

SÍNTESIS DE ALEACIONES DE NIQUEL CON ADICIONES NANOMÉTRICAS DE  
NIOBIO, TITANIO Y MOLIBDENO VIA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

JESSICA KATHERINE SASTRE LOZADA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2017

SÍNTESIS DE ALEACIONES DE NIQUEL CON ADICIONES NANOMÉTRICAS DE  
NIOBIO, TITANIO Y MOLIBDENO VIA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

JESSICA KATHERINE SASTRE LOZADA

Trabajo de grado (modalidad proyecto de investigación)

para optar al título de Ingeniera Metalúrgica

DIRECTOR UNIVERSIDAD DE SÃO PAULO, BRASIL

GUILHERME FREDERICO BERNARDO LENZ E SILVA

Ph.D. Materials Science and Engineering

DIRECTOR UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ph.D Corrosion and protection

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2017

Dedico este trabajo

A mis padres Hernán y Maherly

por su esfuerzo y dedicación,

consejos, amor y apoyo siempre.

A mis abuelos por su amor y

apoyo incondicional.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar siempre en mi vida y darme la oportunidad de viajar, conocer y aprender.

A mis padres por enseñarme que las metas se cumplen con esfuerzo y dedicación; por ser ellos el mejor ejemplo de esto.

A mis abuelos por su apoyo incondicional y siempre creer en mí.

A mi director de proyecto Prof. Dr Guilherme F. B. Lenz e Silva por la confianza, la paciencia y todos los conocimientos que me compartió.

A Valquíria, Veríssimo, Rubéns y todas las personas que con gentileza me ayudaron en los diferentes laboratorios de Ingeniería Metalúrgica con las pruebas. A Gisele por corregir el portugués del trabajo presentado en Brasil.

A la Prof. Dra Izabel Fernanda Machado, Ana Júlia, Carlos e Michael, equipo de laboratorio de sinterización con plasma de Ingeniería mecánica (USP) quienes me ayudaron con el proceso de preparación y sinterización de las muestras.

A mi director de proyecto en Colombia, Darío Yesid Peña Ballesteros por el apoyo y asesoramiento brindado.

A la Universidad Industrial de Santander y Universidade de São Paulo por la excelente enseñanza y formación académica.

A mi familia y amigos por sus consejos, compañía y apoyo siempre.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	13
1. OBJETIVOS.....	14
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2. ANTECEDENTES.....	15
2.1 MOLIENDA DE ALTA INTENSIDAD.....	15
2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	16
2.3 SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CORRIENTE DE PLASMA PULSADA (SPS).....	16
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS VIA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA.....	18
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.....	19
3.2.1 Difracción de rayos X.....	19
3.3 PRENSADO DE LAS PASTILLAS MEDIANTE LA MÁQUINA EMIC.....	19
3.4 SINTERIZACIÓN POR PLASMA (SPS).....	20
4. RESULTADOS.....	21
4.1 ALEACIÓN NiNb.....	21
4.2 ALEACIÓN NiTi.....	24
4.3 ALEACIÓN NiMo.....	28
4.4 COMPARACIÓN ENTRE ALEACIONES.....	31

4.5 SINTERIZACIÓN NiTi.....	35
5. CONCLUSIONES .....	37
6. RECOMENDACIONES .....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	39
REFERENCIAS.....	40
ANEXOS.....	42

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla. 1</b> Parámetro de red níquel CCC. NiNb.....	24
<b>Tabla. 2</b> Parámetro de red níquel CCC. NiTi.....	27
<b>Tabla. 3</b> Parámetro de red níquel CCC. NiMo .....	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Esquema del proceso experimental para la elaboración de las aleaciones.....	18
<b>Figura 2</b> Micrografía de electrones secundarios, amplificación 10.000X de NiNb. a) 3 minutos de molienda b) 30 minutos de molienda c) 300 minutos de molienda. ....	21
<b>Figura 3</b> Microscopía con electrones retrodispersados, amplificación 20.000X de NiNb después de 30 minutos de molienda de alta energía. ....	22
<b>Figura 4</b> Micrografía con electrones retrodispersados de NiNb después de molienda de alta energía, amplificación 5.000X a) 3 minutos y 0,01% en peso de Nb b) 30 minutos y 1% en peso de Nb c) 300 minutos y 0,1% en peso de Nb .....	23
<b>Figura 5</b> Difracción de rayos X, NiNb. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda. ....	24
<b>Figura 6</b> Micrografía de electrones secundarios, amplificación 2500X NiTi. a) 3 minutos b) 30 minutos c) 300 minutos después de molienda de alta energía.....	25
<b>Figura 7</b> Micrografía de electrones retrodispersados, amplificación 10.000X, NiTi a) 3 minutos y 0,1% wTi b) 30 minutos y 0.01% wTi c) 300 minutos y 1% wTi .....	26
<b>Figura 8</b> DRX NiTi. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda. ....	27
<b>Figura 9</b> DRX NiMo. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda. ....	28
<b>Figura 10</b> Micrografía de electrones secundarios, amplificación de 5.000X, NiMo con 1% de Mo y 3 minutos de molienda de alta energía. ....	30
<b>Figura 11</b> Micrografía de electrones retrodispersados, amplificación 5.000X. NiMo después a) 30 minutos y b) 300 minutos de molienda de alta energía.....	30
<b>Figura 12</b> Variación de tamaño de cristalito de los polvos molidos durante el tiempo de molienda de alta energía.....	32
<b>Figura 13</b> Comparación del cambio en el parámetro de red del níquel en las diferentes mixturas. a) NiNb b) NiTi c) NiMo. ....	34
<b>Figura 14</b> Micrografía de electrones secundarios, amplificación 10.000X NiTi con a) 30 minutos b) 300 minutos después de la sinterización con plasma. ....	36

**Figura 15** Micrografía de electrones secundarios. Formación del cuello después de la sinterización. Sección transversal fracturada NiTi después de 300 minutos de molienda. a) amplificación 2.500X b) amplificación 60.000X ..... 36

## ANEXOS

<b>Anexo. A</b> Generalidades de los polvos utilizados en el experimento. ....	42
<b>Anexo. B</b> Detalles del experimento factorial fraccionado. Aleaciones de Níquel. ....	42
<b>Anexo. C</b> Proceso de sinterización aleaciones NiTi con 30 y 300 minutos de molienda. ..	43

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS DE ALEACIONES DE NIQUEL CON ADICIONES NANOMÉTRICAS DE NIOBIO, TITANIO Y MOLIBDENO VIA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA \*

**AUTOR:** Sastre Lozada, Jessica Katherine \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Molienda de alta energía, sinterización con plasma, aleación níquel-niobio, aleación níquel-titanio, aleación níquel-molibdeno.

**DESCRIPCIÓN:** Con el fin de contribuir con datos experimentales en el modelaje computacional multiescala de la evolución microestructural en aleaciones metálicas, se sinterizaron aleaciones de níquel con adiciones nanométricas de molibdeno, niobio y titanio mediante molienda de alta energía durante 3, 30 y 300 minutos. Para la caracterización de las aleaciones se utilizó difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, con estas técnicas se determina el cambio en el tamaño del cristalito, cambio en el parámetro de red cúbico centrado en las caras (CCC) del níquel y morfología de las aleaciones. Además, dos de las aleaciones níquel-titanio fueron sinterizadas con plasma durante 15 minutos para comparar su morfología posteriormente con las no sinterizadas. En las aleaciones trabajadas se observa, en general, que la adición de metales aleantes hace que el equilibrio entre unión y fractura se logre rápidamente, sin embargo, el tamaño alcanzado resulta mayor que en el níquel puro debido a los bajos porcentajes adicionados de metal aleante. Por su parte, el parámetro de red del níquel aumenta en todas las aleaciones debido a la pérdida de cristalinidad durante el proceso. Finalmente, la sinterización de la aleación níquel-titanio a 800°C muestra formación de cuellos indicando fractura dúctil sólo en la molienda de 5 horas, pues para tiempos menores de molienda las pastillas resultantes de la sinterización fueron muy frágiles. La presente investigación servirá como base para futuras investigaciones no sólo en el área de modelaje sino también en la creación de nuevas aleaciones que puedan alcanzar menores tamaños de cristalito con un bajo porcentaje de metal aleante mediante molienda de alta energía.

---

\* Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director USP: Ph.D. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva. Director UIS: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS OF NICKEL ALLOYS WITH NANOMETRIC ADDITIONS OF NIOBIUM, TITANIUM AND MOLYBDENUM BY HIGH ENERGY MILLING\*

**AUTOR:** Sastre Lozada, Jessica Katherine \*\*

**KEYWORDS:** High energy milling, spark plasma sintering, nickel-molybdenum alloy, nickel-titanium alloy, nickel-niobium alloy.

