



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la reactividad del titanio
con partículas de adición por vía
pulvimetalúrgica.**

AUTORA:

Fátima Romero Sanchis

DIRECTOR:

Vicente Amigó Borrás



Valencia, Diciembre 2015

Agradecimientos

Ante todo quería expresar mi agradecimiento a mi director, el Dr. D. Vicente Amigo Borrás, por todos los años de formación, enseñanzas y consejos que me ha dedicado, por su apoyo y especialmente por su paciencia.

Agradecer también a todos los compañeros del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales que me ayudaron y/o apoyaron.

Dar las gracias por su colaboración al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, al Instituto Tecnológico Metalmecánico (AIMME) de Paterna, y al Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona.

Y finalmente mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que en algún momento se cruzaron en mi camino y me tendieron su mano, en especial a mi marido Miguel.

Resumen

El titanio es un material que ofrece valiosas propiedades, como su baja densidad, gran resistencia mecánica y a la corrosión, buen comportamiento a elevadas temperaturas y biocompatibilidad. Estas propiedades son las responsables del creciente empleo a nivel industrial del titanio, de sus aleaciones y de sus compuestos. Por otro lado entre las diferentes vías por las que se puede procesar este material se encuentra la pulvimetalurgia convencional, ofreciendo las ventajas de un proceso de transformación en estado sólido, que permite reducir la posible reactividad de los materiales intervinientes, y estando considerado un proceso que reduce considerablemente los costes de producción, por estar clasificado dentro de los llamados "near net shape" o procesos cuya forma es cercana a la final.

En este trabajo se ha planteado el empleo de la técnica pulvimetalúrgica convencional, de compactación y sinterización, para procesar polvo de titanio puro comercial al que se le han incorporado diferentes porcentajes de partículas, de diversos tipos de compuestos de titanio (TiC, TiN y TiSi₂). El objetivo ha sido estudiar la reactividad resultante entre las partículas de adición y la matriz de titanio puro, y su influencia sobre determinadas propiedades finales de los materiales obtenidos; evaluando, simultáneamente, la respuesta al uso de diferentes temperaturas de sinterización. Adicionalmente, en este trabajo se ha realizado, de forma introductoria, un estudio del estado del arte de los actuales desarrollos en la obtención de materiales compuestos base titanio y similares, así como de los principales procesos pulvimetalúrgicos empleados en los últimos tiempos.

La investigación se ha realizado empleando diversas técnicas de caracterización para estudiar los materiales procesados. Por un lado se han evaluado la densificación y contracciones experimentadas, la porosidad interna e interconectada conseguidas, la dureza de los materiales en general, y la microdureza y nanodureza presentada por cada una de las fases formadas; mediante ensayos de flexión se ha investigado la resistencia, tenacidad, deformación y módulo elástico a flexión presentados por los materiales procesados; se ha evaluado el módulo de Young y coeficiente de Poisson mediante el empleo de ultrasonidos; y mediante ensayos tribológicos se han evaluado su coeficiente de fricción y tasa de desgaste. Por otro lado se han realizado caracterizaciones microestructurales a través de microscopía óptica y electrónica empleando técnicas de microanálisis EDS y EBSD, para poder determinar metalúrgicamente la reactividad producida durante el proceso entre la

matriz de titanio y los materiales adicionados, así como la formación de fases y estructuras cristalinas formadas. Y finalmente este estudio microestructural se ha complementado con análisis mediante calorimetría diferencial de barrido que permiten conocer las posibles transformaciones de fase que han tenido lugar.

Los estudios realizados han permitido concluir que la vía pulvimetalúrgica convencional permite la obtención de materiales compuestos y aleaciones base titanio que ofrecen propiedades de interés industrial. Se ha evaluado la diversa reactividad ofrecida por los diferentes materiales adicionados, y se ha podido determinar la influencia de esta reactividad sobre las microestructuras y fases metalúrgicas formadas durante el proceso, así como el impacto y relación de estas formaciones microestructurales con propiedades mecánicas y tribológicas de los materiales procesados.

Resum

El titani és un material que ofereix valuoses propietats, com una baixa densitat, gran resistència mecànica i resistència a la corrosió, bon comportament a elevades temperatures i biocompatibilitat. Aquestes propietats són les responsables del creixent ús a nivell industrial del titani, dels seus aliatges i dels seus compostos. D'altra banda, entre les diferents vies per les quals es pot processar aquest material es troba la pulvimetal·lúrgia convencional, la qual ofereix els avantatges d'un procés de transformació en estat sòlid, que permet reduir la possible reactivitat dels materials intervinents. A més a més, es considera que aquest redueix considerablement els costos de producció, per estar classificat dins dels anomenats "near net shape" o processos de forma propera a la final.

En aquest treball s'ha plantejat l'ús de la tècnica pulvimetal·lúrgica convencional, de compactació i sinterització, per a processar pols de titani pur comercial al qual se li han incorporat diferents percentatges de partícules de diversos tipus de compostos de titani (TiC, TiN i TiSi₂). L'objectiu ha estat estudiar la reactivitat resultant entre les partícules d'addició i la matriu de titani pur, i la seva influència sobre determinades propietats finals dels materials obtinguts; avaluant, simultàniament, la resposta a l'ús de diferents temperatures de sinterització. Addicionalment, s'ha realitzat, de forma introductòria, un estudi de l'estat de l'art dels actuals desenvolupaments en l'obtenció de materials compostos base titani i similars, així com dels principals processos pulvimetal·lúrgics emprats en els últims temps.

La investigació s'ha realitzat emprant diverses tècniques de caracterització per estudiar els materials processats. D'una banda, s'han avaluat la densificació i contraccions experimentades, la porositat interna i interconnectada aconseguides, la duresa dels materials en general, i la microduresa i nanoduresa presentada per cadascuna de les fases formades; mitjançant assajos de flexió s'ha investigat la resistència, tenacitat, deformació i mòdul elàstic a flexió presentats pels materials processats; s'ha avaluat el mòdul de Young i coeficient de Poisson mitjançant l'ús d'ultrasons; i mitjançant assajos tribològics s'han avaluat el seu coeficient de fricció i taxa de desgast. D'altra banda s'han realitzat caracteritzacions microestructurals a través de microscòpia òptica i electrònica emprant tècniques de microanàlisi EDS i EBSD, per poder determinar metal·lúrgicament la reactivitat produïda durant el procés entre la matriu de titani i els materials adicionats, així com la formació de fases i estructures cristal·lines formades. I finalment, aquest estudi microestructural s'ha complementat amb anàlisis mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat que permeten conèixer les possibles transformacions de fase que han tingut lloc.

Els estudis realitzats han permès concloure que la via pulvimetal·lúrgica convencional permet l'obtenció de materials compostos i aliatges base titani que ofereixen propietats d'interès industrial. S'ha avaluat la diversa reactivitat oferta pels diferents materials addicionats, i s'ha pogut determinar la influència d'aquesta reactivitat sobre les microestructures i fases metal·lúrgiques formades durant el procés, així com l'impacte i relació d'aquestes formacions microestructurals amb propietats mecàniques i tribològiques dels materials processats.

