

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**ALEACIONES LIGERAS Al-Ti: OBTENCIÓN MEDIANTE
ALEADO MECÁNICO DE Al Y TiO₂**

Francisco DIAZ TELLEZ
Sevilla, Mayo de 2002

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

ESCUELA SUPERIOR

DE

INGENIEROS

Proyecto Fin de Carrera presentado por Francisco Díaz Téllez, alumno de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Sevilla, para la obtención del Título de Ingeniero Industrial, especialidad Mecánica.

Fdo.: Francisco Díaz Téllez.

Vº Bº

El Director del Proyecto.

Fdo.: José María Gallardo Fuentes

Doctor Ingeniero Industrial
Profesor Titular de Universidad
Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Dpto. de Ingeniería Mecánica y de los Materiales
Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Sevilla.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera en estas líneas expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que de forma directa o indirecta han intervenido en la elaboración de este proyecto llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.

A mis padres, por su confianza ciega en que llegaría al fin este momento y por el esfuerzo que han hecho para que su hijo cursara y acabara una carrera universitaria.

A Raquel, mi mejor aliada. Sin su apoyo y perseverancia seguramente este proyecto estaría cogiendo polvo en algún cajón olvidado.

A mi director de proyecto, Dr. Jose María Gallardo Fuentes, por su dedicación y disponibilidad y por sus innumerables consejos. Gracias a su paciencia y apoyo he logrado sacar adelante este proyecto.

Al Director del Departamento, Dr. Enrique Herrera Luque, por sus sabios consejos y por haber puesto a mi servicio su amplia experiencia investigadora.

Al Dr. José Antonio Rodríguez Ortiz y al Dr. Laureano Soria Conde que me prestaron su ayuda siempre que la solicité, y agradezco el interés que en todo momento mostraron en la evolución de este proyecto.

A los técnicos de Laboratorio, D^a Mercedes Sánchez, D. Jesús Pinto y D. José Miguel Madrid, por mostrarme sus conocimientos en la parte experimental del proyecto, y por la ayuda que constantemente me ofrecieron haciendo posible el avance de mi trabajo.

A D. Francisco de Paula Gómez Cuevas y a D. Jesús Cintas Físico, por el apoyo e interés mostrado.

A Auxi por su apoyo desinteresado y dedicarme su tiempo en la elaboración de los análisis de XRD.

A mis compañeros del Departamento que me precedieron y que fueron un ejemplo a seguir en todo momento.

A los técnicos de los servicios de Microscopía Electrónica de la Universidad de Sevilla y a los del Instituto Superior de Investigaciones Científicas de La Cartuja por su total entrega en poner a mi disposición sus equipos y colaborar en todo momento.

A todos aquellos que no he nombrado pero que en algún modo han colaborado en la finalización de este trabajo.

A Raquel

1. INTRODUCCIÓN	7
2. BASES TEÓRICAS	9
2.1. CONCEPTOS BÁSICOS ACERCA DEL ALEADO MECÁNICO.....	10
2.2. POSIBLES MECANISMOS DE FORMACIÓN.....	12
2.2.1. Descomposición total del TiO₂	12
2.2.2. Sin descomposición del TiO₂	14
2.3. ESTUDIOS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO BÁSICOS.....	16
2.4. ESTADO ACTUAL DEL ALEADO MECÁNICO DE LAS ALEACIONES Al-TiO ₂	21
3. MATERIAL	33
3.1. POLVO DE ALUMINIO EN ESTADO DE RECEPCIÓN Al(E.R.).....	34
3.2. POLVO DE TiO ₂	38
3.3. CERA EN POLVO.....	44
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
4.1. MOLIENDA.....	48
4.2. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS.....	49
4.2.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	50
4.2.2. Técnicas electrónicas de caracterización. SEM y XRD	52
4.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
4.2.2.2. Difracción de rayos-x (XRD).....	56
4.3. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLVOS MOLIDOS.....	58
4.4. PROCESADO PULVIMETALÚRGICO POR DOBLE CICLO DE PRENSADO Y SINTERIZACIÓN.....	59
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
5.1. RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MOLIENDAS.....	61
5.1.1. Moliendas	62
5.1.2. Caracterización de las moliendas	64
5.1.2.1. Granulometría.....	64
5.1.2.2. Densidad del polvo.....	68
5.2. PROPIEDADES DE LAS SERIES Al ₅ Ti(TiO ₂) y Al ₁₀ Ti(TiO ₂).....	69
5.2.1. Calorimetría diferencial (DSC)	69

5.2.2. Difracción de rayos-x.....	72
5.2.3. Curva de compresibilidad.....	77
5.2.4. Microdureza de los polvos.....	79
5.2.5. Microscopía de barrido (SEM).....	81
5.2.5.1. Aspectos cualitativos.....	81
5.2.5.2. Aspectos cuantitativos.....	90
5.2.5.2.1. Análisis de medidas de campo.....	90
5.2.5.2.2. Análisis de partículas.....	92
5.2.6. Comparación con polvos Al-Ti.....	100
5.3. PROCESADO PULVIMETALÚRGICO DE LOS POLVOS POR DOBLE CICLO DE PRENSADO Y SINTERIZACIÓN.....	107
5.4. ENSAYOS DE TRACCIÓN: RESISTENCIA Y ALARGAMIENTO.....	110
5.4.1. Propiedades a temperatura ambiente (25°).....	111
5.4.2. Propiedades en caliente de los compactos.....	115
5.4.2.1. Ensayo de tracción en caliente (250°).....	115
5.4.2.2. Ensayo de tracción de probetas tratadas térmicamente.....	118
5.4.2.3. Dureza Brinell en caliente.....	121
5.4.3. Comparación de propiedades con otros materiales.....	122
6. CONCLUSIONES.....	129
6.1. Aspectos relacionados con la molienda y los polvos.....	130
6.2. Aspectos relacionados con los ensayos mecánicos.....	131
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
APENDICES	
APÉNDICE I (Moliendas).....	139
APÉNDICE II (Caracterización de los polvos).....	147
APÉNDICE III (Ensayos).....	189

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

Un factor importante, casi esencial, en el mundo de la industria es el económico. En la evolución de los procesos industriales el horizonte consiste primordialmente en realizarlos de forma óptima de manera que el coste económico sea el menor posible, se maximizan los resultados con costes mínimos.

Así, el estudio de los materiales no podía ser ajeno a tal premisa, y la búsqueda de nuevos materiales, más económicos, con mejores propiedades, se convierte en uno de los objetivos en los que los investigadores se afanan por conseguir, así como optimizar los procesos por los cuales se obtienen dichos materiales.

En este sentido, el de desarrollar técnicas de obtención de aleaciones de altas prestaciones está el empleo de la Metalurgia de Polvos (Powder Metallurgy). En concreto, la técnica del aleado mecánico (Mechanical Alloying) permite la obtención de aleaciones de metales y partículas de segunda fase (óxidos, carburos, nitruros, etc.) que son muy difíciles ó imposibles de obtener por otros métodos. Además, supone un procedimiento satisfactorio para conseguir una dispersión de las fases insolubles que refuerzan la matriz y se consigue el control de la microestructura de las aleaciones.

El presente Proyecto tiene como objetivo el estudio de la aleación Al-Ti obtenida mediante aleado mecánico y posterior ciclo doble de prensado y sinterizado, en el que el Ti está inicialmente en forma de TiO_2 . Es en este último punto en el que se diferencia con anteriores proyectos, disminuyendo los costos asociados al utilizar Ti puro. En la medida de lo posible se ha intentado que los procesos a desarrollar sean análogos a los de anteriores investigaciones llevados a cabo por el Departamento, con el fin de que la comparación de resultados sea lo más fidedigna posible.

Capítulo 2.

BASES TEÓRICAS

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS ACERCA DEL ALEADO MECÁNICO

Existen ciertas aleaciones, resultado de la combinación de determinados metales y otros elementos o compuestos, que son difíciles de obtener por los procedimientos tradicionales de fusión y solidificación. Esto es el caso de las aleaciones formadas con metales de muy diferente punto de fusión, las cuales no forman, en general, soluciones sólidas homogéneas. Recientemente, se ha desarrollado una nueva técnica de obtención de composites de matriz metálica que evita muchas de las limitaciones del aleado convencional. El aleado mecánico (mechanical alloying) crea composites de metales y partículas de segunda fase (óxidos, carburos, nitruros, etc.) que son muy difíciles, o casi imposibles, de obtener por otros medios.

Es un medio de producción de polvos compuestos con microestructuras controladas extremadamente finas. Los metales dúctiles y blandos tienen la tendencia de recubrir y rodear a materiales quebradizos y duros. En general, los materiales más blandos tienden a formar la matriz, y los más duros se dispersan en ella.

El endurecimiento producido por una segunda fase insoluble y finamente dispersa en una matriz metálica, se conoce como endurecimiento por dispersión. Normalmente, no hay un equiparamiento atómico, o coherencia, entre las redes del precipitado y de la matriz. Estos sistemas son estables térmicamente a muy altas temperaturas. Estas aleaciones son mucho más resistentes a la recristalización y al crecimiento de grano que las aleaciones monofásicas, debido a las partículas de segunda fase finamente dispersas. En efecto, hay muy poca solubilidad del constituyente de la segunda fase en la matriz, por lo que las partículas se resisten a crecer o sobrevejecerse más que las partículas de segunda fase en un sistema endurecido por

precipitación. El grado de reforzamiento resultante de las partículas de segunda fase depende de la distribución de las partículas en la matriz dúctil.

En nuestro caso, del diagrama del sistema Al-Ti, Fig. 1, se aprecia que para composiciones menores del 37.5% de Ti, el aluminio está en equilibrio con el Al_3Ti , que se prevee como buen dispersoide por su alto punto de fusión (1350°C) y su baja densidad (3.3 gr/cm^3). Sin embargo, el sistema Al-Ti presenta diferencias en las temperaturas de fusión de los dos componentes (Al, 660°C ; Ti, 1670°C) y una escasa solubilidad del Ti en Al, por lo que las técnicas de solidificación rápida no se pueden utilizar, mientras que con el aleado mecánico puede realizarse dicha aleación.

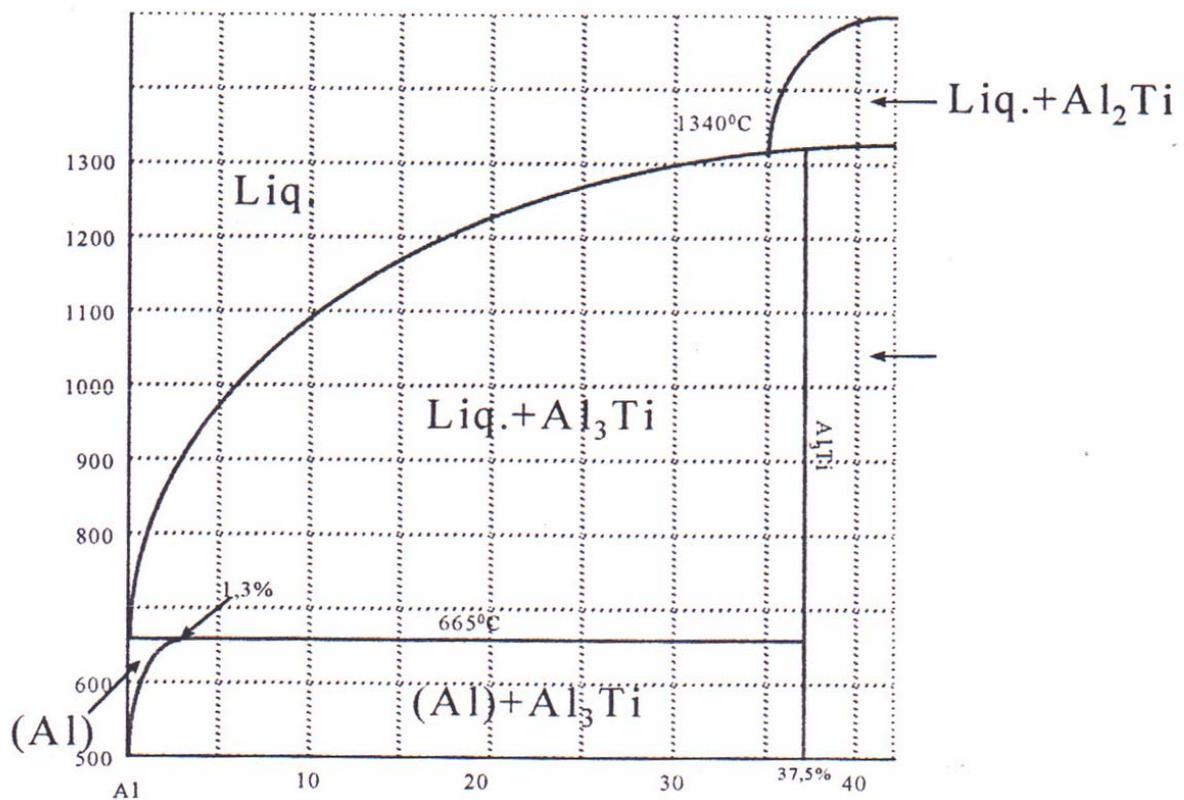


Fig 1. Diagrama de fases de equilibrio de las aleaciones Al-Ti

2.2 POSIBLES MECANISMOS DE FORMACIÓN

De una manera simplificada y cualitativa se pueden estimar los posibles mecanismos que se han producido durante la molienda. Así, se distinguen dos posibilidades extremas:

- Descomposición total del TiO_2 durante la molienda.
- Sin descomposición del TiO_2 durante la molienda.

Estas dos situaciones son las extremas por lo que cualquier otra posibilidad estaría incluida entre estas dos, y por tanto los resultados podrían ser estimados como valores intermedios de los valores extremos.

Para ambos mecanismos posibles se realizará una breve descripción cualitativa del proceso y en el siguiente apartado un sencillo estudio termodinámico y cinético del proceso.

2.2.1. Descomposición total del TiO_2

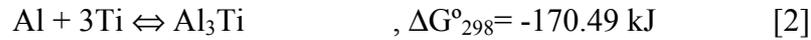
En este caso se considera que durante la molienda se produce la descomposición total del TiO_2 , de acuerdo con la reacción,



Por lo que la molienda ha de suministrar la energía necesaria para activar dicha descomposición, con lo que la elección del tiempo de molienda y el tipo de molino serán claves para que ésta se produzca.

Por tanto, tras la molienda se obtendrá una solución sólida sobresaturada y metaestable, íntimamente ligada, formada por Al, Ti y O_2 . Se podría suponer que durante la descomposición del TiO_2 , al aparecer tanto Ti como O_2 en una matriz de Al,

se produjera durante la molienda la reacción de formación de Al_3Ti y Al_2O_3 , respectivamente.



Como podemos observar del dato de su energía libre, la reacción de formación de alúmina es muy espontánea, de tal forma que incluso el propio aluminio utilizado como material de partida tiene una capa de alúmina recubriendo cada una de las partículas de polvo. Se trata de una capa protectora que inhibe al resto del aluminio de la oxidación.

Como la reacción de formación del intermetálico Al_3Ti también tiene como reactante al aluminio, el O_2 y el Ti competirán para reaccionar con el Al, pero la formación de alúmina está favorecida, por comparación de las energías libres de las reacciones, y actuará inhibiendo la formación del Al_3Ti hasta que no se haya consumido todo el O_2 , además de que la formación del intermetálico requiere de cierta energía para su activación, que no es proporcionada por la molienda.

Para evitar la formación de la alúmina habría que suprimir las posibles fuentes de O_2 , que serían el aluminio de partida, la cera añadida como A.C.P., las posibles fugas que pudiera haber en la vasija del molino y por supuesto la propia descomposición del TiO_2 . La alúmina formada se incorporaría a la matriz como dispersoide por lo que también la reforzaría.

De todo lo anterior se puede decir que en el polvo obtenido de la molienda es muy posible que también se encuentre alúmina dispersa en la matriz de aluminio.

Por tanto, al realizar la desgasificación se tendría la siguiente reacción:



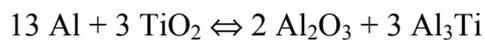
donde el Al se encuentra en exceso y en la que dependiendo de la temperatura de desgasificación estará más o menos desplazada hacia los productos y, por tanto, obtendremos una mayor o menor cantidad de ellos.

2.2.2. Sin descomposición del TiO₂

En este caso se va a considerar que no se produce la descomposición del TiO₂ durante la molienda y que solamente se produce un afinamiento de éste y una mezcla íntima con el polvo Al.

En este caso, se está suprimiendo una de las fuentes de O₂ por lo que la formación de alúmina se verá disminuida y por tanto inhibirá de menor grado la formación del intermetálico Al₃Ti.

Así, tras la molienda, se obtendrá un polvo molido, íntimamente mezclado y compuesto de Al, TiO₂ y posiblemente algo de alúmina. La reacción que tendría lugar en este caso sería:



Por tanto, durante la desgasificación a distintas temperaturas se producirán dos procesos:

- Descomposición del TiO₂ para producir O₂ el cual tenderá a difundirse hacia el Al para formar Al₂O₃.
- El Al debe encontrar el Ti procedente de la descomposición del TiO₂ y formar el intermetálico Al₃Ti.

Al igual que en el anterior apartado, las reacciones de formación de Al₂O₃ y de Al₃Ti entran en competencia ya que tienen al aluminio como reactivo. La formación de la alúmina está favorecida termodinámicamente, pero está penalizada por la cantidad de

O₂ disponible ya que el O₂ de la atmósfera del horno se procura que sea el menor posible, y el procedente del TiO₂ estará a la espera de que se produzca tal descomposición, que será función de la temperatura alcanzada por la desgasificación.

Además, ambos procesos han de producirse en estado sólido por lo que se dificulta la difusión de las especies y por tanto ambos procesos no se verán favorecidos a no ser que se realizasen a mayores temperaturas. Por tanto, es previsible que ni todo el TiO₂ se descomponga, ni todo el Al pueda reaccionar, siendo conveniente realizar un estudio termodinámico sobre los procesos y una comparativa de las difusividades de las especies que intervienen, relacionando estos factores con la temperatura de desgasificación.

2.3 ESTUDIOS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO BÁSICOS

Para el estudio termodinámico es imprescindible el conocimiento del mayor número de propiedades termodinámicas de las sustancias que intervienen.

No se ha tenido mayor dificultad para encontrar dichos datos a excepción del intermetálico Al_3Ti , del cual no se tenía dato alguno ni en las más conocidas tablas de datos termodinámicos (JANAF), teniendo que buscarlo en artículos más o menos recientes obteniendo resultados diferentes para cada autor consultado, por lo que su validez podría ser puesta en duda.

A continuación se muestran los datos termodinámicos utilizados indicando su procedencia. Dichos datos vienen expresados en unidades del S.I. y para el caso de unidades Kcal/mol, éstas vienen referidas a mol de O_2 .

- **TiO₂**

$$C_p = 17.97 + 0.28 \cdot 10^{-3} T - 4.35 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal/mol K) para el rango 298-1800K [1,2,3]}$$

Para la formación del TiO_2 ($\text{Ti} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{TiO}_2$) se tienen los siguientes datos:

$$\Delta H_{298}^\circ = -225.5 \text{ kcal/mol [1,2,3]}$$

$$\Delta G_{T=1}^\circ = -914.46 + 0.1748 T \text{ (kJ/mol) para el rango 298-2000K [1]}$$

$$\Delta G_{300\text{K}}^\circ = -862.1 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{500\text{K}}^\circ = -827.3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{1000\text{K}}^\circ = -739.5 \text{ kJ/mol [3]}$$

- **Al₂O₃**

$$C_p = 25.48 + 4.25 \cdot 10^{-3} T - 6.82 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal/mol K) para el rango 298-1800K [1,3]}$$

$$C_p = 27.43 + 3.06 \cdot 10^{-3} T - 8.47 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal/mol K) para el rango 298-1800K [2]}$$

Para la formación del Al_2O_3 ($2\text{Al} + 3/2 \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$) se tienen los siguientes datos:

$$\Delta H_{298}^\circ = -400 \text{ kcal/mol K [1]}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -400.29 \text{ kcal/mol K [2]}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -400.9 \text{ kcal/mol K} \quad [3]$$

Un ejemplo de la disparidad de los datos que aparecen en la bibliografía consultada es el caso de la energía libre de formación ΔG° , el cual, dependiendo del C_p utilizado para su cálculo, se obtienen valores distintos, pero al realizar una comparativa de los resultados obtenidos se ve que existe poca diferencia como se aprecia en la Fig. 2.

$$\Delta G^{\circ}_T = -400810 - 3.98 T \log T + 87.64 T \text{ (cal/mol)} \text{ para el rango } 298\text{-}923\text{K}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -404477 - 15.68 T \log T + 2.18 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.93 \cdot 10^5 T^{-1} + 123.62 T \text{ (cal/mol)}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -405381 - 4.86 T \ln T + 1.585 \cdot 10^{-3} T^2 + 6.07 \cdot 10^5 T^{-1} + 113.3 T \text{ (cal/mol)}$$

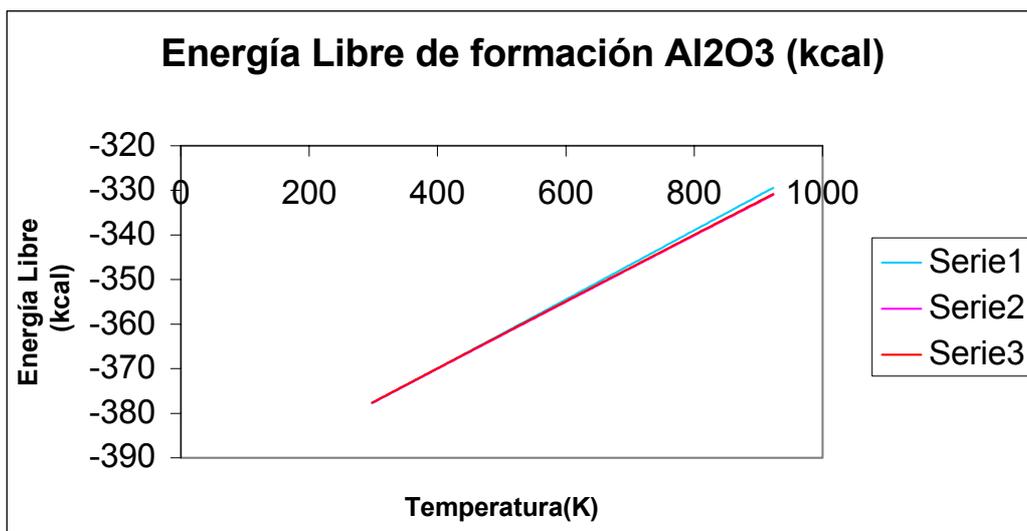


Fig 2. Comparación de la Energía libre de formación en relación a la bibliografía consultada.

Por tanto se utilizará cualquiera de ellos a la vista de la buena concordancia para el rango de temperaturas en que vamos a trabajar (298-950K).

- **Al₃Ti**

Es con el Al₃Ti con el que se ha tenido una gran dificultad para la obtención de sus datos termodinámicos, no encontrando ninguno en la bibliografía utilizada para tal efecto, ni en las tablas JANAF, referencia obligada en la búsqueda de datos termodinámicos. Por tanto, se ha realizado una búsqueda en artículos de investigación de los últimos años encontrándose algunos valores que no coinciden entre ellos, por lo que los resultados obtenidos se considerarán aproximados.

Así, tenemos los siguientes resultados:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -142.3 \text{ kJ/mol} \quad [3]$$

$$S^{\circ}_{298} = 94.6 \text{ J/mol K} \quad [3] \quad , \text{ por lo que se puede estimar } \Delta G^{\circ}_{298} = -170.49 \text{ kJ/mol}$$

A su vez, de los artículos se obtienen los siguientes datos:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -34.4 \text{ kJ/g-atom} \quad [4]$$

$$\Delta G^{\circ} = -40349.6 + 10.36525 T \text{ (J/g-atom)} \quad [5]$$

$$\Delta G^{\circ} = -38849 + 10.34 T \text{ (J/g-atom)} ; \Delta G^{\circ} = -38176 + 10.34 T \text{ (J/g-atom)} \quad [6]$$

Si a estos últimos se calcula su valor para 298K , se obtienen valores inferiores al indicado por [3] , por lo que los resultados obtenidos con estos datos no serán fiables del todo y se considerarán aproximados. Además de que no se indica en los artículos consultados el rango de temperatura en que son válidos dichos datos.

Con estos datos se realiza un estudio termodinámico sencillo a cada uno de los posibles mecanismos descritos anteriormente.

Para el caso de la descomposición total del TiO₂ durante la desgasificación se produciría la reacción,

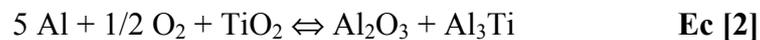


cuya energía libre de reacción se puede calcular a partir de los datos termodinámicos antes presentados, obteniendo:

$$\Delta G^{\circ}_T[1] = \Delta G^{\circ}_T[\text{Al}_2\text{O}_3] + \Delta G^{\circ}_T[\text{Al}_3\text{Ti}] = -1839.2 + 0.40832 T - 0.01666 T \log T \text{ (kJ/mol)}$$

cuyo rango de temperatura de validez no puede ser especificado ya que se desconoce el ΔG°_T del Al_3Ti , aunque se supondrá que es válido para el rango de temperaturas que nos interesa (298-950K).

Análogamente, para el caso de que no se produzca la descomposición del TiO_2 , nos encontraríamos con la reacción,



cuya energía libre de reacción es,

$$\Delta G^{\circ}_T[2] = \Delta G^{\circ}_T[\text{Al}_2\text{O}_3] + \Delta G^{\circ}_T[\text{Al}_3\text{Ti}] - \Delta G^{\circ}_T[\text{TiO}_2] = -924.74 + 0.583 T - 0.0166 T \log T \text{ (kJ/mol)}$$

cuyo rango de temperatura se supone igualmente válido.

Si se representa las energías de reacción de ambas reacciones en función de la temperatura obtenemos,

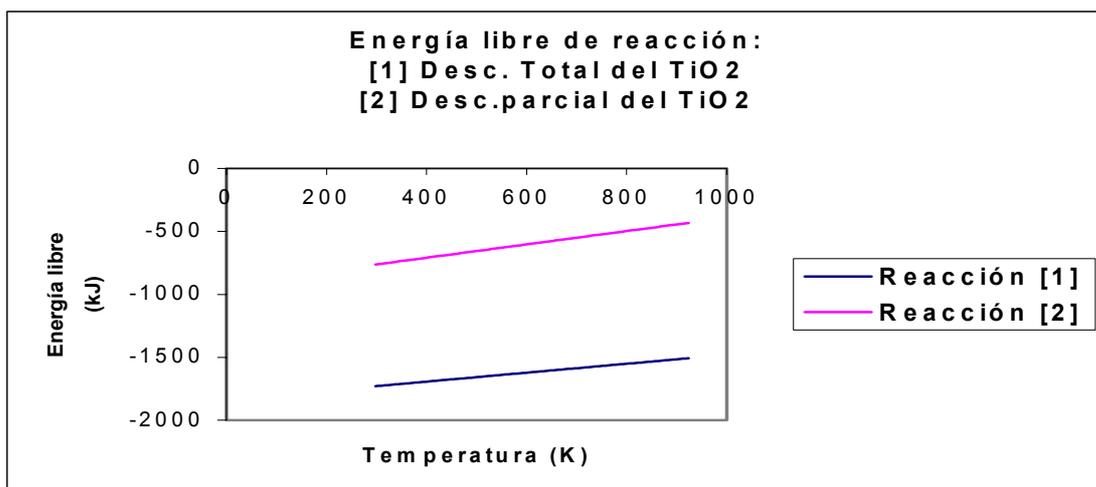


Fig 3. Energía libre de reacción vs Temperatura tanto para la reacción de descomposición total como descomposición parcial del TiO_2

en donde se aprecia que para cualquier temperatura, la reacción [1] está más favorecida, termodinámicamente hablando, que la reacción [2]. Conclusión lógica ya que en la reacción [1] se parte con los reactantes en su forma más simple, mientras que en la reacción [2] tendría que producirse primero la descomposición del TiO_2 para que se llevase a cabo la reacción.

Una vez conocida la relación $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(T)$, se calcula la correspondiente constante de equilibrio de ambas reacciones de acuerdo a la expresión,

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p \quad , \text{ donde } R \text{ es la constante de los gases.}$$

Así se obtiene :

$$\ln K_p[1] = -32.74 + 147472.12 / T + 1.3358 \log T$$

$$\ln K_p[2] = -140.27 + 222444.6 / T + 4.007 \log T$$

Dicha dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se muestra en la Fig. 4.

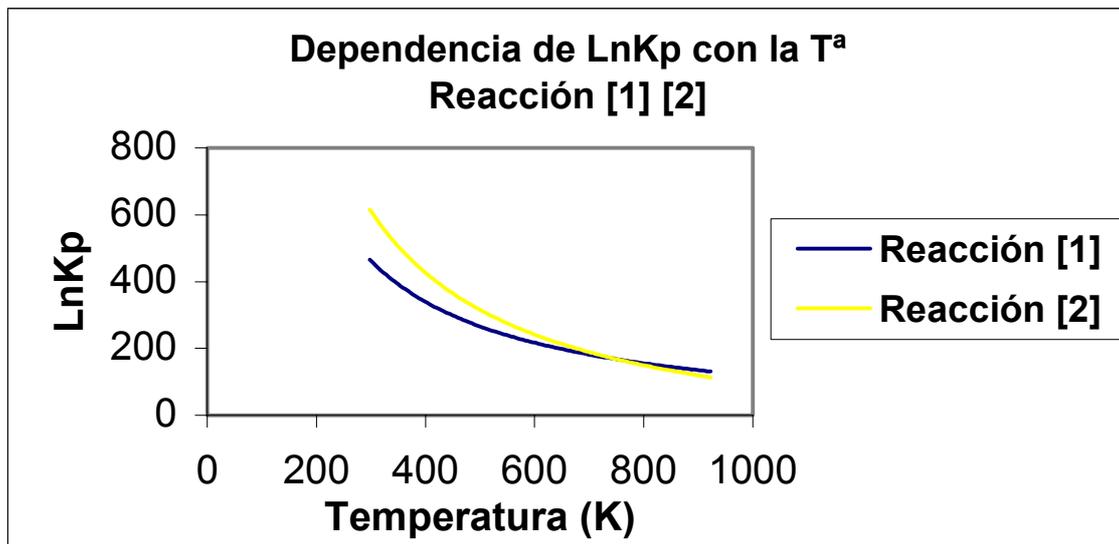


Fig 4. Dependencia de $\ln K_p$ con la temperatura para ambas reacciones

2.4 ESTADO ACTUAL DEL ALEADO MECÁNICO DE ALEACIONES Al-TiO₂

La activación mecánica ha sido estudiada estos últimos años como método de obtención de compuestos inusuales y metaestables. Así, se ha probado que la dispersión de un material duro (SiC, Al₂O₃) dentro de la matriz proporciona una mejora en las propiedades mecánicas. Materiales fibrosos se usan a menudo aunque tienen que ser fabricados en un proceso aparte y posteriormente dispersados en la matriz metálica, proporcionando propiedades no uniformes. Ciertas partículas se usan también y pueden ser formadas durante una reacción *in situ* [7] ó pueden ser añadidas durante una etapa del proceso posterior tal como una infiltración [8] ó una molienda [9]. Varios sistemas de óxidos metálicos de aluminio han sido molidos para producir una reacción dentro del molino para formar una dispersión de alúmina en el metal [10].

Investigaciones realizadas por N.J. Welham [11] han demostrado que la formación de un composite de alúmina y Al₃Ti a partir de una molienda de TiO₂ con aluminio se puede conseguir a baja temperatura. Para ello examinó una muestra molida en un molino de bolas durante 100 horas al vacío y comparó los resultados con una muestra no molida, solo mezclada en el molino en las mismas condiciones.

El DTA de los polvos, Fig. 5, muestran los eventos ocurridos durante la molienda. Los polvos no molidos mostraron dos eventos, una endotérmica alrededor de los 660°C causado por el punto de fusión del aluminio, y una exotérmica alrededor de los 1000°C debido a la reacción producida.

Los polvos molidos mostraron solamente una exotérmica a los 560°C. La forma de dicha exotérmica sugiere que están ocurriendo dos reacciones que se solapan.

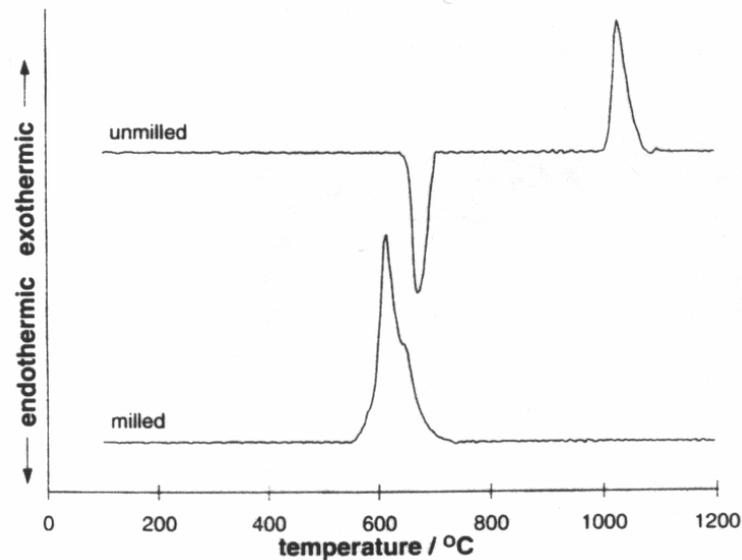


Fig 5. DTA de la muestra molida y no molida

Por otro lado, otras investigaciones realizadas por Welham [12] comprobaron la influencia de los tiempos de molienda en el proceso térmico posterior a dicha molienda. Para ello realizó diversas moliendas de TiO_2 y Al con distintos tiempos de molienda hasta un máximo de 100 horas a 165 r.p.m. Los análisis termogravimétricos de todas las moliendas mostraban que no había cambios significativos de masa hasta los 1200°, confirmando la naturaleza en estado sólido de la reacción.

Las trazas del DTA, mostradas en la Fig. 6, confirman la nulidad de eventos térmicos por debajo de los 500°, para todos los tiempos de molienda.

El tramo endotérmico sólo se aprecia en un evento para todas las moliendas, debido al aluminio residual. El tamaño del pico decrece a medida que aumentamos el tiempo de molienda, lo cual indica que la reacción es de menor extensión para tiempos de molienda más cortos. Más allá de las 2 horas de molienda, el pico endotérmico es de similar tamaño para todas las muestras, por lo que las reacciones que ocurren durante el

calentamiento son de similar alcance en todos los polvos con suficiente aluminio presente para la reacción completa.

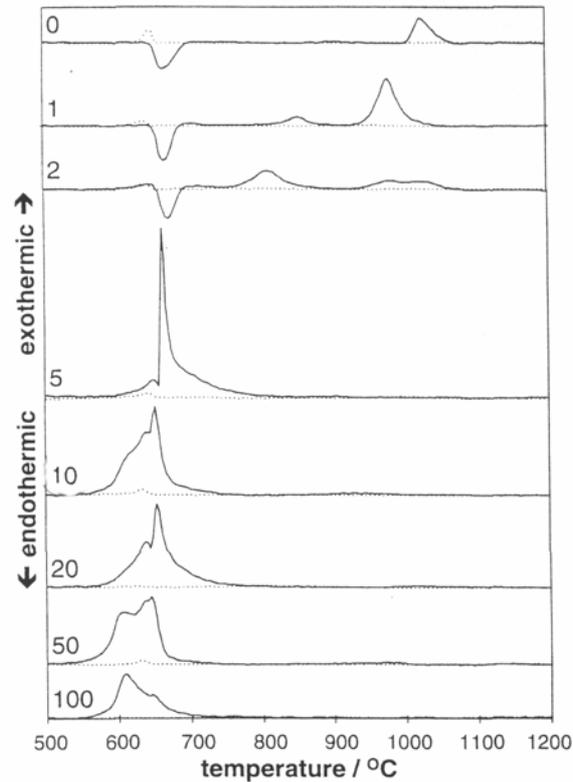


Fig 6. DTA de los polvos molidos hasta un tiempo de 100h

La traza de un polvo sin moler, correspondiente a un tiempo de 0 horas, muestra un pico endotérmico a $\sim 660^\circ$ de la fusión del aluminio y otro exotérmico debido a la reacción a $\sim 1000^\circ$. Tras 1 hora de molienda, se produce una notable disminución en la temperatura a la cual la reacción exotérmica ocurre, con una pequeña reacción a $\sim 830^\circ$ seguida de otra más grande a $\sim 940^\circ$. Tras 2 horas de molienda se aprecia una ligera reacción exotérmica anterior a la fusión del aluminio. La fusión endotérmica es seguida de una pequeña y ancha exotérmica, la cual llegaba a ser máxima a $\sim 770^\circ$, y dos exotérmicas más son evidentes entre 950° y 1050° .

Para la molienda de 5 horas, el DTA mostraba una clara exotérmica por debajo del punto de fusión del aluminio, pero tan pronto como el aluminio empieza a fundir, una mayor exotérmica se hace más evidente. Esta exotérmica es altamente asimétrica, a diferencia de los picos obtenidos para tiempos de molienda menores, y continua su desarrollo de energía hasta los 800°, más allá del cual ningún otro evento energético era evidente.

Moliendo durante 10 horas, se muestra un mayor incremento en la exotérmica situada por debajo del punto de fusión del aluminio y el surgimiento de una segunda exotérmica con una temperatura de comienzo de ~560°, que también se aprecia para moliendas de más de 5 horas. Extendiendo la molienda hasta las 100 horas, no se produce disminución en la temperatura de comienzo de esta exotérmica, produciéndose la mayor intensificación de la reacción en las 5 horas de molienda. Con incrementos de tiempos de molienda, la energía desarrollada por la exotérmica de 560° aumentaba en comparación con la exotérmica de 650°, indicando que la temperatura a la cual la mayor fracción de material reaccionaba disminuye con el tiempo de molienda.

Solamente tras 5 horas de molienda, el sistema llegaba a ser netamente exotérmico y, probablemente se autopropagaría tras la iniciación. Los tiempos de molienda más cortos son netamente endotérmicos, principalmente debido a la energía requerida para la fusión del aluminio previo a la entrada de la reacción. Todos los tiempos de molienda superiores a las 2 horas muestran un máximo en la exotérmica inicial justo antes del punto de fusión del aluminio. Esto implica que la traza observada es la combinación de una reacción exotérmica y la fusión endotérmica. La pendiente debida a la endotérmica se puede apreciar claramente en la molienda de 5 horas.

Algo similar se puede apreciar en las muestras de 10 y 20 horas pero por debajo del punto de fusión del aluminio, pudiendo representar el retraso de una reacción activada más que la fusión de aluminio residual.

Para moliendas de 50 y 100 horas podría haber una ligera pendiente para la fusión del aluminio, pero la mayor parte de la reacción ha ocurrido antes del punto de fusión, dando solo una pequeña pendiente procedente del aluminio residual.

También realizó análisis mediante XRD de los polvos, tanto de la molienda durante 100h al vacío como de los polvos no molidos, previamente recocidos bajo flujo de argón durante 1 hora a 600°, 800° y 1200°C. Los resultados del polvo molido se muestran en la Fig. 7.

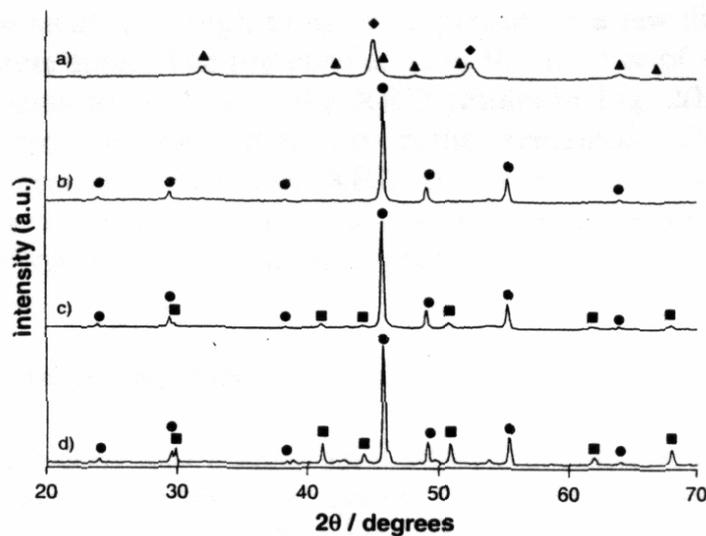


Fig 7. XRD del polvo: molido (a) ; recocido durante 1 hora a: 600° (b), 800° (c) y 1200° (d); ▲ TiO₂ , ◆ Al , ■ Al₂O₃ , ● Al₃Ti .

De los trazos obtenidos, se comprueba que el polvo molido contiene picos de TiO₂ y Al, sin que ninguna otra fase esté presente. Los picos del rutilo se presentan débiles, lo cual es típico de los polvos molidos. Ambas fases mostraron, de forma

comparativa, picos anchos, indicando que habían sufrido un refinamiento en el tamaño del cristal durante la molienda. La estimación del tamaño de cristal realizada mediante la ecuación de Sherer [13] dio tamaños de 17 nm para el rutilo y 16nm para el Al, siendo estos valores menores que los de los polvos iniciales (62 y 81nm, respectivamente), con un mayor decremento del tamaño para el aluminio debido a una combinación de varios factores. La mayor cantidad de aluminio en los polvos iniciales conduce a mayores impactos sobre partículas de aluminio que sobre las de rutilo. La mayor ductilidad del aluminio podría hacer que éste sufriera mayor deformación plástica que el rutilo, comparativamente más frágil, dando una reducción en el tamaño del cristal por la introducción de defectos. Según estudios precedentes [14], en sistemas de dos fases, los materiales más blandos tienden a amorfarse más rápidamente, sin considerar la ductilidad relativa de las fases.

Calentando la muestra molida a 500°, justo por debajo de la temperatura de comienzo de la reacción, según resultado obtenido del DTA, Fig. 5, se mostraba algún crecimiento de grano tanto para el aluminio como para el rutilo, pero ninguna nueva fase llegó a ser aparente.

Calentando a 600°, justo sobre la temperatura de pico del DTA, obtenemos la gráfica (b) de la Fig. 7, donde se puede apreciar una sola fase aparente, el Al_3Ti , por lo que el rutilo y el aluminio han sido consumidos por la reacción.

Recalentando posteriormente durante 1 hora a 800° y a 1200° para causar crecimiento de grano en otras fases, obtenemos las gráficas (c) y (d) en donde se aprecia un ligero crecimiento de grano del Al_2O_3 para 800° que se incrementa para 1200°. Dicho comportamiento indicaría que la alúmina estaría presente a 600° pero o era amorfa o nanocrystalina.

Algunos picos muy pequeños llegan a ser evidentes a 1200° , posiblemente por presencia de rutilo y a TiN, en ausencia de suficientes picos que lo confirmaran. La presencia de rutilo es inesperada como lo ha sido el observar el significativo crecimiento del cristal a 800° [15], pero está ausente en (c). La presencia de TiN puede ser indicativo de una pequeña cantidad de nitrógeno en el gas de aportación. Es también posible que el metal Ti fuera formado como intermediario en la reacción, y en ausencia de suficiente aluminio, debido a la capa de óxido en el polvo metálico usado, permaneció no aleado tras la reducción. La subsiguiente exposición al aire podría haber causado la reacción con nitrógeno y oxígeno, formando el TiN y TiO_2 observado.

La mezcla no molida de aluminio y rutilo fue también recalentada a temperaturas de hasta 1200° , y las trazas XRD se muestran en la Fig. 8.

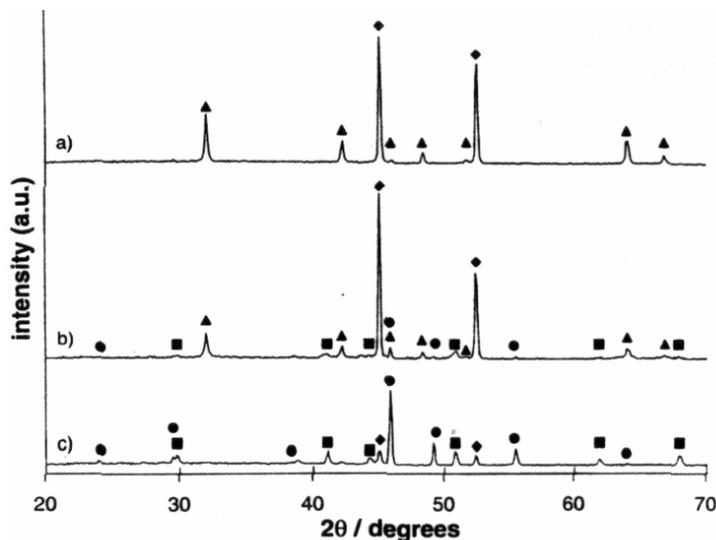


Fig 8. XRD del polvo: no molido (a); recocido durante 1 hora a : 800° (b), 1200° (c) ;

▲ TiO_2 , ◆ Al , ■ Al_2O_3 , ● Al_3Ti .

Claramente, a 600° , traza (a), no hay efecto discernible sobre el sistema, siendo el TiO_2 y el Al las fases únicamente presentes. A 800° , los picos para la alúmina y el

Al_3Ti empiezan a aparecer pero son muy débiles. También es evidente una reducción en los picos del rutilo si los comparamos con los del aluminio, indicativo probablemente de consumo por reacción. Recalentando durante 4 horas a 800° , se mostró incrementos en el Al_2O_3 y en Al_3Ti y un decremento en rutilo y aluminio. Claramente, el recalentamiento durante un período mayor incrementó la extensión de la reacción.

La ligera reacción que ocurría no fue observada como un evento en el DTA, Fig 5, debido probablemente a la baja extensión de la reacción y al pequeño alcance de la energía puesto en juego. Esta reacción no era evidente a 600° , donde habría solamente puntos de contacto entre partículas, mientras que por encima del punto de fusión del aluminio, la superficie de las partículas de Ti estarían parcialmente cubiertas por el aluminio dando una mayor área entre caras. Adicionalmente, la reacción está ciertamente controlada por difusión en estado sólido, y el incremento de la temperatura haría esperar una mejora de este fenómeno.

Tras 1 hora a 1200° , se obtendría la traza (c), donde los picos del TiO_2 están ausentes y los del Al aún presentes pero disminuidos de forma notable. El Al_3Ti y la alúmina ahora muestran los picos más intensos, confirmando que la reacción ha ocurrido. La presencia continuada de aluminio y la ausencia de rutilo implicaría que hay una fase intermedia consistente en un producto procedente de la reducción del rutilo. Como no hay picos sin identificar, la fase intermedia o es amorfa o insuficientemente abundante como para ser detectada por el XRD.

Está claro por tanto que la molienda tiene un efecto significativo sobre la reacción dentro del sistema, haciendo que la reacción ocurra con una disminución de unos 350° para el polvo molido con respecto al polvo sin moler. Las exotérmicas observadas en ambas, polvo molido y sin moler, están debidas aparentemente a la

misma reacción general, aunque la energía desarrollada por el polvo no molido es menor que para el molido.

El XRD ha mostrado por tanto que ninguna reacción se observa en la muestra molida hasta que la exotérmica es alcanzada, mientras que una lenta reacción fue evidente 200° por debajo de la exotérmica para la muestra no molida, y probablemente sea la razón de la diferencia aparente en la energía liberada por los dos polvos durante la principal reacción exotérmica.

Igualmente, Welham [12] realizó análisis mediante XRD para ver la influencia en el tiempo de molienda. Los diagramas XRD tras 1 hora y 100 horas de molienda se muestran en la Fig. 9(a) y (b), respectivamente. Se observa claramente que incluso tras 100 horas de molienda, no hay evidencia de reacción, mostrándose solamente picos para el aluminio y el rutilo.

Cuanto mayor es el tiempo de molienda, mayor ensanchamiento de todos los picos, lo que indica que se produce una disminución en el tamaño de cristal.

Ocurre contaminación de los polvos por hierro debido al desgaste de las bolas del molino por lo prolongado de las moliendas y se aprecia con un pico en $2\theta = 52.377^\circ$, estando tapado por los picos del aluminio por lo que la confirmación de la presencia de hierro no puede ser realizada por XRD.

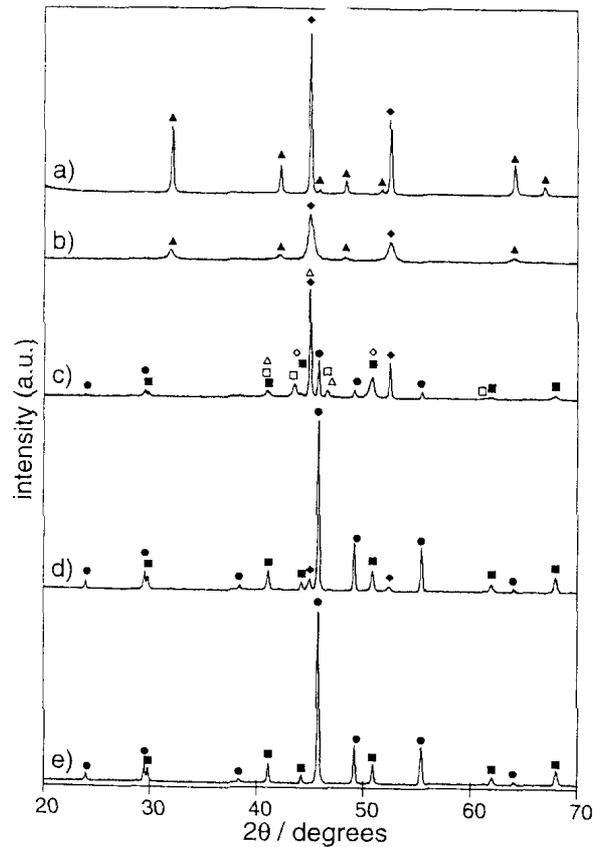


Fig 9. XRD del polvo molido: 1 hora (a) ; 100 horas (b) ; 1 hora y calentado a 900° (c); 1 hora y calentado a 1200° (d); 100 horas y calentado a 1200° (e). ▲ TiO_2 , ◆ Al , ■ Al_2O_3 , ● Al_3Ti .; □ Ti; ◇ TiO; y Δ Ti_2O .

El polvo molido durante 1 hora fue calentado a 900° y el diagrama XRD correspondiente, Fig. 9(c), muestra que el pico principal se corresponde con el aluminio, confirmando que el aluminio permanece tras la primera reacción. No hay rutilo preente, lo cual indica que la primera exotérmica consumió el rutilo, a pesar de la significativa fracción de aluminio remanente. Claramente, la primera exotérmica causó la reducción del rutilo en otra fase ya que están presentes picos cercanos al pico principal de TiO, TiO_2 y Ti, pero no suficiente para una atribución definitiva. Los picos remanentes son debidos a las fases Al_3Ti y Al_2O_3 . Por tanto, se sugiere que al menos dos reacciones

ocurren durante la exoterma inicial, la reacción principal y la reducción del rutilo para formar óxidos de titanio y posiblemente titanio elemental. El rutilo recibe una reducción secuencial a través de óxidos de forma general $Ti_n O_{2n-1}$ hasta $n=1$ y formas de Ti_2O [16] y se puede pensar que es lo que ocurre en este caso. La muestra de 2 horas calentada hasta 900° muestra similar conducta en cuanto al DTA y el XRD proporciona idénticas fases a la muestra de 1 hora, aunque los picos de las fases intermedias son menos intensos y para la alúmina y el Al_3Ti más intensos. La segunda exotérmica tras 1 hora de molienda es la reducción de las fases de óxido de titanio a Al_3Ti . La gran energía asociada al segundo pico sugiere que la etapa inicial de reducción supone coger menos oxígeno del óxido de titanio que en la segunda etapa. Esto se corrobora con la presencia de una fracción más pequeña de aluminio remanente tras el calentamiento a 1200° . Por tanto, parece probable que las fases intermedias de titanio que se observan son solamente parte de un mayor conjunto de fases de óxidos de titanio $Ti_n O_{2n-1}$. Sin embargo, o bien estas fases son poco abundantes o de tamaño de cristal tan pequeño que no son detectadas por el XRD.

