Huang, J. Lai, J. Lu and Z. Li, "Pulsed laser ablation of bulk target and particle products in liquid for nanomaterial fabrication," *AIP Advances*, vol. IX, no. 1, 2019.
- [13] K. Rao, C. Ashok, K. Rao, C. Chakra and V. Rajendar, "Green synthesis of tio2 nanoparticles using hibiscus flower extract," *In Proceedings of the International Conference on Emerging Technologies in Mechanical Sciences*, pp. 79-82, 2014.
- [14] X. CUI, M. LIU and B. LI, "Homogeneous fluorescence-based immunoassay via inner filter effect of gold nanoparticles on fluorescence of CdTe quantum dots," *Analyst*, vol. CXXXVII, no. 14, pp. 3293-3299, 2012.
- [15] S. El-Deen, A. Hashem and A. Abdel Ghany, "Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries," *Ionics* 24, p. 2925–2934, 2018.
- [16] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin and J. Baran, "Laser-excited excitonic luminescence of nanocrystalline TiO₂ powder," *Ukrainian Journal of Physics*, no. 59, pp. 246-253, 2014.



ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POROSIDAD INDUCIDA DE LOS COMPUESTOS $Ti-TiH_2-xTiB_2$ EN SUS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, OBTENIDAS POR SINTERIZACIÓN AL ALTO VACÍO

Oscar Daniel Lupercio Madero^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b, Dr. Omar Jiménez Alemán^c.

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. osclupercio@gmail.com

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Blvd. Jose Guadalupe Zuno 48, Industrial los Belenes, Zapopan, Jalisco 45157, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

En este proyecto se sinterizaron, procesaron y caracterizaron piezas compuestas por una matriz metálica de Ti con un reforzamiento cerámico TiB_2 , sinterizadas a partir de polvos de Titanio grado I fase alfa (α -Ti CP GI) mezclados 1:1 con polvos de hidruro de titanio (TiH_2) en partes iguales y partículas de Diboruro de Titanio (TiB_2) en concentraciones de 0, 3, 10 y 30 % Vol. Adicionalmente se agregó bicarbonato de amonio en un 40 % Vol. con el fin de inducir porosidad. Para la conformación de los compuestos se utilizó la técnica de metalurgia de polvos al alto vacío (10^{-6} mbar), a una temperatura de 1100 °C durante 120 minutos. Para la caracterización de la estructura y microestructura de las piezas se emplearon técnicas analíticas de Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC), mientras que, para la caracterización mecánica de las piezas se realizaron pruebas de microdureza y nanoindentación. La resistencia a la corrosión fue evaluada mediante pruebas de polarización lineal (LPR). Los resultados de XRD y SEM-EDS mostraron la eliminación del Hidrógeno (H) y la presencia de una fase de TiB_2 combinada con la fase α -Ti presente en mayor proporción, así mismo se identificó una fase TiB derivada por la concentración y difuminación de las partículas de reforzamiento de TiB_2 en la matriz. Los ensayos de microdureza mostraron una disminución de la dureza Vickers para las piezas con 3 y 10% Vol. de partículas de reforzamiento, esto comparando la muestra base compuesta solo por Ti, mientras que la muestra con 30 % vol. presenta la mayor dureza de entre las muestras. Los ensayos de nanoindentación muestran una disminución del módulo de elasticidad para las muestras reforzadas. Por último, se observa una ligera disminución en la resistencia a la corrosión de los compuestos con partículas de reforzamiento, pero una mayor capa de pasividad conforme aumenta el contenido de partículas de reforzamiento.

Introducción

Los biomateriales tienen una gran relevancia en la ciencia actual, esto debido al gran número de aplicaciones que estos presentan, una definición aceptable mas no limitante de biomaterial es: “un biomaterial es todo aquel material no biológico diseñado para ser utilizado como un todo o parte de un sistema complejo, destinado a interactuar con sistemas vivos en el curso de cualquier procedimiento en medicina humana o veterinaria [1].

Hablando de biomateriales metálicos podemos mencionar diferentes aleaciones, que actualmente se emplean en prótesis. Aleaciones base FeCrNi (aceros inoxidables), CoCr y Ti [2]. El uso de estos materiales en este campo



se debe a propiedades deseables con las que cuentan, sin embargo, también presentan propiedades deficientes. El acero inoxidable AISI 316 L el cual contiene Ni, elemento que se ha descubierto provoca dermatitis, una reacción alérgica en las zonas alrededor de la prótesis [3], además en esta aleación se han hallado indicios de degradación por la baja resistencia a la corrosión en combinación a esfuerzos tensiles [4]. Las aleaciones de Co-Cr contienen elementos de aleación que una vez desprendidos de la matriz son nocivos para la salud como lo son el Ni, Co, Cr [5]. El titanio comercialmente puro (Ti-CP) y sus aleaciones presentan propiedades mecánicas aceptables, así como un destacable comportamiento frente a la corrosión debido a una capa de óxidos sólido, baja densidad y comportamiento no magnético, sin embargo, presentan propiedades tribológicas deficientes, esto debido a una baja resistencia al cizallamiento plástico, el bajo endurecimiento por trabajo, por mencionar algunas [4].

El desarrollo de las tecnologías e industria del titanio había presentado un crecimiento lento, esto se debía principalmente por el costo y dificultad del proceso empleado en la extracción del Titanio, a partir de los óxidos de este, pero gracias a las nuevas técnicas de extracción, el costo de extracción del titanio ha llegado a reducirse entre un 30 y un 50 % [6]. En el procesamiento de materiales base Ti-CP mediante metalurgia de polvos, con frecuencia se ha empleado polvos de partida de hidruro de titanio TiH_2 , gracias a que presentan propiedades muy aceptables en comparación con los fabricados solo con polvos de Ti-CP, la razón principal de emplear polvo de TiH_2 como materia prima es el proceso de deshidrogenación del polvo de TiH_2 en condiciones de vacío, en [7] se estudia este proceso, mediante metalurgia de polvos se emplean polvos precursores de TiH_2 los cuales fueron compactados en frío con una presión de 250 MPa, en cilindros de 12mm de diámetro por 4mm de espesor, posteriormente los conformados fueron sinterizados en un horno con un vacío de 3×10^{-3} Pa empleando una curva de calentamiento de 10 K/min , se indica que en el proceso de deshidrogenación tiene lugar en temperaturas que oscilan entre los 753K (480°C) y 973 K (700 °C) temperatura a la que se reporta la evaporación total del hidrógeno, adicionalmente se señala la reducción de la porosidad conforme aumenta la temperatura de sinterizado. Además de la deshidrogenación, en el sinterizado de piezas obtenidas por metalurgia de polvos conformadas por polvos de TiH_2 existe una densificación de los compuestos en comparación de utilizar solo polvos de Ti, en general, la capa de óxido en la superficie del polvo de titanio no se reduce ni elimina durante el proceso de sinterizado, la razón por la que la densidad sinterizada es alta cuando se utiliza TiH_2 está estrechamente relacionada con el comportamiento de disociación de TiH_2 . Dong-Won en su trabajo [8] estudia y realiza una comparación de las densidades obtenidas al sinterizar dos piezas de Ti, una sinterizada a partir de polvos de TiH_2 y otra a partir de polvos de Ti-CP, en ambas piezas se compactaron los polvos en una forma cilíndrica de 22 mm de diámetro y 5~6 mm de altura aplicando una presión de 7,8 MPa. La temperatura y el tiempo de sinterización fueron de 1423~1623 K durante 2 horas, respectivamente, y el nivel de vacío se mantuvo por debajo de 10^{-6} kPa durante la sinterización, se encontró que las piezas sinterizadas a partir de los polvos de TiH_2 presenta una densidad sinterizada de hasta el 98 %, la mejor capacidad de sinterización mostrada en los materiales de TiH_2 está relacionada con la modificación del límite de grano durante la etapa de deshidrogenación, el hidrógeno difundido y liberado en condiciones de vacío y a temperaturas cercanas a la temperatura de sinterización, puede reducir de manera efectiva el óxido superficial que conduce a la formación de límites libres de óxido, por consecuencia el límite de grano está hecho de metal de titanio puro y, por lo tanto, va acompañado de un crecimiento de grano que, a su vez, aumenta la densidad sinterizada [7], [8]. En el caso específico de comparar, el método utilizado para fabricar materiales a partir de polvos de TiH_2 y α -Ti CP GI (Ti -CP fase α Grado I) se observa que el tiempo de sinterización necesario para conformar piezas es mucho menor, de hasta un 80 % menor que el método convencional para la sinterización de piezas a partir de polvos α -Ti CP GI lo que se traduce como un ahorro económico [9].



Los compuestos de matriz metálica (MMC por sus siglas en inglés) son materiales que se producen agregando refuerzos en forma de partículas (cerámica o metal), fibras, filamentos o incluso láminas de metal a una matriz metálica o de aleación [10]. Estos materiales combinan propiedades como la tenacidad y ductilidad de la matriz metálica, con la alta resistencia y el alto modulo elástico de los refuerzos cerámicos. Una manera de sinterizar estos compuestos es la pulvimetallurgia (PM), en la cual se mezclan polvos precursores (matriz y partículas de refuerzo), hasta estar distribuidos de una manera homogéneamente, después son prensados dentro de un molde dando a las piezas la forma final, las piezas en verde son calentadas hasta llegar a la temperatura de sinterización, esta se encuentra por debajo del punto de fusión, llevándose a cabo una sinterización en estado sólido gracias a la coalescencia entre las partículas [11]. Dentro de los procesos PM se producen dos tipos de poros, los que están directamente ligados al proceso de conformación de las piezas las cuales dependen de distintos factores como las granulometrías, distribuciones granulométricas del polvo utilizado y tratamiento térmicos. El otro tipo de poro presente son los inducidos a partir del uso de espaciadores, en los cuales se es posible controlar la cantidad y el tamaño de poros presentes, L. Grinschpun [12] realiza la sinterización de piezas de Titanio poroso por pulvimetallurgia de polvos en donde utilizando una mezcla de TiH_2 y bicarbonato de amonio (NiH_4HCO_3) en 0, 20 y 40% volumen, los polvos fueron mezclados en un mesclador rotativo en Y (de vidrio), después fueron compactados con una presión de 140 MPa. La rampa de calentamiento utilizada fue: 30 min. 200 °C (eliminación de NiH_4HCO_3), 30 min. 500 °C (deshidrogenación), 180 min. 800 °C (sinterizado). La porosidad encontrada en las piezas sinterizadas fue de 12, 30-32 y 53-55.5%, respectivamente, lo que indica un control de la porosidad inducida sobre las piezas de Ti al utilizar bicarbonato de amonio como agente espaciador, esto toma importancia, ya que, como se comenta adelante la porosidad inducida en esta clase de materiales interviene en sus propiedades mecánicas.

Algunas de las propiedades mecánicas presentes en los materiales a base de Ti tienen potenciales aplicaciones biomédicas, estos materiales muestran un bajo módulo de Young en comparación de otras aleaciones utilizadas como biomateriales (Cr-Co y acero inoxidable 316L), además de exhibir una alta resistencia y baja densidad. Sin embargo, el titanio sus aleaciones también muestran una resistencia al desgaste relativamente baja, así como una baja dureza, lo que limita su aplicación como biomaterial, no obstante, es posible mejorar estas propiedades deficientes, con la adición de refuerzos cerámicos [13]. Los polvos de TiC, TiB, TiN y TiB_2 son algunas de las partículas más utilizadas en el sistemas MMC con matriz de titanio, entre las que se destaca las partículas de diboruro de titanio TiB_2 como refuerzo ya que estas presenta una difusión de boruro B en la matriz de Ti durante el proceso de sinterización lo que crea una interfase de TiB entre la matriz y el refuerzo, mejorando así las propiedades mecánicas del sistema, ya que esta interfase ayuda a la transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo, logrando mejorar las propiedades tribológicas de estos compuestos [14]. H Attar en [13] realiza un estudio comparativo de las propiedades mecánicas de una pieza de Ti-CP y piezas MMC compuestas de Ti-TiB obtenidas mediante las técnicas de SLM, fundición y PM, en este estudio los polvos de partida utilizados fueron Ti-CP y 5% peso de TiB_2 . La metodología utilizada para la sinterización de las piezas por PM consistió en la compactación uniaxial de las piezas a 450, 580 y 700 MPa a temperatura ambiente durante una hora, posteriormente, los compactos en verde fueron sellados dentro de tubos de cuarzo llenos de argón y se sinterizaron a 1100 °C con una rampa de calentamiento de 40°C/min durante 3 horas, el resultado obtenido fueron tres piezas de Ti-TB poroso con distintos porcentajes de porosidad 25, 29 y 36%, correspondientes a cada una de las presiones de compactación utilizadas. La caracterización mecánica de los materiales se realizó mediante una prueba de compresión a una velocidad de cruceta controlada de 1 mm/s y una prueba de microdureza Vickers en la que se utilizó una carga de 50 g con un tiempo de 10s. Los resultados obtenidos de las pruebas de microdureza fueron



308 ± 14, 299 ± 19 y 261 ± 13 HV, correspondientes a cada grado de porosidad 26, 29 y 36% lo que indica que cualquiera de las piezas sinterizadas en este trabajo por la técnica de PM presenta mayor microdureza que los compuestos de Ti-CP (210HV), esto se puede adjudicar a la presencia de las partículas de reforzamiento de Ti-B, este aumento en la dureza puede ayudar a mejorar la resistencia al desgaste de las piezas. Los módulos elásticos de las muestras obtenidas a partir de las curvas de esfuerzo deformación de las muestras fueron de 70 ± 5, 45 ± 5, 23 ± 7 GPa, mucho menores a los presentados por compuestos de Ti-CP (103-107 GPa), resaltando el módulo elástico presentado por la pieza con 36 % de porosidad, ya que es similar al del hueso humano (4- 30 GPa) lo que puede prevenir la protección contra el estrés lo que aumenta la biocompatibilidad de las piezas, aumentando la vida útil de esta clase de prótesis.

Se define como corrosión de un material, al deterioro de este, ocasionado por las reacciones químicas presentes entre la superficie del material y el entorno con el que interactúa [15]. La degradación de los implantes metálicos presenta un gran problema que tratar, esto se debe a dos principales motivos, la disminución de las propiedades mecánicas debido a la degradación de la estructura del material, así como la liberación de agentes nocivos para el huésped. El uso como prótesis de aleaciones de acero inoxidable, de Co-Cr así como de algunas aleaciones del titanio como el Ti-6Al-4V tienen como inconveniente la liberaciones de iones dañinos como Aluminio, Vanadio, Nitrógeno por mencionar algunos , aunque algunas aleaciones de titanio pueden llegar a presentar estos problemas se observa que estas tienen una mayor protección contra la corrosión esto debido a una capa pasiva de óxido TiO₂ formada a partir de la exposición del titanio a ambientes corrosivos acuosos, además de que el Ti- CP no es toxicó para el cuerpo humano [2], [16]. No obstante, en la literatura no se encontró estudios sobre ensayos de resistencia a la corrosión en sistemas de Ti- TiB₂, sin embargo, se toma como punto de partida trabajos relacionados con Ti poroso. Suarez en su trabajo de investigación [17], lleva a cabo la sinterización y la caracterización de resistencia a la corrosión de sistemas MMC de Ti-TiN poroso, con distinto porcentaje volumen de partículas de reforzamiento, las piezas se produjeron por medio de HVS, empleando como polvos de partida: polvos de Ti-CP y TiH₂ En una proporción 1:1 y partículas de TiN como refuerzo, en 0, 3, 10 y 30% volumen, mezclados en una turbala multidireccional a 75 rpm durante 5 horas, posteriormente, las muestras en verde fueron colocadas dentro de un horno de alto vacío (10^{-6} mbar), en donde, primero se realizó un proceso de deshidrogenación utilizando rampas de calentamiento de 550 y 770 °C cada una con una duración de una hora, para después ser sinterizadas a 1100 °C durante dos horas. El comportamiento electroquímico de los compuestos se evaluó mediante pruebas de polarización potenciodinámica (PD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), los compuestos fueron sumergidos en fluido corporal simulado (SBF) a 37 °C, para los ensayos se utilizó un potenciómetro Gamry Reference 600, con un potenciómetro convencional con una configuración de tres electrodos. Las pruebas de DP se registraron desde 700 mV a +1500 mV frente a EOC y la velocidad de exploración fue de 0,16 mV/s. Las mediciones de EIS se realizaron utilizando un rango de frecuencia de 1 mHz a 1 MHz con una amplitud de onda sinusoidal de 10 mV. Los resultados obtenidos para la muestra compuesta solo por Ti en las pruebas PD arrojaron resultados positivos para el uso de este material como biomateriales, teniendo una corrosión estimada de 0.007 mm/año, mientras las pruebas de EIS arrojan una resistencia a la polarización de 1502 Ω·cm².

El propósito del presente trabajo es estudiar el efecto que tiene la porosidad inducida en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de compuestos α-Ti CP/ TiH₂ con y sin reforzamiento de partículas cerámicas de TiB₂ con un 40 % de porosidad inducida en los compuestos mediante la reacción del sinterizado al alto vacío.

Metodología

Los reactivos precursores empleados fueron polvos de Titanio comercialmente puro Grado I (Ti CP-G1), partículas de Hidruro de Titanio (TiH_2) y, partículas cerámicas como reforzamiento de Diboruro de Titanio (TiB_2), estos reactivos fueron caracterizados con las técnicas de microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio Mira 3 LMU TESCAN, Imagen 1, los polvos también fueron analizados por difracción por Rayos X usando un Difractómetro de la marca Empyrean, modelo PANalytical, como se muestra en la Imagen 2.

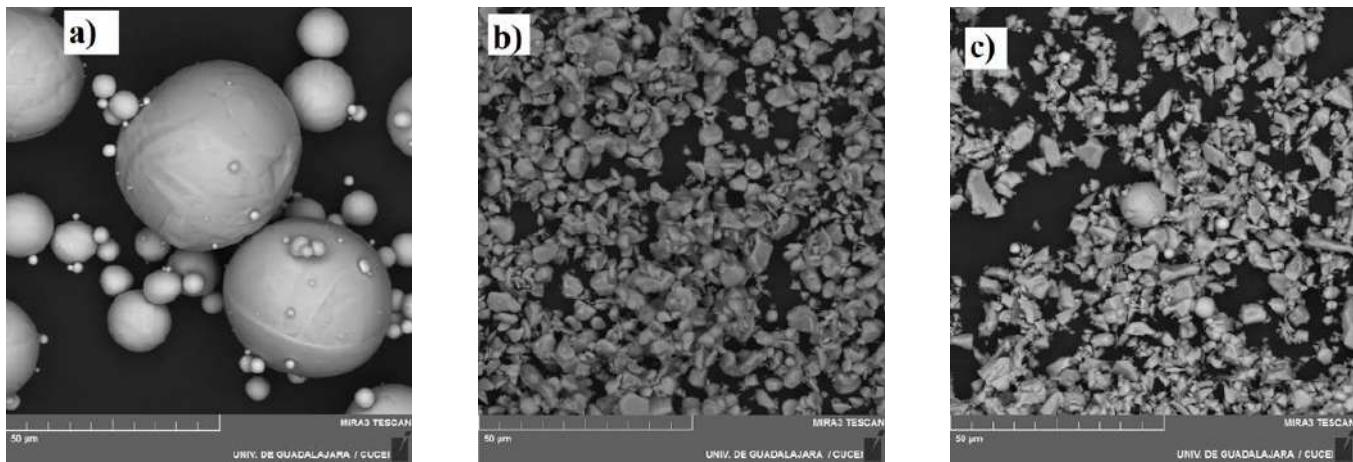


Imagen 1. a) Polvo esférico de Ti CP G1 con tamaño de partícula 45 μm (Ryamon AP&C), b) Partículas de polvo de Diboruro de titanio (TiB_2) irregular, partículas con tamaño 10 μm (Sigma-aldrich). c) Partículas de polvo de Hidruro de Titanio (TiH_2) irregular, grado VM con tamaño de partícula 8 μm (Chemetall).

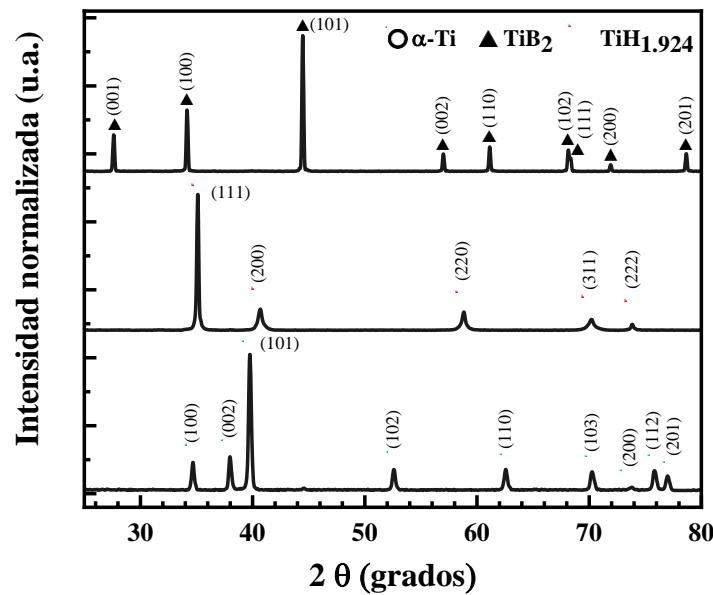


Imagen 2. Patrones de difracción (XRD) de los polvos precursores.

En la preparación de las muestras se emplearon polvos de Ti CP G1 y TiH_2 en proporción 1:1, a esta mezcla se le agregaron partículas cerámicas de TiB_2 como reforzamiento en 0, 3, 10 y 30 % Vol., respectivamente. Una vez

mezclados los polvos se les agregó bicarbonato de amonio (Imagen 3) en una concentración de 40 % Vol. respectivamente, esto con el fin de ocasionar una porosidad inducida en las muestras conformadas [12].



Imagen 3. Bicarbonato de amonio (Sigma- Aldrich), pureza del 99%.

Los polvos, en las proporciones ya mencionadas, fueron colocados en frascos de poliestireno, para después ser llevados a una cámara con guantes (Imagen 4) esto con el fin de continuar el proceso de mezclado en una atmósfera inerte, para esto, dentro de la cámara se realizó un proceso de vacío e inundación de argón en 3 ocasiones, después los frascos se cerraron y fueron sellados con cinta alrededor.



Imagen 4. Interior de la cámara de guantes y frascos de polietileno.

Posteriormente se llevaron a una túnbera multidireccional WAB (Switzerland), como la observada en la Imagen 5; en la túnbera los polvos fueron mezclados de forma uniforme a una velocidad de 75 rpm durante 5 h.



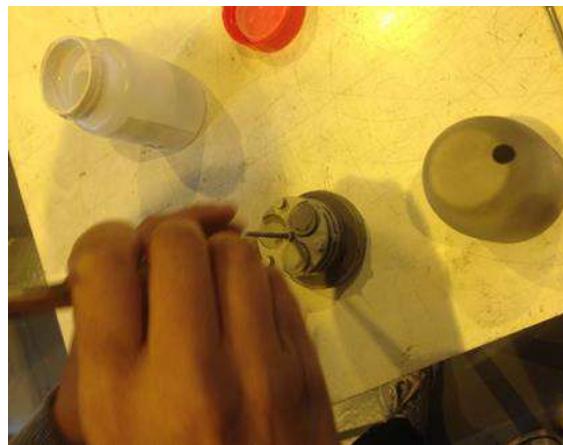
Imagen 5. Túrbala multidireccional WAB (Switzerland).

Para la obtención del compactos en verde, los polvos ya mezclados se colocaron en un dado de acero en forma cilíndrica con dimensiones de 10 mm de diámetro por 12 mm de altura (Imagen 6). Los polvos fueron compactados utilizando un dado de acero inoxidable con una presión de 442 MPa.



Imagen 6. Dado de acero utilizado en el procedimiento de compactación.

Se colocaron los cilindros en verde dentro de un crisol, Imagen 7a), y este dentro del horno. Los compactos verdes fueron consolidados utilizando la técnica de sinterización en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar), en un horno Brew Furnace, Imagen 7b).

a)

b)


Imagenes 7 a) Colocación de muestras en el crisol. La cúpula del crisol tiene una entrada para el termopar y b) BrewFurnace, horno de alto vacío (1×10^{-6} mbar).

Para el proceso de sinterización en estado sólido se emplearon temperaturas por debajo el punto de fusión del Ti, así como de los polvos empleados tal como lo muestra el isoterma de la Imagen 8. El proceso se inicia a temperatura ambiente (25°C) con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 120°C (temperatura que se mantiene durante 12 horas, donde el bicarbonato de amonio se evapora creando una porosidad inducida en el aun verde). Después con la misma tasa de calentamiento ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) se llega a la temperatura de 550°C durante una hora; a esta temperatura se inicia el proceso de deshidrogenación del TiH_2 y se evapora el PVA que había sido utilizado como aglutinante. Se uso una tercera rampa de calentamiento en la cual se llega a los 700°C durante una hora, tiempo donde se termina de eliminar el hidrógeno restante [7]. Se tiene una cuarta y última rampa de calentamiento hasta llegar a los 1100°C durante 2 horas más; en esta última etapa se lleva a cabo el sinterizado de las muestras. Finalmente, las muestras se dejaron enfriar dentro del horno, después se sometieron a una limpieza profunda usando un baño ultrasónico con acetona y otro con agua destilada, durante 15 min respectivamente, a temperatura ambiente (25°C), y una vez secas se almacenaron en una cámara de secado limpias.