**DESCRIPTION:** In order to contribute with experimental data in the multiscale computational modeling of microstructural evolution in metallic alloys, nickel alloys were sintered with nanometric additions of molybdenum, niobium and titanium by high energy milling for 3, 30 and 300 minutes. For the characterization of the alloys were used x-ray diffraction and scanning electronic microscopy to determine the change in crystallite size, change in the cubic network parameter face centered (FCC) of nickel and morphology of alloys. In addition, two of the NiTi alloys were sintered with plasma for 15 minutes and then compared with the non-sintered ones. In the alloys worked, it is generally observed that the addition of alloying metals causes the equilibrium between bonding and fracture to be achieved rapidly, however, the size achieved is greater than in pure nickel due to the low added percentages of alloying metal. On the other hand, the network parameter of nickel increases in all the alloys due to the loss of crystallinity during the process. Finally, sintering of the NiTi alloy at 800°C showed a formation of necks indicating ductile fracture only at 5-hour milling, instead for shorter milling times the resulting sintering pills were very weak. This research will serve as a basis for future research not only in the area of modeling but also in creating new alloys that can achieve smaller crystallite sizes with a low percentage of alloying metal by high energy milling.

---

\* Degree project. (Modality: research project)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser USP: Ph.D. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva. Adviser UIS: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

## INTRODUCCIÓN

El níquel es un elemento con estructura cúbica centrada en las caras lo que le brinda alta maleabilidad. Las aleaciones de níquel son utilizadas por su elevada resistencia a la corrosión y a la abrasión [1]; la adición de elementos aleantes tales como niobio, molibdeno y titanio, tiene como propósito mejorar dichas propiedades. Dentro de los procesos para fabricar las aleaciones metálicas, la molienda de alta energía ha resultado ser uno de los más óptimos para generar aleaciones con elevada pureza en condiciones industriales [2]. Por su parte, métodos como modelamiento y simulación permiten optimizar tiempos y costos en la producción de aleaciones obteniendo propiedades acordes a las demandas de uso.

Esta investigación surge con el fin de aportar datos experimentales al proceso: "modelaje computacional multiescala de la evolución microestructural y de la plasticidad en aleaciones metálicas"[3], el cual se encuentra actualmente en desarrollo en la Universidade de São Paulo, Brasil. Una parte de éste último, estudia el efecto de los elementos de aleación en el crecimiento de granos de tamaño nanométrico; por ello, el objetivo del presente estudio es evaluar el efecto que tiene la molienda de alta energía y la sinterización con plasma en el tamaño de cristalito, parámetro de red y microestructura de aleaciones base níquel.

Debido al poco tiempo para desarrollar el proyecto, se utilizaron aleaciones de níquel con pequeñas adiciones de titanio, niobio y molibdeno. Dichos metales fueron escogidos por proporcionar mejores propiedades mecánicas al níquel; además, se utilizaron porcentajes de adición por debajo del 1% con el fin de observar si representa un cambio significativo en el tamaño de cristalito cuando se realiza molienda de alta energía.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar si la molienda de alta energía y la sinterización con plasma producen aleaciones de base níquel al adicionar pequeñas cantidades de titanio, niobio y molibdeno.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la posible formación de aleaciones base níquel por molienda de alta energía analizando el comportamiento del tamaño de cristalito y parámetro de red a través de dispersión de rayos X (DRX).
- Establecer el cambio en la morfología de los polvos molidos por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) observando la influencia que tiene la proporción de metal aleante adicionado.
- Analizar el efecto que tiene la sinterización por plasma sobre la morfología de los polvos NiTi después de la molienda de alta energía.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 MOLIENDA DE ALTA INTENSIDAD

La molienda de alta energía fue desarrollada para la producción de superaleaciones con base níquel para aplicaciones en turbinas de gas [2]. Esta clase de molienda es usada para reducir el tamaño de partícula, amorfizar, aglomerar y mezclar partículas en estado sólido modificando propiedades del material como por ejemplo la densidad, dureza, entre otras. [4] Cuando el polvo de níquel es molido a alta energía, el tamaño de cristalito muestra una disminución significativa durante las primeras cinco horas de molienda, cambiando de 50nm hasta aproximadamente 12nm, luego la constante fractura y unión entre las partículas alcanza el equilibrio variando muy poco el tamaño alcanzando los 10nm con 60 horas de molienda [5].

El proceso de molienda dependerá de las condiciones de molienda, temperatura, tiempo y ambiente. Por ejemplo, el tipo de molino escogido dará el tamaño de la carga, el mecanismo de concentración de esfuerzos, el tamaño inicial de partículas, la temperatura, entre otros. Al igual que en la molienda convencional, se debe tener en cuenta el tipo y material de las bolas, la relación bola/carga puede ser 10:1 o 20:1. Se ha descubierto que la reducción del tiempo de molienda está relacionada con el aumento de la razón de bolas/carga. [6].

Otra variable importante es el ambiente en el cual se esté realizando el proceso ya que el aire dentro del molino provoca la formación de óxidos o sulfatos que contaminan el polvo. Se ha informado que, durante la molienda del níquel, el polvo es contaminado con hierro proveniente de los cuerpos moledores y, se sospecha que éste, comienza a introducirse en la estructura ccc del níquel, lo cual hace que los picos en el difractograma sean más anchos [5]. Esto puede ser evitado con un medio de molienda constituido del mismo material que el polvo [7].

Como ejemplo de agentes controlantes de la aglomeración de partículas se tiene el ácido esteárico, hexano, metanol, etanol, entre otros [8].

Por otra parte, se han estudiado los cambios en el parámetro de red y tamaño de cristalito basándose en la dispersión de rayos X cuando se adiciona Nb, Ti y Mo en el níquel. Para la

aleación NiNb [9], una adición de 24% en peso de niobio hace que los picos de difracción del níquel presenten una pequeña variación después de las 5 horas de molienda, dicho cambio se atribuye al aumento en el parámetro de red, indicando la formación de solución sólida sustitucional del niobio dentro de la matriz del níquel. Por otro lado, una aleación de con 50% de Ti presenta una disminución del tamaño de cristalito de 130nm hasta 50nm aproximadamente durante 20 horas de molienda, éste cambio es atribuido al aumento en la densidad de dislocaciones; después de un tiempo, la deformación constante conduce a la reducción del tamaño de los subgranos. Para tiempos de molienda mayores de 40 horas, la tasa de fractura y unión se equilibran y el tamaño del cristalito no muestra una variación considerable [10]. En cuanto a la aleación Ni50Mo50, se ven los cambios en el ancho de los picos de difracción a partir de las 2 horas, sin embargo, la fase amorfa se forma después de las 10 horas de molienda. Por lo tanto, con 300 minutos de molienda apenas se presenta un pequeño desplazamiento en el pico de difracción y puede estar relacionado con el inicio de la amorfización de la aleación [11].

## **2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La ecuación de Scherrer (Eq. 1), ha sido utilizada para determinar el tamaño del cristalito en polvos de 100 $\mu$ m o más en aleaciones base níquel [11], donde  $\tau$  es el tamaño del cristalito,  $k$  el factor de forma del grano (forma esférica  $k=0.9$ ),  $\lambda$  la longitud de onda del rayo,  $\beta$  el ancho a media altura (FWHM) del pico de difracción, y  $\theta$  el ángulo de Bragg. [12].

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

## **2.3 SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CORRIENTE DE PLASMA PULSADA (SPS)**

La sinterización es un proceso térmico de un polvo o compactado en verde realizado en periodos cortos de tiempo (5-20 min), en el cual se utiliza una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla sobre condiciones controladas de tiempo, temperatura y medio ambiente,

que aumenta la fuerza y resistencia de la pieza debido a la adhesión de partículas entre sí (existiendo sólo interacciones cinéticas en el proceso). Normalmente, la temperatura específica de sinterización es del orden de  $2/3$  a  $3/4$  de la temperatura de fusión de la aleación considerada. [13].

El objetivo de la sinterización es aumentar la densidad del polvo trabajado. Durante el proceso en fase sólida se presentan tres etapas: Inicialmente cuando se aumenta la temperatura, los procesos de difusión son activados entre las partículas más próximas, entonces hay formación de un cuello que mejora la cohesión, pero no causa ninguna alteración dimensional. En la etapa intermedia se adquiere hasta un 95% de la densidad relativa esto debido a un crecimiento del cuello formado en la primera etapa, disminuyendo el área de superficie con poros. Finalmente, en la última etapa del proceso, se adquiere un 95% de densificación, hay una contracción de los poros que conlleva la eliminación de los mismos. [14].

En la literatura se muestra cómo se elaboran aleaciones NiTi (50:50) con polvos de partículas finas (tamaño menor que  $5\mu\text{m}$ ); mediante molienda durante 2 horas, sinterización con plasma durante 5 minutos a  $900^\circ\text{C}$  y presión de 50 MPa se sintetiza una aleación con el fin de analizar los cambios en las principales propiedades mecánicas. [15].

En otro estudio, para observar el cambio del efecto de memoria de forma con la adición de Cu, se sintetizan aleaciones NiTi (55:45) y NiTiCu (43:45:12) realizando 15 horas de molienda y sinterización con plasma a  $850^\circ\text{C}$  durante 5 minutos con una presión de 30 MPa. [16].

