

Documento publicado en:

P.G. Esteban, E.M. Ruiz-Navas , E. Gordo, Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio=Introduction to powder metallurgy processes for titanium manufacturing, *Revista de Metalurgia*, Marzo-Abril 2011, 47(2), 169-187.

DOI: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0943>

© 2011 CSIC

# Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio<sup>(\*)</sup>

P.G. Esteban\*, L. Bolzoni\*, E.M. Ruiz-Navas\* y E. Gordo\*

## Resumen

El desarrollo de las nuevas tecnologías de extracción de titanio, que producen titanio elemental directamente en forma de polvo, sitúan a la pulvimetalurgia en un puesto estratégico para la fabricación de componentes de titanio. La disminución de coste del material base, junto a la economía de los procesos pulvimetalúrgicos, hacen más viable la diversificación de la industria del titanio, lo que permitiría alcanzar volúmenes de producción capaces de popularizar el metal y estabilizar su precio. En este trabajo se muestran algunas de las técnicas pulvimetalúrgicas empleadas para la fabricación de componentes de titanio a partir de los dos enfoques clásicos de mezcla de polvos elementales y el uso de polvos prealeados. Se describen entre otras las técnicas de prensado y sinterización convencional o compactación isostática en frío y caliente, que tratan de competir con las técnicas de procesamiento convencional, y se muestran algunas aplicaciones actuales y potenciales.

## Palabras clave

Titanio; Pulvimetalurgia; Procesado del titanio.

# Introduction to powder metallurgy processes for titanium manufacturing

## Abstract

The development of new extraction processes to produce titanium in powder form leads Powder Metallurgy to an advantage position among the manufacturing processes for titanium. The cost reduction of base material, coupled with the economy of the powder metallurgy processes, give titanium industry the chance to diversify its products, which could lead to production volumes able to stabilise the price of the metal. This work reviews some of the Powder Metallurgy techniques for the manufacturing of titanium parts, and describes the two typical approaches for titanium manufacturing: 'Blending Elemental' and 'Prealloyed Powders'. Among others, conventional pressing and sintering are described, which are compared with cold and hot isostatic pressing techniques. Real and potential applications are described.

## Keywords

Titanium; Powder metallurgy; Titanium processing.

## 1. INTRODUCCIÓN

El principal freno para el desarrollo de la industria del titanio es el elevado coste del producto final, derivado del coste de extracción del metal a partir de sus óxidos, y de la dificultad de su procesamiento. Actualmente el mercado del titanio está dominado por la industria aeronáutica/aeroespacial, que es la principal consumidora de titanio, y que demanda la mitad del titanio que se produce. Este hecho hace que, dependiendo del ciclo económico de dicha industria, el metal tenga grandes variaciones de precio, lo que dificulta la entrada del metal en otros sectores. Sin embargo, informes recientes realizados para el Departamento de Energía de los Estados Unidos,

muestran que la industria tradicional está manifestando un interés creciente por los materiales basados en titanio debido a la aparición de nuevas tecnologías, relacionadas principalmente con la extracción de titanio, y que podrían repercutir en la disminución del coste del producto final entre un 30 % y un 50 % [1-4]. En este marco, la pulvimetalurgia jugará un papel fundamental en los próximos años.

Las excelentes propiedades del titanio (principalmente baja densidad, alta resistencia específica y alta resistencia a corrosión)[5] hacen que este material también se emplee actualmente en la industria deportiva y en vehículos de competición. Además, el titanio es un material biocompatible, lo que le hace apto para ser empleado como prótesis en el cuerpo humano[6]. La industria médica es un mercado potencial muy

---

\* Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés (Madrid), Spain.

importante para el titanio, ya que en este sector, el coste del material no es un factor clave para su selección<sup>[6 y 7]</sup>. En numerosas ocasiones la selección del titanio puede obedecer a cuestiones menos técnicas, donde la buena imagen del titanio se emplea como reclamo en productos de consumo como relojes, artículos de joyería, máquinas de afeitar o raquetas de pádel. La ingeniería del marketing hace que algunos de estos artículos sólo contengan titanio en el nombre comercial.

El criterio más común para la selección del titanio quizá sea el aumento de prestaciones que se obtiene debido a su alta resistencia específica y a su excelente resistencia a corrosión, que puede justificar la disminución de costes de operación y de mantenimiento de un cierto componente. Analizando el coste del titanio en todo su ciclo de vida, es necesario tener en cuenta que la producción de titanio consume mayor energía y produce mayores emisiones de CO<sub>2</sub> que el derivado de la producción de acero inoxidable. Desde un punto de vista energético y medioambiental, debe considerarse la durabilidad del producto fabricado en titanio para que realmente se produzca un ahorro energético. Un ejemplo de ello es la sustitución de acero inoxidable 316 por titanio en sistemas de escape del automóvil: un sistema de escape de titanio de unos 11 kg podría sustituir 40 kg de acero 316, ya que el sistema fabricado en acero debe reemplazarse al menos una vez a lo largo de la vida del vehículo, lo que supone una ventaja al no tener que reemplazar el de titanio. Realizando un balance energético global, al final de la vida del vehículo (estimada en unos 12 años), el titanio contribuiría a la reducción de consumo energético y de emisiones<sup>[8]</sup>.

La utilización de titanio en intercambiadores de calor de agua marina es un ejemplo donde el titanio proporciona beneficios de operación respecto a otros materiales<sup>[8]</sup>. Aunque la conductividad térmica del titanio es menor que la del aluminio o la del cobre, es entre un 10 % y un 20 % superior a la del acero inoxidable. El titanio posee una excelente resistencia a corrosión en ambiente marino, y presenta una capa de óxido que promueve la condensación y que ofrece a la vez una superficie resistente a la adherencia de residuos. De esta manera, la superficie se mantiene limpia durante más tiempo, conservando la eficiencia del intercambiador y reduciendo los gastos de mantenimiento. Además, la alta resistencia de las aleaciones de titanio hace que las paredes del intercambiador puedan ser estrechas, mejorando la eficiencia del mismo.

De todas las aplicaciones posibles, el gran objetivo de la industria del titanio es introducirse en el sector del automóvil de grandes series. Hoy en día, el precio del titanio depende de la demanda que produce la industria aeronáutica. El volumen de producción del

sector de la automoción es tal que podría estabilizar el coste del metal, pudiendo eliminar la dependencia de los ciclos económicos de la industria aeronáutica, y disminuir el coste final de los productos mediante la creación de economías de escala. Se han realizado estudios que justifican el uso del titanio en el automóvil<sup>[9]</sup>, y se han publicado algunas aplicaciones posibles<sup>[10 y 11]</sup>. La combinación de una densidad inferior a la de los aceros y superaleaciones, una temperatura de trabajo superior a la del aluminio y una rigidez menor que la del acero, confieren al titanio distintas oportunidades para entrar en la industria de la automoción. Por otra parte, los actuales protocolos medioambientales que regulan la emisión de contaminantes de los vehículos han llevado a incrementar las prestaciones de los motores, dando cabida al empleo de titanio. Tradicionalmente, el control de emisiones no ha sido un motivo suficiente para justificar un incremento de coste del vehículo, pero la restricción de emisiones puede forzar el uso de materiales con mayores prestaciones. El peso de un vehículo influye notablemente en el consumo de combustible del mismo, lo que hace atractiva la utilización de materiales ligeros y con alta resistencia específica<sup>[12 y 13]</sup>. La reducción de 100 kg de peso contribuye a un ahorro de combustible de 0,46 l por cada 100 km<sup>[8]</sup>. Otro sector que puede beneficiarse de la disminución de peso es el del transporte de mercancías. Normalmente, un vehículo pesado opera a su nivel máximo de carga permitido, así que una disminución del peso del vehículo permitiría aumentar la carga útil del mismo<sup>[4]</sup>.

Entre las aplicaciones más prometedoras del titanio en la industria convencional del automóvil se encuentran los sistemas de escape y los muelles de suspensión<sup>[10 y 14]</sup>. Los sistemas de escape permiten lograr una reducción de peso y aumentan la vida del componente con respecto al sistema fabricado en acero inoxidable. La resistencia a corrosión del titanio, hace que el sistema de escape sea inmune a sales de la carretera y a gases ricos en sulfuros procedentes del motor, por lo que no sería necesario reemplazar el sistema de escape en toda la vida del vehículo. Por otra parte, la modificación del sistema de escape no requiere cambios drásticos en otras partes del vehículo, por lo que resulta sencilla de implementar. Además, los materiales con las especificaciones necesarias para un sistema de escape podrían fabricarse con el equipamiento que ya existe para el procesado de acero. Actualmente, la industria de las motocicletas es la que tiene mayor cuota de mercado en sistemas de escape fabricados en titanio.

Los muelles de suspensión son otra aplicación muy interesante, ya que se puede obtener una disminución de peso entre un 35 % y un 70 %. En este caso, el titanio ofrece la combinación de alta resistencia específica con un módulo elástico bajo, que le permite

reducir el número de espiras y el diámetro del muelle con respecto a un muelle de acero de alta resistencia. Además, los aceros de alta resistencia de los muelles convencionales requieren un recubrimiento que les protege de la corrosión, que puede dañarse en ciertas ocasiones, provocando corrosión por picadura. Adicionalmente, la introducción de muelles de titanio permite el rediseño del chasis para aumentar el espacio útil del vehículo. Con muy pocos cambios estructurales, se pueden obtener de 10 a 20 kg de reducción de peso en cada vehículo mediante la sustitución de los muelles de la suspensión, lo que equivale a la reducción obtenida mediante cambios en el bloque del motor o paneles, pero a mucho menor coste<sup>[9]</sup>.

Otro elemento susceptible de ser fabricado en titanio son las bielas, que ya se emplean en vehículos de competición desde hace décadas<sup>[9]</sup>, permitiendo reducciones de peso respecto a las fabricadas en acero. La disminución de masa en las bielas contribuye a reducir fricciones en el cigüeñal y en los rodamientos, lo que permite aumentar las revoluciones del motor. Hasta la fecha, la aleación Ti-6Al-4V ha sido la más empleada para la fabricación de bielas. El titanio también es un buen candidato como material para los pistones ya que tiene un módulo de elasticidad mayor al de las aleaciones de aluminio y, además, permite temperaturas de trabajo superiores a las de éstas, que han alcanzado su límite de trabajo a las presiones a las que son sometidos los cilindros en los motores diesel de inyección directa. La combinación de bielas más ligeras, con pistones más ligeros, contribuye a la disminución de vibraciones y ruidos.

El uso de titanio en el tren de válvulas (válvulas, retenes y resortes) también permite mejorar el rendimiento del motor. La disminución de peso contribuye a disminuir la inercia del sistema, lo que permite aumentar las revoluciones por minuto del motor sin que la válvula deje de seguir el movimiento de la leva. Además, el uso de válvulas más ligeras disminuye las cargas en los resortes de las válvulas, lo que contribuye a mejorar la potencia y eficiencia del motor. En el Toyota Altezza (versión japonesa del Lexus IS 300), la disminución del peso de las válvulas (40 %) contribuye a una reducción del 16 % en el peso de los resortes, a un incremento del 10 % en las revoluciones máximas del motor, una disminución de ruido de 3 dB a regímenes altos, y a una reducción del 20 % en el par necesario para mover el árbol de levas<sup>[9]</sup>. Algunos desarrollos se encaminan hacia la introducción de válvulas de TiAl, con la intención de comenzar producciones a gran escala<sup>[15-18]</sup>.