Como conclusión, Welham [12] defiende que el mayor efecto de la molienda durante el período inicial no es una modificación en la cristalinidad del sistema. En las 2 horas iniciales de la molienda, el aluminio y el rutilo llegan a mezclarse cada vez más, se forman partículas de hasta $200\mu m$ y el titanio y el aluminio se distribuyen de forma homogénea. El incremento del tamaño de partícula no puede ser responsable por la intensificación del incremento térmico o el efecto habría disminuido para tiempos de moliendas superiores a 20 horas cuando ocurre reducción de tamaño. La ausencia de partículas separadas de TiO_2 implica que la molienda está favoreciendo su formación. Cuando dos partículas de aluminio impactan, una nueva partícula más grande se forma,

obteniendo el evidente incremento de tamaño para moliendas de hasta 20 horas. La homogeneidad de los elementos es el factor más importante en la intensificación de la reacción con un incremento del área interfacial y una disminución de los caminos de difusión, jugando un mayor papel en la disminución de la temperatura de reacción. Más allá de las primeras 5 horas de molienda, la distribución del rutilo y el aluminio no tiene cambios aparentes, lo que implica que la mayoría de la mezcla del sistema ocurre durante tiempos cortos de molienda. La disminución en la temperatura de reacción observada durante la primera y segunda hora de molienda sugiere que incluso un tiempo corto de molienda intensifica la mezcla en alguna extensión.. Así, el mayor efecto de la molienda en la reducción del rutilo por el aluminio para formar Al_2O_3 y Al_3Ti ocurre durante las 5 horas iniciales, con una disminución en la temperatura de reacción de 1000° a 650° . También se demuestra [12] que las moliendas durante 5 horas causan significantes entremezclas de las fases originales, las cuales no son evidentes en tiempos más cortos de molienda, y se produce una intensificación en la reacción atribuido al incremento del transporte a lo largo de los defectos en la estructura cristalina y en un incremento en el área interfacial entre el rutilo y el aluminio.

Capítulo 3.

MATERIALES

3.1 POLVO DE ALUMINIO EN ESTADO DE RECEPCIÓN Al (E.R.)

El polvo de aluminio utilizado es el típico suministrado comercialmente, de pureza relativa para que la presencia de impurezas no intervengan en las propiedades del material y alteren los resultados de la investigación..

La denominación del material es ECKA aluminium AS 61, siendo designado en esta investigación como Al(E.R.) (Aluminio en Estado de Recepción). Éste es un polvo de aluminio fabricado por atomización de aluminio fundido con aire comprimido, de pureza nominal superior al 99.5%.

La empresa que lo fabrica y suministra es la alemana ECKART-WERKE. Dicho fabricante indica que el polvo cumple con la especificación DIN-Estándar 1712/1 sobre el aluminio de pureza comercial, siendo las impurezas permitidas las mostradas en la Tabla I, y mostrándose la granulometría suministrada por el fabricante en la Tabla II.

Símbolo	Cantidad en % de masa
Si	0.25
Fe	0.35
Zn	0.05
Cu	0.02
Ti	0.02
Otros (sólo)	0.03
Otros (total)	0.50

Tabla I. Impurezas permitidas para los aluminios de pureza comercial según DIN-Estándar 1712/1

Granulometría, seco (DIN 4188)	Resultado
Pasando 125 μm (%)	99
Densidad aparente (g/mm^3)	0.95
Densidad de golpeo (g/mm^3)	1.45
Fluidez: 50g / \varnothing 5mm (segundos)	No fluye
Tamaño medio de la partícula (Fisher): dF (μm)	20

Tabla II. Análisis granulométrico de Al (E.R.) suministrado por el fabricante

Estas son las principales características del polvo Al (E.R.) suministradas por el fabricante. Se recogen a continuación los resultados obtenidos de los análisis realizados en el Departamento [¿?] sobre dicho polvo.

a) Composición química

Tras un análisis se determinaron las principales impurezas, siendo la principal el hierro, con una cantidad del 0.15%. Las demás impurezas se encontraron en unas cantidades muy inferiores.

b) Granulometría

La granulometría obtenida se muestra en la Tabla III. Se observa que un 99.46% de la masa de polvo tiene un tamaño menor de 180 μm , el 98.92% menor de 106 μm y un 59.18% es más fino que 45 μm . Por tanto, se puede concluir a la vista de estos resultados que el polvo suministrado es un polvo con un tamaño medio de 42 μm con una distribución amplia.

INTERVALOS DE DIÁMETRO (μm)	MASA EN INTERVALO (%)	DIÁMETRO (μm)	MASA ACUMULADA (%)
+170	0.010		99.56
-170 + 150	0.06	<170	99.46
-150 + 100	0.48	<150	99.40
-100 + 62	21.26	<62	98.92
-62 + 45	18.48	<45	77.66
-45	59.18	<45	59.18
Diametro medio (μm) equivalente		42	

Tabla III. Masa de polvo en intervalo (%), masa acumulada (%) y diámetro medio equivalente del polvo Al (E.R.).

c) Morfología y microestructura de los polvos Al (E.R.)

La morfología se ilustra mediante imagen de microscopía SEM de la Fig 10. El polvo es de color gris brillante y a microscopía óptica se ve un polvo formado por partículas de masa aleatoria, de forma irregular, redondeada y con superficies metálicas brillantes. La forma irregular que se observa en la microscopía SEM se debe a que son polvos atomizados, por lo que forman una capa de óxido durante la solidificación. Dicha capa previene la esferoidización de las gotas de aluminio fundido por tensión superficial.

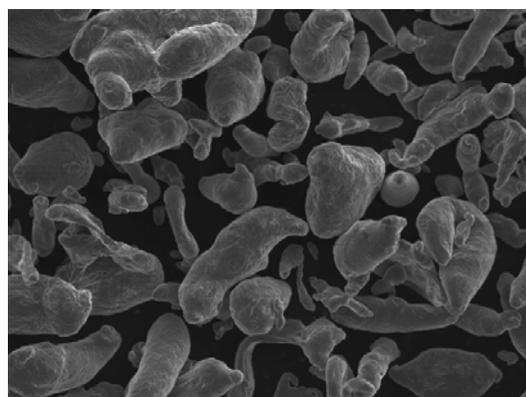


Fig 10. Morfología del polvo Al (E.R.) mediante microscopía SEM a 500 x

d) Otras características del polvo Al (E.R.)

Se recogen en la Tabla IV los valores de otras características del polvo de aluminio como son la densidad de golpeo, la densidad aparente, la fluidez y la microdureza HV 0.02 como resultado de la investigación realizada en el Departamento anteriormente citada.

Propiedad	Resultado
Densidad aparente (g / cm ³)	0.97 (= 35.9%)
Densidad de golpeo (g / cm ³)	1.50 (=55.6%)
Fluidez	No fluye
Microdureza HV 0.02	19.6 ± 2

Tabla IV. Características del polvo de aluminio E.R.

Se aprecia como los valores de la densidad aparente y de golpeo coinciden muy bien con los dados por el fabricante, Tabla II. También se aprecia el bajo valor alcanzado en la microdureza.

3.2 POLVO DE TiO₂

El dióxido de titanio existe como mineral: el Rutilo (una de sus tres formas cristalinas), pero un 95% del dióxido de titanio se fabrica industrialmente. Se utiliza como aislante eléctrico a temperatura ambiente debido a su baja conductividad eléctrica. La resistencia eléctrica del TiO₂ es sensible a los entornos gaseosos por lo cual puede utilizarse como sensor de oxígeno. Las investigaciones actuales intentan utilizar el TiO₂ como catalizador para la eliminación de los óxidos de nitrógeno en los escapes de las centrales eléctricas.

El uso más común del polvo de TiO₂ es como pigmento para pinturas, plásticos y papeles debido a su alto índice reflectante y a su escasez de absorción de luz visible. Resulta sencillo fabricarlo al tamaño requerido (alrededor de 0.2 micras) y es estable y no tóxico.

En esta investigación se ha partido de cuatro posibles fuentes de polvo de TiO₂ correspondiéndose cada una de ellas con una de las etapas de elaboración de TiO₂ como pigmento industrial de la empresa TIOXIDE:

- Pulpa de TiO₂ : 345g/l TiO₂ , 20g/l H₂SO₄
- TiO₂ Calcinado Alto Rutilo: 99% TiO₂ , 99.5% Rutilo
- TiO₂ Calcinado Bajo Rutilo: 99% TiO₂ , <20% Rutilo
- TiO₂ Pigmento Final

A cada uno de ellos les ha realizado un análisis mediante XRD para conocer más exactamente su composición.

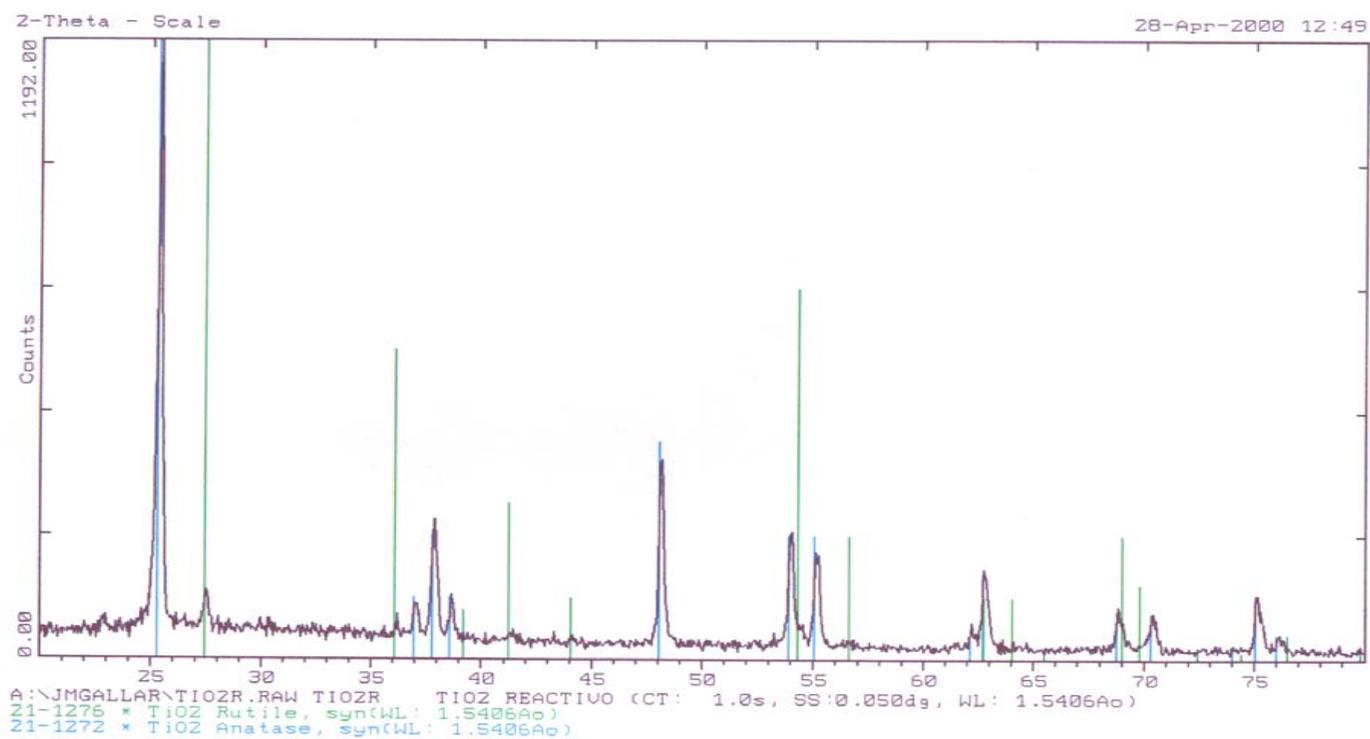


Fig 11. Gráfica XRD de la Pulpa de TiO_2

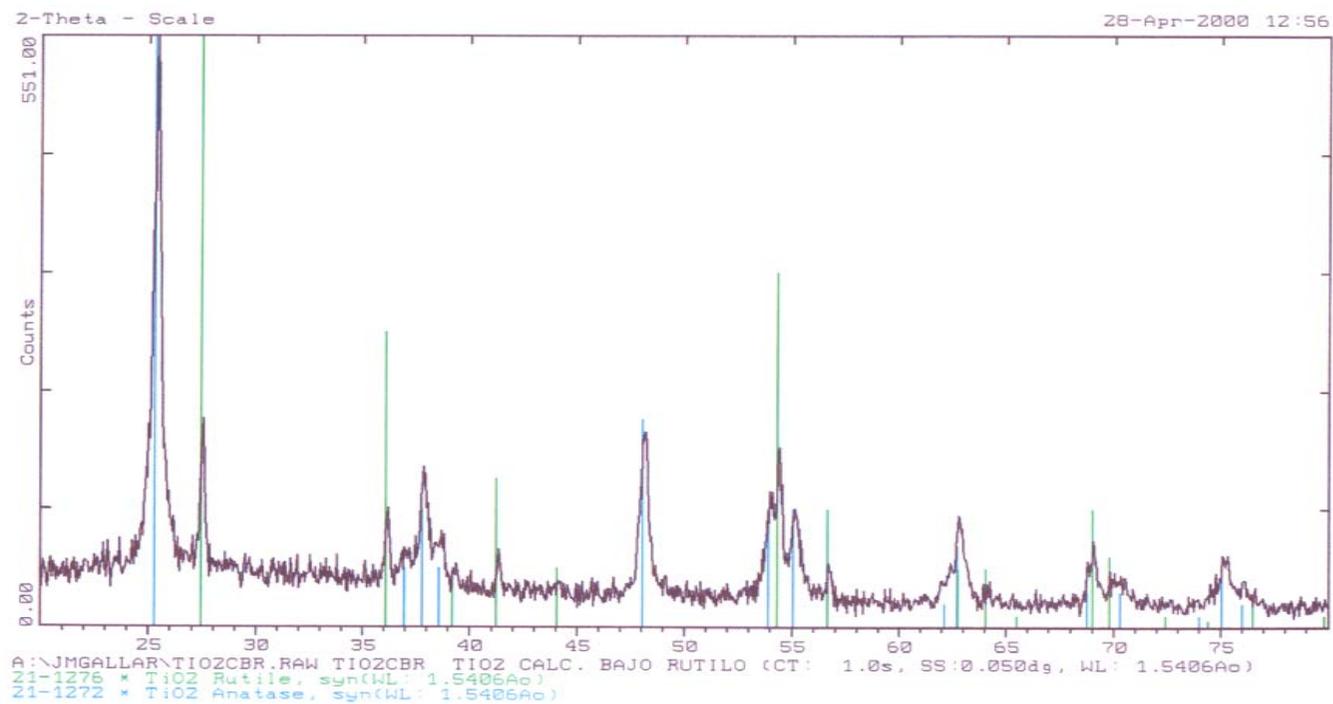


Fig 12. Gráfica XRD de TiO_2 Calcinado Bajo Rutilo

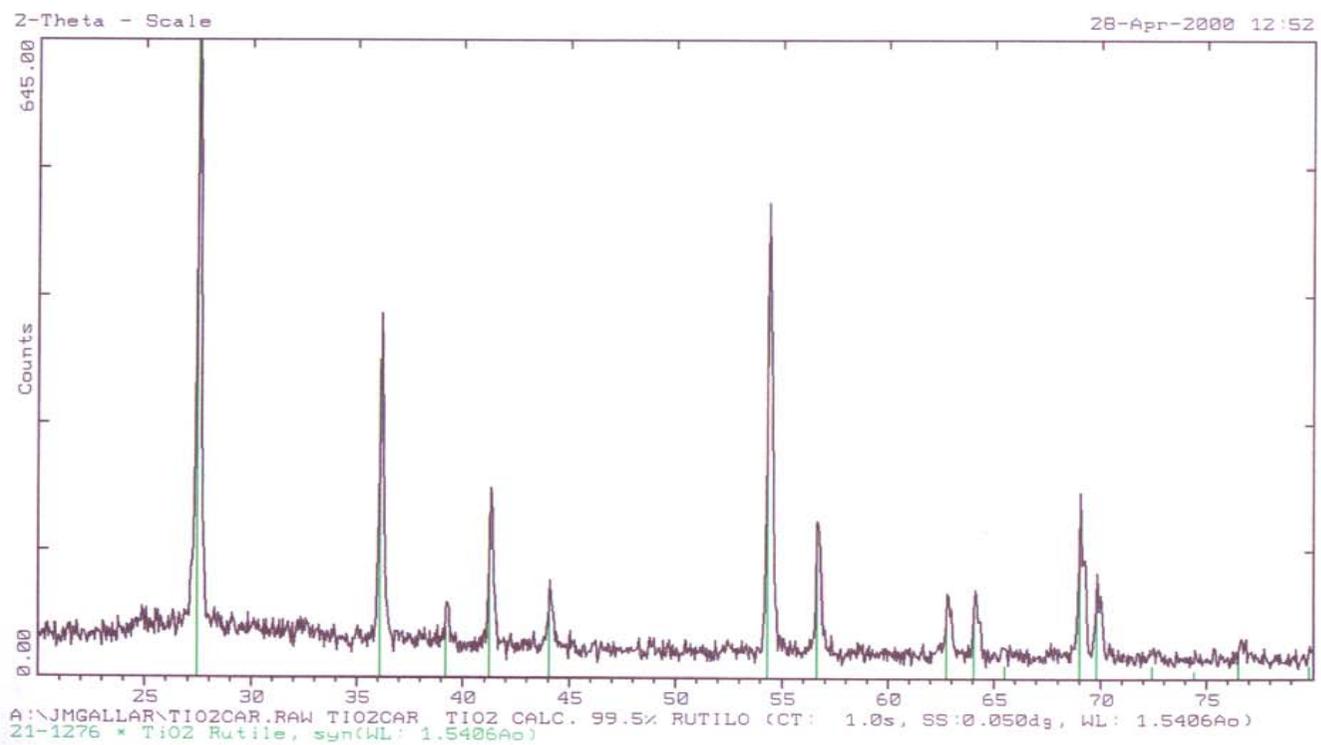


Fig 13. Gráfica XRD de TiO₂ Calcinado Alto Rutilo

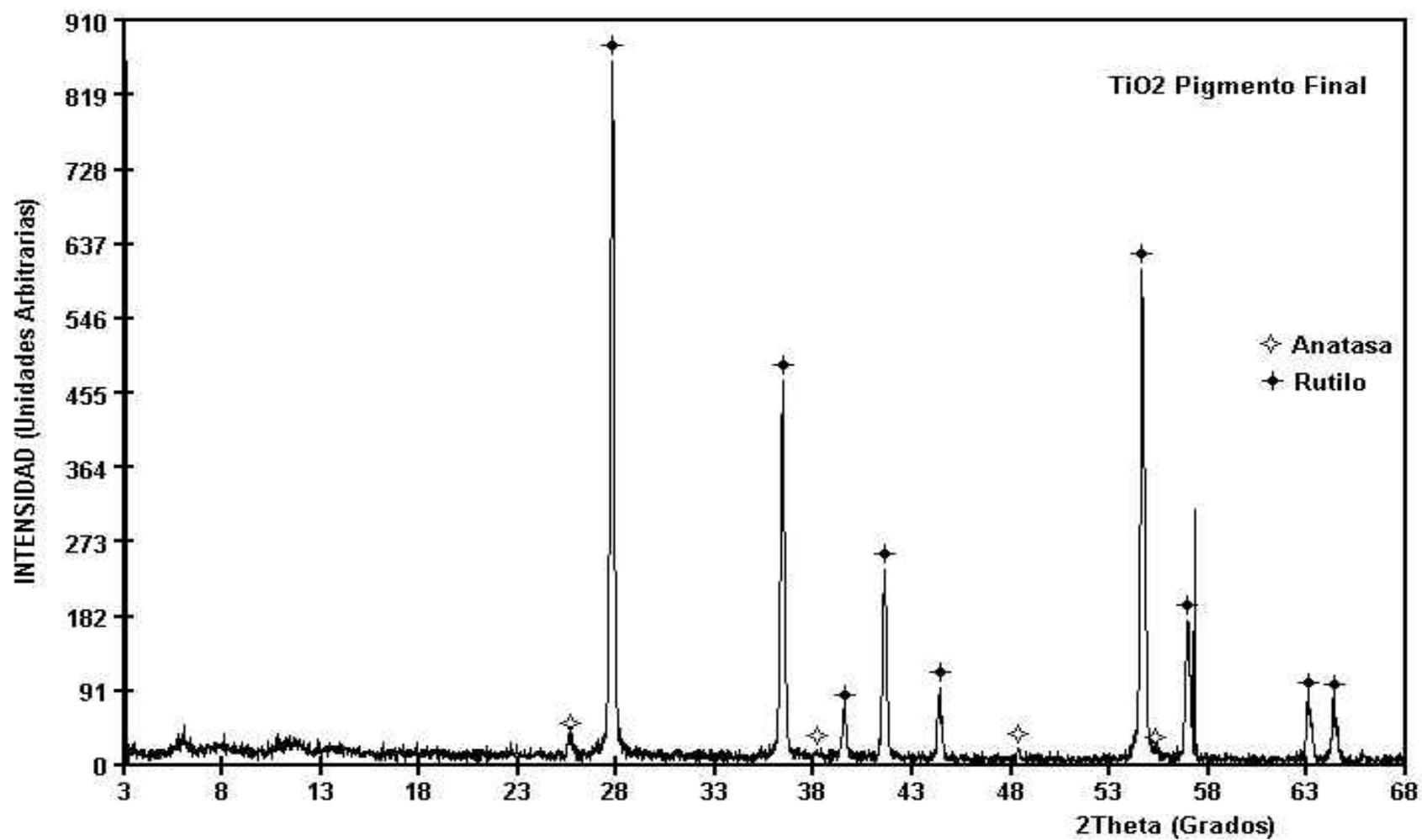


Fig 14. Gráfica XRD de TiO₂ Pigmento Final

El criterio que se ha seguido a la hora de elegir cual polvo de TiO_2 se utilizaría en la molienda ha sido el de mejor accesibilidad en el mercado, esto es, el pigmento final.

Igualmente se realizó una granulometría de dicho polvo:

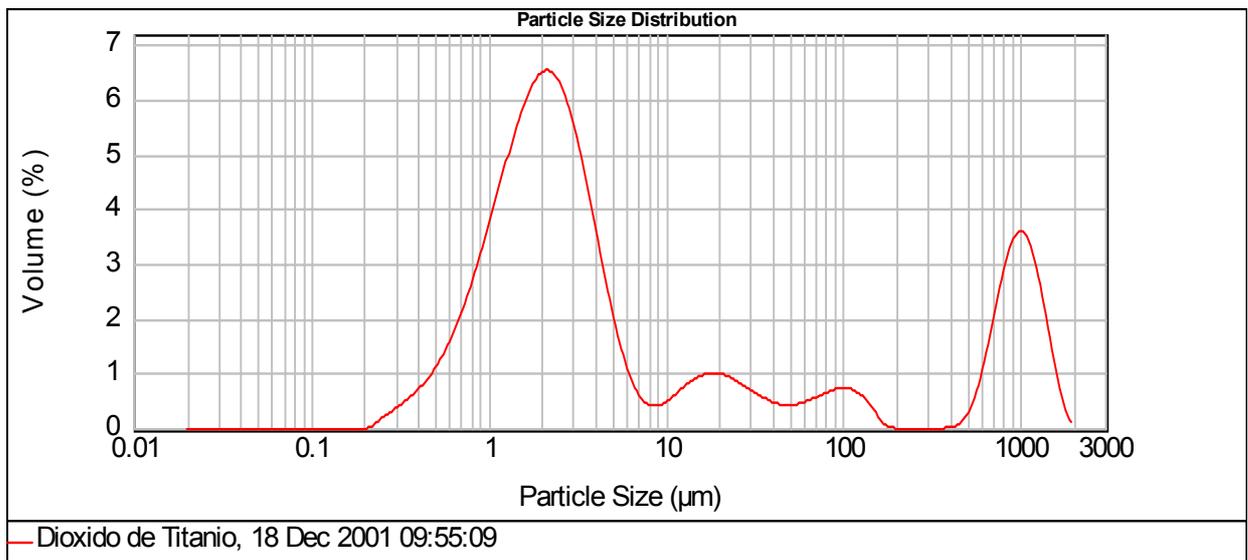


Fig 15. Granulometría del polvo TiO_2 Pigmento Final

De dicha granulometría se observa que el polvo es muy fino, aunque se aprecia la presencia de partículas de mayor tamaño, posiblemente aglomeraciones debido a la humedad ambiente. El tamaño medio de partícula es de 2.75 micras.

3.3 CERA EN POLVO

Como agente controlador del proceso (A.C.P.), tanto para la lubricación durante las moliendas como para las paredes de las matrices de prensado, se ha utilizado Cera Micropolvo CPM para pulvimetalurgia de la empresa HOESCHST, una etilen bis-estearoil-amida.

Se trata de una cera que se emplea mucho en pulvimetalurgia convencional por sus buenas propiedades como lubricante y por la característica de “quemarse” totalmente (100%) por debajo de los 500°C, sin depositarse en las paredes del horno o en otros conductos.

Durante la molienda, la cera reacciona con las partículas del polvo, evitándose así la soldadura de éstas con las piezas del molino. Por tanto es utilizada como A.C.P. de “fractura-soldadura”.

En la Tabla V se presentan las principales propiedades de la cera, así como su formulación química.

Propiedad	Resultado
Densidad a 20°C, g / cm ³	1
Densidad aparente, g / cm ³	0.3
Tamaño máx., μm	40
Tamaño medio, μm	15
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅
Comportamiento termogravimétrico	100% a 500°C

Tabla V. Propiedades principales de la cera micropolvo CPM para pulvimetalurgia de HOECHST

Capítulo 4.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las distintas experiencias que se han realizado en esta investigación han tenido por objeto la obtención, caracterización y procesado de las aleaciones Al-5% (en peso) de titanio en forma de TiO_2 y Al-10% (en peso) de titanio en forma de TiO_2 , por vía pulvimetalúrgica, a partir de un polvo obtenido por medio de aleado mecánico en vacío y un procesado posterior basado en un ciclo de doble prensado en frío y sinterización.

Para ello se ha partido de una mezcla de polvo de aluminio, polvo de TiO_2 (pigmento final) y cera, cuyas propiedades principales y características se han expuesto en el capítulo anterior. A continuación se han realizado las distintas moliendas en un molino de bolas de alta energía Attritor y con la cera en polvo como A.C.P., en alto vacío (10^{-4} mbar) durante toda la molienda.

En una segunda fase se ha procedido a la caracterización del polvo molido, determinando para ello algunas características como son la granulometría, fluidez, densidad aparente, densidad de golpeo, microdureza y características morfológicas y microestructurales.

Una vez caracterizado el polvo, se ha realizado las desgasificaciones a diversas temperaturas ($500^{\circ}C$, $575^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ y $625^{\circ}C$). Del polvo obtenido se ha tomado una muestra para hallar la curva de compresibilidad de la que se ha determinado la presión de compactación que se ha usado en la primera compactación del ciclo doble.

A partir del polvo desgasificado a distintas temperaturas se ha realizado el procesado de las probetas de tracción y probetas de dureza en caliente mediante un ciclo doble de prensado y sinterización. Con las distintas probetas se procede a realizar los ensayos de tracción para determinar la carga de rotura y el alargamiento, y a realizar los ensayos de dureza en caliente.

En los siguientes apartados se desarrollarán solamente los métodos empleados que no estén incluidos en el Manual de Procedimientos del Laboratorio, elaborado por el Departamento [18] y en el que se incluye toda la metodología experimental empleada habitualmente en el procesado pulvimetalúrgico. A dicho Manual se hará referencia con asiduidad a la hora de referirse a los procedimientos experimentales.

Para la identificación de las diferentes series se ha utilizado la nomenclatura mostrada en la Tabla VI. En ella se distingue las dos composiciones utilizadas, Al-5Ti(TiO₂) y Al-10Ti(TiO₂) , para cada desgasificación, indicando cada una el respectivo porcentaje en peso de Ti en forma de TiO₂ que contiene el polvo de partida.

Desgasificación	Notación	
	Al-5Ti(TiO ₂)	Al-10Ti(TiO ₂)
Sin desgasificar	Al-5Ti(TiO ₂)/s.d.-Vacío	Al-10Ti(TiO ₂)/s.d.-Vacío
500°C	Al-5Ti(TiO ₂)/500-Vacío	Al-10Ti(TiO ₂)/500-Vacío
575°C	Al-5Ti(TiO ₂)/575-Vacío	Al-10Ti(TiO ₂)/575-Vacío
600°C	Al-5Ti(TiO ₂)/600-Vacío	Al-10Ti(TiO ₂)/600-Vacío
625°C	Al-5Ti(TiO ₂)/625-Vacío	Al-10Ti(TiO ₂)/625-Vacío

Tabla VI. Notación de las distintas series de polvos estudiadas en esta investigación

4.1 MOLIENDA

La molienda es el proceso en el cual se introduce una determinada cantidad de polvo de aluminio, de TiO_2 y de cera en un molino de bolas de alta energía, el cual dispone de un brazo agitador accionado por un motor eléctrico. En el movimiento giratorio del brazo, a través de unas paletas acopladas al mismo, se produce la unión íntima de las partículas de aluminio y del TiO_2 , con una posible descomposición del TiO_2 , dando lugar a una microestructura fina como consecuencia del choque de las partículas con las bolas de acero endurecido que contiene la vasija del molino.

En la Tabla VII se indican las características de las moliendas realizadas:

Molienda	Relación de carga (R)	Carga de bolas (g)	Carga de polvos (g)	Masa de aluminio (g)	Masa de TiO_2 (g)	Masa de Cera (g)
Al-5Ti(TiO_2)	50	3600	72	64.2	5.64	2.16
Al-10Ti(TiO_2)	50	3600	72	58.92	10.92	2.16

Tabla VII. Relación de masas utilizadas para las dos series de moliendas

Se realizaron dos moliendas para cada serie con las masas indicadas en la anterior Tabla. El uso de un 3% de peso en cera tiene como causa el de lubricar para que no se produzcan soldaduras durante la molienda, como así ocurrió al utilizar solamente un 1.5%.

En todo momento se procedió según el Manual de Procedimiento del Laboratorio [18] en su capítulo de Moliendas.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

Una vez finalizada la molienda y obtenido el polvo molido, se ha procedido a caracterizar dicho polvo. Sólo se han considerado las propiedades que más información pueden arrojar sobre el polvo, para una descripción básica de éste. En este sentido, se ha escogido la granulometría, fluidez, densidad aparente y de golpeo, microdureza y el análisis de la microestructura y morfología (Microscopía Óptica, SEM, XRD) y térmico(DSC). Menos para el XRD y el DSC, se ha seguido la metodología indicada por el Manual de Procedimiento del Laboratorio :

a) Granulometría

En la determinación de la granulometría de los polvos molidos se ha empleado el método de tamizado en seco de acuerdo con la norma ASTM B214-86 [19].

b) Fluidez

Es la capacidad del polvo de fluir a través de un orificio practicado en la base de un recipiente cónico donde se encuentra el polvo. Para su determinación se ha seguido la norma ASTM B213-83 [20].

c) Densidad aparente

Se define como la masa por unidad de volumen de la misma, incluyendo la porosidad, por lo que como volumen se toma el del recipiente donde se encuentre contenido el polvo. Para su determinación se ha seguido la norma ASTM B212-89 [21].

d) Densidad de golpeo

Es la densidad de una determinada muestra de polvo a la cual se le ha sometido a una serie de golpes en un vibrador. Para su determinación se ha seguido la norma ASTM B527-85 [22].

La medida de la densidad de golpeo, y su relación con la densidad aparente, proporciona una medida de la compactabilidad del polvo por vibración, esto es, sin aplicación de presión.

e) **Microdureza**

Dado el tamaño medio de partículas del polvo aleado mecánicamente, ha sido necesario utilizar huellas, esto es, cargas, muy pequeñas para la determinación de la dureza del polvo. En esta investigación se ha hecho uso del ensayo de microdureza Vickers. La metodología está recogida en el Manual de Procedimientos del Laboratorio [18].

4.2.1. CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un mismo programa de temperatura controlado.

La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial (DTA) estriba en que el primero es un método calorimétrico en el cual se miden diferencias de energía. Por el contrario, en análisis térmico diferencial se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. El DSC ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos.

Se utilizan dos tipos de métodos para obtener datos en DSC. En el método de la potencia compensada la muestra y el material de referencia son calentados por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En el método de flujo de calor se mide la diferencia

de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es bastante diferente.

El DSC tiene como aplicación el estudio de las posibles variaciones que pueda sufrir una aleación por el hecho de ser sometidos a un estado térmico. Cualquier cambio físico o químico que experimente la aleación puede ser detectado fácilmente mediante el cambio energético que sufre, y ser registrado en un termograma. Permite calcular, además, las temperaturas de transformación y la energía asociada a cada transición en ausencia de carga. La entalpía de transformación se puede calcular puesto que el área de los picos registrados en las transiciones térmicas es proporcional a la energía asociada a las mismas. Estas variaciones detectadas son una medida de lo que ocurrirá durante los procesos de calentamiento a que serán sometidos los polvos en su procesado, bien durante la desgasificación o durante la sinterización.

El equipo utilizado en esta investigación es un DSC de TA Instruments, modelo DSC 2920 CE ubicado en los laboratorios de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.

Para la medición se partió de muestras de unos 30mg y una velocidad de calentamiento de 20°C/min partiendo de temperatura ambiente y llegando hasta los 600°C. Los resultados se registran en un termograma y son analizados por software mediante el programa de análisis de datos Universal Analysis NT .

4.2.2. TÉCNICAS ELECTRÓNICAS DE CARACTERIZACIÓN. SEM Y XRD

4.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 KeV y en un vacío de entre 10^{-7} y 10^{-10} bars se hace incidir sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, y a través de un sistema de deflexión se produce el barrido del haz electrónico en un conjunto de líneas paralelas.

Como resultado de la interacción electrones-muestra, se producen una serie de fenómenos entre los que cabe destacar:

- (1) dispersión hacia atrás del haz de electrones incidentes por efecto del rebote sobre los átomos de la muestra, originando el haz de electrones retrodispersados de alta energía, **BSE**;
- (2) emisión de electrones de la superficie de la muestra por efecto de la inestabilidad energética producida en un átomo en el que ha penetrado un electrón incidente de gran energía, originando el haz de electrones secundarios con energías de unos pocos eV, **SE**;
- (3) emisión de rayos-x, por efecto de la relajación del átomo en el que ha penetrado un electrón a gran velocidad, originando una emisión de fotones de energías en el rango de los rayos-x, **EDS**, obteniéndose un espectro de intensidad de señal en unos valores característicos de cada elemento de los que están presentes en la zona irradiada.

En la Fig. 16 se representan estas emisiones procedentes de la muestra.

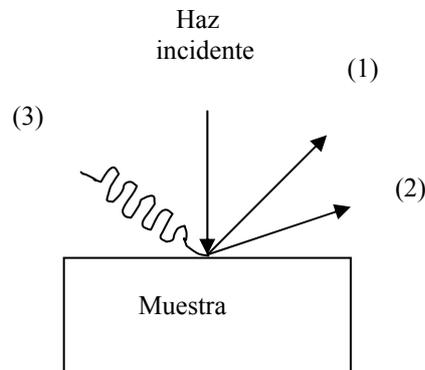


Fig 16. Emisiones procedentes de la muestra

La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y amplifica; las variaciones de su intensidad, a medida que el haz incidente barre la superficie, se utilizan para variar la intensidad de la traza en un tubo de rayos catódicos que barre en sincronía con la sonda. De este modo se establece una correspondencia directa entre las posiciones de la sonda en la superficie de la muestra y la imagen fluorescente en el tubo de rayos catódicos.

Modos de operación

Como resultado de las interacciones entre el haz de electrones incidentes con la muestra, existen una serie de emisiones que, junto con un sistema de detección adecuado para cada una de ellas, permiten obtener distintos tipos de información complementaria sobre la muestra. Los detectores que más frecuentemente se adaptan a un microscopio electrónico son el detector de electrones retrodispersados, el de electrones secundarios y el de rayos-x.

- **Modo Emisivo** : la imagen se forma con la totalidad de los electrones procedentes de la misma, esto es, electrones retrodispersados y secundarios. Con una polarización adecuada del detector se pueden obtener imágenes sólo con una de esas emisiones.
 - Electrones retrodispersados (BSE): el número de electrones retrodispersados ó su intensidad depende del número atómico Z de los átomos de la muestra, aumentando al hacerlo Z , por lo que con estos electrones se puede realizar un contraste debido a las diferencias de composición ó heterogeneidades de la muestra.
 - Electrones secundarios (SE): permite apreciar detalles de imágenes de apariencia tridimensional.
- **Modo conductivo**: la corriente total que pasa a tierra a través de la muestra, corriente absorbida, es la diferencia entre la incidente y las corrientes secundaria y retrodispersada. Una imagen que depende de la corriente neta absorbida es en general el negativo de la generada en el modo emisivo. En muestras semiconductoras, se crean corrientes locales inducidas por el haz de electrones debido a la producción de pares hueco-electrón, lo que suministra una información adicional. Por este motivo esta técnica es de especial utilidad en el estudio de los semiconductores.
- **Modo de Catodoluminiscencia**: muchos materiales, con una separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción igual o superior a 1eV, emiten luz visible cuando son excitados por un haz de electrones. Este fenómeno recibe el nombre de catodoluminiscencia. La señal luminosa es muy sensible a los cambios que se introduzcan en la estructura de bandas del material. Estos cambios pueden ser debidos a impurezas (átomos aislados ó precipitados) y/o a defectos estructurales tales como dislocaciones. La catodoluminiscencia, al igual que la fotoluminiscencia, puede

considerarse como la emisión luminosa debida a la relajación radiactiva de estados excitados.

- **Modo de Rayos-x:** los rayos-x son ondas electromagnéticas con una energía comprendida entre 1 y 500KeV, es decir, con longitudes de onda entre dos y cuatro órdenes de magnitud más cortas que la de la luz visible. Los rayos-x se generan por la desaceleración de los electrones que inciden sobre la muestra y por la excitación de los electrones internos de los átomos que componen el material. El primer proceso da lugar a un espectro continuo cuyo límite en la parte de altas energías viene determinado por la energía de los electrones incidentes. El segundo proceso aparece cuando la energía de los electrones sobrepasa un cierto valor crítico, característico de los átomos que forman la muestra; en estas condiciones se observan una serie de líneas superpuestas al espectro continuo. Estas líneas se clasifican en K, L, M, etc., en orden de longitudes de onda crecientes y son características de cada elemento puesto que la separación entre los distintos niveles de energía dependen del número atómico Z de cada uno de ellos. El número de líneas que aparecen en el espectro depende de la energía del haz de electrones. De este modo se puede realizar un análisis cualitativo ó cuantitativo acerca de los constituyentes de la muestra en una zona específica ó de un punto de la misma.

Equipo

- Microscopio MEB Philips, modelo XL-30.
- Analizador EDAX Philips PV 99, modelo 144-10.

Estos equipos están ubicados en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Sevilla, sito en la Facultad de Física.

4.2.2. Difracción de rayos-x (XRD)

Mediante esta técnica se determinan los constituyentes existentes en una muestra caracterizando la intensidad de difracción que manifiestan determinadas caras de la red cristalina de cada constituyente al ser incididas por un haz de rayos-x con ángulos variables.

Esta técnica se basa en que la longitud de onda de los rayos-x es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos atómicos del cristal. Los rayos-x son difractados por las filas de átomos de la red cristalina siguiendo la ley de Bragg,

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

Usando esta expresión, como λ es conocida, ya que es un parámetro, y el ángulo θ es medible, se puede calcular la distancia d ó espaciado entre planos atómicos, característico de la red de cada fase cristalina.

Cuando los rayos-x estén en fase, entonces se cumplirá la ley de Bragg y se producirá un máximo en la intensidad de difracción que se manifestará en el espectro de difracción.

Existen dos dispositivos experimentales de difracción de rayos-x para el registro del espectro difractado.

- Cámaras de polvo: existen tres variantes, de las que la cámara de Debye-Scherrer es la más conocida. En las cámaras de polvo el espectro se registra en una cámara fotográfica, viniendo dadas las intensidades de las radiaciones reflejadas por la densidad de ennegrecimiento relativo que las mismas producen en la película.
- Difractómetros de polvo: en este método se utilizan unos 20mg de muestra en polvo sobre un cristal que se ajusta a la ventana del difractómetro. Los rayos-x

inciden sobre la zona superficial de la muestra que va realizando un giro de ángulo θ mientras que el contador ó detector va girando alrededor de la muestra con un ángulo 2θ . El registro gráfico de señales que originan las reflexiones son proporcionales a las intensidades de las reflexiones. Este gráfico denominado difractograma se obtiene por un detector electrónico de radiaciones y aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares 2θ de las reflexiones que representan.

Equipo

- Difractómetro de rayos-x Philips, modelo PW 1730, ubicado en el Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

4.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLVOS MOLIDOS

El carbono introducido en las partículas durante la molienda reacciona sólo en parte con el aluminio para dar carburo de aluminio. Así pues, el carbono libre y el agua que quedan en las partículas podrían dar lugar a un producto de baja calidad si no se sometiese al polvo molido a un tratamiento térmico llamado desgasificación. Gracias a la desgasificación se completa la reacción del carbono con el oxígeno y se libera la mayor parte del hidrógeno que se forma en la deshidratación de la película de óxido hidratada que recubre a las partículas.

Otras ventajas adicionales de la desgasificación son la eliminación de restos del A.C.P. que puedan quedar de la molienda, evitar la formación de hidrógeno en el interior de los compactos en las etapas posteriores del procesado, completar las reacciones debidas a los productos de descomposición del A.C.P., transformación de la alúmina y obtención de microestructuras más estables.

La metodología empleada en todo momento es la indicada por el Manual de Procedimientos del Laboratorio [18].

4.4 PROCESADO PULVIMETALÚRGICO POR DOBLE CICLO DE PRENSADO Y SINTERIZACIÓN.

La consolidación de los polvos obtenidos por aleado mecánico se ha realizado mediante un doble ciclo de prensado en frío y sinterización. El ciclo doble comprende: prensado en frío a la presión determinada por la curva de compresibilidad (correspondiente a una densidad relativa del 92%), sinterización posterior a 650° durante 1h, reprensado de los compactos a una presión de 41.9 Ton (1300 Mpa) y finalmente una nueva sinterización análoga a la anterior. En todo el proceso se ha seguido la metodología descrita en el Manual de Procedimientos del Laboratorio [18].

Para la determinación de propiedades se obtuvieron probetas de tracción y cilíndricas mediante el ciclo doble señalado anteriormente.

Se realizaron los siguientes ensayos:

- Ensayo de tracción a temperatura ambiente
- Ensayo de tracción en caliente (250°)
- Ensayo de tracción de probetas tras un tratamiento térmico (400° durante 100h en aire)
- Dureza a temperatura ambiente
- Dureza en caliente (400°, 300°, 200° y 100°C) tras someter los compactos a 400° durante 100h en aire.

Igualmente se siguió el Manual de Procedimientos del Laboratorio [18].

Por último, a las probetas de tracción ensayadas se les realizó un examen de la superficie de rotura mediante lupa óptica y microscopía electrónica de barrido.

Capítulo 5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MOLIENDAS

5.1.1. MOLIENDAS

Se han realizado dos moliendas para cada serie, Al-5Ti(TiO₂) y Al-10Ti(TiO₂), utilizando en todas ellas 72 gr de material de partida. Las características de las moliendas para cada serie se muestran en la siguiente tabla:

Molienda	Relación de carga (R)	Carga de bolas (g)	Carga de polvos (g)	Masa de aluminio (g)	Masa de TiO ₂ (g)	Masa de Cera (g)
Al-5Ti(TiO ₂)	50	3600	72	64.2	5.64	2.16
Al-10Ti(TiO ₂)	50	3600	72	58.92	10.92	2.16

Tabla VIII. Relación de masas utilizadas para las dos series de moliendas

Una característica importante a tener en cuenta es el rendimiento de la molienda. Se define ésta como la relación porcentual entre la cantidad de polvo introducida, incluida la cera, y la que se obtiene al final de la misma. En la Tabla IX se muestran los resultados y rendimientos de las moliendas.

La limpieza previa de las bolas va a influir en la cantidad final obtenida y por tanto en el rendimiento de la molienda. La explicación es que para las primeras moliendas, se parte de bolas y vasija limpias, mientras que las segundas moliendas, solo se lleva a cabo la limpieza de la vasija, por lo que las bolas contendrán algo del material procedente de la anterior molienda, y así el dato del rendimiento para estas moliendas estará alterado. Sin embargo, se observa que no existe gran diferencia entre uno y otro caso, obteniéndose rendimientos parecidos. Una posible explicación puede ser debida a que en las primeras moliendas, al estar las bolas limpias, puede existir mayor abrasión, a pesar de la utilización

de la cera, e incorporar algo de masa, cosa que no ocurre en las segundas moliendas, ya que al no realizarse la limpieza de las bolas, éstas se encuentran cubiertas por una capa del material de la anterior molienda, proporcionando cierta protección contra la abrasión, y por tanto disminuyendo drásticamente la incorporación de masa por este aspecto.

Moliendas		Limpieza de bolas	Peso final (gr)	Rendimiento(%)
Al-5Ti(TiO ₂)	1ª molienda	SI	71.77	99.68
	2ª molienda	NO	71.83	99.76
Al-10Ti(TiO ₂)	1ª molienda	SI	71.64	99.5
	2ª molienda	NO	71.8	99.72

Tabla IX. Resultados y rendimientos de las moliendas

Las dos primeras moliendas se realizaron aportando una cantidad menor de cera, en concreto un 1.5%, resultando un polvo que presentaba aspecto de no estar completamente molido, habiéndose producido soldadura entre las partículas y en las paredes y rotor de la vasija, por lo que se decidió aumentar la cantidad de cera, un 3%, con la que se obtuvieron las moliendas antes mencionadas.

A la vista, el aspecto del polvo obtenido de la molienda es el de un color gris oscuro (mate), extremadamente fino, y de un olor característico.

5.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MOLIENDAS

5.1.2.1. Granulometría

De la granulometría realizada a los polvos obtenidos de la molienda, se observa que éstos son extremadamente finos, con más del 97% menor de 44 micras para la serie Al-5Ti(TiO₂) y más del 95% para la serie Al-10Ti(TiO₂), como se observa de la Fig. 17 y Fig. 18, respectivamente.

Los polvos obtenidos de las moliendas, para cada serie, se mezclaron para resultar los polvos Al5Ti(TiO₂) y Al10Ti(TiO₂) que serán los materiales de partida para el procesado por doble ciclo de prensado y sinterizado.

Comparando los resultados de las dos series, Al-5Ti(TiO₂) y Al-10Ti(TiO₂), se observa que las moliendas de la serie Al5Ti(TiO₂) son ligeramente más finas a pesar de que las granulometrías obtenidas son muy parecidas.

Se observa también como las granulometrías de las distintas moliendas son muy parecidas para cada serie, lo que nos garantiza de alguna manera que las moliendas se han realizado con las mismas condiciones de operación.

TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g		%		% ACUM.	
			1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Fondo	45	-44	48,17	48,31	97,23	97,40	97,23	97,40
325	62	44-62	0,61	0,64	1,23	1,29	98,47	98,69
230	100	62-105	0,5	0,43	1,01	0,87	99,48	99,56
140	150	105-149	0,16	0,14	0,32	0,28	99,80	99,84
100	170	149-177	0,06	0,05	0,12	0,10	99,92	99,94
80	300	+177	0,04	0,03	0,08	0,06	100,00	100,00
			49,54	49,6	100,00	100,00		

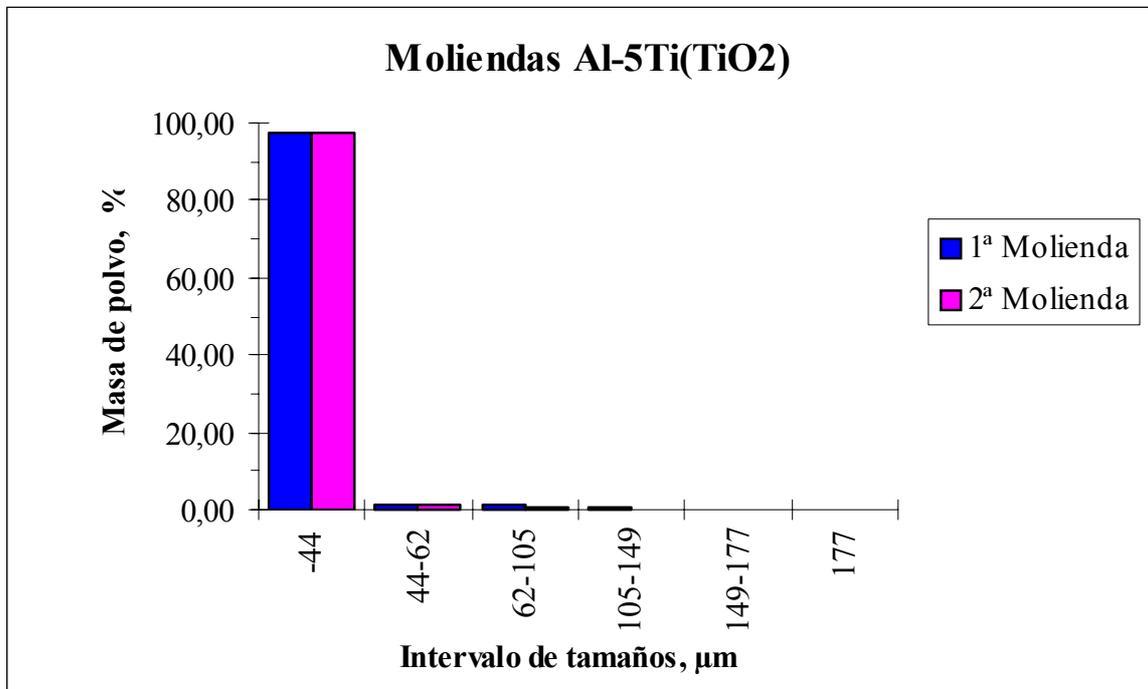


Fig 17. Resultado de la granulometría de las moliendas para la serie Al-5Ti(TiO₂)

TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g		%		% ACUM.	
			1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
Fondo	45	-44	47,12	48,31	95,08	96,13	95,08	97,40
325	62	44-62	1,26	0,64	2,54	1,76	97,62	98,69
230	100	62-105	0,76	0,43	1,53	1,37	99,15	99,56
140	150	105-149	0,26	0,14	0,52	0,46	99,68	99,84
100	170	149-177	0,1	0,05	0,20	0,16	99,88	99,94
80	300	+177	0,06	0,03	0,12	0,12	100,00	100,00
			49,56	49,6	100,00	100,00		

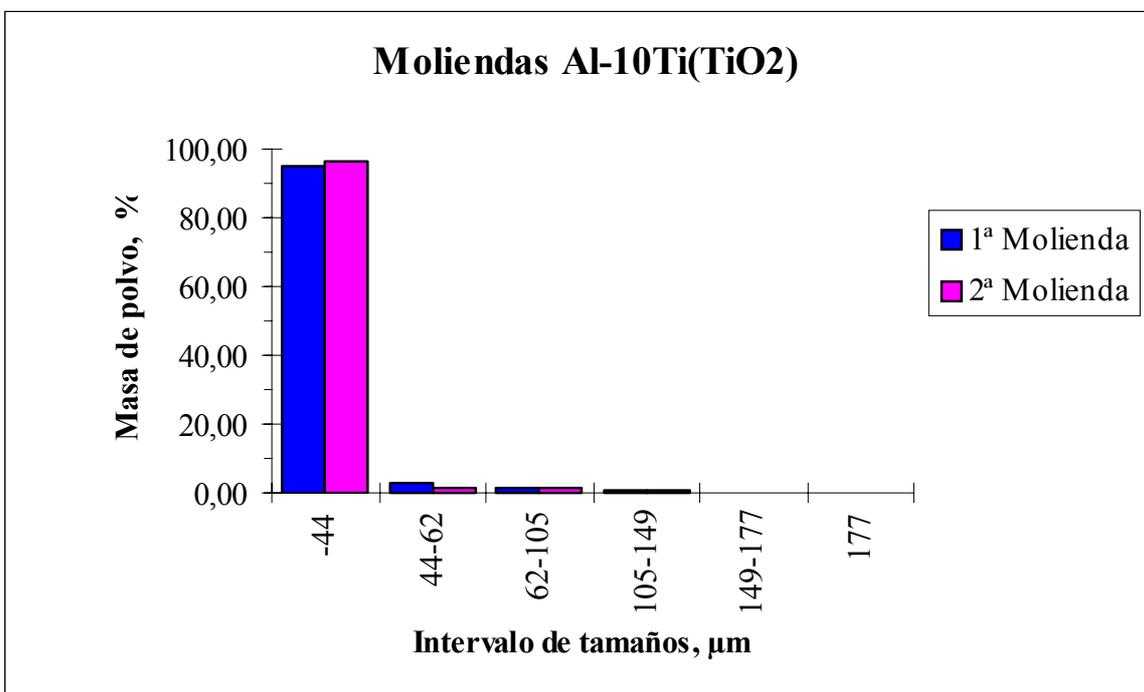


Fig 18. Resultado de la granulometría de las moliendas de la serie Al10Ti(TiO₂)

Debido a lo extremadamente fino de los polvos, su manipulación fue compleja ya que se pegaba en las paredes de los recipientes, por lo que la realización de las granulometrías, según el procedimiento indicado por el Manual del Laboratorio [18], no fue una tarea fácil.