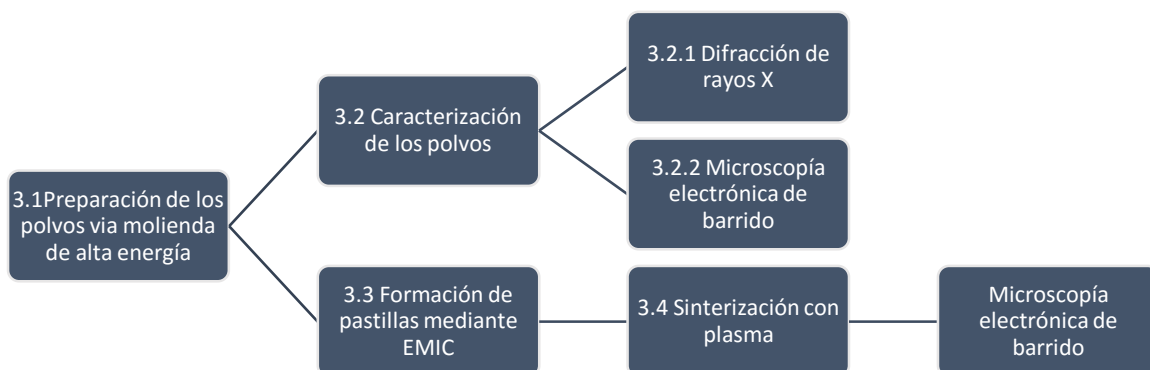
### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación de las aleaciones fue hecha mediante molienda de alta energía con polvos de níquel, niobio, tungsteno y titanio con pureza de 99.9%. Las especificaciones de los polvos se presentan en el Anexo. A

También se utilizó paralelamente aleaciones de hierro con adiciones de cromo y niobio las cuales fueron patrones para determinar el uso y condiciones en los diferentes procesos. Estos polvos tienen 99.9% de pureza.

Posteriormente, se hizo la caracterización mediante DRX y MEB. Para la aleación NiTi fue hecha sinterización con plasma y caracterización posterior. El resumen del procedimiento es presentado en la Figura 1.

**Figura 1** Esquema del proceso experimental para la elaboración de las aleaciones



#### 3.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS VIA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

CCPara el experimento de las aleaciones de níquel se utilizaron 5 gramos de mezcla total siguiendo un diseño factorial fraccionado del tipo  $3^{k-1}$  con tres variables y tres niveles: el tiempo de molienda (3, 30, 300min), el elemento de aleación (Nb, Ti, Mo) y el porcentaje adicionado de este (0,01, 0,1, 1%) como se presenta en el Anexo. B

Se utilizó un molino vibratorio, con un cilindro y 61 bolas de carburo de tungsteno y una balanza analítica. La mezcla fue hecha de acuerdo al anexo B, con una relación bolas-polvo

de 10:1 y 1% wt de ácido esteárico dentro de una caja de guantes con atmosfera controlada de argón y vacío de  $3 \times 10^{-2}$  mbar para evitar la contaminación de los polvos antes de la molienda.

### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS**

**3.2.1 Difracción de rayos X.** Después de realizar la molienda, los polvos fueron caracterizados en el laboratorio de difracción de rayos X utilizando un equipo de difracción D8 Advanced Bruker. Los experimentos fueron realizados con ángulo de Bragg variando entre 5 y 85°, y un ánodo de Cu ( $\lambda = 1,540598$ ) con paso de 0,0204. Los gráficos obtenidos se analizaron con el software highscoreplus, en el cual se identificaron los elementos de cada muestra, de acuerdo con los picos de difracción y también se determinó el tamaño del cristalito a través de la ecuación de Scherrer.

**3.2.2 Microscopia electrónica de barrido.** Las muestras fueron colocadas en un porta muestras y recubiertas con carbono el cual evita que el equipo se dañe; todo siguiendo las instrucciones del manual de operación. Mediante el microscopio electrónico de barrido con cañón de efecto de campo FEG- Inspect 50 se realizó la caracterización de las aleaciones. Primero, fue utilizado el detector de electrones secundarios (ETD) para determinar la geometría de los granos y el tamaño del cristal, seguido del detector de electrones electrodispersados (VCD) para analizar por diferencia de densidades los metales presentes en la mezcla, las micrografías se tomaron a distintos aumentos. Se utilizó detector de rayos X (EDS) para la identificación más exacta de los componentes de la mezcla.

### **3.3 PRENSADO DE LAS PASTILLAS MEDIANTE LA MÁQUINA EMIC**

Para contribuir a la densificación de las aleaciones después de la sinterización, se elaboraron pastillas con ayuda de la máquina universal de ensayos EMIC.

### **3.4 SINTERIZACIÓN POR PLASMA (SPS)**

Debido a las limitaciones con el equipo para hacer una sinterización por día con temperaturas inferiores a 1300 °C, se escogió la aleación NiTi (aleación con menor punto de fusión de las aleaciones elaboradas) y se hizo sinterización a los polvos con 30 y 300 minutos de molienda; se utilizó un tiempo de sostenimiento de 5 minutos con temperatura de 800 °C y presión de 30 MPa, tasas de calentamiento de 60 °C/min durante los primeros 10 min y 40°C/min durante los siguientes 5 minutos. (Anexo C)

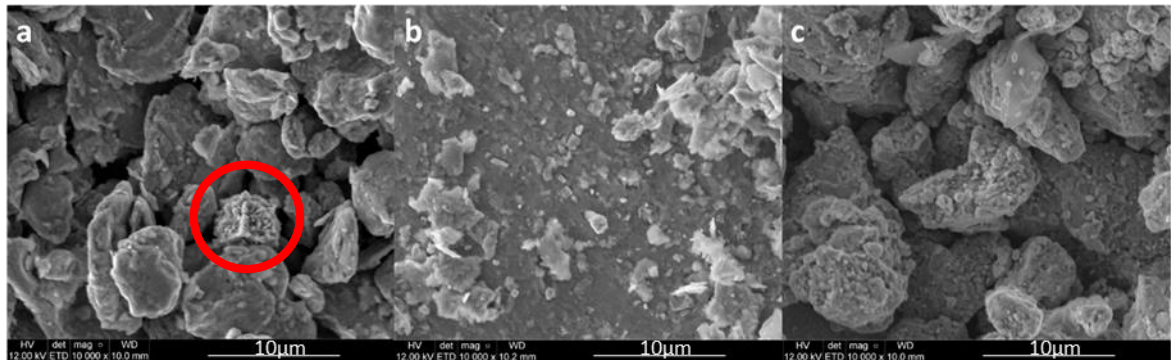
Para la determinación de la temperatura de sinterización se percibió que ocurre una disminución de la temperatura de fusión con la disminución del tamaño de grano por la molienda. Además de esto, se sugiere que la temperatura debe ser de 2/3 de la temperatura de fusión para evitar que los polvos cambien al estado líquido [17]. Con base en esto y en los artículos consultados en la revisión bibliográfica [15] [16], se escogió una temperatura de 800°C. Las mediciones de la temperatura fueron hechas con pirómetro óptico. Para la caracterización posterior a la sinterización, se realizó MEB a las pastillas metálicas resultantes. Además, fueron fracturadas manualmente con el fin de observar cuellos de sinterización mediante un barrido transversal.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 ALEACIÓN NiNb

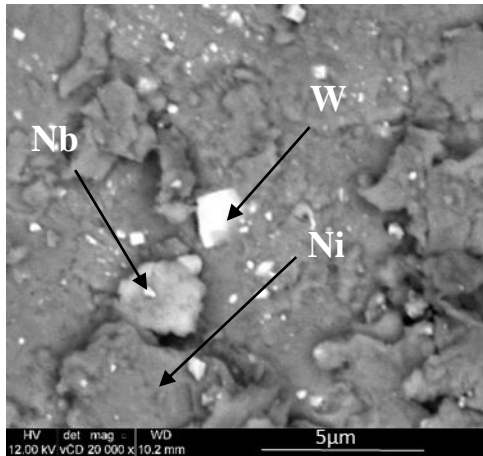
En la micrografía de la Figura 2 se puede observar que el tamaño de partículas disminuye con el tiempo de molienda. El tamaño del agregado fue aumentando debido a la aglomeración a lo largo del proceso mostrando partículas con mayores irregularidades superficiales en la molienda de 300 minutos, Figura 2c.

**Figura 2** Micrografía de electrones secundarios, amplificación 10.000X de NiNb. a) 3 minutos de molienda b) 30 minutos de molienda c) 300 minutos de molienda.



En la Figura 2a, que representa la aleación NiNb con 3 minutos de molienda y menor adición de niobio (0,01%) se puede verificar la presencia de un grano de níquel que todavía no se ha deformado en el proceso, indicado por el círculo rojo. Además, se observan partículas con superficie poco irregular, es decir, aquellas que fueron deformadas, pero aún no han experimentado fractura. Mediante un análisis con EDS se identifican granos irregulares de niobio dentro de la matriz de níquel a los 30 minutos de molienda como se ve en la Figura 3.