El sistema de frenado también puede albergar componentes de titanio que mejoran la eficiencia del mismo<sup>[9]</sup>. Es el caso del pistón y otros elementos de la pinza de freno (también llamado caliper). El pistón de

la pinza aplica la fuerza de frenado sobre la pastilla de freno, y debe servir de barrera térmica entre la pastilla y el líquido hidráulico. Debido a la baja conductividad térmica del titanio, los pistones de algunos coches de competición se han fabricado en titanio, aumentando la tolerancia del freno a las altas temperaturas sin riesgo de dañar el líquido hidráulico. Además, el titanio es inmune a la presencia del líquido hidráulico, que tiene naturaleza corrosiva y en ocasiones produce corrosión por picadura en algunos cilindros fabricados con acero inoxidable. El Mercedes clase S incorpora desde 2001 elementos de titanio en el sistema de frenado para evitar la corrosión. Otros componentes del sistema de frenado susceptibles de ser realizados con titanio son las juntas o cierres del circuito hidráulico, que se estudian continuamente para evitar problemas de corrosión. Volkswagen comenzó a producir juntas de titanio en 1999, sustituyendo juntas de aluminio que sufrían corrosión galvánica.

## 2. PRODUCCIÓN DE TITANIO METÁLICO

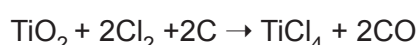
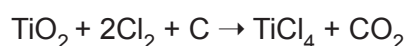
Actualmente, la extracción de titanio a partir de su mena es la primera barrera económica para la introducción del titanio en mercados no vinculados a la industria aeronáutica. La alta reactividad del titanio hace que nunca se presente en estado elemental en la naturaleza, sino que se encuentre en forma de óxidos, principalmente el rutilo, y la ilmenita, que son la mena de la que parte el proceso de extracción de titanio elemental. La elevada estabilidad de los óxidos de titanio limita las alternativas para reducir el mismo, por lo que actualmente el proceso *Kroll* es el proceso preferido para extraer titanio, a pesar de su alto coste económico. El titanio elemental obtenido por este proceso es poroso y con apariencia de esponja, por lo que se le denomina 'titanio esponja'. La obtención de titanio mediante el proceso *Kroll* se realiza en las siguientes etapas<sup>[19]</sup>:

- Cloración del óxido para producir  $\text{TiCl}_4$ .
- Destilación del  $\text{TiCl}_4$  para purificarlo.
- Reducción del  $\text{TiCl}_4$  con Mg para producir titanio metálico.
- Purificación del titanio metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios.
- Troceado de la esponja de titanio para reducir su tamaño.

El proceso parte de mineral rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) o ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) relativamente impuros. Afortunadamente, existe un mercado muy estable de  $\text{TiO}_2$ , empleado en numerosas aplicaciones industriales (principalmente pigmentos de pinturas), con un volumen que permite atender las fluctuaciones de demanda

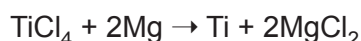
para producir titanio metálico. Si el mineral de partida es ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), éste se debe tratar previamente para extraer el hierro a partir de electrofusión con carbono, obteniendo  $\text{TiO}_2$ .

En una primera etapa se realiza la cloración del  $\text{TiO}_2$  en un lecho fluidizado a  $1.000^\circ\text{C}$  que contiene carbono (coque), y donde quedan algunas impurezas de la mena. El cloro se introduce en forma gaseosa por la parte inferior del lecho, produciendo cloruros de metales ( $\text{MCl}_x$ ),  $\text{CO}_2$ , y  $\text{TiCl}_4$  gaseoso. Las reacciones de cloración son las siguientes:

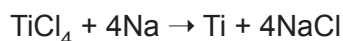


Estos productos se obtienen por la parte superior del reactor y se llevan a la unidad de destilación fraccionada, en la que primero se elimina impurezas de bajo punto de ebullición, como el  $\text{CO}$  y el  $\text{CO}_2$ , y posteriormente se eliminan las de mayor punto de ebullición, como el  $\text{SiCl}_4$  y el  $\text{SnCl}_4$ . El  $\text{TiCl}_4$  purificado, con un punto de ebullición de  $136^\circ\text{C}$ , se almacena bajo atmósfera de gas inerte.

La obtención de titanio elemental en forma de esponja se realiza mediante la reducción del  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{Mg}$  metálico en un reactor a  $800^\circ\text{C}$  -  $850^\circ\text{C}$ , lo que constituye la esencia del proceso *Kroll* y donde se produce la siguiente reacción global:



También se puede reducir el  $\text{TiCl}_4$  empleando sodio fundido, obteniéndose titanio esponja metálico, y denominándose en este caso proceso *Hunter*. La reacción llevada a cabo es la siguiente:



La utilización mayoritaria de magnesio en lugar de sodio como agente reductor obedece a una cuestión de costes.

El siguiente paso en el proceso consiste en la eliminación de los residuos de  $\text{MgCl}_2$  de la esponja de titanio, lo que se realiza comúnmente mediante destilación en vacío a temperaturas entre  $700$  y  $850^\circ\text{C}$ . Posteriormente la esponja se trocea para poder ser conformada y fundida.

El proceso desarrollado por *Kroll* fue criticado desde sus inicios por ser costoso y poco eficiente, y ya en el año 1953 el mismo *Kroll* predijo que su proceso sería remplazado por métodos electrolíticos en unos 15 años. La realidad es que 50 años más tarde, debido a las dificultades técnicas que presenta la

reducción del titanio y a la incertidumbre que generan los vaivenes de los ciclos económicos del titanio, no se ha conseguido desarrollar un proceso electrolítico que sea escalable y económicamente viable<sup>[20]</sup>.

Se han llevado a cabo numerosas iniciativas para el estudio de la reducción de los óxidos de titanio mediante procesos que reemplacen al proceso *Kroll*, con el fin de disminuir el coste de extracción del titanio. Muchas de estas tecnologías producen titanio en forma de polvo, por lo que la industria pulvimetalúrgica se beneficia directamente de estos desarrollos. En la tabla I se muestra un resumen de estas tecnologías<sup>[1 y 20]</sup>.

Actualmente el proceso *Armstrong*<sup>[21]</sup> está comenzando a ser explotado comercialmente por la empresa International Titanium Powder (ITP). En realidad se trata de una modificación del proceso *Hunter* (variación del proceso *Kroll*) para convertirlo en un proceso continuo, en el que se produce polvo de titanio y en el que se pueden obtener aleaciones de titanio con ligeras modificaciones del proceso. Las modificaciones introducidas en el proceso *Armstrong* mejoran la economía del método original, pero el producto sigue siendo costoso. Una de las limitaciones del proceso es que el polvo obtenido tiene una densidad aparente muy baja, por lo que se necesita un tratamiento posterior para poder ser procesado por vía pulvimetalúrgica. Además, se ha observado que la sinterabilidad del polvo puede depender de variables del proceso, como la pureza del  $\text{TiCl}_4$  de partida<sup>[22]</sup>.

Los métodos electrolíticos de obtención de titanio son los más prometedores, quizá animados por la repercusión que tuvo la aplicación del método electrolítico *Hall-Héroult* en la obtención de aluminio, que pasó de tener un precio superior al del oro a ser un producto de consumo. Actualmente el proceso *FFC-Cambridge* es uno de los métodos más estudiados, pudiendo ser uno de los más económicos debido a que parte directamente de óxido de titanio<sup>[23-25]</sup>.

### 3. PROCESADO CONVENCIONAL DEL TITANIO

Aunque hoy en día es posible fabricar productos de titanio en condiciones óptimas, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero. Debido a la alta reactividad del titanio, existe una cierta dificultad para su procesamiento a altas temperaturas, especialmente en los procesos de moldeo, donde el metal fundido tiende a reaccionar con los moldes cerámicos<sup>[26]</sup>. La alta reactividad del titanio con la mayoría de los elementos químicos, requiere que se empleen técnicas de fusión especiales, como la fusión con arco y la fusión por inducción.

**Tabla I.** Resumen de las tecnologías emergentes para la producción de titanio en el año 2004 <sup>[1]</sup>

*Table I. Summary of the emerging technologies for titanium production in 2004*

| Nombre/Organización                            | Proceso                                                                                                       | Producto(s)                             |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| FFC /Cambridge Univ./Qinetiq/TIMET             | Reducción electrolítica de un electrodo parcialmente sinterizado de $\text{TiO}_2$ en $\text{CaCl}_2$ fundido | Bloque de polvo                         |
| Armstrong /Internacional Titanium Powder (ITP) | Reducción líquida de vapor de $\text{TiCl}_4$ con Na                                                          | Polvo                                   |
| MER Corporation                                | Reducción de $\text{TiO}_2$ , transporte a través de electrolito de haluro y deposición en cátodo.            | Polvo, escamas, bloque sólido           |
| SRI International                              | Reducción de haluro de Ti en lecho fluido                                                                     | Polvo, gránulos                         |
| Idaho Titanium Technologies                    | Reducción de plasma de $\text{TiCl}_4$ con hidrógeno                                                          | Polvo                                   |
| GTT s.r.l. (Ginatta)                           | Reducción electrolítica de vapor de $\text{TiCl}_4$ disuelto en un electrolito fundido.                       | Ti líquido, o solidificado en barra     |
| OS (Ono/ Suzuki; Kyoto Univ.)                  | Reducción calciotérmica de $\text{TiO}_2$                                                                     | Polvo, esponja                          |
| MIR Chem                                       | Reducción de $\text{TiO}_2$ en un reactor por vibración                                                       | Partículas                              |
| CSIR (S.Africa)                                | Reducción de $\text{TiCl}_4$ por $\text{H}_2$                                                                 | Esponja                                 |
| Quebec Fe & Ti (Rio Tinto)                     | Reducción electrolítica de escoria de titanio                                                                 | Titanio líquido                         |
| EMR / MSE (Universidad de Tokio)               | Celda electrolítica entre $\text{TiO}_2$ y Ca para la reducción de $\text{TiO}_2$                             | Compacto de polvo de titanio muy poroso |
| Preform Reduction                              | Reducción de $\text{TiO}_2$ por Ca                                                                            | Compacto de polvo de titanio            |
| Vartech                                        | Reducción gaseosa de vapor de $\text{TiCl}_4$                                                                 | Polvo                                   |
| Idaho Research Foundation                      | Reducción químico-mecánica de $\text{TiCl}_4$ líquido                                                         | Polvo                                   |



Durante la fusión y el procesado en caliente del titanio, el material es susceptible de reaccionar con los instrumentos de trabajo, bien metales o cerámicas, introduciendo impurezas en el material. El titanio también puede contaminarse con elementos presentes en la atmósfera de trabajo, ya que tiene una alta solubilidad de nitrógeno y oxígeno respecto a la mayoría de los metales. Reacciona con  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H$ ,  $N$ , etc, por lo que es necesario emplear hornos de vacío o atmósferas inertes además de efectuar una limpieza y secado de las superficies para no contaminar el material durante su procesado o durante su tratamiento térmico. Los elementos oxígeno y nitrógeno son fuertes estabilizadores de la fase alfa del titanio, y aunque el titanio absorbe oxígeno a mayor velocidad que el nitrógeno, este último tiene un mayor efecto endurecedor con menor concentración<sup>[27 y 28]</sup>. Estos elementos se incorporan como intersticiales y contribuyen al endurecimiento por solución sólida, por lo que debe tenerse una precaución especial al calentar titanio a altas temperaturas en atmósferas no controladas.