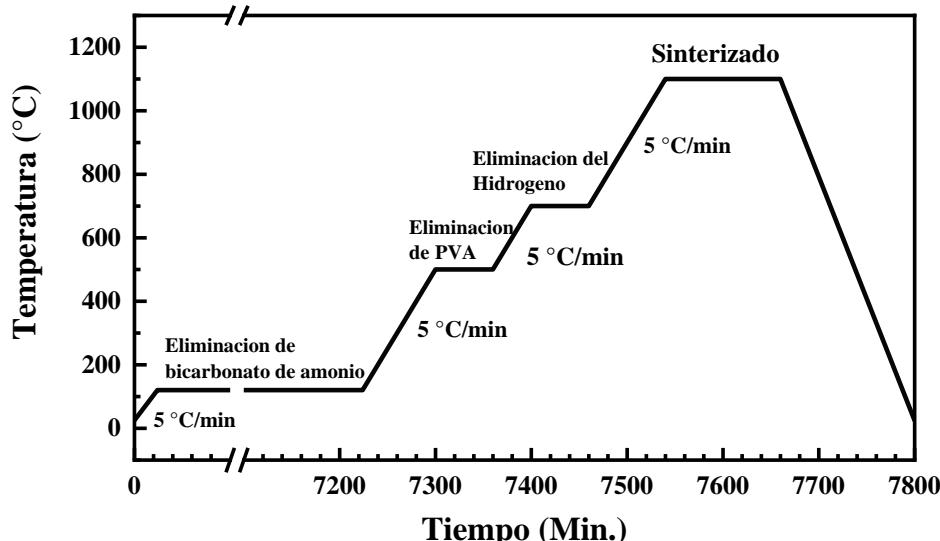


Imagen 8. Curva de calentamiento empleada para el tratamiento térmico de sinterización.

Las muestras fueron pesadas y medidas para poder realizar el cálculo de la densidad relativa utilizando la ecuación (1).

$$C = m(fm) + r(fr) \quad (1)$$

donde: **C** es la densidad del material compuesto, **m** la densidad de la matriz, **r** es la densidad de las partículas de reforzamiento, **fm** es la fracción en volumen de matriz y **fr** es la fracción en volumen de las partículas de reforzamiento. Mediante esta relación, juntamente con la densidad medida (obtenida a través de la medición de peso y volumen experimental de las muestras), se estableció la densidad relativa de los compuestos.

Una vez conformadas las muestras, fueron preparadas superficialmente mediante un proceso metalográfico convencional de acuerdo con lo indicado en la norma **ASTM E-3** [18], Imagen 9. Las piezas fueron cortadas y sometidas a un proceso de desbaste, el cual inicio con un papel de lija de carburo de silicio con grado 80, pasando por diferentes papel lija, hasta llegar a el papel lija con granulometría de 2500, asimismo se utilizó un solución de alúmina con tamaño de partícula de 3 y 1 μm para iniciar el proceso de pulido, para terminar dicho proceso se utilizó una suspensión de sílica coloidal con tamaños de partícula de 0.06 y 0.02 μm , una vez terminado el proceso de pulido, las piezas volvieron a pasar por una limpieza en baño ultrasonico, primero 15 minutos por acetona y después 15 minutos en agua desionizada, a temperatura ambiente (25°C), una vez secas se almacenaron en un desecador para evitar contaminación de las muestras.

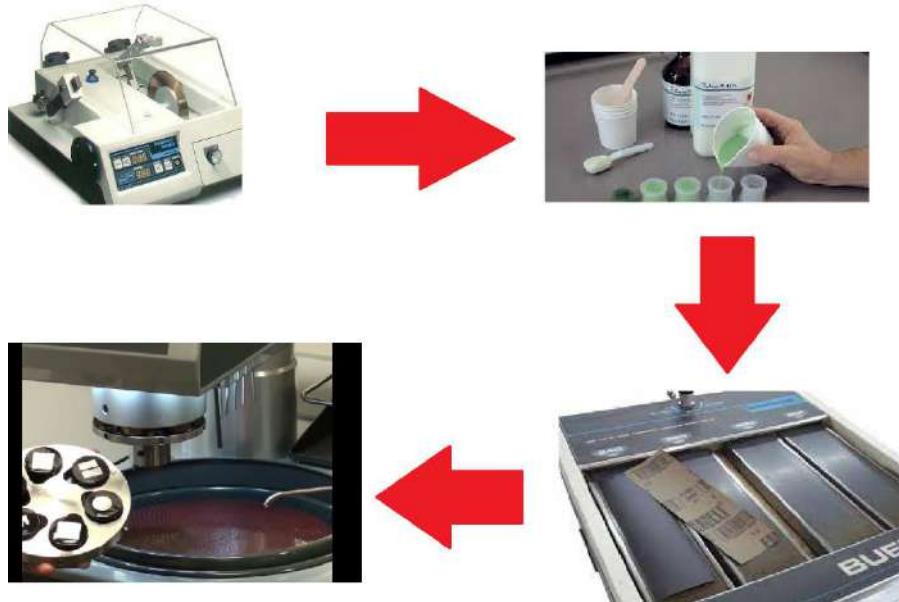


Imagen 9. Diagrama esquemático del proceso metalográfico.

Posteriormente las piezas pulidas, fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, con el fin de detectar las fases presentes en cada una de las piezas sinterizadas, para esto se utilizó un difractómetro PANalytical Empyrean (Imagen 10), para establecer la estructura del material, con una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y corriente de 30 mA. Este análisis se realizó con un paso de 2 °/s en un rango de 20 a 90 en 2θ .



Imagen 10. Difractómetro de Rayos X PANanalytical Empyrean

También se realizó un análisis de microestructura, de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), para el cual se utilizó un microscopio MIRA 3 LMU de la marca TESCAN, Imagen 11. Se empleó una potencia de 20 KV, con una distancia de trabajo (WD) 15mm, valiéndose de un filtro de electrones retro-dispersados para identificar las fases presentes. Asimismo, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), filtro acoplado al FE-SEM, para establecer de manera semicuantitativa la distribución de los elementos de aleación en los compuestos generados.



Imagen 11. Microscopio electrónico de barrido de campo, marca TESCAN, modelo MIRA 3 LMU.

Se llevaron a cabo ensayos para determinar la dureza Vickers de las muestras, esto dentro de los parámetros establecidos por la norma ASTM E92 [19], se empleó un microdurómetro Vickers de la marca Future Tech, modelo FM-800, Imagen 12. Se utilizó una punta de diamante piramidal simétrico de cuatro lados con un ángulo de 136° (del tipo Vickers), además se aplicó una carga normal constante de 10 y 100 con una duración de 15 segundos. Se efectuaron 8 ensayos para cada una de las cargas para obtener resultados estadísticamente confiables.

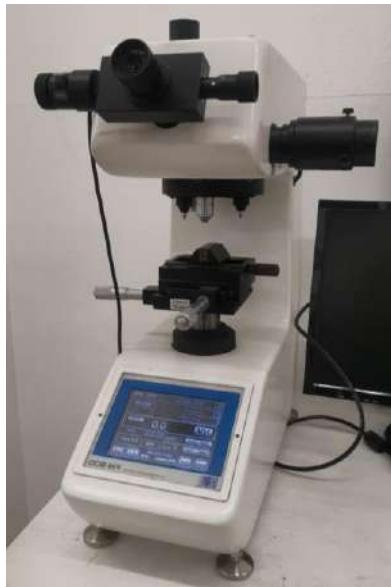


Imagen 12. Microdorómetro Vickers marca Future Tech, modelo FM-800.

Se realizaron ensayos de indentación instrumentada empleando parte de la metodología establecida en la norma E2546 [20]. Se utilizó un Nanoindentador de la marca NANOVEA modelo CB-500, Imagen 13. El cual cuenta con una punta diamante piramidal de tres lados (Berkovich, de radio de 200 μm), se empleó una carga normal constante de 50 mN, con una razón de carga y descarga de 100mN/min sobre la superficie de cada una de las piezas previamente pulidas. Se analizaron las curvas resultantes de carga-descarga obtenidas por ensayo en función de la metodología descrita por el método de Oliver & Pharr [21].



Imagen 13. Nanoindentador marca Nanovea modelo CB-500.

Se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión mediante la técnica de polarización lineal (LPR, por sus siglas en inglés), empleando un potenciómetro de la marca Corrtest Instruments, modelo CS350M, una celda electroquímica con una solución de SBF (fluido corporal simulado) en su interior [22], en la que además se empleó un termo-circulador para mantener la solución de SBF a $36^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, con un arreglo tradicional de tres electrodos un electrodo de Ag/AgCl como referencia, un contraelectrodo de platino, y como electrodo de trabajo las piezas previamente sinterizadas y pulidas, Imagen 14. Se realizaron pruebas de potencial de circuito abierto (OPC por sus siglas en inglés) en aproximadamente 60 min, después se llevaron a cabo pruebas de LPR utilizando un potencial de ± 200 mV alrededor del OCP, y una velocidad de escaneo de 1 mV/s. También, se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) esto último con el fin de establecer el efecto de la porosidad en la resistencia a la corrosión de las muestras a estudiar, empleando el mismo potenciómetro y el arreglo de la celda electrolítica con la disolución mencionada. Se usó una señal sinusoidal de entrada de ± 10 mV, una frecuencia de 8MHz a 2 mHz los datos fueron analizados con el software del equipo a empleado; para establecer circuitos equivalentes. Se empleó como referencia parte de la metodología descrita por la norma ASTM G3 [23] para aplicar los procedimientos anteriormente descritos.



Imagen 14. Arreglo experimental prueba LPR y EIS.

Resultados

Procesamiento

Como se puede observar en la imagen 15 se consiguió la solidificación de los verdes por el método de procesamiento de sinterizado en estado sólido, las muestras obtenidas tienen unas dimensiones de 10mm de diámetro por 12 mm de altura. Una vez obtenidas las piezas, pasaron por un proceso metalográfico tradicional de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM G3 [18], una vez concluido este proceso las muestras se limpian en un baño ultrasónico en un primer lugar con acetona, para después pasar a otro baño ultrasónico esta vez con agua desionizada, cada baño tuvo una duración de 15 minutos respectivamente, para terminar, fueron secadas y colocadas dentro de un de secador.

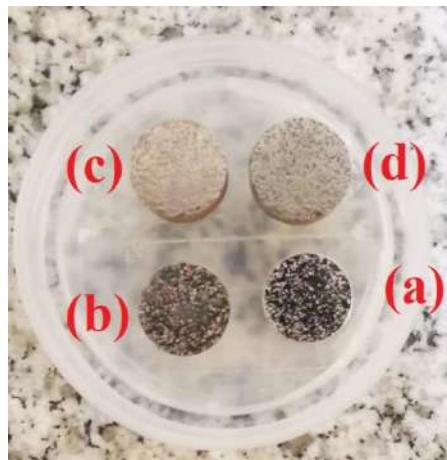


Imagen 15. Muestras sinterizadas a 1100 °C, Matriz Ti-TiH₂ con refuerzo de 0(a), 3(b), 10(c) y 30(d) % de TiB₂.

XRD

Después las muestras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, donde se obtuvieron patrones de difracción característicos de los materiales procesados (Imagen 16), los cuales muestran estar libres de fases Hidrógeno, lo que indica que el Hidrógeno se evapora correctamente, además que, al ser comparados con las cartas cristalográficas de los materiales que se esperan encontrar: α-Ti, TiB y TiB₂, se observa la presencia de distintos Índices de Miller pertenecientes a las faces características de los materiales ya mencionados[24]–[26]. Podemos observar que la pieza con un porcentaje del 0 % TiB₂ efectivamente es idéntica a la carta cristalográfica del Titánio fase alfa α-Ti [24]. En las muestras con 3 %, 10 % y 15% de TiB₂, además de la presencia de Titánio fase alfa α-Ti se observan distintas fases pertenecientes a las cartas cristalográficas de TiB [25] y TiB₂ [26], lo que resalta es que, a mayor porcentaje de partículas de reforzamiento, mayor cantidad de índices característicos de TiB.

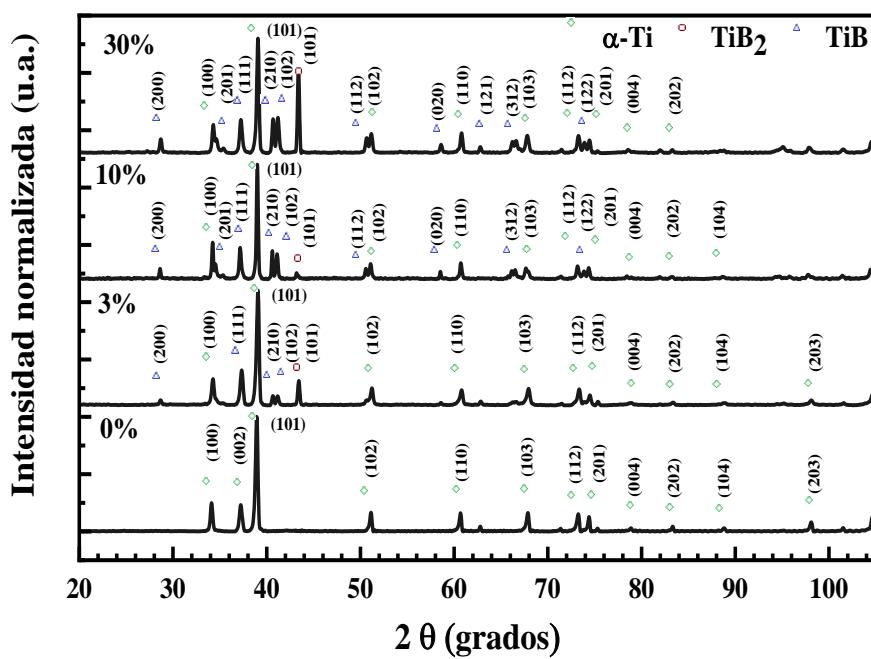


Imagen 16. Patrones obtenidos en el análisis de Difracción de Rayos X de las muestras.

MEB-EC Y EDS

En la Imagen 17 se muestra la pieza sinterizada obtenida con 0% de TiB_2 donde se puede observar por el análisis de EDS una matriz de Titanio fase alfa α -Ti, ya que esta prueba rebela que no se encuentran impurezas de hidrógeno lo que reafirma la eliminación de este como los resultados obtenidos por XRD, al mismo tiempo se observan por las imágenes obtenidas en SEM la porosidad inducida donde se pueden observar dos clases de poros uno producido por la evaporación del hidrógeno y otro provocada por la sinterización de las piezas [27].

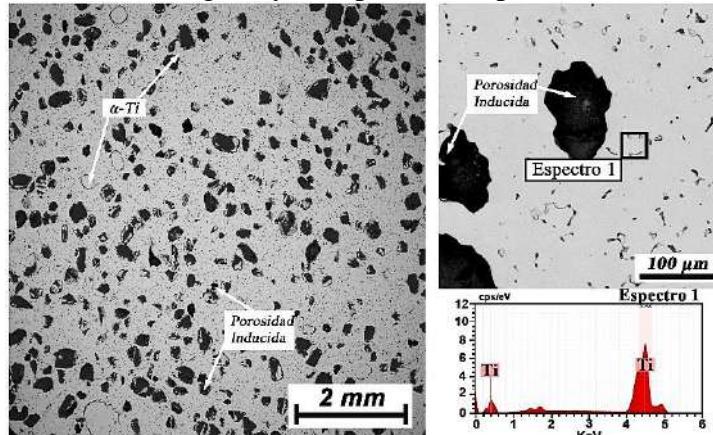


Imagen 17: Micrografías de las muestras sinterizadas a 1100 °C con 0 % volumétrico de partículas de reforzamiento.

En las Imágenes 18, 19 y 20 se muestran las piezas sinterizadas con partículas de reforzamiento (TiB_2) con el 3, 10 y 30 % Vol., respectivamente. Se observa un aumento de la porosidad en cantidad y en tamaño de poro muy parecida a la mostrada por la pieza con 0 % Vol. de TiB_2 ; asimismo estas compuestos están libres de la presencia de Hidrógeno mostrando nuevamente la eficacia del proceso de sinterizado propuesto para el presente trabajo. Además, se tiene presencia de partículas de reforzamiento TiB_2 , estas son rodeadas por coronas de la fase TiB resultantes de la difusión del Boro en el material, se puede apreciar que, a mayor porcentaje volumen de partículas de reforzamiento mayor es la presencia de estas aglomeraciones de TiB_2 y mayor es el grosor de la corona de TiB que las rodea.

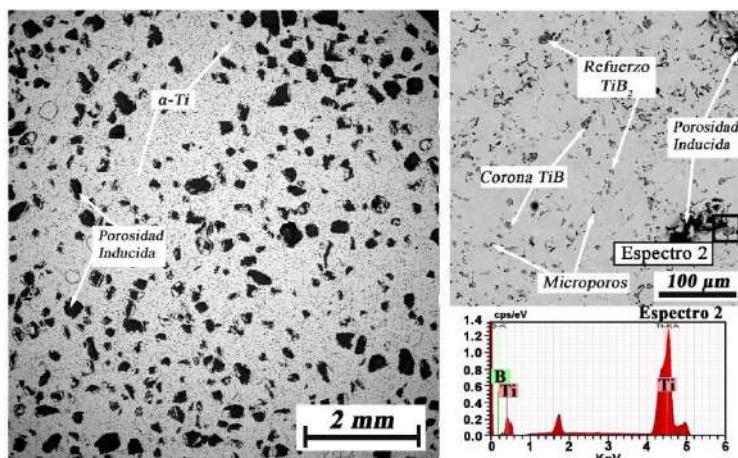


Imagen 18. Micrografías de las muestras sinterizadas a 1100 °C con 3 % volumétrico de partículas de reforzamiento.

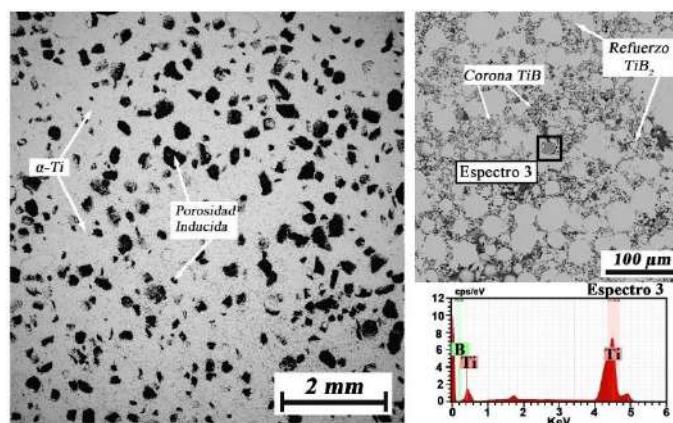


Imagen 19. Micrografías de las muestras sinterizadas a 1100 °C con 10 % volumétrico de partículas de reforzamiento.

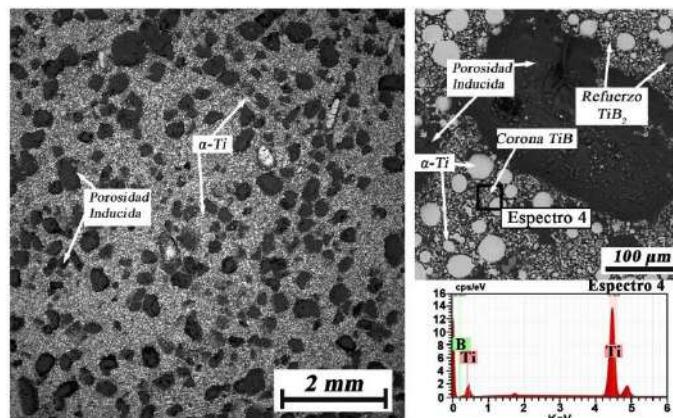


Imagen 20. Micrografías de las muestras sinterizadas a 1100 °C con 30 % volumétrico de partículas de reforzamiento.

Densidad relativa

Analizando el comportamiento de la densidad relativa mostrada en los materiales generados, como se muestra en la Imagen 21. Se observa como a medida que aumenta la concentración de partículas de reforzamiento la densidad relativa disminuye, lo cual indica un aumento en la porosidad. Asimismo, se aprecia para la muestra de 0 % Vol. de TiB_2 presenta una porosidad inducida del 40 %; misma que se planeó generar en el presente trabajo de estudio evidenciando la efectividad del proceso empleado.

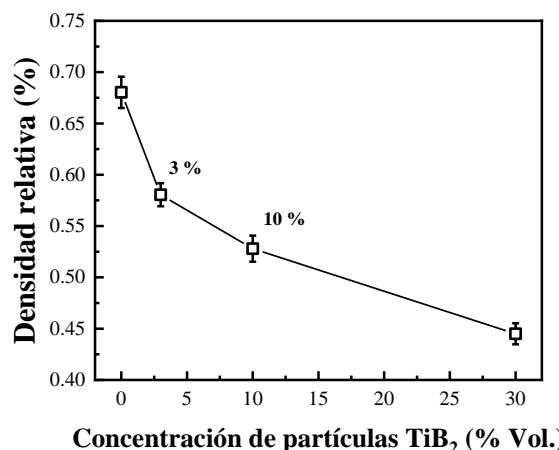


Imagen 21. Densidad relativa vs concentración de partículas de reforzamiento de TiB_2 , sinterizadas a 1100 °C.

Ensayo de Microdureza Vickers

Los resultados obtenidos por los ensayos de microdureza se muestran en la Imagen 22. Donde se aprecia una menor dureza HV para las piezas con 3 y 10 % Vol. partículas de reforzamiento TiB_2 esto en comparación a la muestra base compuesta solo por Ti- TiH_2 , esto se puede adjudicar a dos factores, el primero factor a analizar es la porosidad mostrada en las muestras, se observa en los resultado de densidad relativa como a medida que aumenta la cantidad de partículas de refuerzo en el sistema, aumenta la porosidad de este, lo que puede disminuir las propiedades mecánicas de las muestras [12]. El segundo factor para considerar es la presencia y distribución de las fases de diboruro de titanio y el boruro de titanio, los ensayos XRD muestran la aparición de ambas fases con poca intensidad, lo que se traduce como una tenue presencia de estas, el análisis EDS de las micrografías obtenidas por SEM confirman la poca presencia de la fase TiB_2 , además de una dispersión de las partículas de reforzamiento de tal manera que los refuerzos parecieran no mitigar los esfuerzos mecánicos sobre las muestras. Por otro lado, la muestra con 30 % Vol. de partículas de TiB_2 muestra un aumento notable en la dureza Vickers comparándola con la pieza base, a pesar de tener mayor porosidad, esto se puede atribuir a un mayor número de partículas de reforzamiento, además de la presencia de la interfase de boruro de titanio TiB , ubicada entre la matriz y las partículas de reforzamiento, lo que ayuda a trasferir la carga de la matriz de Ti hacia las partículas de TiB_2 [13], [14].

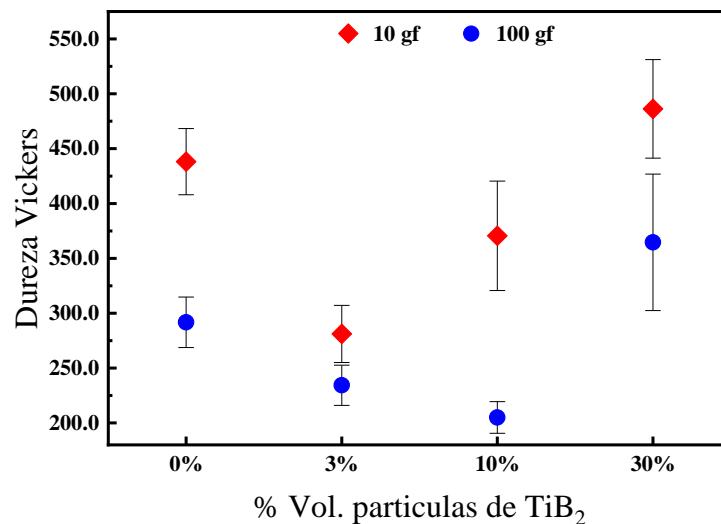


Imagen 22. Dureza Vickers vs concentración de partículas de reforzamiento de TiB_2 , sinterizadas a 1100 °C.

Ensayo de Nanoindentación.