A continuación se muestra la granulometría realizada al polvo resultante de mezclar cada una de las moliendas para cada serie.

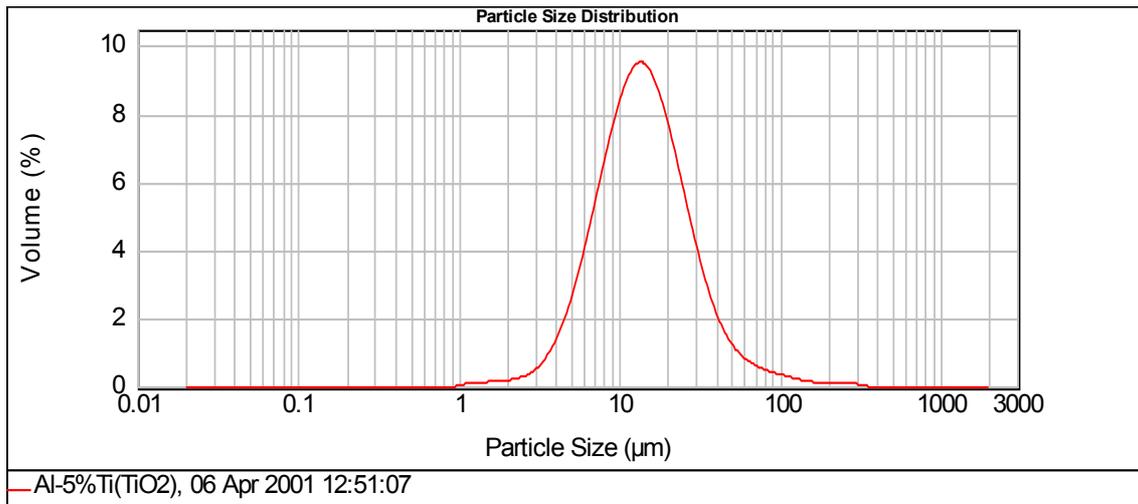


Fig 19. Granulometría realizada con TESTSIZER para la serie Al-5%Ti(TiO₂)

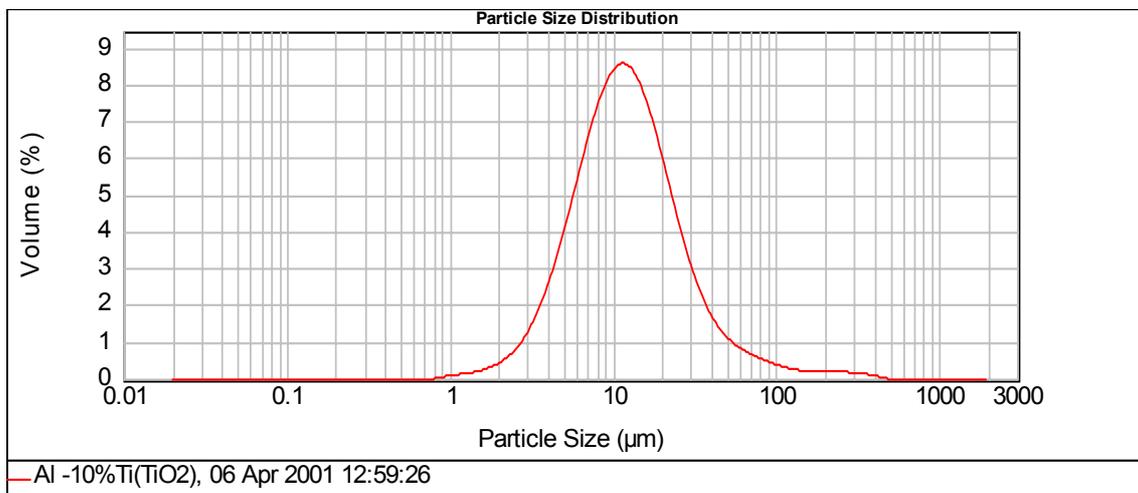


Fig 20. Granulometría realizada con TESTSIZER para la serie Al-10%Ti(TiO₂)

En dichas granulometrías se obtiene un tamaño medio de partícula de 11.81 micras para la serie Al-10%Ti(TiO₂) y de 13.82 micras para la serie Al-5%Ti(TiO₂).

5.1.2.2. DENSIDAD DE LOS POLVOS

Además de la granulometría, se midió para las distintas moliendas, la fluidez del polvo, la densidad aparente y la de golpeo, según se describe en el Manual del Laboratorio.

Los resultados se muestran en la Tabla X.

PROPIEDADES	Al5Ti(TiO ₂)		Al10Ti(TiO ₂)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Densidad aparente(gr/cc)	0.95	0.89	0.94	0.91
Densidad golpeo(gr/cc)	1.22	1.09	0.96	1.04
Fluye	NO	NO	NO	NO

Tabla X. Densidades aparente y de golpeo, y fluidez de las series de moliendas

En todas las moliendas, el polvo resultó que no fluía, ni tan siquiera realizando pequeños golpes, como puede esperarse al ser un polvo extremadamente fino.

Se observan valores parecidos para ambas series, sobre todo en la densidad aparente, existiendo una mayor diferencia en la de golpeo, con valores ligeramente superiores para la serie Al5Ti(TiO₂) debido seguramente a una granulometría más fina para este polvo, como se ha visto en las granulometrías.

Una vez realizada la caracterización de los polvos molidos, se lleva a cabo la mezcla de las moliendas para cada serie siguiendo el procedimiento indicado en el Manual del Laboratorio, obteniéndose un único polvo para cada serie, Al5Ti(TiO₂) y Al10Ti(TiO₂). A continuación, se llevan a cabo las desgasificaciones para cada serie y se realizan una serie de medidas a los polvos desgasificados así como al polvo sin desgasificar para determinar cual es el que proporcionará las mejores propiedades mecánicas. Para ello se realizan medidas de microdureza, curva de compresibilidad, análisis de la microestructura y difracción de rayos.

5.2 PROPIEDADES DE LAS SERIES Al5Ti(TiO₂) Y Al10Ti(TiO₂)

Como se ha descrito en el apartado anterior, se procede a continuación a caracterizar las dos series obtenidas de los polvos molidos, realizando previamente la desgasificación a distintas temperaturas.

El polvo, después de ser sometido a la desgasificación, presentaba un color gris bastante más oscuro para todas las temperaturas de desgasificación, sobre todo para las más altas. Incluso para 625°, el aspecto era en forma de torta de polvo que ocupaba toda la cubeta cerámica y fue eliminada como se describe en el Manual de Laboratorio [18].

5.2.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DSC.

Antes de realizar las desgasificaciones, se pueden estimar los posibles procesos que van a tener lugar durante la desgasificación mediante el DSC, siempre que éstos tengan lugar mediante una disipación o absorción de energía. Ya se comentó en la sección 4.2.1 en qué consistía la calorimetría diferencial de barrido.

En este caso, se procedió a calentar los polvos hasta los 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, produciéndose cambios en los niveles de energía los cuales son registrados en una gráfica, dando lugar a una curva que representa la evolución de los cambios energéticos a medida que se va calentando la muestra. En la Fig. 21 se muestran las curvas para las series Al5Ti(TiO₂) y Al10Ti(TiO₂), además de incluirse las curvas para los polvos Al5Ti y Al10Ti aleados en vacío y en atmósfera de nitrógeno.

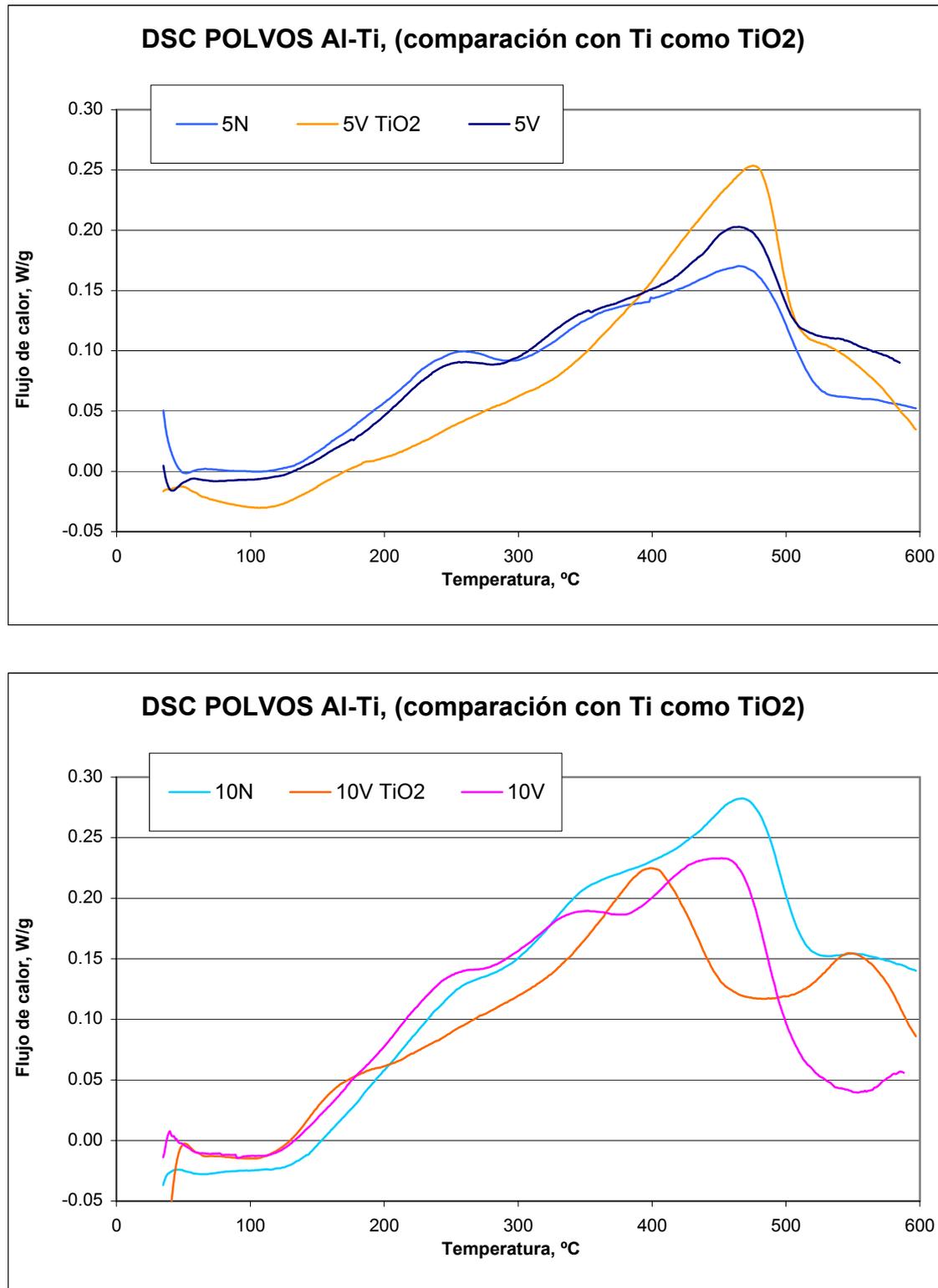


Fig 21. Gráficas DSC para las series Al₅Ti(TiO₂) y Al₁₀Ti(TiO₂) comparándolas con aleaciones Al-Ti en atmósferas de nitrógeno y vacío.

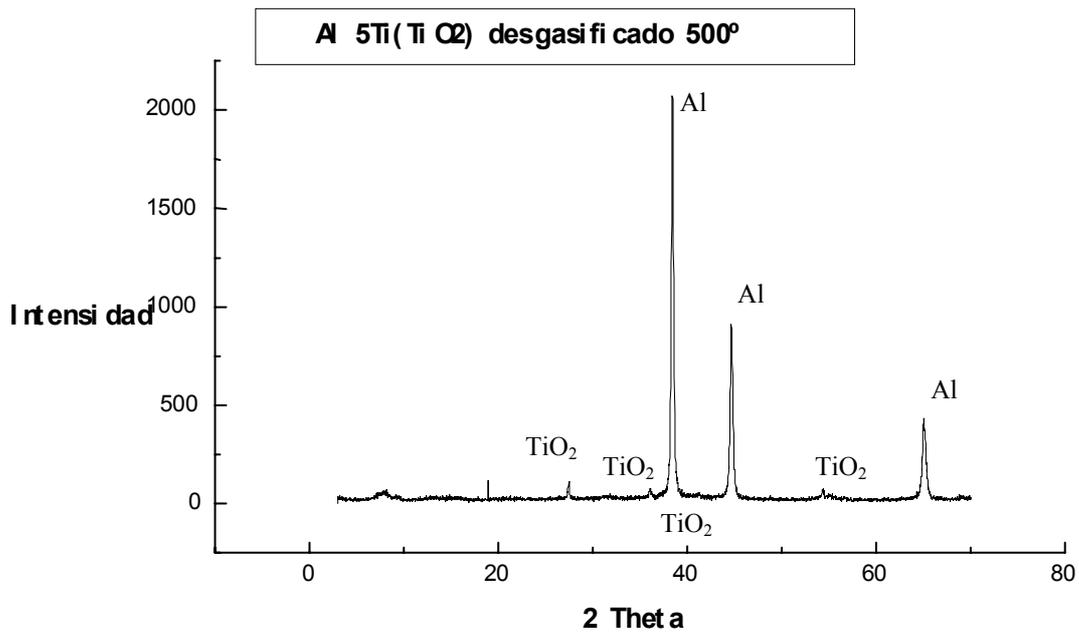
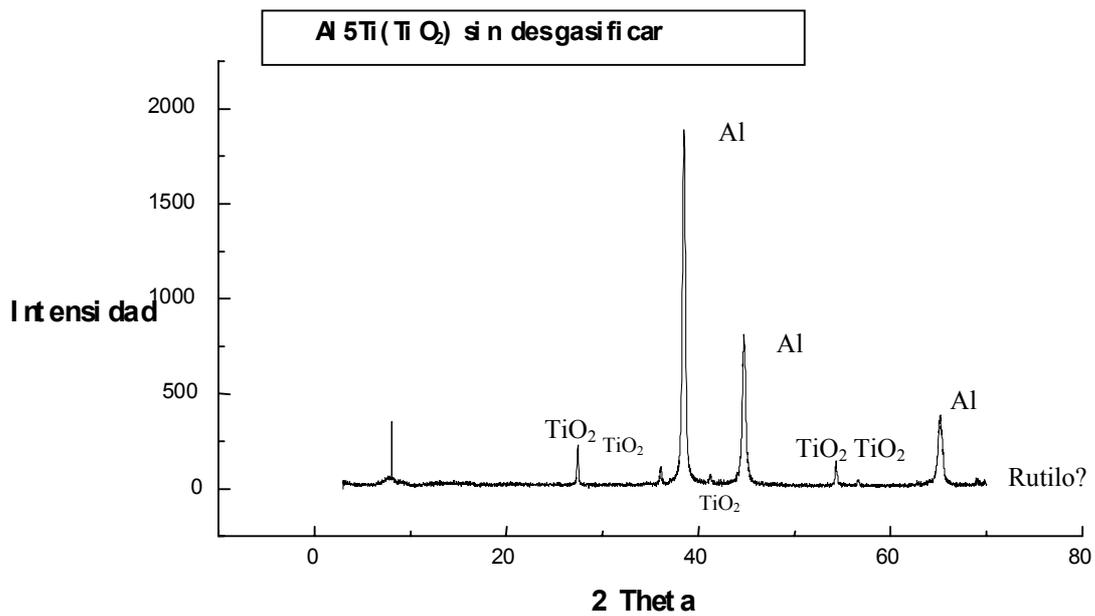
Se aprecia para la serie Al-5Ti(TiO₂) como el pico exotérmico aparece en el mismo rango de temperaturas (alrededor de los 475°) que para el Al-5Ti en vacío y en atmósfera de nitrógeno, pero de mayor intensidad. Posteriormente, alrededor de los 525° hay un cambio en la tendencia de la curva, indicativo de que alguna reacción ha ocurrido, pero por la proximidad del anterior pico exotérmico puede que quede solapado.

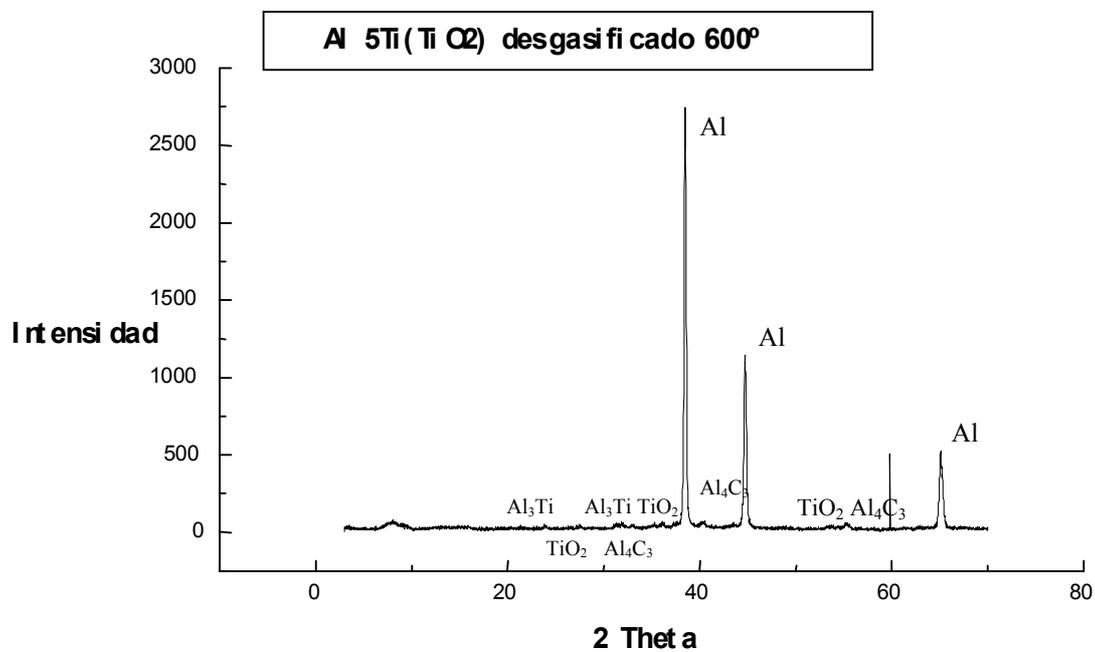
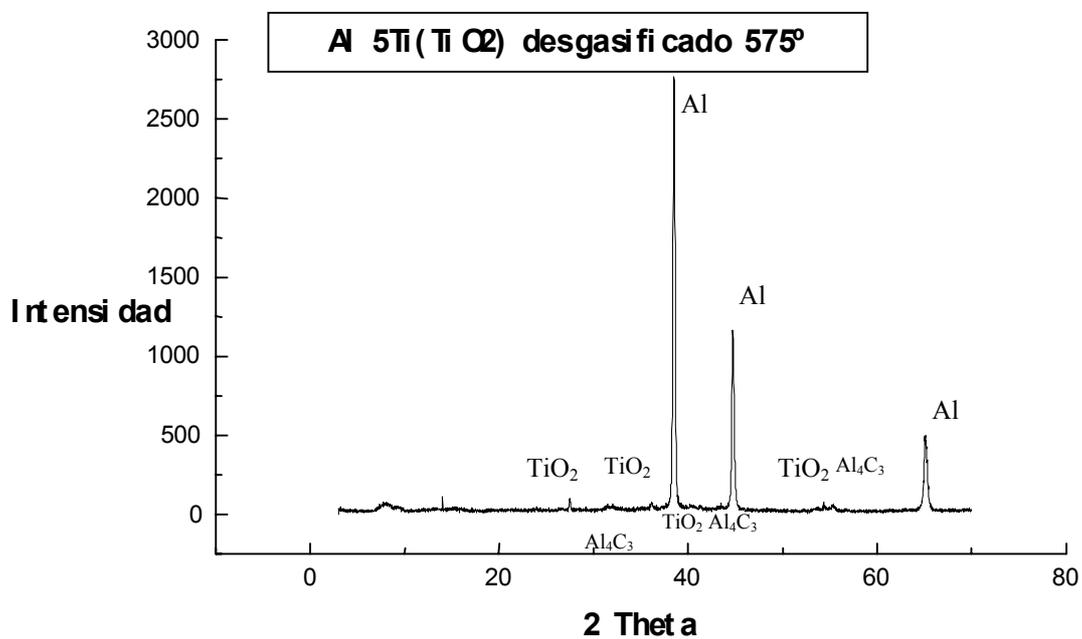
Para la serie Al-10Ti(TiO₂) , en cambio, el pico exotérmico se adelanta (en torno de 400°) en comparación con el Al-10Ti en vacío y en atmósfera de nitrógeno que lo tienen por los 450°. Igualmente vuelve a aparecer un segundo pico alrededor de los 550° que para el caso del Al-10Ti(TiO₂) es más evidente, posiblemente por tener el primer pico más alejado y no haber posibilidad de solapamiento.

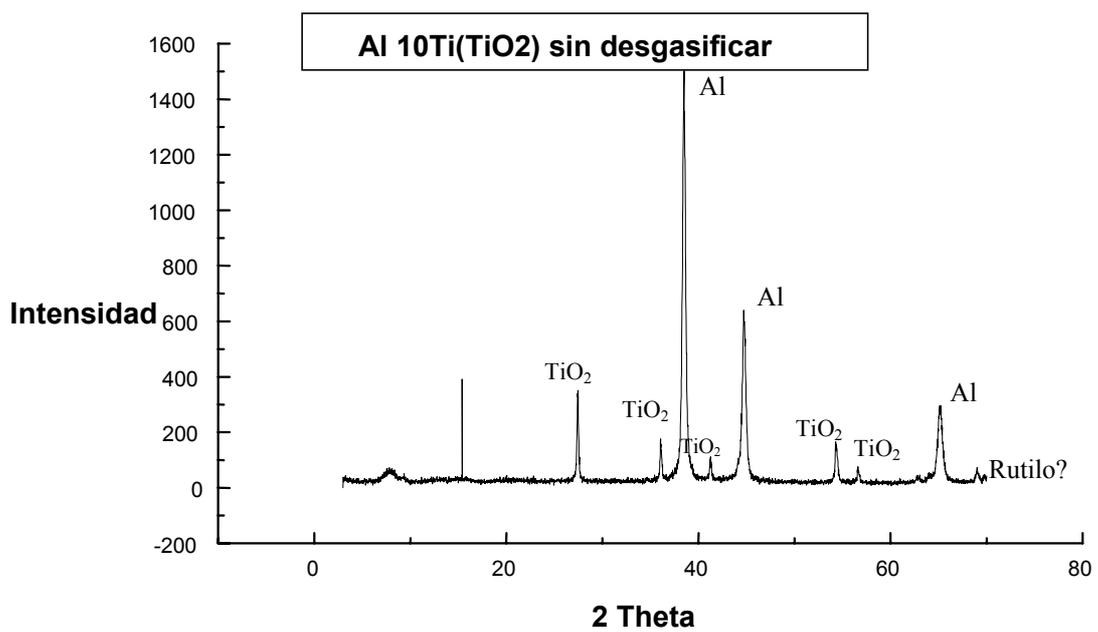
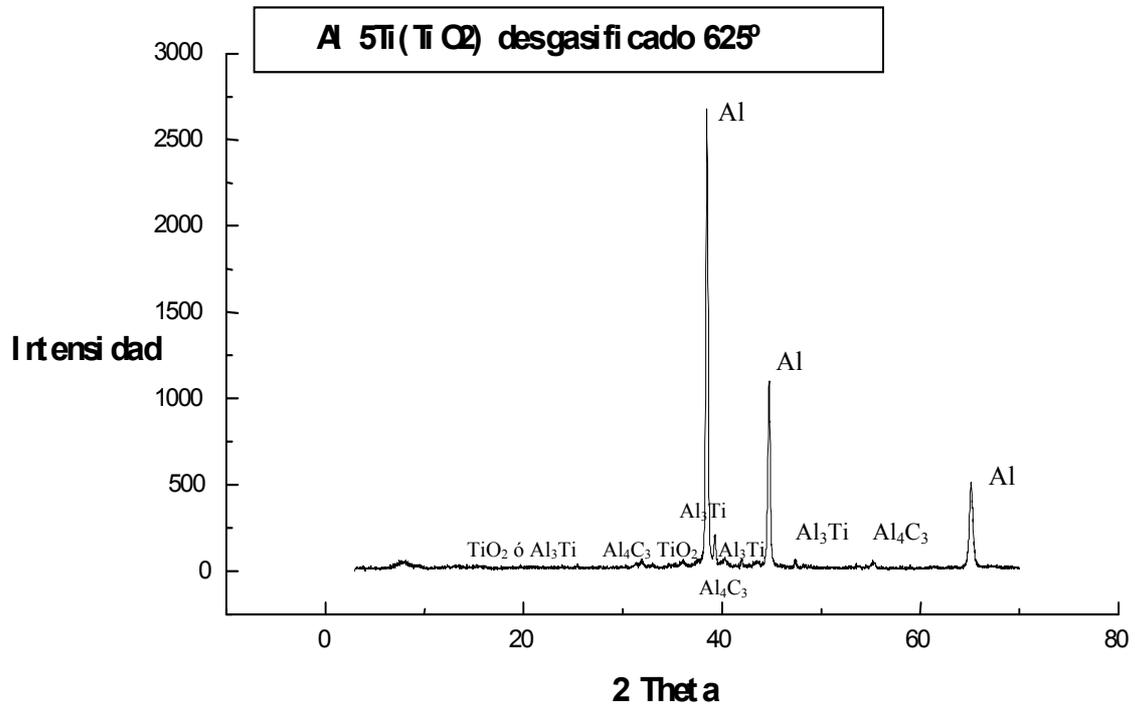
5.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

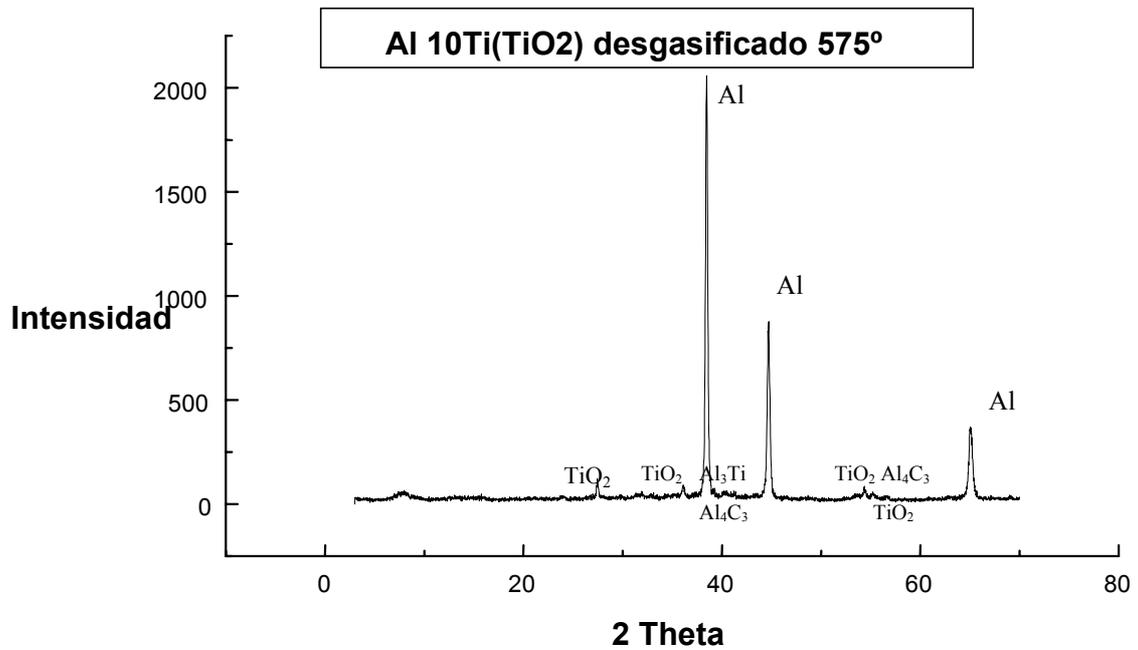
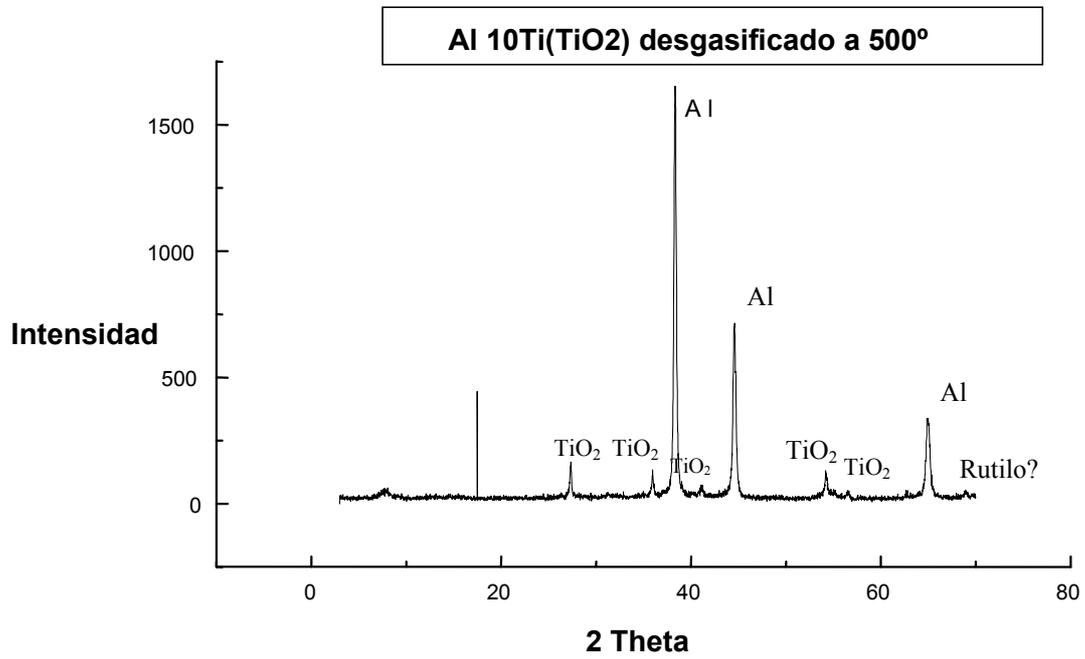
Mediante la difracción de rayos-x, se obtiene por identificación de los picos del espectro, un análisis cualitativo de la composición de los distintos polvos.

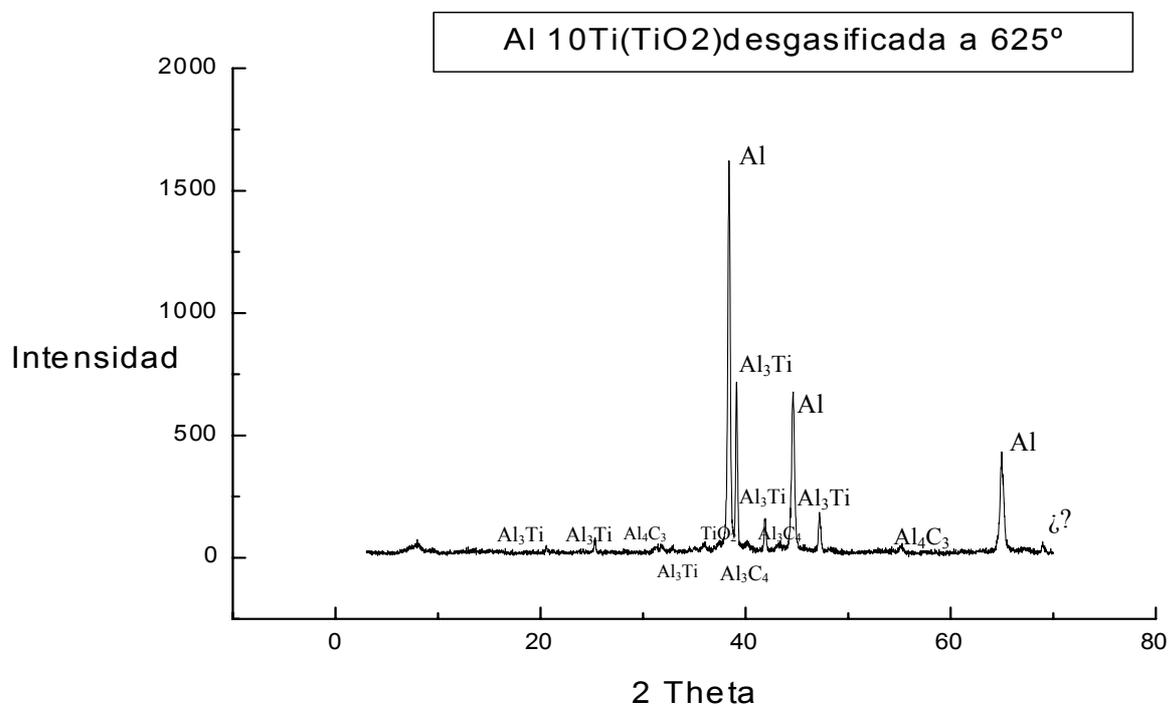
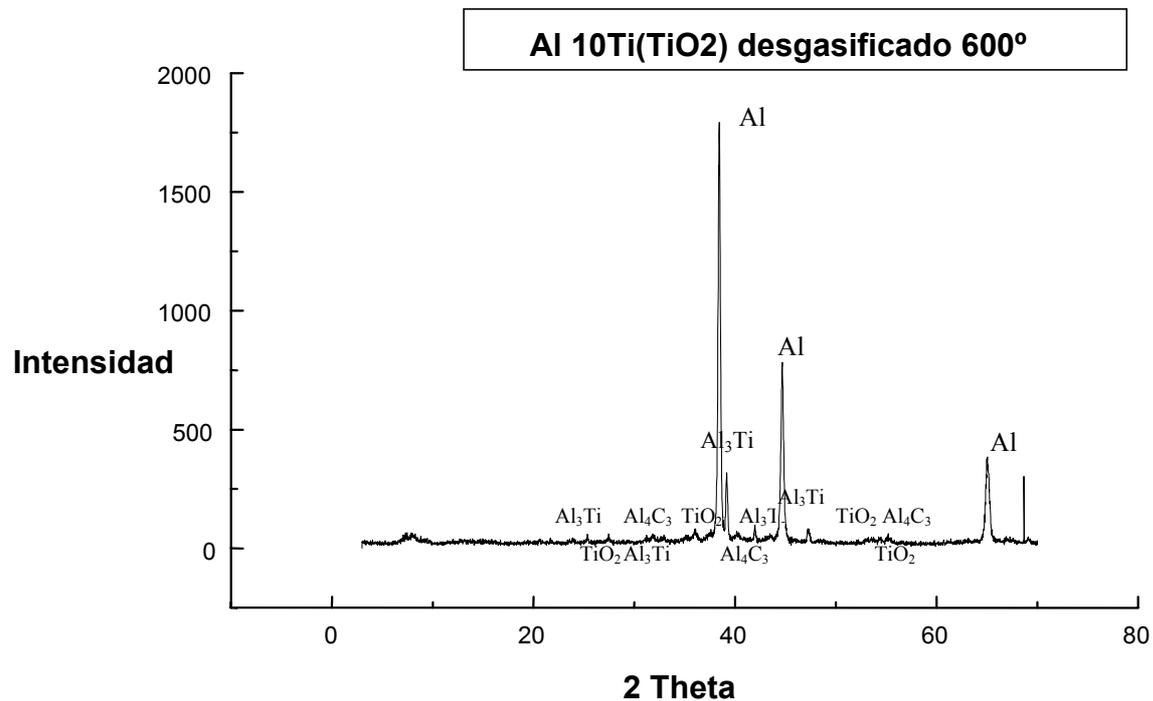
Los resultados obtenidos se muestran a continuación:











5.2.3 CURVA DE COMPRESIBILIDAD

Una vez realizadas las desgasificaciones (500°, 575°, 600° y 625°) se llevó a cabo la curva de compresibilidad a los polvos resultantes de cada serie, así como a los polvos sin desgasificar. La notación a seguir a partir de ahora para estos polvos será la mostrada en la Tabla XI.

Desgasificación	Notación	
	Al-5Ti(TiO ₂)	Al-10Ti(TiO ₂)
Sin desgasificar	Al-5Ti(TiO ₂)/s.d.	Al-10Ti(TiO ₂)/s.d.
500°C	Al-5Ti(TiO ₂)/500	Al-10Ti(TiO ₂)/500
575°C	Al-5Ti(TiO ₂)/575	Al-10Ti(TiO ₂)/575
600°C	Al-5Ti(TiO ₂)/600	Al-10Ti(TiO ₂)/600
625°C	Al-5Ti(TiO ₂)/625	Al-10Ti(TiO ₂)/625

Tabla XI. Notación de los polvos desgasificados y sin desgasificar

La curva de compresibilidad se emplea para conocer la evolución de la densidad aparente de la masa de polvo por efecto de la presión aplicada. El proceso a seguir es el indicado por el Manual del Laboratorio [18].

Estas curvas se emplearán para la determinación de la presión de compactación en el procesado del ciclo doble, en concreto para la primera compactación en la que se escogerá la presión correspondiente al ~92% de compactación del polvo, límite establecido para el que puedan existir poros interconectados que faciliten la evacuación de gases en la primera sinterización.

En la Fig. 22 se muestran los resultados obtenidos para la serie Al-5Ti(TiO₂).

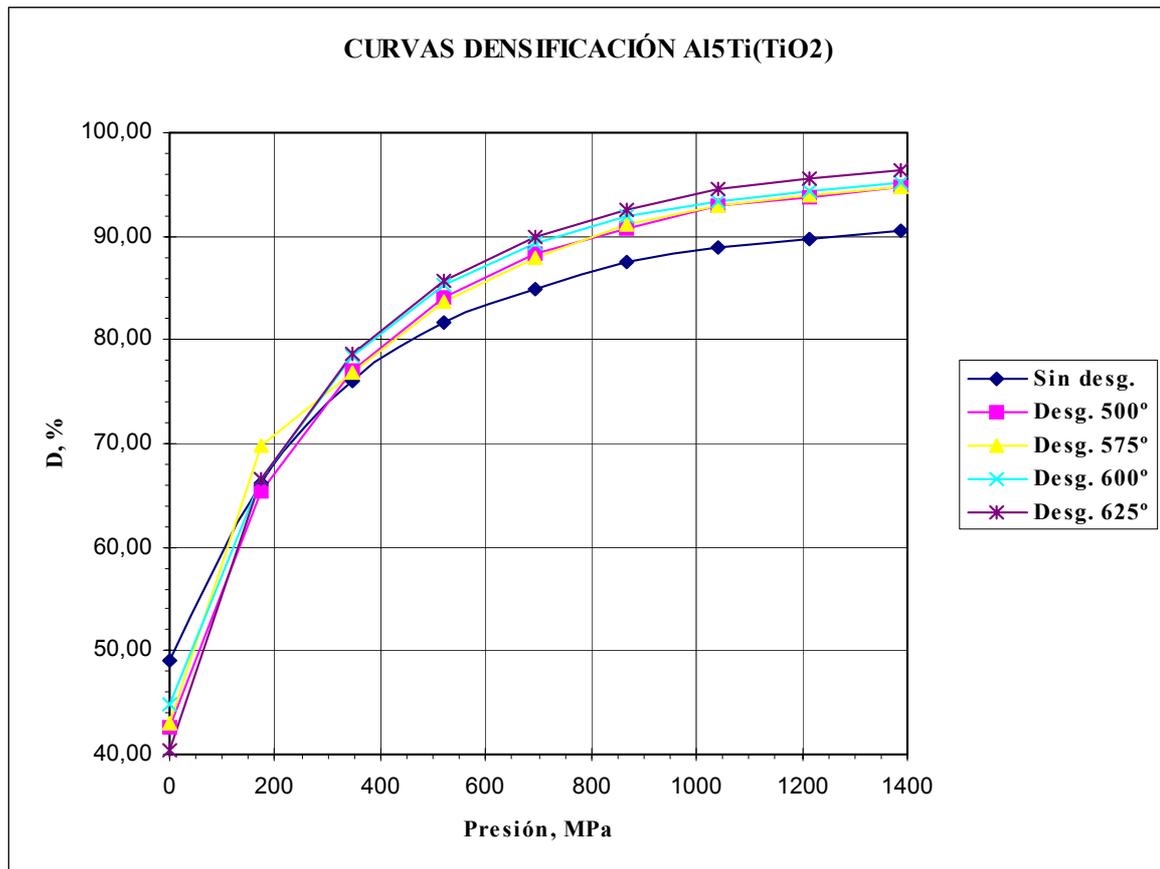


Fig 22. Curvas de compresibilidad para la serie Al5Ti(TiO₂)

Se puede apreciar la evolución de las curvas a medida que se va aumentando la temperatura de desgasificación, con curvas cada vez más altas, lo que indica una facilidad mayor a la compactación, es decir, para una misma densidad relativa, a medida que se aumenta la temperatura de desgasificación, se precisa una menor presión de compactación.

También se observa la igualdad de las curvas para 500° y 575°, y la diferencia de todas ellas con la correspondiente a la del polvo sin desgasificar que lógicamente le corresponde una relativa menor compactación.

Un comportamiento similar le corresponde a la serie Al-10Ti(TiO₂), pero con menores valores de compactación.

5.2.4 MICRODUREZA DE LOS POLVOS

Para el cálculo de la microdureza se han seguido las indicaciones descritas en el Manual del Laboratorio [18]. Cabe destacar que al ser los polvos extremadamente finos, hubo mucha dificultad en encontrar granos suficientemente grandes, según impone el Manual, en donde realizar las huellas, incluso habiéndose realizado el ensayo con una muestra de polvo tamizado por el tamiz de 100. Por tanto, los resultados obtenidos se consideran valores mínimos, siendo el polvo más duro de lo que indican los resultados. En la Tabla XII se muestran los resultados obtenidos así como sus desviaciones estándares.

	Polvos	Microdureza	Desviación
Al-5Ti(TiO ₂)	s.d.	62	5.35
	500°	76	11.29
	575°	58	7.24
	600°	79	9.30
	625°	55	3.05
Al-10Ti(TiO ₂)	s.d.	80	13.69
	500°	92	9.39
	575°	78	6.48
	600°	111	12.91
	625°	76	8.76

Tabla XII. Microdureza HV0.02 de las series

Si representamos gráficamente la dureza con la temperatura a partir de los datos anteriores, se observa una curiosa similitud en su comportamiento para ambas series.

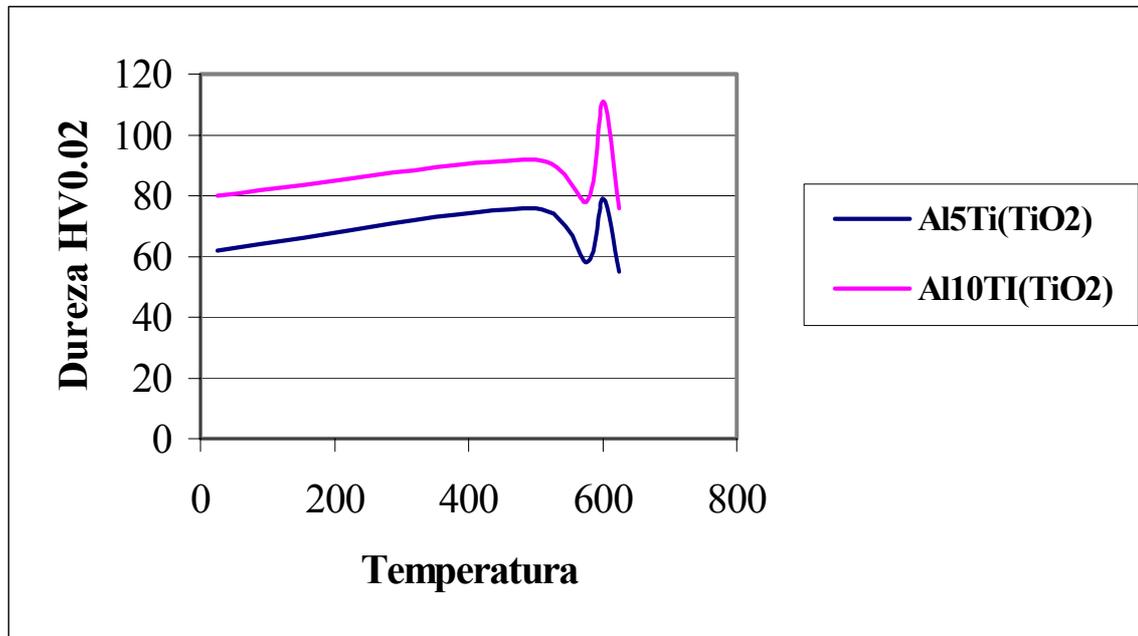


Fig 23. Variación de la microdureza con la temperatura

Se observa que la serie Al10Ti(TiO₂) es más dura que la Al5Ti(TiO₂), resultado esperado al tener mayor contenido en Ti. También se aprecia que el comportamiento en ambas series es análogo, con un crecimiento de la microdureza hasta los 500°, un descenso brusco hasta los 575°, un aumento pronunciado hacia los 600° para luego volver a disminuir hasta los 625°.

Dicho aumento pronunciado en los 600° no es normal y, en general, el comportamiento de la microdureza con respecto a la temperatura de desgasificación, y en principio se debe achacar a un error en el procedimiento experimental por lo que dichos resultados no se deben de tomar como aceptables.

5.2.5 MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)

Se ha realizado un estudio cualitativo y cuantitativo de los polvos mediante imágenes tomadas por microscopía de barrido (SEM). Las mismas muestras de polvo usadas en la determinación de la microdureza han sido empleadas para el análisis de la microestructura.

5.2.5.1. Aspectos cualitativos

Como se ha observado de los resultados obtenidos en la difracción de rayos-x, a medida que se aumenta la temperatura de desgasificación, se van formando nuevas fases o crecen las que están ya presentes. Este comportamiento se va apreciar claramente en las distintas imágenes de los polvos.

En general, se aprecia en cada una de ellas una fase color claro sobre la matriz oscura de aluminio, correspondiéndose con el intermetálico Al_3Ti , que va sufriendo un crecimiento a medida que se aumenta la temperatura de desgasificación.

También se puede observar la presencia de una segunda fase mucho menos numerosa, de tonalidad blanca brillante y de forma alargada en forma de cuchillas que se corresponde con la fase Al-Fe, en donde el hierro proviene del desgaste de las bolas, de las paredes del molino y como impurezas del Al de partida (0.15% Fe).