Durante el procesado del titanio debe evitarse especialmente la absorción de hidrógeno, que reduce notablemente la resistencia a fatiga del material. A diferencia de la oxidación, el hidrógeno no crea una superficie visible que pueda ser revisada para controlar su contaminación.

Prácticamente la totalidad del titanio se fabrica por laminación y forja, para producir preformas como tochos, chapas o barras que sirven como material de partida en procesos secundarios de conformado<sup>[5 y 29]</sup>. El procesado primario comienza con la mezcla del titanio esponja con aleaciones maestras que aportan los elementos de aleación para producir la composición deseada. La mezcla se prensa posteriormente en forma de compactos que se sueldan entre sí para formar un cilindro de mayores dimensiones, el cual se introducirá en una cámara de vacío para proceder a su fusión con arco eléctrico ('Vacuum Arc Remelting', VAR). El cilindro actúa como electrodo consumible que, a medida que funde, se deposita en un contenedor refrigerado de cobre para formar un lingote cilíndrico de dimensiones similares a las del cilindro inicial. El lingote de titanio fundido se separa del contenedor de cobre y se vuelve a fundir con arco para asegurar la homogeneidad de la composición. Se requerirán un total de dos o tres fusiones dependiendo de las especificaciones del material.

Una alternativa a la fusión con arco en vacío (VAR) es la fusión semi-continua CHM (Cold Hearth Melting). Con esta tecnología, es posible conformar lingotes en preformas que facilitan los procesos de forja posteriores, permitiendo una mejor conversión del producto en planchas o láminas, ahorrando etapas de forja y los acondicionamientos del material asociados a cada

etapa. Con esta técnica se han realizado lingotes de titanio con una sola etapa de fusión mediante CHM, obteniendo aleaciones de bajo coste<sup>[30]</sup>.

En general, el procesado primario del titanio tiene etapas costosas como las reiteradas fusiones del material y los acondicionamientos necesarios de las superficies entre los procesos de laminado<sup>[5]</sup>. En dichos acondicionamientos se desperdicia una gran parte del material, que se debe eliminar debido a la contaminación que sufren las superficies en contacto con la atmósfera durante el trabajo en caliente. Posteriormente el lingote se puede forjar, laminar y extruir para producir diferentes preformas, como tochos, barras, tubos, planchas y chapas. Generalmente el primer trabajo en caliente produce una gran reducción de espesor y afino microestructural. Para posteriores procesos de forja, laminación y extrusión, se lleva a cabo una recristalización previa. Las propiedades mecánicas finales del material dependen de la cantidad de trabajo en caliente que finalmente se lleva a cabo en el material.

En muchos casos, los procedimientos y útiles para el conformado del titanio son muy similares a los que ya existen para los aceros, ajustando los parámetros para su procesado. En el caso del moldeo, al contrario que para algunos aceros, bronce y aluminios, las aleaciones comerciales de titanio no han sido diseñadas para ser coladas, por lo que los procesos se han tenido que adaptar a composiciones desarrolladas para titanio forjado. Para el colado del titanio deberían emplearse moldes que no reaccionaran con el titanio, lo cual es prácticamente imposible de acuerdo con las leyes termodinámicas, por lo que en la práctica se emplean moldes que presenten una velocidad de reacción lenta con el titanio fundido. La minimización de la reacción entre el metal y los moldes se puede controlar mediante la selección del material del molde adecuado y mediante la selección del proceso de moldeo. Los moldes habitualmente empleados en aplicaciones ajenas a la industria del titanio, con composiciones típicas  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  no son aptos para el moldeo del titanio. El titanio fundido reacciona con ambos óxidos y disuelve los elementos  $Al$ ,  $Si$  y  $O_2$ , pudiendo consumir el molde y existiendo riesgo de fugas de titanio en el horno. La colada convencional del titanio se suele realizar en moldes de grafito debido a que tiene poca tendencia a reaccionar con el titanio fundido, con una zona superficial afectada que progresa lentamente hacia el interior de la pieza colada<sup>[5 y 31]</sup>. Posteriormente se realiza una limpieza química de la superficie y, si es necesario, se reparan manualmente los defectos externos de la pieza colada mediante soldadura con gas inerte (TIG). Las piezas más sofisticadas y las aleaciones de titanio con mejores prestaciones, se suelen conformar por moldeo a la cera perdida, que aunque es costoso de implementar,

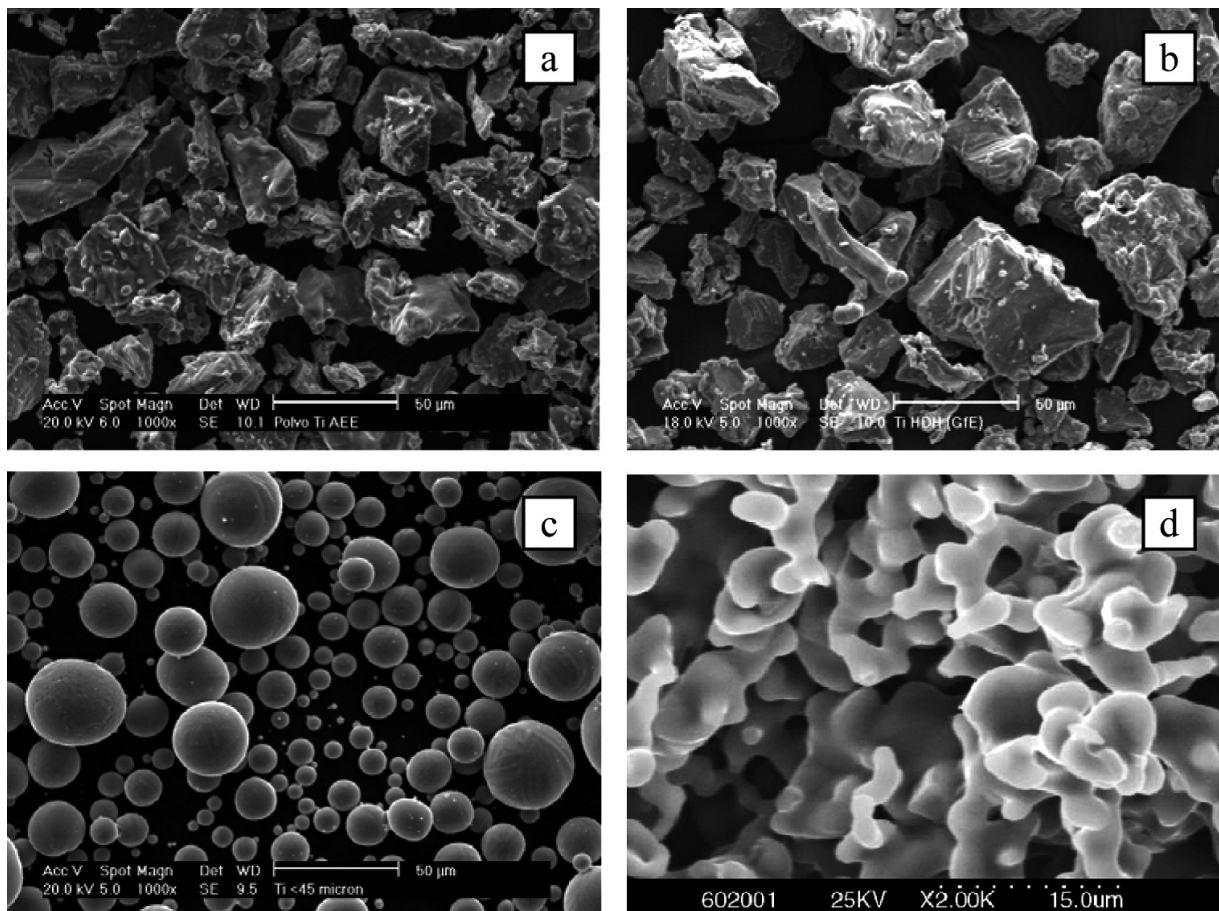
tiene la capacidad de conformar piezas con geometrías muy complicadas.

#### 4. PROCESADO DEL TITANIO POR PULVIMETALURGIA

La pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio debido a que, tradicionalmente, el mayor consumidor de titanio ha sido la industria aeronáutica, que ha desarrollado materiales con un alto grado de fiabilidad que es más difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Además, el alto coste de los polvos de titanio disponibles actualmente, restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica. Del conjunto de la industria pulvimetalúrgica, sólo algunas empresas fabrican componentes de titanio, debido fundamentalmente al alto coste del material, a la falta de familiaridad de los diseñadores con el titanio y a la necesidad de instalaciones específicas para su procesamiento.

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas, ya sea prensado y sinterización, inyección de polvos, compactación isostática en caliente, etc <sup>[32]</sup>. Además, los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad constante del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología, pueden influir notablemente en el procesamiento del material y en las propiedades finales de los materiales sinterizados.

Existen distintas variantes de polvo con características diferentes según sea el proceso de fabricación por el que han sido obtenidos. Los polvos de titanio se clasifican principalmente en: Partículas de titanio esponja, polvo hidrurado-dehidrurado (HDH) <sup>[33]</sup>, polvos atomizados en gas, y polvos electrolíticos <sup>[23, 24 y 34]</sup>. En la figura 1 se muestran algunas morfologías de polvo que se obtienen para el titanio y sus aleaciones.



**Figura 1.** a) Polvo de titanio esponja; b) Polvo de Ti HDH; c) Polvo de titanio atomizado por plasma, d) Polvo de titanio electrolítico producido por el proceso FFC-Cambridge<sup>[23, 24]</sup>.

*Figure 1. a) Sponge titanium powder; b) HDH titanium powder; c) Gas-atomized titanium powder; d) Electrolytic powder produced by the FFC-Cambridge process.*



El polvo de titanio esponja proviene de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll. Las partículas de polvo son irregulares, por lo que son aptas para su prensado en frío. La principal desventaja del polvo de titanio esponja es que, generalmente, presenta contenidos de sales residuales (cloruros) que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales provocan burbujas de gas que crean porosidad interna que no puede ser eliminada durante el procesamiento isostático en caliente (HIP). Además, las sales residuales empeoran la soldabilidad del material.

El polvo HDH suele presentar morfologías de tipo irregular o angular, y en general, tiene menor contenido de impurezas que el polvo esponja. El polvo se obtiene mediante la hidruración de la esponja de titanio, que se fragiliza con el H y que facilita la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de dehidruración en vacío para retirar el hidrógeno del metal. Además del titanio elemental, también existen polvos prealeados de titanio obtenidos mediante el proceso HDH.

El polvo de titanio atomizado puede ser titanio puro o prealeado, tiene morfología esférica y se obtiene mediante atomización de titanio fundido en un gas noble. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (HIP).

El polvo electrolítico está en fase de desarrollo, existiendo plantas piloto para su fabricación, pero sin demostrar aún su viabilidad a escala comercial. Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de titanio puro y polvos prealeados, con composiciones que no son posibles de realizar mediante las demás técnicas, como es la introducción de elementos de aleación de alto punto de fusión o con densidades mucho mayores a las del titanio. Como la técnica no requiere la fusión del material, se pueden introducir elementos de aleación muy diferentes al titanio sin que se produzcan segregaciones<sup>[24]</sup>.