En la Imagen 23a). Se muestra las curvas de carga-desplazamiento de las muestras, se observa en la fase de descarga de las muestras, una mayor recuperación elástica para las piezas reforzadas, lo que indica un menor modulo elástico, siendo la pieza con 10 % Vol. de refuerzo la muestra con mayor elasticidad, seguido por la muestra de 30 y 3 % Vol. de TiB_2 , mientras que la muestra con 0 % Vol. de TiB_2 mostro un módulo elástico en el rango del Ti-CP sin porosidad (103-107 GPa) [13]. Adicionalmente se aprecia una mayor dureza (H) por parte de los compuestos reforzados siendo la muestra con 30% Vol. de TiB_2 la de mayor dureza seguida por las muestras con 10 y 3 % Vol. de TiB_2 respectivamente y por último la muestra sin refuerzo. Los resultados obtenidos de

analizar la curva de carga- desplazamiento por el método Oliver-Pharr [21] se muestran en la Imagen 23b). R_{Sip}

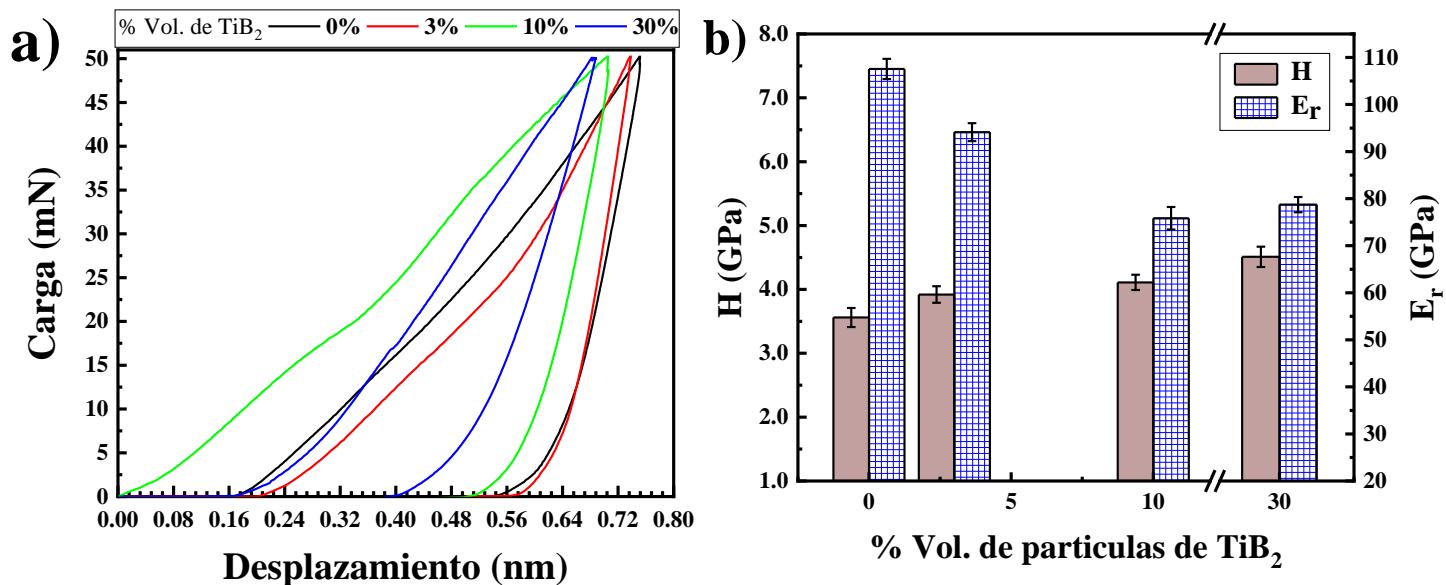


Imagen 23. a) Curvas carga-desplazamiento de sistemas Ti- TiB₂ sinterizadas a 1100°C. b) Dureza vs Concentración de partículas, Modulo elástico reducido vs Concentración de partículas.

Ensayo de Resistencia a la corrosión.

En la Imagen 24 se muestran los potenciales de circuito abierto de las muestras, en los que se puede apreciar un comportamiento más noble por parte de las piezas con algún porcentaje de refuerzo, esto con respecto a la muestra sin refuerzo, siendo la muestra de 30 % Vol. de partículas de TiB₂ la que presenta un comportamiento más noble ya que es la muestra que se estabiliza con mayor cercanía a 0 volts.

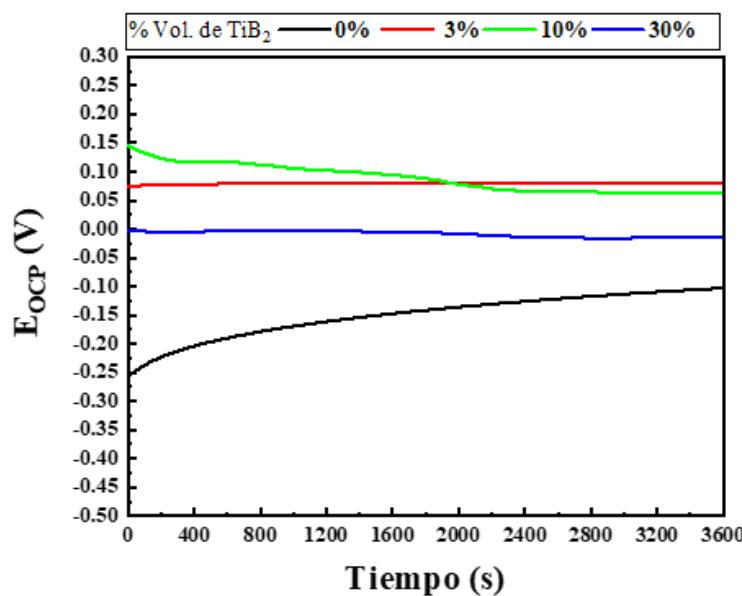


Imagen 24. Potenciales de circuito abierto de los sistemas Ti- TiB₂ sinterizadas a 1100°C.

Las curvas de polarización de las muestras sumergidas en SBF se observan en la Imagen 25, las cuales muestran un comportamiento similar de resistencia a la corrosión, ya que estas muestran un mismo comportamiento de las pendientes catódicas y anódicas. Los parámetros resultantes del analices de la curva de Tafel se pueden observar en presentan en la Tabla 1, sección 1, en el cual se puede notar una disminución en el potencial de corrosión (E_{corr}) presentado, junto con un incremento en el RC y en la densidad de corriente de corrosión (J_{corr}).

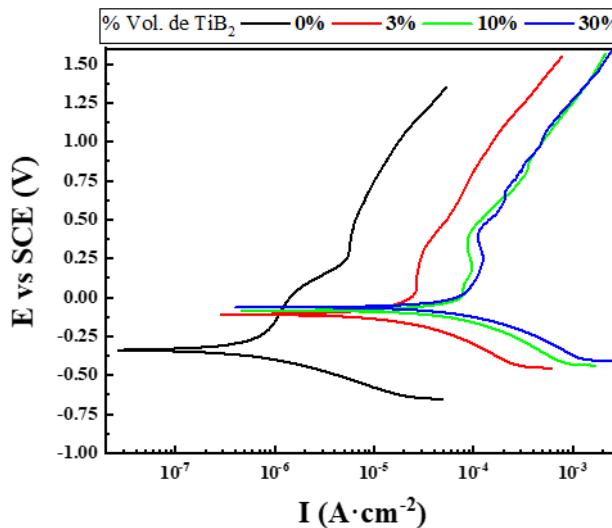
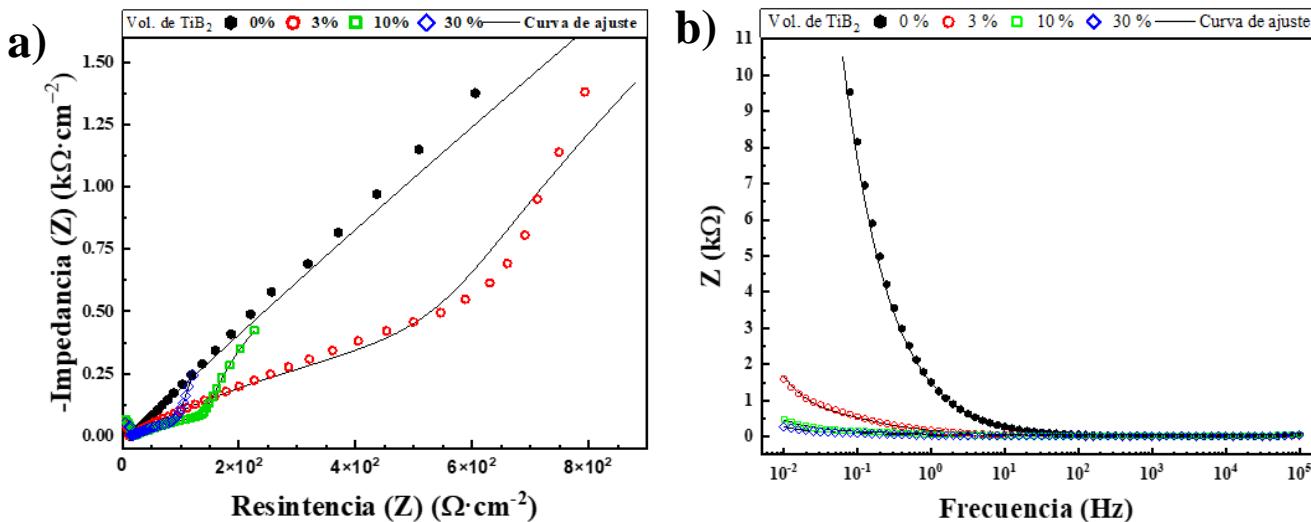


Imagen 25. Polarización potenciodinámica de las muestras de Ti- TiB_2 sinterizadas a 1100°C.

En las imágenes 26 a) y b) se muestran los diagramas de Bode y Niquist obtenidos de la inmersión de las muestras de Ti-TiH₂/TiB₂ en SBF durante una hora. Los diagramas de Niquist (Imagen 26 a)) obtenidos no son semicírculos perfectos debido a la irregularidad de la superficie de las muestras. En la Imagen 26 c) se muestra el circuito equivalente utilizado en la prueba EIS, los datos obtenidos a partir de esta prueba se pueden observar en la Tabla 1, sección 2. Se aprecia que un aumento en la cantidad de partículas de reforzamiento provoca el aumento del CPE obtenido, indicando una disminución en la resistencia a la corrosión que presentan las piezas con refuerzo, esto está estrechamente relacionado con el aumento de la porosidad ya que esta aumenta la superficie de área en contacto con el electrolito, así mismo se observa un aumento considerable en la resistencia a la polarización por parte de las piezas con reforzamiento.



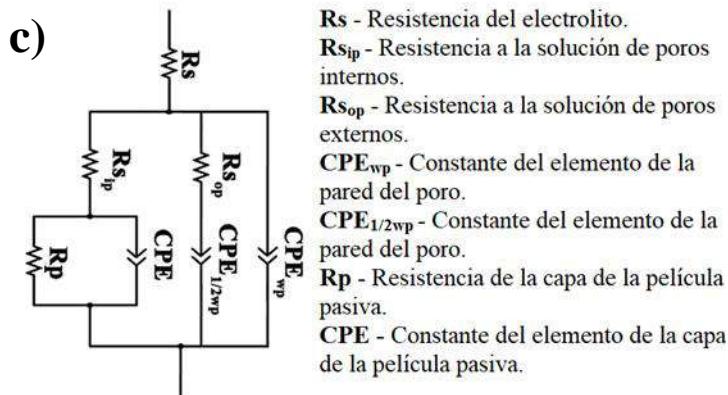


Imagen 26. a) Diagramas de Nisquist..b) Diagramas de Bode y c) circuito equivalente de los sistemas Ti- TiB₂ sinterizadas a 1100°C.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de las muestras con y sin reforzamiento, sumergidas en la solución de SBF.

A partir de los datos experimentales de las curvas de Tafel						
% Vol. de TiB ₂	R _p (kΩ)	J _{corr} (μA·cm ⁻²)	E _{corr} (mV/SCE)	B _a (mV/decade)	B _c (mV/decade)	RC (mm·Y ⁻¹ x 10 ⁻³)
0	83.43 ± 7.18	0.161 ± 0.013	347.61 ± 7.83	63.17 ± 0.93	52.37 ± 7.65	1.25 ± 0.15
3	5.55 ± 0.83	2.44 ± 0.04	128.58 ± 8.64	74.91 ± 2.95	55.32 ± 3.60	29.26 ± 1.79
10	1.26 ± 0.19	14.48 ± 2.42	80.83 ± 3.50	67.09 ± 6.45	55.70 ± 4.43	185.82 ± 6.93
30	0.79 ± 0.07	17.07 ± 1.41	84.66 ± 2.39	65.97 ± 7.04	69.37 ± 5.80	240.84 ± 19.82

A partir de los datos experimentales de EIS										
% Vol. de TiB ₂	R _s (kΩ·cm ²)	R _p (kΩ·cm ²)	R _{s ip} (kΩ·cm ²)	R _{s op} (kΩ·cm ²)	CPE (nF·cm ⁻²)	n	CPE _{1/2 wp} (nF·cm ⁻²)	n	CPE _{wp} (nF·cm ⁻²)	n
0	8.52 ± 0.40	4.03 ± 0.07	--	--	0.169 ± 0.003	0.602 ± 0.01	--	--	--	--
3	3.19 ± 0.22	18.78 ± 2.02	1.52 ± 0.14	0.014 ± 0.0006	3.870 ± 0.063	0.110 ± 0.006	1.790 ± 0.05	0.564 ± 0.04	0.098 ± 0.003	0.766 ± 0.025
10	2.87 ± 0.04	36.88 ± 4.62	2.47 ± 0.17	0.049 ± 0.003	13.590 ± 0.044	0.662 ± 0.031	6.493 ± 0.06	0.552 ± 0.05	0.107 ± 0.001	0.815 ± 0.026
30	2.70 ± 0.27	43.76 ± 1.59	1.85 ± 0.25	0.037 ± 0.003	27.361 ± 0.156	0.942 ± 0.044	9.414 ± 0.05	0.623 ± 0.03	0.533 ± 0.002	0.875 ± 0.019

Conclusiones

El análisis XRD de las muestras afirma la evaporación y eliminación del Hidrógeno, así como del Bicarbonato de Amonio en los compuestos obtenidos, así mismo se tiene la presencia de las fases características de la estructura cristalina propias del α-Ti, así como de las partículas de reforzamiento TiB₂, también, se observa la presencia de un compuesto intersticial de TiB que rodea a las partículas de reforzamiento, derivado de un proceso de difusión por la combinación de las partículas de reforzamiento y el Ti-CP.



El análisis de las micrografías obtenidas por FE-SEM y los ensayos de EDS se comprueba lo ya mencionado en la indexación de los picos de XRD, donde solo se detecta Ti y B lo que indica la eliminación de los demás compuestos, además revela la existencia de porosidades prominentes, lo que afirma, que se logró inducir porosidad por medio de la evaporación del Bicarbonato de Amonio como se especifica en la metodología planteada.

Los ensayos de microdureza Vickers indican una disminución de esta propiedad para las piezas de 3 y 10% Vol. de TiB₂ lo cual se le adjudica a la poca presencia y distribución de las partículas de reforzamiento TiB₂, así como a una porosidad mayor a la presentada por la pieza compuesta solo por Ti-CP. Por otro lado, la pieza con 30 % Vol. de TiB₂ muestra una mayor dureza Vickers a pesar de ser la muestra con mayor porosidad esto se considera es gracias a la cantidad de partículas de reforzamiento presentes además de la aparición en una mayor intensidad de la fase TiB la cual ayuda a la distribución del esfuerzo en el sistema.

Así mismo los ensayos de nanoindentación muestran como resultado un aumento gradual de la dureza, conforme aumenta la concentración de partícula de reforzamiento en el sistema. Este ensayo también indica la disminución gradual del módulo elástico reducido, conforme el aumento en la concentración de partículas de TiB₂, estos resultados confirman la mejora de estas propiedades según lo planteado en un principio con respecto al aumento de la dureza y la disminución del módulo elástico.

Finalmente, se observa una disminución de la resistencia a la corrosión conforme aumenta la cantidad de partículas de reforzamiento de TiB₂, esto debido a la irregularidad de la superficie y el aumento gradual de la porosidad en los sistemas.

Referencias

- [1] D. F. Williams, "On the nature of biomaterials", *Biomaterials*, vol. 30, núm. 30, pp. 5897–5909, oct. 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.07.027.
- [2] M. Hussein, A. Mohammed, y N. Al-Aqeeli, "Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review", *Materials*, vol. 8, núm. 5, pp. 2749–2768, may 2015, doi: 10.3390/ma8052749.
- [3] M. Niinomi, "Metallic biomaterials", *Journal of Artificial Organs*, vol. 11, núm. 3, pp. 105–110, sep. 2008, doi: 10.1007/s10047-008-0422-7.
- [4] M. Niinomi, "Recent metallic materials for biomedical applications", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, núm. 3, pp. 477–486, mar. 2002, doi: 10.1007/s11661-002-0109-2.
- [5] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, y Y. Li, "New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications", *Materials*, vol. 7, núm. 3, pp. 1709–1800, mar. 2014, doi: 10.3390/ma7031709.
- [6] P. G. Esteban, L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, y E. Gordo, "Introducción al procesado pulvimetálgico del titanio", *Revista de Metalurgia*, vol. 47, núm. 2, pp. 169–187, abr. 2011, doi: 10.3989/revmetalmadrid.0943.
- [7] G. Chen, K. D. Liss, G. Auchterlonie, H. Tang, y P. Cao, "Dehydrogenation and Sintering of TiH₂: An In Situ Study", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 48, núm. 6, pp. 2949–2959, jun. 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4043-8.
- [8] D.-W. Lee, H.-S. Lee, J.-H. Park, S.-M. Shin, y J.-P. Wang, "Sintering of Titanium Hydride Powder Compaction", *Procedia Manuf*, vol. 2, pp. 550–557, 2015, doi: 10.1016/j.promfg.2015.07.095.



- [9] F. H. Froes, Ed., *Titanium*. ASM International, 2015. doi: 10.31399/asm.tb.tpmfa.9781627083188.
- [10] V. K. B. Raja y M. Gupta, "Joining of Metal Matrix Composites", en *Encyclopedia of Materials: Composites*, Elsevier, 2021, pp. 502–511. doi: 10.1016/B978-0-12-819724-0.00004-5.
- [11] Roberto García Das Neves, "Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetárgicas", Universidad Carlos III de Madrid, Leganes, 2014.
- [12] L. Grinschpun, C. Oldani, M. Schneiter, M. Valdemarin, y J. Pereyra, "Obtención de compuesto de titanio con gradiente de porosidad mediante técnica pulvimetárgica", *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 23, núm. 2, jul. 2018, doi: 10.1590/s1517-707620180002.0421.
- [13] H. Attar *et al.*, "Comparative study of microstructures and mechanical properties of in situ Ti–TiB composites produced by selective laser melting, powder metallurgy, and casting technologies", *J Mater Res*, vol. 29, núm. 17, pp. 1941–1950, sep. 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.122.
- [14] S. S. Sahay, K. S. Ravichandran, R. Atri, B. Chen, y J. Rubin, "Evolution of microstructure and phases in *in situ* processed Ti–TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers", *J Mater Res*, vol. 14, núm. 11, pp. 4214–4223, nov. 1999, doi: 10.1557/JMR.1999.0571.
- [15] J. R. Davis, Ed., *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, 2000. doi: 10.31399/asm.tb.cub.9781627082501.
- [16] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn, y T. Okabe, "Electrochemical characterization of cast titanium alloys", *Biomaterials*, vol. 24, núm. 2, pp. 213–218, ene. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00293-4.
- [17] R. Suárez-Martínez *et al.*, "Ti-TiH₂ matrix composites reinforced with TiN by high vacuum sintering (HVS) for biomedical applications", *Mater Lett*, vol. 277, p. 128382, oct. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128382.
- [18] ASTM International (2012) 'ASTM E3-11, " Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", doi: 10.1520/E0003-11R17.1..
- [19] ASTM E 92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", DOI: 10.1520/E0092-17.
- [20] ASTM E2546-15, "Standard Practice for Instrumented Indentation Testing", DOI: 10.1520/E2546-15. .
- [21] W. C. Oliver y G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J Mater Res*, vol. 7, núm. 6, pp. 1564–1583, jun. 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [22] T. Kokubo y H. Takadama, "How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity?", *Biomaterials*, vol. 27, núm. 15, pp. 2907–2915, may 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [23] ASTM G3-89, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", DOI: 10.1520/G0003-89R10..
- [24] Carta cristalográfica Ti, "PDF # 44-1294.".
- [25] carta cristalográfica TiB, "PDF # 73-2148.".
- [26] Carta cristalografica TiB2, "PDF # 75-0967.".



- [27] B. LI, Z. LI, y X. LU, "Effect of sintering processing on property of porous Ti using space holder technique", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, núm. 9, pp. 2965–2973, sep. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63923-1.



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS DE CARBONO POR ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

Oscar Rafael González Camacho¹, José Guadalupe Quiñones²

^a Licenciatura en Ciencias de Materiales, Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e ingeniería, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán, 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco, México.
jose.quinones@academicos.udg.mx

Resumen

Las nanopartículas de carbono son una alternativa económica y funcional para un gran número de aplicaciones por su nula toxicidad y su potencial como semiconductor. En este trabajo se presenta la caracterización de estas nanopartículas obtenidas por el método de ablación laser de sólidos en un medio acuoso, tomando el peróxido (H_2O_2) de grado reactivo diluido en agua a diferentes concentraciones. El análisis se realizó con base de espectroscopia UV-Vis, espectroscopia RAMAN y difracción de rayos X. Los resultados muestran el crecimiento de una nanoestructura de naturaleza grafítica con similitud a un nanotubo o una nanofibra de carbono, a reserva de corroborar en trabajos futuros con microscopía electrónica.

Introducción

Los nanomateriales han traído grandes innovaciones tecnológicas por sus peculiares y sorprendentes propiedades tanto físicas y químicas diferentes a las de sus contrapartes macroestructurales [1]. Las nanoestructuras de carbono, en sus diferentes dimensiones, tienen un alto panorama para su investigación ya que presentan propiedades y características atractivas para diversas aplicaciones en sustitución de otros semiconductores con tendencias nocivas para la salud [2]. Los nanotubos de carbono, fulerenos, nanodiamantes, fibras de carbono y el grafeno [3], son ejemplos de estos nuevos materiales isótropos de carbono que han sido relevantes en los últimos años. Una de las formas más comunes de encontrar este material es en forma de grafito, que hibrida en los orbitales sp^2 y tiene una estructura hexagonal [4].

El primer vistazo de nanopartículas de carbono fue a partir de la electroforesis para la purificación de nanotubos de carbono hace 19 años. A partir de esto, su síntesis ha tomado lugar en dos diferentes métodos que se clasifican como “Top-down” y “Bottom-up” [2]. La técnica Top-down consiste en la obtención de nanopartículas a partir de la descomposición de una pieza grande de un material, mientras que la técnica Bottom-up consiste en la construcción o el ensamblaje de átomos y moléculas hasta formar una nanoestructura de mayor tamaño [5]. Actualmente se han realizado síntesis químicas y físicas tomando en cuenta estos métodos, como pirolisis, electroquímica, hidrotermal [2,6], ablación laser [7], entre otros. Los puntos cuánticos de carbono son nanopartículas cerodimensionales en el rango de los 3 a los 10nm, con beneficios biológicos, ambientales y económicos por la sencilla obtención de su materia prima y su nula toxicidad [3].

Al igual que algunos semiconductores (ZnS, Cds, CdTe y PbSe) [8] una de las propiedades que más llaman la atención es su fotoluminiscencia y sus capacidades electrónicas que permiten ceder y aceptar electrones, dependiendo meramente del tamaño y la forma de la cristalización. Este parámetro suele ser complicado de controlar, pero se puede optimizar mediante tratamientos posteriores [2,3].

El método de síntesis por ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) para la obtención de nanopartículas es fácil, rápido y efectivo ya que se pueden controlar una gran cantidad de parámetros,

desde la irradiación, la duración de los pulsos, fluencia y la longitud de onda, así como el medio acuoso en donde se depositarán las nanopartículas [7]. Según la literatura, en la síntesis de estas nanopartículas se ha utilizado como solvente orgánico alcohol isopropílico, etanol y acetona [9]. En un estudio se reportó la naturaleza amorfa de la estructura de carbono con un tamaño promedio de partícula de 21nm [9].

En este trabajo presentamos el análisis del crecimiento de nanopartículas de carbono mediante la técnica de ablación láser utilizando soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. El proceso de ablación se hizo utilizando un láser pulsado. Se presentan resultados de caracterización que incluyen absorción UV-Vis, XRD y Raman.

Metodología

Materiales utilizados en la síntesis:

- Peróxido de hidrógeno reactivo
- Vasos de precipitado
- Agua bidestilada
- Disco de carbono
- Pipetas desechables

Síntesis

Se prepararon 5 concentraciones diferentes de peróxido reactivo con agua bidestilada, cada una con 10 ml de solución.

Tabla 1. Concentración de peróxido por cada 10ml..

Muestra	Concentración % (relación H ₂ O ₂ – H ₂ O)
1	100-0
2	80-20
3	60-40
4	40-60
5	20-80

Para cada muestra, se introdujo el disco de carbono con 10mm de grosor y 25mm de diámetro de tal manera que quedara sumergido en el líquido, que posteriormente se colocó en la base giratoria. La configuración de la síntesis se muestra en la figura 1.

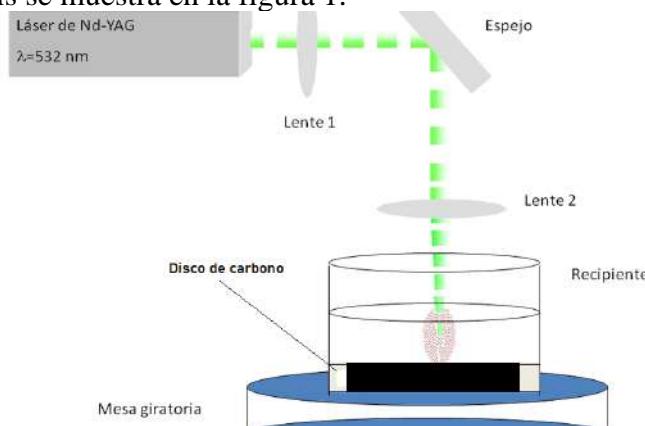


Figura 1.- configuración para la ablación láser de carbono en H₂O₂ [12].

Por medio de un láser pulsado Nd-YAG Q-Smart 850, un spot de 9mm, longitud de onda de 1064nm y con 750 mJ de energía, se ablacionó durante 120s cada muestra, obteniendo una dispersión visible con un color grisáceo en el vaso de cada solución.