Al-5TiO₂ sin desgasificar

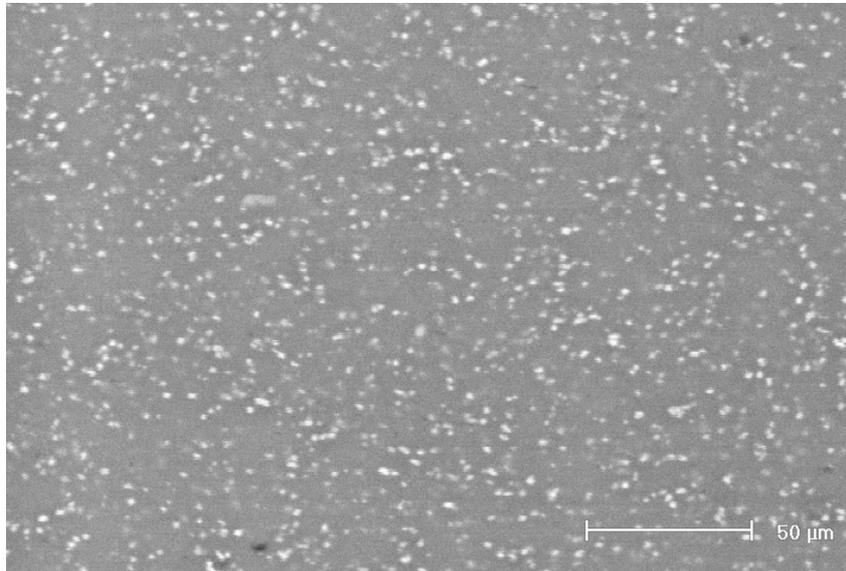


Fig 24. Imagen SEM a 1000x del Al-5TiO₂ sin desgasificar

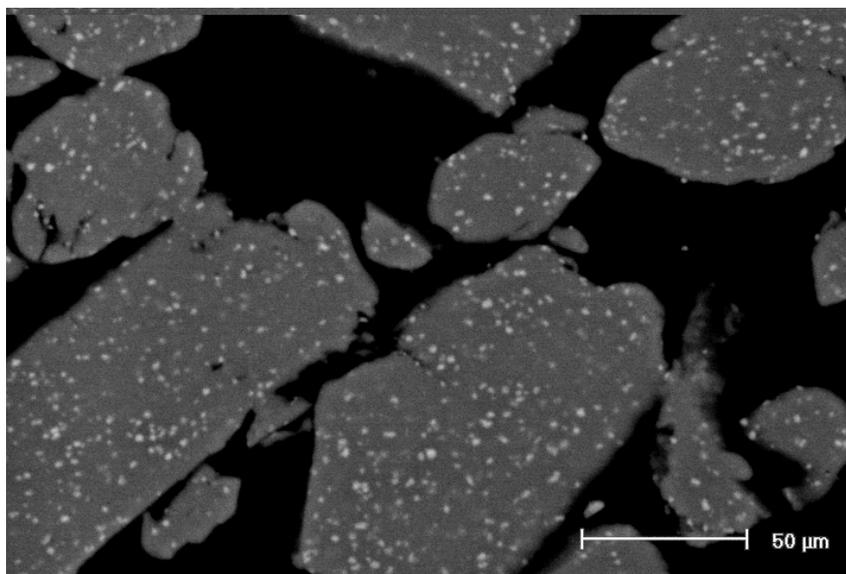


Fig 25. Imagen SEM a 1000x del Al-5TiO₂ sin desgasificar

Al-5TiO₂ desgasificado a 500°

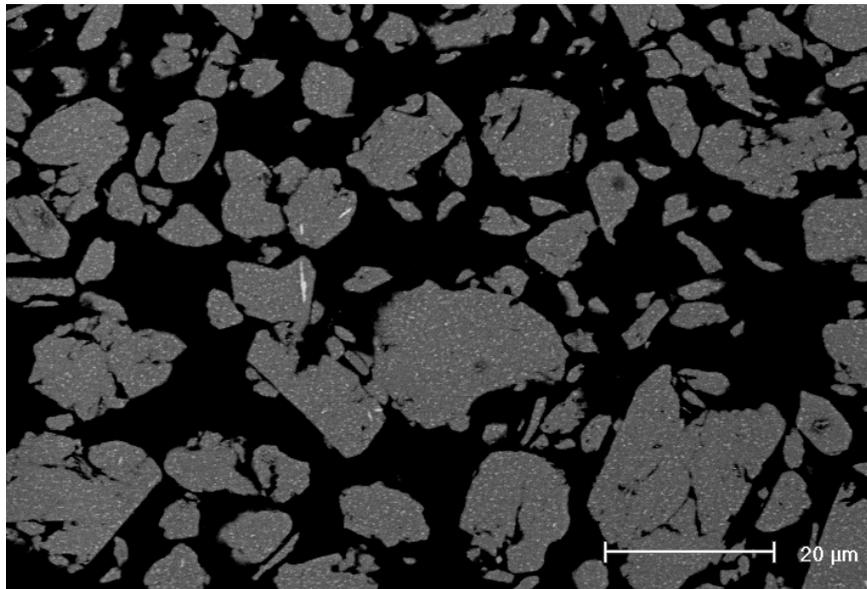


Fig 26. Imagen SEM a 250x del Al-5TiO₂ desgasificado a 500°

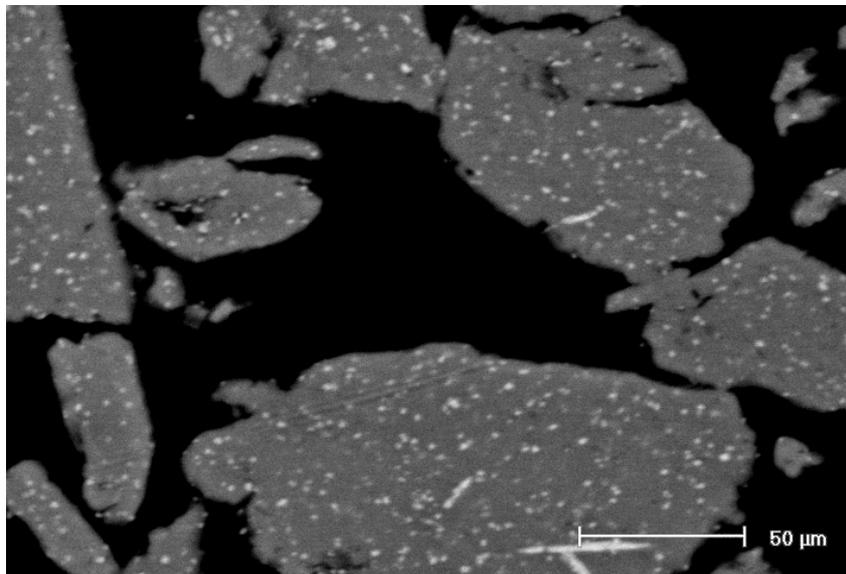


Fig 27. Imagen SEM a 1000x del Al-5TiO₂ desgasificado a 500°

Al-5TiO₂ desgasificado a 600°

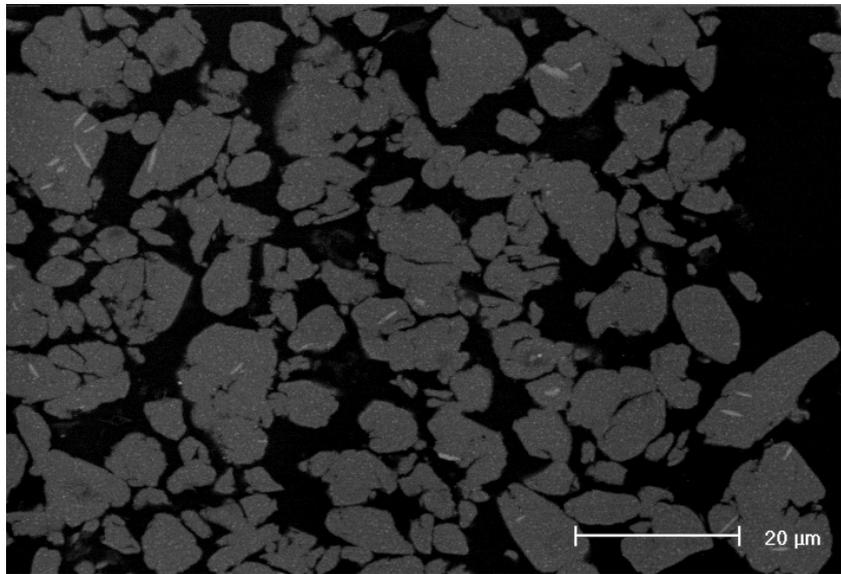


Fig 28. Imagen SEM a 2500x del Al-5TiO₂ desgasificado a 600°

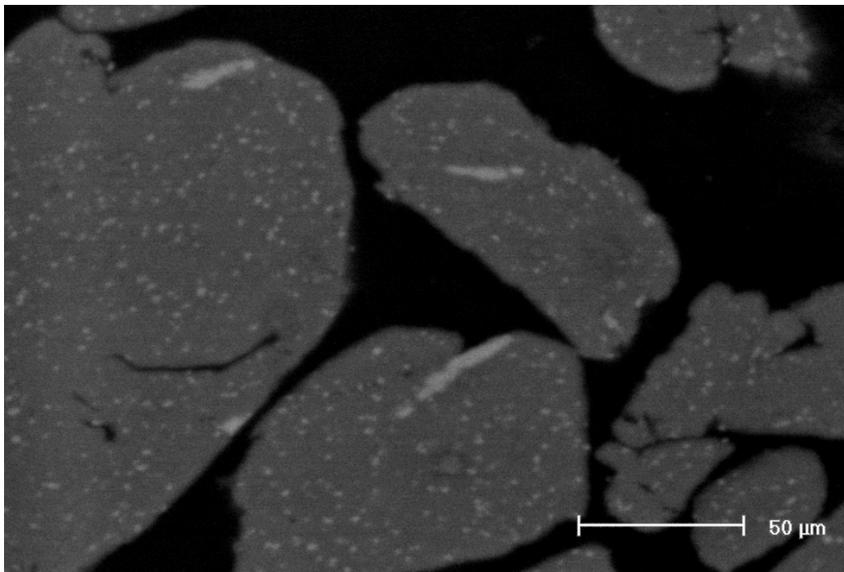


Fig 29. Imagen SEM a 1000x del Al-5TiO₂ desgasificado a 600°

Al-5TiO₂ desgasificado a 625°

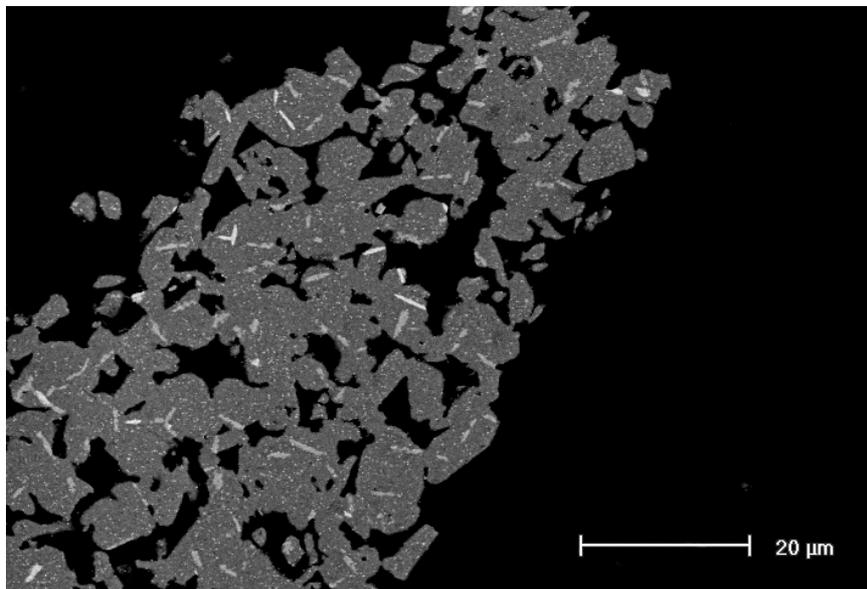


Fig 30. Imagen SEM a 2500x del Al-5TiO₂ desgasificado a 625°

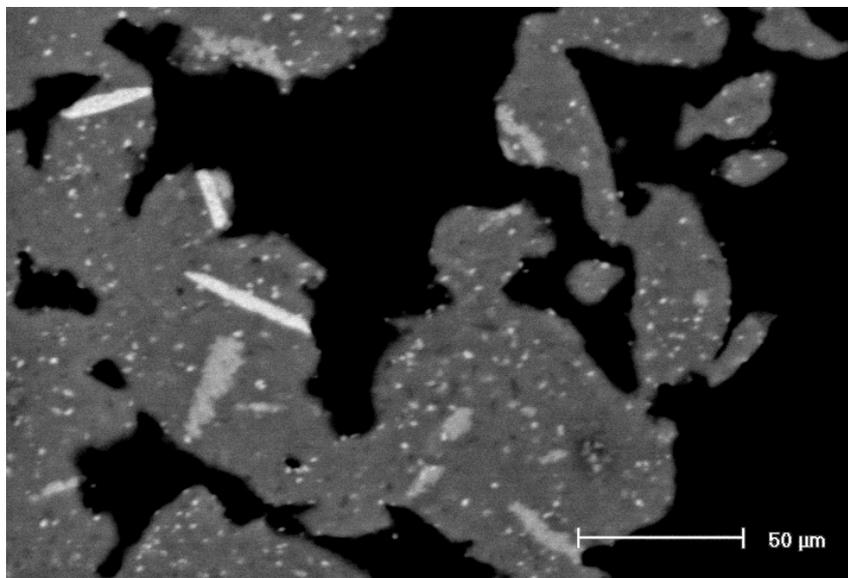


Fig 31. Imagen SEM a 1000x del Al-5TiO₂ desgasificado a 625°

Al-10TiO₂ sin desgasificar

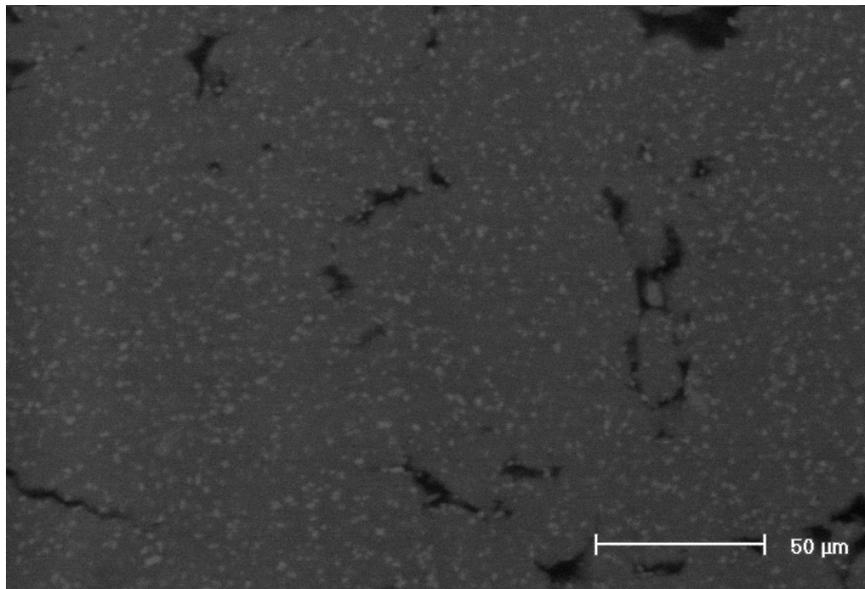


Fig 32. Imagen SEM a 1000x del Al-10TiO₂ sin desgasificar

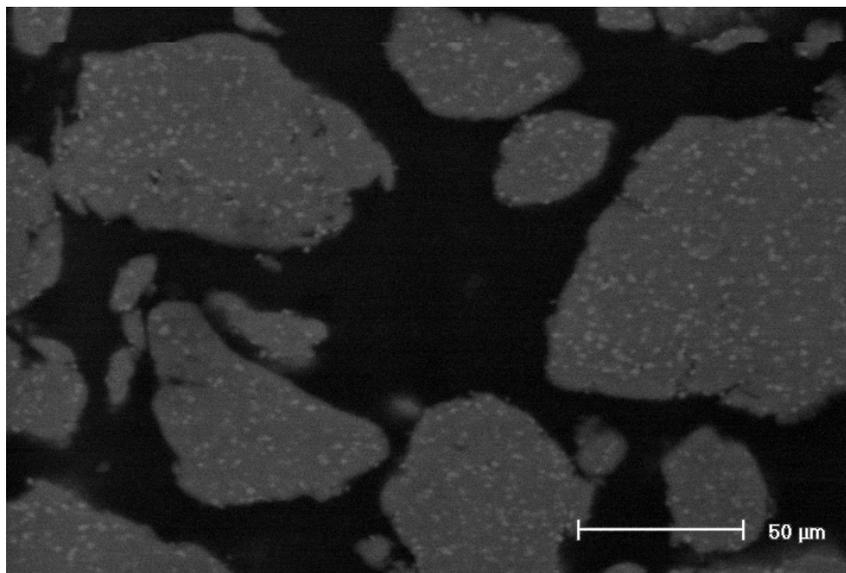


Fig 33. Imagen SEM a 1000x del Al-10TiO₂ sin desgasificar

Al-10TiO₂ desgasificado a 500°

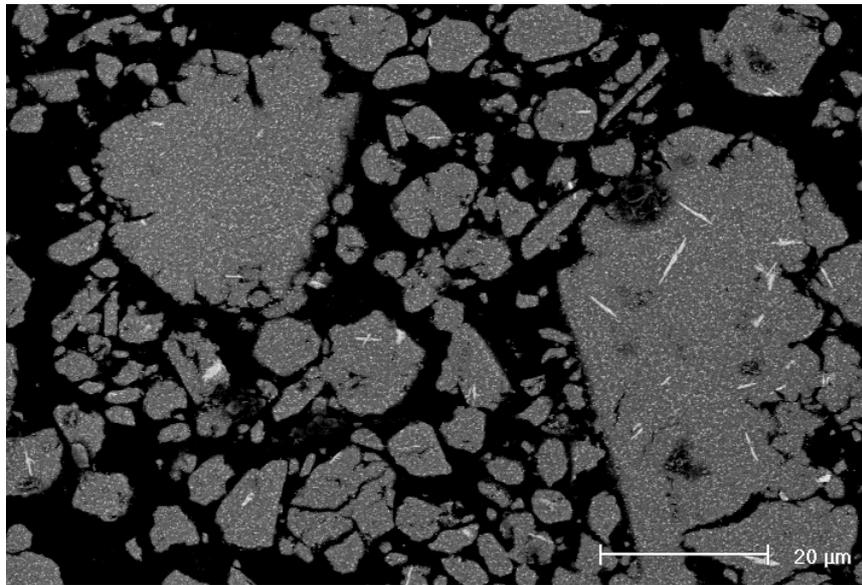


Fig 34. Imagen SEM a 2500x del Al-10TiO₂ desgasificado a 500°

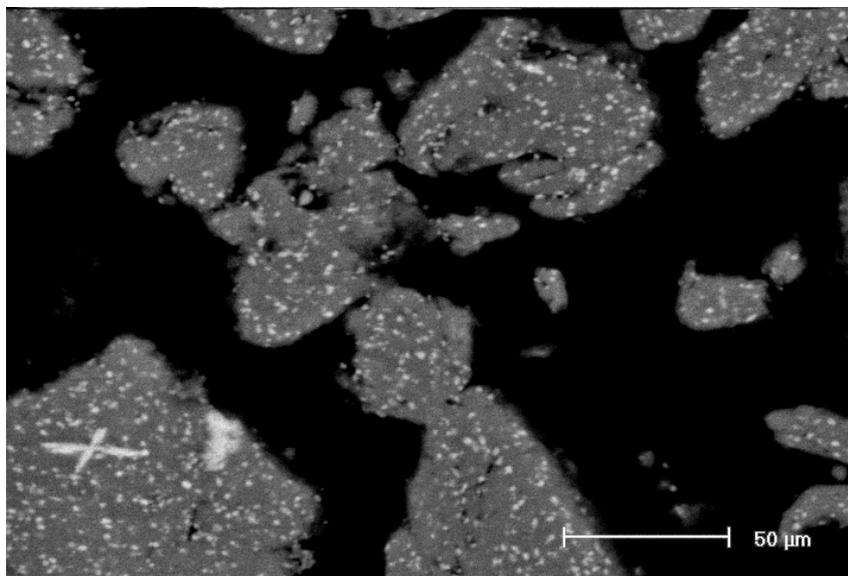


Fig 35. Imagen SEM a 1000x del Al-10TiO₂ desgasificado a 500°

Al-10TiO₂ desgasificado a 600°

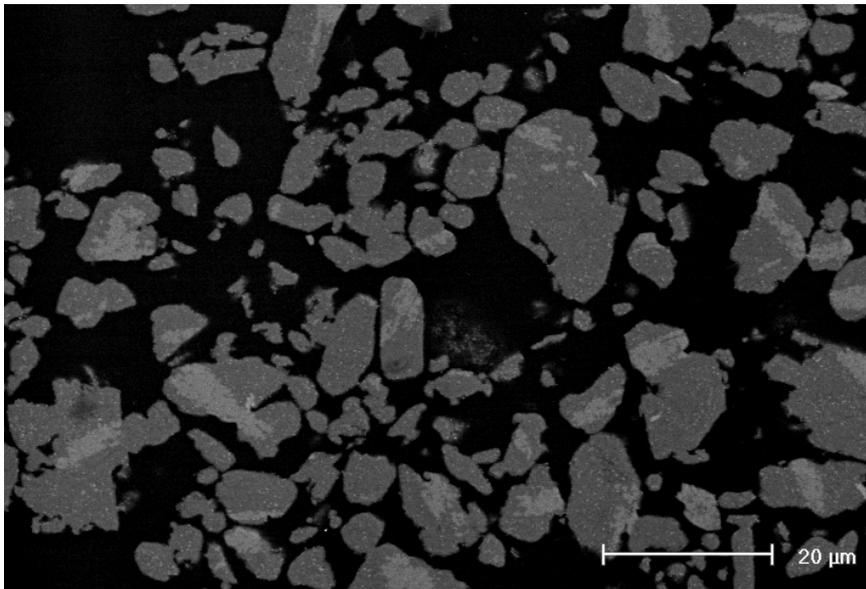


Fig 36. Imagen SEM a 2500x del Al-10TiO₂ desgasificado a 600°

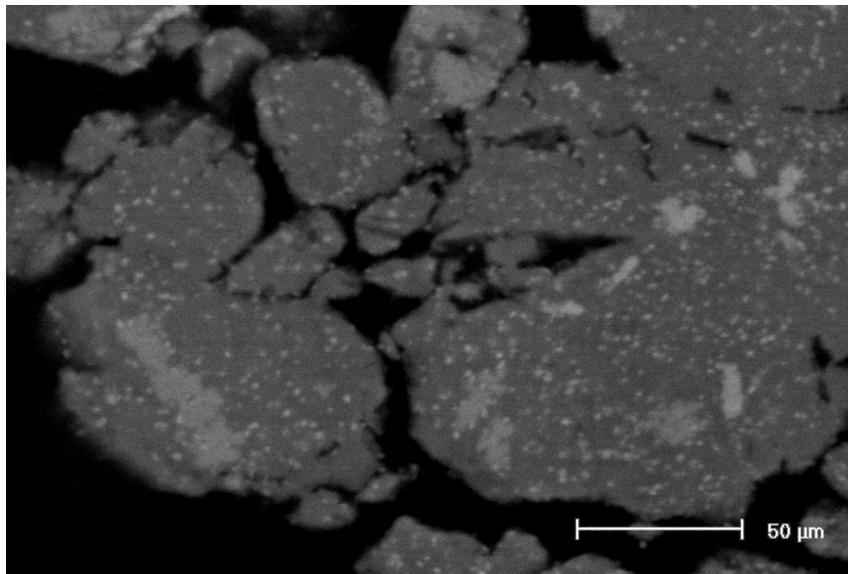


Fig 37. Imagen SEM a 1000x del Al-10TiO₂ desgasificado a 600°

Al-10TiO₂ desgasificado a 625°

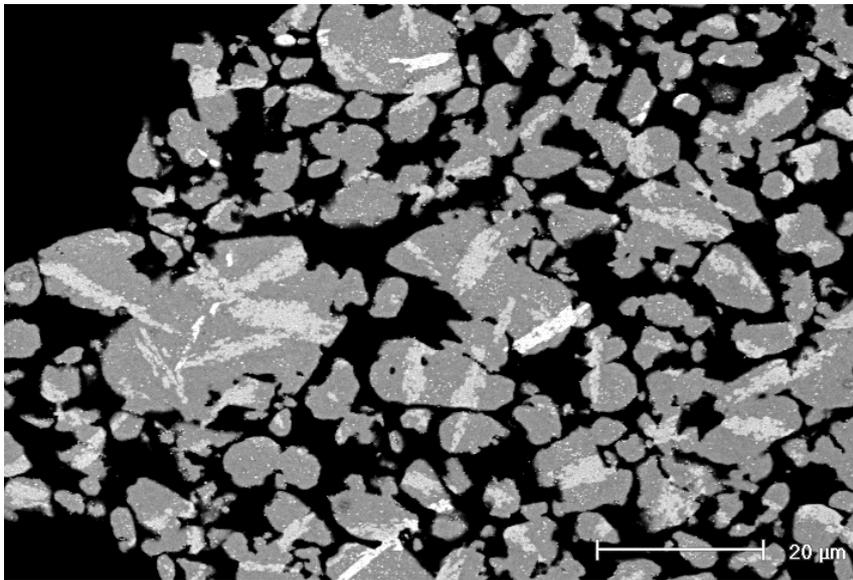


Fig 38. Imagen SEM a 2500x del Al-10TiO₂ sin desgasificar

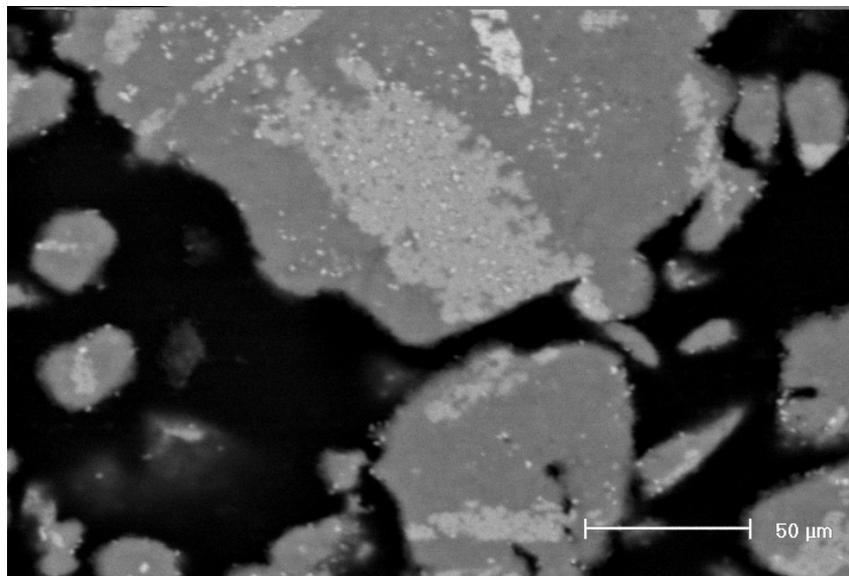


Fig 39. Imagen SEM a 1000x del Al-10TiO₂ desgasificado a 625°

5.2.5.2. Aspectos cuantitativos

El análisis cuantitativo de la microestructura se ha realizado sobre un total de 10 imágenes de polvo por cada serie, a través de la microscopía electrónica SEM y un posterior análisis de imagen mediante el programa MIP-4 advanced. Para cada una de las imágenes se han hecho medidas sobre las partículas de Al_3Ti , TiO_2 y Al-Fe , de modo global (análisis de campo) como el área total y número de partículas por campo, y de modo determinado (análisis de partículas) sobre algunas características de las partículas como el área, diámetro y factor de elongación.

5.2.5.2.1 Análisis de medidas de campo

Sobre las 10 imágenes referidas anteriormente, se ha determinado la media y la desviación estándar para cada serie del %área total y del número de partículas por campo.

ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE Al_3Ti PARA EL $\text{Al-5Ti(TiO}_2)$					
	%AREA		n° de partículas/μm^2		n°de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	-	-	-	-	-
500	-	-	-	-	-
600	1.34	0.7	0.013	0.007	15
625	3.11	1.07	0.046	0.01	120

ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE TiO_2 PARA EL $\text{Al-5Ti(TiO}_2)$					
	%AREA		n° de partículas/μm^2		n°de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	3.1	0.41	1.35	0.12	4779
500	4.3	4.3	5.77	13.8	3014
600	1.73	0.78	0.76	0.21	1904
625	1.76	0.4	0.83	0.14	2127

ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE Al-Fe PARA EL $\text{Al-5Ti(TiO}_2)$					
	%AREA		n° de partículas/μm^2		n°de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	-	-	-	-	-
500	0.46	-	0.01	-	3
600	-	-	-	-	-
625	0.62	0.6	0.007	0.004	6

Se puede apreciar que para la serie Al-5TiO₂ se tienen datos de partículas de Al₃Ti solamente a partir de polvo desgasificado a 600°, con una mayor densidad de partículas para desgasificado a 625°, cosa que era de esperar a la vista de los resultados obtenidos en los análisis por XRD. En cuanto al análisis de las partículas de TiO₂, se observa que para el polvo desgasificado a 500° se tiene un aumento en la presencia de dichas partículas y una mayor densidad superficial con respecto al polvo no desgasificado, lo que indica que la desgasificación ha producido que el TiO₂ saliera de la matriz de Al.

Conforme se aumenta la temperatura de desgasificación, la presencia de TiO₂ disminuye drásticamente, obteniéndose valores similares para el polvo desgasificado a 600° y a 625°.

ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE Al₃Ti PARA EL Al-10Ti(TiO₂)					
	%AREA		n° de partículas/μm²		n° de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	-	-	-	-	-
500	0.435	0.06	0.009	0.003	8
600	7.04	4.21	0.021	0.008	56
625	16.12	3.42	0.06	0.028	160

ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE TiO₂ PARA EL Al-10Ti(TiO₂)					
	%AREA		n° de partículas/μm²		n° de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	2.6	0.65	1.28	0.25	4314
500	5.3	1.18	2.48	0.46	6064
600	2.71	0.73	1.12	0.28	2969
625	1.3	0.61	0.46	0.22	1360

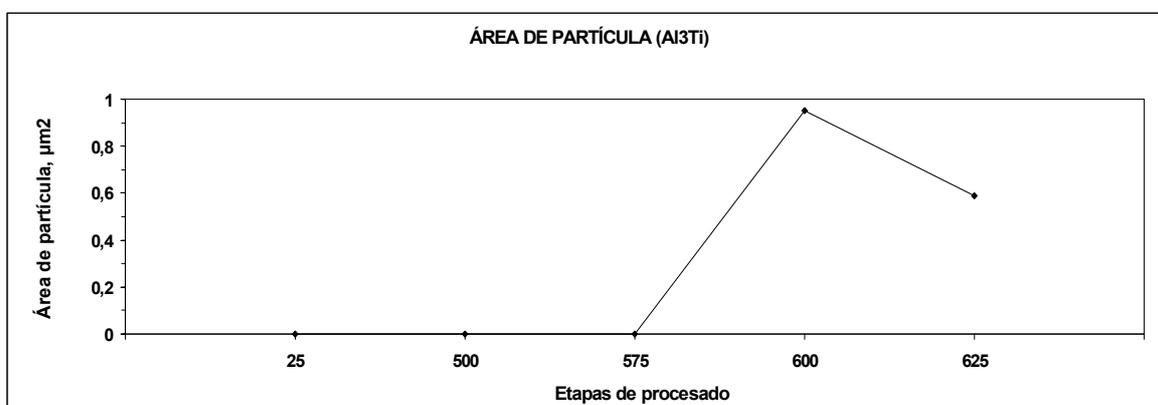
ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DE Al-Fe PARA EL Al-10Ti(TiO₂)					
	%AREA		n° de partículas/μm²		n° de partículas
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	
25	-	-	-	-	-
500	0.3	0.1	0.006	0.002	3
600	0.91	0.2	0.013	0.009	21
625	0.89	0.14	0.012	0.012	10

Para la serie Al-10TiO₂ la presencia de partículas de Al₃Ti se produce para polvo desgasificado a 500°, con un crecimiento acentuado de dicha presencia a medida que se aumenta la temperatura de desgasificación, formando grandes partículas como se aprecia en el valor del n°partículas/μ² que es relativamente bajo comparado con el %area.

En cuanto a las partículas de TiO₂, al igual que para la fase Al-5TiO₂, se produce un aumento en la presencia de estas partículas al producirse la desgasificación, pero al aumentar la temperatura, se produce una disminución de TiO₂, posiblemente debido a que pasa a formar Al₃Ti.

5.2.5.2.2. Análisis de partículas

Las medidas de partículas se refieren al área, diámetro y factor de elongación de las partículas. Se empieza mostrando los resultados para las partículas de Al₃Ti.



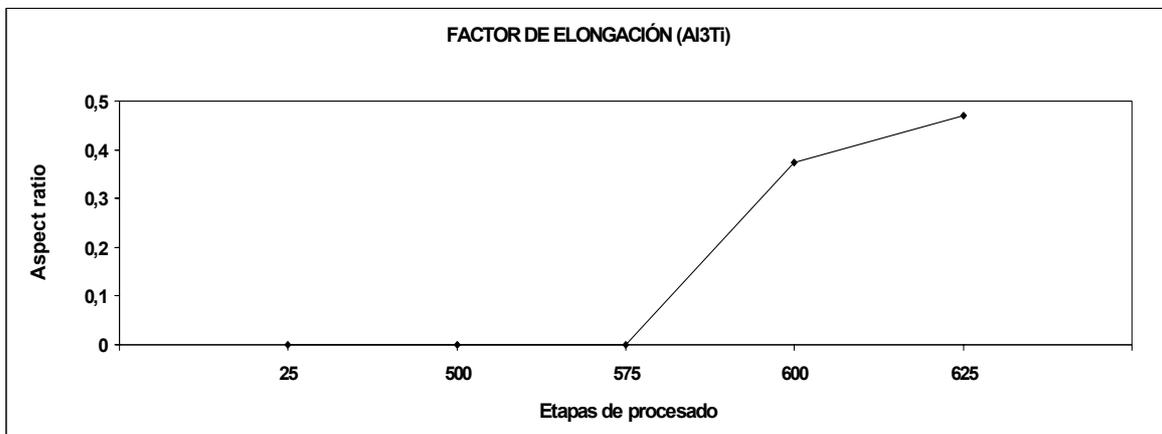
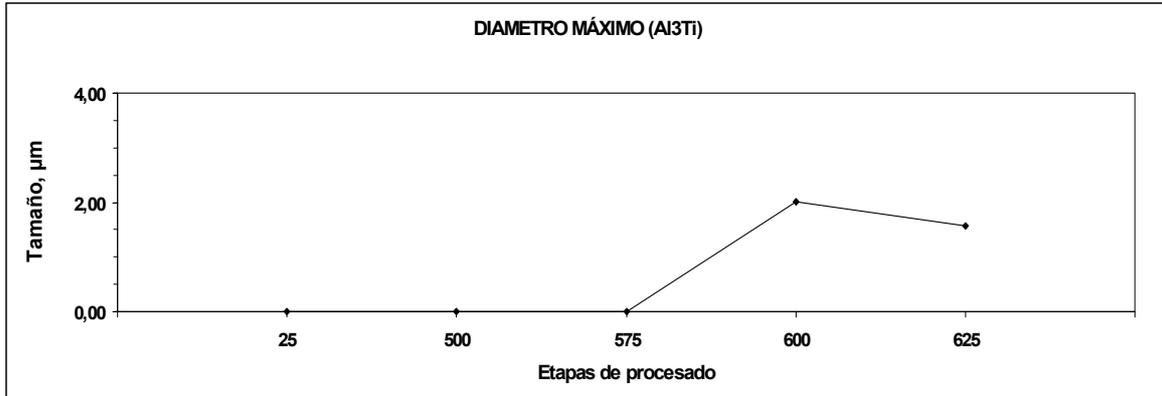
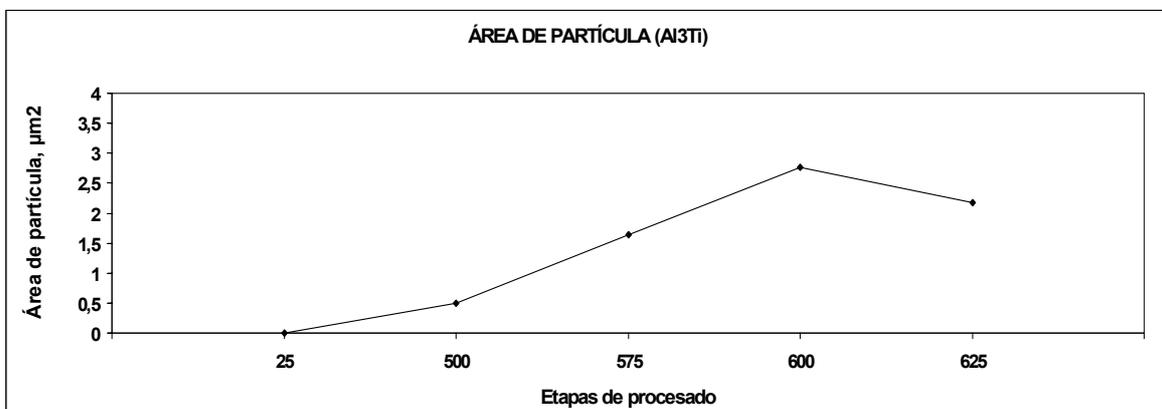


Fig. 40 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de Al₃Ti para el Al-5Ti(TiO₂)



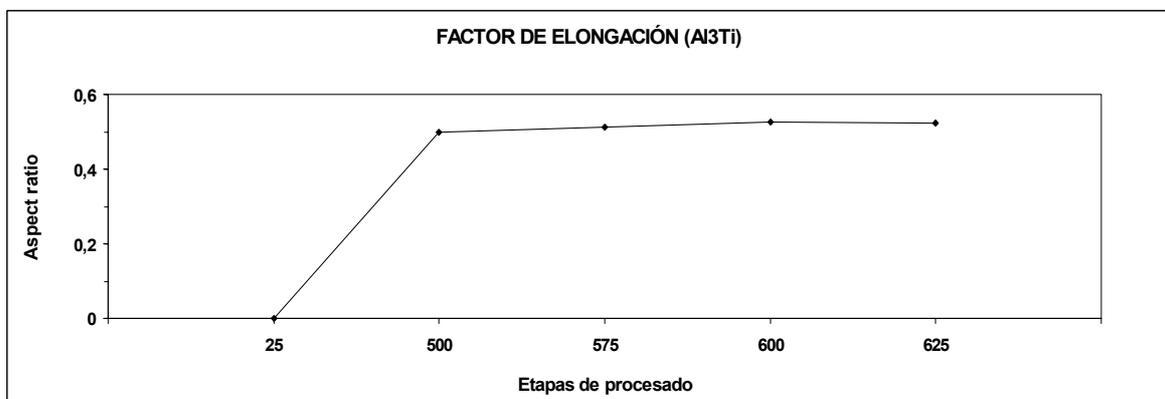
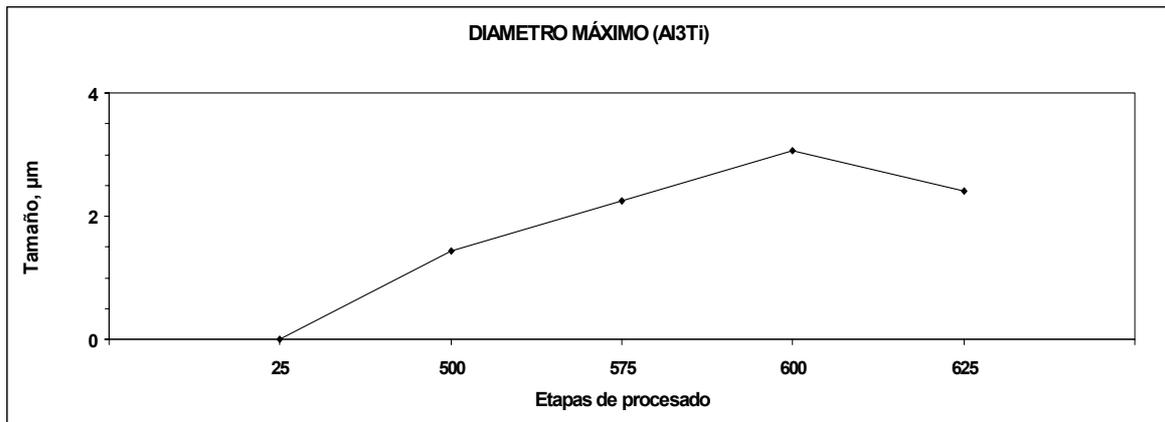
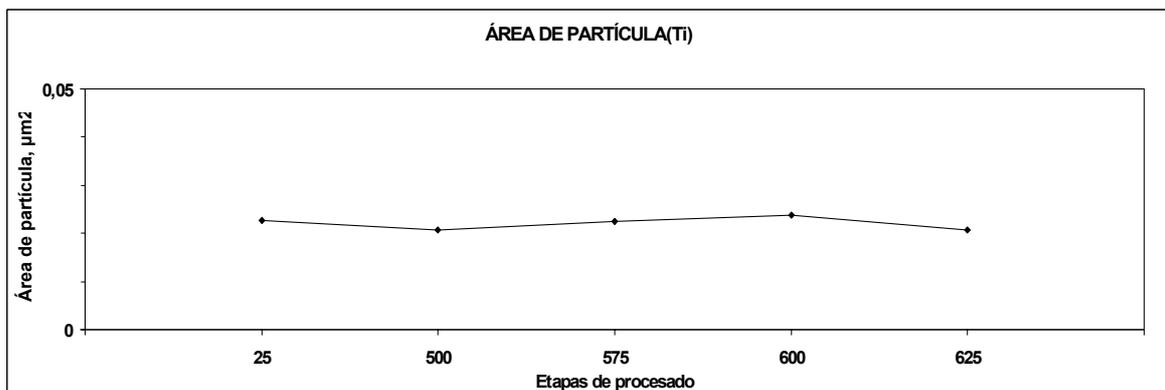


Fig. 41 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de Al₃Ti para el Al-10Ti(TiO₂)

Los resultados obtenidos para las partículas de TiO₂ son los siguientes.



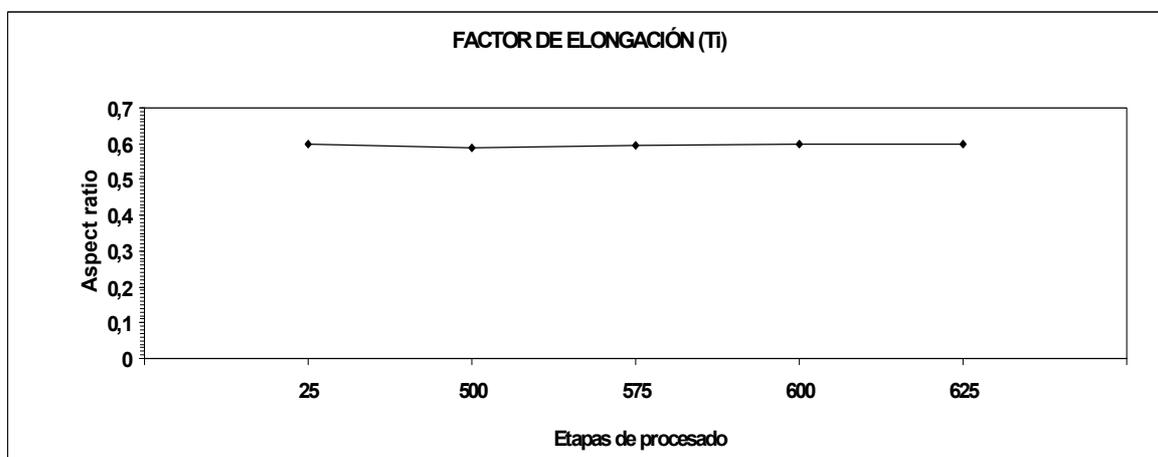
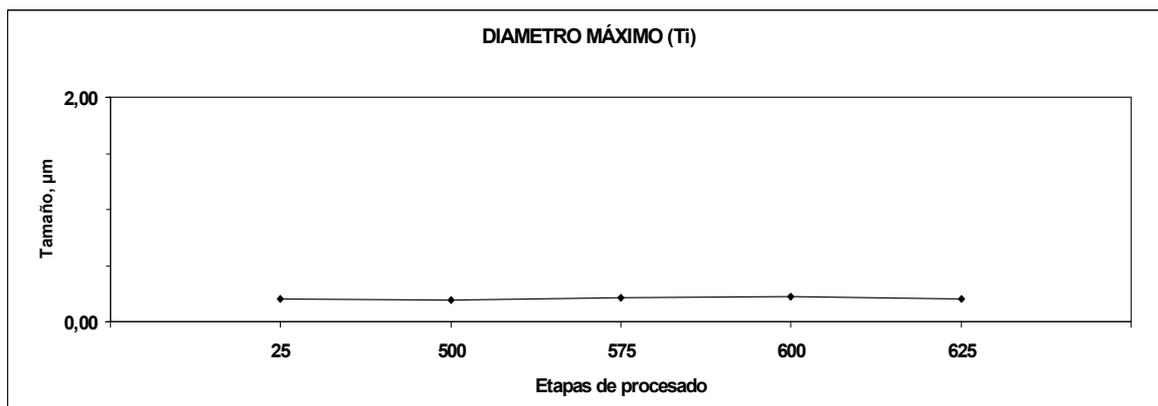
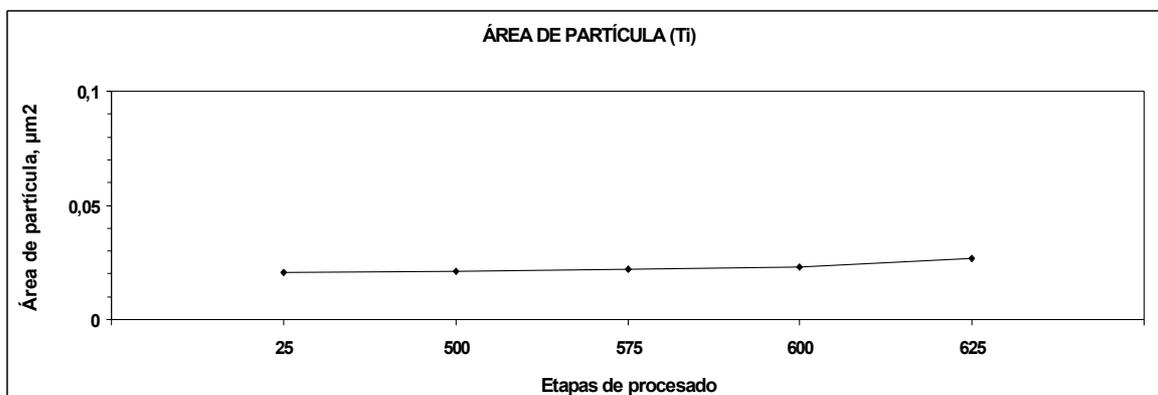


Fig. 42 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de TiO_2 para el Al-5Ti(TiO_2)



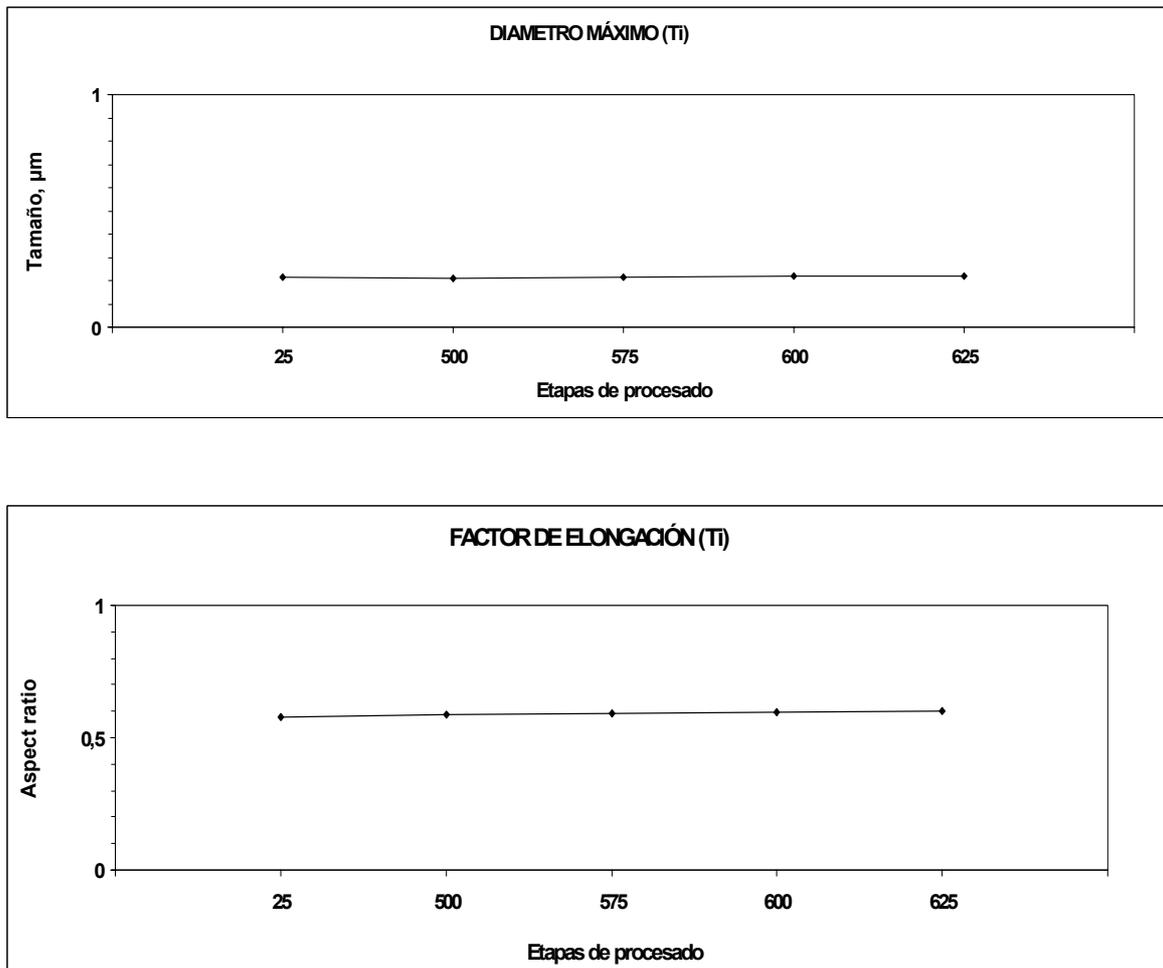


Fig. 43 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de TiO_2 para el $\text{Al-10Ti}(\text{TiO}_2)$

Por último se muestran los resultados para las partículas de Al-Fe.