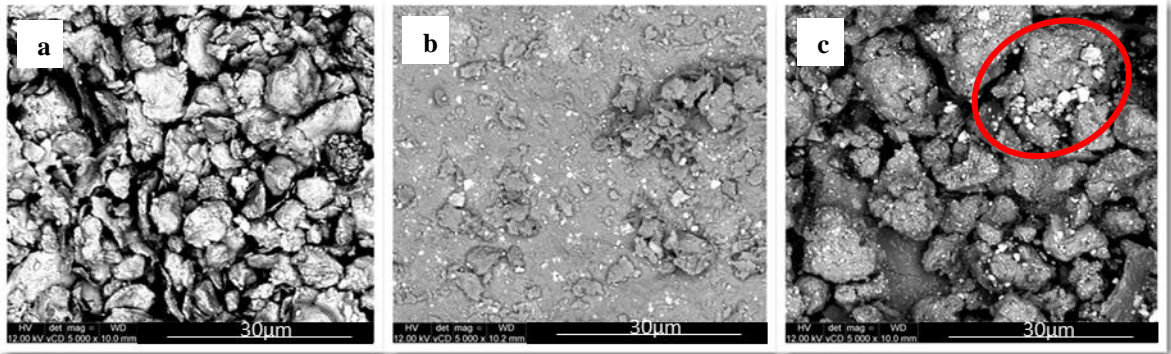
**Figura 3** Microscopía con electrones retrodispersados, amplificación 20.000X de NiNb después de 30 minutos de molienda de alta energía.



Por otra parte, la contaminación con carburo de tungsteno es evidente cuando el tiempo de molienda aumenta. Esta contaminación es baja en la molienda de 3 minutos, conforme lo observado en la Figura 4a. Después de 30 minutos de molienda, el carburo de tungsteno se presenta en forma angular, distribuido homogéneamente dentro de la matriz de níquel (Figura 4b). En cambio, en la aleación molida durante 300 minutos se observan granos de tungsteno distribuidos y mezclados dentro de la matriz y también aglomerados en determinados puntos de la muestra cómo se muestra en el círculo rojo de la Figura 4c.

Un análisis semicuantitativo realizado con EDS para determinadas áreas de las muestras, indica la variación en los porcentajes de los elementos presentes para los diferentes tiempos de molienda. Se observa que el contenido de carburo de tungsteno aumenta significativamente para la molienda de 300 minutos. Para porcentajes menores que 1%w de niobio en la mezcla, la contaminación por tungsteno está relacionada con el tiempo de molienda y no con el porcentaje del mismo adicionado.

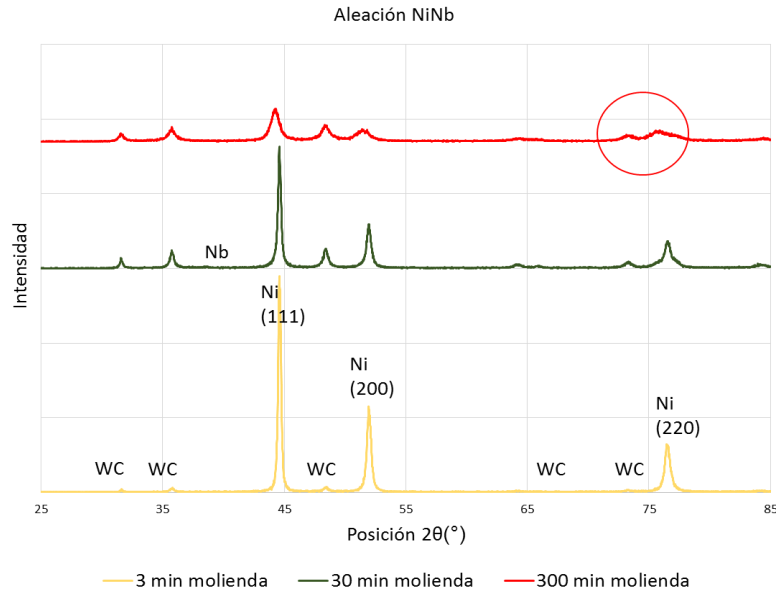
**Figura 4** Micrografía con electrones retrodispersados de NiNb después de molienda de alta energía, amplificación 5.000X a) 3 minutos y 0,01% en peso de Nb b) 30 minutos y 1% en peso de Nb c) 300 minutos y 0,1% en peso de Nb



Por otro lado, utilizando la ecuación de Scherrer y analizando los picos de difracción en el DRX, fue posible determinar la disminución del tamaño de cristalito de 76,4 para 23,47 nm aproximadamente. Además, los difractogramas (Ver Figura 5) muestran la presencia de niobio solamente a los 30 minutos de molienda, con baja intensidad y un ángulo de Bragg de 38° aproximadamente.

Al sintetizar una aleación NiNb con 24% en peso de niobio a través de molienda de alta energía, los picos de difracción del níquel presentan una pequeña variación después de las 5 horas de molienda. Dicho cambio se atribuye a la amorfización de la aleación que resulta finalmente en un único pico [9]. Al hacer un análisis del parámetro de red del níquel para los tres planos explícitos en el difractograma se observa un aumento para mayores tiempos de molienda, lo cual se confirma a través de la tabla. 1. El pico del plano (220) a los 300 minutos de molienda presenta una expansión mayor, sin embargo, debido a que el pico presenta desplazamiento hacia un pico de WC y no de niobio, no se considera que se esté formando solución sólida (ver círculo rojo, Figura 5); simplemente se están introduciendo defectos en el níquel a tal punto que alcanza al pico más cercano.

**Figura 5** Difracción de rayos X, NiNb. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda.



**Tabla. 1** Parámetro de red níquel CCC. NiNb

Tiempo	Parámetro de red níquel (Å)		
	Plano (111)	Plano (200)	Plano (220)
3	3,52	3,52	3,52
30	3,52	3,52	3,52
300	3,54	3,55	3,55

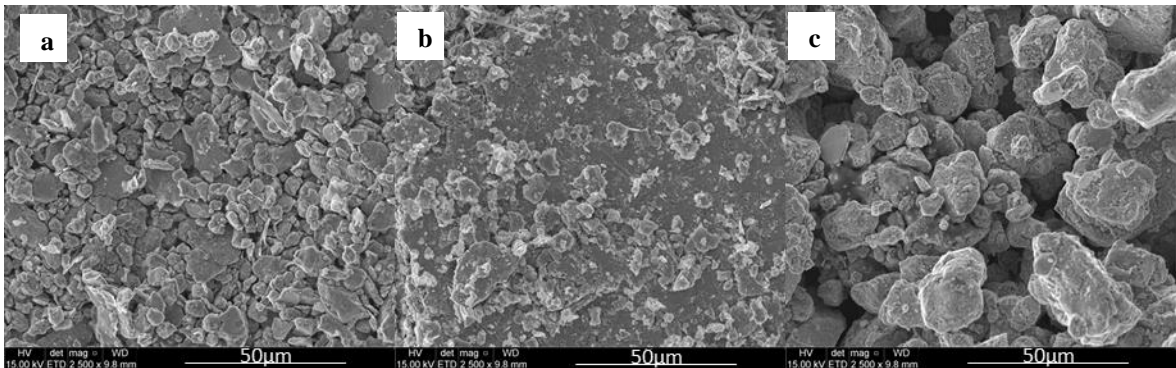
Según la tabla. 1, para una molienda de 30 minutos (mayor porcentaje de Nb), el parámetro de red calculado para los principales planos del níquel presenta un cambio poco significativo. En este caso, se confirma que para porcentajes menores que 1% en peso de niobio en una matriz de níquel, no hay formación de solución sólida ni amorfización de la aleación cuando se realiza molienda de alta energía en 5 horas o menos.

#### 4.2 ALEACIÓN NiTi

En la Figura 6 se observa el proceso de deformación de las partículas durante la molienda. Durante los primeros 30 minutos (Figura 6a y 6b), las partículas se deforman y a los 300

minutos (Figura 6c) ya ha comenzado el proceso de fractura y unión pues las partículas presentan aglomeración de pequeños cristales en la superficie.

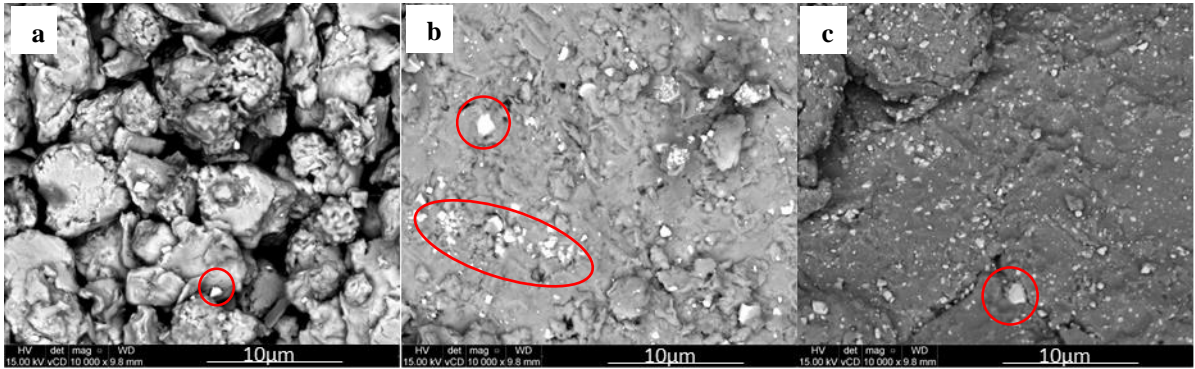
**Figura 6** Micrografía de electrones secundarios, amplificación 2500X NiTi. a) 3 minutos b) 30 minutos c) 300 minutos después de molienda de alta energía.