Caracterización

Las NPs de carbono fueron caracterizadas por espectroscopia de luz ultravioleta visible (UV-Vis). Se utilizó un espectrómetro de UV-Vis ThermoFisher Scientific modelo GenesysTM 10 Bio. Las celdas empleadas fueron de cuarzo. La absorbancia se midió con respecto a cada solución de peróxido de hidrógeno para eliminar posibles contribuciones de absorción del H₂O₂.



Figura 2.- Equipo UV-Vis ThermoFisher Scientific modelo GenesysTM 10 Bio.

Para la caracterización por medio de difracción de rayos X (XRD) se utilizaron sustratos de vidrio para la preparación de las muestras. Primero se colocaron en una plancha a una temperatura controlada, esto para evaporar el líquido. Despues, se les añadió unas gotas del material por medio de pipetas hasta su secado. Estas muestras fueron analizadas en un equipo PANalytical EMPYREAN. Posteriormente, las muestras se caracterizaron por RAMAN.



Figura 3.- muestras separadas en frascos de 10ml y preparadas en sustratos.

Resultados

En la figura 4 se observa el espectro de absorción con las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, el cual tiene un decaimiento en la energía a partir de los 300nm, con una diferencia no tan prolongada entre concentraciones de H_2O_2 . Se puede observar un comportamiento lineal entre el decaimiento de la absorbancia en cada muestra, a mayor concentración de H_2O_2 se abarca una longitud de onda mayor. En el espectro visible no tiene ningún tipo de absorción, lo que puede indicar una lambda máxima en el espectro ultravioleta. Esto explica la ausencia de color en la muestra

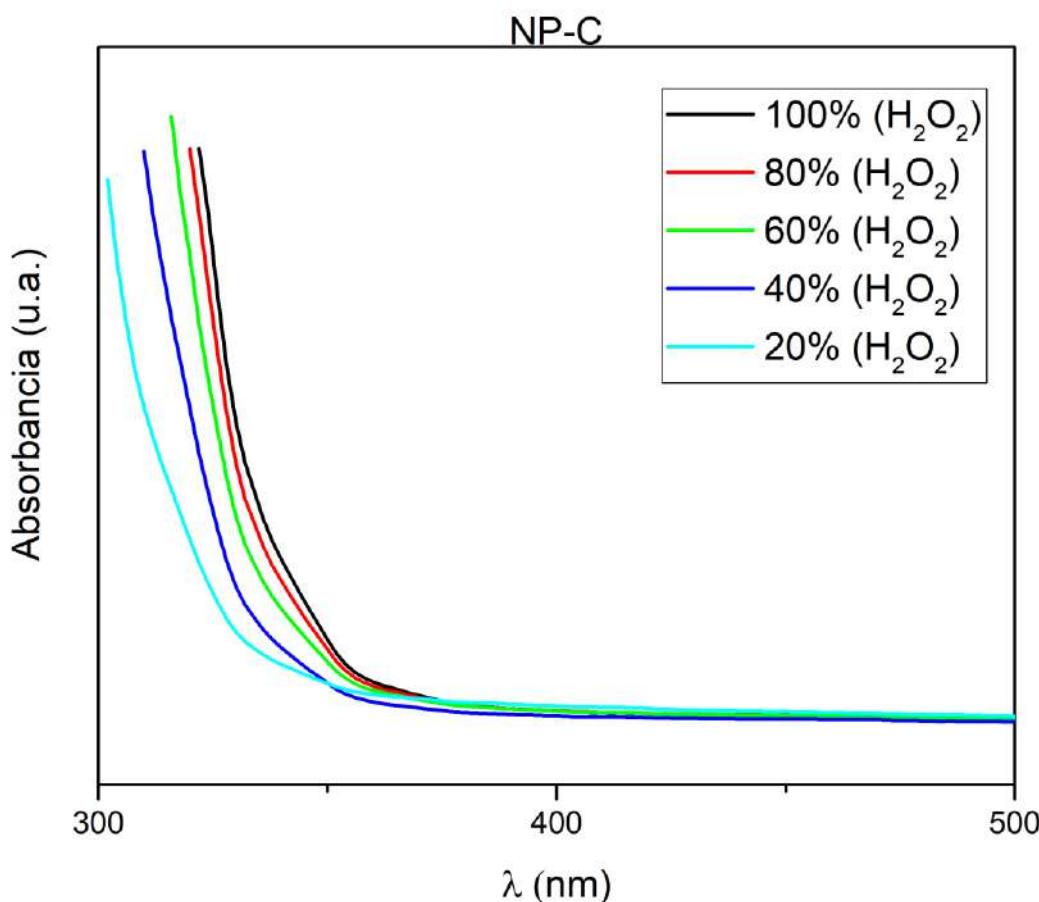


Figura 4.- Espectros de absorción UV-Vis para diferentes concentraciones de peróxido.

El espectro de difracción de rayos x (figura 5) para las concentraciones de 100% y 60% de H_2O_2 muestra la formación de un pico amplio y delgado característico de una estructura grafítica y corresponde al plano (002). El cambio en el ancho del pico entre muestras no es significativo al cambiar las concentraciones, por lo tanto, no existe un cambio en el crecimiento del cristal.

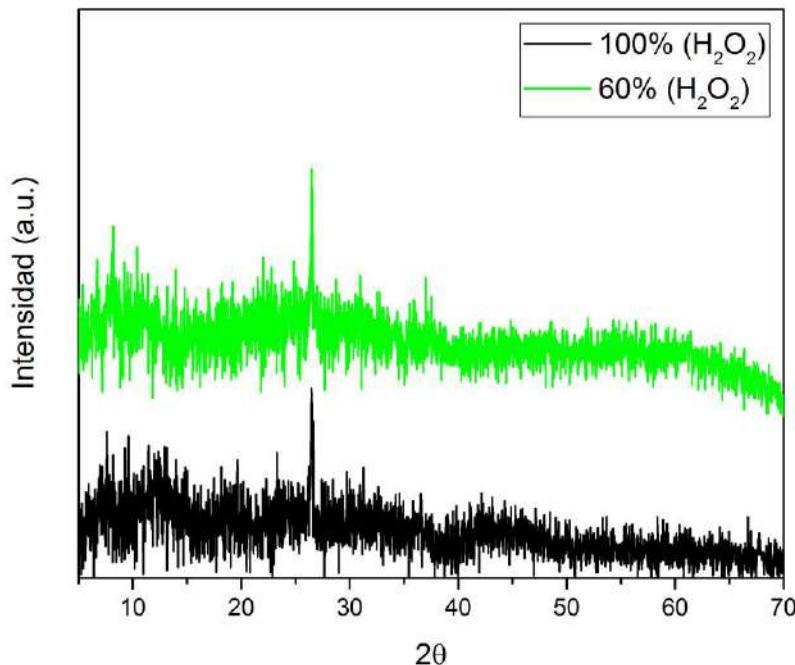


Figura 5.- Difracción de rayos x (XRD) de nanopartículas de carbón para concentraciones del 100% y 60% de peróxido.

En la figura 6 se observa el espectro dado por la técnica de caracterización RAMAN. Las primeras bandas hasta los 1200 nm son características de los sustratos de vidrio en donde se colocó el material [10]. La muestra con concentración del 80% de H_2O_2 presenta dos señales en 1350 nm y 1600 nm. El primero corresponde a señales características débiles, llamadas bandas inducidas por desorden y esta podrían indicar en algunos casos la presencia de carbono amorfo. La segunda banda es llamada G y es característica de diferentes estructuras de carbono. La relación del tamaño entre la banda D y a la banda G nos puede dar información sobre la cantidad de defectos que existen en la muestra, así como el tipo de estructura [11]. Según la literatura, estas proporciones entre bandas nos indica la posible obtención de nanotubos de pared simple (SWNT), ya que presenta una gran similitud en la formación de las señales. Para la muestra con concentración del 20% se observa la formación de estas dos bandas, pero en una proporción más igualitaria que bien podría tratarse de la formación de multicapas en la nanoestructura. En todas las muestras se distingue una señal aproximadamente en 2450 nm. Esta banda débil se origina a través de un proceso de doble resonancia, en este caso, de dos fonones. Se presenta en la mayoría de los espectrogramas de carbono [11].

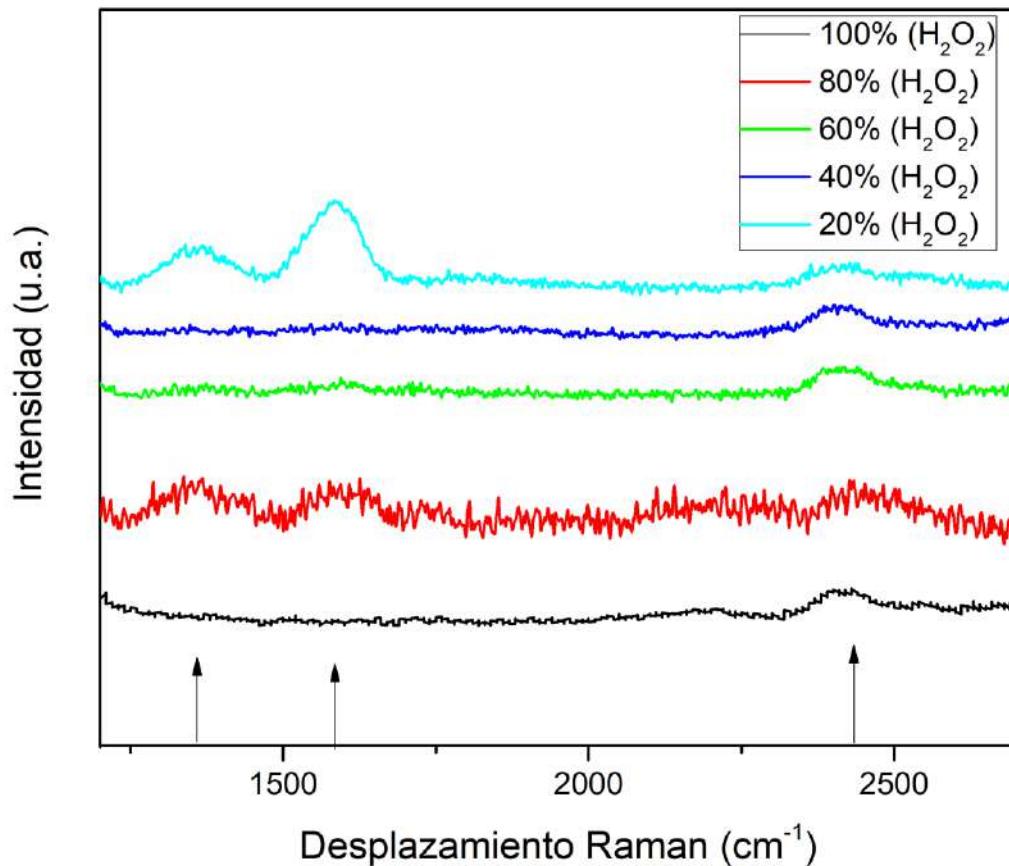


Figura 6.- Espectro raman de las muestras con sus diferentes concentraciones.
Se señala las bandas más intensas con las flechas inferiores.

Conclusiones

El crecimiento de nanopartículas de carbono por medio de ablación laser en diferentes líquidos es una alternativa de síntesis fácil, rápida y eficiente en comparación con otras técnicas químicas. Es importante tomar en cuenta las diferentes concentraciones y las propiedades que pueden ser modificadas por el medio en el que están dispersas. El peróxido tomó un papel importante ya que se obtuvo una cristalización del material. El estudio del carbono y sus alótropos sigue ofreciendo un amplio margen de innovación por todas las aplicaciones y funcionalidades que se le pueden otorgar a través de los diferentes métodos de síntesis. Un estudio posterior con microscopía electrónica de transmisión (TEM) ayudará a confirmar el tipo de nanopartículas presentes en las soluciones.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #1 y 2

Referencias

1. Quintili, M. (2019). Nanociencia y Nanotecnología. . . un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación*. <https://doi.org/10.18682/cdc.v42i42.1430>
2. Wang, Y., & Hu, A. P. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921. <https://doi.org/10.1039/c4tc00988f>
3. Wang, X., Feng, Y., Dong, P., & Huang, J. (2019). A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00671>
4. Tascón, D., & Manuel, J. (2006). Materiales de carbono: estructuras y formas. *Optica Pura y Aplicada*, 40(2), 149-159. <https://digital.csic.es/bitstream/10261/4141/1/252.pdf>
5. Cabeza, V. S. (2017). Nanocristales: nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas. *Enseñanza de las ciencias de la tierra: Revista de la Asociación Española para la Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26(3), 306-314. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7103773>
6. Zamora, C. (2020). *Síntesis de puntos cuánticos de carbono por el método hidrotermal y evaluación de sus propiedades ópticas*.
7. Lopez, M. A., Contreras, D. R., Rojas, M. M., Sánchez, L. E. D., Contreras, A. R., Castañeda, A. A., Nestor, R. V., & López, S. C. (2014). Síntesis de puntos cuánticos de CdTe mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. *Superficies y vacío (Méjico) Num.3 Vol.27*, 27(3), 93-97.
8. Sapsford, K. E., Pons, T., Medintz, I. L., & Mattoussi, H. (2006). Biosensing with Luminescent Semiconductor Quantum Dots. *Sensors*, 6(8), 925-953. <https://doi.org/10.3390/s6080925>
9. Yogesh, G. K., Shuaib, E., Priya, A. K., Rohini, P., Anandhan, S. V., Krishnan, U. M., Kalyanavalli, V., Shukla, S., & Sastikumar, D. (2021). Synthesis of water-soluble fluorescent carbon nanoparticles (CNP) from nanosecond pulsed laser ablation in ethanol. *Optics and Laser Technology*, 135, 106717. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106717>
10. Pérez-Villar, S., Padilla, I., Mazo, M., Rubio, F., & Rubio, J. A. (2008). Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a moliuración. *Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 47(2), 89-94. <https://doi.org/10.3989/cvv.2008.v47.i2.200>
11. Zólyomi, V., Kolta, J., & Kürti, J. (2011d). Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, 248(11), 2435-2444. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100295>
12. Camacho L., M. (2015). Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. *Temas Selectos En Ciencia de Materiales I*.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE PARTÍCULAS DE REFORZAMIENTO DE CeO₂ EN LA MATRIZ DE Ti6Al4V EN EL COMPORTAMIENTO AL MICRODESGASTE

Rafael Alejandro Magaña Mireles^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas, Dr. Omar Jiménez Alemán^c

^aDivisión de ciencias básicas, Departamento de física. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías. Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán #1421. esq. Calzada olímpica. C.P. 44430. Guadalajara. Jalisco. México.

rafael.maganamireles@alumnos.udg.mx

^bCONACyT-Universidad de Guadalajara CUCEI, Ciudad Universitaria, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. omar.aleman@academicos.udg.mx

Resumen

En el presente proyecto se presenta el procesamiento y la caracterización microestructural de aleaciones base Ti4Al6VELi (Ti64) con la adición de óxido de cerio (CeO₂) de 0, 1, 3, 5, 10 y 15% Vol. Empleando el procesamiento de sinterización convencional empleando una temperatura de 1300°C bajo una atmósfera controlada en vacío (10^{-4} mbar) durante 90 minutos. Se realizó el análisis de las muestras mediante pruebas de difracción de rayos X (XRD), la cual nos permite la identificación rápida de las fases del material al igual que las estructuras cristalográficas. Así mismo, se corroboran las fases presentes en los materiales mediante el análisis de la microestructura establecida mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) para poder obtener imágenes de gran resolución. Los resultados de XRD y SEM muestran la presencia de una fase alfa (α -Ti) y una beta (β -Ti) con una estructura cristalina hexagonal y cubica, Respectivamente, así mismo se observa que conforme incrementan las partículas de reforzamiento incrementa la intensidad y presencia de la fase CeO₂, la cual presenta una estructura cristalina cubica. Para culminar con el estudio de la adición de partículas de reforzamiento de CeO₄ en la matriz de Ti6Al4V en el comportamiento al microdesgaste. Se empleó un indentador Vickers para determinar la dureza del material en sus distintas adiciones de CeO₄ siendo de 0, 1, 3, 5, 10 y 15% mostrando durezas (HV) cercanas a 300 HV en las mejores muestras, teniendo relación con la densidad relativa mostrada de cada una de las muestras. Para el microdesgaste se utilizó un nanoindentador obteniendo resultados satisfactorios en las áreas donde se realizó el desgaste.

Introducción

En los últimos años el estudio de las aleaciones de titanio ha aumentado debido a sus excelentes propiedades biomédicas que presentan, dicho desarrollo de aleaciones sigue en auge por las facilidades que actualmente se presentan para la experimentación y fabricación de nuevas aleaciones base titanio más algún otro elemento de aleación con propiedades biomédicas para mejorar sus propiedades mecánicas, corrosivas, de resistencia al desgaste, por mencionar algunas [1-2].

Durante los últimos años se han estudiado una gran cantidad de materiales base titanio para diferentes aplicaciones. La aleación Ti64 es por hoy la aleación más utilizada comercialmente hablando y a que cuenta con un amplio campo de aplicaciones en todo tipo de industria desde la aeroespacial hasta la médica



(prótesis médicas) [1]. La aleación Ti-6Al-4V es la más utilizada industrialmente de entre todas las aleaciones de titanio y a ella se dedica la mitad de la producción de titanio metálico [2].

Esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, su buen comportamiento a temperaturas elevadas, debiendo destacarse también su capacidad para ser trabajado mecánicamente y de modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos [2]. El óxido de cerio nanocrystalina o nanoceria se destaca de muchos otros óxidos metálicos como un material verdaderamente único, que muestra un gran potencial en el área de la biomedicina debido a su baja toxicidad sistémica y su amplia gama de efectos beneficiosos sobre los organismos vivos [3]. Su combinación con otros materiales ayuda a ampliar el área prospectiva de aplicaciones al facilitar su biodisponibilidad y evitar posibles efectos negativos secundarios [3].

La pulvimetallurgia (PM) es una técnica para procesar piezas metálicas a partir de polvos. En este proceso se preparan aleaciones mezclando los polvos metálicos (secos) y calentándolos durante el tiempo suficiente para que se enlacen (difundan) las partículas de los polvos, para obtener una aleación sólida y homogénea con propiedades específicas. También este proceso permite reducir el desperdicio de material; admite combinaciones poco comunes entre elementos de aleación así logrando grados de porosidad y permeabilidad controlados [4].

El sinterizado de esta aleación ($Ti64xCeO_2$) fue realizado en condiciones de temperatura, tiempo y una atmósfera controlada, cuidando todos estos puntos ya que el proceso pide estas normas de calidad para no afectar las condiciones en el acabado de la muestra en cuanto a su microestructura y la densidad de la muestra. Asimismo, se realizó la caracterización estructural y microestructural de los materiales generados para establecer el comportamiento de la adición del óxido de cerio

Los ensayos de microdureza Vickers es un ensayo en donde la perforación es de tamaño micrométrico, por lo que las probetas que se usan durante el método son superficies que anteriormente fueron sometidas a algún tratamiento. Los ensayos de microdureza utilizan cargas que van desde los 0.01 kg a los 2 kg. Teniendo 2 principales tipos de ensayos, Vickers y Knoop. El ensayo se diseñó en relación con la necesidad de tener ensayos más refinados sobre las limitaciones de materiales en los que otros métodos fueron poco eficaces [5].

Para los ensayos de microdesgaste se utilizó el equipo de nanoindentación, el equipo cuenta con una extrema precisión y sensibilidad, para lograr esto es necesario aislarlo del medio ambiente y usar una mesa antivibratoria al igual que una cabina de aislamiento térmico/acústico. La realización del ensayo empieza cuando se coloca en el soporte con la geometría adecuada. Las posiciones de las indentaciones se fijan sobre la muestra mediante un ocular. Una vez definidas todas las posiciones de las indentaciones sobre las muestras, el portamuestras se desplaza hacia el cabezal del indentador [6].

Metodología

Fabricación de la aleación $Ti64xCeO_2$.

Los polvos de partida utilizados son de $Ti4Al6VEli$ (Ti64) y polvos de Óxido de cerio (CeO_2), como se muestra en la Figura 1. Donde podemos observar que presenta una morfología esférica teniendo un tamaño

de partícula de $<25\mu\text{m}$ para el Ti64 y de morfología amorfa con tamaño de partícula muy fina de $<5\mu\text{m}$ para el CeO₂.

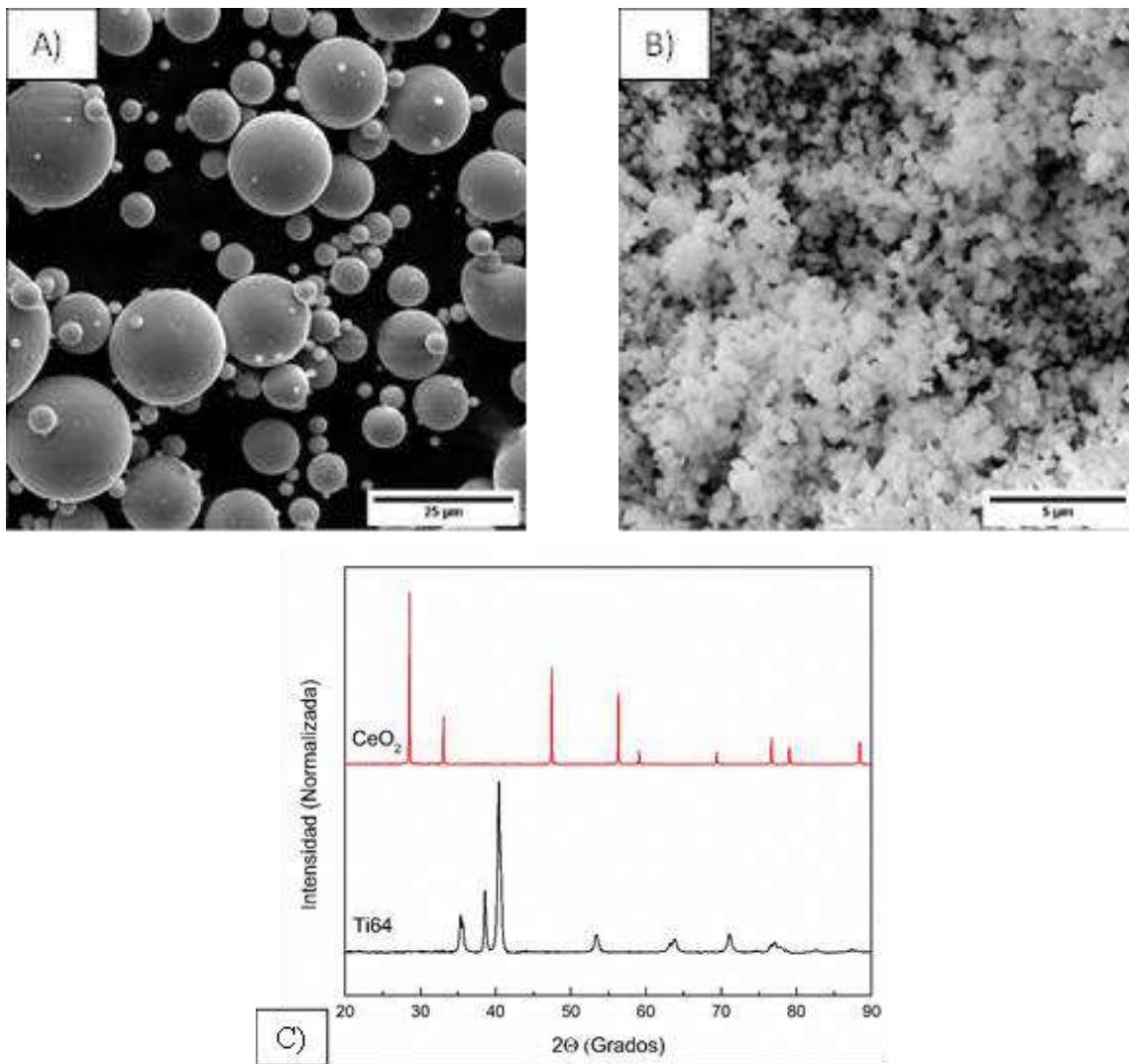


Figura 1. Micrografías de SEM de los polvos de partida, (a) polvo de Ti64 y (b) polvos de CeO₂. (c) Patrones de XRD de los polvos de partida.

Además, en la Figura 1 C) se observa los patrones de XRD resultantes de los materiales de partida los cuales corroboran la composición de dichos materiales. Para realizar la sinterización de los materiales, del presente proyecto, se realiza la mezcla de los polvos de partida. Todo esto considerando la cantidad tanto del Ti64 y del CeO₂, para ello se realizaron 6 diferentes muestras, Ti64–0% Vol CeO₂, Ti64 –1% Vol CeO₂, Ti64–3% Vol CeO₂, Ti64–5% Vol CeO₂, Ti64–10% Vol CeO₂ y Ti64–15% Vol CeO₂, todas estas fabricadas por pulvimetallurgia, compactadas y sinterizadas a 1300 °C.

Tabla 1. Tabla de cálculos de la masa para cada muestra de los diferentes polvos.

Composición (% Vol.)		Masa (g)	
Ti64	CeO ₂	Ti64	CeO ₂
100	0	1.2497	0
99	1	1.22478642	0.002162655
97	3	1.20004326	0.006487965
95	5	1.1753001	0.010813275
90	10	1.1134422	0.02162655
85	15	1.0515843	0.032439825

Posteriormente, se realizó una mezcla manual de las seis diferentes composiciones. Se agrega un aglutinante (PVA) para unirlos polvos que anteriormente se mezclaron y se vierten en un dado para ser compactados (como se muestra en la Figura 2). Se coloca estearato de zinc en las partes del dado que están en contacto con la mezcla de polvos como lubricante para facilitar la compactación y la extracción del dado.