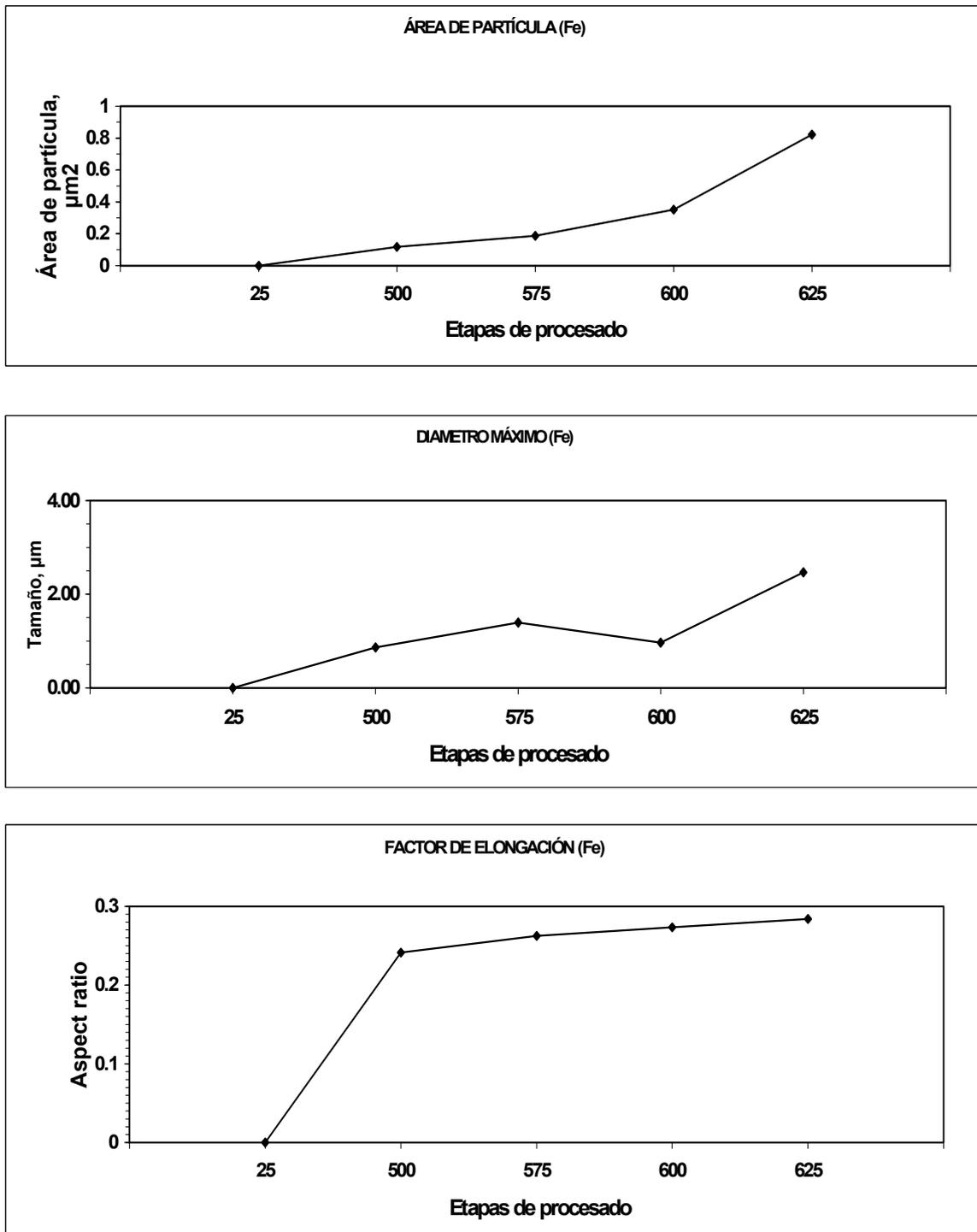


Fig. 44 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de Al-Fe para el Al-5Ti(TiO₂)

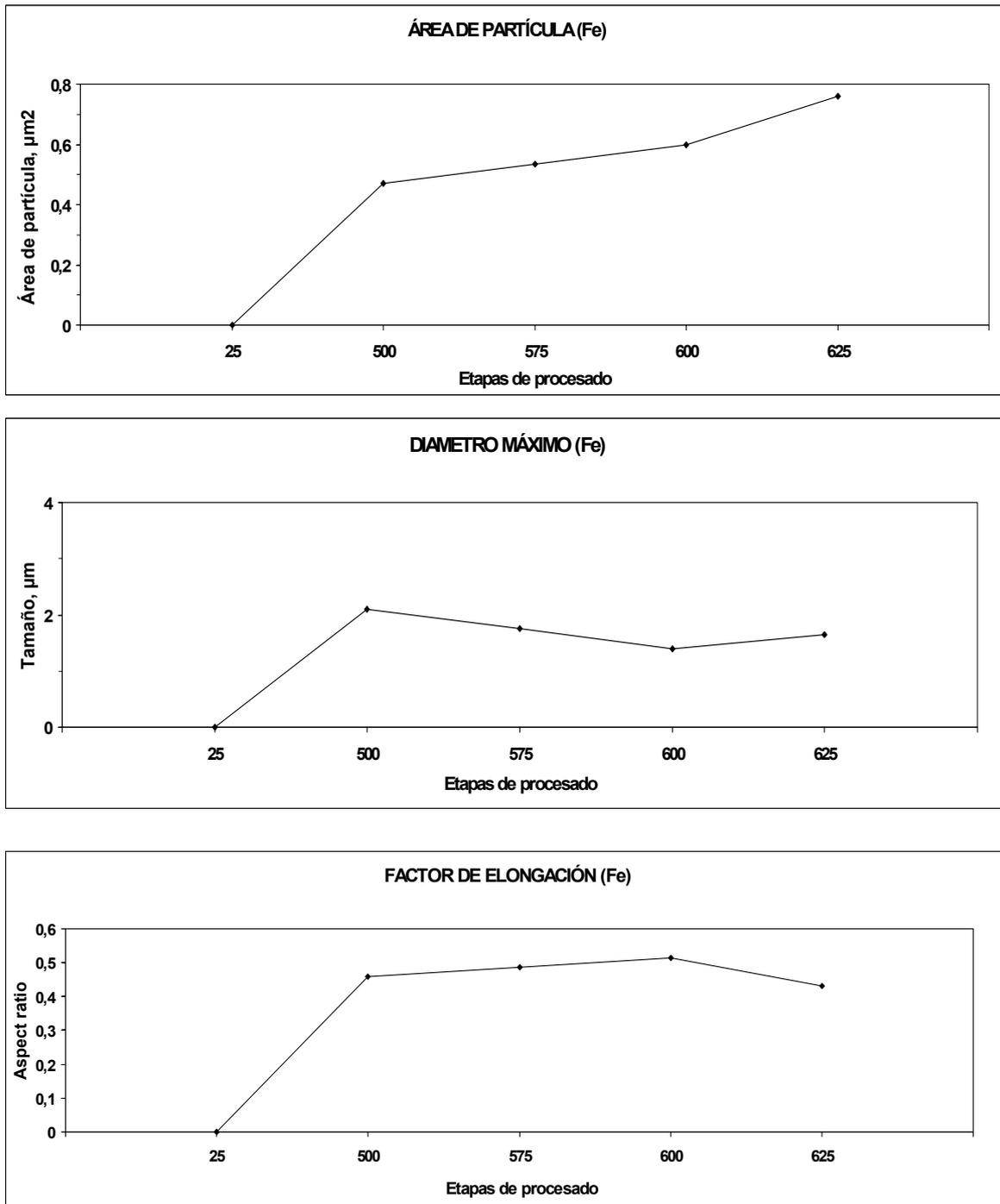


Fig. 45 Área, diámetro y factor de elongación medios de las partículas de Al-Fe para el Al-10Ti(TiO₂)

De la Fig. 40 se puede apreciar como las partículas de Al_3Ti presentes en la serie Al-5Ti(TiO_2) van creciendo en área, diámetro y factor de elongación a partir de los 575° hasta los 600°, temperatura a partir de la cual disminuye el área de las partículas y el factor de elongación aumenta pero en menor cuantía.

Para la serie Al-10Ti(TiO_2), como se aprecia en la Fig.41, también se produce un crecimiento en el área de las partículas de Al_3Ti mucho mayor que para la serie Al-5Ti(TiO_2), tanto en grado de crecimiento como en los valores de área que alcanza, llegando a valores medios de $3\mu m^2$ para una temperatura de desgasificación de 600°. En cuanto al factor de elongación, se aprecia que aumenta en una primera etapa hasta los 500° manteniéndose posteriormente constante conforme aumenta la temperatura de desgasificación.

En los resultados obtenidos para las partículas de TiO_2 , Figs 42 y 43, se aprecia que son muy similares para las dos series, con un comportamiento prácticamente independiente de la temperatura de desgasificación.

En cuanto a las partículas de Al-Fe, Figs 44 y 45, para ambas series tienen un comportamiento parecido, con un incremento de área conforme aumentamos la temperatura de desgasificación y con un factor de elongación variando muy poco.

5.2.6. COMPARACIÓN CON POLVOS Al-Ti

A continuación se va a realizar una comparación de las principales características de los polvos Al-5TiO₂ y Al-10TiO₂ con otros polvos Al-Ti para poder apreciar mejor las características obtenidas.

Para realizar la comparación se han escogido los polvos Al-5Ti y Al-10Ti molidos en vacío con sus correspondientes desgasificaciones. Tanto los polvos basados en Al-TiO₂ como los Al-Ti han sido obtenidos mediante los mismos métodos experimentales y en las mismas condiciones para que los resultados obtenidos de la comparación sean los más fidedignos posibles y nos proporcionen una herramienta fiable en la interpretación de los resultados de los polvos objeto de esta investigación.

Granulometría

Las granulometrías comparadas se muestran en las Figs. 46 y 47 en forma de masa de polvo acumulada.

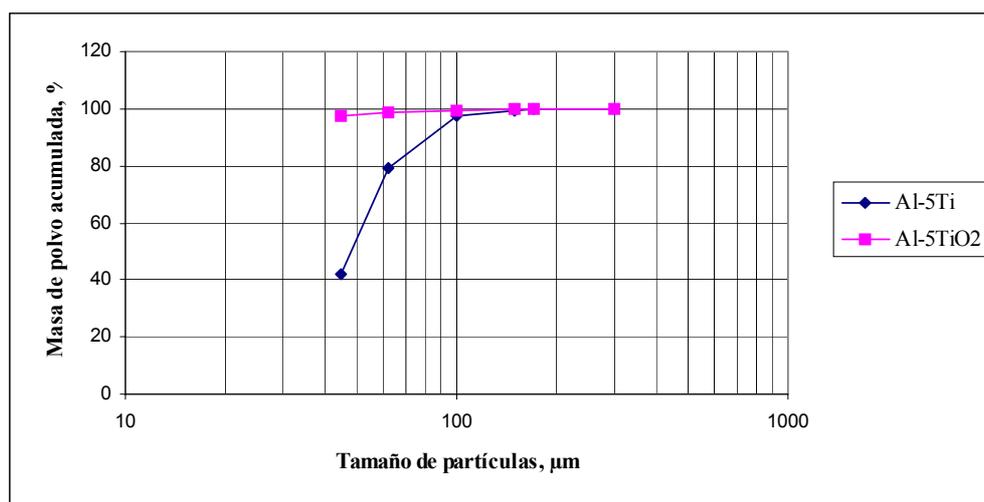


Fig 46. Comparación de masa de polvo acumulado del Al-5Ti y el Al-5TiO₂

Se puede apreciar de la Fig.46 la disparidad de las granulometrías, donde el Al-5Ti presenta un tamaño medio de partículas superior al del Al-5TiO₂ por lo que se puede aventurar una diferencia de comportamiento en cuanto a la fragilidad y a la dureza.

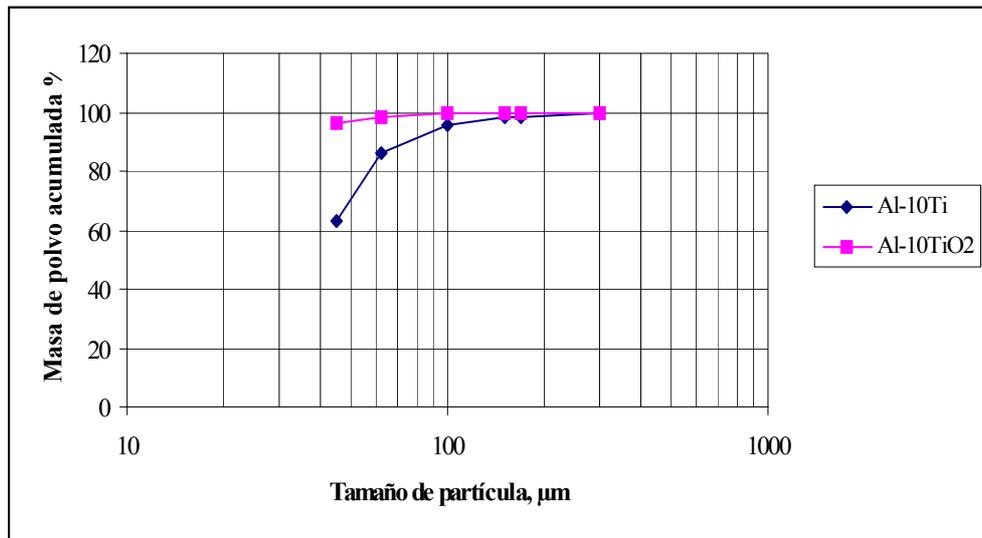


Fig 47. Comparación de masa de polvo acumulado del Al-10Ti y el Al-10TiO₂

Igual diferencia se obtiene para la serie Al-10TiO₂ aunque menos pronunciada ya que el polvo Al-10Ti presenta un tamaño de partícula relativamente más fino que el del Al-5Ti.

Si comparamos las dos series, Al-5TiO₂ y Al-10TiO₂, Fig.48, se aprecia que ambas poseen una granulometría acumulada muy parecida, con un tamaño medio de partícula muy pequeño, siendo el polvo Al-10TiO₂ el más fino de los dos, aunque la diferencia entre ambos es mínima.

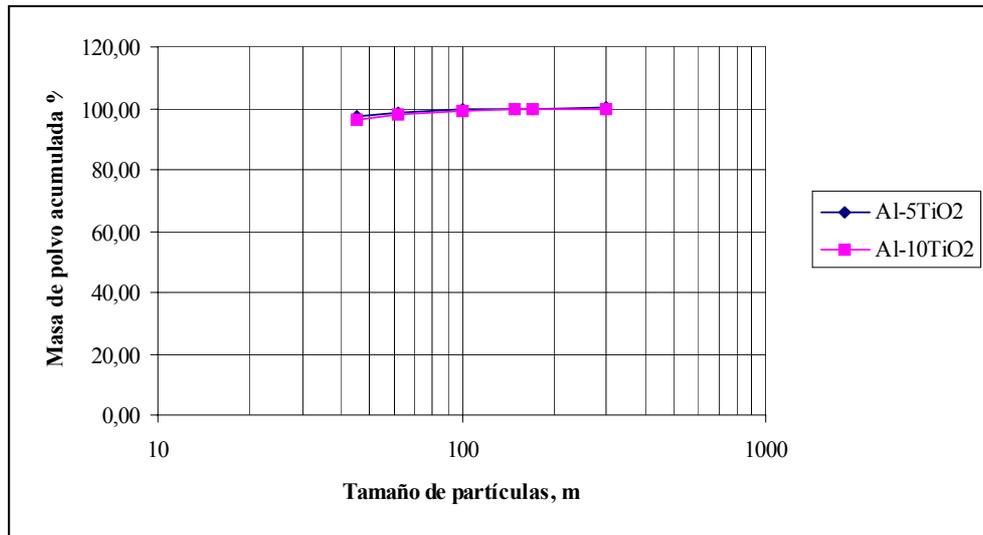


Fig 48. Comparación de masa de polvo acumulado del Al-5TiO₂ y el Al-10TiO₂

Microdureza

La comparativa de la microdureza de los polvos se muestra en la Fig.49.

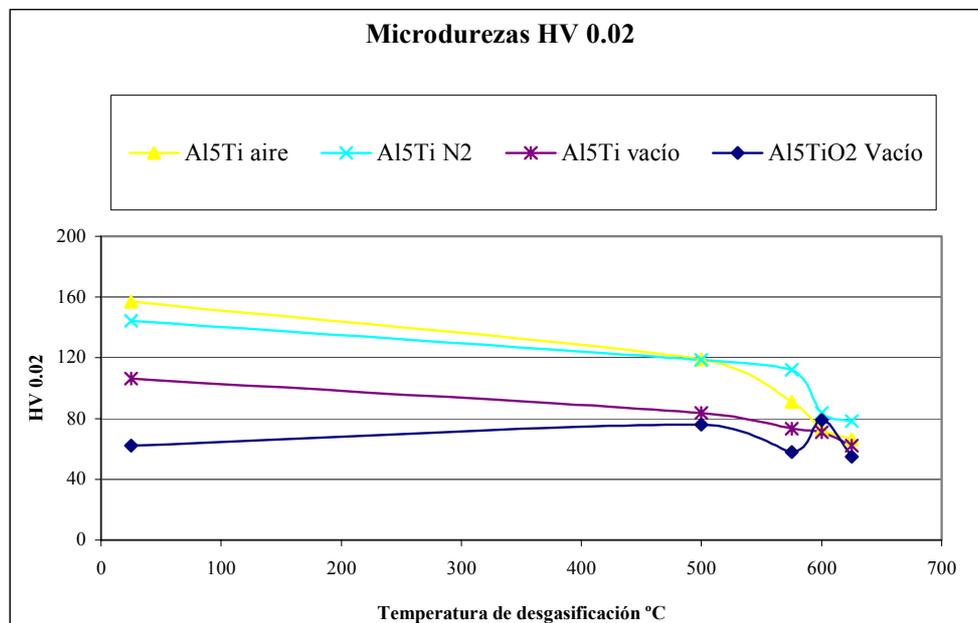


Fig 49. Comparación de microdureza del Al-5TiO₂ con diferentes polvos

En este caso se ha utilizado como comparativa polvos de Al-5Ti molidos en distintas atmósferas, aire, nitrógeno y vacío, los cuales guardan entre sí un comportamiento similar: un descenso lineal de la microdureza conforme aumenta la temperatura de desgasificación, con un descenso no lineal a partir de los 500° para el polvo molido en aire y en vacío, y a partir de los 575° para el molido en nitrógeno. En cambio, la serie Al-5TiO₂ tiene un comportamiento distinto, con un aumento de la microdureza hasta los 500° en el que se produce una disminución de la misma para posteriormente volverse a producir un aumento hasta los 600° en que vuelve a disminuir. Si observamos el comportamiento de la serie Al-5Ti-Vacío, vemos que a partir de los 575° se produce igualmente una mejora en la microdureza, pero sin llegar a los registros del Al-5TiO₂.

Para las series Al-10Ti se obtiene un comportamiento bastante similar al anterior aunque con algunas diferencias.

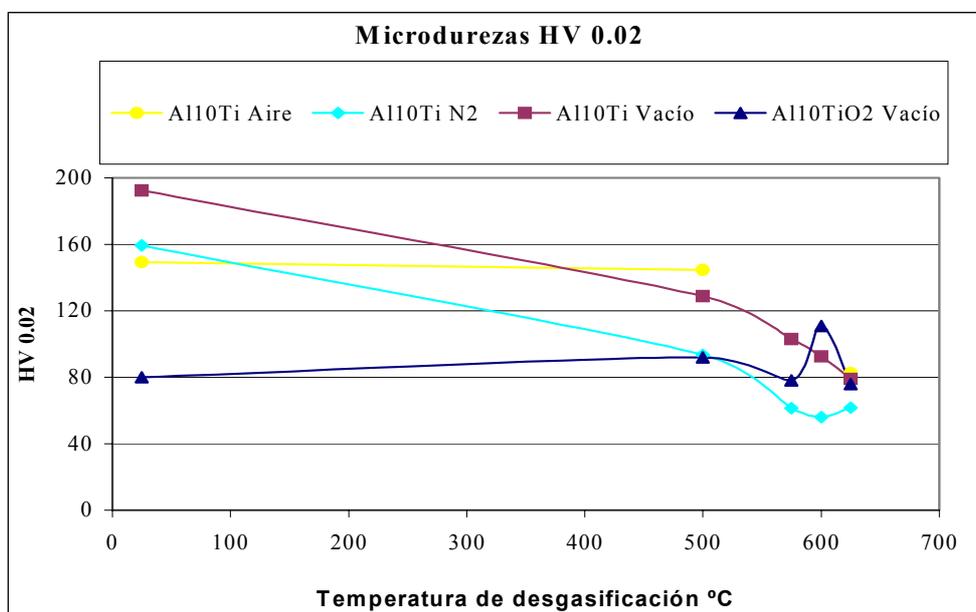


Fig 50. Comparación de microdureza del Al-10TiO₂ con diferentes polvos

En este caso, la microdureza de la serie molida en aire se mantiene prácticamente constante al contrario de las de nitrógeno y vacío que, como en el anterior caso, disminuye de forma lineal conforme aumenta la temperatura de desgasificación hasta los 500° en que lo hace de forma no lineal. También el comportamiento de la serie Al-10TiO₂ es análogo al del Al-5TiO₂ aunque alcanza mayores valores de microdureza, incluso para 600° presenta el mayor valor de la comparativa.

Como ya se indicó en el apartado 5.2.4 y como se aprecia en estas comparativas, el comportamiento de la microdureza frente a la temperatura de desgasificación para las series Al-TiO₂ no sigue el mismo patrón que para las aleaciones Al-Ti. Esto unido a los problemas que se encontró a la hora de realizar las microdurezas debido a que, por lo fino de su granulometría, no era fácil encontrar partículas lo suficientemente grandes como para realizar la huella del ensayo, se concluye que los valores de la microdureza hay que tomarlos con bastantes reservas.

Curvas de densificación

Igualmente se realiza la comparación de las curvas de densificación de las series con diversos polvos a distintas temperaturas de desgasificación. Los resultados para las distintas series se muestran en las Figs.51 , 52 , 53 y 54.

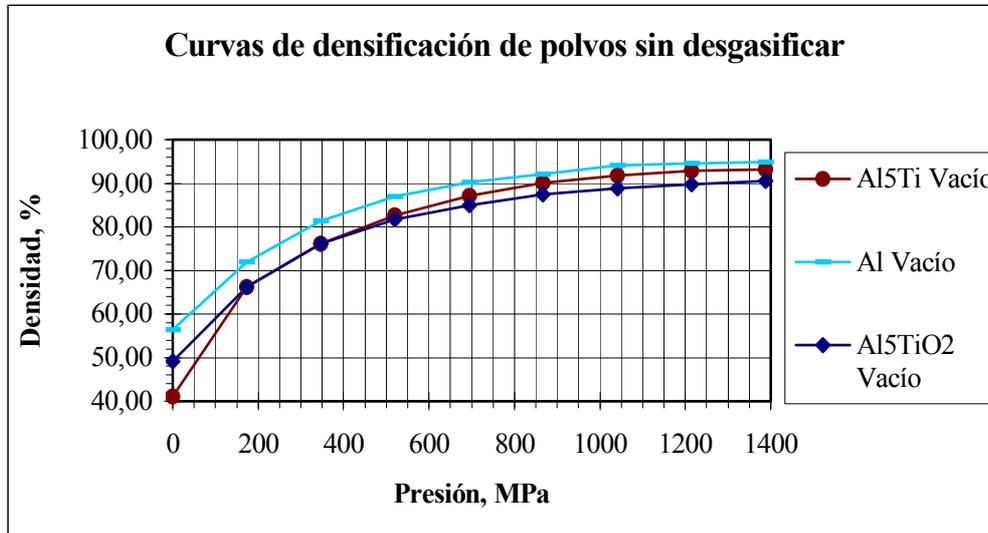


Fig 51. Comparativa de curvas de densificación del Al-5TiO₂ sin desgasificar con otros polvos

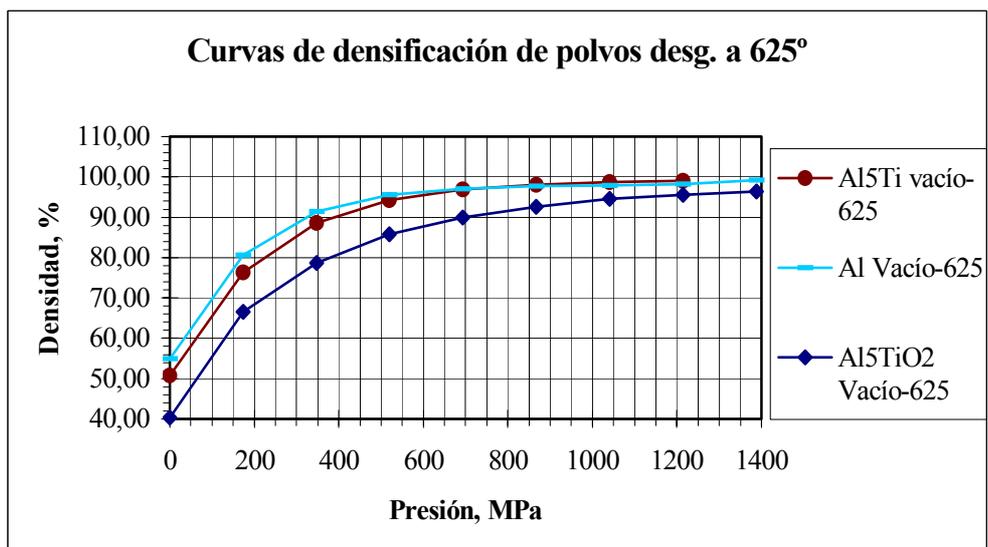


Fig 52. Comparativa de curvas de densificación del Al-5TiO₂ desgasificado a 625° con otros polvos

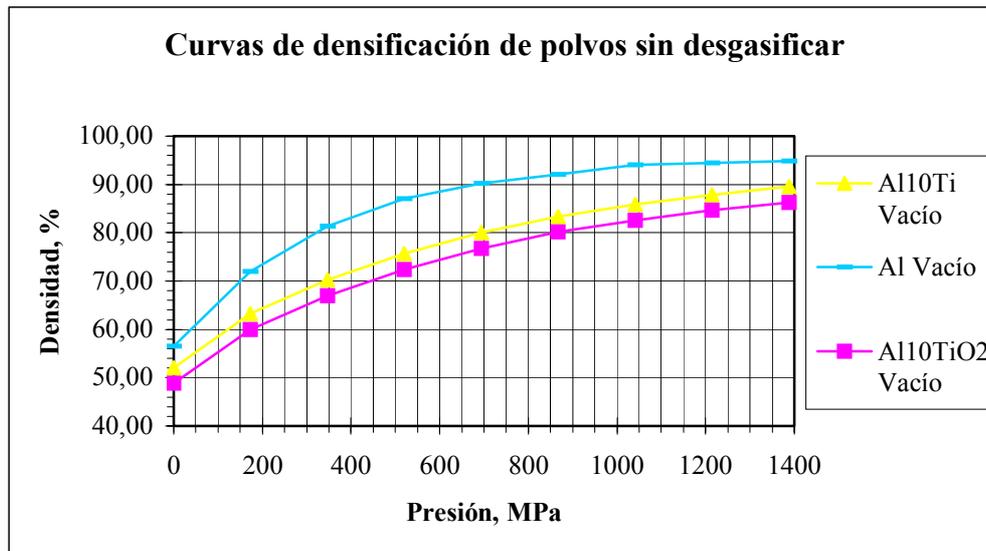


Fig 53. Comparativa de curvas de densificación del Al-10TiO₂ sin desgasificar con otros polvos

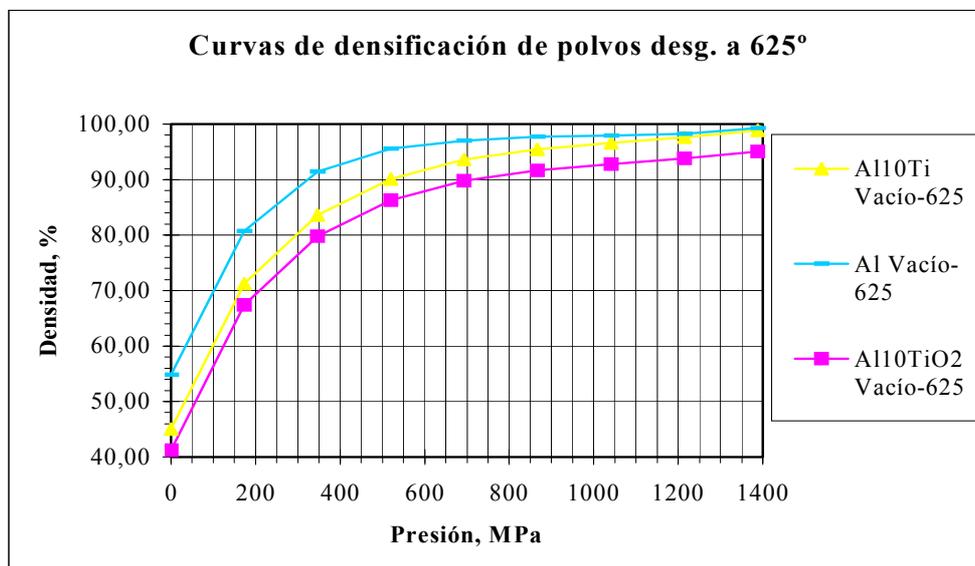


Fig 54. Comparativa de curvas de densificación del Al-10TiO₂ desgasificado a 625° con otros polvos

En todos los casos se tiene que para conseguir una misma densidad relativa, se necesita aplicar una mayor presión para los polvos aleados con TiO_2 que para los demás, resultando esta diferencia mayor para el caso de la serie Al-10 TiO_2 .

PROCESADO PULVIMETALÚRGICO DE LOS POLVOS POR DOBLE CICLO DE PENSADO Y SINTERIZACIÓN

El polvo obtenido de las moliendas y después de haber sido tratado térmicamente, ha sido procesado por un ciclo doble de prensado en frío y posterior sinterización. El estudio se realizará para cada una de las series de trabajo a las distintas temperaturas de desgasificación. Tras el tratamiento se procedió a realizar distintos ensayos para determinar propiedades mecánicas de los compactos.

El ciclo doble de prensado en frío y posterior sinterización tiene la ventaja principal de evitar presiones muy altas que serían necesarias para llegar a una densidad del 100% en una sola compactación. El único inconveniente es el de mayores tiempos de trabajo, pues hay que añadir dos etapas más en la elaboración de los compactos.

En base a anteriores investigaciones llevadas a cabo en este Departamento, se partieron de unas condiciones consideradas como óptimas en el procesado de los compactos, recogidas en la Tabla XIII.

Etapa	Concepto	Valor óptimo
P1	Presión de la primera compactación	92% de la densidad del 100%
S1	Temperatura, tiempo y vacío la primera sinterización	650°, 1 hora y 5Pa
P2	Presión de la segunda compactación	1300 MPa
S2	Temperatura, tiempo y vacío la segunda sinterización	650°, 1 hora y 5Pa

Tabla XIII. Condiciones óptimas para el procesado de los compactos

La elección de la presión de la primera compactación como la correspondiente a un 92% de densidad relativa del polvo durante la desgasificación, corresponde a una solución de compromiso entre el hecho de conseguir la máxima resistencia de los compactos al final del ciclo doble y el de conseguir una buena evacuación de los gases que se producen durante las sinterizaciones, principalmente durante la primera. De hecho, de no existir porosidad interconectada, podrían generarse defectos importantes en las probetas como consecuencia de la presencia de determinados gases ocluidos en su interior. Este riesgo es mucho mayor cuando se realiza un ciclo simple.

De acuerdo con la Tabla anterior, los parámetros concretos para el procesado de los compactos según los valores obtenidos en la densidad relativa serían:

Etapa	Serie	
	Al-5Ti(TiO ₂)	Al-10Ti(TiO ₂)
P1	867 MPa	1300 MPa
S1	650°,1hora,5Pa	650°,1hora,5Pa
P2	1300 MPa	1300 MPa
S2	650°,1hora,5Pa	650°,1hora,5Pa

Tabla XIV. Valores teóricos de procesado de los compactos

Sin embargo, al realizar el proceso de compactación para la serie Al-10Ti(TiO₂) , cuando se procedía a hacer el segundo prensado, se producía un sonido de rotura dentro de la matriz de compactación cuando la prensa marcaba una presión de unos 200 KN (~ 570 MPa) y esto sucedía para cada una de las probetas a compactar. Estas probetas resultaban con roturas en los bordes de la cabeza y agrietamientos longitudinales, Fig. 55, lo que probablemente indicaba una rotura frágil dentro de la matriz. La explicación es la

presencia del Al_3Ti resultante del sinterizado previo al que se le ha sometido el compacto, actuando como agente fragilizante. Dicho problema ya se había presentado en otros proyectos del Departamento.



Fig 55. Foto de probetas de Al-10Ti(TiO₂) sometidas a ciclo doble

Debido a esto, se procedió a trabajar con el ciclo simple para la serie Al-10Ti(TiO₂) y así poder averiguar las causas de la fragilización de los compactos tras la sinterización.

ENSAYOS DE TRACCIÓN: RESISTENCIA Y ALARGAMIENTO

De los ensayos de tracción se va a obtener información de la resistencia del material a la rotura y del alargamiento que sufre. Para ello se han realizado los siguientes ensayos de tracción: a temperatura ambiente, en caliente y a temperatura ambiente de probetas previamente tratadas térmicamente.

Se ha escogido una serie para cada una de las dos composiciones, Al-5Ti(TiO₂) y Al-10Ti(TiO₂), con objeto de conseguir los mejores resultados posibles en los ensayos, atendiendo a los resultados obtenidos en las propiedades de los polvos. Así, uno de los factores determinantes para tal elección fue la presencia del Al₃Ti como fase en la matriz, ya que, como se describió anteriormente, es un agente fragilizante, por lo que se obtendría bajos alargamientos en los ensayos de tracción. De acuerdo con este criterio, y a los resultados obtenidos en el XRD, se eligió las series Al-5Ti(TiO₂)/600° y Al-10Ti(TiO₂)/s.d. para proceder a ensayarlas. Para ello, se realizaron tres probetas por cada ensayo de tracción de cada una de las series por el procedimiento antes descrito, de ciclo doble para la serie Al-5Ti(TiO₂)/600° y de ciclo simple para el Al-10Ti(TiO₂)/s.d., y cuatro probetas cilíndricas para los ensayos de dureza en caliente, tal y como se ha descrito en el apartado del procedimiento experimental.

A lo largo del proceso de los ensayos se ha seguido una nomenclatura para identificar a las probetas para cada serie y para cada tipo de ensayo mostrada en la Tabla XV.

Así mismo se realizaron medidas de las probetas antes de proceder a su ensayo para la determinación del alargamiento sufrido en él para compararlas con el dato obtenido por la propia máquina de tracción.

Series	Ensayos			
	Tracción			Dureza en caliente
	Tª Ambiente (25°)	En caliente (250°)	Trat. Térmico (100h a 400°)	
Al-5Ti(TiO ₂)/600°	A-1,A-2,A-3	A-4,A-5,A-6	A-7,A-8,A-9	C-1,C-2,C-3,C-4
Al-10Ti(TiO ₂)/sd	B-4,B-5,B-6	B-3,B-7,B-8	B-9,B-10,B-11	D-1,D-2,D-3,D-4

Tabla XV. Nomenclatura utilizada en las probetas ensayadas

5.4.1. PROPIEDADES A TEMPERATURA AMBIENTE (25°)

Los resultados obtenidos del ensayo de tracción a temperatura ambiente se muestran en la Tabla XVI.

Serie	Resistencia a la tracción (MPa)		Alargamiento (%)	Rotura anómala
Al-5Ti(TiO ₂)/600°	A-1	269.36	-	SI
	A-2	318.87	3.39	NO
	A-3	255.3	2.27	NO
Al-10Ti(TiO ₂)/sd	B-4	202.06	1.74	NO
	B-5	215.5	-	SI
	B-6	177.45	1.44	NO

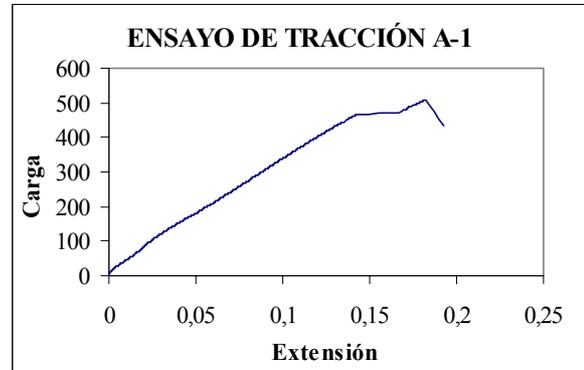
Tabla XVI. Resistencia a la tracción a temperatura ambiente

La rotura anómala de la probeta se refiere a que la superficie de rotura no cayó dentro de los límites previamente establecidos, por lo que no se puede calcular el alargamiento sufrido y el valor de la resistencia a la tracción no es fiable, aunque el valor alcanzado en este caso es muy parecido al de roturas no anómalas. A continuación se muestra los gráficos obtenidos del ensayo:

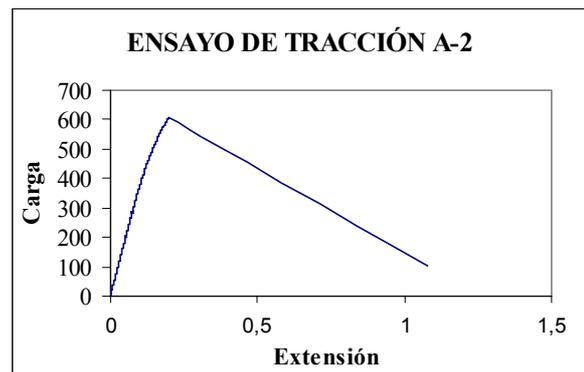
Al 5%Ti(TiO₂)/600°

TRACCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE (25°)

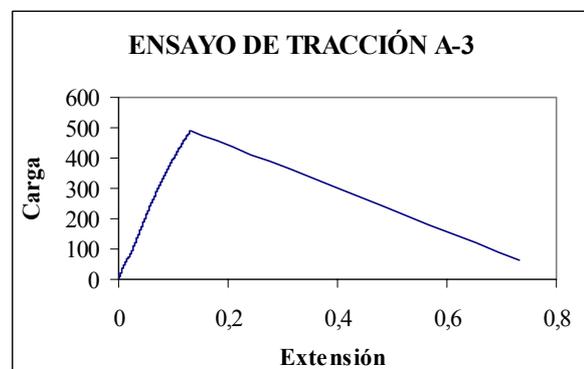
Long.=32.42mm
Carga máx=509.68kgf
Ancho=4.59mm
Extensión máx=0.652mm
Espesor=4.04mm
Área~ 18.543mm²



Long.=31.79 mm
Carga máx=606.50kgf
Ancho=4.58mm
Extensión máx=1.078mm
Espesor=4.07mm
Área~ 18.64mm²



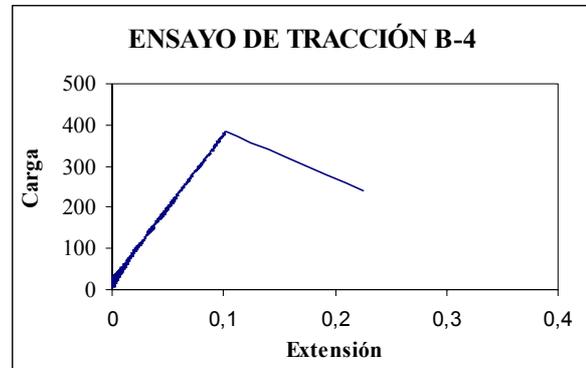
Long.=32.21 mm
Carga máx=489.25kgf
Ancho=4.58mm
Extensión máx=0.733mm
Espesor=4.1mm
Área~ 18.78mm²



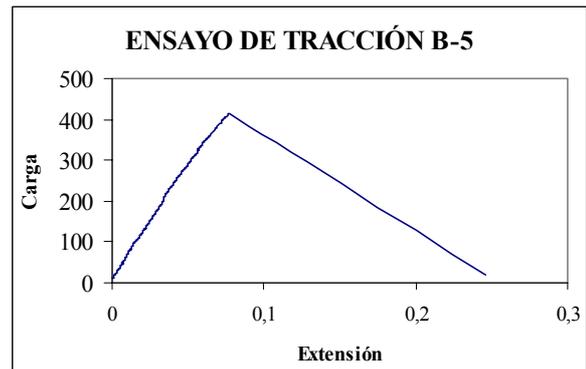
Al 10%Ti(TiO₂)/sd

TRACCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE (25°)

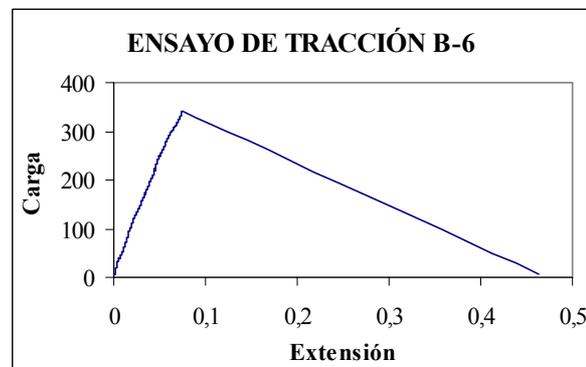
Long.=32.57mm
Carga máx=382.47kgf
Ancho=3.99mm
Extensión máx=0.5689mm
Espesor=4.65mm
Área~ 18.55mm²



Long.=32.53 mm
Carga máx=412.51kgf
Ancho=4.00mm
Extensión máx=0.321mm
Espesor=4.69mm
Área~ 18.76mm²



Long.=32.08 mm
Carga máx=339.56kgf
Ancho=3.99mm
Extensión máx=0.4634mm
Espesor=4.7mm
Área~ 18.75mm²



Se puede apreciar que la serie Al-5Ti(TiO₂)/600° tiene mejores resultados en resistencia y en alargamiento, resaltando el valor alcanzado por la probeta A-2. En cuanto a la serie Al-10Ti(TiO₂), procesada mediante ciclo simple, obtiene peores resultados de resistencia y alargamiento, como era de esperar, ya que su alto contenido en Al₃Ti le proporciona fragilidad, y su proceso de ciclo simple le merma propiedades mecánicas.

5.4.2. PROPIEDADES EN CALIENTE DE LOS COMPACTOS

Se pretende con estos ensayos ver el comportamiento del material a altas temperaturas para determinar su estabilidad térmica. Para ello se ha realizado un ensayo de tracción en caliente, un ensayo de tracción de probetas tratadas térmicamente y por último se ha determinado la dureza Brinell en caliente a distintas temperaturas.

5.4.2.1. Ensayo de tracción en caliente (250°)

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XVII.

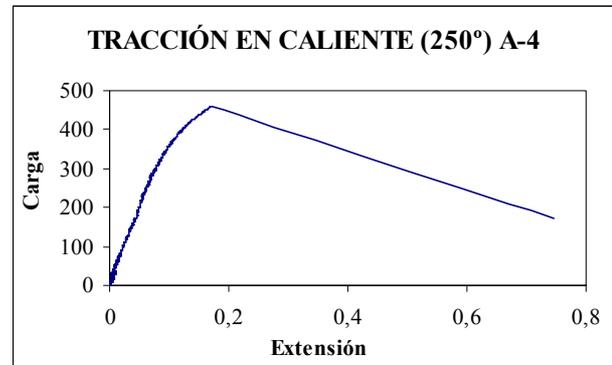
Serie		Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Rotura anómala
Al-5Ti(TiO ₂)/600°	A-4	242.91	2.9	NO
	A-5	223.04	4.1	NO
	A-6	252.25	3.75	NO
Al-10Ti(TiO ₂)/sd	B-3	191.91	2.54	NO
	B-7	173.37	1.86	NO
	B-8	151.41	-	SI

Tabla XVII. Resultado del ensayo de tracción en caliente

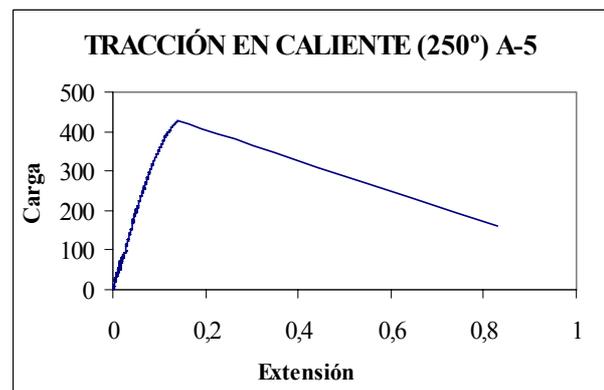
Al-5Ti(TiO₂)/600°

TRACCIÓN EN CALIENTE (250°)

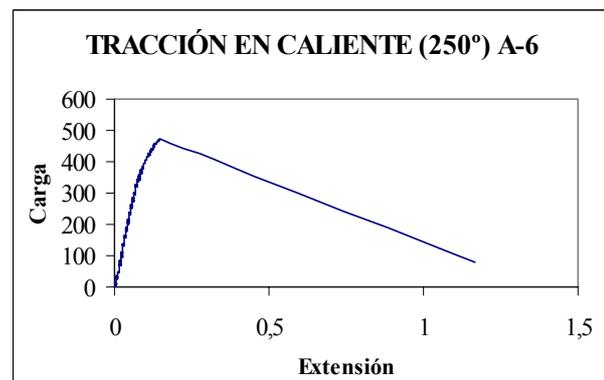
Long.=32.10mm
Carga máx.=459.8kgf
Ancho=4.57mm
Extensión máx=0.933mm
Espesor=4.06mm
Área~18.55mm²



Long.=30.79mm
Carga máx.=427.2kgf
Ancho=4.59mm
Extensión máx=1.263mm
Espesor=4.09mm
Área~18.77mm²



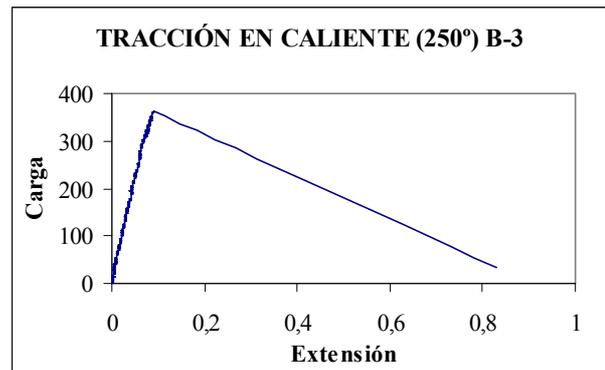
Long.=32.42mm
Carga máx.=476.3kg
Ancho=4.58mm
Extensión máx=1.217mm
Espesor=4.04mm
Área~18.50mm²



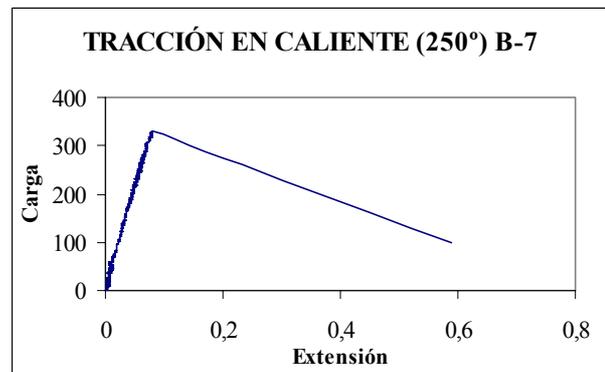
Al-10Ti(TiO₂)/sd

TRACCIÓN EN CALIENTE (250°)

Long.=32.62mm
Carga máx.=363.33kgf
Ancho=3.99mm
Extensión máx=0.829mm
Espesor=4.65mm
Área~ 18.55mm²



Long.=32.87mm
Carga máx=329.52kgf
Ancho=3.98mm
Extensión máx=0.613mm
Espesor=4.68mm
Área~ 18.62mm²



5.4.2.2. Ensayo de tracción de probetas tratadas térmicamente

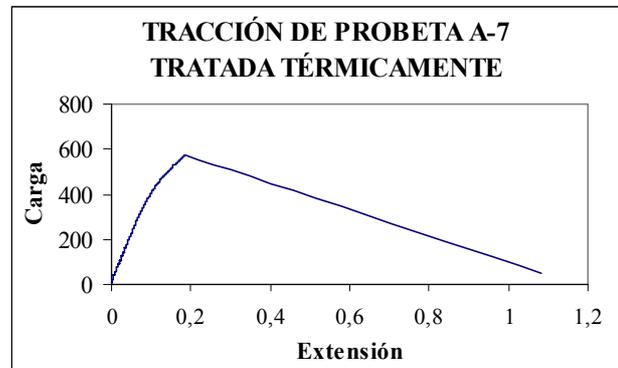
Los resultados se muestran en la Tabla XVIII :

Serie		Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Rotura anómala
Al-5Ti(TiO ₂)/600°	A-7	298.65	3.3	NO
	A-8	339.4	5.24	NO
	A-9	331.86	3.01	NO
Al-10Ti(TiO ₂)/sd	B-9	171.56	1.42	NO
	B-10	163.5	0.56	NO
	B-11	183.74	1.74	NO

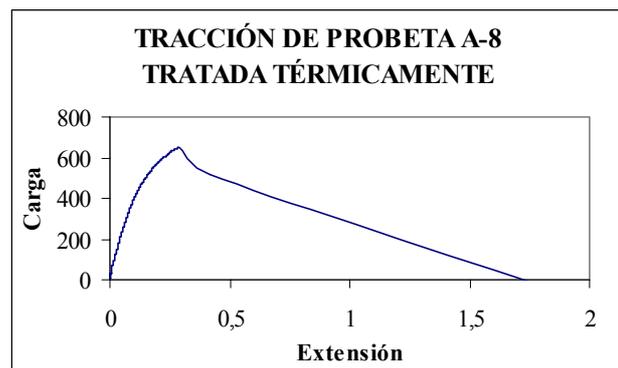
Tabla XVIII. Resultado del ensayo de tracción de probetas tratadas térmicamente

Al-5Ti(TiO₂)/600° TRACCIÓN DE PROBETAS TRATADAS TÉRMICAMENTE

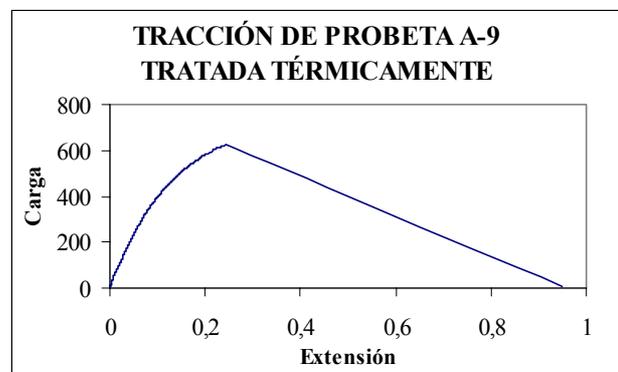
Long.=32.75mm
Carga máx=574.75kgf
Ancho=4.60mm
Extensión máx=1.081mm
Espesor=4.1mm
Área~ 18.86mm²



Long.=34.02mm
Carga máx=652.97kgf
Ancho=4.61mm
Extensión máx=1.783mm
Espesor=4.09mm
Área~ 18.85mm²

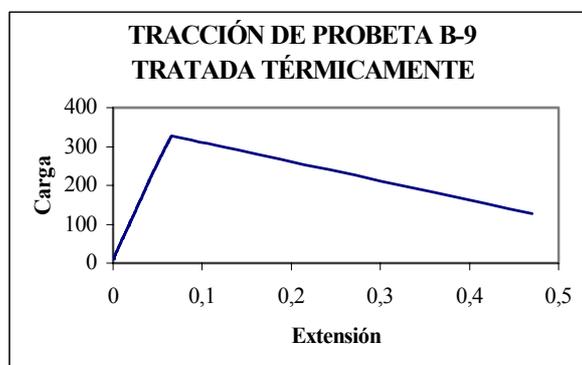


Long.=31.51mm
Carga máx=624.84kgf
Ancho=4.59mm
Extensión máx=0.949mm
Espesor=4.02mm
Área~ 18.45mm²

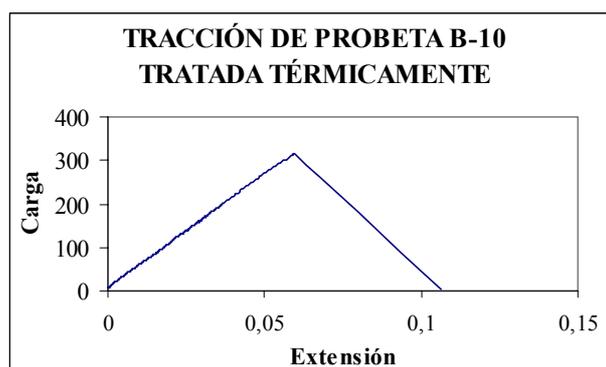


Al-10Ti(TiO₂)/sd TRACCIÓN DE PROBETAS TRATADAS TÉRMICAMENTE

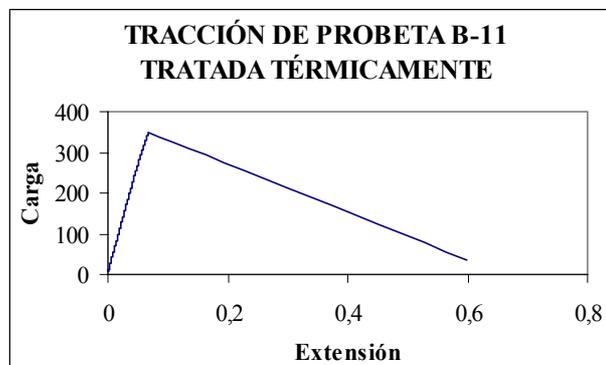
Long.=32.97mm
Carga máx=328.18kgf
Ancho=3.98mm
Extensión máx=0.470mm
Espesor=4.71mm
Área~ 18.74mm²



Long.=31.99mm
Carga máx=314.55kgf
Ancho=3.99mm
Extensión máx=0.182mm
Espesor=4.68mm
Área~ 18.85mm²



Long.=34.42mm
Carga máx=350.85kgf
Ancho=3.99mm
Extensión máx=0.599mm
Espesor=4.69mm
Área~ 18.71mm²



5.4.2.3. Dureza Brinell en caliente

En este ensayo, las probetas han sido sometidas inicialmente a un tratamiento de 400°C durante 100 horas y posteriormente se ha medido la dureza de los compactos cilíndricos a 400°, 300°, 200° y 100°. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XVIII.