Las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesamiento del titanio se clasifican habitualmente en dos ramas principales: las técnicas que parten de mezclas de polvos elementales (BE - blended elemental powders) y las técnicas que parten de polvos prealeados (PA - prealloyed powders)<sup>[35]</sup>.

Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE) suelen seguir el procesamiento convencional pulvimetalúrgico, en las que fundamentalmente se realiza el prensado y sinterización de los materiales<sup>[36 y 37]</sup>. Estas técnicas son las que potencialmente pueden obtener piezas 'near-net-shape' con un menor coste de fabricación<sup>[38]</sup>, especialmente si pueden evitarse post-procesados mediante prensado isostático en caliente. Además, esta técnica permite obtener

aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas<sup>[39-42]</sup>.

Las técnicas que parten de polvos prealeados (PA) se han empleado tradicionalmente en la producción de componentes para la industria aeronáutica, donde se requieren propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a fatiga, equivalentes a las aleaciones fabricadas por forja. En general, los polvos prealeados, y más en particular, los polvos con morfología esférica (por ejemplo obtenidos mediante atomización en gas) no son aptos para ser prensados convencionalmente debido a la dureza intrínseca del polvo aleado, que hace que sea difícil de deformar plásticamente. Además, la morfología esférica no es eficiente en la creación de uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando compactos en verde poco resistentes. Los polvos prealeados esféricos sin embargo, pueden ser procesados eficazmente mediante técnicas como el moldeo por inyección de polvos ('Powder Injection Moulding' - PIM) y prensado isostático en caliente ('Hot Isostatic Pressing' - HIP)<sup>[35]</sup>.

#### **4.1. Prensado, sinterización y procesamiento secundario**

En la tecnología pulvimetalúrgica de los materiales férreos, el procesamiento convencional de prensado y sinterización es el que tiene mayor madurez. En el caso del titanio, las técnicas BE se suelen aplicar a polvos con morfologías irregulares, aptos para ser prensados, y que mantengan una cierta resistencia en verde (mínimo alrededor de 20 MPa). De esta manera pueden obtenerse piezas mediante prensado y sinterización, aunque posteriormente suele aplicarse un tratamiento mediante prensado isostático en caliente (HIP) para eliminar la porosidad residual del material. En ciertas aplicaciones, como filtros porosos, no es necesaria la etapa HIP, controlándose la porosidad durante la etapa de sinterización para obtener las propiedades finales demandadas.

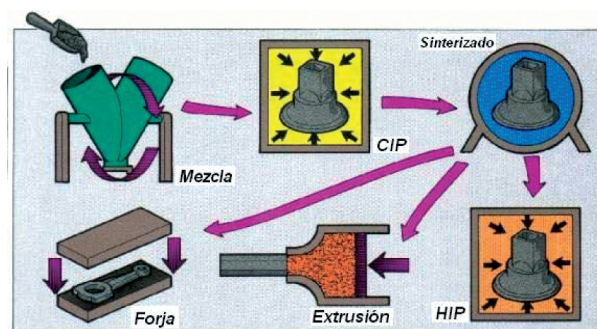
Tras la mezcla de los componentes, la compactación se realiza en frío, en prensas uniaxiales o isostáticas dependiendo de la geometría de la pieza final. Los procesos de compactación isostática en frío (CIP) y en caliente (HIP) son ampliamente utilizados en la fabricación de componentes de titanio. La compactación isostática en frío es un método en el que se consolida el polvo dentro de un molde elástico cerrado mediante la aplicación de presiones que oscilan entre 200 MPa y 400 MPa por medio de un líquido. La compactación isostática en frío se emplea para realizar la preforma del material, que posteriormente será sinterizada en vacío para ganar

resistencia mecánica y cerrar hasta un cierto límite la porosidad. Las piezas se sinterizan en un horno de alto vacío a temperaturas que dependen de la composición de la aleación, y que para la aleación Ti-6Al-4V es típicamente 1.260 °C. Las densidades finales que se alcanzan pueden ser cercanas al 99 % de la densidad teórica, y con un procesamiento posterior por HIP se suelen alcanzar densidades del 99,8 % con polvos de titanio esponja, y del 100 % con polvos de titanio sin sales residuales (polvos HDH) [35]. En general, tras la sinterización la pieza debe ser mecanizada hasta la geometría final deseada. La preforma debe tener la geometría adecuada para minimizar el número de etapas en el mecanizado.

Toyota ha desarrollado un proceso pulvimetalúrgico de producción de componentes de titanio reforzado con partículas de TiB para la fabricación de válvulas, bielas, engranajes y otros componentes del automóvil [39 y 43]. El proceso comienza con la mezcla de polvos de titanio, con los elementos de aleación y polvo de TiB<sub>2</sub>. Posteriormente el polvo es sometido a un proceso de molienda, prensado, sinterización y trabajo en caliente. La producción de estos componentes se realiza con un coste competitivo debido a la ventaja del proceso pulvimetalúrgico y con propiedades superiores a las aleaciones convencionales de titanio.

Una de las aleaciones desarrolladas por Toyota, que se denomina “Gum metal”, combina un bajo módulo elástico con elevada resistencia, presentando valores de deformación elástica superiores a materiales convencionales. La aleación tiene la composición Ti + 25 % mol (Ta, Nb, V) + (Zr, Hf, O<sub>2</sub>), y los materiales son producidos por pulvimetalurgia mediante etapas de compactación, sinterización, trabajo en caliente y por último una etapa de trabajo en frío. El bajo módulo elástico se obtiene mediante la combinación de los elementos V, Nb y Ta con el Ti, mientras que la alta resistencia se obtiene mediante la adición de Zr, Hf y O<sub>2</sub> combinado con trabajo en frío [44]. Este material está pensado para componentes del automóvil como resortes ligeros o juntas de metal, así como para otras aplicaciones: equipo médico, huesos artificiales, palos de golf, montura de gafas (ya comercializadas), relojes de pulsera, etc.

El proceso pulvimetalúrgico de mezcla de polvos elementales llevado a cabo por la empresa Dynamet se muestra en la figura 2 (proceso ‘CHIP’). Como se observa en la figura, en algunos casos los materiales sinterizados o compactados isostáticamente en caliente son posteriormente procesados mediante forja o extrusión. Mediante el proceso CHIP se pueden producir normalmente piezas con un peso en torno a los 20 kg [46].



**Figura 2.** Variantes del proceso CHIP (‘Cold plus Hot Isostatic Pressing’) empleado por Dynamet [45].

*Figure 2. Variants of the Cold plus Hot Isostatic Pressing (CHIP) process from Dynamet.*

Dynamet produce un material compuesto denominado CermeTi, consistente en Ti-6Al-4V reforzado con partículas de TiC o TiB, dando lugar a las variantes comerciales CermeTi-C y CermeTi-B respectivamente. Para la fabricación de los materiales compuestos CermeTi, se emplea partículas aciculares de TiC y TiB<sub>2</sub> como aditivos en la mezcla base de los polvos. En la fabricación de los materiales CermeTi-B, las partículas de TiB<sub>2</sub> reaccionan in situ con el titanio transformándose en agujas de TiB durante la sinterización, que quedarán como refuerzo del material. Los materiales fabricados por Dynamet son empleados para la industria aeroespacial y militar, automoción, material deportivo, implantes médicos, materiales de herramientas, etc. [46].

El proceso CHIP también ha sido empleado para la fabricación de bielas para automoción. Las ventajas de las bielas fabricadas en CermeTi respecto a las fabricadas en acero son ligereza, reducción de vibraciones en el motor y menor fricción. Respecto a las bielas de titanio, el CermeTi permite bielas más rígidas, que no requieren recubrimientos y presentan el mismo tipo de rotura que el acero. Respecto al aluminio las bielas de CermeTi tienen una mayor resistencia específica, mejores propiedades a fatiga, no requieren un rediseño del motor y tienen mayor resistencia a temperaturas elevadas.

Otra tecnología similar al prensado y sinterización es el ‘Direct Powder Rolling’, que sustituye la etapa de prensado por un laminado de polvo, y en el que se obtienen planchas de titanio que posteriormente son sinterizadas. Esta tecnología es llevada a cabo por la compañía Advanced Materials (ADMA) [47 y 48]. El proceso se caracteriza por tener pocas etapas de procesamiento, sin producirse apenas desperdicio de material, con un ciclo de procesamiento rápido, y produciendo un material con propiedades uniformes en las direcciones longitudinal y transversal. Esta

técnica permite realizar materiales laminados multicapa, materiales compuestos, aleaciones, etc.

Otro proceso en estado de investigación para obtener materiales por prensado y sinterización es el de hidrogenación y deshidrogenación, en el que se sigue el proceso habitual de hidruración del polvo HDH y en el que se sinteriza y deshidrata el polvo en una sola etapa<sup>[49 y 50]</sup>.

## 4.2. Prensado isostático en caliente

El objetivo principal de la compactación isostática en caliente (HIP, 'Hot isostatic pressing') es obtener piezas con densidad total. Existen dos variantes del proceso HIP según el estado del material de partida que se introduce en la prensa. La primera variante del proceso ya ha sido mencionada en el apartado anterior, y corresponde al post-procesado que se realiza a los materiales PM obtenidos mediante prensado y sinterización. Para ello, se introduce una pieza previamente sinterizada, con porosidad cerrada que se desea eliminar en el proceso HIP. Tras el proceso se obtiene una pieza que conserva la geometría de la pieza, con la complejidad que ya tenía tras el sinterizado, y con una microestructura libre de porosidad. Este proceso es conocido como Sinter-HIP en la industria pulvimetalúrgica.

En la segunda variante del proceso HIP se parte inicialmente del polvo de la aleación que desea sinterizarse, que se encapsula al vacío para ser introducido en la prensa HIP. Las cápsulas suelen ser metálicas o de vidrio cerámico, y tras el proceso deben ser separadas del material (generalmente por mecanizado de la superficie en el caso de cápsulas metálicas). Finalmente, se obtiene una preforma con densidad próxima a la teórica, que se debe mecanizar hasta la geometría final. La preforma de la pieza debe estar diseñada para minimizar las posteriores etapas de mecanizado. De esta manera pueden obtenerse materiales pulvimetalúrgicos con características imposibles de obtener mediante otras técnicas de procesado<sup>[48, 51 y 52]</sup>.

En los equipos HIP se suele utilizar argón como medio para aplicar la presión isostática, normalmente entre 100 y 300 MPa. Las temperaturas dependen del material, variando entre 900 °C y 1.200°C, según la aleación a procesar. Los equipos para compactación isostática en caliente tienen cierta complejidad en sus sistemas debido a las temperaturas y presiones simultáneas que deben alcanzar, y conllevan un elevado coste debido al empleo de gran cantidad de gas inerte y a la discontinuidad del proceso.

## 4.3. Moldeo por inyección de polvos

El moldeo por inyección de polvos (PIM)<sup>[53 y 54]</sup> es una tecnología 'near-net-shape' que permite obtener satisfactoriamente piezas metálicas y cerámicas, y está pensado para la producción a gran escala de piezas con geometrías complejas y con un coste de producción óptimo.