Figura 2. Elementos necesarios para la mezcla y compactación de los polvos de Ti64 y el CeO₂.

Para la compactación de los polvos se realizó mediante el uso de un equipo de pruebas universal marca Physical Test Solutions modelo FMCC-200, como se muestra en la Figura 3, empleando una carga de 32 KN durante un ciclo que se dividía en 3 pasos: el primero es centrar el dado en la prensa y aplicar una carga muy baja al comienzo para cerciorarse que el polvo dentro del dado no se compacte mal, durante el segundo paso se aplican 2 KN de carga sobre el dado durante 15 segundos, para finalizar con el tercer paso el cual es aumentar la carga de una manera progresiva (0.1KN/s) hasta llegar a los 32 KN, una vez llegada a esa carga se mantendrá 15 segundos la carga aplicada. Una vez terminado el proceso de compactación la muestra se debe retirar de una manera sencilla de la compactadora y del dado, al retirar la muestra se debe revisar si está en buenas condiciones y a que si cuenta con alguna grieta podría afectar el proceso de sinterización y las propiedades de la aleación.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3



Figura 3. Equipo de pruebas universal servohidráulica MTS810.

Las muestras previamente compactadas se introdujeron dentro de un horno tubular Thermoelectric Inc TH1200, Figura 4, con el objetivo de realizar el proceso de sinterización, el cual se llevó acabo a una temperatura de 1300°C durante 90 minutos. Dicho horno cuenta con un tubo de alúmina de 4" de diámetro y 2 metros de longitud, por lo que las muestras se colocan en placas de ZrO₂ para evitar contacto de las muestras con el tubo, y a que puede reaccionar con estas.



Figura 4. Horno tubular Thermoelectric Inc TH1200.

Una vez introducidas las muestras, el horno se sella herméticamente para poder sinterizarlas muestras dentro de una atmósfera controlada en vacío, para controlar el vacío se usa una bomba de vacío de la marca ValuemodeloVRD-16, Figura 5, para garantizar un vacío de 10-4 mbar. La bomba de vacío se emplea durante todo el proceso de sinterización, desde que se sella el horno hasta la extracción de la muestra.



Figura 5. Bomba de vacío VRD-16 Industrial Value.

El horno de la Figura 4 cuenta con un control sofisticado para poder trabajar con hasta 35 rampas distintas de calentamiento. Para el procesamiento de las muestras se realizaron dos rampas de calentamiento para poder llegar a la temperatura de trabajo, sinterizado, como se observa en la Figura 6. En la primera rampa se programó, desde temperatura ambiente, hasta llegara 500°C con una taza de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, manteniendo constante la temperatura durante 45 minutos. Durante el desarrollo de esta rampa se realiza la eliminación del PVA. Para la segunda rampa se trabajó el proceso de sinterización a 1300°C durante 90 minutos, con la misma taza de calentamiento. Finalmente, las muestras se enfrián dentro del horno, se esperó a que las muestras se enfriaran (alrededor de 80°C), para después ser extraídas del horno y observar su estado después del sinterizado.

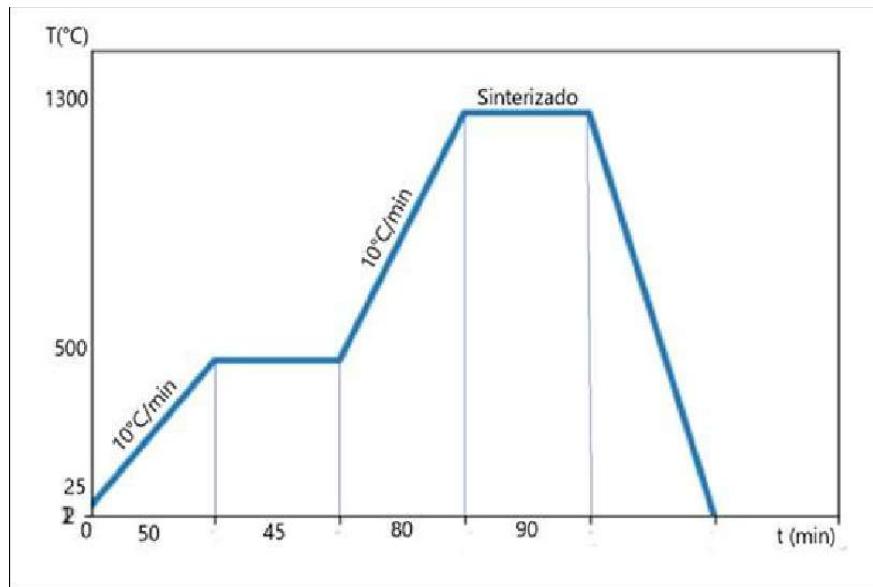


Figura 6. Isoterma empleado para el sinterizado de las muestras.



Caracterización microestructural y estructural.

Después del sinterizado todas las muestras fueron cortadas en la dirección longitudinal de estas para ser preparadas mediante un desbaste con lijas de SiC con tamaños de grano que iban desde grado 120 hasta 2500, para eliminar todas las imperfecciones generadas por el corte, posterior al lijado se dio un acabado de pulido a espejo con solución de alúmina ($3\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$, de tamaños de partícula) y también una solución de sílica coloidal (con tamaños de partícula $0.05\mu\text{m}$ y $0.02\mu\text{m}$). Una vez realizado el acabado las muestras se lavaron en un baño ultrasónico con acetona y alcohol isopropílico durante 10min, respectivamente, para eliminar cualquier tipo de suciedad en las muestras. Por último, se realizó un ataque químico con una solución preparada con HNO_3 , HCl , HF y agua destilada (denominada Krolls) por unos cuantos segundos para cada muestra, esto para revelar la microestructura de las muestras. Se empleó un microscopio óptico Figura7, durante el proceso de lijado y pulido de las muestras para observar detalladamente si las muestras tenían algún tipo de rayadura o imperfección, al igual para inspeccionar la microestructura de los materiales.

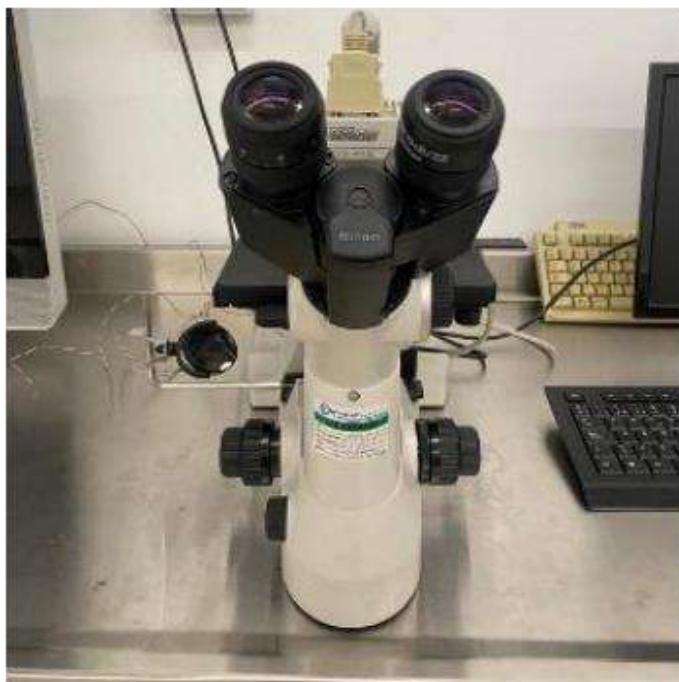


Figura 7. Microscopio óptico (Nikon eclipse Ma100).

Se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Empyrean modelo PANalytical Figura8, con el objetivo de analizar la estructura y las fases tanto de los polvos (Ti_64 y CeO_2) como de las muestras. Dicho equipo utiliza una geometría Bragg–Brentano con una lámpara de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda=1.54\text{\AA}$) para su funcionamiento. Las condiciones de trabajo son las siguientes: voltaje de 40 KV, corriente 30 mA, rango de escaneo en 2Θ de 20 a 90° y un tamaño de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$ de paso. Se utilizó el software MIDI Jade V6.0 para realizar la indexación de las fases presentes en los materiales aquí generados.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3



Figura 8. Difractómetro de rayos X (Empyrean PANalytical).

Mediante microscopía electrónica de barrido se realizó el análisis microestructural de los polvos al igual que de las muestras, obteniendo imágenes de alta resolución para su posterior procesamiento. Se utilizó el equipo Mira 3 LMU de la marca TESCAN Figura 9, para la obtención de imágenes. El cañón de electrones se colocó a una distancia de trabajo de 15mm de la muestra, utilizando un potencial de aceleración de 0kV con diferentes magnificaciones.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido (TESCAN Mira 3 LMU).



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3

Densidad Relativa.

Después de obtener las imágenes de FE-SEM, se estableció la densidad relativa de las muestras por lo que se realizó el análisis de las imágenes. Se realizó mediante el apoyo y uso de un analizador de imágenes, software Imagine Pro-Plus V6, como se muestra en la Figura 10. Donde para iniciar se considera las escalas de obtención de las imágenes, se calibran estas y se emplea la función “Count/Size” para dibujar los poros que se encontraron en cada imagen.

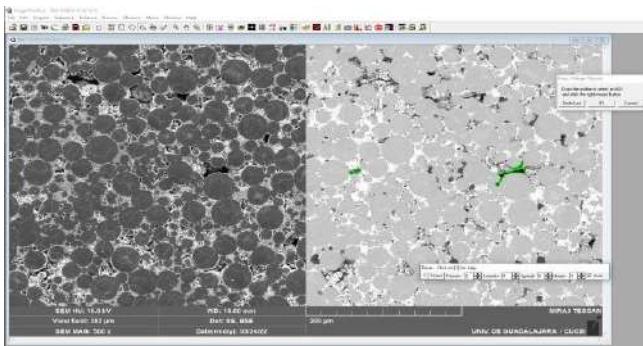


Figura 10. Software Imagine Pro-Plus V6, Count/Site.

Microdureza Vickers.

La obtención fue mediante el uso de un indentador Vickers de la marca Future-Tech, modelo FM800, Figura 11, Con un penetrador de punta de diamante piramidal simétrico tipo Vickers de diamante. Se usó una carga constante de 300 gramos fuerza, con un tiempo de permanencia de 15 s, realizando al menos 15 indentaciones con el objetivo de obtener valores de dureza estadísticamente confiables. Se siguió parte de la metodología descrita por la norma ASTM E93 [5].



Figura 11. Indentador Vickers Future-Tech, modelo FM800.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3

Posteriormente, se realizó la medición de las huellas obtenidas con el equipo, la medición se realizó tomando fotomicrografías a las 15 indentaciones por muestra con un microscopio óptico, Figura 12.



Figura 12. Microscopio óptico (Nikon eclipse Ma 100).

Posteriormente se escalaron las fotografías con el software Imagine Pro-Plus V6, Figura 13, para poder realizar las mediciones de las diagonales de indentación y poder establecer el valor de la propiedad mecánica de dureza.

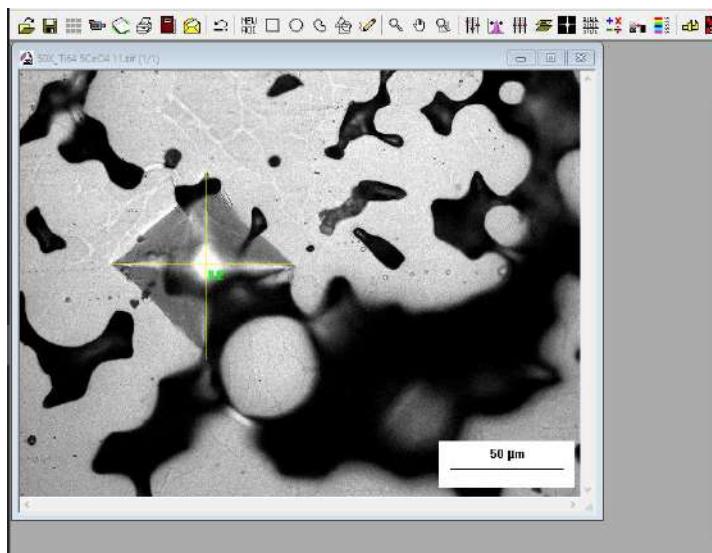


Figura 13. Software Imagine Pro-Plus V6.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3

Determinación de resistencia al desgaste.

Finalmente, se determinó la resistencia al microdesgaste de los compuestos Ti64- x CeO₄, mediante ensayos de desgaste reciprocante lineal en un ambiente seco, partiendo de la metodología descrita por la norma ASTM G133 [6], mediante el uso del Nanoindentador de la marca NANOVEA modelo CB500, Figura 14, a nivel micrométrico, empleando diferentes niveles de carga (de 600 y 900 mN), una contraparte de alúmina de 6 mm de diámetro, con 25 ciclos de duración y una pista de desgaste de 500 μm. Al final de estas pruebas se obtuvieron y analizaron gráficas del coeficiente de fricción (CoF), además de analizar las superficies ensayadas mediante FE-SEM para establecer los mecanismos de desgaste.

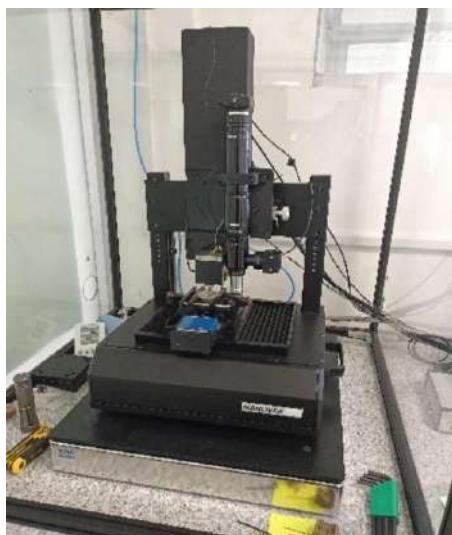


Figura 14. Nanoindentador NANOVEA modelo CB500.

Una vez obtenidos los CoF de las muestras con las diferentes cargas empleadas, se graficaron utilizando el software OriginPro 9 para graficar el comportamiento de este parámetro, Figura 15.

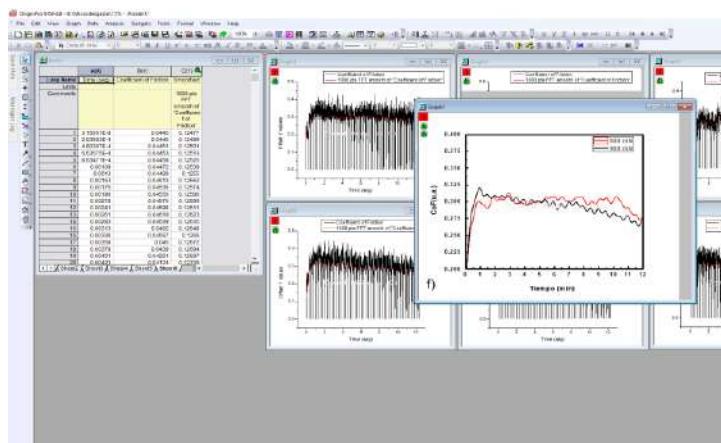


Figura 15. Proceso del análisis de las gráficas de CoF en el software OriginPro.

Resultados

En la Figura 16, se observa los patrones de difracción de XRD resultantes de las muestras Ti₆₄xCeO₂ sinterizadas. Donde podemos observar diferentes fases del Ti64 teniendo como principal un gran pico de su fase β -Ti con una estructura cubica y la fase α -Ti con una estructura hexagonal, empleando la base de datos en referencia con la carta para la fase α -Ti PDF-44-1294 y la fase β -Ti PDF-44-1288. Para el óxido de cerio se utilizó la carta de referencia PDF-78-0638, esta fase se presenta en la mayoría de la muestra (de 1a 15% Vol de CeO₂) teniendo una estructura cristalina cubica, mostrando crecimientos dependiendo su concentración y presentando un incremento de los picos conforme aumenta la concentración del CeO₂.

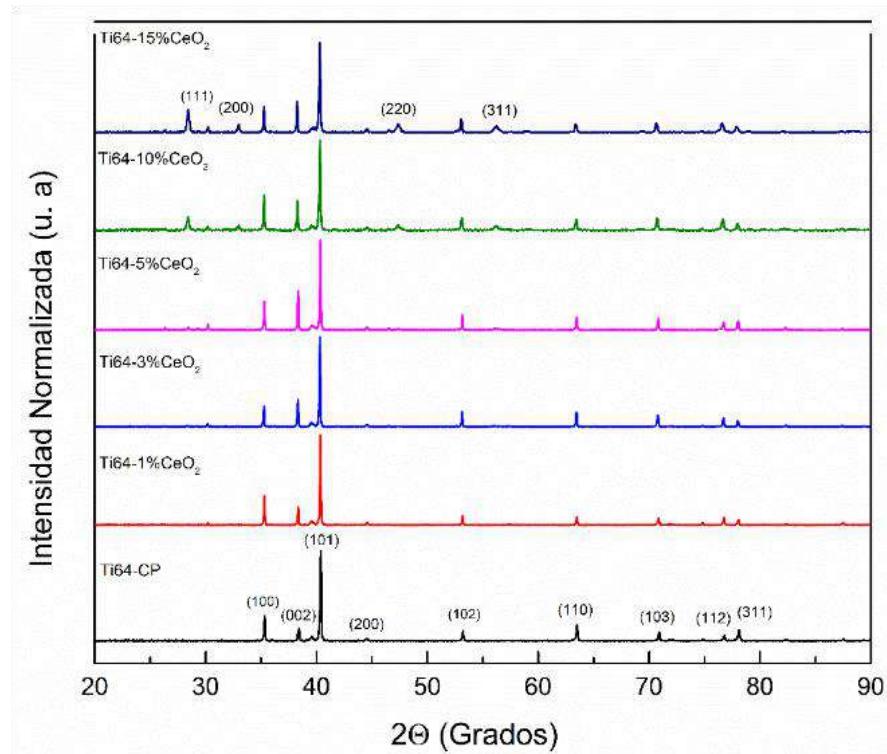


Figura 16. XRD de las 6 muestras de Ti64-CeO₂.

En la Figura 17 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM, donde se pueden observar diferentes características por cada muestra, estas características están relacionadas al porcentaje de CeO₂ de cada aleación producida. En la Figura 17, se puede observar como el aumento de óxido de cerio (CeO₂) hace que el Ti64 muestre su microestructura dejando pequeñas lagunas de óxido de cerio. Las muestras para 0 y 1% Vol de CeO₂ muestran una microestructura laminar conformada por láminas de la fase α y β la cuales la microestructura común obtenida posterior al proceso de sinterizado de polvos con partículas esféricas de Ti64 [10]. Asimismo, se observa para la muestra con 1% Vol de CeO₂ la presencia de dicha fase, corroborando los resultados obtenidos en XRD. La aleación Ti6Al4V combina una excelente

resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, producto de su microestructura bifásica constituida por las fases α (rica en Al) y β (rica en V) [7].

Además, se puede observar que para mayor concentración de partículas de reforzamiento cambia la microestructura laminar del Ti64, resultando en una microestructura de granos equiaxiales α . Este cambio se puede atribuir al incremento de sitios de nucleación de dicha fase cuando se adicionan las partículas de CeO₂. El efecto del CeO₂ sobre la microestructura de la aleación con 1, 3, 5, 10 y 15% Vol. de CeO₂ es para obtener un aumento en la formación de fases alargadas e irregulares del Ce distribuidas homogéneamente en los límites de grano equiaxiales en la matriz de Ti64 con el incremento de las partículas de CeO₂ [8]. El óxido de cerio ocupa los huecos generados en el sinterizado de las muestras como se puede ver en la Figura 17(F).

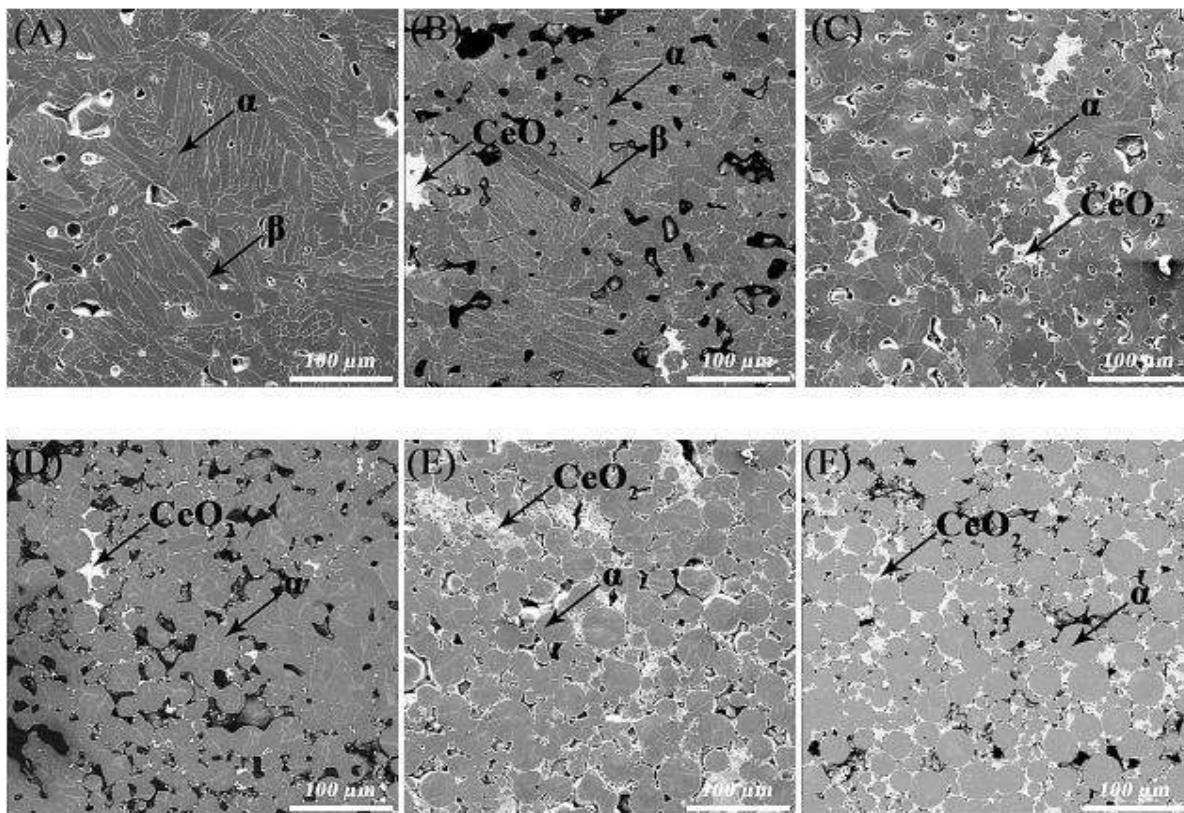


Figura 17. Imágenes de SEM de las muestras A) Ti64-0%CeO₂, B) Ti64-1%CeO₂, C) Ti64-3%CeO₂, D) Ti64-5%CeO₂, E) Ti64-10%CeO₂, F) Ti64-15%CeO₂.

Densidad Relativa.

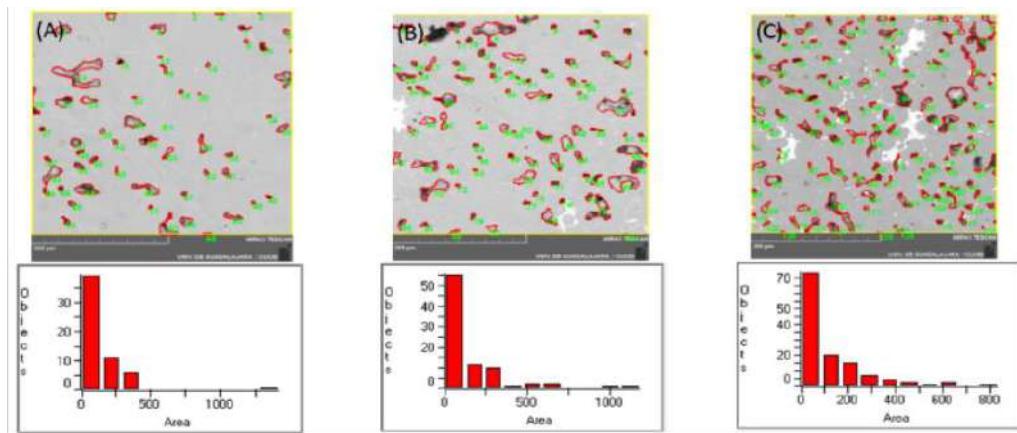
La densidad relativa al igual que la porosidad se calculó usando un analizador de imágenes, un software, en el que analizamos la superficie de las imágenes obtenidas mediante FE-SEM. Mediante el cálculo del

área que ocupaban los poros en la imagen, para posteriormente calcular el área total de los poros usando una relación de dichas áreas con el área total analizada se estableció la densidad relativa. La densidad relativa se obtiene a través de la resta de 100 % de porosidad. Finalmente se calculó la densidad de las muestras donde es igual a la división de la densidad relativa entre 100 por la densidad teórica, dando como resultado los datos de la Tabla 2. Como se puede observar en dichos resultados, la densidad relativa de la muestra sin reforzamiento se establece en 94.32% decayendo hasta la muestra con 5% Vol. de CeO₂ con un valor de 80.90%. Para las muestras con mayor concentración de partículas (10 y 15 % Vol. de CeO₂) presentan un incremento en el valor de la densidad relativa, llegando a un valor máximo de 92.58% para 15% Vol de CeO₂.