Series	Temperatura de ensayo				
	25°	100°	200°	300°	400°
Al-5Ti(TiO ₂)/600°	-	116	100	80	57
Al-10Ti(TiO ₂)/sd	-	172	157	121	94

Tabla XVIII. Dureza Brinell para distintas temperaturas de ensayo

Se aprecia un descenso continuo de la dureza a medida que aumenta la temperatura de ensayo para ambas series, con valores mayores de dureza para la serie Al-10Ti(TiO₂).

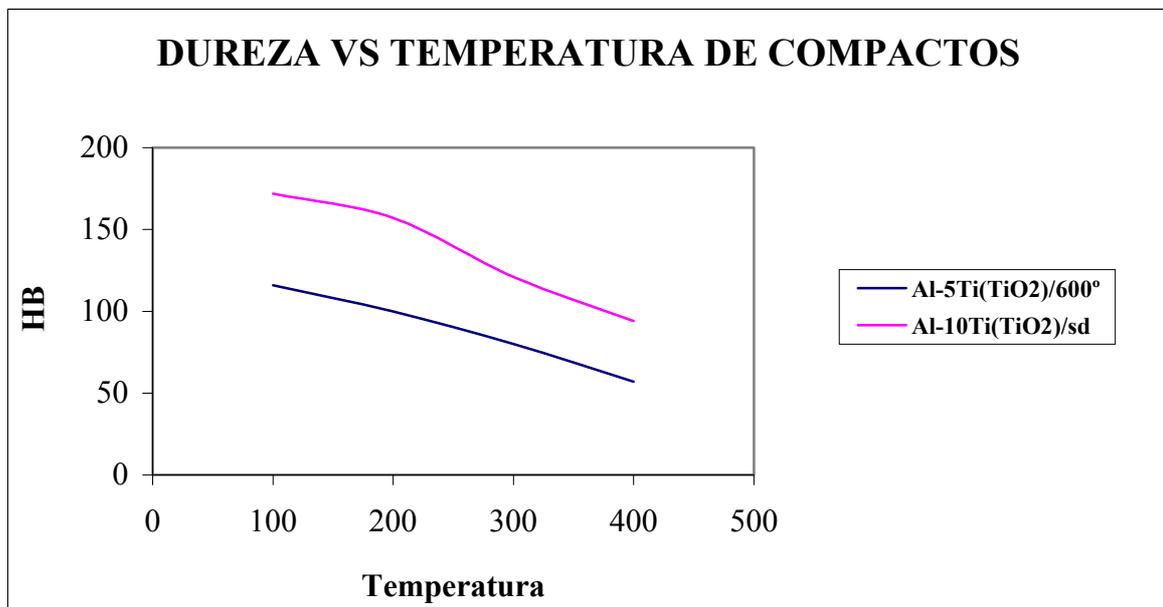


Fig 56. Dureza de los compactos en función de la temperatura para ambas series

Dicho descenso es debido a la relajación tensional que un incremento de temperatura produce en el material.

Se puede apreciar como para las dos series el comportamiento es análogo, con una disminución prácticamente lineal, si bien para la serie Al-10Ti(TiO₂) se produce una variación en torno a los 200°.

5.4.3. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES CON OTROS MATERIALES

En este apartado se compararán los resultados obtenidos en los ensayos anteriores de los compactos estudiados en este proyecto con los obtenidos en otras investigaciones realizadas en este Departamento.

Resistencia a la tracción a temperatura ambiente

Se comparan los resultados del ensayo de tracción realizado a temperatura ambiente tanto para la serie Al5TiO₂ como para la Al10TiO₂ con otros materiales. Los resultados se muestran en las Tablas XIX y XX.

Material	Resistencia(MPa)	Alargamiento(%)
Al5Ti-Vacío/600	288.8	2.58
Al5TiO₂ –Vacío/600	281.2	2.83
Al5Ti-Aire/600	303.4	2.73
Al5Ti-N₂/600	310.1	4.20

Tabla XIX. Comparación de resistencia a la tracción y alargamiento a temperatura ambiente para la serie 5%Ti

Material	Resistencia(MPa)	Alargamiento(%)
Al10Ti-Vacío/sd	337.5	0.67
Al10TiO ₂ –Vacío/sd	198.3	1.59
Al10Ti-Aire/sd	323.4	0.22
Al10Ti-N ₂ /sd	358.71	0.61

Tabla XX. Comparación de resistencia a la tracción y alargamiento a temperatura ambiente para la serie 10%Ti

Se puede apreciar que para la serie Al5TiO₂ los resultados no son muy dispares, siendo la resistencia un poco inferior al de los otros polvos y el alargamiento solo superado por el Al5Ti-N₂.

En cambio, la serie Al10TiO₂ tiene peores resultados en cuanto la resistencia, con valores bastante inferiores a los de los otros polvos, sin embargo se obtiene un mayor alargamiento.

Resistencia a la tracción en caliente

Los resultados se muestran en la Tabla XXI.

Material	Resistencia(MPa)	Alargamiento(%)
Al10Ti-Aire	225.3	0.3
Al10TiO ₂ –Vacío/sd	172.23	2.2
Al5TiO ₂ –Vacío/600	239.4	3.58
Al –Vacío	142.0	1.2

Tabla XXI. Comparación de resistencia a la tracción y alargamiento en caliente

Resistencia a la tracción de probetas tratadas térmicamente

Los resultados se muestran en las Tablas XXII y XXIII.

Material	Resistencia(MPa)	Alargamiento(%)
Al5Ti-Vacío	294.3	4.0
Al5TiO₂ –Vacío/600	323.3	3.85
Al5Ti-Aire/500	298.3	2.9
Al5Ti-N₂	318.8	6.2

Tabla XXII. Comparación de resistencia a la tracción y alargamiento de probetas tratadas térmicamente para la serie 5%Ti

Material	Resistencia(MPa)	Alargamiento(%)
Al10TiO₂ –Vacío/sd	172.93	1.24
Al10Ti-Aire	330.0	0.5
Al10Ti-N₂/500	378.0	0.7

Tabla XXIII. Comparación de resistencia a la tracción y alargamiento de probetas tratadas térmicamente para la serie 10%Ti

Dureza Brinell en caliente

Los resultados se muestran en las Tablas XXIVy XXV.

Series	Temperatura de ensayo				
	25°	100°	200°	300°	400°
Al-5Ti(TiO ₂) vacío/600°		116	100	80	57
Al-5Ti vacío/sd	90.5	75.3	67.3	44.5	15.6
Al-5Ti vacío/500	93.0	86.4	67.5	48.5	19.4
Al-5Ti vacío/575	92.2	75.3	67.3	44.7	19.7
Al-5Ti vacío/600	90.6	75.9	70.6	48.7	21.0
Al-5Ti vacío/625	89.6	76.7	64.1	47.0	19.8

Tabla XXIV. Comparación de la Dureza Brinell a distintas temperaturas para la serie 5%Ti

Series	Temperatura de ensayo				
	25°	100°	200°	300°	400°
Al-10Ti(TiO ₂) vacío/600°		172	157	121	94
Al-10Ti vacío/sd		80.2	78.2	45.3	34.8
Al-10Ti vacío/500		97.2	78.9	53.5	29.0
Al-10Ti vacío/575		94.4	76.3	54.3	34.8
Al-10Ti vacío/600		91.0	75.2	48.7	36.5
Al-10Ti vacío/625		94.2	76.9	51.9	33.9

Tabla XXV. Comparación de la Dureza Brinell a distintas temperaturas para la serie 10%Ti

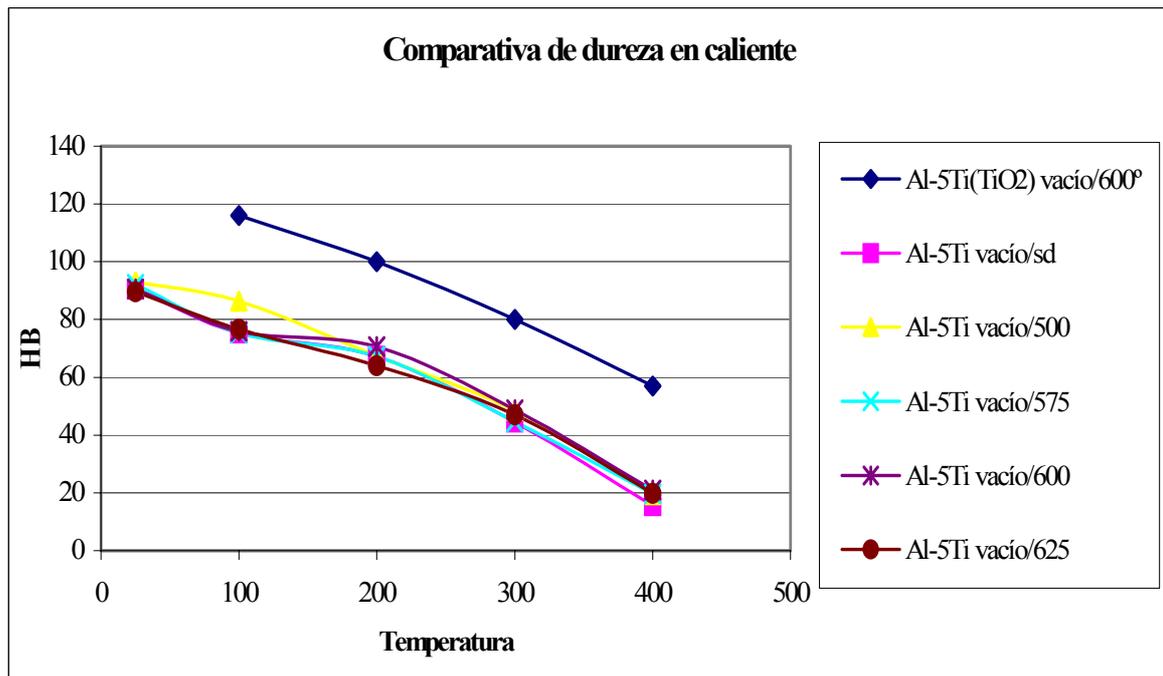


Fig 57. Comparativa de la dureza Brinell en caliente a distintas temperaturas para la serie Al-5Ti

Se puede apreciar el comportamiento análogo frente a la temperatura de ensayo para todos los materiales, con valores muy parecidos excepto para la serie Al-5Ti(TiO₂) en el que obtenemos valores mayores de dureza.

Para la serie Al-10Ti, Fig. 57, ocurre exactamente lo mismo pero con una mayor diferencia en los valores de la dureza para la serie Al-10Ti(TiO₂) con respecto a los otros materiales.

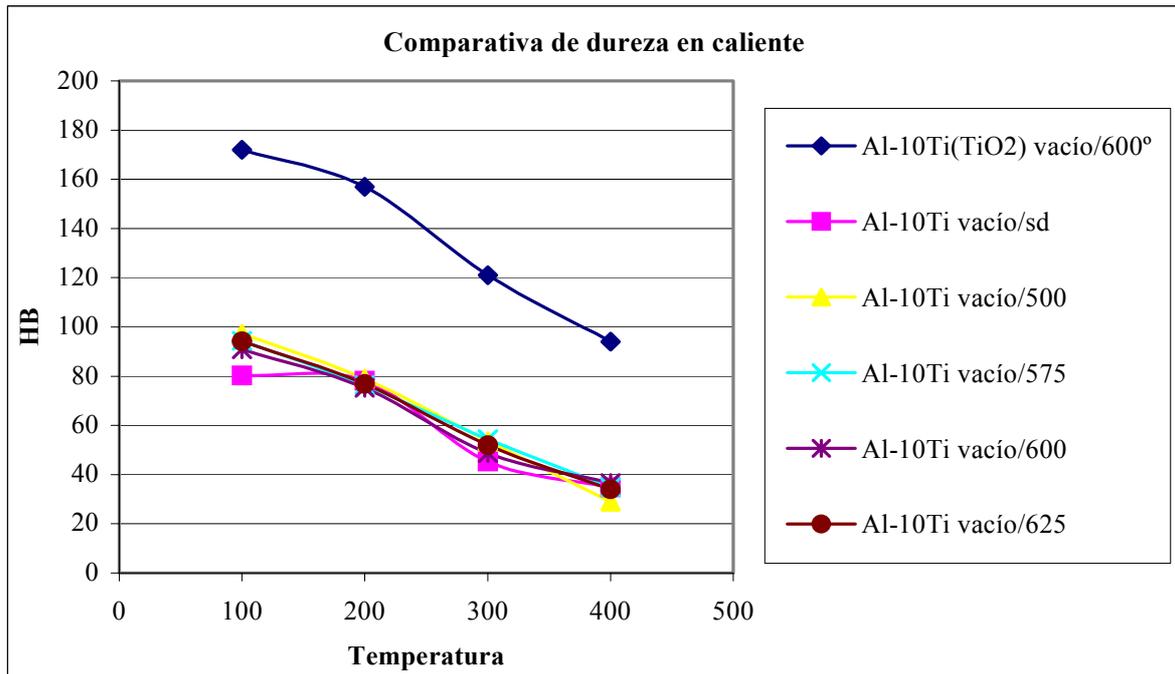


Fig 58. Comparativa de la dureza Brinell en caliente a distintas temperaturas para la serie Al-10Ti

Capítulo 6.

CONCLUSIONES

A la vista de las observaciones realizadas y de los resultados obtenidos, así como de las comparativas realizadas con el apoyo de datos halladas en la bibliografía, se pueden establecer las conclusiones siguientes:

6.1 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA MOLIENDA Y LOS POLVOS

- Con la aportación de ACP del 1.5% se obtienen problemas de soldadura con lo que se aumenta al 3%. Dicho contenido en ACP es similar al utilizado en moliendas Al-Ti de otras investigaciones del Departamento.
- Los polvos molidos presentaban una granulometría bastante fina con más del 97% de las partículas menores de 44 micras para la serie Al-5Ti(TiO₂) con un tamaño medio de 13.82 micras y más del 95% para la serie Al-10Ti(TiO₂) con un tamaño medio de 11.81 micras.

Esta granulometría tan fina se traduce en una alta superficie específica con lo que se aumenta la capacidad de densificación durante la sinterización.

En comparación con la granulometría de moliendas Al-Ti, éstas presentan tamaños de partículas mayores, en concreto de 48 micras para el Al-5Ti(Vacío)

- Con respecto a las curvas DSC, para la serie Al-5Ti(TiO₂) se tiene un comportamiento parecido a la serie Al-5Ti en cuanto al rango de temperatura en la cual se produce la primera reacción exotérmica (~475°) siendo la diferencia más notable que en aquella se produce un pico más estrecho e intenso.

Para la serie Al-10Ti(TiO₂) la diferencia es más notable ya que se produce un adelanto con respecto a la serie Al-10Ti de la primera reacción exotérmica y en

torno a los 550° se aprecia una segunda exotérmica, menos intensa, que en la serie Al-10Ti es muy débil, posiblemente por el solapamiento de la primera exotérmica.

- Del análisis por XRD se concluye que la aparición de la fase Al₃Ti se adelanta para el Al-10Ti(TiO₂), a 575°, con respecto al Al-5Ti(TiO₂), a 600°. Sin embargo, del análisis de las imágenes SEM se aprecia que para el Al-10Ti(TiO₂) ya aparecen partículas de la fase Al₃Ti a los 500°, con lo que se puede aventurar que igualmente para la serie Al-5Ti(TiO₂) la fase Al₃Ti esté presente a temperaturas inferiores a 600°, como así ocurre en los polvos Al-5Ti, donde la presencia de Al₃Ti ocurre a los 500°.

En cuanto al aumento de tamaño de la fase Al₃Ti con la temperatura de desgasificación, se produce un mayor aumento para el Al-Ti(TiO₂) que para los polvos Al-Ti, con lo que para el Al-Ti(TiO₂) se facilita la aparición del Al₃Ti y en mucha mayor medida para la serie Al-10Ti(TiO₂)

6.3 ASPECTOS RELACIONADOS CON LOS ENSAYOS MECÁNICOS

- La mayor presencia de la fase Al₃Ti para la serie Al-10Ti(TiO₂) ha sido la causante de su gran fragilidad, a pesar de haber escogido para los ensayos el polvo sin desgasificar. Debido a esto, no se pudo realizar el ciclo doble de prensado y sinterizado ya que en el segundo prensado se producía la rotura frágil de la probeta por la presencia del fragilizante Al₃Ti que se formó en el proceso del primer sinterizado.

Por lo tanto, la comparación con otros polvos Al-Ti sometidos a ciclo doble no es válido tanto en cuanto no se han obtenido con las mismas condiciones de operación.

Así, en general, los resultados de los ensayos del Al-10Ti(TiO₂) son inferiores que los del Al-10Ti.

- En cuanto a la serie Al-5Ti(TiO₂), se escogió para los ensayos el polvo desgasificado a 600° ya que no presentaba excesiva presencia de la fase Al₃Ti, por lo que sí se le realizó el ciclo doble. De los resultados obtenidos, y comparándolos con los del Al-5Ti, cabe destacar que no existen grandes diferencias en los ensayos de tracción, siendo un poco mejor las aleaciones Al-5Ti a temperatura ambiente, pero inferiores con las probetas tratadas térmicamente. En cuanto a la resistencia en caliente, debido a que no se dispone de suficientes datos para la comparativa, no se puede dar un resultado concluyente, aunque sí se puede decir que los resultados para el Al-5Ti(TiO₂) eran los mayores.

Por tanto se puede concluir que las aleaciones Al-5TiO₂ tienen un mejor comportamiento en caliente que las Al-5Ti y un comportamiento similar a temperatura ambiente, por lo que se abre una vía posible de investigación en trabajar con otras atmósferas para ver si se obtienen mejores propiedades mecánicas.

- La comparativa de los resultados de la dureza en caliente entre las aleaciones Al-Ti y las Al-Ti(TiO₂) muestra grandes diferencias, con unos valores de dureza muy superiores de éstos últimos, lo que nos lleva a poner en tela de juicio la veracidad de dichos resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] KUBASCHEWSKI O., EVANS E LL., ALCOCK C.B.
Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford, (1967), p.303-447
- [2] H.A. FIRE , G.H. GEIGER
Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes , The Metallurgical Society of AIME, (1979), p. 385, 496
- [3] ERIC A. BRANDES
Smithless Metals Reference Book, Butterworths, (1983), p. 8-25,8-27, 8-48,8-50
- [4] G.COCCO, I.SOLETTA
Philosophical Magazine B, vol 61, n° 4, (1990), p.473-486
- [5] U.R. KATTNER, J.C. LIN, Y.A. CHANG
Metallurgical Transactions A, vol 23A, (1992), p. 2081-2090
- [6] SEONG ILL PARK, SEUNG ZEON HAN, SI KYUNG CHOI, HYUCK MOLER
Scripta Materialia, vol 34, n° 11, (1996), p. 1697-1704
- [7] MORIMOTO, H., NOMURA, M., ASHIDA, Y.
J. Jap. Inst. Met., (1995), p. 59,429
- [8] SMITH, A.V., CHUNG, D. D. L.
J. Mat. Sci., (1996), p. 31,5961
- [9] RYU, H.C., SHIM, M.K., HONG, S.H.
J. Mat. Proc. Tech., (1997), p. 63,411
- [10] PABI,S.K., MURTY,B.S.
Bull. Mat. Sci., (1996), p. 19,939
- [11] N.J. WELHAM
Intermetallics 6, (1998), p. 363-368

- [12] N.J. WELHAM
Materials Science and Engineering, (1998), p. 81-89
- [13] WAREN, B.E.
X-Ray Diffraction, Dover, New York, (1990), p. 251
- [14] WEEBER, A.N., BAKKER, H.
Physica B, (1998), p. 153,93
- [15] N.J. WELHAM
J. Mat. Res., in press.
- [16] L.A. BURSILL, B.G. HYDE
Prog. Solid State Chem. 7, (1972), p. 177-253
- [17] DONELLY, M., HAYNES, R.
Powder Metallurgy, vol 15, n° 29, (1972), p. 11-16
- [18] M.F. CHAVES CHAVES
Manual de laboratorio, Proyecto fin de carrera, Departamento de Ingeniería Mecánica y Ciencia de los Materiales, Universidad de Sevilla, (2000)
- [19] ASTM-B214
Annual Book of ASTM Standars 02.05, Editorial Staff, Philadelphia (USA), (1989)
- [20] ASTM-B213-83
Annual Book of ASTM Standars 02.05, Editorial Staff, Philadelphia (USA), (1989)
- [21] ASTM-B212-89
Annual Book of ASTM Standars 02.05, Editorial Staff, Philadelphia (USA), (1988)
- [22] ASTM-B527-85
Annual Book of ASTM Standars 02.05, Editorial Staff, Philadelphia (USA), (1989)

APÉNDICES

APÉNDICE I

MOLIENDAS

Ensayo E-61

MATERIAL Al-5%Ti
(TiO₂)

tipos de polvos a usar

Al (E.R.)	
Ti (D.M.)	TiO ₂ (TIOXIDE)

condiciones de molienda

RPM	500
Tiempo (h.)	10
Vacio (Mbar)	-
Vasija (cc.)	3600
Atmosfera	Alto Vacio

Cantidades (%) (g)

Al	89,16666667	64,2
A.C.P.	3	2,16
TiO ₂	7,833333333	5,64
		0
		0
Total	100	72

Bolas		3600
Obtenido		71,77
Rendimiento	99,68055556	

Relación Cb/Cp	
----------------	--

DENSIDAD APARENTE

DENSIDAD DE GOLPEO

DENSIDAD ABSOLUTA

Masa (g)	23,76
Volumen	25
Densidad	0,95
Densidad %	#¡DIV/0!

5
4,10
1,22
#¡DIV/0!

100

ESTIMADA

FLUIDEZ

Masa (g)	50
Tarado	Si
Tiempo (s)	No Fluye
Vel. filtrado	#¡VALOR! intermitente

Ensayo E-70

MATERIAL	Al-5%Ti (TiO ₂)
-----------------	--------------------------------

tipos de polvos a usar

Al (E.R.)	
Ti (D.M.)	TiO ₂ (TIOXIDE)

condiciones de molienda

RPM	500
Tiempo (h.)	10
Vacio (Mbar)	-
Vasija (cc.)	3600
Atmosfera	Alto Vacio

Cantidades (%) (g)

Al	89,1666666 7	64,2
A.C.P.	3	2,16
TiO ₂	7,83333333 3	5,64
		0
		0
Total	100	72

Bolas		3600
Obtenido		71,77
Rendimiento	99,6805555 6	

Relación Cb/Cp	
-------------------	--

DENSIDAD APARENTE

DENSIDAD DE GOLPEO

DENSIDAD ABSOLUTA

Masa (g)	22,16
Volumen	25
Densidad	0,89
Densidad %	#¡DIV/0!

5
4,60
1,09
#¡DIV/0!

100

ESTIMADA

FLUIDEZ

Masa (g)	50
Tarado	Si
Tiempo (s)	No Fluye
Vel. filtrado	#¡VALOR!

intermitente

Ensayo E-69

MATERIAL Al-10%Ti
(TiO₂)

tipos de polvos a usar

Al (E.R.)	
Ti (D.M.)	TiO ₂ (TIOXIDE)

condiciones de molienda

RPM	500
Tiempo (h.)	10
Vacio (Mbar)	-
Vasija (cc.)	3600
Atmosfera	Alto Vacio

Cantidades (%) (g)

Al	81,8333333 3	58,92
A.C.P.	3	2,16
TiO ₂	15,1666666 7	10,92
Total	100	72

Bolas		3600
Obtenido		71,64
Rendimiento	99,5	

Relación Cb/Cp	
-------------------	--

DENSIDAD APARENTE

Masa (g)	23,50
Volumen	25
Densidad	0,94
Densidad %	#¡DIV/0!

DENSIDAD DE GOLPEO

5
5,20
0,96
#¡DIV/0!

DENSIDAD ABSOLUTA

100

ESTIMADA

FLUIDEZ

Masa (g)	50
Tarado	Si
Tiempo (s)	No Fluye
Vel. filtrado	#¡VALOR!

intermitente

Ensayo E-71

MATERIAL	Al-10%Ti (TiO ₂)
-----------------	---------------------------------

tipos de polvos a usar

Al (E.R.)	
Ti (D.M.)	TiO ₂ (TIOXIDE)

condiciones de molienda

RPM	500
Tiempo (h.)	10
Vacio (Mbar)	-
Vasija (cc.)	3600
Atmosfera	Alto Vacio

Cantidades (%) (g)

Al	81,83333333 3	58,92
A.C.P.	3	2,16
TiO ₂	15,16666666 7	10,92
Total	100	72

Bolas		3600
Obtenido		71,8
Rendimiento	99,72222222 2	

Relación Cb/Cp	
-------------------	--

DENSIDAD APARENTE

Masa (g)	22,70
Volumen	25
Densidad	0,91
Densidad %	#¡DIV/0!

DENSIDAD DE GOLPEO

5
4,80
1,04
#¡DIV/0!

DENSIDAD ABSOLUTA

100

ESTIMADA

FLUIDEZ

Masa (g)	50
Tarado	Si
Tiempo (s)	No Fluye
Vel. filtrado	#¡VALOR!

intermitente

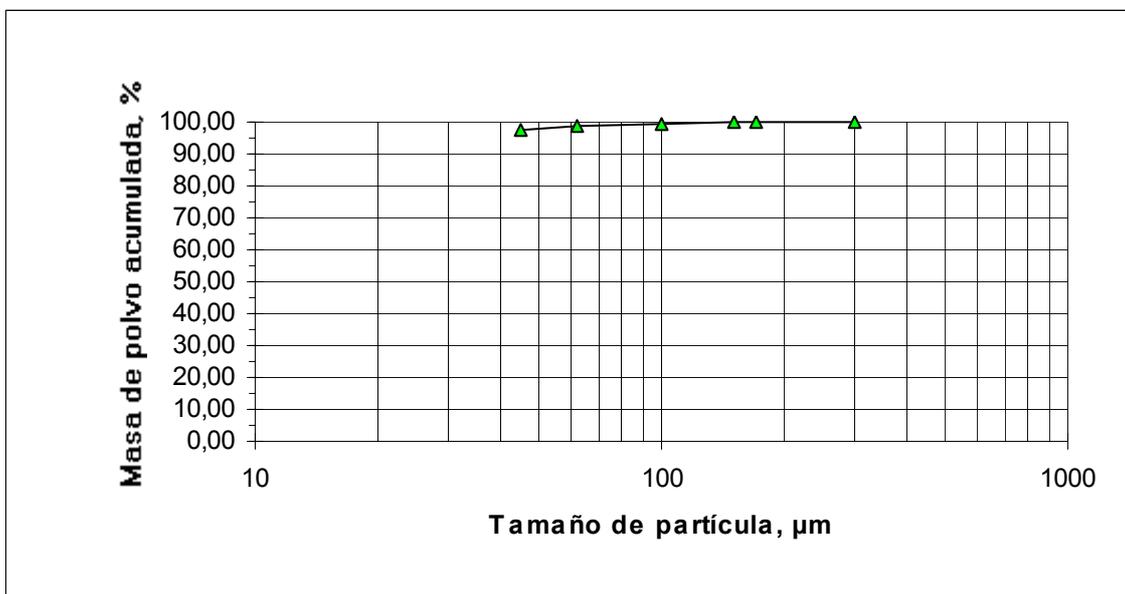
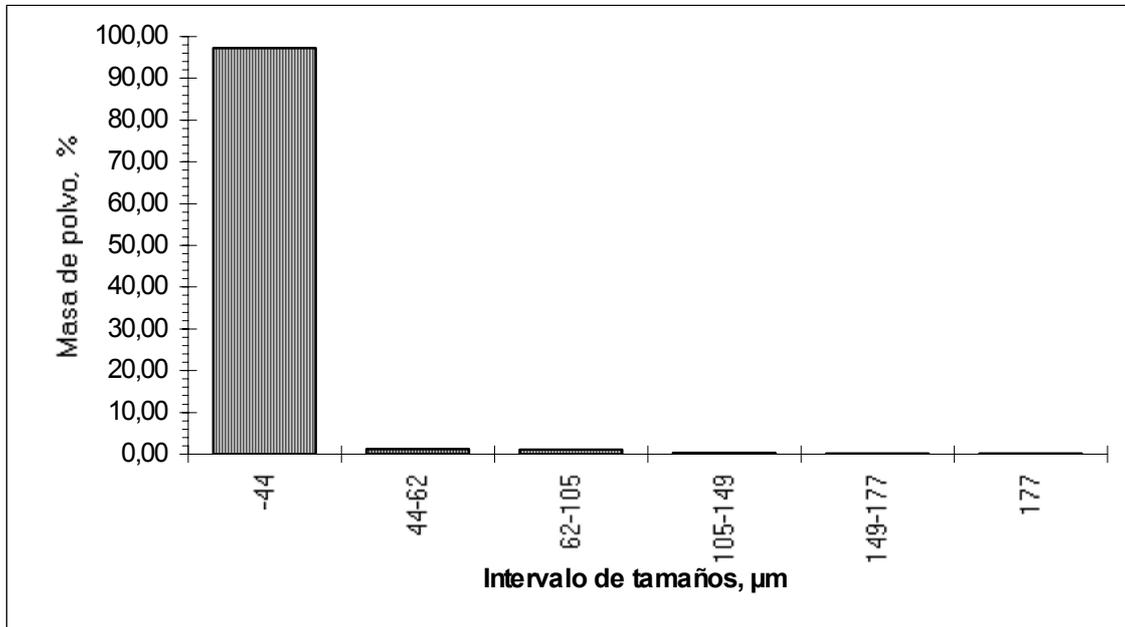
APÉNDICE II

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

Ensayo E-61

Al-
5%Ti(TiO₂)

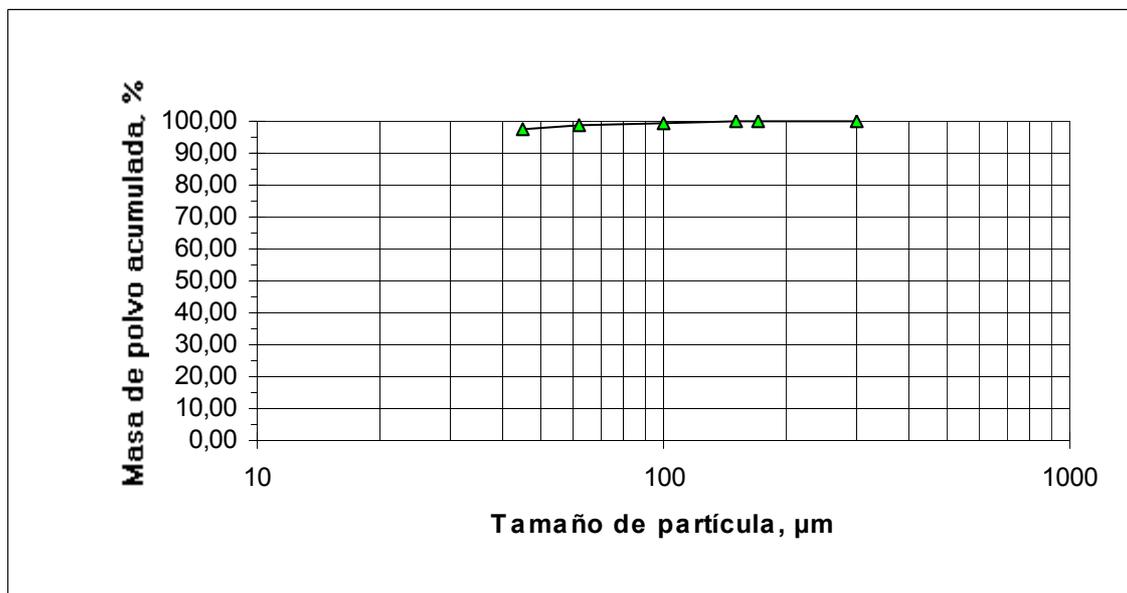
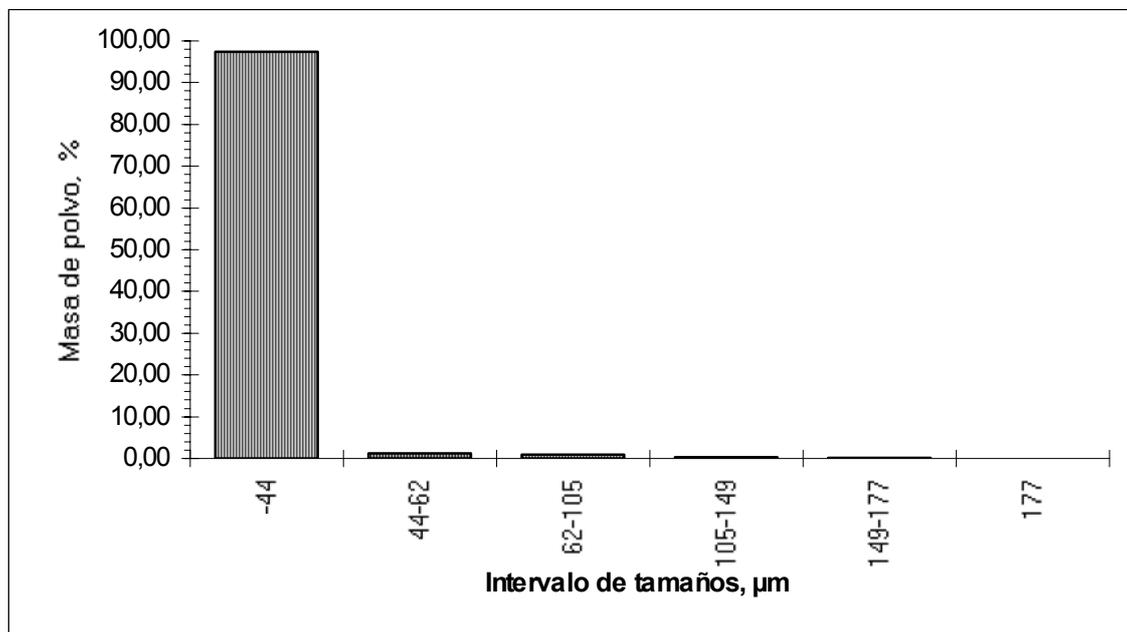
TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g	%	% ACUM.
Fondo	45	-44	48,17	97,23	97,23
325	62	44-62	0,61	1,23	98,47
230	100	62-105	0,5	1,01	99,48
140	150	105-149	0,16	0,32	99,80
100	170	149-177	0,06	0,12	99,92
80	300	177	0,04	0,08	100,00
			49,54	100,00	total



Ensayo E-70

Al-
5%Ti(TiO₂)

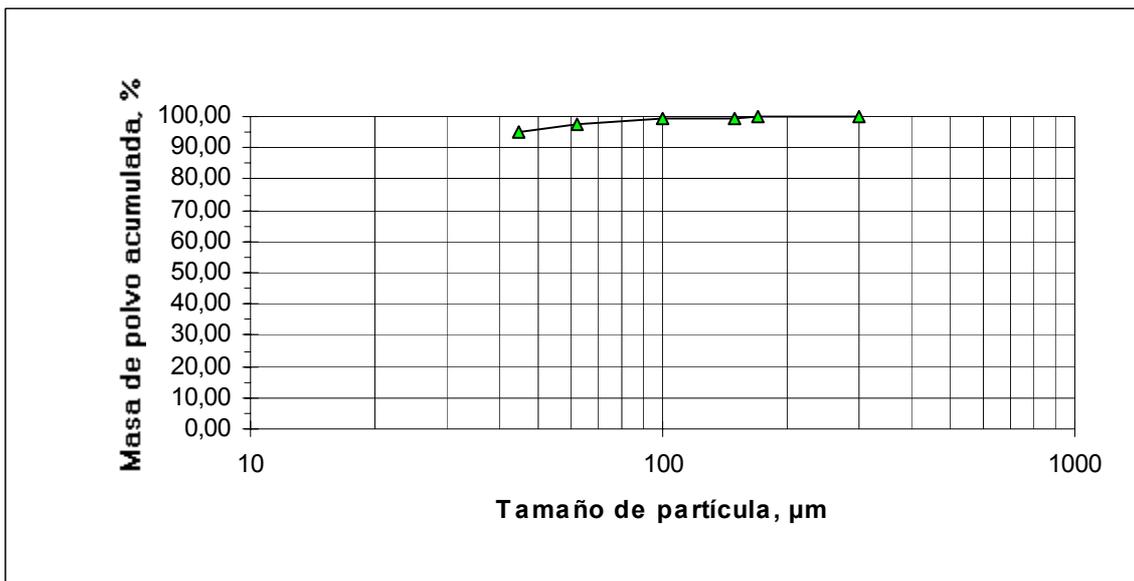
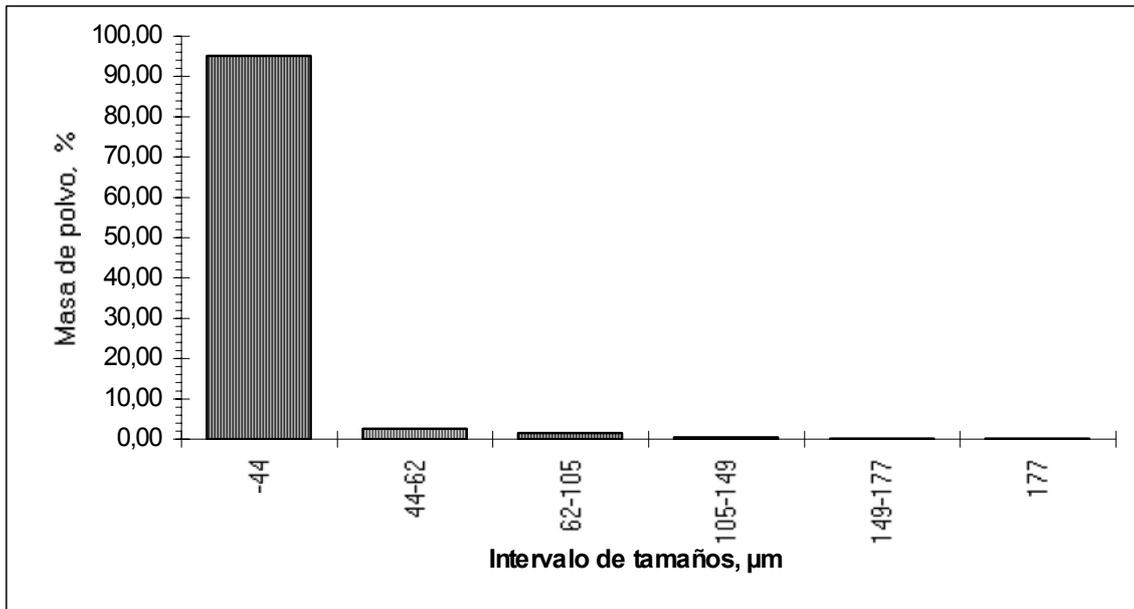
TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g	%	% ACUM.
Fondo	45	-44	48,31	97,40	97,40
325	62	44-62	0,64	1,29	98,69
230	100	62-105	0,43	0,87	99,56
140	150	105-149	0,14	0,28	99,84
100	170	149-177	0,05	0,10	99,94
80	300	177	0,03	0,06	100,00
			49,6	100,00	total



Ensayo E-69

Al-10%Ti(TiO₂)

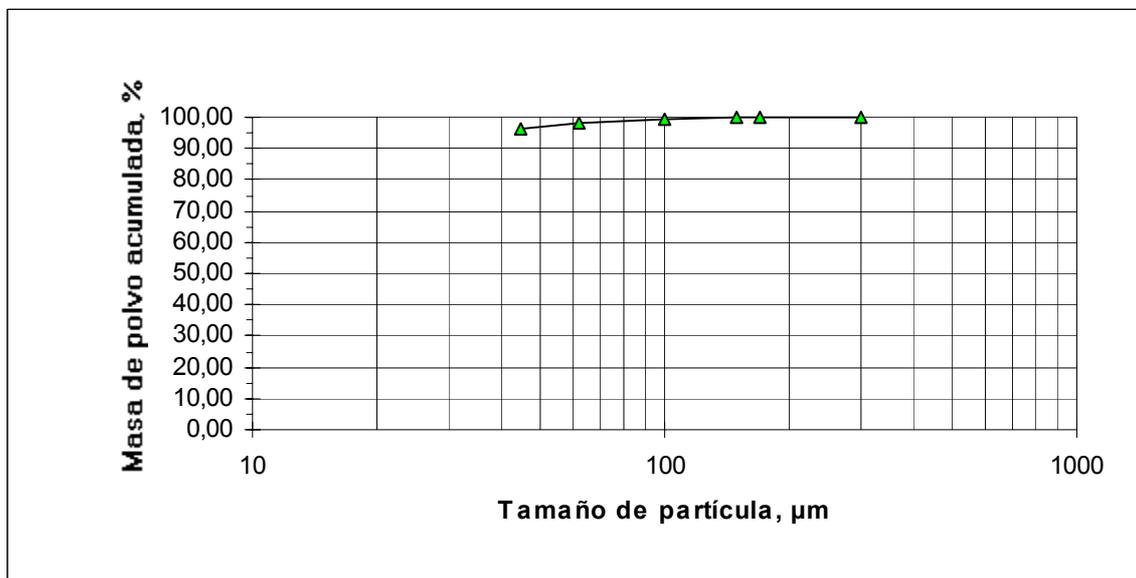
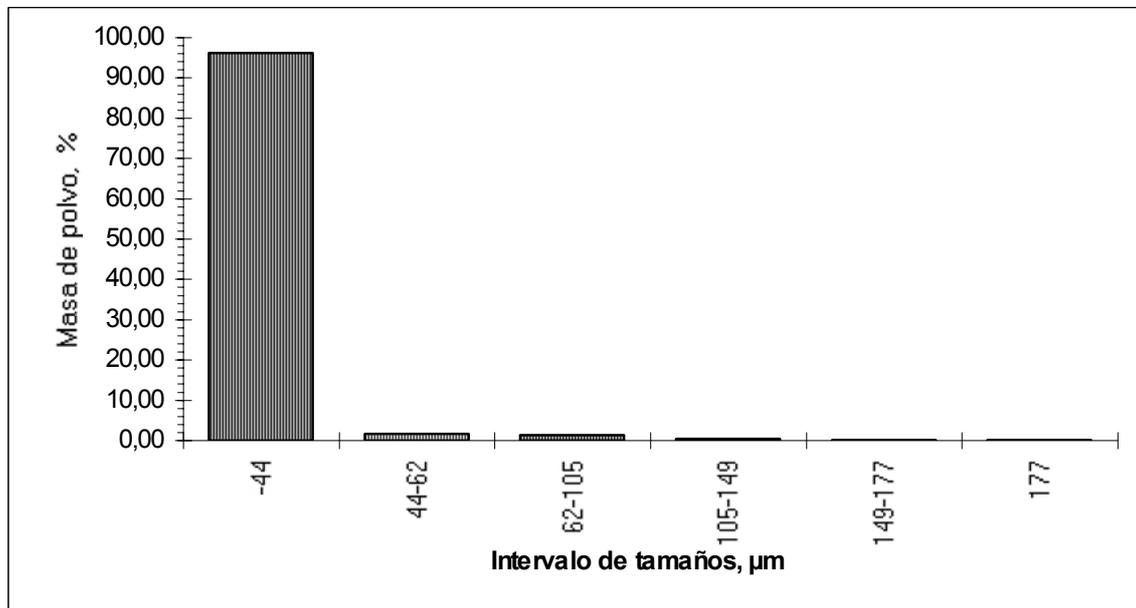
TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g	%	% ACUM.
Fondo	45	-44	47,12	95,08	95,08
325	62	44-62	1,26	2,54	97,62
230	100	62-105	0,76	1,53	99,15
140	150	105-149	0,26	0,52	99,68
100	170	149-177	0,1	0,20	99,88
80	300	177	0,06	0,12	100,00
			49,56	100,00	total



Ensayo E-71

Al-10%Ti(TiO₂)

TAMIZ	GRUPO	INTERVALO	MASA, g	%	% ACUM.
Fondo	45	-44	47,65	96,13	96,13
325	62	44-62	0,87	1,76	97,88
230	100	62-105	0,68	1,37	99,25
140	150	105-149	0,23	0,46	99,72
100	170	149-177	0,08	0,16	99,88
80	300	177	0,06	0,12	100,00
			49,57	100,00	total



Ensayo nº H7

Al-5Ti(TiO₂) sin desgasificar

Densidad del 100% 2,8619 g/cc.

Medición del compacto

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Error
Diám. ext.	12,02	12,02	12,02	12,03	12,03	12,03	12,03	12,03	12,026	0,005
Altura fuera	11,86	11,85	11,87	11,87	11,87	11,84	11,85	11,87	11,860	0,012

Datos fuera de la matriz

Masa	3,4924
Diámetro	12,026
Altura	11,860

Datos en el interior de la matriz

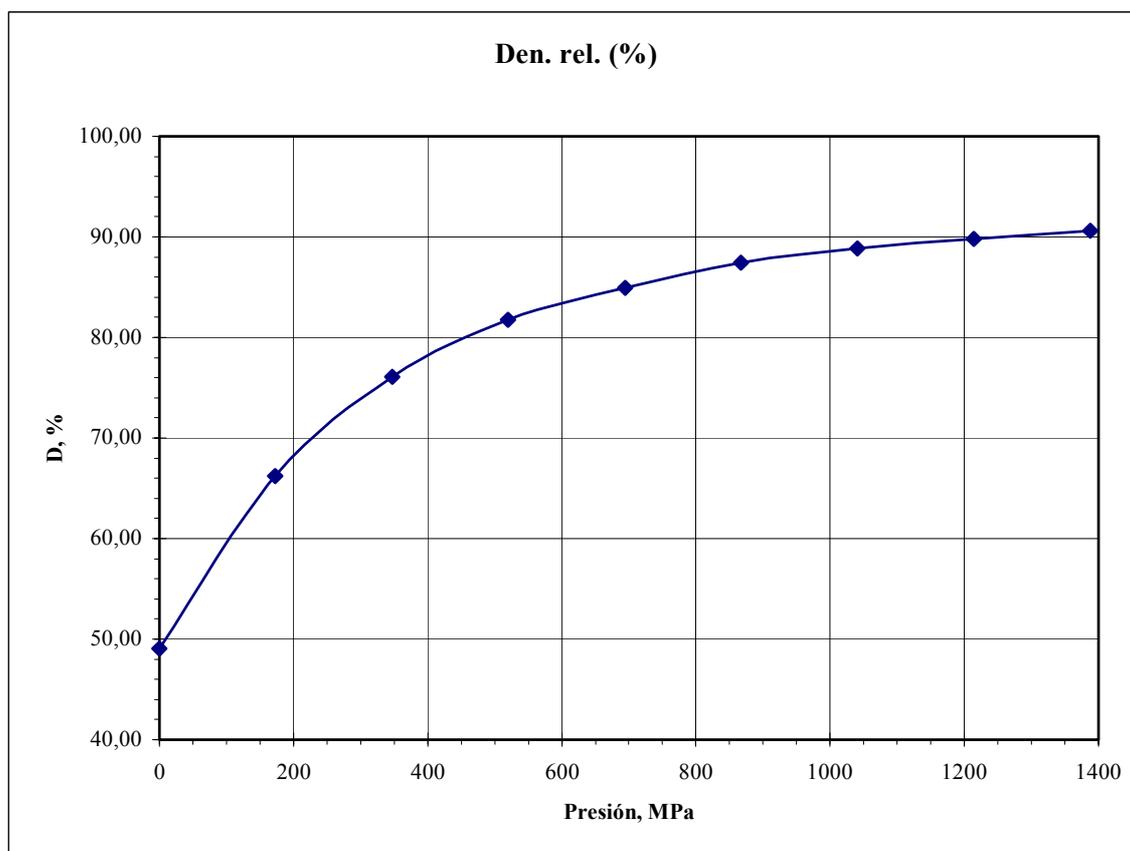
Masa	3,4924
Diámetro	12,000
Altura	11,912

Carga (T)

	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Lectura comp.	13,41	19,09	21,21	22,19	22,69	23,05	23,25	23,38	23,48
Altura int. (calc.)	21,98	16,30	14,18	13,20	12,70	12,34	12,14	12,01	11,91
Den. abs (g/cm ³)	1,40	1,89	2,18	2,34	2,43	2,50	2,54	2,57	2,59

Presión (MPa)

	0	173	347	520	694	867	1041	1214	1388
Den. rel. (%)	49,09	66,19	76,08	81,73	84,95	87,42	88,86	89,83	90,58



Ensayo nº H8

Al-5Ti(TiO₂) desgasificado
500°

Densidad del 100% 2,8619 g/cc.

Medición del compacto

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Error
Diám. ext.	12,03	12,03	12,03	12,02	12,03	12,04	12,03	12,03	12,030	0,005
Altura fuera	11,34	11,31	11,32	11,36	11,31	11,31	11,35	11,36	11,333	0,023

Datos fuera de la matriz

Datos en el interior de la matriz

Masa	3,4901
Diámetro	12,030
Altura	11,333

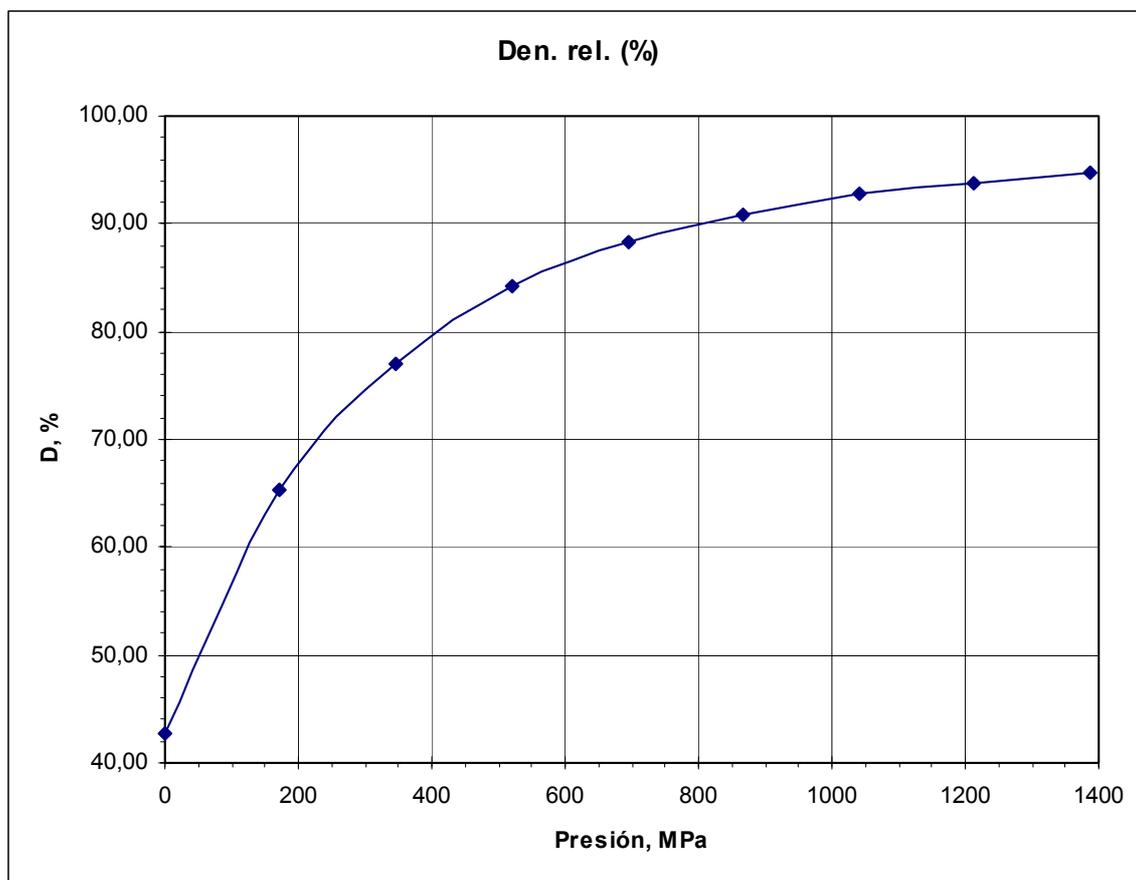
Masa	3,4901
Diámetro	12,000
Altura	11,389

Carga (T)

	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Lectura comp.	29,82	38,61	41,09	42,29	42,90	43,22	43,49	43,61	43,71
Altura int. (calc.)	25,28	16,49	14,01	12,81	12,20	11,88	11,61	11,49	11,39
Den. abs (g/cm ³)	1,22	1,87	2,20	2,41	2,53	2,60	2,66	2,69	2,71

Presión (MPa)

Den. rel. (%)	0	173	347	520	694	867	1041	1214	1388
---------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------



Ensayo nº H9

Al-5Ti(TiO₂) desgasificado
575°

Densidad del 100% 2,8619 g/cc.