En relación a la forma de la partícula, en la aleación de menor tiempo de molienda se presentan granos angulares e irregulares; cuando el tiempo de molienda aumenta para las otras dos aleaciones, las partículas angulares van desapareciendo hasta que a los 300 minutos no es posible identificarlas pues el tiempo de molienda es suficiente para generar deformación.

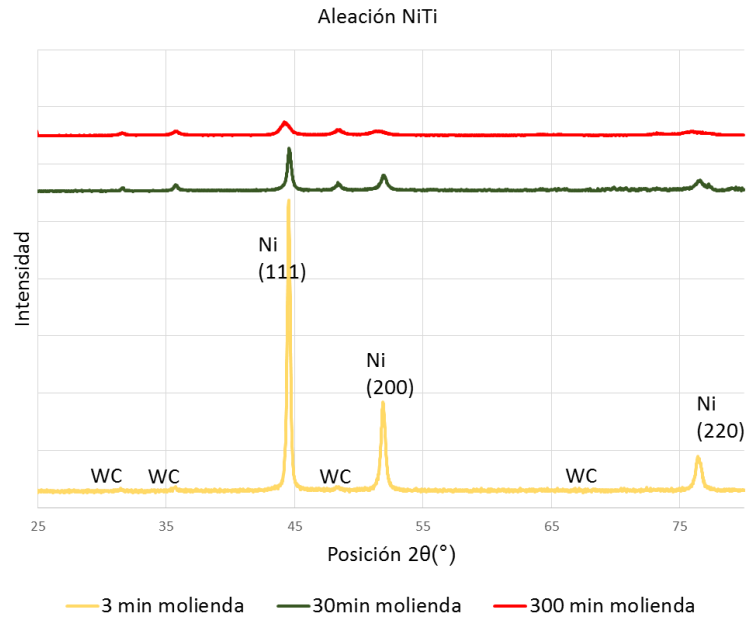
La contaminación por tungsteno aumenta cuando el tiempo de molienda es mayor como se indica en los círculos rojos de la Figura 7. Para la molienda de 3 minutos se observa una pequeña contaminación por tungsteno y las partículas presentan forma angular. Los picos de EDS muestran la presencia de titanio en la aleación, pero ellos son menores cuando se comparan con los de níquel, por la menor cantidad adicionada en peso (0,1% de Ti). A los 30 minutos las partículas de tungsteno son encontradas en mayor proporción y la distribución no es uniforme, conforme lo observado en la Figura 7b. Las partículas de tungsteno presentan tamaño igual o menor que en la molienda de 3 minutos. Esto representa una continua contaminación por tungsteno que, mientras unas partículas disminuyen su tamaño por efecto de la molienda, otras se desprenden de los cuerpos moledores. En la Figura 7c se observa que la contaminación por tungsteno aumentó, sin embargo, algunas regiones presentan mayor concentración de partículas.

**Figura 7** Micrografía de electrones retrodispersados, amplificación 10.000X, NiTi a) 3 minutos y 0,1% wTi b) 30 minutos y 0.01% wTi c) 300 minutos y 1% wTi



Para el caso de una aleación Ni50%Ti se observa que el tamaño de los cristalitas reduce drásticamente durante las primeras 20 horas de molienda. Este cambio es atribuido al aumento en la densidad de defectos: después de un tiempo, la deformación constante conduce a la reducción del tamaño de los subgranos. Para tiempos de molienda mayores de 40 horas, la tasa de fractura y unión se equilibran y el tamaño del cristalito prácticamente no cambia [10], lo que indica que el proceso de reducción, deformación, unión y soldadura, se presenta independientemente del porcentaje de metal adicionado.

**Figura 8** DRX NiTi. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda.



El análisis por DRX del presente estudio muestra que el tamaño del cristalito disminuye de 71,25 hasta 42,25nm aproximadamente y el mayor cambio se da entre tiempos de 3 y 30 minutos de molienda. La intensidad de los picos de difracción disminuye conforme el pico se vuelve ancho. La línea roja de la Figura 8 indica que para 300 minutos de molienda dos de los tres picos representativos del níquel se vuelven más planos y van desapareciendo, esto ocurre por la pérdida de cristalinidad del níquel a lo largo del proceso de deformación, fractura y unión. No se ve presencia de titanio en la aleación por ser una adición muy pequeña con respecto a la de níquel. Tampoco se observa pico de WC junto al Ni (200), como sí se presentó en la aleación NiNb.

**Tabla. 2** Parámetro de red níquel CCC. NiTi

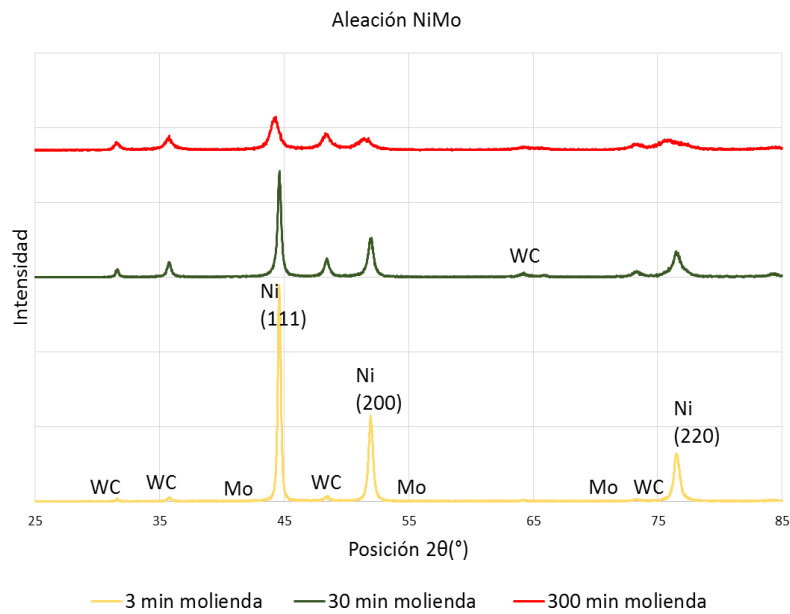
<b>Parámetro de red níquel (Å)</b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>a Ni (111)</b>	<b>a Ni (200)</b>	<b>a Ni (220)</b>
<b>3</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>
<b>30</b>	<b>3,53</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>
<b>300</b>	<b>3,53</b>	<b>3,53</b>	<b>3,52</b>

Al determinar el parámetro de red para los diferentes picos de níquel, se observa que presenta menor cambio que en la aleación NiNb para los diferentes tiempos de molienda, casi nulo. Se determina, entonces, que lo único que varía en este polvo es el tamaño de cristalito por el aumento en la densidad de defectos durante el proceso de molienda y la pérdida de cristalinidad del níquel.

### 4.3 ALEACIÓN NiMo

Se observa en la Figura 9 que cuando el tiempo de molienda aumenta, los picos del difractograma disminuyen su intensidad y aumentan su ancho, esto se debe a la pérdida de cristalinidad de las partículas, conforme lo ocurrido en las otras dos aleaciones sintetizadas. El pico de difracción del molibdeno se pudo observar solo a los 3 minutos de molienda, cuando su adición era del 1% en peso, con una intensidad muy baja y dos ángulos de Bragg de  $40,5^\circ$  y  $59^\circ$  aproximadamente.

**Figura 9** DRX NiMo. Comparación de picos para diferentes tiempos de molienda.

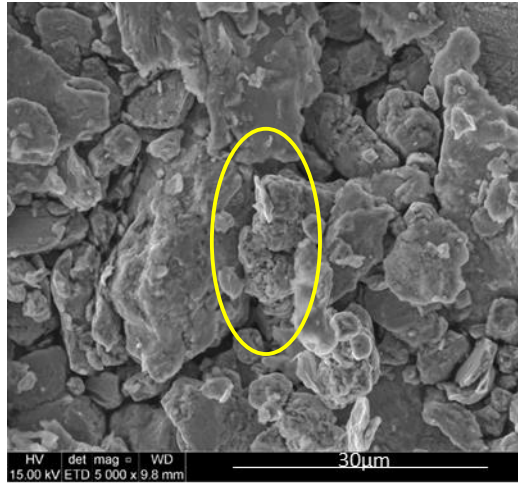


Cuando se analizan los mismos polvos, pero con una adición de 50%Mo se ven los cambios en el ancho de los picos de difracción a partir de las 2 horas de molienda, sin embargo, la fase amorfa se forma después de las 10 horas de molienda. Por lo tanto, con 300 minutos de molienda apenas se presenta un pequeño desplazamiento en el pico de difracción y puede estar relacionado con el inicio de la amorfización de la aleación [11]. Se confirma, entonces, que el porcentaje de metal aleante debe ser mayor que 1% para ocasionar nuevas fases y los tiempos de molienda deben superar las 5 horas, pues el molibdeno es el responsable de desplazar el pico del níquel, lo cual no pudo ser observado en la presente investigación.