Abstract

Titanium is a material that offers valuable properties such as low density, high strength, good chemical and high temperatures corrosion resistance, and biocompatibility. These properties have contributed to the industrial increasing use of titanium, its alloys and its metal matrix composites. The use of Powder metallurgy technique has become more popular as a technique to processes titanium and titanium alloys. Powder metallurgy is a solid state technique, this attribute reduces not only reactivity among the different materials, but also production costs by being a process "near net shape".

Conventional powder metallurgy route, compact and sintering process, has been used in this thesis to produce commercially pure titanium powder with different added particles. The particles that have been added are TiC, TiN and TiSi₂. The objective of this thesis was to study the reactivity between the particles added and the pure titanium matrix. The influence of these reactivity on microstructure and mechanical and tribological properties have been analyzed, and in addition the influence of different sintering temperatures have been evaluated too. On the other hand a work collection of present techniques to produce titanium matrix composites and current powder metallurgy processes have been done.

Different properties as densification, shrinkage and porosity, in processed materials, have been studied. Furthermore hardness, microhardness and nanohardness of these materials and their different phases have been evaluated too. Flexural strength, toughness, deformation and flexural modulus have been calculated with flexural test. The Young's modulus and Poisson's ratio have been evaluated by ultrasound technique. On the other hand, frictional coefficient and wear rate of these materials have been analyzed with tribological test. Microstructural characterization by optical and electron microscopy, using EDS microanalysis and EBSD techniques, have been made. To end differential scanning calorimetry and termogravimetry have been employed to study phase transformations produced and oxidations process.

These research have concluded that conventional powder metallurgy route is an interesting technique to produce titanium matrix composites and titanium alloys, and offers interesting industrial properties.

Reactivity between titanium matrix and added particles have been studied, and his influence in mechanical and tribological properties, microstructure and phases formed have been evaluated.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Justificación.	1
1.2. Objetivos.	3
1.3. Aportaciones de la tesis	4
2. ESTADO DEL ARTE	7
2.1. Introducción a los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)	7
2.1.1. Introducción	7
2.1.2. Tipos de materiales empleados como matrices	9
2.1.3. Métodos de fabricación.	12
2.1.3.1. Procesos en estado líquido o semilíquido.	13
2.1.3.2. Procesos en estado sólido.	18
2.1.3.2.1. Procesos pulvimetalúrgicos (PM).	18
2.1.3.2.2. Consolidación por difusión o “difusión bonding”.	26
2.1.4. Aplicaciones de los MMCs	27
2.2. Materiales compuestos de matriz de titanio (Ti-MMCS) reforzados con partículas.	30
2.2.1. El titanio como matriz para MMCS	30
2.2.1.1. Propiedades del titanio	31
2.2.1.2. Estructura del titanio	34
2.2.1.3. Efectos de las impurezas en la matriz de titanio	37
2.2.2. Compuesto de titanio como partículas de refuerzo para Ti-MMCS.	39
2.2.2.1. Carburo de titanio	39
2.2.2.2. Nitruro de titanio.	43
2.2.2.3. Disiliciuro de titanio	47
2.2.3. Propiedades de los materiales compuestos base titanio reforzados con partículas	50
2.2.3.1. Influencia de la cantidad de partículas.	51
2.2.3.2. Influencia de la morfología de las partículas	51
2.2.3.3. Influencia del tamaño de las partículas	52
2.2.3.4. Influencia de la distribución de las partículas	52
2.2.3.5. La interfase matriz/refuerzo.	52
2.2.3.6. Influencia del refuerzo en la estructura.	54
2.2.4. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos base titanio reforzados con partículas.	55
2.2.4.1. Mecanismo de endurecimiento.	55
2.2.4.2. Módulo de elasticidad.	56
2.2.4.3. Límite elástico	57
2.2.4.4. Resistencia mecánica	57

2.2.4.5. Alargamiento	58
2.2.5. Aplicaciones de los Ti-MMCs.	59
2.3. Proceso pulvimetalúrgico para la obtención de Ti-MMCs.	64
2.3.1. Ventajas limitaciones de los procesos pulvimetalúrgicos. . .	66
2.3.2. Etapa de los procesos pulvimetalúrgicos	68
2.3.3. Obtención de polvo de titanio	68
2.3.4. Mezcla de polvos.	75
2.3.5. Compactación de polvos.	78
2.3.5. Sinterización	84
3. PLANIFICACIÓN.	89
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	97
4.1. Selección del material utilizado como matriz.	97
4.2. Selección de los materiales de adición utilizados.	99
4.3. Selección de parámetros del proceso de fabricación	101
4.3.1. Mezcla de los polvos.	103
4.3.2. Compactación de los polvos.	104
4.3.3. Sinterización de los compactos.	105
4.4. Caracterización de los polvos	106
4.4.1. Caracterización de la forma y tamaño de las partículas. . . .	106
4.4.2. Caracterización de la densidad aparente	107
4.4.3. Caracterización de la fluidez.	108
4.4.4. Caracterización de la compresibilidad.	108
4.5. Caracterización física y geométrica.	109
4.5.1. Caracterización de la contracción, densificación	109
4.5.2. Caracterización de densidad por Arquímedes.	109
4.5.3. Caracterización de la porosidad	110
4.6. Caracterización mecánica y tribológica.	111
4.6.1. Ensayo de resistencia a flexión.	111
4.6.2. Determinación del módulo elástico por ultrasonidos.	112
4.6.3. Determinación del módulo de Young a partir de la porosidad y el factor de forma	115
4.6.4. Ensayo de dureza.	115
4.6.5. Ensayo de microdureza.	116
4.6.6. Ensayo de nanoindentación	116
4.6.7. Caracterización tribológica.	121
4.7. Caracterización microestructural.	123
4.7.1. Microscopía óptica	123
4.7.2. Microscopía electrónica.	125
4.7.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	125
4.7.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). EBSD	127
4.7.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG)..	132

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	135
5.1. Caracterización física y geométrica.	135
5.1.1. Densificación.	135
5.1.2. Contracción.	138
5.1.3. Porosidad	140
5.2. Caracterización mecánica y tribológica.	144
5.2.1. Ensayos de resistencia a de flexión	144
5.2.1.1. Análisis fractográfico.	152
5.2.2. Módulo elástico por ultrasonidos.	155
5.2.3. Módulo de young a partir de la porosidad y el factor de forma.	158
5.2.4. Ensayo de dureza.	159
5.2.5. Ensayo de microdureza.	160
5.2.6. Caracterización mediante nanoindentación.	162
5.2.7. Caracterización tribológica.	168
5.2.7.1. Coeficiente de rozamiento.	168
5.2.7.2. Tasa de desgaste.	170
5.2.7.3. Estudio superficial de las pistas de desgaste	172
5.3. Caracterización microestructural.	177
5.3.1. Materiales reforzados con TiC	177
5.3.2. Materiales reforzados con TiN.	192
5.3.3. Materiales reforzados con TiSi ₂	204
5.3.4. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG).	215
6. CONCLUSIONES	219
6.1. Conclusiones generales.	219
6.2. Conclusiones particulares	220
6.2.1. Materiales obtenidos por adición de partículas de TiC. .	220
6.2.2. Materiales obtenidos por adición de partículas de TiN. .	222
6.2.3. Materiales obtenidos por adición de partículas de TiSi ₂ . .	223
7. FUTURAS INVESTIGACIONES	227
8. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS	229
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	233