El proceso PIM comienza con la mezcla de un polímero (ligante) con los polvos base del material que se desea obtener. La mezcla debe ser homogeneizada para que tenga propiedades adecuadas para ser inyectado (denominada feedstock). Normalmente la mezcla se granula en forma de granza para facilitar la alimentación por las tolvas de los equipos. Ésta, previamente calentada por encima de la temperatura de fusión del ligante orgánico, se inyecta a alta presión en un molde precalentado, y una vez finalizada la inyección se extrae la pieza en verde, que consiste en una preforma de polvo y ligante. El proceso continúa con la eliminación del ligante mediante un tratamiento químico y/o térmico para obtener una pieza sólo formada con polvo que conserve la geometría de la pieza en verde (etapa de eliminación de ligante o 'debinding'). La pieza resultante de este proceso se denominada 'pieza en marrón'. Por último se realiza la sinterización del material y los posteriores tratamientos térmicos.

Los principales inconvenientes que se encuentran en la fabricación de componentes de titanio mediante PIM son la falta de polvo de titanio adecuado, la elevada protección a la que debe mantenerse el titanio durante los procesos a alta temperatura y la falta de ligantes que eviten la alta contaminación del material<sup>[54]</sup>. El titanio posee una gran capacidad para formar soluciones intersticiales con elementos como el oxígeno, nitrógeno y carbono, lo que representa un reto para el desarrollo de los ligantes necesarios en la tecnología PIM. Estos intersticiales disminuyen la ductilidad de las piezas sinterizadas, por lo que es necesaria la utilización de un ligante que pueda ser eliminado completamente durante la etapa de eliminación de ligante, especialmente para aplicaciones en la industria aeronáutica y en implantes médicos. Normalmente para evitar la reacción del titanio con el ligante, éste debe eliminarse a temperaturas por debajo de 260 °C, y debe presentar estabilidad química suficiente para no descomponerse reaccionando con el polvo de titanio durante el proceso de inyección.

El tamaño de las piezas de titanio fabricadas por PIM es un factor limitante debido a la reproducibilidad dimensional, siendo más difícil controlar la geometría durante la contracción de piezas de gran tamaño. En la figura 3, se muestran algunas piezas de





**Figura 3.** Piezas de titanio fabricadas por Praxis Technology mediante molde por inyección de polvos<sup>[55]</sup>.

*Figure 3. Titanium parts manufactured by Praxis Technology by means of powder injection moulding.*

titanio fabricadas por la empresa Praxis Technology mediante PIM<sup>[55]</sup>.

Praxis ha desarrollado un ligante que puede ser eliminado con agua, compatible con polvo atomizado en gas y polvo HDH. La eliminación de ligante se realiza en agua entre 65 °C y 75 °C y con un secado en aire a temperaturas entre 40 °C y 70 °C. Posteriormente se realiza un tratamiento de eliminación térmico a 350 °C mantenido entre 30 y 60 min, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. Tras la sinterización, se obtienen piezas con un excelente acabado superficial, con una densidad del 98 % de la densidad teórica, y con una resistencia de 540 MPa y elongaciones del 21 %.

#### 4.4. Conformado por láser (Laserforming)

El proceso de conformado por láser, (laserforming, LAM – ‘Laser Additive Manufacturing’)<sup>[56]</sup>, está siendo implementado por la empresa Aeromet para la fabricación de ciertos componentes estructurales en colaboración con Boeing y el ejército de los EEUU. Esta tecnología no puede enmarcarse dentro de la pulvimetalurgia convencional, y las piezas producidas necesitan un proceso de mecanizado tras el conformado con láser. El proceso LAM cumple los requisitos necesarios para la fabricación de estructuras para la industria aeroespacial, y es adecuado para la fabricación de piezas de gran tamaño, con geometrías complejas y de gran precisión dimensional. Esta tecnología está siendo empleada principalmente para procesar aleaciones de titanio, sin

desestimar en un futuro la fabricación de piezas con otros materiales.

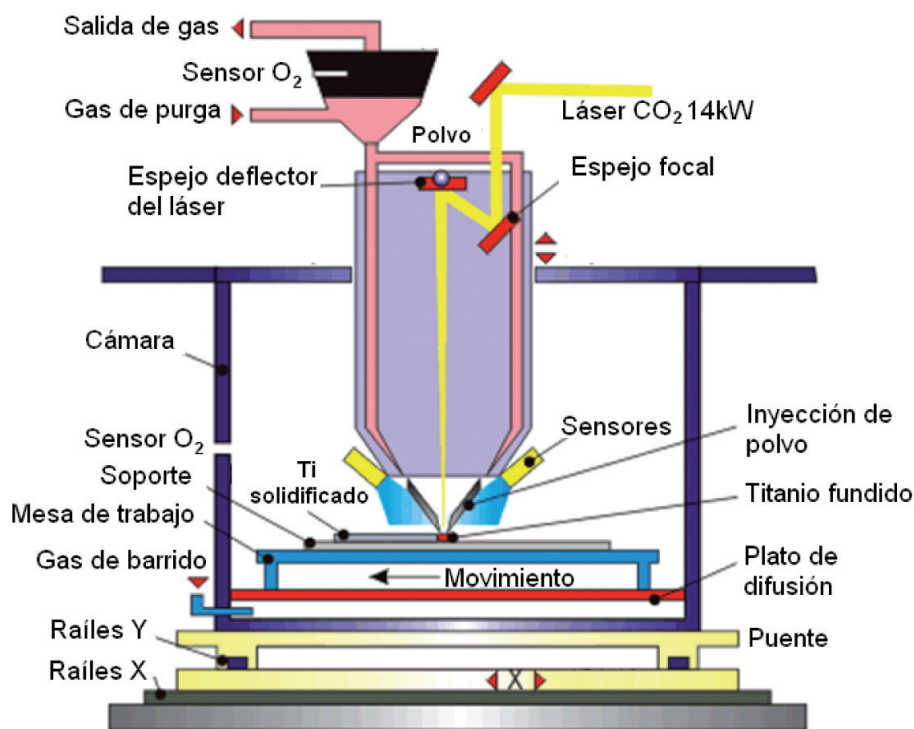
El proceso comienza con un modelado 3D mediante CAD de la pieza que quiere fabricarse. Una vez analizada la geometría se generan las trayectorias que deben realizarse y se calcula el número de deposiciones de material que deben efectuarse para formar la pieza mediante un manipulador de control numérico. La deposición se ejecuta mientras se realiza el movimiento controlado por ordenador, fundiendo polvo ‘in situ’ mediante láser sobre un sustrato. Normalmente, se pueden obtener piezas completamente densas empleando una velocidad de deposición variable entre 0,9 kg y 4,5 kg por hora. Este proceso permite reducir entre un 50 % y 75 % los tiempos de entrega de piezas de geometría compleja con respecto a los requeridos por procesos convencionales como el mecanizado, además de permitir una reducción de costes superior al 20 %<sup>[56 y 57]</sup>.

El equipo (Fig. 4) está generalmente formado por una cámara de procesamiento, un láser de CO<sub>2</sub> y un sistema de inyección de polvo que garantiza un flujo constante con un elevado ratio entre masa y flujo. La fusión del material se realiza en una cámara con atmósfera controlada de argón, obteniendo una alta reproducibilidad mediante el estricto control de los parámetros del proceso y con un control exhaustivo de la atmósfera de trabajo manteniendo un porcentaje en oxígeno inferior a 10 ppm.

## 5. FUTURO Y EXPECTATIVAS DE LOS MATERIALES BASADOS EN TI PM

El mercado del titanio representa una parte reducida (en torno al 0,75 %) del mercado global de metales<sup>[58]</sup>. El 45 % del titanio producido se destina a aplicaciones aeronáuticas como piezas de motores de aeronaves civiles y más ampliamente en aviación militar, otro 45 % se emplea en aplicaciones industriales donde es necesaria una alta resistencia a corrosión, y el 10 % restante corresponde a aplicaciones creadas por nuevos mercados emergentes.

Dentro de la industria aeronáutica, los principales competidores del titanio son los materiales compuestos de fibra de carbono en aplicaciones de baja temperatura, y las superaleaciones a altas temperaturas<sup>[59]</sup>. En la industria del automóvil, el titanio tiene su mayor competidor en las aleaciones férreas. Aunque las propiedades del titanio puedan ser de alguna manera superiores, actualmente su coste es muy superior al del acero, por lo que el uso de titanio en el automóvil está condicionado a que el binomio coste-presiones mejore al de los aceros. Incluso asumiendo



**Figura 4.** Esquema del procesado por conformado láser (Laser Forming)<sup>[56]</sup>.

*Figure 4. A scheme of the Laser Forming process.*

las prestaciones óptimas de las aleaciones de titanio, será difícil encontrar aplicaciones si el coste del titanio supera el doble del coste de las piezas fabricadas en acero. Aunque el precio del titanio esponja es comparable al de los aceros inoxidable o al de los aceros de alta temperatura, la fabricación de piezas de titanio es notablemente más costosa, ya que se produce un mayor desperdicio de material y son necesarios un mayor número de acondicionamientos. Por otra parte, aunque la resistencia específica de las aleaciones de titanio es incluso superior a la de los aceros de alta resistencia (aceros Maraging), el módulo de elasticidad del titanio es la mitad que el de los aceros, lo que hace que las reducciones de peso no son tan grandes como podría esperarse de los datos de densidad y resistencia específica.

Se han realizado estudios que justifican las aplicaciones del titanio en el automóvil, encontrando ejemplos en los que el uso de titanio puede introducir mejoras en el rendimiento de los sistemas<sup>[9]</sup>. La aplicación de las técnicas pulvimetalúrgicas tiene que desarrollarse para demostrar la fiabilidad de los materiales fabricados. Este ha sido el caso, en el pasado, de las bielas fabricadas en acero por técnicas pulvimetalúrgicas, para las cuales han sido necesarios años de desarrollo, llegando a obtener materiales fiables

que resulten, a su vez, más económicos que los fabricados por técnicas convencionales. En la actualidad no se ha realizado un desarrollo similar para la obtención de bielas de titanio aptas para el automóvil comercial.

En ocasiones las propiedades de las aleaciones férricas superan a las de las aleaciones de titanio, como en el caso de la resistencia al desgaste, por lo que la sustitución de éstas por titanio sólo se puede hacer mediante el desarrollo de materiales compuestos con refuerzo de partículas, como es el caso de discos de freno<sup>[60]</sup>. El empleo de materiales compuestos, fácilmente procesables por pulvimetalurgia convencional, parece una vía prometedora para evitar los problemas expuestos anteriormente. Se han realizado materiales compuestos de titanio, con refuerzo de TiB, obteniendo resistencias, módulos de elasticidad y resistencias al desgaste que hacen al titanio apto para ser empleado en aplicaciones de automoción<sup>[43]</sup>. Sin embargo, las propiedades de los materiales obtenidos, en particular la resistencia a fatiga, son considerablemente inferiores a las de los materiales producidos por forja, debido fundamentalmente a la porosidad residual de los materiales pulvimetalúrgicos. Por tanto estos materiales posiblemente no sean aptos para aplicaciones donde se exija una alta



fiabilidad, a no ser que se realicen etapas de procesamiento secundario que eliminen la porosidad, lo que encarece notablemente el producto final.

Asumiendo una disminución de coste del 50 % en la extracción y producción de titanio puro, se han extrapolado cifras a medio plazo para algunas aplicaciones potenciales para el titanio elemental (ver Tabla II), demostrando los beneficios de la introducción de economías de escala<sup>[8]</sup>. Muchas de estas aplicaciones incluyen el procesamiento pulvimetalúrgico directamente o bien como parte del proceso.