Por otra parte, se determina que el tamaño del cristalito disminuye con el aumento del tiempo de molienda. Teniendo en cuenta el DRX realizado, el tamaño del cristalito varía de 34,28nm en 3 minutos hasta 28,60nm a los 300 minutos.

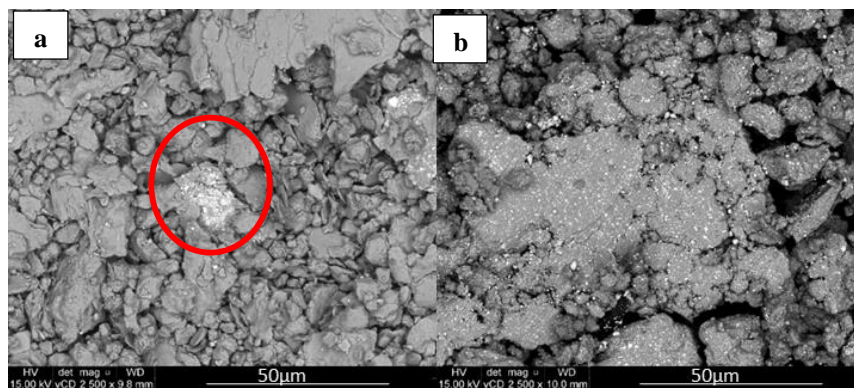
La mezcla con mayor contenido de molibdeno es la de 3 minutos de molienda Figura 10, en esta se puede observar que hay presencia de algunos granos deformados y aglomeración de las partículas, indicados por el círculo amarillo. A pesar del corto tiempo de molienda, la presencia de molibdeno contribuye para que el proceso de unión y fractura de la aleación ocurra en un tiempo menor. Cuando el tiempo de molienda fue de 30 minutos, los granos internos quedaron deformados por la acción de las bolas de molienda de carburo de tungsteno, sin embargo, apenas algunos se sueldan y forman superficies aglomeradas dentro de la matriz.

**Figura 10** Micrografía de electrones secundarios, amplificación de 5.000X, NiMo con 1% de Mo y 3 minutos de molienda de alta energía.



Para la molienda realizada en 300 minutos, los granos presentan superficies rugosas debido a la aglomeración de cristalitos durante el largo tiempo de unión y fractura al igual que en las otras dos mezclas ya analizadas. Se observa en la Figura 11 la distribución del carburo tungsteno en la matriz del níquel para 3 minutos de molienda. Las partículas no se encuentran distribuidas uniformemente (círculo rojo) y presentan una forma angular. La variación del contenido de carburo de tungsteno fue determinada por análisis EDS en algunas áreas de las muestras. Se percibe un aumento considerable en la molienda de 300 minutos corroborando con lo observado en las micrografías.

**Figura 11** Micrografía de electrones retrodispersados, amplificación 5.000X. NiMo después a) 30 minutos y b) 300 minutos de molienda de alta energía



Las partículas de tungsteno no cambian de forma a lo largo de la molienda, apenas son distribuidas de manera diferente. Por lo tanto, la contaminación durante la molienda es constante y siempre habrá presencia de nuevas partículas angulares de tungsteno.

El espectro de EDS indica que los metales aleantes que fueron adicionados en la molienda están presentes a pesar de no ser detectados por el DRX.

**Tabla. 3** Parámetro de red níquel CCC. NiMo

<b>Parámetro de red níquel (Å)</b>			
<b>Tiempo</b>	<b>Ni (111)</b>	<b>Ni (200)</b>	<b>Ni (220)</b>
<b>3</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>
<b>30</b>	<b>3,51</b>	<b>3,52</b>	<b>3,52</b>
<b>300</b>	<b>3,55</b>	<b>3,55</b>	<b>3,55</b>

En el parámetro de red, se ve un ligero aumento para los diferentes picos representativos. Sin embargo, no se presenta interferencia de picos de difracción del Mo con el Ni, por lo que se descarta la posibilidad de solución sólida y amorfización de la aleación.

#### **4.4 COMPARACIÓN ENTRE ALEACIONES**

A través de los análisis de rayos X se determinó que el tamaño del cristalito de todas las mezclas trabajadas de níquel disminuía para tiempos de molienda prolongados, siendo ésta la variable más influyente en el proceso.

Suponiendo que la contaminación con carburo de tungsteno fue semejante en todos los polvos para un determinado tiempo de molienda (uso del mismo material y número de bolas limpias), se analizó la influencia que tienen los diferentes elementos en la matriz del níquel. Se observa que las curvas de la Figura 12 están presentadas en orden ascendente de dureza del material aleante, siendo el molibdeno el más duro y la aleación NiMo la que presenta valores menores en tamaño de cristalito.

Se observa en la Figura 12 que la mezcla NiMo alcanzó un tamaño de cristalito menor comparado con los otros polvos, sin embargo, su comportamiento no presentó cambio significativo en los primeros minutos de molienda. A pesar de que el molibdeno tiene mayor

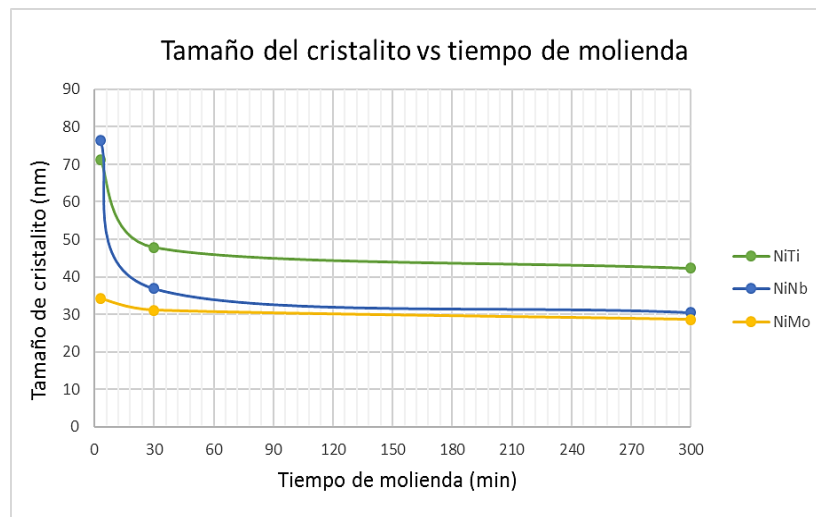
dureza, la cantidad máxima adicionada fue apenas de 1%w. Por lo tanto, es posible que el poco cambio en los primeros minutos de molienda sea causado por la diferencia en los tamaños de grano inicialmente colocados en la mezcla: níquel con 149  $\mu\text{m}$  y molibdeno con 2  $\mu\text{m}$ .

Disminuyendo el contenido de 1% hasta 0,1% y de 0,1% hasta 0,01% para los tiempos de 3, 30 y 300 minutos de molienda se alcanza el equilibrio de fractura- unión después de los 30 minutos en NiMo.

Para la mezcla NiTi el tamaño de cristalito obtenido fue el menor y también se percibe un cambio significativo cuando el tiempo de molienda aumenta hasta 30 minutos. El cambio en el porcentaje de titanio adicionado no presentó influencia significativa pues para un tiempo de 30 minutos se adicionó 0,01% mientras que para 300 minutos fue 1%, y el tamaño de cristalito se mantuvo en el rango de 40-50nm como se observa en la curva verde de la Figura 12.

La curva azul de la Figura 12 muestra el comportamiento de la mezcla NiNb cuando el tiempo de molienda aumenta. En este caso, se puede verificar un mayor cambio que en las otras mezclas para tiempos menores que 30 minutos. Este hecho está relacionado con la reducción del contenido de niobio (de 0,01 en 3 min a 1% en 30 min).