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1. JUSTIFICACIÓN

Los procedimientos modernos de diseño tienden a incrementar la eficiencia estructural a través de reducciones en el peso o de incrementos en la relación resistencia/peso, conocida como *resistencia específica*. Los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMCs) presentan propiedades físicas y mecánicas muy interesantes, tales como mayores módulos específicos, resistencias y estabilidades dimensionales que las correspondientes matrices sin reforzar. Las propiedades físicas, mecánicas, tribológicas y químicas que pueden obtenerse con los MMCs los han convertido en candidatos muy atractivos para ser empleados en la industria aeroespacial, automotriz y en otras muchas aplicaciones. Recientemente, los MMCs reforzados con partículas han atraído la atención de los investigadores debido a su bajo costo y sus propiedades isotrópicas características.

Por otro lado, el ritmo tan extraordinario de aumento de la producción y empleo del titanio se debe a las valiosas propiedades que ofrece, como su baja densidad, gran resistencia mecánica y a la corrosión, buen comportamiento a elevadas temperaturas y biocompatibilidad. Estas propiedades son pues las responsables de que se realice cada vez un mayor uso del titanio, de sus aleaciones y de sus compuestos en las diferentes industrias en las que están

creciendo sus aplicaciones como son la aeroespacial, la química, la biomédica, la arquitectura, la industria de generación de energía, la marina, la de transporte así como la industria deportiva, decorativa e incluso de joyería. Es por tanto por este motivo, que un creciente grupo de los trabajos de investigación sobre MMCs se está dirigiendo al titanio y a sus aleaciones como materiales constituyentes de la matriz, constituyendo un grupo de creciente investigación y desarrollo.

El primer paso en la secuencia de obtención de MMCs reforzados con partículas es la selección adecuada del refuerzo y de la aleación matriz. En la mayoría de los casos, los principales criterios de selección involucran cuatro aspectos fundamentales como funcionalidad, procesabilidad, costo y disponibilidad. Mientras los requerimientos de propiedades físicas y mecánicas pudieran limitar las alternativas de selección, la reactividad química de los refuerzos ya sea durante la fabricación o durante el servicio, frecuentemente determinará la combinación final refuerzo-matriz.

En un esfuerzo por optimizar la estructura y las propiedades de los materiales compuestos base titanio reforzados con partículas se están desarrollando en la actualidad diversas técnicas alternativas. Entre los requisitos que debe satisfacer un proceso para obtención de Ti-MMCs con refuerzo en forma de partículas se puede mencionar:

- ♦ Permitir el refuerzo sin rotura.
- ♦ Consolidar el compuesto con una mínima degradación del refuerzo.
- ♦ Mantener una adecuada distribución de las partículas.
- ♦ Alcanzar una óptima densificación en el compuesto.
- ♦ Permitir tratamientos posteriores.
- ♦ Minimizar la variabilidad del producto, garantizando estándares de calidad.
- ♦ Posibilitar la producción en serie.
- ♦ Posibilitar los procesos de unión.
- ♦ Mantener costes competitivos.

Estas condiciones son satisfechas en muchas ocasiones por los procesos pulvimetalúrgicos, lo que los hace adecuados para producir Ti-MMCs. La reacción entre el refuerzo y la matriz puede conducir a muchas complicaciones durante la producción de MMCs mediante procesos de fase líquida, debido a las altas temperaturas involucradas; por lo que los procesos en estado sólido son adecuados para formar componentes en los que se minimizan tales reacciones, además de reducir el mecanizado; con lo que se reducen los costes marginales; fijos y variables, relativos al material (minimización de material de residuo, facilidad de manipulación, mayor control); relativos al procesado (mano de obra, energía, control de calidad); relativos al almacenamiento, etc. Este contexto motiva la realización de estudios encaminados hacia el desarrollo de la tecnología pulvimetalúrgica del Ti, desde el proceso de obtención de polvo de Ti, pasando por las etapas de conformado y las etapas finales de procesado, todas ellas con el objetivo de disminuir el coste del producto final.

En suma, el empleo de este tipo de refuerzo en este trabajo se fundamenta en las siguientes premisas:

- ♦ El uso de compuestos de titanio como agentes de refuerzo en matrices de titanio se encuentra todavía poco explorado hasta la fecha.
- ♦ Existe disponibilidad de tales compuestos en el mercado, existiendo diversos proveedores potenciales.
- ♦ Al ser las densidades de los compuestos elegidos muy similares a las de la aleación de titanio y considerando sus porcentajes de adición, no se modifica substancialmente la densidad global del material.

La investigación abordada en esta tesis pretende estudiar la reactividad de una matriz de titanio a la que se incorporan partículas de TiC, TiN y TiSi₂, mediante compactación y sinterización de polvos, a fin de analizar su relación estructura-propiedades-procesado, con perspectivas a futuras aplicaciones, fundamentadas en las fortalezas y debilidades (aptitudes y limitaciones) del material obtenido y de la ruta de procesado empleada con respecto a materiales similares obtenidos por otras vías, y a abrir nuevas líneas de investigación para este grupo de materiales cuyas aplicaciones potenciales son muchas y que sin embargo se encuentran tan relativamente poco estudiados.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es estudiar la reactividad entre el titanio como matriz de materiales compuestos y partículas de adición constituidas por compuestos de titanio (TiC, TiN, TiSi₂) mediante proceso de compactación y sinterización de polvos, y analizar la influencia del tipo, cantidad y distribución del refuerzo sobre las propiedades finales del material compuesto obtenido, así como la influencia de las diferentes temperaturas de sinterización aplicadas al proceso de obtención de dichos materiales compuestos.

Para conseguir este objetivo genérico es necesario abordar diferentes objetivos particulares entre los que podemos citar:

- Justificar la tesis, como resultado de la relevancia en la funcionalidad, costes, facilidad de manufactura y disponibilidad de los materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas de compuestos de titanio producidos por compactación y sinterización de polvos.
- Realizar una revisión bibliográfica de los desarrollos de estos materiales y otros semejantes, a fin de establecer el estado del arte de los mismos.
- Seleccionar las variables a estudiar durante el procesado y caracterización de los Ti-MMCs producidos.
- Caracterizar los polvos empleados tanto para la matriz como para los refuerzos.