Diversos informes muestran al titanio como candidato a la sustitución de ciertos componentes en automóviles y vehículos pesados<sup>[4, 10 y 11]</sup>. Entre las aplicaciones potenciales del titanio en el automóvil se encuentran:

- Bielas
- Juntas de sellado del sistema de frenado
- Pistones
- Tornillos de ruedas y llantas
- Perno del pistón
- Sistema de escape<sup>[61]</sup>
- Válvulas
- Muelles de suspensión
- Muelles de válvulas
- Barras de protección lateral
- Retenes de muelles de válvulas
- Turbina del turbocompresor

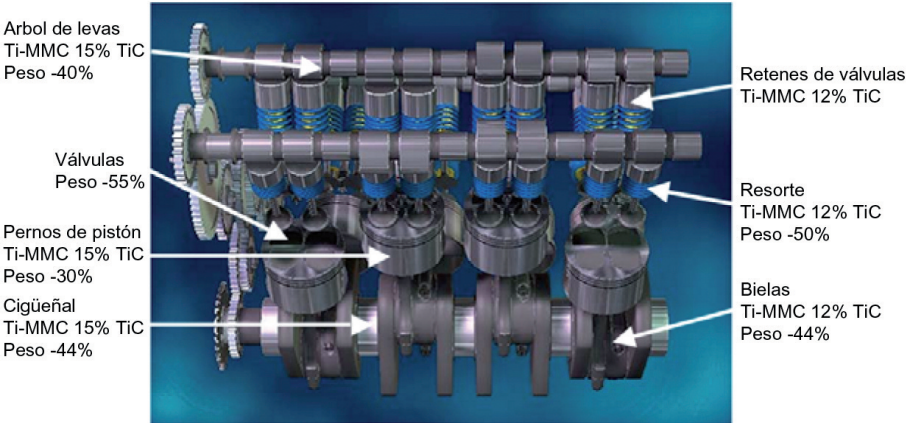
En la figura 5, se muestran una serie de componentes de un motor de explosión susceptibles de ser sustituidos por materiales base titanio (aleaciones o materiales compuestos). En la figura se detalla el tipo de material y el ahorro de peso que se produce tras la sustitución del material convencional<sup>[10]</sup>. La necesidad de emplear materiales con refuerzo cerámico, prácticamente limita el proceso de producción a las técnicas pulvimetalúrgicas.

A corto plazo, las oportunidades del titanio pulvimetalúrgico en aplicaciones de automoción parece que están limitadas a pequeños nichos de mercado, por lo que la industria pulvimetalúrgica del automóvil está diversificando su actividad para aprovechar oportunidades de negocio en áreas menos sensibles al coste, como en la industria médica <sup>[62 y 63]</sup>. Otras oportunidades de negocio muy interesantes a corto plazo son la fabricación de productos relacionados con el ocio o la moda, como son los artículos deportivos y la joyería <sup>[64]</sup>.

**Tabla II.** Aplicaciones potenciales a nivel mundial para el titanio elemental<sup>[8]</sup>

*Table II. Potential applications for pure titanium at World scale*

| Aplicación                        | Volumen (ton/año) |
|-----------------------------------|-------------------|
| Construcción y edificación        | 343.000           |
| Tuberías                          | 290.000           |
| Sistemas de escape de automóviles | 48.000            |
| Utensilios de cocina              | 39.000            |
| Implantes médicos                 | 1.000             |



**Figura 5.** Componentes candidatos a ser sustituidos en el motor de un automóvil. Se muestra el material sustitutivo y el ahorro de peso asociado al cambio de material<sup>[10]</sup>.

*Figure 5. Candidate parts to be replaced in a vehicle engine. Substitute material and weight savings are shown.*

## 6. COMPARACIÓN DEL PROCESADO CONVENCIONAL CON EL PROCESADO PULVIMETALÚRGICO

La selección adecuada del procesado de una pieza que reúna los requisitos para una determinada aplicación, puede contribuir notablemente a optimizar su coste final. A pesar de la economía de técnicas como la colada, el conformado del titanio se sigue realizando principalmente por forja, debido a que su alto punto de fusión (1.668 °C) y elevada reactividad con la atmósfera y con la mayoría de los cerámicos hace que su colada sea compleja.

Las técnicas que permiten un conformado muy cercano a la forma final ('near-net-shape'), como las pulvimetalúrgicas, son altamente eficientes ya que minimizan el desperdicio del material y reducen las etapas de mecanizado lo que, en el caso del titanio, es especialmente importante.

No obstante, debido al empleo mayoritario del titanio en aplicaciones aeronáuticas, el uso de técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, como el prensado y sinterización, es muy reducido debido a que la porosidad residual redundaría en una menor resistencia a fatiga, hecho que, finalmente, ha frenado su desarrollo<sup>[5 y 45]</sup>. Aunque se están realizando investigaciones con técnicas que proporcionan densidad total, como el prensado isostático en caliente (HIP) o el conformado por láser (*laserforming*) los avances son muy lentos, ya que la industria aeronáutica es muy conservadora, siendo reticente a emplear materiales pulvimetalúrgicos.

Desde la obtención de los minerales precursores del titanio, el método convencional y la pulvimetalurgia, comparten todas las etapas relativas a la extracción de titanio elemental. En la figura 6, se muestran esquemáticamente las etapas desde la extracción del mineral hasta la producción de una pieza. A simple vista se observa que el procesado evita etapas costosas de la metalurgia de colada del titanio, como las reiteradas fusiones del material, el trabajo en caliente, los acondicionamientos de las preformas y el mecanizado. El prensado de los compactos es diferente en las dos tecnologías, ya que para el procesado pulvimetalúrgico es necesario disminuir el tamaño de la esponja hasta convertirla en polvo, mientras que en el procesado convencional el tamaño de la esponja puede ser notablemente superior. La disminución de tamaño de la esponja para fabricar polvo aumenta la superficie expuesta en contacto con la atmósfera, introduciendo impurezas de oxígeno que limitan la pureza del material, y disminuye la ductilidad del producto final. La industria aeronáutica, que precisa de materiales con una alta fiabilidad y altas prestaciones, prefiere la vía convencional a la pulvimetalúrgica,

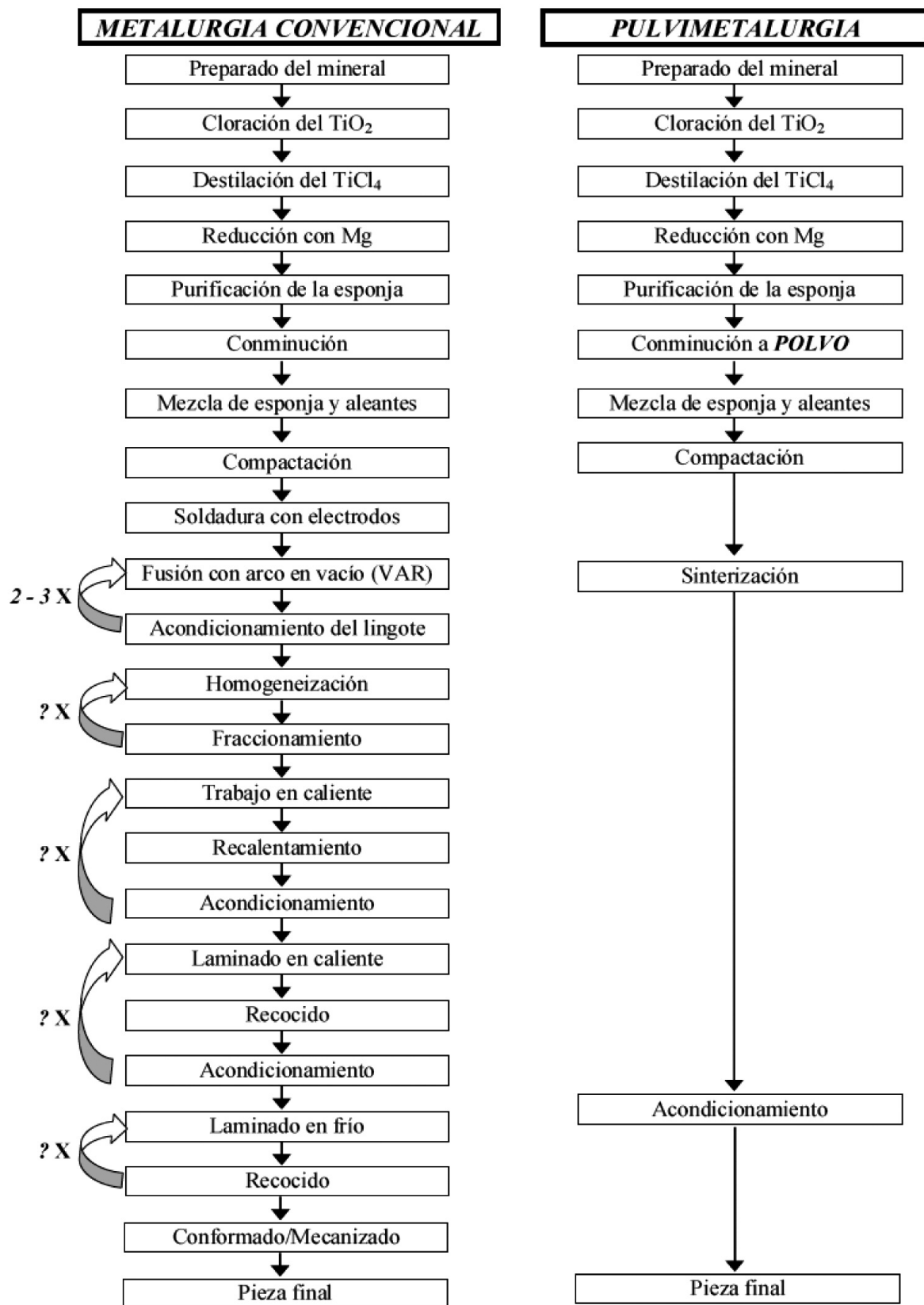
por lo que pulvimetalurgia no se ha desarrollado tanto como las técnicas convencionales para la producción de componentes de titanio.

Dentro de las técnicas pulvimetalúrgicas, la vía convencional de prensado y sinterización parece la más viable para producir materiales con el mínimo coste de fabricación. El post-procesado de los materiales, como el prensado isostático en caliente, los tratamientos térmicos, y los tratamientos superficiales, son procesos costosos que elevan el precio del material final, y alejan al titanio de ser aplicado en la industria del automóvil<sup>[43]</sup>. La vía pulvimetalúrgica podría ahorrar en torno al 50 % del coste de producción en comparación con el método convencional.

Un ejemplo de aplicación de técnicas pulvimetalúrgicas es el laminado directo de polvo ('Direct powder rolling'). En la figura 7, se muestra la secuencia de etapas para obtener una plancha por laminado directo de polvo en comparación con el proceso siderúrgico convencional.