Medición del compacto

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Error
Diám. ext.	12,03	12,03	12,03	12,03	12,04	12,04	12,04	12,04	12,035	0,005
Altura fuera	11,33	11,31	11,34	11,35	11,31	11,33	11,35	11,35	11,334	0,017

Datos fuera de la matriz

Masa	3,4954
Diámetro	12,035
Altura	11,334

Datos en el interior de la matriz

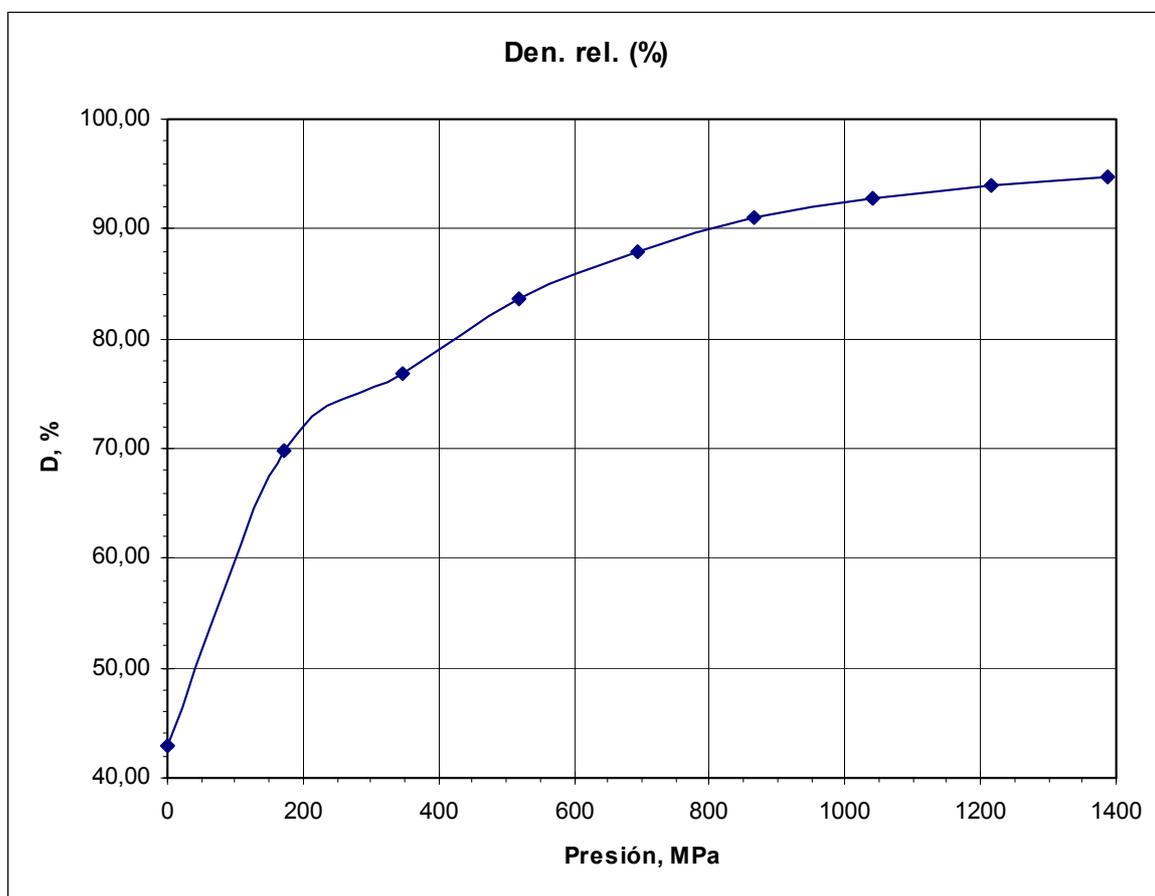
Masa	3,4954
Diámetro	12,000
Altura	11,400

Carga (T)

	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Lectura comp.	16,29	25,92	27,35	28,50	29,11	29,54	29,77	29,90	30,00
Altura int. (calc.)	25,11	15,48	14,05	12,90	12,29	11,86	11,63	11,50	11,40
Den. abs (g/cm ³)	1,23	2,00	2,20	2,40	2,51	2,61	2,66	2,69	2,71

Presión (MPa)

	0	173	347	520	694	867	1041	1214	1388
Den. rel. (%)	43,01	69,76	76,86	83,71	87,87	91,06	92,86	93,91	94,73



Ensayo nº H10

Al-5Ti(TiO₂) desgasificado 600°

Densidad del 100% 2,8619 g/cc.

Medición del compacto

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Error
Diám. ext.	12,04	12,03	12,02	12,04	12,04	12,04	12,03	12,04	12,035	0,008
Altura fuera	11,37	11,32	11,31	11,34	11,36	11,35	11,32	11,33	11,338	0,021

Datos fuera de la matriz

Masa	3,5097
Diámetro	12,035
Altura	11,338

Datos en el interior de la matriz

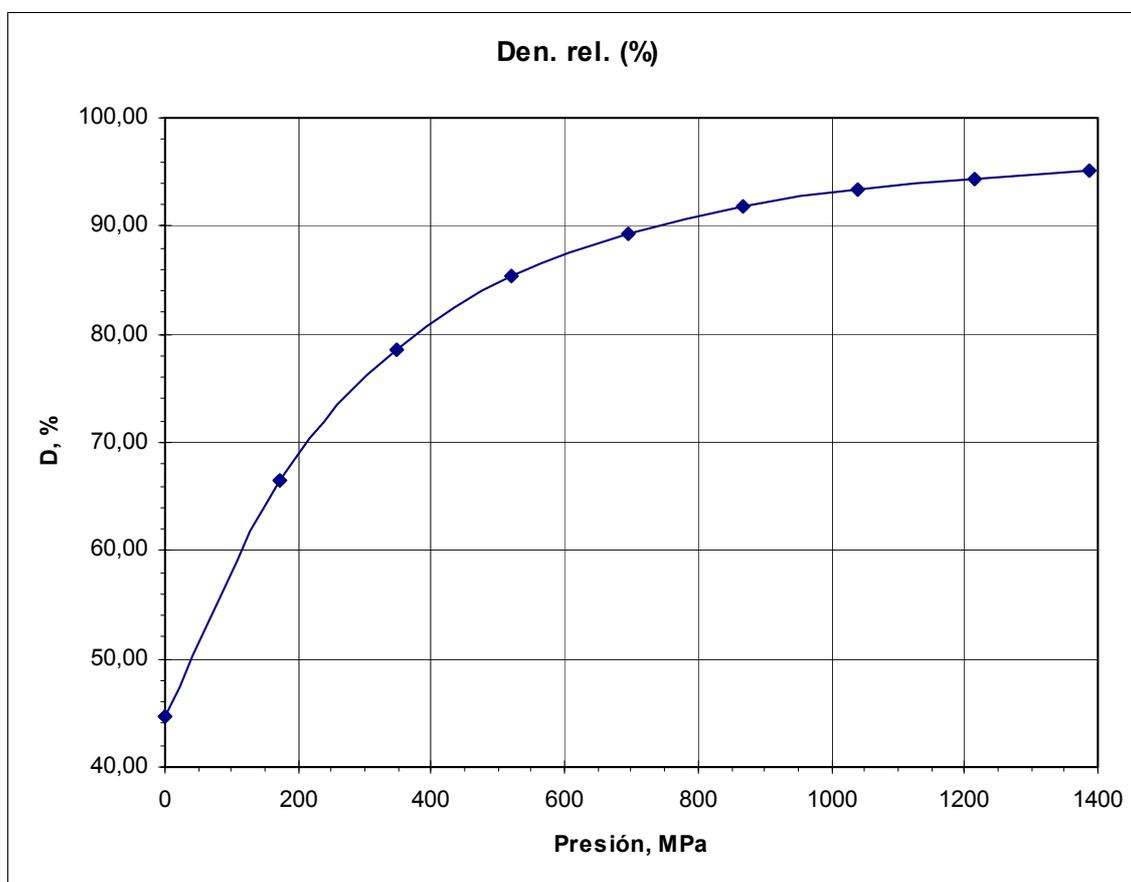
Masa	3,5097
Diámetro	12,000
Altura	11,404

Carga (T)

	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Lectura comp.	18,38	26,32	28,80	29,90	30,46	30,80	31,00	31,11	31,20
Altura int. (calc.)	24,22	16,28	13,80	12,70	12,14	11,80	11,60	11,49	11,40
Den. abs (g/cm ³)	1,28	1,91	2,25	2,44	2,56	2,63	2,67	2,70	2,72

Presión (MPa)

	0	173	347	520	694	867	1041	1214	1388
Den. rel. (%)	44,76	66,59	78,55	85,36	89,29	91,86	93,45	94,34	95,09



Ensayo nº H6

Al-5Ti(TiO₂) desgasificado 625°

Densidad del 100% 2,8619 g/cc.

Medición del compacto

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Error
Diám. ext.	12,03	12,03	12,03	12,03	12,04	12,04	12,03	12,03	12,033	0,005
Altura fuera	11,39	11,41	11,42	11,40	11,40	11,39	11,38	11,39	11,398	0,013

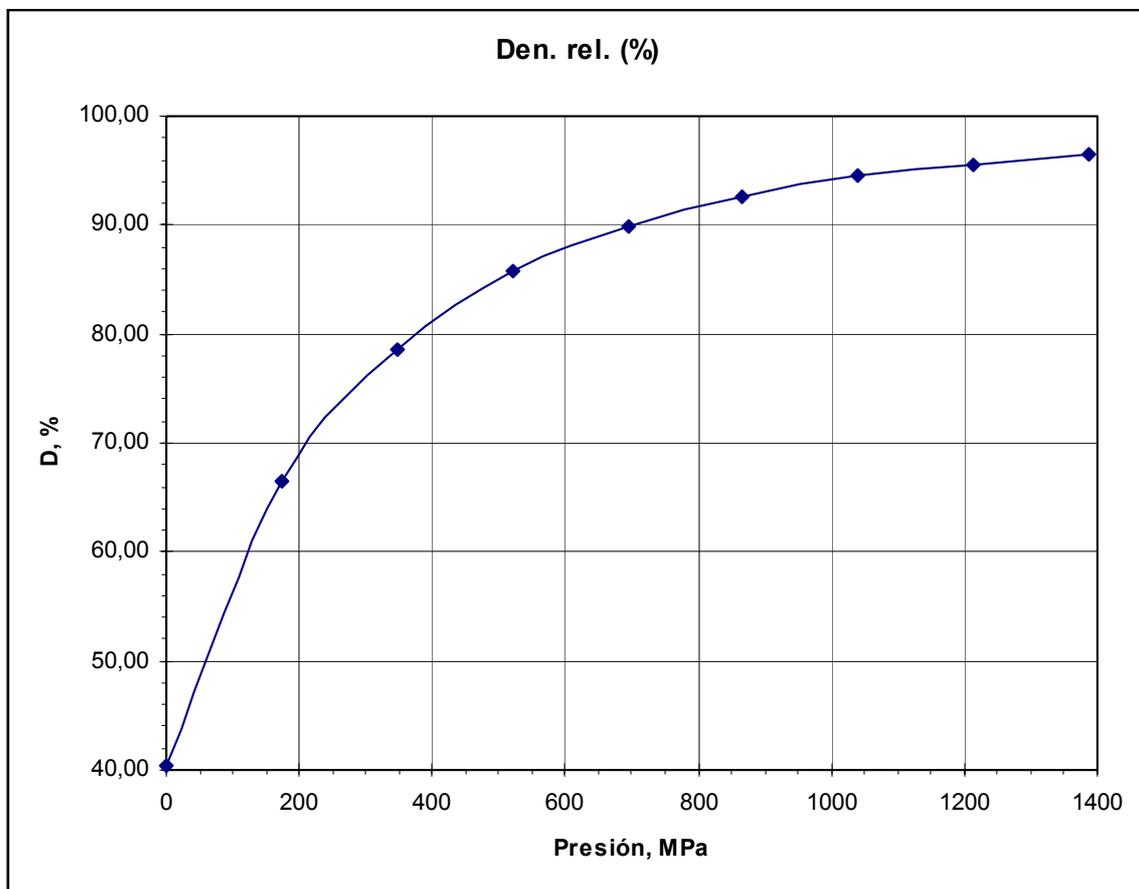
Datos fuera de la matriz

Datos en el interior de la matriz

Masa	3,5766	3,5766
Diámetro	12,033	12,000
Altura	11,398	11,459

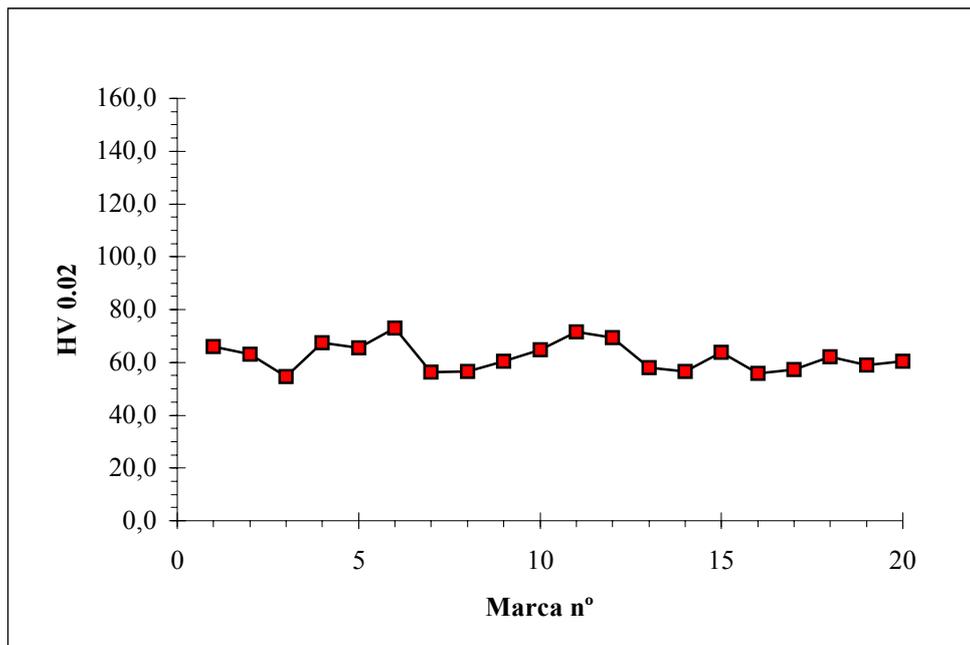
	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Carga (T)									
Lectura comp.	16,57	27,37	29,92	31,09	31,68	32,03	32,28	32,40	32,51
Altura int. (calc.)	27,40	16,60	14,05	12,88	12,29	11,94	11,69	11,57	11,46
Den. abs (g/cm ³)	1,15	1,91	2,25	2,46	2,57	2,65	2,71	2,73	2,76

	0	173	347	520	694	867	1041	1214	1388
Presión (MPa)									
Den. rel. (%)	40,33	66,57	78,65	85,80	89,92	92,55	94,53	95,51	96,43



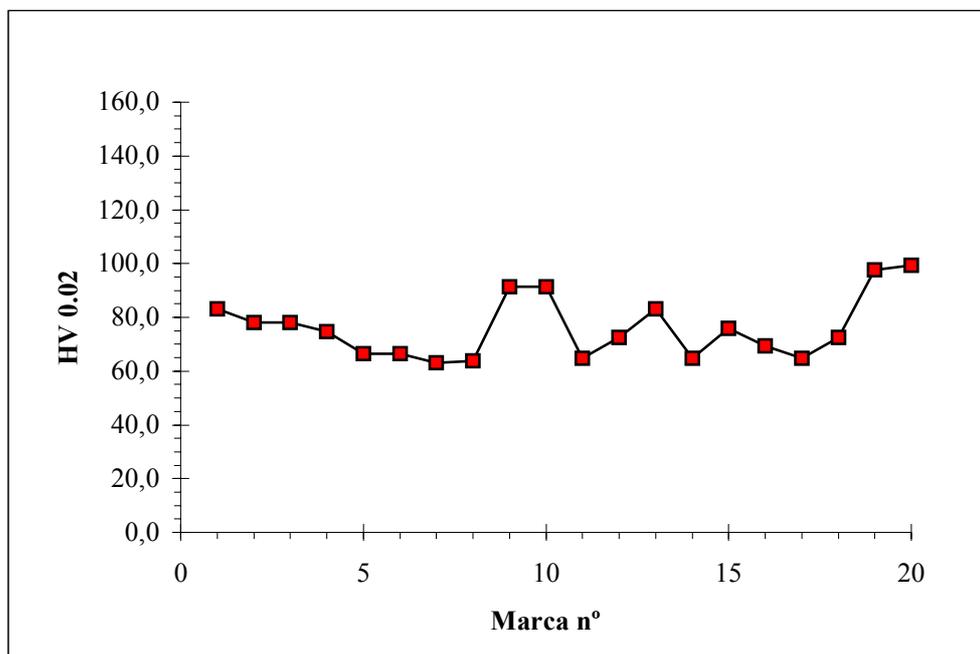
**Al-5 TiO2 Sin
Desgasificar**

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	22	1	21,5	66,1
2	1	22,5	1	24,5	63,0
3	1	29	1	29	54,5
4	1	21	1	21	67,5
5	1	22	1	22	65,6
6	1	17,5	1	19	73,0
7	1	27,5	1	28	56,3
8	1	27,5	1	27,5	56,6
9	1	25	1	25	60,5
10	1	22,5	1	22,5	64,7
11	1	19	1	19	71,4
12	1	20	1	20	69,4
13	1	26,5	1	26,5	58,1
14	1	27,5	1	27,5	56,6
15	1	23	1	23	63,8
16	1	28	1	28	55,9
17	1	27	1	27	57,4
18	1	24	1	24	62,1
19	1	26	1	26	58,9
20	1	26	1	24	60,5
	Media	62		Des. Est.	5,35



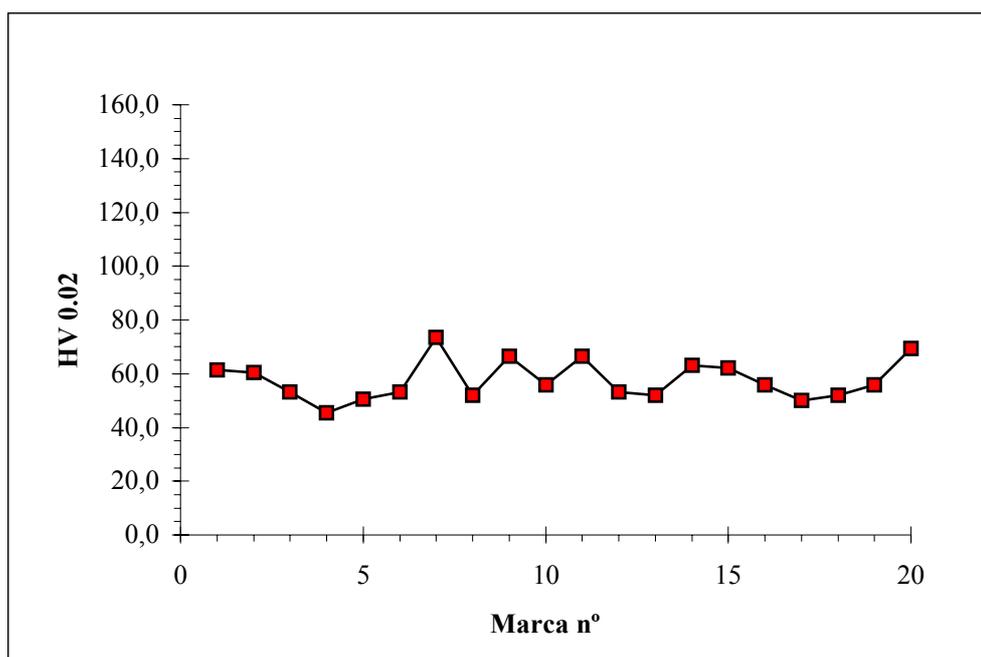
Al-5 TiO2 Desg 500°C

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	14	1	14	83,0
2	1	16	1	16	78,1
3	1	16	1	16	78,1
4	1	17,5	1	17,5	74,7
5	1	21,5	1	21,5	66,5
6	1	21,5	1	21,5	66,5
7	1	23,5	1	23,5	63,0
8	1	23	1	23	63,8
9	1	11	1	11	91,4
10	1	11	1	11	91,4
11	1	22,5	1	22,5	64,7
12	1	18,5	1	18,5	72,5
13	1	14	1	14	83,0
14	1	22,5	1	22,5	64,7
15	1	17	1	17	75,8
16	1	20	1	20	69,4
17	1	22,5	1	22,5	64,7
18	1	18,5	1	18,5	72,5
19	1	9	1	9	97,7
20	1	8,5	1	8,5	99,4
	Media	76		Des. Est.	11,29



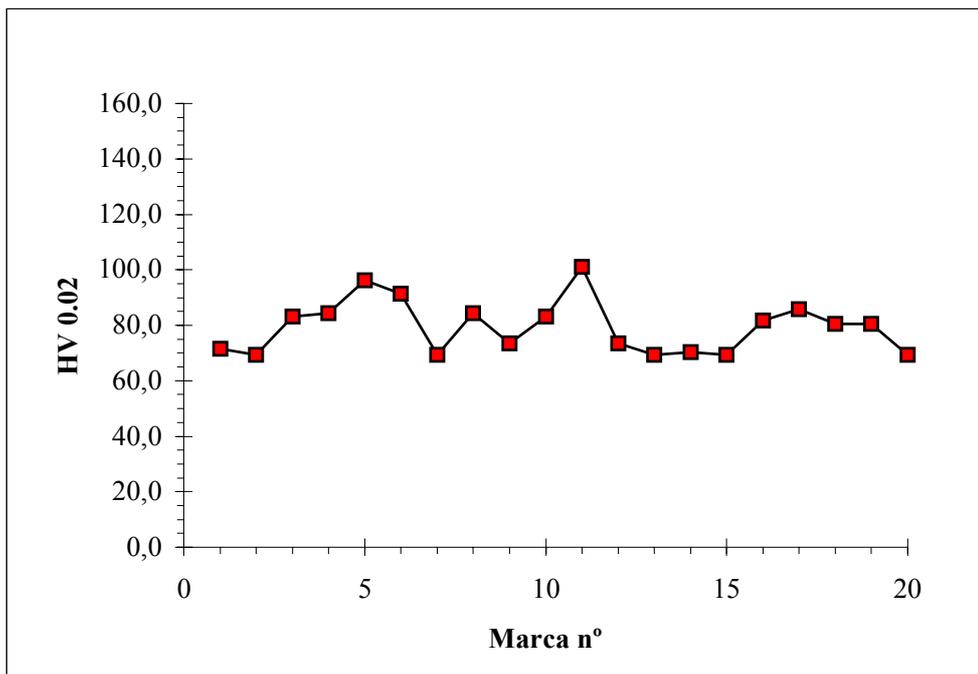
Al-5 TiO₂ Desg 575°C

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	24,5	1	24,5	61,3
2	1	25	1	25	60,5
3	1	30	1	30	53,2
4	1	36,5	1	36,5	45,5
5	1	32	1	32	50,6
6	1	30	1	30	53,2
7	1	18	1	18	73,6
8	1	31	1	31	51,8
9	1	21,5	1	21,5	66,5
10	1	28	1	28	55,9
11	1	21,5	1	21,5	66,5
12	1	30	1	30	53,2
13	1	31	1	31	51,8
14	1	23,5	1	23,5	63,0
15	1	24	1	24	62,1
16	1	28	1	28	55,9
17	1	32,5	1	32,5	50,0
18	1	31	1	31	51,8
19	1	28	1	28	55,9
20	1	20	1	20	69,4
	Media	58		Des. Est.	7,24



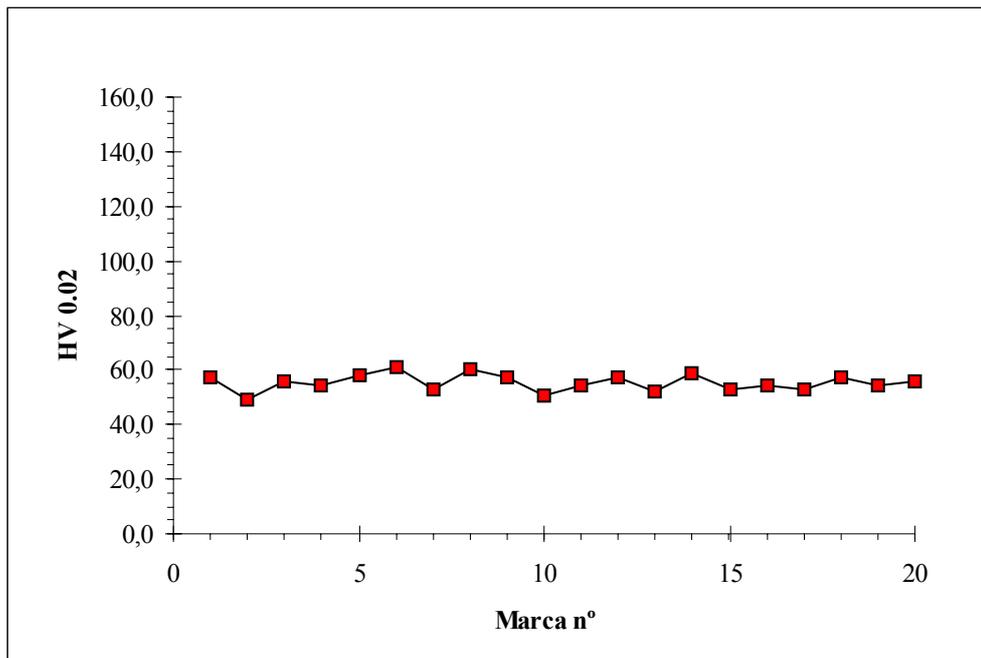
Al-5 TiO2 Desg 600°C

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	19	1	19	71,4
2	1	20	1	20	69,4
3	1	14	1	14	83,0
4	1	13,5	1	13,5	84,4
5	1	9,5	1	9,5	96,1
6	1	11	1	11	91,4
7	1	20	1	20	69,4
8	1	13,5	1	13,5	84,4
9	1	18	1	18	73,6
10	1	14	1	14	83,0
11	1	8	1	8	101,1
12	1	18	1	18	73,6
13	1	20	1	20	69,4
14	1	19,5	1	19,5	70,4
15	1	20	1	20	69,4
16	1	14,5	1	14,5	81,8
17	1	13	1	13	85,7
18	1	15	1	15	80,5
19	1	15	1	15	80,5
20	1	20	1	20	69,4
	Media	79		Des. Est.	9,30



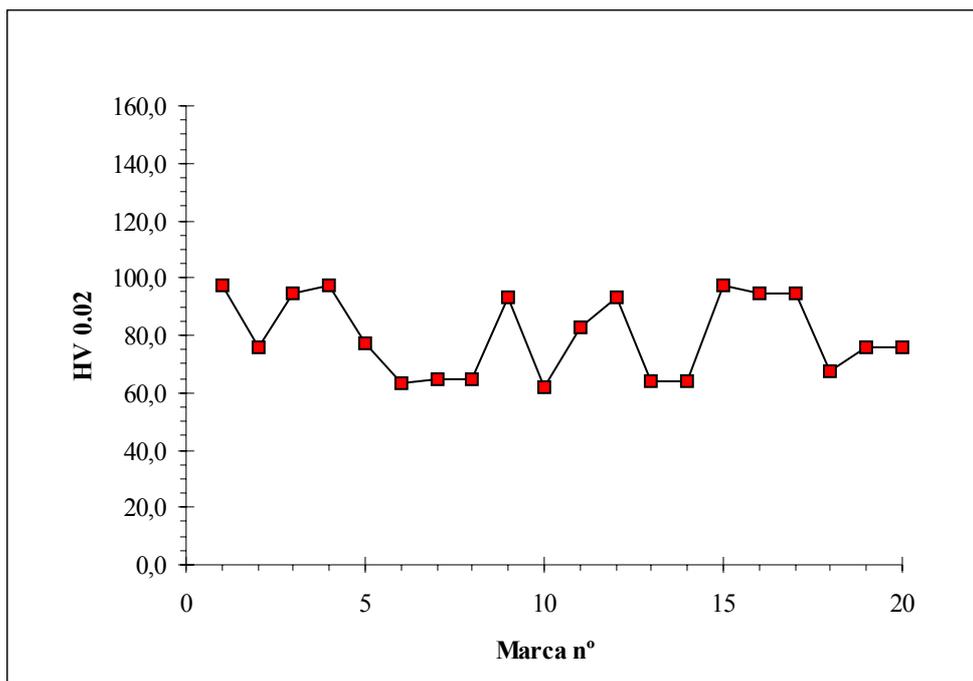
Al-5 TiO2 Desg 625°C

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	27	1	27	57,4
2	1	33	1	33	49,4
3	1	28	1	28	55,9
4	1	29	1	29	54,5
5	1	26,5	1	26,5	58,1
6	1	24,5	1	24,5	61,3
7	1	30	1	30	53,2
8	1	25	1	25	60,5
9	1	27	1	27	57,4
10	1	32	1	32	50,6
11	1	29	1	29	54,5
12	1	27	1	27	57,4
13	1	31	1	31	51,8
14	1	26	1	26	58,9
15	1	30	1	30	53,2
16	1	29	1	29	54,5
17	1	30	1	30	53,2
18	1	27	1	27	57,4
19	1	29	1	29	54,5
20	1	28	1	28	55,9
	Media	55		Des. Est.	3,05



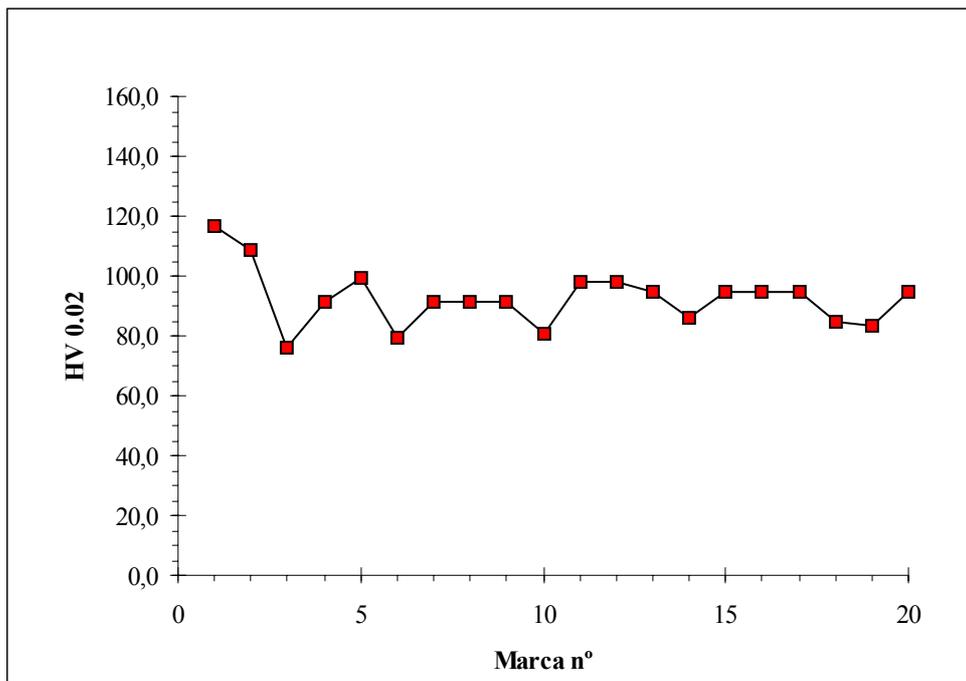
**Al-10 TiO2 Sin
Desgasificar**

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	9	1	9	97,7
2	1	17	1	17	75,8
3	1	10	1	10	94,5
4	1	9	1	9	97,7
5	1	16,5	1	16,5	76,9
6	1	23,5	1	23,5	63,0
7	1	22,7	1	22,7	64,4
8	1	22,5	1	22,5	64,7
9	1	10,5	1	10,5	92,9
10	1	24	1	24	62,1
11	1	14	1	14	83,0
12	1	10,5	1	10,5	92,9
13	1	23	1	23	63,8
14	1	23	1	23	63,8
15	1	9	1	9	97,7
16	1	10	1	10	94,5
17	1	10	1	10	94,5
18	1	21	1	21	67,5
19	1	17	1	17	75,8
20	1	17	1	17	75,8
	Media	80		Des. Est.	13,69



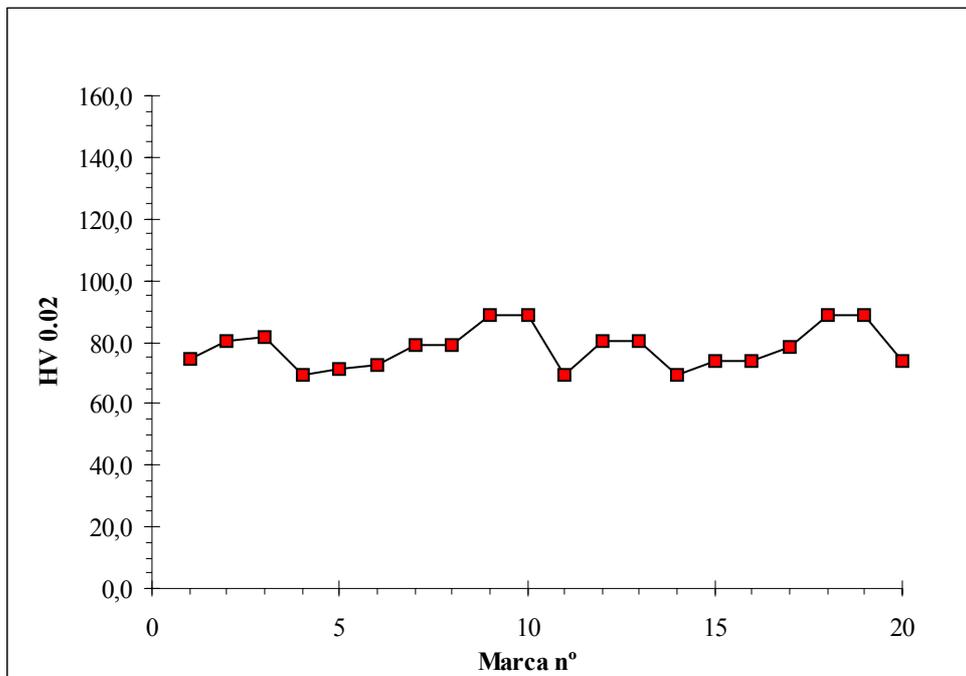
**Al-10 TiO₂ Desg
500°C**

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	4	1	4	116,7
2	1	6	1	6	108,5
3	1	17	1	17	75,8
4	1	11	1	11	91,4
5	1	8,5	1	8,5	99,4
6	1	15,5	1	15,5	79,3
7	1	11	1	11	91,4
8	1	11	1	11	91,4
9	1	11	1	11	91,4
10	1	15	1	15	80,5
11	1	9	1	9	97,7
12	1	9	1	9	97,7
13	1	10	1	10	94,5
14	1	13	1	13	85,7
15	1	10	1	10	94,5
16	1	10	1	10	94,5
17	1	10	1	10	94,5
18	1	13,5	1	13,5	84,4
19	1	14	1	14	83,0
20	1	10	1	10	94,5
	Media	92		Des. Est.	9,39



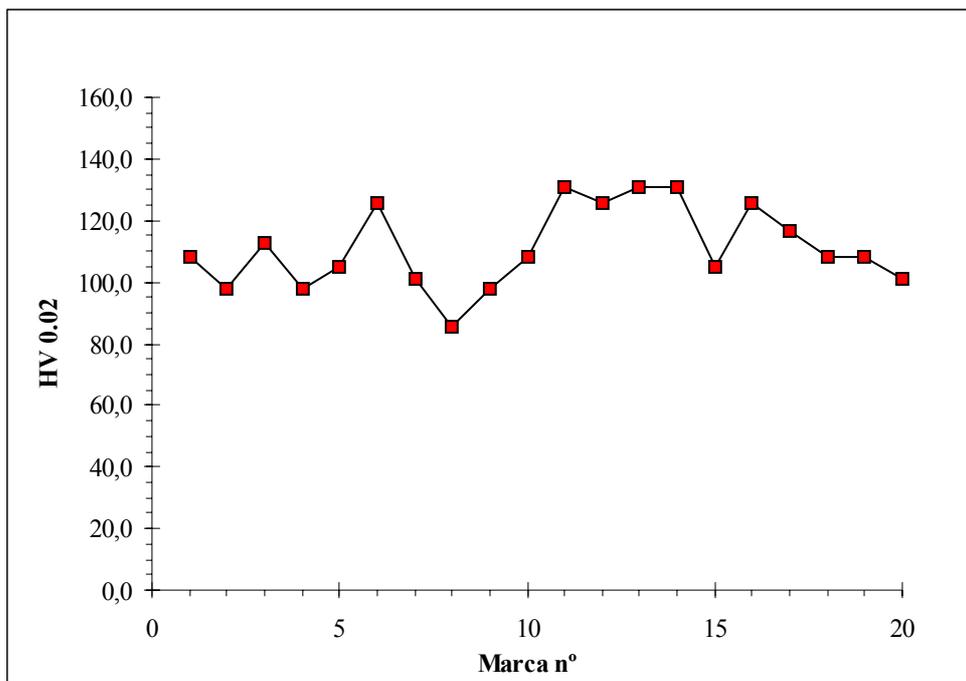
**Al-10 TiO2 Desg
575°C**

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	17,5	1	17,5	74,7
2	1	15	1	15	80,5
3	1	14,5	1	14,5	81,8
4	1	20	1	20	69,4
5	1	19	1	19	71,4
6	1	18,5	1	18,5	72,5
7	1	15,5	1	15,5	79,3
8	1	15,5	1	15,5	79,3
9	1	12	1	12	88,5
10	1	12	1	12	88,5
11	1	20	1	20	69,4
12	1	15	1	15	80,5
13	1	15	1	15	80,5
14	1	20	1	20	69,4
15	1	18	1	18	73,6
16	1	18	1	18	73,6
17	1	16	1	16	78,1
18	1	12	1	12	88,5
19	1	12	1	12	88,5
20	1	18	1	18	73,6
	Media	78		Des. Est.	6,48



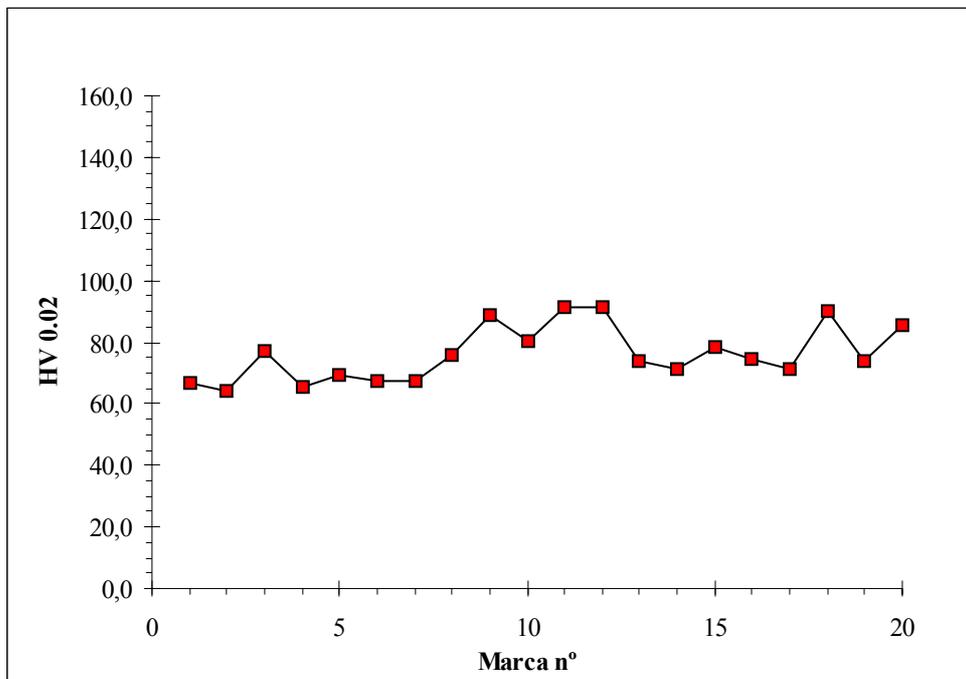
**Al-10 TiO₂ Desg
600°C**

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	6	1	6	108,5
2	1	9	1	9	97,7
3	1	5	1	5	112,5
4	1	9	1	9	97,7
5	1	7	1	7	104,7
6	1	2	1	2	125,8
7	1	8	1	8	101,1
8	1	13	1	13	85,7
9	1	9	1	9	97,7
10	1	6	1	6	108,5
11	1	1	1	1	130,8
12	1	2	1	2	125,8
13	1	1	1	1	130,8
14	1	1	1	1	130,8
15	1	7	1	7	104,7
16	1	2	1	2	125,8
17	1	4	1	4	116,7
18	1	6	1	6	108,5
19	1	6	1	6	108,5
20	1	8	1	8	101,1
	Media	111		Des. Est.	12,91



Al-10 TiO2 Desg
625°C

Marca n°.	D1		D2		HV0.02
1	1	21,5	1	21,5	66,5
2	1	23	1	23	63,8
3	1	16,5	1	16,5	76,9
4	1	22	1	22	65,6
5	1	20	1	20	69,4
6	1	21	1	21	67,5
7	1	21	1	21	67,5
8	1	17	1	17	75,8
9	1	12	1	12	88,5
10	1	15	1	15	80,5
11	1	11	1	11	91,4
12	1	11	1	11	91,4
13	1	18	1	18	73,6
14	1	19	1	19	71,4
15	1	16	1	16	78,1
16	1	17,5	1	17,5	74,7
17	1	19	1	19	71,4
18	1	11,5	1	11,5	89,9
19	1	18	1	18	73,6
20	1	13	1	13	85,7
	Media	76		Des. Est.	8,76



PARTÍCULAS DE Al ₃ Ti / CAMPO					
Campo N°	25	500	575	600	625
1	-	-	-	7	12
2	-	-	-	4	12
3	-	-	-	2	19
4	-	-	-	2	11
5	-	-	-	0	13
6	-	-	-	0	12
7	-	-	-	0	10
8	-	-	-	0	6
9	-	-	-	0	13
10	-	-	-	0	12
Media	-	-	-	1,5	12,0
Des_Est	-	-	-	2,4	3,2

	% ÁREA		n° de partí./µm ²		n° de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	-	-	-	-	-
500	-	-	-	-	-
575	-	-	-	-	-
600	1,3442	0,6927	0,0130	0,0067	15
625	3,1104	1,0769	0,0466	0,0101	120

Al-5Ti(TiO₂) Partículas de Al₃Ti

	Partículas de Al ₃ Ti/campo	
	Media	Desviación
25	-	-
500	-	-
575	-	-
600	1,5	2,37
625	12	3,20

	Área de las partículas, µm ²			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	-	-	-	-
575	-	-	-	-
600	0,9520	1,8527	7,5071	0,0637
625	0,5881	0,5571	3,5569	0,1047

	Diámetro máximo µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	-	-	-	-
575	-	-	-	-
600	2,0140	1,8467	7,6779	0,4091
625	1,5617	0,9730	4,6015	0,4311

	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	-	-	-	-
575	-	-	-	-
600	0,3744	0,1560	0,6405	0,1684
625	0,4711	0,1609	0,8630	0,1519

	Diámetro Equivalente µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	-	-	-	-
575	-	-	-	-
600	0,8732	0,6941	3,0917	0,2847
625	0,7911	0,3520	2,1281	0,3651

PARTÍCULAS DE Ti / CAMPO					
Campo Nº	25	500	575	600	625
1	391	205	-	239	286
2	708	215	-	120	180
3	520	338	-	278	184
4	623	209	-	129	153
5	543	285	-	238	251
6	278	407	-	198	224
7	376	246	-	230	238
8	415	382	-	184	207
9	224	379	-	288	223
10	701	348	-	0	181
Media	477,9	301,4	-	190,4	212,7
Des_Est	168,7	78,8	-	87,2	39,7

	% ÁREA		nº de partí./µm ²		nº de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	3,10	0,41	1,35	0,12	4779
500	4,30	4,29	5,77	13,79	3014
575	3,02	-	3,27	-	-
600	1,73	0,78	0,76	0,21	1904
625	1,76	0,39	0,83	0,14	2127

Al-5Ti(TiO2) Partículas de TiO₂

	Partículas Ti/campo	
	Media	Desviación
25	477,9	168,69
500	301,4	78,75
575	245,9	-
600	190,4	87,22
625	212,7	39,73

	Area de las partículas, µm ²			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,023	0,013	0,290	0,011
500	0,021	0,010	0,116	0,011
575	0,0225	-	0,6940	-
600	0,024	0,037	1,272	0,011
625	0,021	0,010	0,091	0,011

	Diametro máximo µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,204	0,072	0,893	0,111
500	0,196	0,068	0,673	0,111
575	0,209	-	-	-
600	0,222	0,105	2,524	0,111
625	0,202	0,063	0,579	0,111

	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,60	0,14	0,90	0,16
500	0,59	0,14	0,90	0,17
575	0,60	-	-	-
600	0,60	0,13	0,91	0,22
625	0,60	0,13	0,90	0,18

	Diametro Equivalenta µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,16	0,04	0,61	0,12
500	0,16	0,03	0,38	0,12
575	0,17	-	-	-
600	0,17	0,05	1,27	0,12
625	0,16	0,03	0,34	0,12

PARTÍCULAS DE Fe / CAMPO					
Campo N°	25	500	575	600	625
1	-	3	-	-	3
2	-	0	-	-	1
3	-	0	-	-	2
4	-	0	-	-	0
5	-	0	-	-	0
Media	-	0,6	-	-	1,2
Des_Est	-	1,3	-	-	1,3

	% ÁREA		n° de partí./ μm^2		n° de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	-	-	-	-	-
500	0,4616	-	0,0107	-	3
575	0,2308	-	0,0054	-	-
600	-	-	-	-	-
625	0,6213	0,5929	0,0077	0,0040	6

Al-5Ti(TiO₂) Partículas de Al-Fe

	Partículas Fe/campo	
	Media	Desviación
25	-	-
500	0,6	1,34
575	0,3	-
600	-	-
625	1,2	1,30

	Area de las partículas, μm^2			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,1174	0,0340	0,1514	0,0835
575	0,0587	-	-	-
600	-	-	-	-
625	0,8227	0,5240	1,5393	0,2221

	Diametro máximo μm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,8632	0,2333	1,1125	0,6502
575	0,4316	-	-	-
600	-	-	-	-
625	2,4646	1,4046	4,4759	0,9080

	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,2412	0,0635	0,2916	0,1698
575	0,1206	-	-	-
600	-	-	-	-
625	0,2839	0,1287	0,4861	0,1448

	Diametro Equivalenta μm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,3839	0,0566	0,4390	0,3260
575	0,1919	-	-	-
600	-	-	-	-
625	0,9698	0,3583	1,4000	0,5318

Apéndice II. Caracterización de los polvos

PARTÍCULAS DE Al ₃ Ti / CAMPO					
Campo N°	25	500	575	600	625
1	-	1	-	5	12
2	-	3	-	11	11
3	-	2	-	9	12
4	-	2	-	4	11
5	-	0	-	2	18
6	-	0	-	5	9
7	-	0	-	3	21
8	-	0	-	6	20
9	-	0	-	6	29
10	-	0	-	5	17
Media	-	0,8	-	5,6	16,0
Des_Est	-	1,1	-	2,7	6,2

	% ÁREA		n° de partí./µm ²		n° de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	-	-	-	-	-
500	0,435	0,061	0,009	0,003	8
575	3,740	-	0,021	-	-
600	7,045	4,209	0,021	0,008	56
625	16,188	3,422	0,060	0,028	160

Al-10Ti(TiO₂) Partículas de Al₃Ti

	Partículas de Al-3Ti/campo	
	Media	Desviación
25	-	-
500	0,8	1,14
575	3,2	-
600	5,6	2,67
625	16	6,20

	Área de las partículas, µm ²			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,507	0,190	0,794	0,242
575	1,636	-	-	-
600	2,766	4,219	23,039	0,166
625	2,176	5,037	38,424	0,085

	Diámetro máximo µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	1,442	0,401	1,884	0,703
575	2,255	-	-	-
600	3,067	2,292	11,122	0,657
625	2,400	2,414	17,218	0,383

	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,497	0,174	0,776	0,253
575	0,512	-	-	-
600	0,527	0,150	0,824	0,238
625	0,524	0,151	0,920	0,262

	Diámetro Equivalente µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,790	0,153	1,005	0,555
575	1,187	-	-	-
600	1,584	1,014	5,416	0,459
625	1,279	1,069	6,994	0,329

PARTÍCULAS DE Ti / CAMPO					
Campo N°	25	500	575	600	625
1	390	740	-	522	111
2	229	723	-	487	33
3	432	701	-	315	118
4	429	663	-	180	95
5	397	726	-	249	123
6	193	519	-	297	379
7	431	597	-	169	188
8	552	438	-	272	140
9	615	545	-	267	89
10	646	412	-	211	84
Media	431,4	606,4	-	296,9	136,0
Des_Est	147,2	122,7	-	119,4	94,3

	% ÁREA		n° de partí./µm ²		n° de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	2,594	0,650	1,285	0,253	4314
500	5,296	1,183	2,483	0,460	6064
575	3,993	-	1,804	-	-
600	2,691	0,731	1,125	0,289	2969
625	1,303	0,612	0,462	0,227	1360

Al-10Ti(TiO₂) Partículas de TiO₂

	Partículas de Ti/campo	
	Media	Desviación
25	431,4	147,20
500	606,4	122,72
575	451,7	-
600	296,9	119,42
625	136	94,33