- Analizar la influencia del tipo y cantidad de refuerzo en los materiales compuestos obtenidos.
- Analizar la influencia de la temperatura de sinterización aplicada en los materiales compuestos obtenidos.
- Estudiar la estructura, propiedades mecánicas, propiedades tribológicas, cambios dimensionales y reactividad matriz-refuerzo de los diversos materiales compuestos obtenidos.
- Encontrar las correlaciones entre las diferentes variables de proceso, las diferentes fases y estructuras microestructurales formadas, y las propiedades analizadas.
- Y todos ellos diseñando un plan de trabajo que puede concluirse de manera ordenada, lógica, coherente, eficiente y eficaz.

1.3. APORTACIONES DE LA TESIS

Con la investigación realizada en el desarrollo de esta tesis se consigue correlacionar la influencia de diferentes porcentajes de adición de partículas de compuestos de titanio para la elaboración de diversos materiales compuestos y aleaciones, y algunas de las principales propiedades físicas, mecánicas, mecánicas y microestructurales de estos.

Así mismo también se consigue correlacionar la influencia de diferentes temperaturas aplicadas en la etapa de sinterización, del proceso pulvimetalúrgico empleado, con esas mismas propiedades.

De forma adicional se han medido las variaciones dimensionales derivadas del proceso empleado y se ha estudiado el nivel de porosidad obtenida, correlacionado estas variaciones tanto con la variación volumétrica composicional como con las diversas temperaturas de procesado.

Se ha realizado un estudio tribológico de los materiales procesados y se ha correlacionado el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste obtenidos con las diversas variables de procesado.

Y finalmente, el estudio microestructural de los materiales obtenidos y la aplicación de técnicas de análisis composicional, EBSD, DSC-TG y de nanoindentación, han permitido también correlacionar las propiedades mecánicas, dimensionales y tribológicas a estudio, con la presencia de diferentes elementos y fases producto del desarrollo del proceso, correlacionando la influencia de los diferentes procesos de reacción y difusión obtenidos entre el material matriz de titanio y las diferentes partículas de compuestos.

En paralelo, y de forma introductoria al trabajo realizado, se presenta como aportación una recopilación y estado del arte de los principales procesos y técnicas empleados en la actualidad para la fabricación de materiales compuestos,

acompañados de una breve descripción de los mismos. Así como los principales procesos y técnicas empleadas para el trabajo en pulvimetalurgia del titanio a nivel mundial, tanto industrialmente como a nivel de prototipo.

Capítulo 2

ESTADO DEL ARTE

2.1. INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA MMCS.

2.1.1. INTRODUCCIÓN

En su más amplia acepción, un material compuesto puede ser definido como una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos, que poseen una frontera reconocible entre ellos. Sin embargo, el concepto de material compuesto se suele restringir a aquellos materiales que contienen un refuerzo (como fibras o partículas) embebidas por un material de unión (matriz). Los constituyentes mantienen sus propias características, esto es, no se disuelven o mezclan completamente entre ellos aunque actúan conjuntamente. Normalmente, los componentes pueden ser físicamente identificados y exhiben una frontera o "interface" entre ellos (Reinhart 1989)

Dentro de esta clasificación generalista, se engloban los tres grupos principales de materiales compuestos objeto de estudio en la comunidad científica en los últimos años. Estos son los materiales compuestos de matriz polimérica (Polymer Matrix Composites, PMCs), de matriz metálica (Metal Matrix Composites, MMCs) (Clyne 1993, Miracle 2005, Ward-Close et al. 1999a), y de matriz cerámica

(Ceramic Matrix Composites, CMCs). Aunque en definición se pueden considerar como materiales compuestos, el tipo de matriz y refuerzo utilizado les confiere unas propiedades distintas entre sí, y por tanto la mayoría de las veces unos u otros se utilizan en distintas aplicaciones.

Una cuestión que subyace en esta definición de materiales compuestos es saber hasta que punto las propiedades deseables de los dos o más constituyentes pueden combinarse, sin acentuar seriamente sus inconvenientes. Dentro del contexto de los MMCs, el objetivo debe basarse en la combinación de la buena ductilidad y conformabilidad de la matriz, con la resistencia y capacidad de carga del refuerzo, o bien la unión de la alta conductividad térmica de la matriz con la baja expansión térmica del refuerzo (Miracle 2005).

El diseño óptimo de un componente lleva aparejada la selección de ciertas propiedades que debe cumplir. Ashby (Ashby 1993), ha desarrollado una serie de procedimientos de selección de materiales compuestos a través de unos índices de selección, que proporcionan diversas combinaciones matriz-refuerzo y que pueden cumplir con las condiciones de partida. Sin embargo, este método que sirve para identificar el potencial posible alcanzado mediante la combinación de propiedades del refuerzo y la matriz en un material compuesto, no tiene en cuenta la posibilidad de que este compuesto pueda ser producido dentro de unos costes razonables o incluso fabricado.

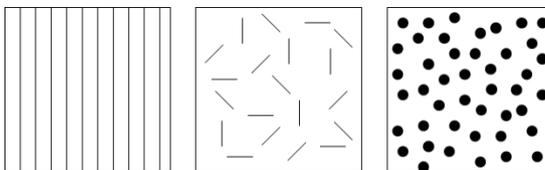


Figura 2.1. Representación esquemática de los distintos tipos de refuerzos usados en los materiales compuestos: a) Fibras continuas, b) Fibras cortas o "whiskers", c) Partículas

Dependiendo de la base de comparación considerada, los MMCs ofrecen una serie de ventajas de gran importancia sobre el material sin reforzar, siendo en algunos casos la única forma de alcanzar ciertas propiedades o combinación de ellas (Poletti et al. 2008, Tjong, Mai 2001). Los materiales

compuestos reforzados con partículas o fibras, cortas y largas, proporcionan un incremento substancial en el módulo elástico (o rigidez) del material figura 2.1. En los segundos, además, esto viene acompañado de un considerable aumento de la resistencia a la tracción en la dirección de la fibra. Aunque la densidad total del compuesto puede verse incrementada por la presencia de refuerzos de mayor peso específico que la matriz, los incrementos en resistencia y rigidez son suficientes para conseguir que las propiedades mecánicas específicas de los MMCs sean muy superiores a las del metal base.

En los últimos años los diseñadores han empezado a considerar tanto los PMCs como los MMCs como alternativas a los materiales convencionales para una determinada aplicación industrial (Casati R., Vedani M. 2014). Aunque el grado de desarrollo de los primeros les confiere una mayor aplicabilidad estructural

en el diseño de piezas y componentes, se puede describir una serie de ventajas de los segundos sobre éstos:

- Mayor resistencia a altas temperaturas.
- Resistencia al fuego.
- Mayor rigidez y resistencia transversal (debido a las propiedades de la matriz).
- No se produce la pérdida de componentes volátiles.
- No hay absorción de agua.
- Elevada conductividad térmica y eléctrica.
- Mayor resistencia a las radiaciones.
- Posibilidad de procesarse por técnicas de conformado de materiales.