Tabla 2. . Resultados experimentales para establecer la densidad relativa de los materiales fabricados (desviación estándar de 0.01 %).

Muestra	% Porosidad	% Densidad relativa	Densidad Calculada (g/cm ³)
Ti64-0%CeO ₂	5.67	94.32	3.19
Ti64-1%CeO ₂	9.35	90.64	3.37
Ti64-3%CeO ₂	10.86	89.13	3.18
Ti64-5%CeO ₂	19.09	80.90	2.57
Ti64-10%CeO ₂	16.88	83.11	2.91
Ti64-15%CeO ₂	7.41	92.58	3.47

Mediante el analizador de imágenes se generaron histogramas de la cantidad de poros para establecer la densidad relativa de cada muestra, como se observa en la Figura 18. Para la muestra sin partículas de CeO₂ presento un 5.67% de porosidad presentando el valor de mayor densidad relativa de 94.32% mostrando que el Ti64-CP no es muy poroso. De los histogramas de la Figura 18, se puede determinar que hay mayor densidad de poros con áreas de alrededor de 100μm² para todas las muestras, generando prácticamente microporosidades en los compuestos aquí trabajados.



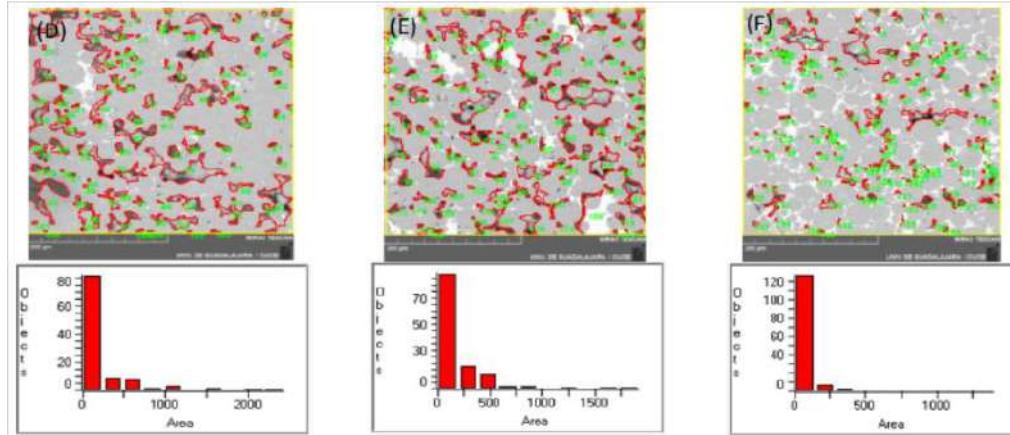


Figura 18. Imágenes de la superficie de las muestras, Histograma de área(x) contra cantidad de objetos (y): A) Ti64-0%CeO₂, B) Ti64-1%CeO₂, C) Ti64-3%CeO₂, D) Ti64-5%CeO₂, E) Ti64-10%CeO₂, F) Ti64-15%CeO₂.

En la Figura 19 se muestran los valores resultantes de la microdureza Vickers donde podemos observar que el comportamiento de la microdureza del material tiene relación a la densidad que se calculó de ellas siendo que la muestra de 0 % Vol. de CeO₄ y 1 % Vol. de CeO₄ se mantienen en valores de 275 HV y en las siguientes concentraciones existe una caída en la dureza que se relaciona a la caída de la densidad en las muestras, Figura 20. Para terminar con un aumento en la microdureza siendo la muestra de 15 % Vol. de CeO₄ la que promedio valores más altos.

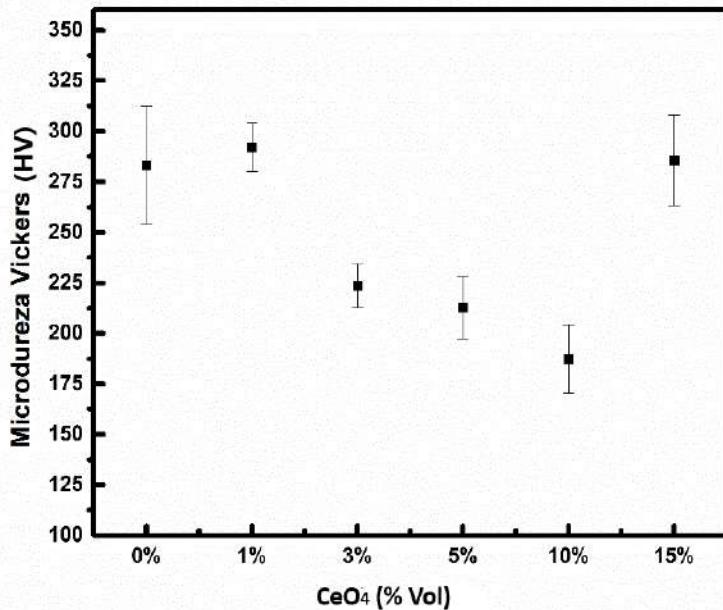


Figura 19. Valores de la microdureza Vickers de las muestras de Ti6Al4VxCeO₄.

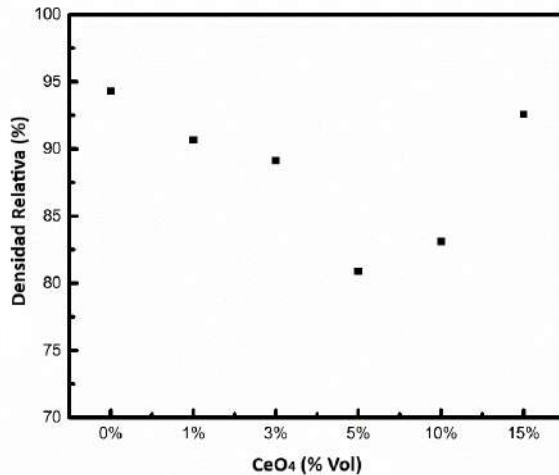
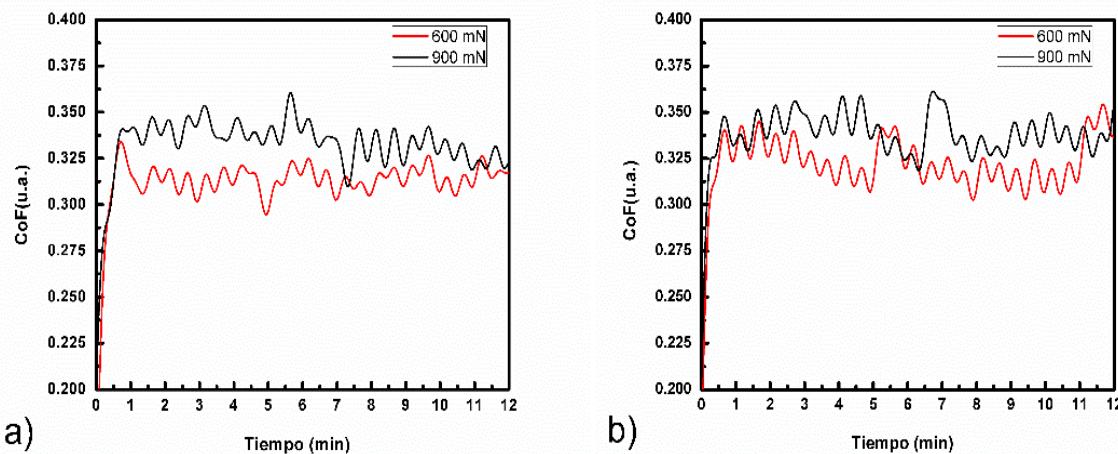


Figura 20. Valores de la Densidad relativa de las muestras de $Ti_6Al_4V_xCeO_4$.

En la Figura 21 se presenta la comparación del coeficiente de fricción a diferentes cargas (600 y 900 mN) en un mismo tiempo, siendo que se obtiene siempre un mejor coeficiente de fricción en la carga de 900 mN. Se puede observar cómo desde la Figura 21 a) hasta la f), se tiene un incremento en el coeficiente de fricción en los primeros minutos que es causado por el contacto del equipo con la muestra. Mostrando que para a) se estabiliza alrededor de 0,300 y 0,325 (u.a.), para b) entre 0,325 a 0,350 (u.a.), con c) tenemos un promedio de 0,325 (u.a.), d) tiene la mayor variación dando una estabilidad entre 0,300 y 0,325 (u.a.), en e) no existe grandes diferencias llegando a estabilizar entre 0,300 y 0,325 (u.a.) y finalmente en f) se puede ver una caída en los valores estabilizando en 0,300 y con el paso del tiempo llegando a reducir mucho. En comparación con materiales en literatura, un acero AISI 4340 se queda muy por debajo ya que presenta un coeficiente de fricción de 0,513 y para una monocapa de Ti en un acero 2311 exhibe un coeficiente de fricción de 0,450 [11].



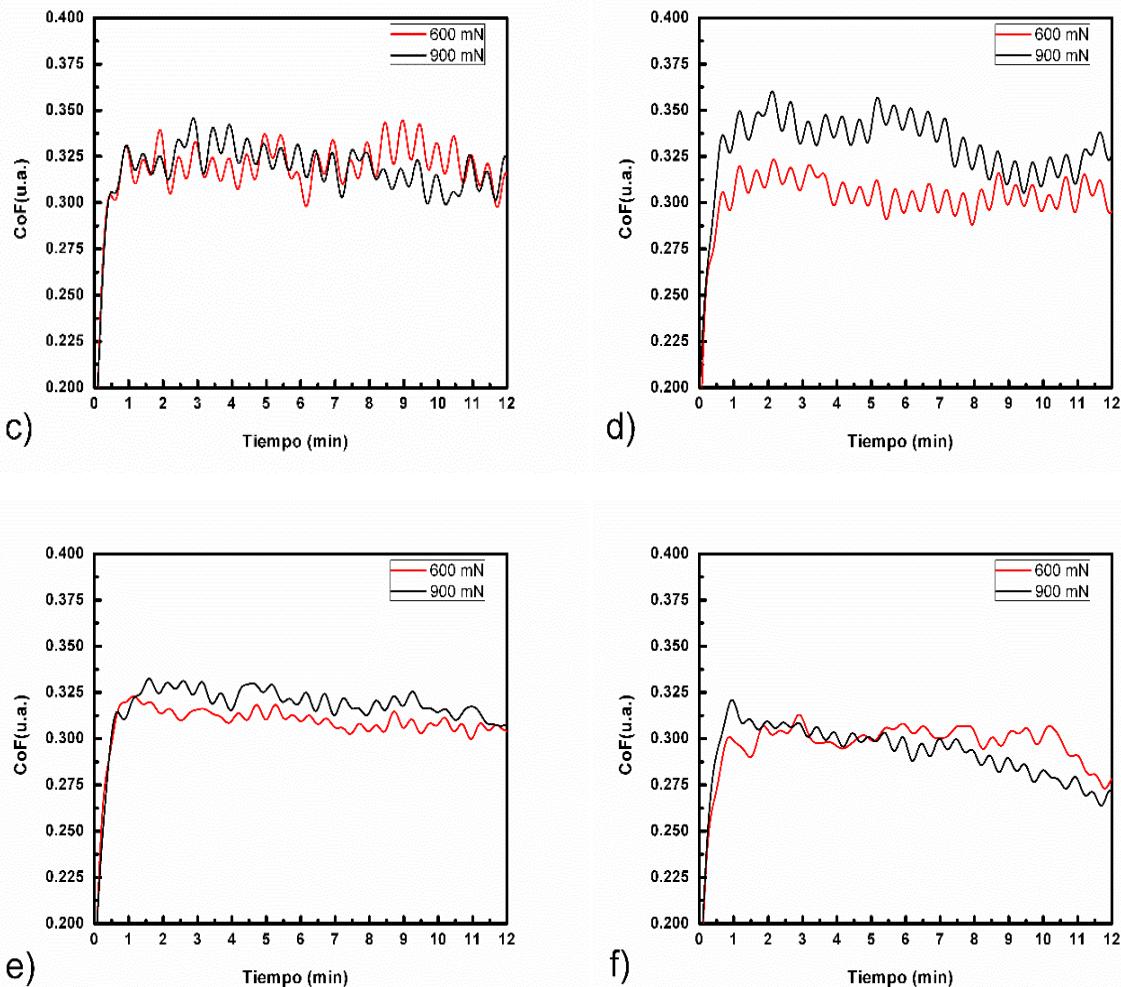


Figura 21. Gráficos de Coeficiente de fricción de los sistemas $Ti_6Al_4V_xCeO_4$: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 10 y, e) 15 % Vol. de CeO_2 .

En la Figura 22, 23 y 24, observamos las huellas ocasionadas por la prueba de desgaste teniendo en ambas huellas notorias dónde el material respondió de forma positiva, en partes mostrando un desprendimiento de materiales y también fisuras debido a la punta del indentador.

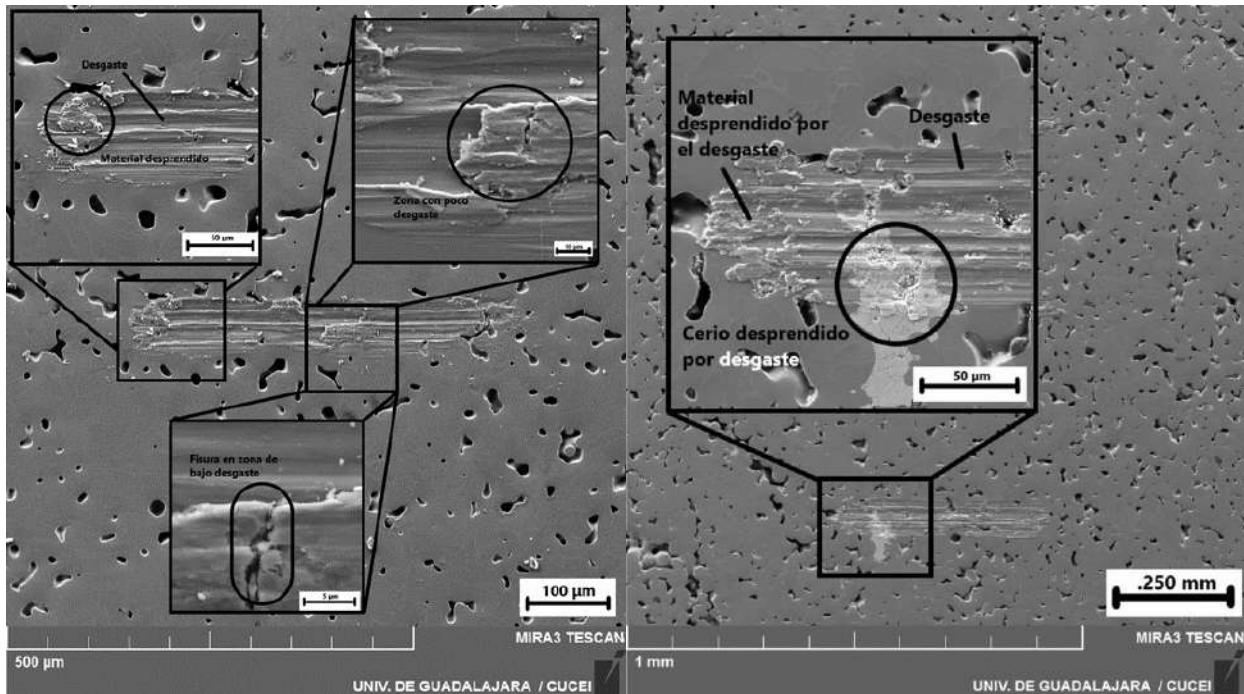


Figura 22. Imagen de SEM de las muestras Ti 64 0 y 1 % Vol. de CeO_2 después de la prueba de desgaste.

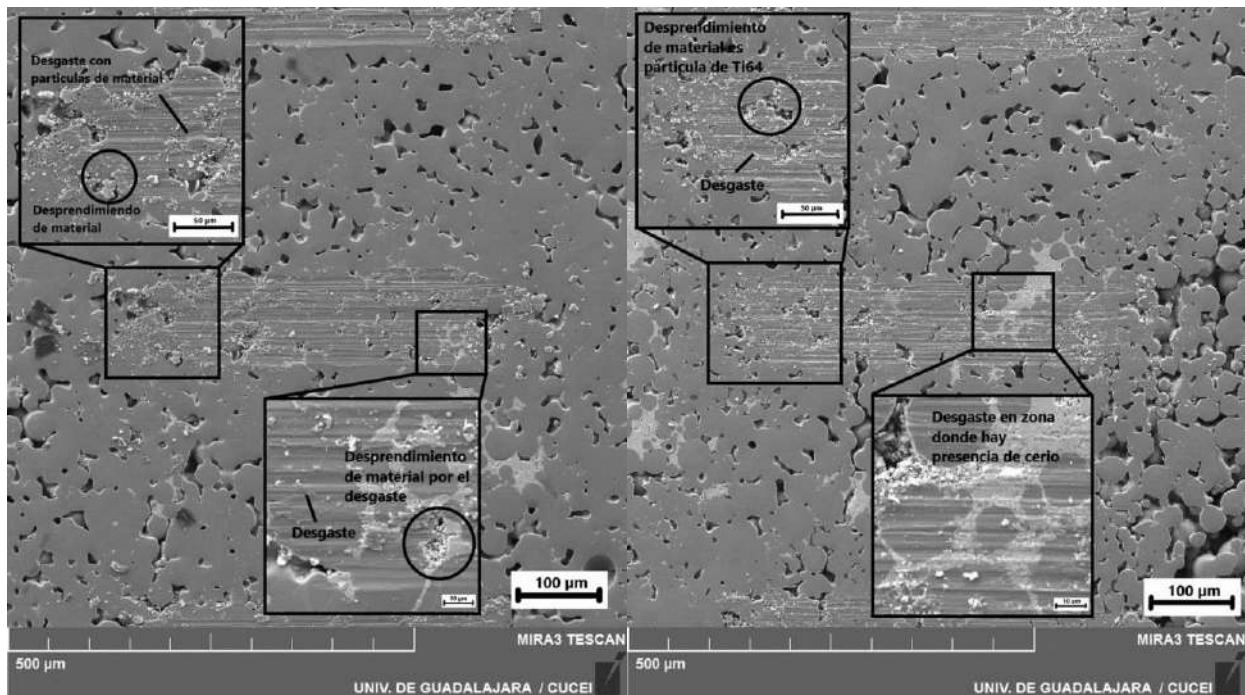


Figura 23. Imagen de SEM de las muestras Ti 64 3 y 5 % Vol. de CeO₂ después de la prueba de desgaste.

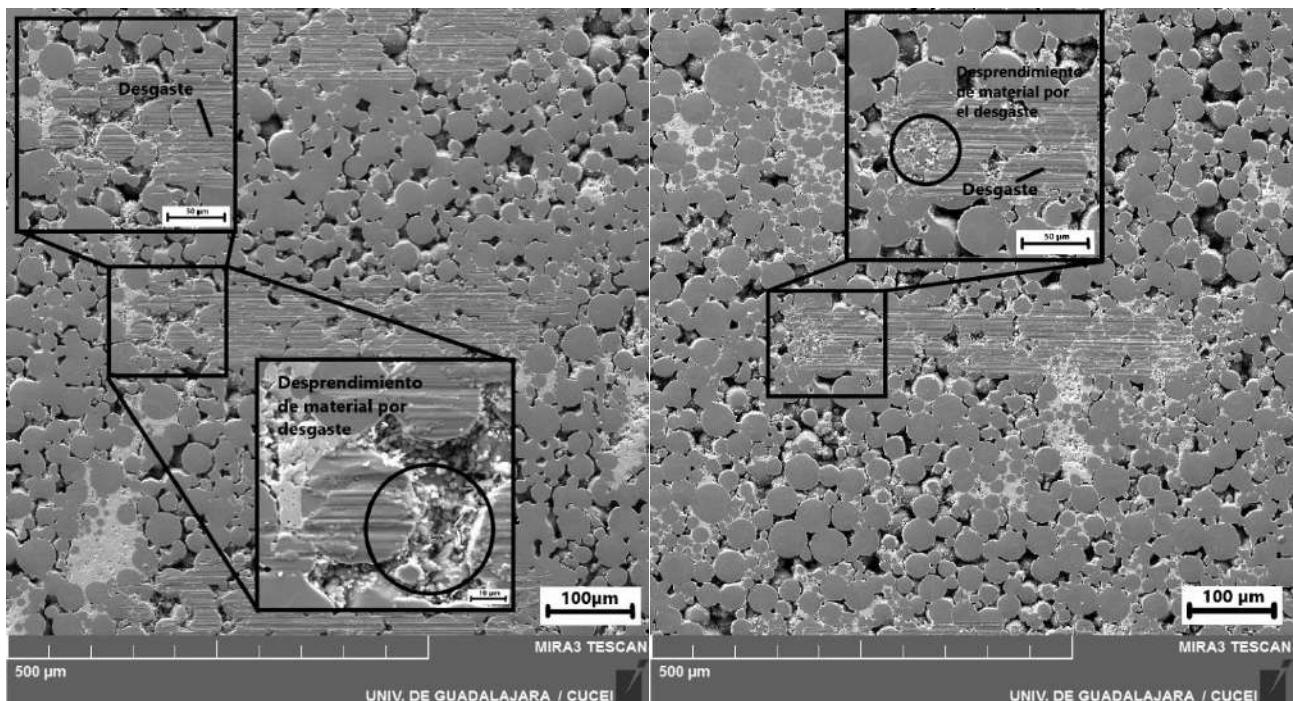


Figura 24. Imagen de SEM de las muestras Ti 64 10 y 15 % Vol. de CeO₂ después de la prueba de desgaste.



Conclusiones

Las muestras fueron fabricadas de forma exitosa, la aleación de Ti64 con y sin reforzamiento de partículas de CeO₂, las cuales se realizaron por medio del procesamiento de sinterizado a 1300 °C y enfriadas dentro del horno.

Los análisis de la estructura y microestructura permitieron identificar la Microestructura laminar de la fase $\alpha+\beta$ del Ti64 para todas las muestras y para las muestras con las partículas de reforzamiento presentan la fase CeO₂.

De acuerdo con el comportamiento de la densidad relativa de los compuestos, para mayor concentración de partículas de reforzamiento (para 10 y 15% Vol de CeO₂) se puede establecer que el óxido de CeO₂ cubre las vacancias de los poros cubriendolos durante el sinterizado. Esto debido al tamaño de los polvos de partida y a la estructura cristalina del cerio. Se puede corroborar, lo anteriormente mencionado, en los resultados de XRD donde el óxido de cerio genera picos aumentando de tamaño debido al porcentaje del CeO₂.

Se establece que el CeO₂ afecta la densidad relativa, la microestructura y la porosidad de cada una de las muestras, produciendo en el Ti64 crecimientos de óxido de cerio de una forma alargada e irregulares en toda la superficie de las muestras, aumentando la densidad de forma considerable para la muestra de 15% Vol. de CeO₂.

Los análisis realizados sobre microdureza Vickers nos permiten observar que al momento de que se adiciona la ceria se decrementa la propiedad mecánica de dureza, ya que esta durante el sinterizado aún no llego a conjuntarse en la matriz de Ti6Al4V, siendo hasta la muestra de 15 % Vol. de CeO₂ cuando vuelve a incrementarse la dureza con valores cercanos a la del Ti-CP.

Se encontró que las partículas de ceria ayudan a mantener un coeficiente de fricción y mejor resistencia al desgaste debido a que reduce la perdida de material de la matriz de Ti64 y en todas las muestras la perdida de material es casi nulo.