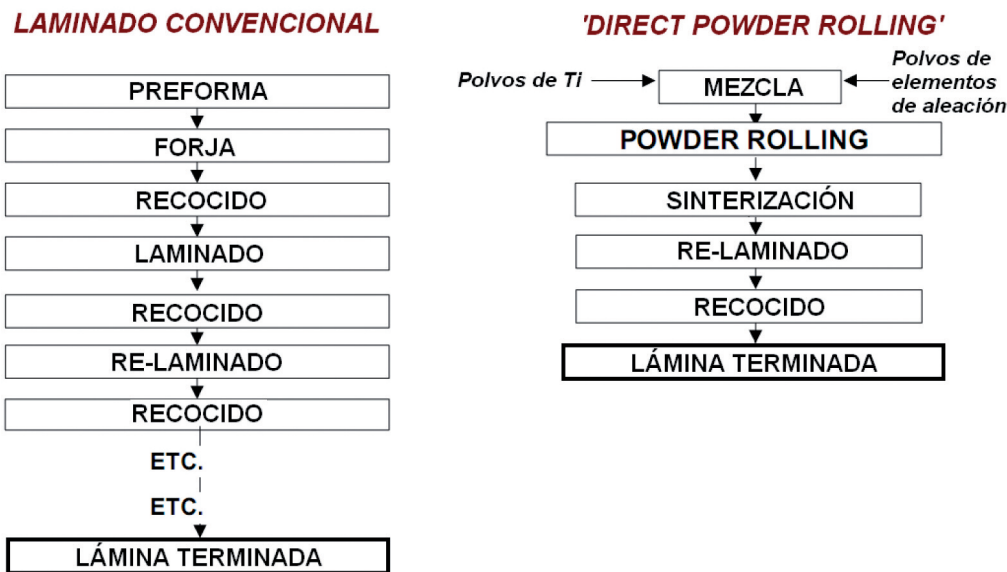
Una de las ventajas más importantes que ofrece la pulvimetalurgia sobre las técnicas convencionales de procesado, es la posibilidad de diseñar fácilmente composiciones de aleaciones a medida y materiales compuestos reforzados con partículas. Algunos desarrollos pulvimetalúrgicos se han orientado a la disminución de costes de las aleaciones, mediante la introducción de elementos de aleación de bajo coste, como el hierro y sustituyendo el vanadio de las composiciones<sup>[66-69]</sup>. El diseño de aleaciones de bajo coste, orientadas a la diversificación del uso del titanio, puede contribuir a potenciar la introducción del titanio en industrias convencionales, donde el elevado precio de las aleaciones y procesos de fabricación actuales, vetan su empleo. Gracias a la excelente solubilidad de la mayoría de los elementos en titanio, es posible obtener aleaciones de titanio con microestructuras homogéneas mediante técnicas pulvimetalúrgicas (Fig. 8). Además, el empleo de temperaturas por debajo de la de fusión, evita la reacción del titanio con los útiles de trabajo, como pueden ser los moldes de colada, que sufren un grave deterioro en contacto con el titanio fundido y producen la contaminación del material. Las técnicas pulvimetalúrgicas permiten el desarrollo de piezas 'near-net-shape', evitando la contaminación de las superficies del titanio, y pudiendo evitar la formación de 'alpha case', lo que elimina la necesidad de tratar o mecanizar su superficie, y reduce el desperdicio de material.

Las propiedades mecánicas de los materiales pulvimetalúrgicos son en muchos casos similares a las que se obtienen mediante metalurgia de colada, si bien el grado de porosidad de los mismos determina



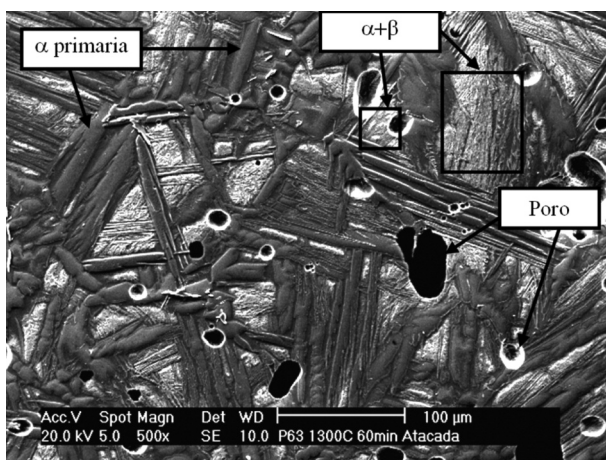
**Figura 6.** Comparación entre las etapas de procesado del titanio por el método convencional (izquierda) y pulvimetalúrgico (derecha) <sup>[1]</sup>.

Figure 6. Comparison between the conventional route (left) and the Powder Metallurgy route (right) for titanium manufacturing.



**Figura 7.** Comparación entre la fabricación de planchas mediante laminado convencional y mediante laminado directo de polvo (Direct Powder Rolling) (ADMA) [65].

*Figure 7. Comparison between conventional rolling and Direct Powder Rolling for the manufacturing of titanium plates.*



**Figura 8.** Microestructura de una aleación de titanio de bajo coste obtenida por técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla de polvos elementales, con un contenido del 7 % en peso de Fe [70].

*Figure 8. Microstructure of a low-cost titanium alloy produced by the blending elemental PM technique, with a 7 wt % Fe content.*

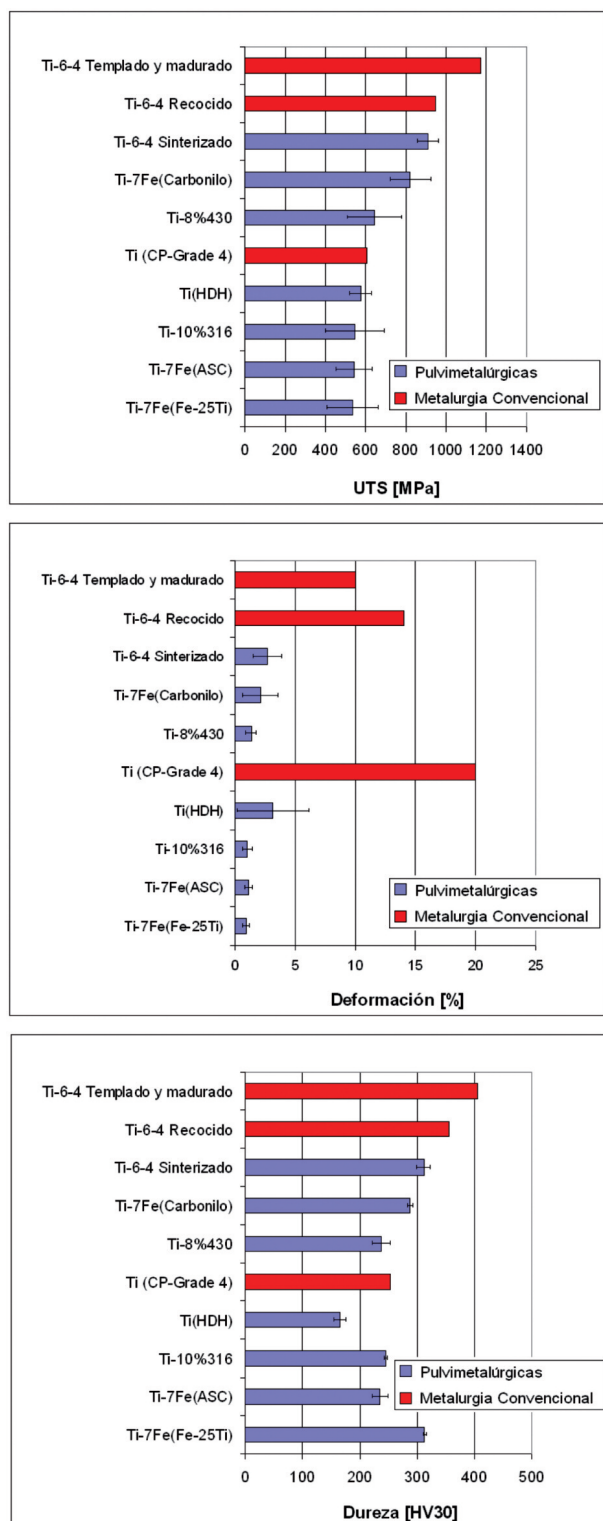
en gran medida su resistencia, tenacidad, ductilidad, dureza y resistencia a corrosión, siendo necesario en ciertas ocasiones emplear métodos de post-procesado para evitar la porosidad de los materiales. En la figura 9, se muestra un gráfico donde se representan la resistencia máxima, deformación a rotura y dureza

HV30 para algunos materiales obtenidos por metalurgia de colada y por procesos pulvimetalúrgicos de prensado y sinterización. Entre las aleaciones pulvimetalúrgicas se han incluido nuevos desarrollos de composiciones de bajo coste[70]. Como se puede observar, la resistencia de algunos de los materiales pulvimetalúrgicos es comparable a la que se obtiene mediante procesado convencional, si bien los métodos pulvimetalúrgicos no están optimizados, por lo que es previsible un aumento de las propiedades mecánicas de los materiales a medida que avance el estado del arte de la pulvimetalurgia del titanio. La deformación de las aleaciones de titanio pulvimetalúrgicos son, normalmente, inferiores a las de los materiales obtenidos por metalurgia de colada debido a la influencia de la porosidad residual que actúa como concentrador de tensiones. Sin embargo, los valores mostrados se ajustan a los valores típicos de los materiales obtenidos por la técnica de prensado y sinterización. Como en el caso de la resistencia máxima, la dureza de los materiales P/M es comparable con la de los procesados convencionales y la aplicación de un tratamiento térmico adecuado podría resultar en una mejora frente a estos últimos.

## 7. SUMARIO

- El empleo de técnicas pulvimetalúrgicas puede reducir considerablemente el coste de producción





**Figura 9.** Valores de resistencia máxima, deformación a rotura y dureza HV30 para aleaciones de titanio desarrolladas por métodos convencionales y por pulvimetalurgia<sup>[70 y 71]</sup>.

*Figure 9. Ultimate Tensile Strength, elongation at fracture and hardness HV30 values for titanium alloys manufactured by conventional metallurgy and by Powder Metallurgy.*

de componentes de titanio respecto al procesado convencional del mismo, debido a distintos factores: (1) la reducción de etapas asociadas al procesado pulvimetalúrgico, lo que conlleva la disminución del tiempo de procesado, (2) la reducción o eliminación de etapas de mecanizado, que implica un óptimo aprovechamiento de material, y que supone una ventaja especialmente destacable en el caso del titanio por su elevado coste y por las dificultades que conlleva su mecanizado; y por último, (3) la posibilidad de fabricar aleaciones a medida o materiales compuestos que se ajusten a las especificaciones requeridas por la aplicación final.

- Finalmente, las nuevas tecnologías en desarrollo para la extracción de titanio permiten la obtención del material en forma de polvo, que podría ser utilizado directamente en el proceso pulvimetalúrgico, contribuyendo a la mencionada reducción de costes así como a la diversificación de las aplicaciones.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido desde el Ministerio de Educación, a través de los proyectos de I+D MAT2009-14448 y MAT2009-14547, así como a la Comunidad de Madrid por la financiación del proyecto ESTRUMAT (S2009/MAT-1585).