Pero aunque estas ventajas pudieran parecer importantes, las investigaciones futuras deberán encontrar soluciones o minimizar la serie de inconvenientes que presentan estos materiales en su utilización en la industria en general. Entre estas desventajas, cabe destacar las siguientes:

- Alto coste.
- Falta de una adecuada base de datos sobre propiedades de estos materiales.
- Falta de experiencia en fabricación y servicio.
- Aspectos anisotrópicos de los MMCs reforzados con fibra continua.
- Problemas relacionados con la fatiga térmica.
- Reducida ductilidad y tenacidad.
- Dificultad de realización de procesos de fabricación, mecanizado y unión.
- Problemas de reactividad entre diversas matrices y refuerzos.
- Problemas de mantenimiento y reparación en servicio.
- Limitaciones impuestas por los refuerzos comercialmente disponibles.
- Falta de métodos de ensayos no destructivos para asegurar la calidad.

2.1.2. TIPOS DE MATERIALES EMPLEADOS COMO MATRICES

Las funciones que cumple la matriz metálica en los materiales compuestos son las siguientes (Erich 1986; Lindroos, Talvitie 1995):

- Repartir y transmitir las cargas de los elementos de refuerzo. En general, para que la transmisión sea óptima, la matriz debe reformarse plásticamente para tensiones netamente inferiores a las que está sometido el compuesto, y que su deformación sea inferior a la correspondiente de rotura.
- Proteger las fibras o partículas del ambiente exterior (aire, humedad, etc.)

- Propiciar la unión solidaria de los elementos que constituyen el refuerzo, unir las fibras entre ellas pero separarlas para evitar la transmisión de grietas a través de la matriz, sobre todo en el caso de un refuerzo con fibras continuas.
- Por último, las condiciones de utilización particulares del compuesto pueden exigir que la matriz presente buena resistencia a la corrosión o a la oxidación, o una buena resistencia en caliente.

En la práctica, son numerosos los materiales o aleaciones que se emplean en la fabricación de MMCs, bien en estado de desarrollo (Tjong, Mai 2001) o bien industrialmente. Las aleaciones más comúnmente empleadas como matriz en materiales compuestos de matriz metálica son las aleaciones ligeras, cuya aplicación en estos materiales se describe a continuación.

El aluminio y sus aleaciones.

El aluminio y sus aleaciones (principalmente aquellas endurecibles por precipitación, esto es, de las series 2XXX, 6XXX, 7XXX) son los materiales más utilizados en las investigaciones sobre materiales compuestos de matriz metálica que lleva a cabo la comunidad científica (Babalola et al. 2014).

Las propiedades del aluminio que hacen de este metal y sus aleaciones los más económicos y atractivos para una gran variedad de usos son su apariencia, ligereza, alta conformabilidad, propiedades físicas y mecánicas y resistencia a la corrosión. El aluminio tiene una densidad aproximadamente de un tercio que la del acero, por lo que su relación resistencia-peso es muy atractiva aunque sus características mecánicas son comparativamente bajas. El aluminio además presenta conductividad térmica y eléctrica muy elevadas, y es un material con propiedades paramagnéticas.

El titanio y sus aleaciones.

El titanio es un importante metal estructural, aunque su utilización como tal se base en aplicaciones aeroespaciales, debido a su alto coste. Es más denso que el aluminio pero tiene una menor relación de resistencia/peso y rigidez/peso en comparación con los aceros. Todo ello, unido a su punto de fusión y buena resistencia a la corrosión y oxidación, hacen del titanio y de los materiales compuestos basados en el mismo el material ideal para su aplicación en industrias como la aeroespacial (Hehmann, Froes 1994; Ranganath 1997; Kim 2005; Kim, Choi 2004)).

Actualmente, sin embargo, no ha aparecido todavía un refuerzo cerámico idóneo para ser utilizado con matrices de titanio. Esto es debido a la extremada reactividad de la matriz con los refuerzos comúnmente utilizados (Bolton, Becker 1998). Así, el SiC está lejos de ser el refuerzo ideal, ya que la capa de reacción

que se forma lo hace de una manera muy rápida y resulta muy negativa para las propiedades mecánicas, Se ha observado que durante el procesado a elevadas temperaturas las reacciones entre la matriz y el refuerzo son difíciles de evitar, lo que deteriora las propiedades del compuesto obtenido (Warrier, Lin 1993). Sin embargo, este refuerzo es el más interesante para ser utilizado en forma de fibras largas, con el fin de mejorar la resistencia frente a creep, por lo que es necesario utilizar las fibras de refuerzo con un recubrimiento que evite o disminuya al menos la reactividad con la matriz. Por otro lado, la demanda de recubrimientos restringe la aplicación de refuerzos discontinuos. Todos estos factores influyen en que el coste final de producción de este tipo de materiales sea elevado (Kim, Y Chung 1998, Ranganath 1997). Sin embargo, últimamente se le está dando cierto énfasis al desarrollo y estudio de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas, para su aplicación en piezas sometidas a desgaste (engranajes, rodamientos y ejes), a erosión-corrosión (conductos) y a creep (piezas de motores) (Froes 2013).

El magnesio y sus aleaciones.

Los materiales compuestos basados en matrices de magnesio y sus aleaciones se han desarrollado de acuerdo con criterios similares a los de las aleaciones de aluminio, aunque presentan graves problemas de corrosión (Yang et al. 2008). El Mg es el más ligero de los metales estructurales (un 35% todavía más ligero que el Al), está presente en una gran gama de aleaciones y es relativamente fácil de colar. Además, las propiedades mecánicas y rigidez de los Mg-MMCs son comparables con los materiales base aluminio (Ye, Liu 2004). Sin embargo las propiedades frente a la corrosión de este material son pobres, aunque este problema se puede minimizar mediante técnicas de pintura y recubrimiento. Por otro lado, recientes avances en la tecnología de Mg-MMCs, con matrices de alta pureza, han mejorado substancialmente las características de corrosión de los Mg-MMCs (Jayakumar J. et al. 2012). Pese a todo no son utilizados en ambientes muy corrosivos.

La estabilidad termodinámica del magnesio con respecto a los refuerzos basados en carbono es muy elevada. Esto es debido a que el magnesio es un metal muy reactivo, con una elevada afinidad por el oxígeno, por lo que no posee un carburo estable. De este modo, cuando se utilizan fibras de carbono o partículas de SiC como refuerzo en la fabricación de Mg-MMCs, no se produce una reacción entre la matriz y el refuerzo, que pudiera suponer la degradación de este último (Clyne 1993). Sin embargo, cuando como refuerzos se utilizan óxidos, se produce una reacción muy fuerte con el magnesio por la formación de MgO o espinelas del tipo $MgAl_2O_4$.