**Figura 12** Variación de tamaño de cristalito de los polvos molidos durante el tiempo de molienda de alta energía.

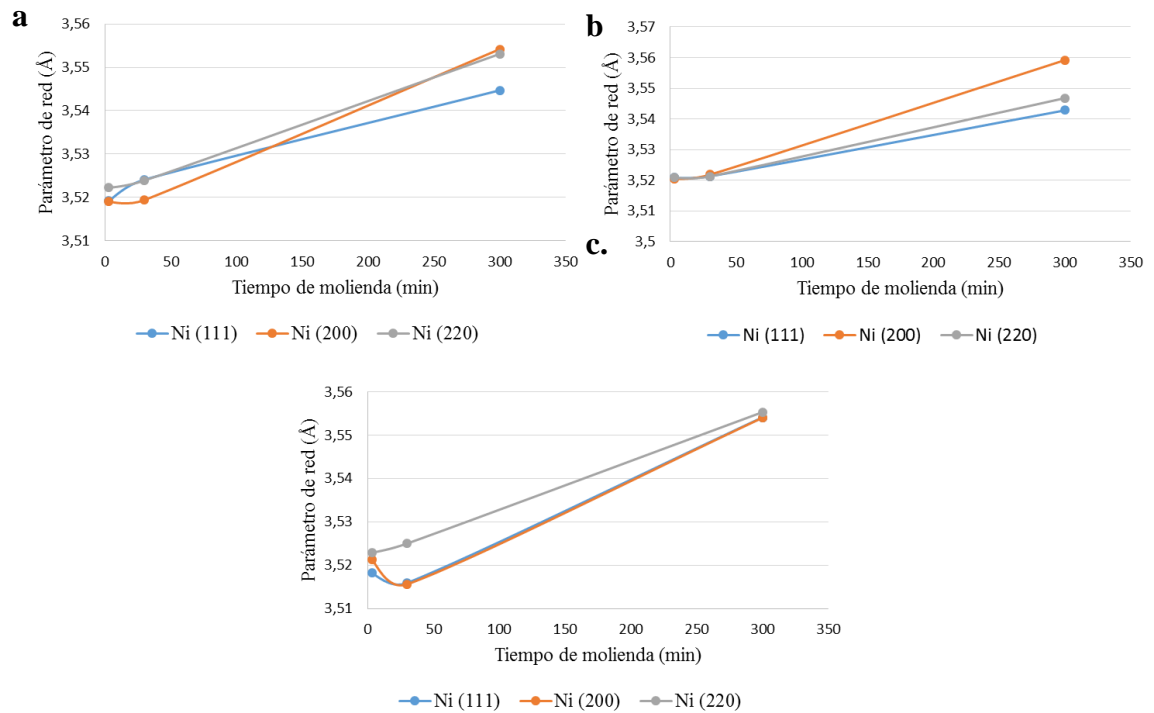


Cuando un polvo de níquel con 99.9% de pureza es molido sin adición de aleantes, durante las primeras 5 horas de molienda, el cristalito se reduce en casi un 90% del tamaño original, y en seguida el tamaño tiende a quedar constante, es decir, el equilibrio entre fractura y unión es alcanzado [5]. El tamaño de cristalito adquirido en los polvos molidos del presente trabajo también presenta mayor reducción durante los primeros minutos de molienda. Las mezclas NiTi y NiNb muestran un decrecimiento mayor que la mezcla NiMo, conforme lo representado en la Figura 12. Cuando el níquel es mezclado con metales de mayor dureza, la molienda hace que el equilibrio entre fractura y unión ocurra más rápido, además de esto, en la molienda hay contaminación con tungsteno (dureza todavía mayor). En este caso, el tamaño del cristalito adquirido (nm) fue mayor comparado al del níquel puro.

El análisis realizado por DRX muestra que los picos de difracción para todas las mezclas de polvos metálicos se presentan más anchos y con menor intensidad cuando el tiempo de molienda aumenta. Además, se observan dislocamientos de picos debido al WC en las aleaciones NiNb y NiMo pero no debido a la presencia de metal aleante, como sí se presenta en las otras investigaciones.

Por otra parte, al ver los cambios del parámetro de red CCC del níquel para los picos presentados en los difractogramas, se observa que para los tres aleantes (Figura 13), el níquel incrementa de manera exponencial el parámetro de red cuando se aumenta el tiempo de molienda, debido a la pérdida de cristalinidad del níquel por efecto de la molienda de alta energía. El mayor incremento del parámetro de red ocurre para el níquel (200) en la aleación NiTi. Con respecto a la contaminación del tungsteno, ésta aparece después de los 3 minutos de molienda, identificada por los picos de baja intensidad.

**Figura 13** Comparación del cambio en el parámetro de red del níquel en las diferentes mixturas. a) NiNb b) NiTi c) NiMo.



A pesar de que los polvos son constituidos por diferentes metales, las tres mezclas presentan un difractograma propio del níquel con contaminación de tungsteno. Las variaciones son pequeñas comparándose los mismos tiempos de molienda y también se observa en el diagrama de fases que para temperatura ambiente la fase encontrada es níquel puro en las tres aleaciones estudiadas.

Las bajas proporciones de Ti, Nb, y Mo (<5%w) no son detectables por medio de DRX, sin embargo, un análisis detallado de las áreas de los polvos por EDS exhibe la presencia de las partículas dentro de la matriz de níquel. Estos elementos son detectados con mayor facilidad en tiempos de molienda más bajos como 3 y 30 minutos, en el cual ocurre deformación constante. La superficie de las partículas es modificada con el aumento del tiempo de molienda, pues cuanto mayor es el tiempo, mayor es la proporción de deformación en el polvo, originada por las bolas de carburo de tungsteno, haciendo que la superficie inicialmente lisa quede con pequeñas partículas aglomeradas. Además de esto, en la molienda

de alta energía la etapa de deformación ocurre en tiempos cortos, generando partículas de forma irregular. Con el aumento del tiempo, las partículas comienzan a soldarse y fracturar hasta alcanzar el equilibrio.

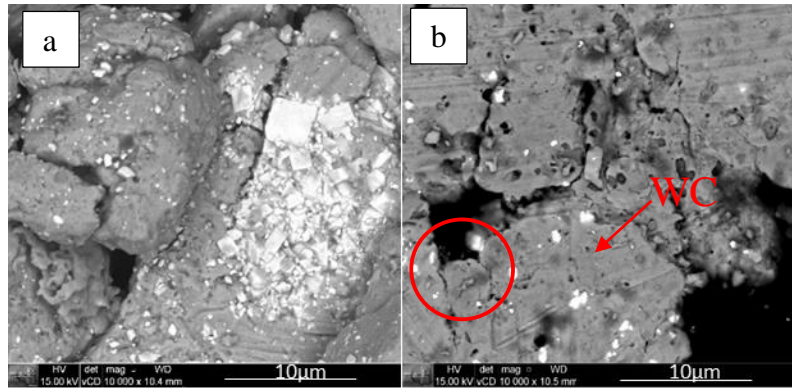
Los resultados muestran que con 3 minutos de molienda y 1% en peso de molibdeno, NiMo presenta una mayor cantidad de partículas deformadas que en las otras aleaciones sintetizadas con menor proporción de metales, en el mismo tiempo de molienda, es decir, porcentajes mayores de 1% en Mo favorece la rápida deformación y el inicio de la fractura y unión durante la molienda de alta energía. Por el contrario, en aleaciones con bajo contenido de metal aleante como NiNb 3 minutos y 0,01%w se retarda la deformación durante los primeros minutos, presentando granos cristalinos de níquel en la forma de CCC.

#### **4.5 SINTERIZACIÓN NiTi**

La densidad relativa de los polvos varía conforme el tiempo de sinterización aumenta [18]. A pesar de que el tiempo de sinterización empleado para las dos sinterizaciones (molienda de 30 y 300 minutos) fue igual, la densificación fue diferente.

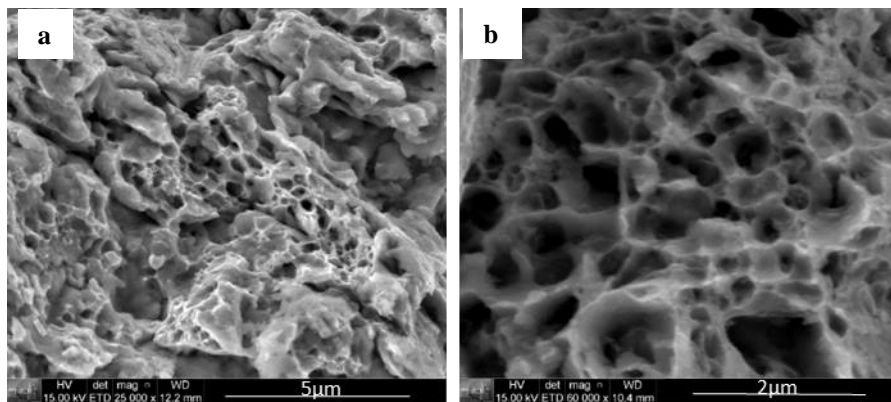
La primera etapa de la sinterización de la aleación NiTi con molienda de 30 minutos, relacionado al crecimiento de grano, es identificado en las micrografías de MEB (Figura 14a). En este caso se observan granos deformados por el proceso de molienda; además la mezcla presentó baja resistencia pues el compactado se quebró luego de retirar la hoja de grafito de la matriz de sinterización. La Figura 14b muestra la aleación de NiTi con 300 minutos de molienda, en la cual se observan granos conectados, indicados por el círculo rojo. Para confirmar la presencia de cuellos en la sinterización, la muestra se fracturó y analizó transversalmente por MEB, resultados pueden ser observados en la Figura 15. Se aprecian claramente cuellos representativos de una fractura dúctil.