Evaluación Modular Departamento de Física, 2023A

Licenciatura en
Ciencia de Materiales

Modular: #3

Referencias

- [1] Gomila,A.M.J.(2007,21 mei).Fractura y fatiga por contacto de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas.Ti6Al4V.Geraadpleegdop8april2022.
- [2] F.J.GIL, J.A.PLANELL, “aplicacionesbiomédicasdeltitanioysusaleaciones”, biomecánica original.
- [3] Shcherbakov,A.B.(2021,20februari). CeO₂ Nanoparticle-Containing Polymers for Biomedical Applications:A Review. CeO₂. Geraadpleegdop8april2022.
- [4] Periodista Metal Actual, C.M.V.(2015). Pulvimetallurgia:En Busca de Nuevos Materiales. Pulvimetallurgia. Geraadpleegdop5april2022.
- [5] ASTM International. Standard Test Method For Microindentation Hardness Of Materials. Designation: E 384 – 05a.
- [6] ASTM International. Standard Test Method For Linearly Reciprocating Ball-On-Flat Sliding Wear. Designation: G133 – 05.
- [7] Camero,S.(2020).Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial. Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V. Geraadpleegdop17april2022.
- [8] JOSEDELFIN FRANCO MADRID.(2017) efecto de la ceria (ceo₂) en la microestructura y propiedades mecánicas de una aleación de aluminio 2024.
- [9] Reactivos químicos para metalografía. (2022). Materialografía. <https://materialografia.es/ataque-quimico/>
- [10] Tribolocorrosion y propiedades mecánicas de los materiales de Ti6Al4V con gradientes reforzados con partículas cerámicas fabricados por sinterizado en estado sólido, Jorge Manuel Chávez Aguilar.
- [11] ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE PELÍCULAS DELGADAS DE Ti. <https://red.uao.edu.co/>. Recuperado 10 de marzo de 2023, de <https://red.uao.edu.co/bitstream/handle/10614/6097/T04103.pdf;sequence=3>

CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ti30Zr3Ta MODIFICADO SUPERFICIALMENTE, MANUFACTURADO MEDIANTE FUNDICIÓN POR ARCO ELÉCTRICO Y METALURGIA DE POLVOS

Edgar Iván Villaseñor Gómez^a, Wendy Yazmin Aceves Díaz^a, Dr. David Israel Bravo Barcenas^b Dr. Iván Gerardo Fariñas Velázquez

^a Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. edgar.villasenor3187@alumnos.udg.mx; wendy.aceves3407@alumnos.udg.mx

^b CONACyT- Universidad de Guadalajara/CUCEI, Ciudad Universitaria, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. david.bravo@academicos.udg.mx

^c Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México. ivan.farias@alumnos.udg.mx

Resumen

En los últimos años se ha considerado de gran importancia el estudio y desarrollo de materiales nanoestructurados por su amplia gama de aplicaciones, en la industria biomédica principalmente en la rama de la bioingeniería de tejido. En el presente trabajo se crecieron nanotubos de titanio mediante el método electroquímico de anodizado, empleando una disolución de Etilenglicol (97.75 % en peso), ácido Fluorhídrico (HF, 0.25 % en peso) y Agua destilada (2 % en peso) con un diferencial de potencial de 30 V durante 2 h de exposición; empleando una barra de grafito comercial como contraelectrodo. Las matrices empleadas se procesaron mediante dos rutas, metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) y fundición por arco eléctrico. Para los materiales de partida se emplearon polvos metálicos de Titanio (Ti, balance), Circonio (Zr, 30 % Vol.) y Tántalo (Ta, 3 % Vol.). Para el procesamiento de PM se mezclaron, compactaron (con una presión de 400 MPa) y se sinterizaron (1300 °C durante 2 h) los materiales de partida. Por otro lado, para el procesamiento de fundición por arco eléctrico se mezclaron y compactaron los materiales de partida para fundirlos a 3000 °C con un amperaje de 230 A. las aleaciones obtenidas se prepararon superficialmente para caracterizarlas de manera estructural y microestructural mediante las técnicas de difracción por Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Microscopía Óptica (OM, por sus siglas en inglés), respectivamente. Los resultados obtenidos mediante la técnica de XRD muestran fases de titanio y óxidos presentes. Las imágenes del microscopio óptico exhibieron una superficie uniforme para el proceso de fundición y revelan una porosidad en el proceso de PM.

Introducción

Como se sabe el titanio (Ti) ha sido la base de muchas de las nuevas investigaciones en el área biomédica por sus aplicaciones, biocompatibilidad y versatilidad en el momento de formar aleaciones [1]. El Ti es un material el cual fue descubierto en 1791, sin embargo, no fue utilizado de manera formal si no hasta el año de 1950 [1]. Es de los metales más abundantes en la tierra con una concentración media de 0.8 % en peso, es un elemento cuya estructura electrónica permite que forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, se ha clasificado como un metal ligero a pesar de tener una densidad de 4,505 g/cm³, la mitad de la del hierro y el doble de la del aluminio [2]. Proporciona alta resistencia específica,

así como alto punto de fusión, excelente resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad, aunque tiene poca conductividad térmica y eléctrica y su coste es elevado [1].

El metal tiene una conductividad eléctrica y térmica muy baja y es paramagnético (débilmente atraído por un imán). Existen 2 estructuras cristalinas: por debajo de 883 ° C (1621 ° F), hexagonales compactas (alfa); por encima de 883 ° C, cubico centrado en el cuerpo (beta). El titanio es importante como agente de aleación con la mayoría de los metales y algunos no metales. (2). Estas propiedades combinadas a su alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad hacen que el titanio sea muy utilizado en la industria médica [1]. El titanio se encuentra en dos formas cristalográficas alfa-Ti (α -Ti, estructura BCC) y beta-Ti (β -Ti, estructura HCP) [2]. Las aleaciones de α -Ti presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio, siendo elegidas principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas [3]. No son sensibles a tratamientos térmicos por lo que se utiliza combinación de trabajo en frío y enfriamiento para modificar sus propiedades. Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura $\alpha+\beta$ - Ti ó β -Ti [6].

Las aleaciones $\alpha+\beta$ - Ti, presentan unas excelentes propiedades mecánicas específicas y elevada resistencia frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en diferentes sectores industriales [2]. La adición de elementos refractarios como niobio o molibdeno, juegan un papel fundamental en la mejora de su resistencia a elevadas temperaturas [3]. Aunque, la adición de estos elementos refractarios, en cantidades elevadas, complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y su implicación en las transformaciones de fase de la aleación final [3]. Los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -Ti estabilizadores (Al, O, N, C), β -Ti estabilizadores (que se divide en 2: β -Ti isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -Ti eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn) [2]. Ciertas adiciones como las de estaño producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación [5].

Existen diversos métodos por los cuales se procesan materiales, de entre ellos la metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) se mezclan, compactan y sinterizan polvos de diversos elementos para obtener objetos metálicos compactos [11]. Esta técnica se utiliza mayormente por ser económica y dar resultados regulares los cuales permite la combinación de elementos químicos diversos y consecuentemente microestructuras [11]. Además de que la resistencia mecánica obtenida comparada con otros procesos de manufactura mecánica es igual o inclusive superior [11]. La pulvimetallurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar piezas cercanas a la forma final. A pesar de que la utilización de una temperatura más baja limita el crecimiento de grano puede ser un inconveniente importante para la completa difusión de los elementos de aleación. La metalurgia de polvos y sus aleaciones se ha considerado de gran importancia desde los años 70's ya que con ello se ha logrado reducir el costo de las piezas y obtener componentes que tienen texturas que van desde débiles hasta ausentes una estructura granular y uniforme y una mayor homogeneidad comparado con productos laborados convencionalmente. [11].

El método más común de producción de piezas de PM es el proceso de dos pasos: Compactación de polvo (presionando). El polvo se mezcla en las proporciones elementales deseadas para la aleación resultante y se agrega un aglutinante para ayudar a la fluidez del polvo en el proceso de formación. El polvo formulado se compacta para acercar las partículas de polvo para fomentar la unión. La compactación de los polvos

metálicos se realiza en una matriz rígida a alta presión (típicamente alrededor de 135 a 680 MPa). La masa compactada de polvos se conoce como un compacto verde (sin sinterizar) [16]. Sinterización. Después de la compactación de un compacto verde, los materiales en polvo se calientan en una atmósfera controlada en un proceso conocido como sinterización. Durante la sinterización, los polvos metálicos compactados se unen o sinterizan mediante calentamiento en un horno a una temperatura que suele estar por debajo del punto de fusión del constituyente principal. El tiempo y la temperatura de sinterización son los factores más importantes desde una perspectiva práctica, siendo la temperatura la variable más importante [12]. El proceso de fundición por arco eléctrico en el que el calor suministrado se produce por un arco que choca entre la pieza de trabajo y un electrodo infusible (de tungsteno aleado con Torio) [8]. En este proceso se considera de mucha importancia la punta del electrodo, así como la pieza a fundir. Se coloca la pieza dentro del horno, el cual es expuesto al vacío, mínimo por 3 veces, para después producir un arco eléctrico, de manera manual, entre el electrodo y la pieza, dicho electrodo es utilizado con el propósito de simplemente llevar la corriente entre la punta y el trabajo. Este proceso genera la fundición del material y se vuelve una mezcla más homogénea [17].

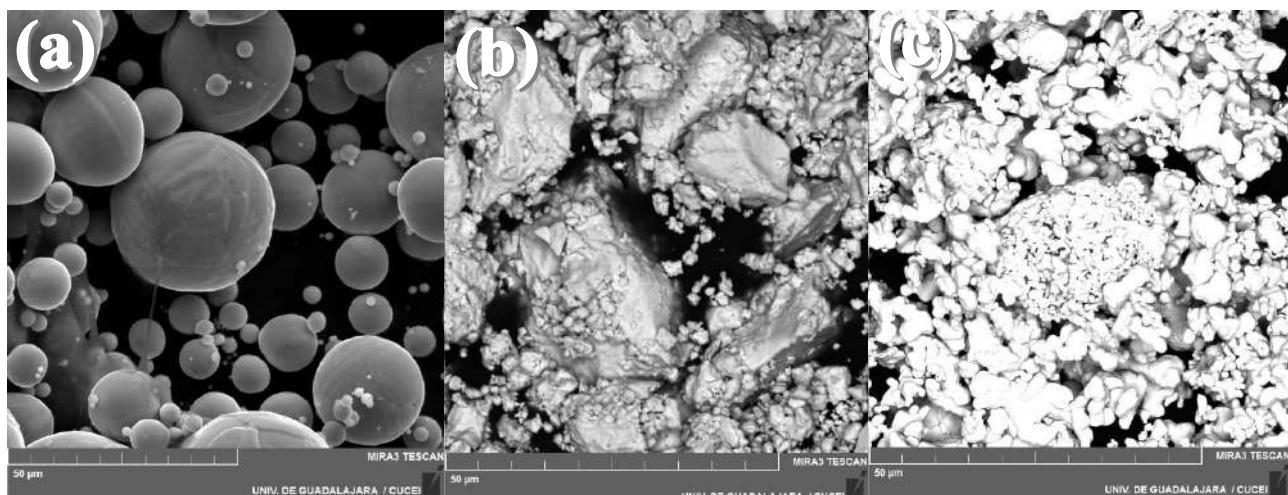
Por otro lado, los nanotubos de dióxido de titanio (TiO_2 -NTa) han llamado la atención en los últimos años debido a su amplia gama de propiedades, tales como: actividad eléctrica, óptica, photocatalítica y la compatibilidad biológica, entre otras [2]. Los primeros nanotubos de TiO_2 fueron obtenidos mediante procesos hidrotermales empleando TiF_4 y templetes de nanopartículas de Al_2O_3 [7]. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales [1]. En 1998 fue reportada la preparación de nanotubos de Titania por síntesis hidrotermal [2]. Con esta técnica se pueden obtener estructuras en forma tubular por un método sencillo y económico. Los tubos pueden poseer diámetros internos y externos de tamaño nanométrico, además que se pueden obtener tubos de tamaño micro [7]. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar de presión [7]. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (como la sílice, titanatos, sulfuros, aluminosilicatos, por mencionar algunos) [7]. La técnica de preparación por síntesis hidrotermal de los nanotubos consiste en mantener en suspensión Titania en una solución concentrada de hidróxido de sodio (10 M); la mezcla se calienta en un recipiente cerrado, por lo general de teflón dentro de una autoclave (recipiente hermético), hasta una temperatura entre 110 y 180 °C durante un periodo que puede ir dentro de las 20 hasta las 72 horas [7]. Pasado este tiempo la autoclave se enfriá, obteniéndose un precipitado blanco, este se lava con agua desionizada y una solución de ácido clorhídrico (0.1 M) para finalmente lavarlo solo con agua desionizada hasta que el líquido del lavado alcance un pH de 5. Por último, el material es secado, ya sea a vacío o a temperatura ambiente o en una estufa a 100 °C [9].

En los últimos años se han investigado los efectos de los nanotubos de TiO_2 sintetizados mediante diversos métodos sobre los parámetros de selectividad, tiempo de respuesta, sensibilidad, por mencionar algunos, es por ello que se considera de gran importancia saber su gran aportación en el área biomédica. Entre algunos de los artículos que tomamos como referencia está el “Efecto De Un Tratamiento Térmico Sobre La Composición Química Y Morfología De Nanotubos De TiO_2 obtenidos Por Anodizado”, en el cual se estudió la formación de nanotubos una aleación de Ti-CP Grado 4 y el efecto que tiene un tratamiento

térmico en la composición química y morfología de los nanotubos, muestra como los nanotubos son obtenidos mediante el proceso de anodizado electroquímico utilizando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro sódico, este trabajo nos mostró como se obtuvieron nanotubos en aleaciones de titanio alfa (α -Ti) con un diámetro promedio de 75 nm y un espesor de recubrimiento de 250 nm [13]. Por otro lado, se encontró una referencia en la cual se demuestra la influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos en una superficie de un disco de Ti-CP [7]. El objetivo principal de ese trabajo es el crecimiento de nanotubos de TiO_2 en la superficie de discos de Ti-CP y la reducción del tiempo de anodizado, todo esto con agitación durante la oxidación anódica, con un voltaje de 30 V y un electrolito compuesto de 90-10% (v/v) de etilenglicol- H_2O y 1 % NH_4F (m/m). La tasa de formación de nanotubos de TiO_2 depende de la velocidad de agitación aplicada durante el anodizado y la agitación electrolítica influye en la disposición de los poros en la capa de TiO_2 [14]. Todo este trabajo se realizó con la finalidad de obtener nanotubos de titanio, para así poder modificar su superficie para próximas aplicaciones.

Metodología

Para el procesamiento de las muestras se emplearon dos métodos de fabricación, así como la modificación superficial por anodizado. Para las dos metodologías de conformación de las muestras se emplearon los métodos de metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés) y de Fundición por arco eléctrico (FAE). Para ambas metodologías se emplearon polvos metálicos de partida de titanio alfa comercialmente puro Grado 1 (α -Ti-CP G1), se obtuvieron polvos de Ta y Zr mediante un desbaste manual de estos con una cegueta con arco convencional. Los polvos de partida se caracterizaron para establecer la morfología y estructura mediante Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) y Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas in inglés) como se muestra en la Figura 1.



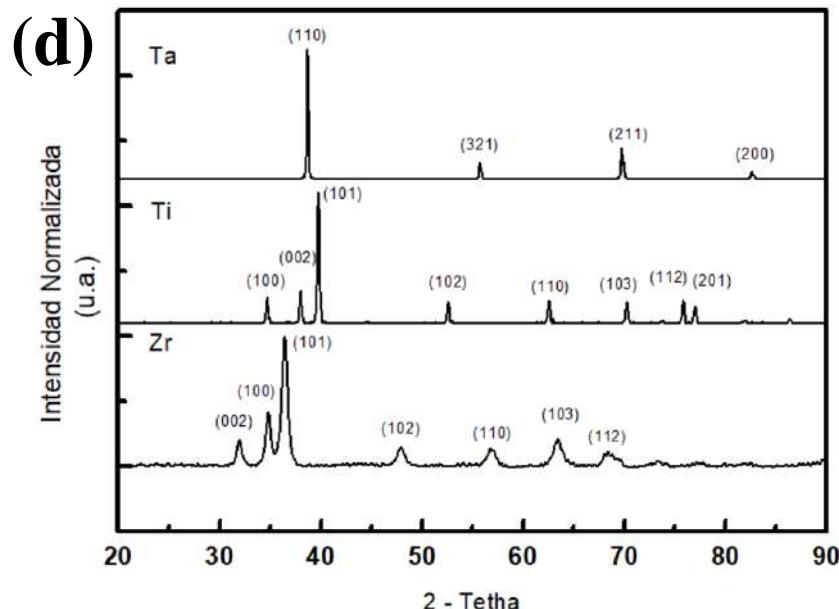


Figura 1. Micrografías de FE-SEM de los polvos de partida: (a) Ti CP G1, (b) Zr y (c) Ta. (d) Patrones de XRD resultantes de los polvos de partida.

Para ambos procesamientos de las muestras se estableció la concentración de cada uno de los polvos de partida, teniendo al Ti-CP como balance, 30 % Vol. de Zr y 3 % Vol. de Ta. Para la PM se consideró obtener muestras de 15 mm de diámetro y 3 mm de espesor y para FAE se consideró obtener muestras de 6 g totales. Para tal efecto se estableció el peso de cada elemento mediante el pesaje de cada uno de estos empleando una balanza digital de la marca ADAM como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Balanza digital de la marca ADAM PW 254. Max 250 g d= 0.0001g.

De acuerdo con la norma ASTM E9 [18] se realizó el cálculo de los datos necesarios para la obtención óptima de los materiales. En el mezclado se utilizó un dado de 15mm. Los materiales se colocan en un

frasco de ámbar, para el caso de PM, se utilizó el PVA, después se mezcla durante un tiempo definido, esto con la finalidad de que todo se mezcle de una manera más homogénea. Por otro lado, para FAE, se le agrega estearato de zinc (Es el mejor agente desmoldante de todos los estearatos). También se usa como agente lubricante y antiapelmazante para procesar plásticos como poliestireno, poliolefinas, polímeros reforzados, ABS y otros en procesos BMC y SMC. Tiene muy buenas propiedades hidrófobas por lo que es altamente resistente al agua [13]. Con la finalidad de lubricar el proceso de compactación y la muestra en verde pueda salir de una manera más sencilla.

Una vez que se obtienen los polvos mezclados, pasamos a compactar la muestra en un equipo de pruebas universales mecánicas de la marca Physical Test Solutions modelo FMCC-200 (Figura 3), con una presión de 400 MPa y una fuerza aplicada de 72 KN. La carga fue aumentada de una manera progresiva. Inicialmente se le aplicó una fuerza de 2 KN, en el dado de 15 mm, durante 15 segundos y así se le fue aumentando la carga con una taza de 0.1 KN/s hasta finalizar en los 72 KN, una vez aplicada dicha carga se mantiene durante 15 segundos. Al sacar las muestras se debe considerar que estén en óptimas condiciones para el proceso de sinterizado.



Figura 3. Máquina de ensayos universales Physical Test Solutions modelo FMCC-200.

Procesamiento por metalurgia de polvos

Las muestras previamente compactadas se introdujeron dentro de un horno tubular Thermoelectric Inc TH1200, Figura 4, con el objetivo de realizar el proceso de sinterización, el cual se llevó a cabo a una temperatura de 1300 °C durante 120 minutos. Dicho horno cuenta con un tubo de alúmina de 4" de diámetro y 2 metros de longitud, por lo que las muestras se colocan en placas de ZrO₂ para evitar contacto de las muestras con el tubo, ya que puede reaccionar con estas.



Figura 4. Horno de sinterizado conectado a una bomba de vacío (Thermoelectric Inc. Modelo TH1200).

El horno de la Figura 4 cuenta con un control sofisticado para poder trabajar con hasta 35 rampas distintas de calentamiento. Para el procesamiento de las muestras se realizaron dos rampas de calentamiento para poder llegar a la temperatura de trabajo, sinterizado, como se observa en la Figura 5. En la primera rampa se programó, desde temperatura ambiente, hasta llegar a 500 °C con una taza de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo constante la temperatura durante 45 minutos. Durante el desarrollo de esta rampa se realiza la eliminación del PVA. Para la segunda rampa se trabajó el proceso de sinterización a 1300 °C durante 120 minutos, con la misma taza de calentamiento. Finalmente, las muestras se enfriaron dentro del horno, se esperó a que las muestras se enfriaran (alrededor de 80 °C), para después ser extraídas del horno y observar su estado después del sinterizado.

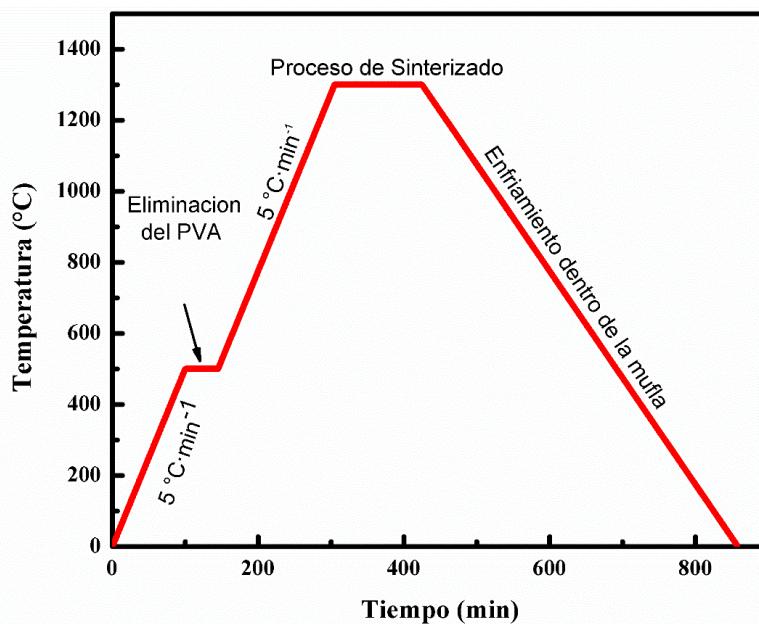


Figura 4. Rampas de calentamiento empleadas para el proceso de sinterizado.

Procesamiento por fundición por arco eléctrico.

Las muestras en verdes, previamente compactadas, se introducen en un horno de arco eléctrico, de la marca BRITEG modelo BICL207 para fundirlas (Figura 6). Para evitar reacciones químicas en las aleaciones ya fundidas con el medio ambiente, se utilizó un vacío de -0.08 MPa y se inyectó argón, al inicio del proceso, para mantener una atmósfera inerte libre de agentes oxidantes. Para ello, antes de encender el horno, se realiza la purga de la atmósfera oxidante mediante inyección del gas de argón realizándolo por tres repeticiones. La temperatura a la que se fundieron las briquetas es de aproximadamente 3000 °C. Una vez que el horno esté encendido, se aseguró que las muestras se fundieran durante un rango de cinco minutos. El proceso de fundición se repitió al menos cinco veces para asegurar la uniformidad de las muestras.

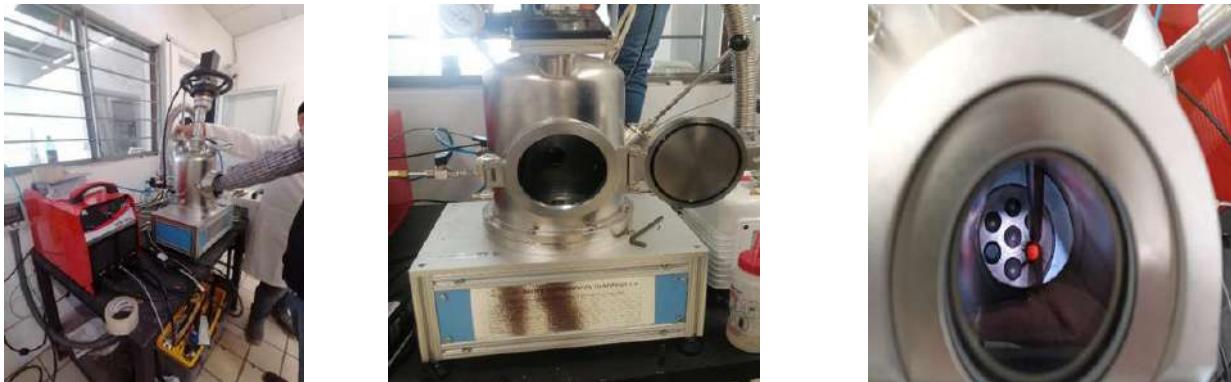


Figura 6. Procesamiento por arco eléctrico. (sistema de fundición por arco eléctrico BIGE-BICL207).

Una vez procesadas las muestras por PM y FAE se genera un corte para preparar superficialmente las muestras para su posterior caracterización.

Primeramente, se llevó a cabo un corte en las muestras, en las cuales las de metalurgia de polvos fueron llevadas a una fábrica y cortadas de manera uniforme, mientras que la de arco eléctrico fue cortada en dirección longitudinal con el uso de una cortadora de precisión de la marca Pace modelo PICO 150. Después cortadas las muestras, estas fueron desbastadas desde la lija 80, hasta la 2500, esto con la finalidad de revelar el XRD de las muestras, después de revelado el XRD, estas muestras fueron pulidas a espejo para llevar acabo el proceso de anodizado.

Proceso de anodizado

En este proceso se colocaron 2 muestras, la primera de Ti₃Ta₃₀Zr (FAE) y por otra parte se colocó una segunda muestra de Ti₃Ta₃₀Zr (PM). Las muestras fueron expuestas al proceso de anodizado el cual consistió en agregar una solución constituida por HF al 0.25 % en wt., 2 % en wt. de H₂O, y el resto de etilenglicol, todo esto fue colocado en un vaso de precipitado y mezclado de manera homogénea, Figura 7. Teniendo dicha solución se colocaron las muestras en un baño ultrasónico (para limpiar las muestras) y finalmente se les colocó un aislante (en este caso fue esmalte convencional). Teniendo listas las muestras se colocaron en una celda de depósito y se les agregó la solución. se conectó la fuente a un ánodo (carboncillo convencional) y a un cátodo (la muestra estaba sostenida en una pieza de metal) la fuente fue programada a una potencia de 30 voltios a un tiempo de 2 h.



Figura 7 (a) Baño ultrasónico (ultrasonic cleaner digital pro), (b) preparación de la disolución, (c) celda de anodizado, (d) fuente (BK PRECISION 9206), (e) muestra anodizada por PM, (f) muestra anodizada por FAE.

Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X, o simplemente XRD (DRX, sigla en español poco utilizada), es una técnica analítica que proporciona información acerca de la identificación de la estructura y fase de los materiales cristalinos. La tecnología de XRD puede ser usada para identificar cristales de forma unitaria y revelar su estructura.

Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X empleando un difractómetro PANalytical Empyrean (Figura 8), para establecer la estructura del material, con una configuración de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), una radiación con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), una potencia de 40 KV y corriente de 30 mA. Este análisis se realizó con un paso de 2 °/s en un rango de 20 a 90 en 2θ , para identificar las fases presentes en cada una de las muestras sinterizadas.



Figura 8. Equipo empleado para el análisis de XRD.