Otras matrices

Recientemente se han desarrollado materiales compuestos utilizando como matrices metales y aleaciones de mayor densidad. Entre ellos destacan los siguientes:

- **Base hierro.** Esta matriz es utilizada en general para reducir costes en componentes resistentes al desgaste en la industria química y en industrias de procesado (Hathaway R.M. et al. 1997, Parashivamurthy et al. 2001, Whittaker D. 2013).
- **Base cobre.** En este caso se busca aumentar las características mecánicas de manera notable, manteniendo las propiedades de conductividad eléctrica y térmica en niveles importantes (Chrysanthou A., Erbaccio G. 1995).
- **Compuestos intermetálicos,** que han sido activamente desarrollados en los últimos años. Su resistencia a elevadas temperaturas y su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la ofrecida por los compuestos de matriz metálica. Entre los más prometedores materiales resistentes a altas temperaturas están los intermetálicos ordenados Ti_3Al y $TiAl$ (Froes et al. 1992, Larsen et al. 1992, Miracle et al. 1994, Yamaguchi et al. 1995), $NiAl$ (Amato, Yang 1994), Ni_3Al (Jung et al. 1993, Chen, Chung 1995) y $MoSi_2$ (Petrovic, Vasudevan 1992, Hardwick 1994, Newman et al. 1997). Poseen elevada resistencia, elevado módulo elástico y buena resistencia a la fluencia. La mayor desventaja de estos materiales es su baja ductilidad a temperatura ambiente, que se convierte en una dificultad de gran importancia en su procesado como componentes estructurales. Esta desventaja puede ser solucionada en parte mediante la utilización de refuerzos para obtención de materiales compuestos. De esta forma, la ductilidad de los intermetálicos puede ser mejorada mediante refuerzos con fibras continuas, aunque de nuevo surge el problema fundamental en este tipo de materiales de evitar la indeseable reacción entre la matriz y el refuerzo (Tjong, Mai 2001).

2.1.3. MÉTODOS DE FABRICACIÓN

A lo largo de los últimos años se han desarrollado una gran variedad de procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica (Ralph et al. 1997), y hoy en día todavía se siguen desarrollando. Estos procesos pueden ser subdivididos en procesos primarios de producción del material y en procesos secundarios de consolidación o conformación. Además, dentro del primer grupo, se puede hacer otra distinción según el estado en que se encuentra la matriz en un determinado momento del proceso de fabricación. De este modo tendremos procesos de fabricación en estado líquido o semilíquido y procesos de fabricación en estado sólido.

Tabla 2.1. Aplicación de diversos métodos de fabricación según el tipo de MMC.
Leyenda: procedimiento usual ✓, poco común *, no aplicable x.

Método de fabricación	Tipo de refuerzo			
	Continuo		Discontinuo	
	Monofilamento	Multifilamento	Whisker	Partículas
Colada por presión	*	✓	✓	*
Deposición por spray	✓	✓	x	✓
Colada con agitación	x	x	*	✓
Pulvimetalurgia	x	x	✓	✓
Consolidación por difusión	✓	x	x	x

Cada técnica tiene sus propias limitaciones en función de la forma y dimensiones de la pieza que se pretende fabricar, así como de la naturaleza del mismo compuesto (fundamentalmente relacionado con el tipo de refuerzo). En la tabla 2.1 se muestra los procesos de fabricación más utilizados así como su aplicabilidad para la producción de diferentes tipos de compuestos (Clyne 1993).

Como se puede apreciar en la tabla., existen hoy en día muchas técnicas aplicables a la fabricación de MMCs. La elección de una u otra vendrá determinada tanto por las características resistentes y microestructurales deseadas, como por la viabilidad del proceso con relación a la naturaleza del compuesto a fabricar.

Podemos por tanto, como se ha comentado con anterioridad, dividir los diferentes procedimientos de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica en dos grupos: los métodos de procesado en estado líquido o semilíquido, y los métodos de procesado en estado sólido.

2.1.3.1. Procesos en estado líquido o semilíquido.

Se han desarrollado gran cantidad de técnicas en las que la matriz llega a estar en estado líquido o semilíquido en alguna parte del proceso de fabricación. Este hecho favorece el íntimo contacto interfacial entre la matriz y el refuerzo y por lo tanto una unión más resistente. Las desventajas que presentan este tipo de procesos son la falta de mojado del refuerzo por la matriz (que impide una unión adecuada) y la aparición de reacciones entre la matriz y el refuerzo debido a las altas temperaturas que se utilizan (Rohatgi 1988).

Se han desarrollado técnicas paralelas con el fin de evitar estos problemas, como el recubrimiento de la fibras de refuerzo con un material adecuado, que favorezca el mojado de las mismas por la matriz así como evite su reacción con la fibra. Alternativamente, la composición de la matriz puede ser modificada con el fin de ayudar en los parámetros de fabricación, como aumentar la mojabilidad.

Los principales métodos de procesado en estado líquido o semilíquido desarrollados son:

- Colada con agitación (Compocasting, Stir casting o Melt Stirring)
- Reofusión (Rheocasting)
- Colada con presión (Squeeze casting)
- Infiltración líquido-metal (Melt infiltration)
- Obtención "in situ" del material de refuerzon (In-situ processing)
- Deposición por "Spray" (Spray forming)

Método de colada con agitación o "stir casting"

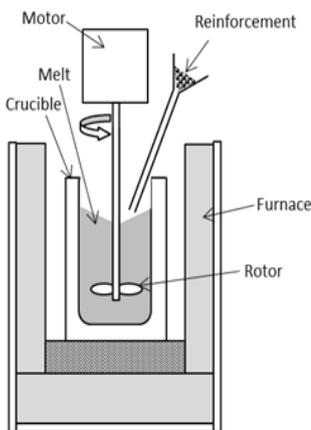


Figura 2.2. Esquema del proceso de colada con agitación (Asano et al. 2008)

Este método puede considerarse como el más económico de fabricación de MMCs, y consiste en la mezcla del metal fundido de la matriz con las partículas sólidas de refuerzo y dejar que solidifique (Hashim et al. 1999). La mezcla puede estar continuamente agitada mientras que se añade el refuerzo, de manera que se evite la decantación y por tanto segregación del mismo, figura 2.2. Este procedimiento puede ser realizado con equipamiento convencional, de una forma continua o semicontinua, lo que facilita las elevadas producciones.

El método de mezcla con el metal líquido es atractivo debido a que, en principio, puede usarse todas las rutas convencionales de procesamiento de metales y por ello se minimizan los costos (Pargunde et al. 2013). Sin embargo este procedimiento de fabricación no está exento de otro tipo de problemas, que pueden ser divididos en dos importantes áreas, aparte de las inherentes al proceso: la formación de heterogeneidades microestructurales y la presencia de reacciones químicas en la intercara. La fracción volumétrica de los refuerzos se encuentra también limitada por el método de mezcla debido a que la viscosidad del fluido se incrementa con el incremento de partículas y se transforma en un fluido no Newtoniano. La reología de los compuestos fundidos todavía no está bien comprendida, pero la viscosidad aumenta al incrementarse la fracción volumétrica de refuerzo o al disminuir el tamaño de partícula (Cornie et al. 1990), de modo que modo que los requerimientos de potencia necesaria para la mezcla limitan la cantidad de refuerzo a utilizar.