## REFERENCIAS

- [1] *Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory. Subcontract 4000023694, EHK Technologies (Eds.), Vancouver, EE.UU., 2004, pp. 5-28.*
- [2] R.A. Chernenkoff, W.F. Jandeska y J.C. Lynn, *Low-cost powder metallurgy technology for particle-reinforced titanium automotive components: manufacturing process feasibility study*, F.P. Report Automotive Lightweighting Materials, Contractor: U.S. Automotive Materials Partnership, 2004, pp. 57-60.
- [3] C.A. Lavender, *Low-cost titanium evaluation*, F. P. Report, Automotive Lightweighting Materials, Contractor: Pacific Northwest National Laboratory, 2004, pp. 83-86.
- [4] *Opportunities for Low Cost Titanium in Reduced Fuel Consumption, Improved Emissions, and Enhanced Durability Heavy-Duty Vehicles.*

- Subcontract 4000013062, EHKTechnologies (Eds.), Vancouver, EE.UU., 2002, pp. 12-43.
- [5] M.J. Donachie, *Titanium. A Technical Guide*, Ed. ASM International, 1<sup>st</sup> ed., Ohio, EE.UU., 1988, pp. 9-16.
  - [6] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor y P. Thompson, *Titanium in medicine: Materials Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, Ed. Springer, 1<sup>st</sup> ed., Heidelberg, Berlin, 2001, pp. 1-26.
  - [7] H.J. Rack y J.I. Qazi, *Mat. Sci. Eng. C* 26 (2006) 1.269-1.277.
  - [8] T. E. Norgate y G. Wellwood, *Jom* 58 (9) (2006) 58-63.
  - [9] K. Faller, *SAE 2002 World Congress*, Detroit, EE.UU., 2002, Society of Automotive Engineers (Eds.), Michigan, EE.UU., 2002, pp. 27-34.
  - [10] F.H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese y D. Bergoint, *Jom* 56 (2) (2004) 40-44.
  - [11] T. Tetsui, *Mat. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 582-588.
  - [12] E.J. Wall, R. Sullivan y J. Carpenter, *Progress Report for Automotive Lightweighting Materials. Progress Report-FY 2006*, vol. 1, U.S. Department of Energy (Eds.), Washington, EE.UU., 2007, pp. 98-109.
  - [13] E.J. Wall, R. Sullivan y J. Carpenter, *Progress Report for Automotive Lightweighting Materials. Progress Report -FY2005*, U.S. Department of Energy (Eds.), Washington, EE.UU., 2006, pp. 1-5.
  - [14] H. Friedrich, J. Kiese, H.G. Haldenwanger y A. Stich, *Ti-2003 Science and Technology: Proceedings 10th World Conference on Titanium*, Weinheim, Germany, Wiley VCH, Hamburg, Germany, 2004 pp. 3.393-3.402.
  - [15] P.X. Fu, X.H. Kang, Y.C. Ma, K. Liu, D.Z. Li e Y.Y. Li, *Intermetall.* 16 (2) (2008) 130-138.
  - [16] K. Gebauer, *Intermetall.* 14 (4) (2006) 355-360.
  - [17] M. Blum, G. Jarczyk, H. Scholz, S. Pleier, P. Busse, H.-J. Laudenberg, K. Segtrop y R. Simon, *Mat. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 616-620.
  - [18] T. Noda, *Intermetall.* 6 (7-8) (1998) 709-713.
  - [19] W.J. Kroll, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 78 (1940) 35-47.
  - [20] S.J. Gerdemann, *Adv. Mater. Process.* 159 (7) (2001) 41-43.
  - [21] G. Crowley, *Adv. Mater. Process.* 161 (11) (2003) 25-27.
  - [22] K.S. Weil, Y. Hovanski y C.A. Lavender, *J. Alloys Comp.*, 473 (1-2) (2009) L39-L43.
  - [23] G.Z. Chen, D.J. Fray y T.W. Farthing, *Nature* 407 (361-364) (2000) 361.
  - [24] M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin y G.Z. Chen, *J. Alloys Comp.* 420 (1-2) (2006) 37-45.
  - [25] A.J. Fenn, G. Cooley, D. Fray y L. Smith, *Adv. Mater. Process.* 162 (2004) 51-53.
  - [26] C. Yuyong, X. Shulong, T. Jing, K. Fantao y W. Huiguang, *International Technology and Innovation Conference, ITIC 2006*, Section I: Advanced Manufacturing Technology, Hangzhou, The Institution of Engineering and Technology (Eds.), China, 2006, pp. 439-442.
  - [27] R.I. Jaffee e I. E. Campbell, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 185 (1949) 646-654.
  - [28] R.I. Jaffee, H.R. Ogden y D.J. Maykuth, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 188 (1950) 1.261-1.266.
  - [29] F.C. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, Ed. Elsevier, 1<sup>st</sup> ed., London, U.K., 2006, pp. 137-173.
  - [30] Y. Kosaka, S.P. Fox, K. Faller, S.H. Reichman y D. Tilly, *Symposium on Cost Affordable Titanium*, TMS Annual Meeting, Charlotte, North Carolina, EE.UU., 2004, F.H. Froes, M. Ashraf Imam, and Derek Fray (Eds.), EE.UU., pp. 77-84.
  - [31] C. Leyens y M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*, Ed. Wiley-VCH, 1<sup>st</sup> ed., Weinheim, Germany, 2003, pp. 245-250.
  - [32] E. Nyberg, M. Miller, K. Simmons y K.S. Weil, *Met. Powder Rep.* 60 (10) (2005) 8-13.
  - [33] E. Fukasawa, R. Murayama y W. Kagohashi, *Titanium '92: Science and Technology*, Vols. 1-3, San Diego, California, EE.UU., 1992, F.H. Froes, I.L. Caplan (Eds.), 1993, pp. 919-926.
  - [34] I. Park, T. Abiko y T.H. Okabe, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) (2-4) 410-413.
  - [35] F.H. Froes y D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.* 35 (3) (1990) 162-182.
  - [36] D. Eylon, F.H. Froes y S. Abkovitz, *Titanium powder metallurgy alloys and composites*, ASM Metals Handbook Vol 7: Powder Metallurgy, Ed. ASM International, 9<sup>th</sup> Ed., Ohio, EE.UU., 1998, pp. 874-886.
  - [37] W. Schatt y K.P. Wieters, *Powder Metallurgy: Processing and Materials*, European Powder Metallurgy Association, (Eds), 1<sup>st</sup> ed., Shrewsbury, U.K., 1997, pp. 106-121.
  - [38] O.M. Ivasishin, V.M. Anokhin, A.N. Demidik y D.G. Savvakina, *Development in Light Metals*, Key Eng. Mater. vol 188, Ed. Trans Tech Publications, Switzerland, 2000, pp. 55-61.
  - [39] T. Saito, H. Takamiya y T. Furuta, *Mat. Sci. Eng. A* 243 (1998) 273-278.

- [40] M. Hagiwara y S. Emura, *Progress in Powder Metallurgy, Mater. Sci. Forum*, vol. 534-536, Ed. Trans Tech Publications, Switzerland (2007) pp. 777-780.
- [41] V.A. Druz, V.S. Moxson, R. Chernenkoff, W.F. Jandeska JNR y J. Lynn, *Met. Powder Rep.* 61 (10) (2006) 16-21.
- [42] M. Hagiwara y S. Emura, *Mat. Sci. Eng. A* 352 (2003) 85-92.
- [43] T. Saito, *Adv. Perform. Mater.* 2 (2) (1995) 121-144.
- [44] S. Kuramoto, T. Furuta, J. Hwang, K. Nishino y T. Saito, *Mat. Sci. Eng. A* 442 (2006) 454-457.
- [45] G. Lütjering y J.C. Williams, *Titanium. Engineering Materials and Processes*, Ed. Springer, 1<sup>st</sup> ed., Berlin-Heidelberg, 2003, pp. 86-95.
- [46] S. Abkowitz, S.M. Abkowitz, H. Fisher y P.J. Schwartz, *Jom* 56 (5) (2004) 37-41.
- [47] V.S. Moxson y V.A. Duz, *Process of direct powder rolling of blended elemental titanium alloys, titanium matrix composites, and titanium aluminides*, US Patent No. US 7.311.873-B2, EE.UU., 2007.
- [48] V.S. Moxson y E. Ivanov, *Manufacture of fully dense sheets, strips and layered composites involves consolidating by hot pressing, hot rolling, hot isostatic pressing or hot extrusion, and additional sintering and/or annealing the preform*, US Patent No. US 2.004.096.350-A1, EE.UU., 2004.
- [49] C.R.F. Azevedo, D. Rodrigues y F. Beneduce Neto, *J. Alloys Comp.* 353 (1-2) (2003) 217-227.
- [50] O.N. Senkov y F.H. Froes, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (6) (1999) 565-576.
- [51] G. Wegmann, R. Gerling, F.P. Schimansky, H. Clemens y A. Bartels, *Intermetall.* 10 (5) (2002) 511-17.
- [52] T.M.T. Godfrey, A. Wisbey, P.S. Goodwin, K. Bagnall y C.M. Ward-Close, *Mat. Sci. Eng. A* 282 (2000) 240-250.
- [53] R.M. German, *Powder injection moulding*. Ed. Metal Powder Industries Federation, 1<sup>st</sup> ed., Princeton, New Jersey, EE.UU., 1990, pp. 3-19.
- [54] F.H. Froes, *Powder Metall. Met. Ceram.* 46 (5-6) (2007) 303-310.
- [55] B. Williams, *Metal Powder Rep.* 58 (10) (2003) 30-30.
- [56] F.G. Arcella y F.H. Froes, *Jom* 52 (5) (2000) 28-30.
- [57] D. H. Abbott y G. G. Arcella, *Adv. Mater. Process.* 153 (5) (1998) 29-30.
- [58] I. Polmear, *Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals*, 4<sup>th</sup> Edition, Butterworth-Heinemann, UK, 2006, pp. 1-28.
- [59] J.C. Williams, *Mat. Sci. Eng. A* 263 (1999) 107-111.
- [60] P.J. Blau, B.C. Jolly, J.QU, W.H. Peter y C.A. Blue, *Wear* 263 (7-12) (2007) 1.202-1.211.
- [61] Y. Kosaka, S.P. Fox, K. Faller y S.H. Reichman, *Symposium on Cost Affordable Titanium*, 2004 TMS Annual Meeting, F.H. Froes, M. Ashraf Imam, and Derek Fray (Eds.), EE.UU., 2004, pp. 69-76.
- [62] R. Stringer, *Metal Powder Rep.* 64 (3) (2009) 8-9.
- [63] R. Felton, P. Imgrund, F. Petzoldt, V. Friederici, D. Busquets-Mataix, L. Reig, V. Amigó y J.A. Calero, *Metal Powder Rep.* 64 (3) (2009) 12-17.
- [64] M. Hull, *Powder Metall.* 47 (1) (2004) 12-14.
- [65] J.W. Adams, W.N. Roy, V.A. Duz y V.S. Moxson, *Low Cost Titanium Powder Metallurgy Components for Armor and Structural Applications*, Titanium 2006, International Titanium association, San Diego, California, EE.UU., 2006.
- [66] Y. Liu, L.F. Chen, H. P. Tang, C.T. Liu, B. Liu y B.Y. Huang, *Mat. Sci. Eng. A* 418 (2006) 25-35.
- [67] P.G. Esteban, E.M. Ruiz-Navas, L. Bolzoni y E. Gordo, *Proceedings Euro PM2007 - Lightweight & Porous Materials*, vol. 2, Toulouse, France, 2007, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, 2007, pp. 353-358.
- [68] P.G. Esteban, E.M. Ruiz-Navas, L. Bolzoni y E. Gordo, *Metal Powder Rep.* 63 (4) (2008) 24-27.
- [69] O.M. Ivasishin, *Mater. Forum* 29 (2005) 1-8.
- [70] P. García, Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [71] Guide to Engineered Materials, *Adv. Mater. Process.* (2001) 148-150.