	Área de las partículas, µm ²			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,0204	0,0109	0,1061	0,0014
500	0,0209	0,0104	0,1401	0,0014
575	0,0220	-	-	-
600	0,0230	0,0124	0,1358	0,0113
625	0,0268	0,0186	0,1627	0,0014

	Diámetro máximo µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,2141	0,0753	0,8581	0,0050
500	0,2091	0,0743	0,7433	0,0050
575	0,2137	-	-	-
600	0,2183	0,0764	0,7218	0,1107
625	0,2210	0,1084	0,8581	0,0050

	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,5777	0,1379	0,9245	0,1193
500	0,5893	0,1348	0,9533	0,0137
575	0,5938	-	-	-
600	0,5983	0,1342	0,9408	0,1568
625	0,6012	0,1489	0,9480	0,0577

	Diámetro Equivalente µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	0,1571	0,0367	0,3676	0,0424
500	0,1592	0,0357	0,4223	0,0424
575	0,1628	-	-	-
600	0,1663	0,0403	0,4159	0,1201
625	0,1746	0,0608	0,4552	0,0424

Apéndice II. Caracterización de los polvos

PARTÍCULAS DE Fe / CAMPO					
Campo N°	25	500	575	600	625
1	-	1	-	8	1
2	-	2	-	5	7
3	-	0	-	6	2
4	-	0	-	1	0
5	-	0	-	1	0
Media	-	0,6	-	4,2	2,0
Des_Est	-	0,9	-	3,1	2,9

	% ÁREA		n° de partí./µm ²		n° de partí.
	Media	Des_Est	Media	Des_Est	
25	-	-	-	-	-
500	0,295	0,101	0,006	0,002	3
575	0,606	-	0,010	-	-
600	0,917	0,202	0,013	0,009	21
625	0,893	0,145	0,012	0,012	10

Al-10Ti(TiO₂) Partículas de Al-Fe

	Partículas de Fe/campo	
	Media	Desviación
25	-	-
500	0,6	0,89
575	2,4	-
600	4,2	3,11
625	2	2,92

	Area de las partículas, µm ²			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,471	0,311	0,787	0,166
575	0,535	-	-	-
600	0,598	0,708	2,949	0,088
625	0,759	0,942	3,079	0,083

	Diametro máximo µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	2,106	1,416	3,517	0,686
575	1,754	-	-	-
600	1,402	0,952	4,415	0,459
625	1,645	1,164	3,939	0,459

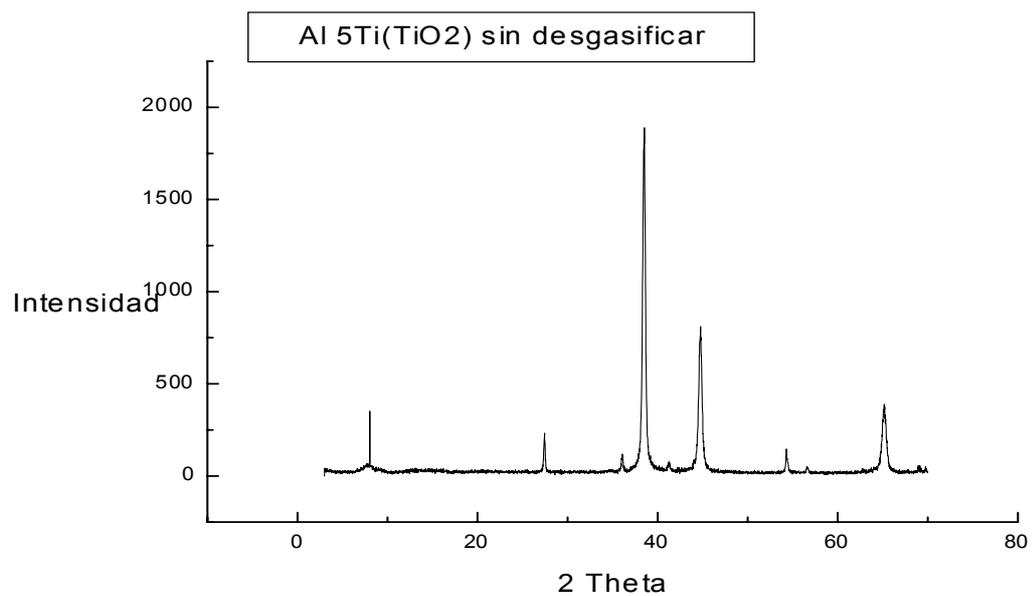
	Factor de Elongación, Aspect Ratio			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,459	0,284	0,783	0,254
575	0,487	-	-	-
600	0,515	0,140	0,766	0,304
625	0,432	0,132	0,719	0,293

	Diametro Equivalenta µm			
	Media	Desviación	valor max.	valor min.
25	-	-	-	-
500	0,742	0,272	1,001	0,459
575	0,757	-	-	-
600	0,771	0,419	1,938	0,334
625	0,859	0,505	1,980	0,326

XRD

Al 5Ti(TiO₂) sin desgasificar

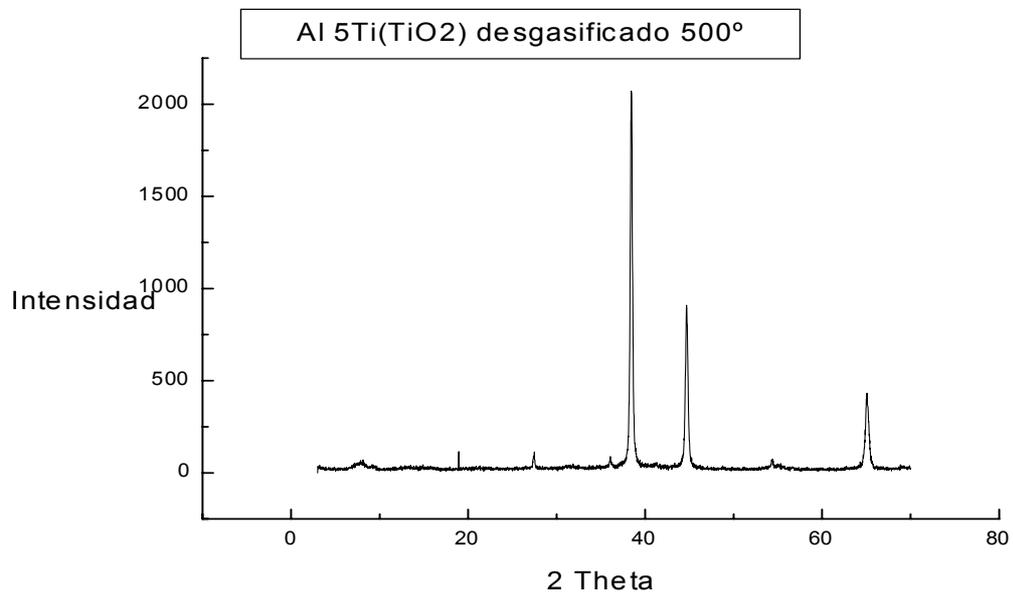
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 5Ti(TiO ₂) sin desg.	3.24	TiO ₂
	2.48	TiO ₂
	2.32	Al
	2.18	TiO ₂
	2.03	Al
	1.68	TiO ₂
	1.62	TiO ₂
	1.43	Al



XRD

Al 5Ti(TiO₂) desgasificado 500°

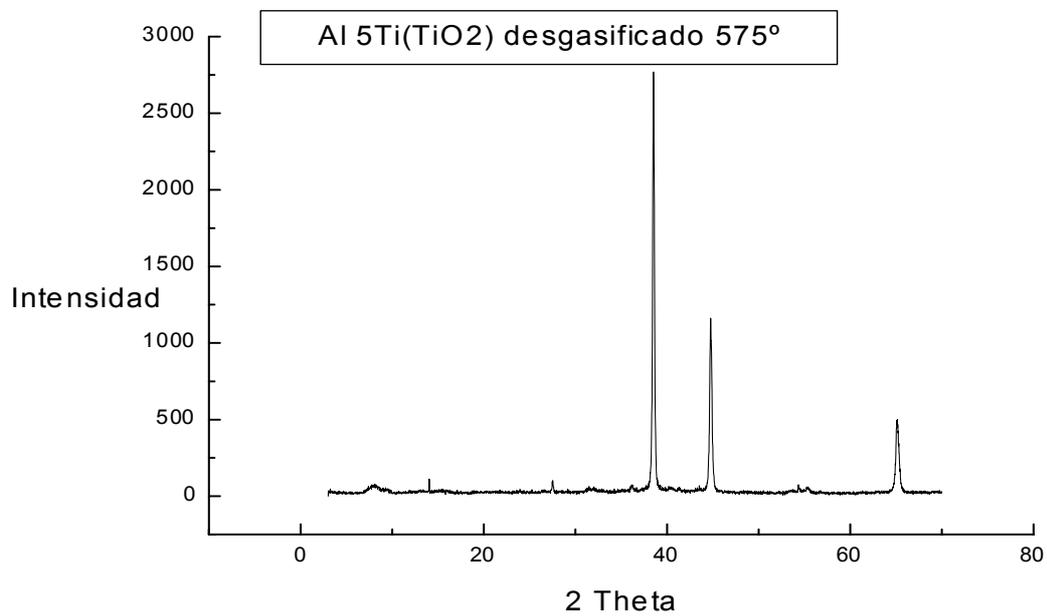
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 5Ti(TiO ₂) desg. 500°	3.24	TiO ₂
	2.479	TiO ₂
	2.32	Al
	2.18	TiO ₂
	2.03	Al
	1.68	TiO ₂
	1.43	Al



XRD

Al 5Ti(TiO₂) desgasificado 575°

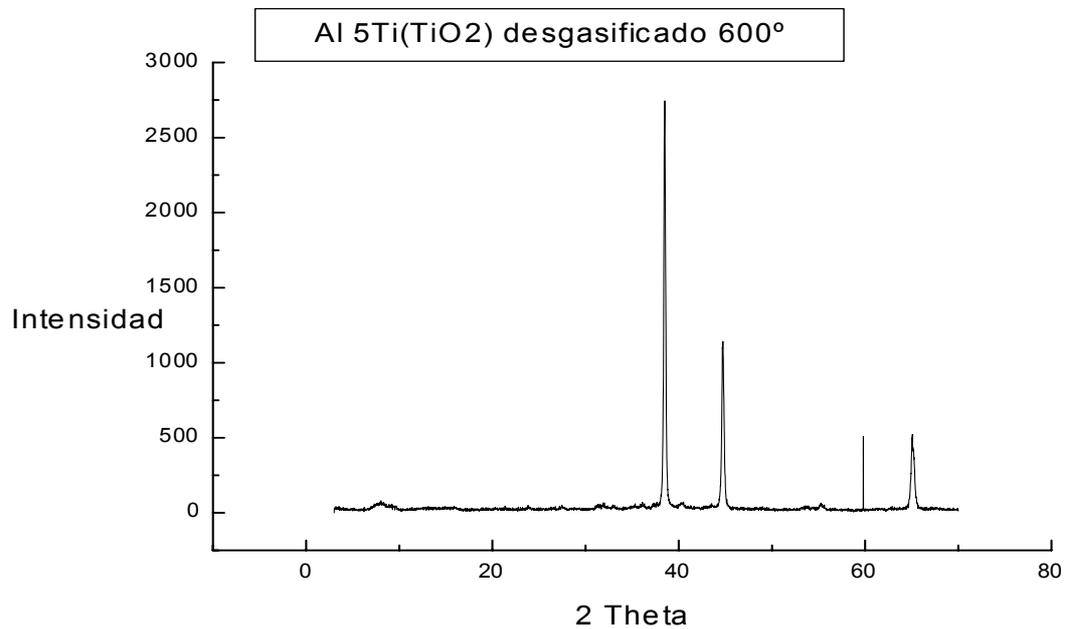
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 5Ti(TiO ₂) desg. 575°	3.24	TiO ₂
	2.79	Al ₄ C ₃
	2.48	TiO ₂
	2.32	Al
	2.03	Al
	1.68	TiO ₂
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.43	TiO ₂



XRD

Al 5Ti(TiO₂) desgasificado 600°

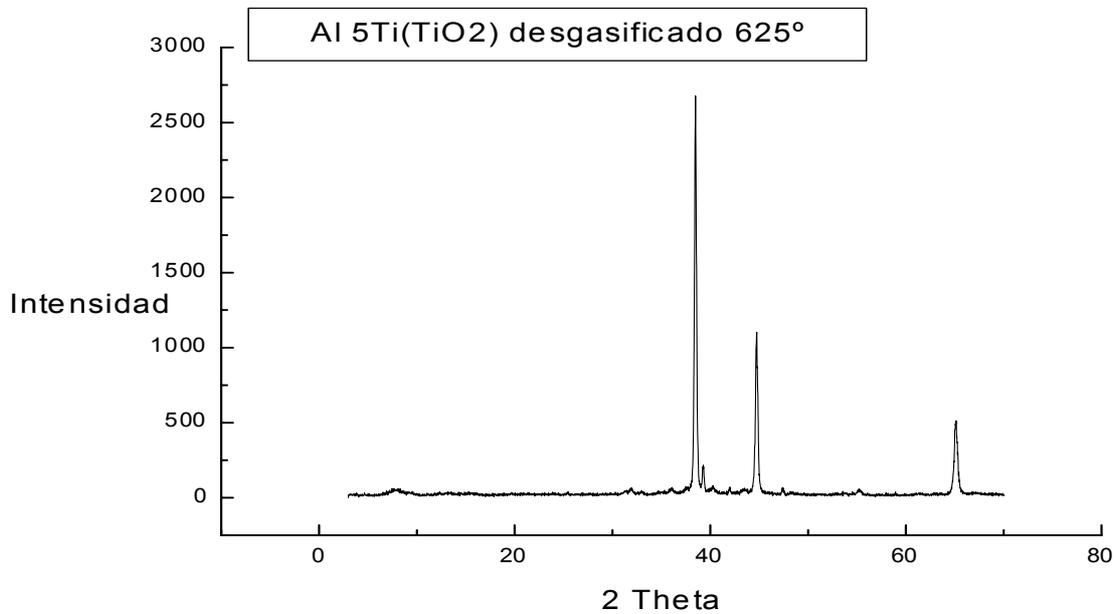
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 5Ti(TiO ₂) desg. 600°	3.24	TiO ₂
	2.80	Al ₄ C ₃
	2.47	TiO ₂
	2.32	Al
	2.23	Al ₄ C ₃
	2.03	Al
	1.68	TiO ₂
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.43	TiO ₂



XRD

Al 5Ti(TiO₂) desgasificado 625°

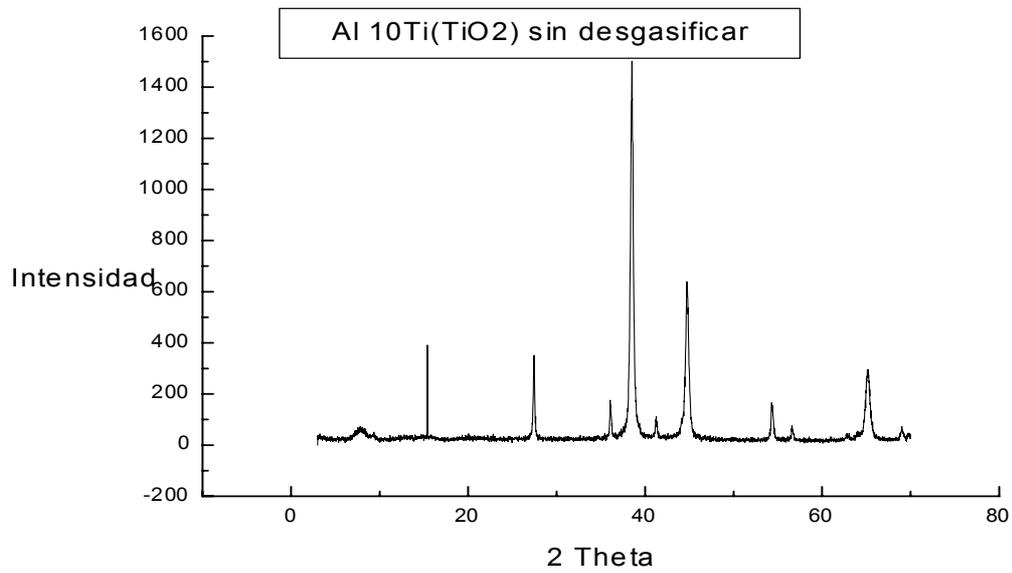
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 5Ti(TiO ₂) desg. 625°	2.80	Al ₄ C ₃
	2.48	Al ₄ C ₃
	2.38	Al ₄ C ₃
	2.32	Al
	2.289	Al ₃ Ti
	2.24	Al ₄ C ₃
	2.14	Al ₃ Ti
	2.02	Al
	1.92	Al ₃ Ti
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.43	Al/ Al ₃ Ti



XRD

Al 10Ti(TiO₂) sin desgasificar

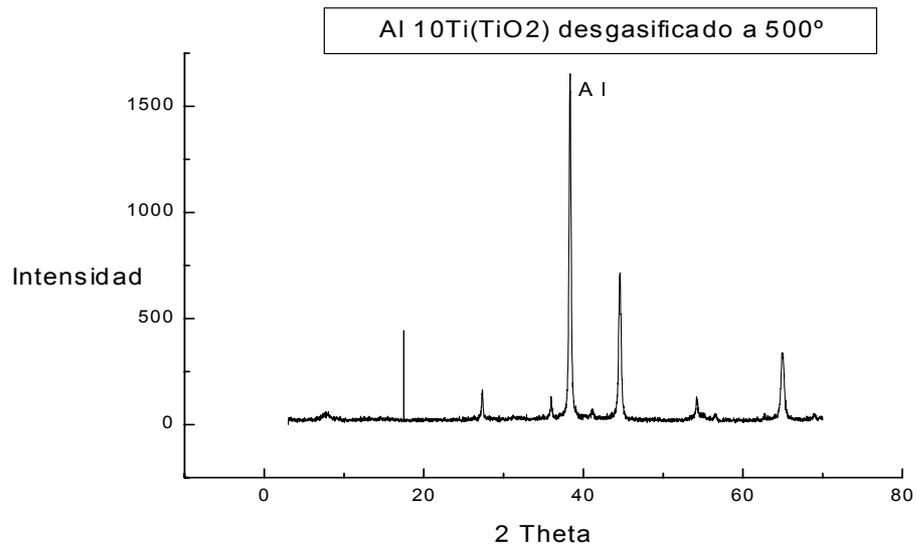
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 10Ti(TiO ₂) sin desg.	3.24	TiO ₂
	2.48	TiO ₂
	2.32	Al
	2.18	TiO ₂
	2.02	Al
	1.68	TiO ₂
	1.62	TiO ₂



XRD

Al 10Ti(TiO₂) desgasificado a 500°

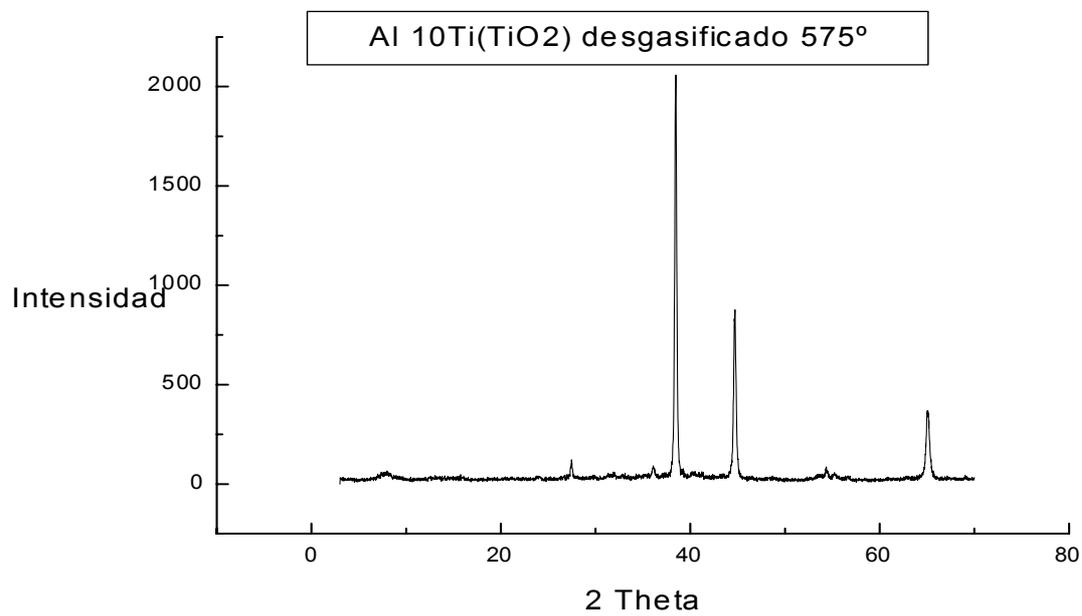
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 10 Ti(TiO ₂) desg. 500°	3.25	TiO ₂
	2.49	TiO ₂
	2.32	Al
	2.19	TiO ₂
	2.02	Al
	1.68	TiO ₂
	1.66	TiO ₂
	1.62	TiO ₂
	1.43	Al



XRD

Al 10Ti(TiO₂) desgasificado 575°

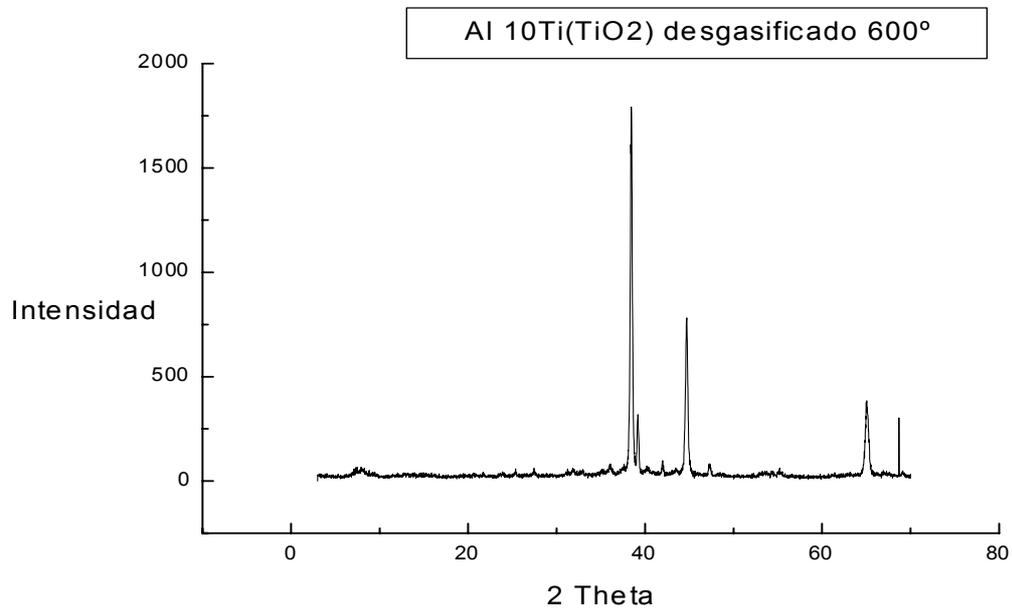
Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 10Ti(TiO ₂) desg. 575°	3.23	TiO ₂
	2.48	TiO ₂
	2.32	Al
	2.29	Al ₃ Ti
	2.237	Al ₄ C ₃
	2.02	Al
	1.69	TiO ₂
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.62	TiO ₂
	1.43	Al



XRD

Al 10Ti(TiO2) desgasificado a 600°

Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 10Ti(TiO2) desg. 600°	3.51	Al ₃ Ti
	3.23	TiO ₂
	2.80	Al ₄ C ₃
	2.49	TiO ₂
	2.32	Al
	2.29	Al ₃ Ti
	2.24	Al ₄ C ₃
	2.15	Al ₃ Ti
	2.02	Al
	1.92	Al ₃ Ti
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.62	TiO ₂
	1.43	Al



XRD

Al 10Ti(TiO₂) desgasificado a 625°

Muestra	Distancia	Posible Identificación
Al 10Ti(TiO ₂) desg. 600°	4.32	Al ₃ Ti(40)
	3.52	Al ₃ Ti(50)
	2.80	Al ₄ C ₃ (62)
	2.72	Al ₃ Ti(20)
	2.48	TiO ₂
	2.32	Al
	2.30	Al ₃ Ti(60)
	2.239	Al ₄ C ₃
	2.15	Al ₃ Ti(50)
	2.08	Al ₄ C ₃
	2.02	Al
	1.92	Al ₃ Ti
	1.66	Al ₄ C ₃
	1.62	TiO ₂
	1.43	Al

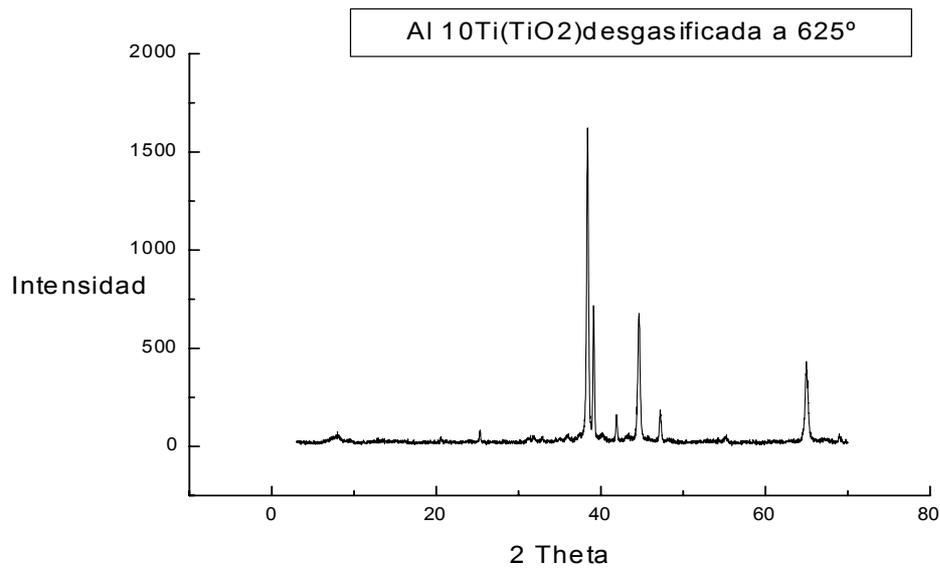


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-5Ti (TiO₂) sin desg.

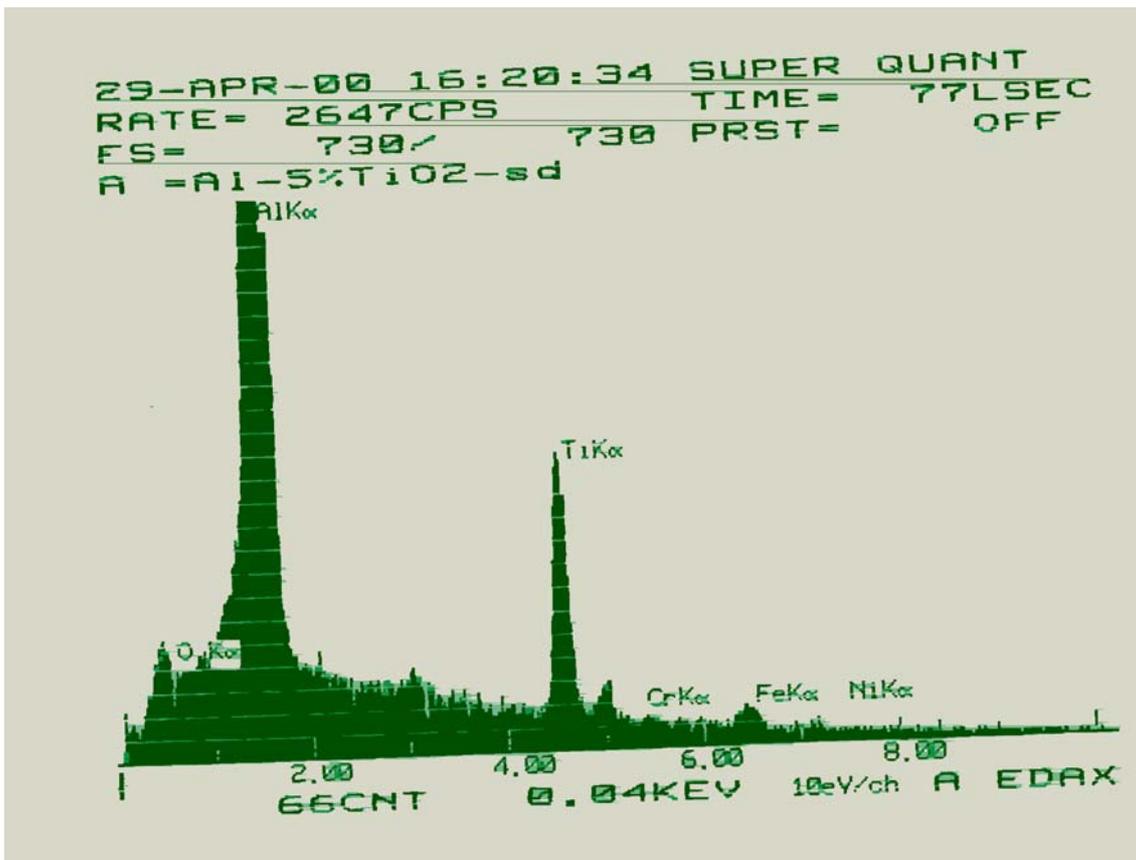


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-5Ti (TiO₂) sin desg.

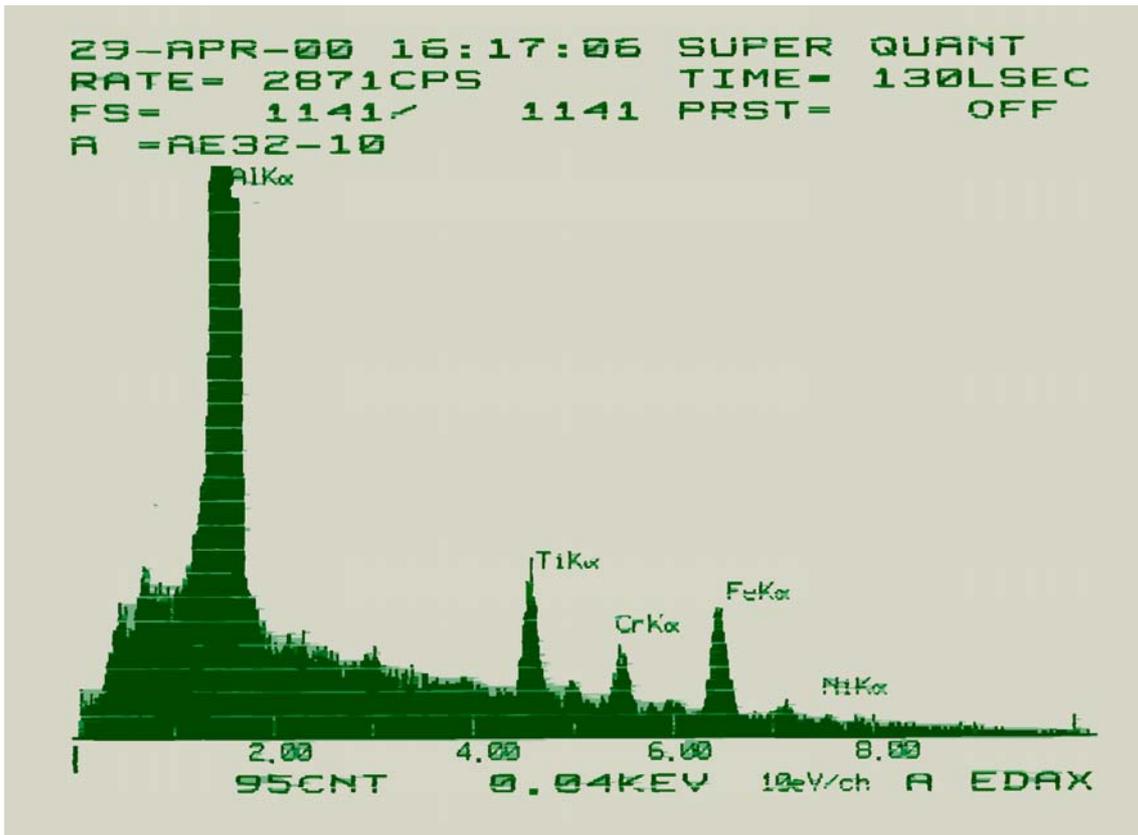


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-10Ti (TiO₂) desg. a 500°C

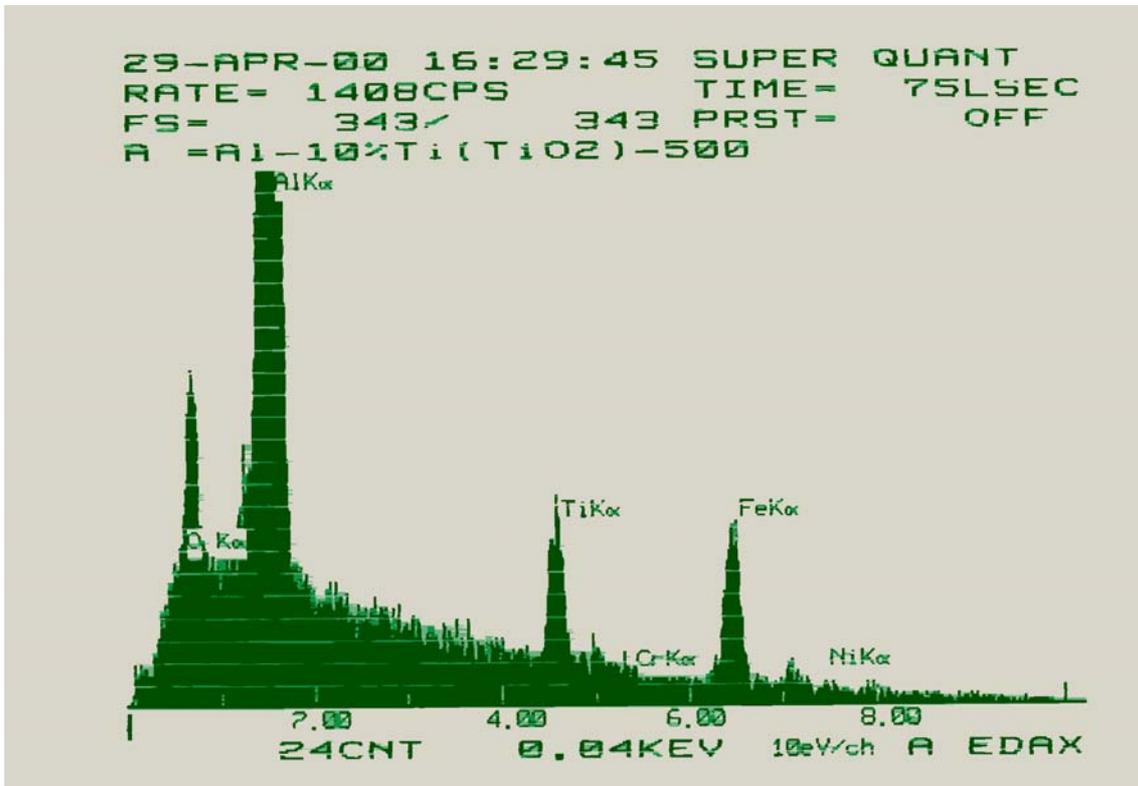


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-10Ti (TiO₂) desg. a 500°C

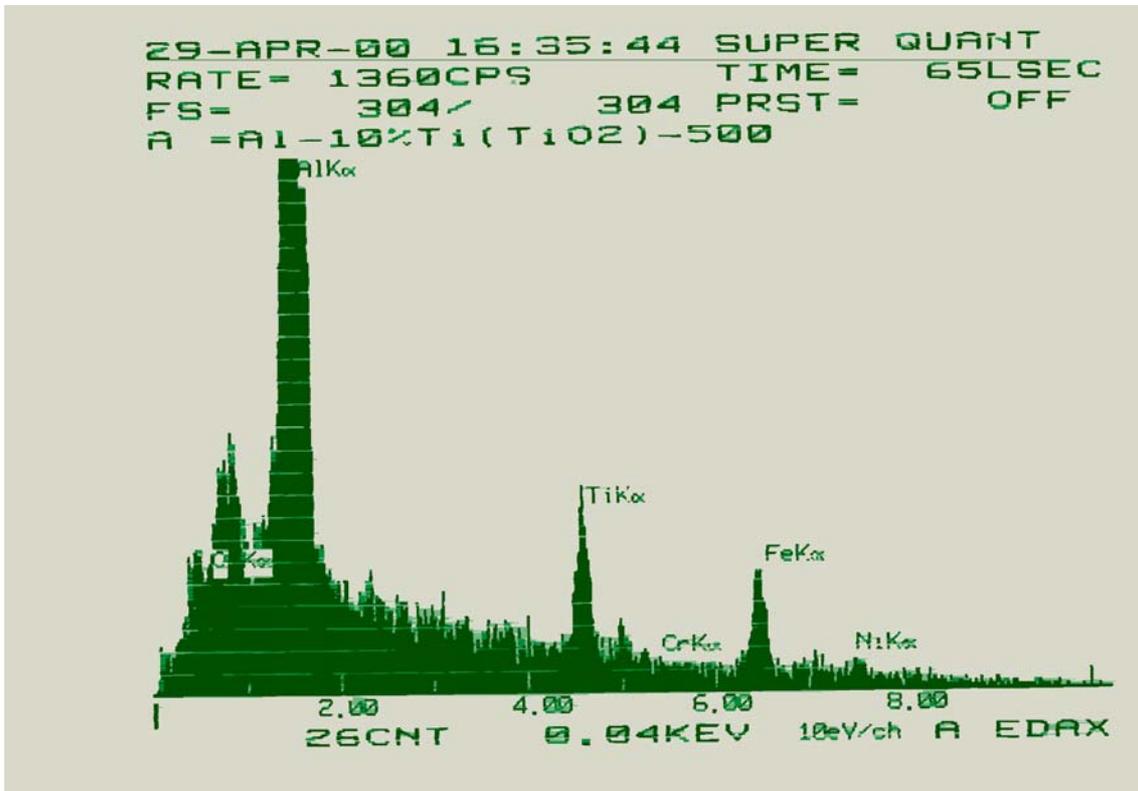


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-10Ti (TiO₂) desg. a 625°C

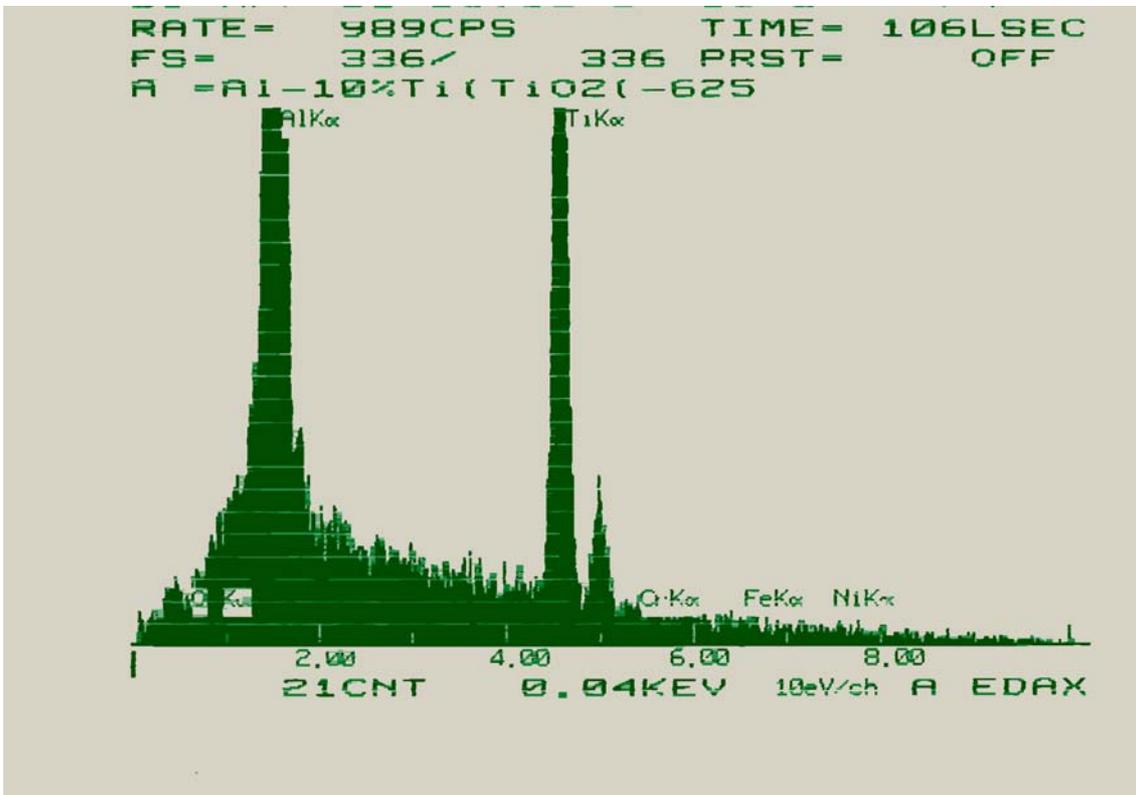
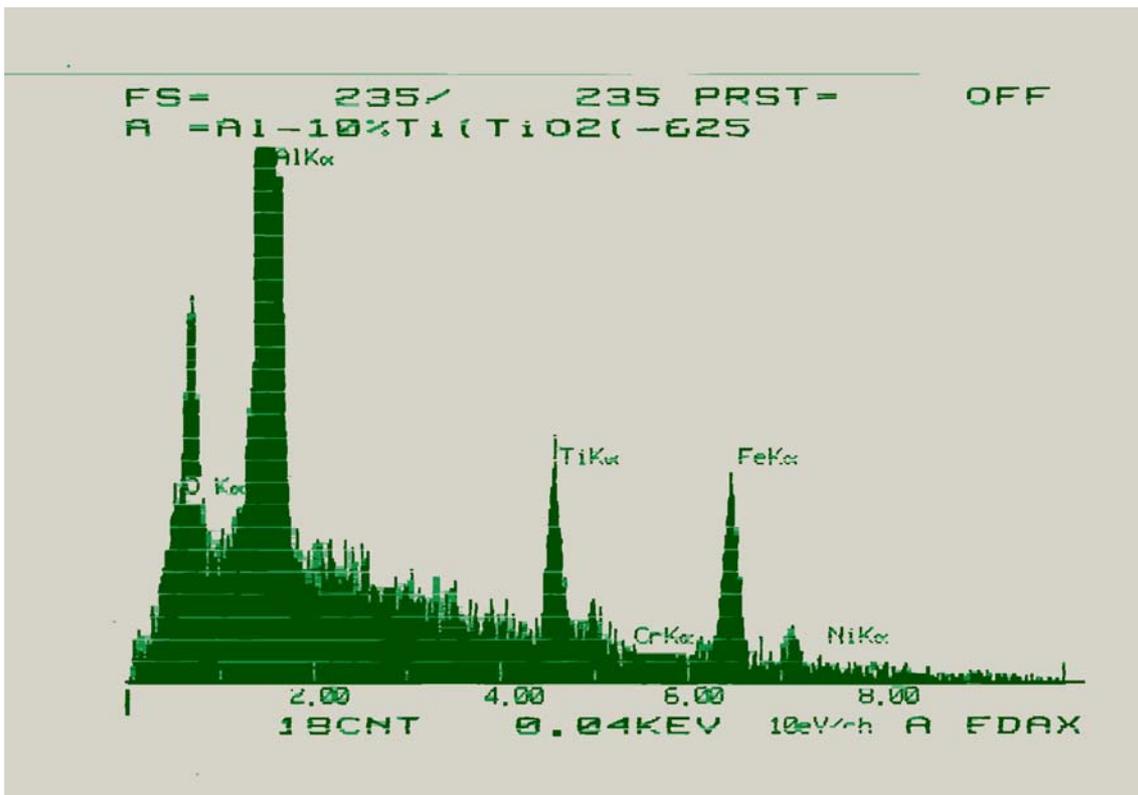


DIAGRAMA EDAX

MUESTRA: Al-10Ti (TiO₂) desg. a 625°C



APÉNDICE III

ENSAYOS

FOTOS DE PROBETAS ENSAYADAS

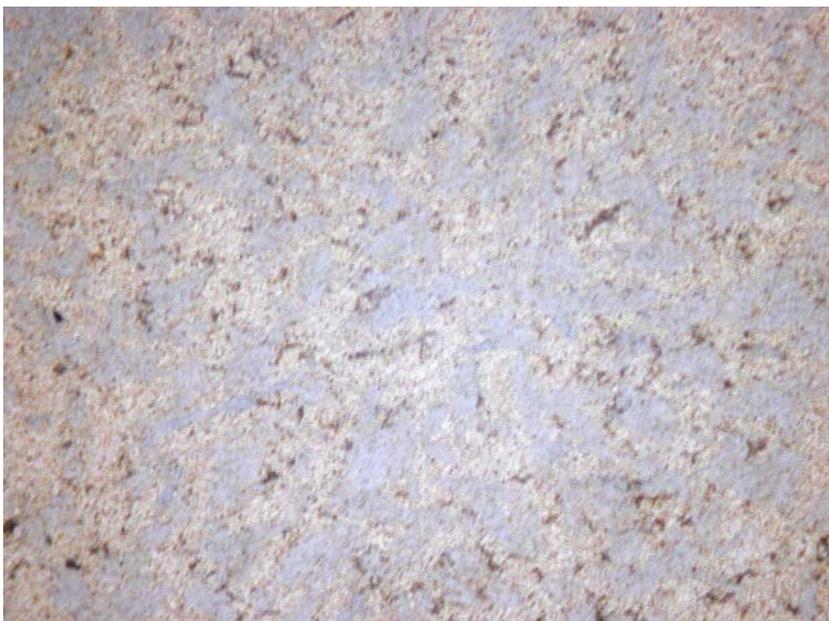
Probetas de tracción ensayadas a T^a ambiente

Al-5TiO₂

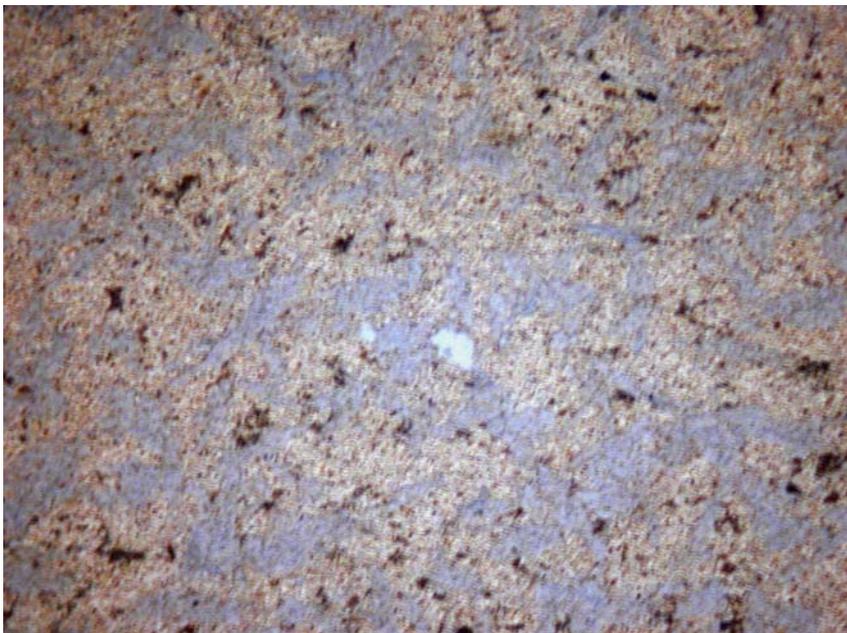




Al-10TiO₂

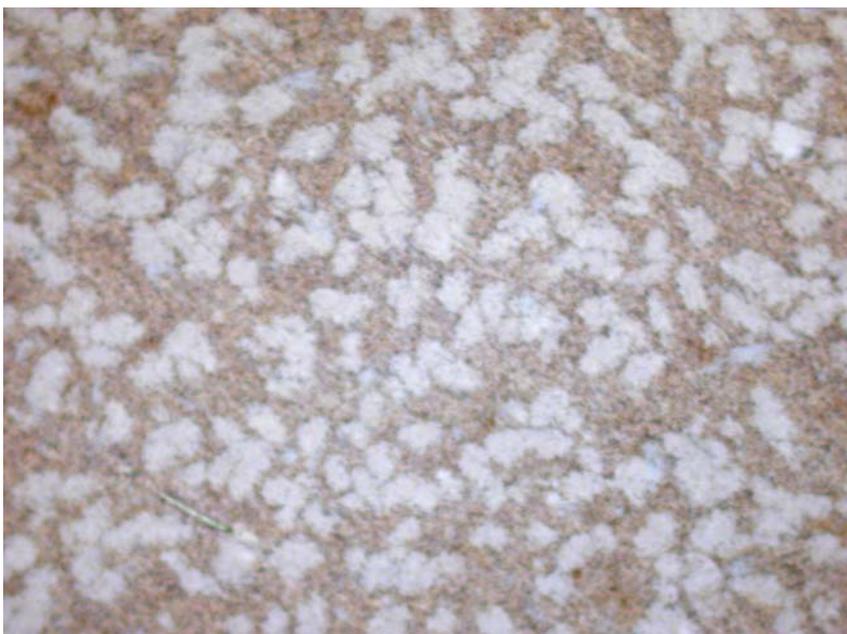


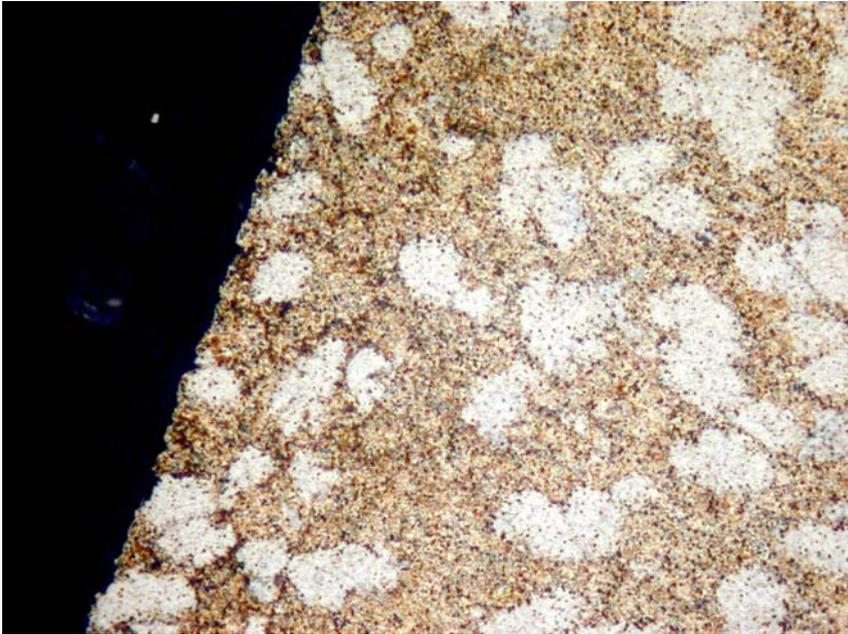




Probetas de tracción tratadas térmicamente ensayadas a T^a ambiente

Al-5TiO₂





Al-10TiO₂





Probetas de tracción ensayadas en caliente

Al-5TiO₂



Al-10TiO₂