Reofusión o "rheocasting"

Las microestructuras desarrolladas por la agitación en estado semisólido se investigaron al inicio de la década de los 70. La estructura parcialmente

solidificada con una elevada viscosidad inhibe la separación y flotación de las partículas de refuerzo y puede emplearse para retener partículas de refuerzo en el estado pastoso (Valer et al. 1996). Este método, desarrollado por la Dow Chemical Company (Dow Chemical Company), se restringe a las aleaciones de elevados rangos de solidificación, ya que otras tendrían las mismas limitaciones que los métodos de mezcla en estado completamente líquido (Kang C.G. et al. 2006).

Este procedimiento consiste en la conformación de un material en estado parcialmente solidificado, es decir, donde las cantidades de fase líquida y sólida están delimitadas por las líneas de líquidus y sólidus del diagrama de fases. Presenta dificultades relacionadas con el carácter dendrítico de la solidificación, que provoca la imposibilidad de verter fácilmente la aleación en un molde, cuando la fracción solidificada tiene entre un 20 y un 30% aproximadamente. En este estado no puede sufrir deformaciones importantes sin aparición de grietas y segregación de las fases en estado líquido.

La introducción de un elevado esfuerzo de cizalla (tipo agitación mecánica) en el metal líquido durante la solidificación, impide la formación de esta estructura dendrítica, promoviendo la aparición de una estructura esferoidal.

El mayor problema de la fabricación de MMCs por reofusión es conseguir un mojado suficiente entre el baño metálico y el refuerzo. Debido al hecho de que el tiempo de contacto entre las partículas de refuerzo y el metal líquido puede ser realmente largo, la interacción entre los dos puede llegar a ser importante. El refuerzo elegido debe ser estable en contacto con el metal líquido, o bien las partículas cerámicas deben ser tratadas para proporcionar una capa protectora. La distribución de las partículas depende fundamentalmente del método de mezcla y de la velocidad de solidificación. Una variación del proceso de reofusión, es el proceso de forja en estado semisólido, descrito como un nuevo proceso emergente (Rosso M. 2012). En la figura 2.3 se presentan los esquemas de los procesos de rheocasting, thixoforming y thixocasting.

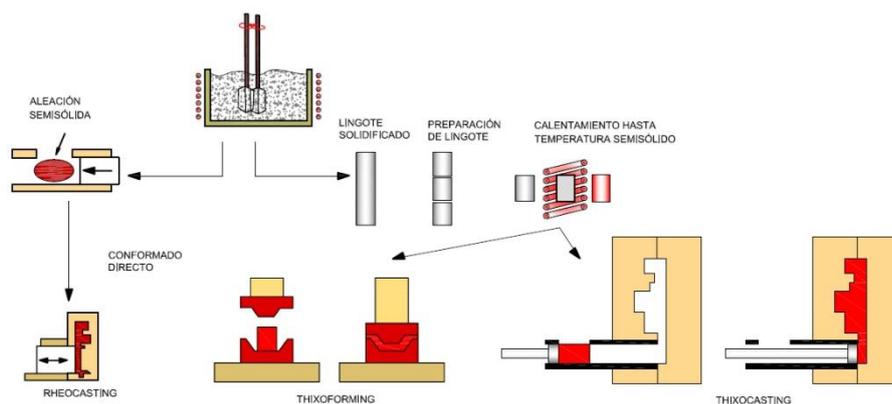


Figura 2.3. Esquemas de los procesos de rheocasting, thixoforming y thixocasting.

Colada con presión o “squeeze casting”

En este método de fabricación de MMCs los refuerzos más utilizados son whiskers de SiC y en general fibras cortas (Fukunaga 1988). Inicialmente se realiza una preforma con el material cerámico, usando, normalmente, un aleante. Esta preforma se coloca en una matriz adicionando a continuación el metal líquido, y seguidamente por aplicación de presión, éste se infiltra en la preforma (Toaz 1989), figura 2.4.

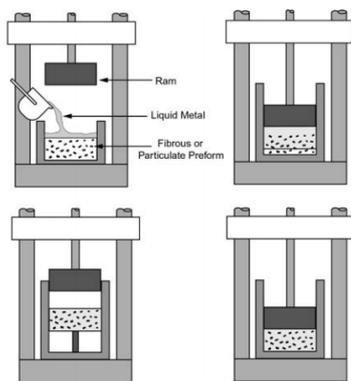


Figura 2.4. Esquema del proceso de colada o infiltración por presión, también conocido como squeeze casting (Rana et al. 2012).

Para obtener un producto de buena calidad es necesario un control cuidadoso de la temperatura de la preforma, el ciclo de presión, la temperatura del metal líquido y las condiciones de solidificación. La temperatura de la preforma y la del metal líquido influyen en la presión requerida para la infiltración del metal. Además, la aplicación de presión también produce una compresión de la preforma y si esta presión es muy elevada puede provocar la fractura de la misma y consecuentemente de las fibras (Yue, Chadwick 1996). Las condiciones de solidificación deben ser controladas para evitar el encuentro de los frentes de solidificación.

También se puede por medio de este proceso, infiltrar una preforma de una pieza en la que se desea reforzar solamente una determinada zona. Este procedimiento se utiliza para producir piezas como pistones de motores de combustión interna donde se desea reforzar solamente las regiones más solicitadas.

Procesos de infiltración líquido-metal (melt infiltration)

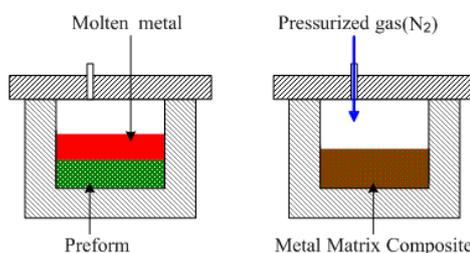


Figura 2.5. Esquema de proceso de infiltración por presión, también conocido como melt infiltration (Kopeliovich 2015).

Estos procesos de fabricación tienen ciertas similitudes con el proceso de colada por presión, desde un punto de vista global (todos consisten en la infiltración de una preforma de refuerzo por el metal fundido de la matriz) (Toy C., Scott W. D. 1990, Ye et al. 2008, Warriar et al. 1993).

Dentro de este tipo de procesos, uno de los más conocidos es la infiltración por presión (pressure

infiltration), en el que a una preforma cerámica se le hace vacío y posteriormente se infiltra con el metal líquido bajo presión, para así formar un compuesto patrón endurecedor que contiene alrededor del 50% en volumen de refuerzo, figura 2.5. Este compuesto endurecedor puede entonces utilizarse como adición a un metal fundido sin reforzar, con lo que el refuerzo se dispersará en la mezcla observándose así el compuesto definitivo. Sin embargo, esta dispersión es difícil debido a la alta viscosidad del patrón endurecedor, por lo que es difícil obtener una dispersión homogénea. La ruta de infiltración con presión tiene la ventaja de que conduce a la producción de materiales compuestos con un alto porcentaje volumétrico de refuerzo (Long S., Flower H.M. 1994).