**Figura 14** Micrografía de electrones secundarios, amplificación 10.000X NiTi con a) 30 minutos b) 300 minutos después de la sinterización con plasma.



La sinterización realizada a 800°C presentó efecto solamente para la aleación NiTi con 300 minutos de molienda, pues fue obtenida una aleación con mayor resistencia debido a la formación de cuellos conectando los granos. La aleación con 30 minutos de molienda no completó la sinterización porque no se observa la presencia de cuellos, además presentó alta fragilidad. Este hecho está relacionado con la diferencia de tamaño de grano entre las aleaciones pues cuando el tiempo de molienda es mayor, el grano es más fino presentando mayor superficie de contacto y haciendo que, con una temperatura por debajo de la temperatura de fusión, se caliente la superficie de los granos y éstos se fusionen a través del efecto Joule de sinterización.

**Figura 15** Micrografía de electrones secundarios. Formación del cuello después de la sinterización. Sección transversal fracturada NiTi después de 300 minutos de molienda. a) amplificación 2.500X b) amplificación 60.000X



## 5. CONCLUSIONES

- El tamaño de cristalito disminuye y el parámetro de red del níquel aumenta cuando el tiempo de molienda es mayor en los metales molidos; sin embargo, el cambio no es suficiente para formar una aleación metálica.
- La morfología de los polvos molidos cambia a lo largo del proceso y ésta depende principalmente del tiempo de molienda. Adiciones de metales Nb, Ti y Mo presentan poca influencia cuando su adición es menos de 1%.
- La sinterización de la mezcla NiTi es efectiva únicamente para la molienda de cinco horas en la que se forman los cuellos de sinterización.

## 6. RECOMENDACIONES

- Cuantificar la densificación de los polvos molidos luego de la sinterización con plasma y aumentar temperatura por encima de los 800°C con el fin de obtener densificación de los polvos molidos en tiempos cortos.
- Realizar DRX a los polvos sinterizados para observar el cambio en el tamaño de cristalito.
- Evaluar la mezcla metálica con porcentajes mayores a los adicionados en el experimento para conocer el comportamiento del tamaño de cristalito y parámetro de red.
- Utilizar polvos con la misma granulometría inicial con el fin de descartar que dicho parámetro afecte las mediciones posteriores.

## BIBLIOGRAFÍA

ASM INTERNATIONAL. Phase diagrams of binary nickel alloys. ohio, USA: the materials information society, 1991.

BALAZ, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. s.l.: springer, 2008.

CIRSTEA, CRISTIANA DIANA. LUNGU, MAGDALENA. BALAGUROV, ALEXANDER M. MARINESCU, VIRGIL. CULICOV, OTILIA. Shape memory NiTi and NiTiCu alloys obtained by spark plasma sintering process. Suiza. 2015. [En línea]. Recuperado en 20-10-15. Disponible en: <https://www.scientific.net/AEF.13.83>

M. SUÁREZ, A. FERNÁNDEZ, J.L. MENÉNDEZ, Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials. s.l.: intech open access publisher, 2013. [En línea]. Recuperado en 20-10-15. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/challenges-and-opportunities-for-spark-plasma-sintering-a-key-technology-for-a-new-generation-of-mat>

MASUO HOSOKAWA, KIYOSHI NOGI, MAKIO NAITO, TOYOKAZU YOKOYAMA. nanoparticle technology handbook. amsterdam : elsevier, 2007.

PRASAD YADAV, THAKUR. MANOHAR YADAV, RAM. PRATAP SINGH, DINESH. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. Scientific & Academic Publishing. 2012. [En línea]. Recuperado en 19-10-15. Disponible en: <http://article.sapub.org/pdf/10.5923.j.nm.20120203.01.pdf>.

ZHANG CHUNPING AND ZHANG KAIFENG. pulse current auxiliary sintering, sintering applications. 2015 <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/pulse-current-auxiliary-sintering>.

## REFERENCIAS

1. Desenvolvimento de ligas sinterizadas de níquel para aplicações. M. L. PARUCKER, A. N. KLEIN. 1, Florianópolis : Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2014, Vol. 9.
2. VOLIN, J.S BENJAMIN AND T.E.(1974) The Mechanism of Mechanical Alloying.[En línea]. Recuperado en 21-01-16. Disponible en: <http://www.crystallography.ru/MA/articles/benjamin-1974.pdf>.
3. VEIGA, ROBERTO GOMES DE AGUIRA. Modelagem computacional multiescala da evolução microestrutural e da plasticidade em ligas metálicas. São Paulo : s.n., 2014-2018
4. L. DE CASTRO, CLAUDIO. BRIAN S MITCHELL. Nanoparticles from Mechanical Attrition. [En línea]. Recuperado en 03-01-16. Disponible en: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.321.8467&rep=rep1&type=pdf>.
5. MARTÍNEZ, CAROLA. ROJAS ,PAULA. AGUILAR , CLAUDIO. GUZMÁN , DANNY. ZELAYA, EUGENIA Study of Ni microstructural changes when subjected to high energy milling. Chile : s.n., (2015).
6. P. ROJAS, S. ORDOÑEZ Y D. SERAFINI. Estudio del efecto de la razón bolas: polvo en la molienda de alta energía de Mg<sub>2</sub>Ni. Asociación argentina de materiales. (2004)
7. Estudo do efeito da moagem de alta energia sobre a sinterização do carboreto de Boro. SANTOS, LEANDRO LUIZ DOS. Rio de Janeiro : Escola Politecnica, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2013.
8. CAMPOS ZANARDO, ANDREZZA. BOUERI MAGALHARES, RICARDO. Estudo de moagem de alta energia e de sinterização de misturas de pós de NiSn e NiMg. Caldas, MG: s.n., 2014.
9. PEDROZA, MARCUS TÚLIO MAGALHÃES ANDRADE. Ligas do sistema NiNb processadas por moagem de alta energia. Rio Tinto, Brasil : s.n., (2007).
10. GHADIMI, MORTEZA. SHOKUHFAR, ALI. Majlesi Journal of Mechanical Engineering. Vol X. Effect of milling and annealing on formation of nanostructured Ni-50%Ti shape memory alloy.Irán: s.n., (2010).

11. X-ray analysis of changes to the atomic structure around Ni associated with the interdiffusion and mechanical alloying of pure Ni and Mo powders. G. COCCO, S. ENZO, N.T. BARRET, K.J ROBERTS. 13, Italia : Physical review B, 1992, Vol. 45.
12. LEROY ALEXANDER, P.KLUG HAROLD. Determination of crystallite Size with the XRay Spectrometer. AIP Journal of Applied Physics. (2004)
13. CHIAVERINI, VICENTE. Metalurgia do pó. São Paulo : ABM, 2001. 4 ed.
14. TOFFOLI, SAMUEL. Escola Politécnica da USP. Fundamentos de ciência e engenharia de materiais. [En línea]. Recuperado en 30-11-15. Disponible en: [http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCer%C3%A2mica2\(Sinteriza%C3%A7%C3%A3o\)-2013.pdf](http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCer%C3%A2mica2(Sinteriza%C3%A7%C3%A3o)-2013.pdf).
15. LEE, JUNHO. HWANG, JAEWON. LEE, DONGJU. HO JIN RYU, SOON HYUNG HONG. Enhanced mechanical properties of spark plasma sintered NiTi.) (2014)
16. Shape memory NiTi and NiTiCu alloys obtained by spark plasma sintering process. CIRSTEA, CRISTIANA. LUNGU, MAGDALENA. M. BALAGUROV, ALEXANDER VIRGIL MARINIESU , OTILIA CULICOV. Suiza : Research Gate publication, (2015).
17. R.M GERMAN, A BOSE. Injection molding of metals and ceramics. Princenton, NJ : Metal powder industry Federation, 1997.
18. Universidade Santa Cecilia, Cursos. Processo de sinterização. [En línea]. Recuperado en 28-10-15. Disponible en: <http://cursos.unisanta.br/mecanica/polari/sinterizacao.html>.

## ANEXOS

**Anexo. A** Generalidades de los polvos utilizados en el experimento.

Metal	P.fusión °C	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Dureza (vickers MPa)	Granulometría inicial (µm)	Estructura a temperatura ambiente
Níquel	1455	8908	638	149	CCC
Niobio	2477	8570	1320	44	BCC
Molibdeno	2623	10280	1530	1-5	BCC
Titanio	1668	4507	970	149	HCP

**Anexo. B** Detalles del experimento factorial fraccionado. Aleaciones de Níquel.

Experimento	Metal	Tiempo (min)	Porcentaje (%)
1	Nb	3	0,01
2	Ti	30	0,01
3	Mo	300	0,01
4	Ti	3	0,1
5	Mo	30	0,1
6	Nb	300	0,1
7	Mo	3	1
8	Nb	30	1
9	Ti	300	1

**Anexo. C** Proceso de sinterización aleaciones NiTi con 30 y 300 minutos de molienda.