Microscopía óptica

El término microscopía óptica se refiere al empleo de cualquier clase de microscopio que utilice luz visible para observar las muestras. Según las propiedades luminosas del instrumento existen distintos tipos de microscopios ópticos: de campo claro, contraste de fase, campo oscuro y fluorescencia.

La capacidad amplificadora de un microscopio compuesto es el producto del aumento individual de los oculares y los lentes objetivos. La mayoría de los microscopios utilizados en microbiología poseen varias lentes objetivos, que proporcionan 10x (bajo aumento), 40x (gran aumento) y 100x (de inmersión en aceite). La mayoría de los oculares amplían la imagen 10 veces. Al multiplicar el aumento de un objetivo específico por el del ocular (10x) se observa que el aumento total puede ser de 100A con bajo aumento, de 400A con gran aumento y 1000A con lente de inmersión.

La resolución se define como el espacio de máxima aproximación entre dos puntos en el que aún se pueden observar claramente como dos entidades independientes. El poder de resolución de un microscopio está sujeto a la longitud de onda de la luz y a la propiedad de las lentes conocidas como la apertura numérica (AN). El límite del poder de resolución de un microscopio es aproximadamente igual a $0,61/\text{AN}$ que para un microscopio óptico es de alrededor de 200 nm.

El microscopio óptico es un microscopio basado en lentes ópticos que también es conocido por el nombre de microscopio de luz o microscopio de campo claro. Puede ser monocular o binocular, lo que quiere decir que se puede mirar con un ojo o dos. En el microscopio óptico se puede observar la mayoría de las microestructuras, identificar la base de sus características y la identificación de microconstituyentes. Para hacer el examen de la microestructura, se realiza la observación de las superficies de los materiales, previamente atacadas, usando un microscopio óptico viendo desde lo más bajo (unos 5X) y subir aumentos progresivamente más altos (100x) verificando que la microestructura no tenga rayas o imperfecciones superficiales. Para asegurar la correcta observación e interpretación de la microestructura en el microscopio se requiere una cuidadosa atención a la preparación de la muestra, al grabado y al uso del microscopio. Para el análisis de la microestructura de los materiales aquí generados se usó el microscopio óptico Nikon Eclipse MA100, como se muestra en la Figura 9.



Figura 9 Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100.

Resultados

En la Figura 10 se visualizan las 2 muestras que obtuvimos, una por el proceso de sinterizado y la otra por fundición por arco eléctrico. Ambas muestras resultaron adecuadas para continuar con el proceso de anodizado.

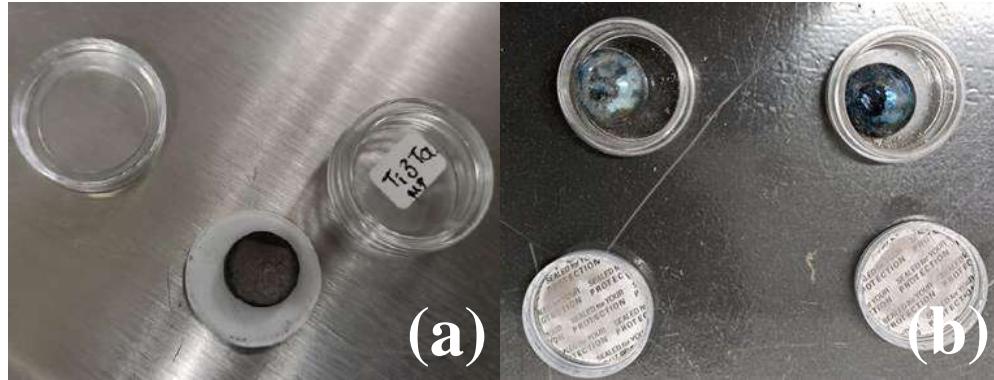


Figura 10. Muestras procesadas por (a) PM y (b) FAE.

En la Figura 11 se muestran los patrones resultantes obtenidos por el ensayo de XRD. De los cuales cada uno de los patrones se indexaron mediante la ayuda del software MIDI Jade V6.29, el cual nos ayuda a identificar las fases presentes en cada uno de los materiales. En los resultados obtenidos se muestra que principalmente se tiene la presencia de fase α -Ti, que es lo que originalmente se busca, ya que con dicha fase se sabe que el material presenta mayor estabilidad, esta fase se obtuvo gracias a la estabilización de los elementos de aleación, como lo son el Ta y Zr. Además se percibe la aparición de óxidos en la parte del anodizado, los cuales también fueron identificados con dicho software cabe recalcar que la aparición de Ti_3O es significativa al realizar la comparación con las cartas o los pdfs de referencia. La muestra que es sometida a anodizado trae consigo picos más elevados y como resultado sabemos que se obtuvieron óxidos lo cual es muy probable después de realizar un proceso de anodizado, por otro lado las fases en el material también se ven muy características en cada una de las muestras. La carta PDF de referencia para la fase α -Ti corresponde a la PDF#44-1294 y la carta correspondiente a la fase Ti_3O es la PDF#76-1644.

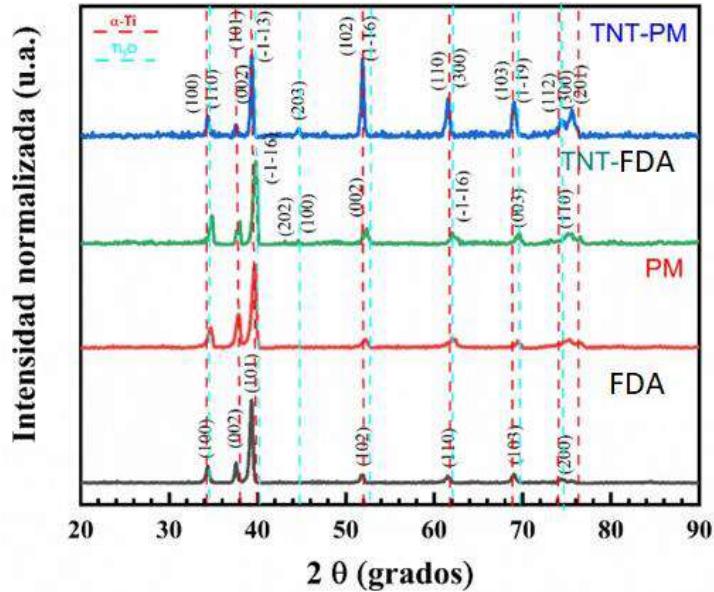


Figura 11. Patrones resultantes de XRD de las diferentes muestras procesadas con y sin anodizado. TNT.PM (nanotubos en muestra por metalurgia de polvos), TNT.FDA (nanotubos en muestras por fundición por arco eléctrico)

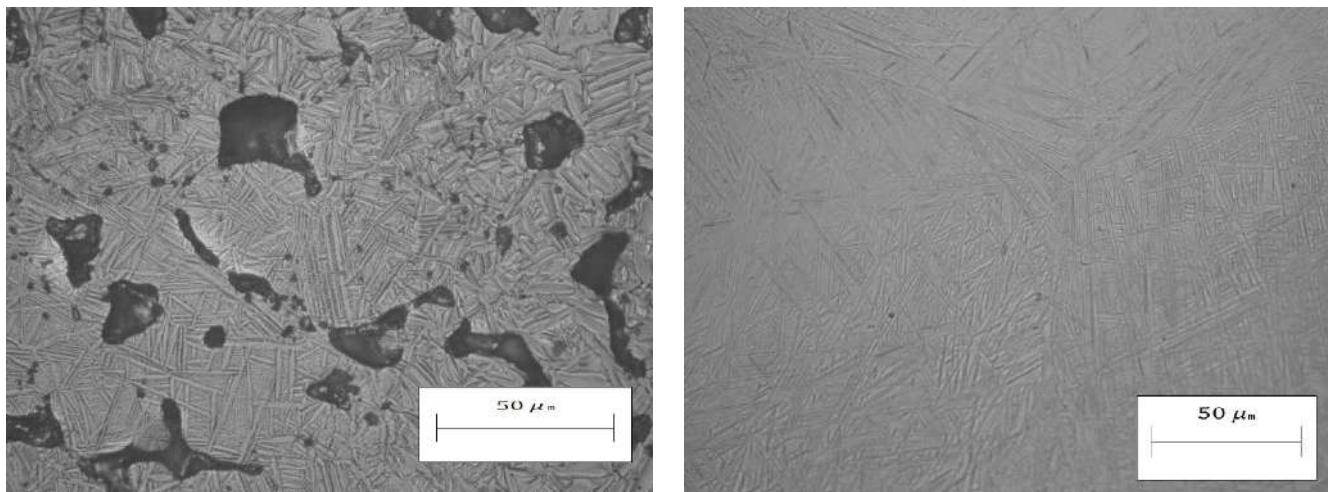


Figura 12. Imágenes obtenidas por OM de las muestras después de realizar el proceso de anodizado: (a) muestra por metalurgia de polvos anodizada y (b) muestra por fundición anodizada

En las micrografías pudimos observar la obtención de dendritas en la superficie de las muestras, se visualiza como es que en la muestra por metalurgia de polvos las grietas son mayores y como es que el anodizado atacó mayormente esa muestra.

Conclusiones

El procesamiento de ambas muestras mediante su respectiva técnica se realizó de manera eficaz, tanto el sinterizado al alto vacío (10^{-4} mbar) como el proceso de fundición (con una corriente de 230 A). Los resultados obtenidos por la técnica de XRD muestran fases de titanio α tanto para las muestras procesadas por PM como por FAE, además de la fase de Ti_3O para ambas muestras procesadas. El análisis de microscopía óptica reveló imágenes de la superficie de ambas probetas, donde se observa una formación uniforme de dendritas en la muestra de fundición por arco eléctrico con zonas características finas y gruesas, y formación de la misma estructura para la muestra de PM aunque esta presenta una porosidad característica de esta técnica.

En ambas muestras se observa un fenómeno de oxidación, derivado del proceso de anodizado, sobre los límites de grano de cada una de las muestras modificadas superficialmente, siendo estos atacados con facilidad por el electrolito empleado en el proceso de anodizado. Esto se debe a que es la zona de menor energía y los enlaces que constituyen esta zona son principalmente enlaces de polarización, permitiendo una mayor oxidación.

Referencias

- (1) Rodriguez D. Obtención de capaz de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti-6Al-4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Universidad Politécnica de Cataluña; 1999. Tesis.
- (2) Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "titanium". Encyclopedia Britannica, 20 Feb. 2023, <https://www.britannica.com/science/titanium>. Accessed 30 March 2023.
- (3) Hidrotermal síntesis. (s/f). Scribd. Giovanna M Doris. Recuperado el 8 de noviembre de 2022, de <http://www.scribd.com/document/316531421/hidrotermal-sintesis>.
- (4) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Langmuir, 14 (1998) 3160-3163
- (5) Z. -Y. Yuan, B.-L. Su, Colloids and surfaces A, 241 (2004) 173-183
- (6) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. -M. Pend. Advanced materials, 14 (2002) 1208-1211.
- (7) Cruz, M. M. (2006). Preparación y Caracterización de Nanotubos de Óxido de Titanio por Síntesis Hidrotermal. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
- (6) 2014_Tesis Maestría_Análisis del efecto de los aleantes en Ti pulvimetálgico - Documentos de Google. Tesis de Máster. (n.d.).
- (8) Turmero, P. (2017) Metalurgia de Polvos, Monografias.com. Available at: <https://www.monografias.com/docs115/metalurgia-polvos/metalurgia-polvos> (Accessed: March 30, 2023).
- (9) Linux, S.-faire (no date) Soldadura TIG – Walter Surface Technologies. Available at: https://www.walter.com/es_MX/surfox/soldadura-tig (Accessed: March 30, 2023).
- (10) Water treatment solutions (no date) Lenntech Tratamiento de agua & purificación. Available at: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/zr.htm> (Accessed: March 30, 2023).
- (11) ¿Qué es la metalurgia de polvos? Definición: Propiedades Materiales (2021) Material Properties. Available at: <https://material-properties.org/es/que-es-la-metalurgia-de-polvos-definicion/> (Accessed: March 30, 2023).
- (12) Estearato de Zinc (2020) Charlotte Chemical. Available at: <https://charlottechemical.com/productos/estearato-de-zinc/> (Accessed: March 30, 2023).
- (13) de Souza, B. L. M., Nakazato, R. Z., Claro, A. P. R. A., & Escada, A. L. D. A. (2021). Influence of agitation on the growth of tio2 nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs. Revista Materia, 26(1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210001.1250>

(14) SciELO - Brasil - Influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos de TiO₂ en la superficie de discos de titanio comercialmente puros. Influencia de la agitación en el crecimiento de nanotubos de TiO₂ en la superficie de discos de titanio comercialmente puros.

(15) Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* (Basel). 2014 Mar 4;7(3):1709-1800. doi: 10.3390/ma7031709. PMID: 28788539; PMCID: PMC5453259.(16) ¿Qué es la sinterización? Definición: Propiedades Materiales (2021) Material Properties. Available at: <https://material-properties.org/es/que-es-la-sinterizacion-definicion/> (Accessed: April 6, 2023).

(17) José, por M. (2023) Qué es y cómo funciona la soldadura por Arco Eléctrico 2023, Oroel. Available at: <https://oroel.com/ayuda-y-consejos/como-funciona-la-soldadura-por-arco-electrico/> (Accessed: April 6, 2023).

(18) Norma ASTM E9 (compresion) .en - es (no date) Scribd. Scribd. Available at: <https://es.scribd.com/document/505348873/NORMA-ASTM-E9-COMPRESION-en-es#> (Accessed: April 6, 2023).

(19) (n.d.). ¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria? Espectrometria. Retrieved April 6, 2023, from <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>

(20) (n.d.). Microscopio óptico o de luz. Libretexts Español. Retrieved April 6, 2023, from https://espanol.libretexts.org/Biologia/Microbiología/Manual_de_microbiología/general/02%3A_Fundamentos_de_microscopía_montaje_y_coloraciones_de_muestras/2.02%3A_Microscopio_optico_o_de_luz_rigidez_para_la_industria/

Relación de revisores de proyectos modulares 2023A

Estudiante	Título del trabajo	Revisor 1	Revisor 2
Alain Eduardo Verduzco Suarez	Fotocatálisis con nanopartículas de TiO ₂ para degradar el colorante azul de metileno	Eduardo Ramírez Aceves	Gustavo López Mendoza
Alejandro Benavides Avalos	Caracterización del sistema Ti-xTiB ₂ manufacturado mediante metalurgia de polvos	Alexa Mirai Takahashi Pinzón	Jesús Mario Canizález Vallejo
Carlos Alejandro Camacho Cosio	Ánalysis microestructural y de microdureza de las aleaciones Ti-25Ta-xCu arquiestructuradas para emular la configuración del hueso humano	Jonatan Pérez Álvarez	Jorge Manuel Chávez Aguilar
Dante Aramis Salcedo Gabiño	Procesamiento y caracterización microestructural de la matriz Ti-TiH ₂ reforzada con partículas del tipo TiB ₂ procesados por metalurgia de polvos	Samantha Martínez Saavedra	David Israel Bravo Bárcenas
Diana Karen Serena Carapia	Recubrimiento de placas poliméricas con nanopartículas de plata para la inhibición bacteriana	Mariela Bravo Sánchez	Lorenzo Gildo Ortiz
Diego Benjamín Medina Salas	Procesamiento y caracterización microestructural de la matriz Ti-TiH ₂ reforzada con partículas del tipo TiB ₂ procesados por metalurgia de polvos	Samantha Martínez Saavedra	David Israel Bravo Bárcenas
Edgar Iván Villaseñor Gómez	Caracterización del sistema Ti30Zr3Ta modificado superficialmente, manufacturado mediante fundición por arco eléctrico y metalurgia de polvos	Gustavo López Mendoza	Iván Gerardo Farías Velázquez
Elsa María Ruiz Verdiguel	Síntesis de nanocompositos de TiO ₂ - Au por ablación láser de sólidos en líquidos y precipitación	Diana Vallejo Domínguez	José Guadalupe Quiñones Galván
Francisco Alejandro Peña Silva	Estudio de aleaciones Nb-Ag fabricadas por metalurgia de polvos: Procesamiento y propiedades	Laura Yessenia Cabello Suárez	Omar Jiménez Alemán
Javier Alejandro Mier Hernández	Restauración láser	Martha Guadalupe Arredondo Bravo	José Guadalupe Quiñones Galván
José de Jesús De la Mora Robles	Estudio del recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) sobre acero D2 depositado por arco catódico	Luis Martín Flores Cova	Jacob Morales Bautista
Juan Arias López	Ánalysis microestructural y de las propiedades de materiales compuestos de Ti/xTa ₂ O ₅ procesados mediante pulvimetallurgia para aplicaciones en prótesis óseas	Araceli Sánchez Martínez	Mariela Bravo Sánchez
Juan Armando Meza Medina	Estudio de estabilidad térmica del recubrimiento de CNx con inclusión de Zr	Oscar Ceballos Sánchez	Adalberto Zamudio Ojeda
Kelly Samantha Tovar Martínez	Estudio de las propiedades elastoplásticas de aleaciones con memoria de forma Ti30Zr-xTa procesadas por fundición por arco eléctrico	Erika Fabiola Hernández Elizarrarás	Reynier Suárez Martínez
Kevin Villarreal Heredia	Estudio de las propiedades elastoplásticas de la aleación Ti29Nb _x Ta4.6Zr procesada por fundición por arco eléctrico	Miguel Angel Santana Aranda	Oscar Ceballos Sánchez

Laura Paola Quintero Mendoza	Estudio de propiedades mecánicas y electroquímicas de aleaciones biomédicas Ti-25Ta-xSn obtenidas por sinterización en atmósfera de vacío	Armando Pérez Centeno	Reynier Suárez Martínez
Lizzeth Gómez Santiago	Estudio de la aleación Ti25NbxF fabricado por fundición por arco eléctrico	Jorge Alberto Ramírez Ortega	Jonatan Pérez Álvarez
Luisa Yareli Escoto Ortiz	Procesamiento y evaluación microestructural de la aleación Ti30Nb10TaxZr manufacturada mediante fundición por arco eléctrico	César Rosales Martínez	David Israel Bravo Bárcenas
Marcos Pimentel Palacios	Estudio preliminar para establecer la propiedad de superelasticidad de la aleación Ti24NBaZrBnS mediante ensayos de indentación instrumentada	Esmeralda Dhamar Rayas Urdiano	Omar Jiménez Alemán
María Scarlet Hermosillo Magaña	Geles de gernetina entrecruzados con TTP dopados con nanofibras de carbono.	Samuel Abiud Garnica Durán	Adalberto Zamudio Ojeda
Muriel Fregoso Mora	Síntesis y caracterización de nanocompositos de TiO ₂ /Au mediante ablación láser	Eloisa Adelaida Valadez Aviña	Lorenzo Gildo Ortiz
Oscar Daniel Lupercio Madero	Estudio de la influencia de la porosidad inducida de los compuestos Ti-TiH _{2-x} TiB ₂ en sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, obtenidas por sinterización al alto vacío	Jorge Alberto Ramírez Ortega	Lorena López Arámburo
Oscar Rafael González Camacho	Obtención y caracterización de nanopartículas de carbono por ablación láser de sólidos en líquidos	Azalea Maldonado Pérez	Jorge Alberto Ramírez Ortega
Rafael Alejandro Magaña Mireles	Estudio del efecto de la adición de partículas de reforzamiento de CeO ₂ en la matriz de Ti6Al4V en el comportamiento al microdesgaste	Mariano Jesús García Sánchez	Marco Aurelio González Albarrán
Wendy Yazmín Aceves Diaz	Caracterización del sistema Ti30Zr3Ta modificado superficialmente, manufacturado mediante fundición por arco eléctrico y metalurgia de polvos	Gustavo López Mendoza	Iván Gerardo Farías Velázquez

Relación de revisores de proyectos modulares 2023A

Estudiante	Título del trabajo	Revisor 1	Revisor 2
Alain Eduardo Verduzco Suarez	Fotocatálisis con nanopartículas de TiO ₂ para degradar el colorante azul de metileno	Eduardo Ramírez Aceves	Gustavo López Mendoza
Alejandro Benavides Avalos	Caracterización del sistema Ti-xTiB ₂ manufacturado mediante metalurgia de polvos	Alexa Mirai Takahashi Pinzón	Jesús Mario Canizález Vallejo
Carlos Alejandro Camacho Cosio	Ánalysis microestructural y de microdureza de las aleaciones Ti-25Ta-xCu arquiestructuradas para emular la configuración del hueso humano	Jonatan Pérez Álvarez	Jorge Manuel Chávez Aguilar
Dante Aramis Salcedo Gabiño	Procesamiento y caracterización microestructural de la matriz Ti-TiH ₂ reforzada con partículas del tipo TiB ₂ procesados por metalurgia de polvos	Samantha Martínez Saavedra	David Israel Bravo Bárcenas
Diana Karen Serena Carapia	Recubrimiento de placas poliméricas con nanopartículas de plata para la inhibición bacteriana	Mariela Bravo Sánchez	Lorenzo Gildo Ortiz
Diego Benjamín Medina Salas	Procesamiento y caracterización microestructural de la matriz Ti-TiH ₂ reforzada con partículas del tipo TiB ₂ procesados por metalurgia de polvos	Samantha Martínez Saavedra	David Israel Bravo Bárcenas
Edgar Iván Villaseñor Gómez	Caracterización del sistema Ti30Zr3Ta modificado superficialmente, manufacturado mediante fundición por arco eléctrico y metalurgia de polvos	Gustavo López Mendoza	Iván Gerardo Farías Velázquez
Elsa María Ruiz Verdiguel	Síntesis de nanocompositos de TiO ₂ - Au por ablación láser de sólidos en líquidos y precipitación	Diana Vallejo Domínguez	José Guadalupe Quiñones Galván
Francisco Alejandro Peña Silva	Estudio de aleaciones Nb-Ag fabricadas por metalurgia de polvos: Procesamiento y propiedades	Laura Yessenia Cabello Suárez	Omar Jiménez Alemán
Javier Alejandro Mier Hernández	Restauración láser	Martha Guadalupe Arredondo Bravo	José Guadalupe Quiñones Galván
José de Jesús De la Mora Robles	Estudio del recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) sobre acero D2 depositado por arco catódico	Luis Martín Flores Cova	Jacob Morales Bautista
Juan Arias López	Ánalysis microestructural y de las propiedades de materiales compuestos de Ti/xTa ₂ O ₅ procesados mediante pulvimetallurgia para aplicaciones en prótesis óseas	Araceli Sánchez Martínez	Mariela Bravo Sánchez
Juan Armando Meza Medina	Estudio de estabilidad térmica del recubrimiento de CNx con inclusión de Zr	Oscar Ceballos Sánchez	Adalberto Zamudio Ojeda
Kelly Samantha Tovar Martínez	Estudio de las propiedades elastoplásticas de aleaciones con memoria de forma Ti30Zr-xTa procesadas por fundición por arco eléctrico	Erika Fabiola Hernández Elizarrarás	Reynier Suárez Martínez
Kevin Villarreal Heredia	Estudio de las propiedades elastoplásticas de la aleación Ti29Nb _x Ta4.6Zr procesada por fundición por arco eléctrico	Miguel Angel Santana Aranda	Oscar Ceballos Sánchez

Laura Paola Quintero Mendoza	Estudio de propiedades mecánicas y electroquímicas de aleaciones biomédicas Ti-25Ta-xSn obtenidas por sinterización en atmósfera de vacío	Armando Pérez Centeno	Reynier Suárez Martínez
Lizzeth Gómez Santiago	Estudio de la aleación Ti25NbxF fabricado por fundición por arco eléctrico	Jorge Alberto Ramírez Ortega	Jonatan Pérez Álvarez
Luisa Yareli Escoto Ortiz	Procesamiento y evaluación microestructural de la aleación Ti30Nb10TaxZr manufacturada mediante fundición por arco eléctrico	César Rosales Martínez	David Israel Bravo Bárcenas
Marcos Pimentel Palacios	Estudio preliminar para establecer la propiedad de superelasticidad de la aleación Ti24NBaZrBnS mediante ensayos de indentación instrumentada	Esmeralda Dhamar Rayas Urdiano	Omar Jiménez Alemán
María Scarlet Hermosillo Magaña	Geles de gernetina entrecruzados con TTP dopados con nanofibras de carbono.	Samuel Abiud Garnica Durán	Adalberto Zamudio Ojeda
Muriel Fregoso Mora	Síntesis y caracterización de nanocompositos de TiO ₂ /Au mediante ablación láser	Eloisa Adelaida Valadez Aviña	Lorenzo Gildo Ortiz
Oscar Daniel Lupercio Madero	Estudio de la influencia de la porosidad inducida de los compuestos Ti-TiH _{2-x} TiB ₂ en sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, obtenidas por sinterización al alto vacío	Jorge Alberto Ramírez Ortega	Lorena López Arámburo
Oscar Rafael González Camacho	Obtención y caracterización de nanopartículas de carbono por ablación láser de sólidos en líquidos	Azalea Maldonado Pérez	Jorge Alberto Ramírez Ortega
Rafael Alejandro Magaña Mireles	Estudio del efecto de la adición de partículas de reforzamiento de CeO ₂ en la matriz de Ti6Al4V en el comportamiento al microdesgaste	Mariano Jesús García Sánchez	Marco Aurelio González Albarrán
Wendy Yazmín Aceves Diaz	Caracterización del sistema Ti30Zr3Ta modificado superficialmente, manufacturado mediante fundición por arco eléctrico y metalurgia de polvos	Gustavo López Mendoza	Iván Gerardo Farías Velázquez

Universidad de Guadalajara

Piensa y Trabaja