Deposición por "spray" o "spray forming"

Este proceso está basado en la técnica de producción de polvos vía atomización por gas desarrollada por Singer (Singer 1985) y puesta en explotación comercial por Osprey Metals (Osprey Metals 1975, Osprey Metals 1977, United Kingdom Atomic Energy Authority 1990, Howells 1998, Elias L.G., et al 1992), que consiste en la atomización de un chorro de metal líquido por la acción de un haz de gas inerte (Grant 1995, Lawley A., Apelian D. 1994), figura 2.6. Las partículas de metal fundido se depositan en un substrato intermedio, constituyendo una preforma. La tasa de deposición de material varía de 6 a 10 kg/min y la preforma obtenida presenta una densidad muy elevada (del 95% al 98%). Una posterior etapa de conformado secundario, como extrusión, laminado o forja proporciona un material con una densificación total (Froes et al. 1996, Srivatsan, Lavernia 1992).

La fabricación de MMCs por éste método se realiza mediante la introducción de partículas de refuerzo dentro del chorro de atomización para ser codepositadas e incorporadas a la aleación solidificada, mediante el proceso desarrollado por la Spray Company.

El tiempo de contacto entre el metal líquido y las partículas de refuerzo es muy corto, hecho éste que, unido con las altas velocidades de solidificación provocadas por el impacto de las partículas con el substrato, reduce considerablemente la posibilidad de reacciones interfaciales (Willis 1988). De esta manera, se minimiza la formación de compuestos interfaciales frágiles que afecten a las propiedades del material.

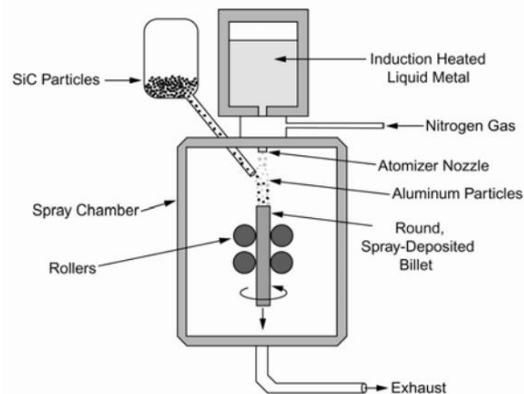


Figura 2.6. Esquema del proceso de deposición por "spray" o "spray forming"

Obtención de materiales compuestos por formación "in situ"

Recientemente han aparecido nuevas técnicas basadas en la producción de materiales compuestos in situ. Estas técnicas comprenden los materiales formados a partir de ciertas reacciones químicas, y que dan lugar a unas finas fases de refuerzo termodinámicamente muy estables con la matriz metálica. Se consiguen pues refuerzos con unas interfaces matriz-refuerzo muy compatibles termodinámicamente con la matriz que los envuelve, y además ofrecen la ventaja de estar libres de contaminantes, y presentar una muy buena dispersión, figura 2.7.

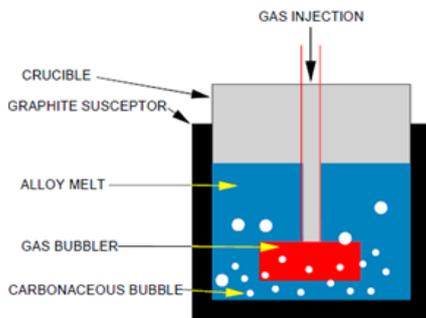


Figura 2.7. Esquema de un ejemplo de obtención de materiales compuestos por formación "in situ"

Algunas de estas tecnologías son DIMOX™, XD™, PRIMEX™, reactive gas infiltration, high temperature self-propagating síntesis (SHS), and liquid-solid, or solid-gas-liquid reactions, and plasma in situ MMCs (Cui et al. 2000).

Este método de fabricación in situ de materiales compuestos también está siendo desarrollado para la fabricación de materiales compuestos de matriz de titanio en los últimos años (Xiao et al. 2008, Yang et al. 2008).

2.1.3.2. Procesos en estado sólido

En la última década se han desarrollado y perfeccionado diversos procesos de fabricación de MMCs en estado sólido, esto es, sin que la matriz llegue a la fusión, con el fin de minimizar las reacciones matriz-partícula que se dan en los procesos en estado líquido.

Estos procesos consisten en poner en contacto íntimo la matriz (en forma de polvo o de láminas de metal) con el refuerzo, donde tras la aplicación de presión y temperatura mediante diversos métodos, se consigue la consolidación del material compuesto. Los métodos a partir de polvos se conocen como procesos pulvimetalúrgicos, mientras que los que parten de láminas de material se engloban bajo el término de consolidación por difusión.

2.1.3.2.1. Procesos pulvimetalúrgicos (PM)

El proceso de obtención de MMCs por vía pulvimetalúrgica consiste básicamente en la mezcla de polvos metálicos y refuerzos, en estado sólido, seguida de compactación y sinterización (Hehmann, Froes 1998, Froes et al.

1996). Este proceso presenta la ventaja de requerir menores temperaturas durante la preparación de los compuestos, en comparación con la obtención de compuestos en estado líquido (Bolton, Becker 1998). De esta forma la interacción entre matriz y refuerzo es menor, por lo que se minimizan indeseables reacciones interfaciales, posibilitando de esta forma un aumento en las propiedades mecánicas (Liu et al. 2006). En la figura 2.8. se muestra el estado de la producción europea de productos pulvimetalúrgicos (en porcentaje en peso) durante el año 2013 (Pfungstler, R. et al 2014).

También pueden mejorarse las propiedades de los MMCs fabricados por vía pulvimetalúrgica mediante procesos de fabricación secundarios tales como la extrusión, la laminación y la forja.

El proceso de extrusión (Nachtrab, Roberts 1992, Pachla et al. 2008, Garbacz et al. 2007) se basa en emplear elevadas relaciones de extrusión, 20:1 o mayores, para destruir la película de óxido sobre las partículas de polvo metálico, conduciendo a un contacto efectivo de metal con metal y al desarrollo de una buena unión entre las partículas metálicas. Una alta relación de extrusión mejora también la distribución del refuerzo, debido al flujo plástico asociado con el proceso que tiende a dispersar las aglomeraciones de partículas de refuerzo. Sin embargo, la relación de extrusión y la temperatura deben controlarse cuidadosamente para evitar fracturas del refuerzo y degradación de la matriz en el caso de que se estén utilizando polvos obtenidos por solidificación rápida.

La laminación y la forja son otros dos importantes procesos secundarios en la fabricación de productos a partir de materiales compuestos (Kim 1992). Tienen como objetivo mejorar la estructura final y aumentar las propiedades por efecto de la deformación, así como la eliminación de porosidad en el material. El proceso de forja es el más adecuado para la obtención de materiales en forma final (near-net-shape) (Cohrt 1992), caracterizándose por ser un proceso de producción de piezas con mucha precisión dimensional. El proceso de laminado nos permite obtener materiales compuestos tipo sándwich, o materiales con recubrimientos a partir de polvos.

Las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado 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) (Froes, Eylon 1990).

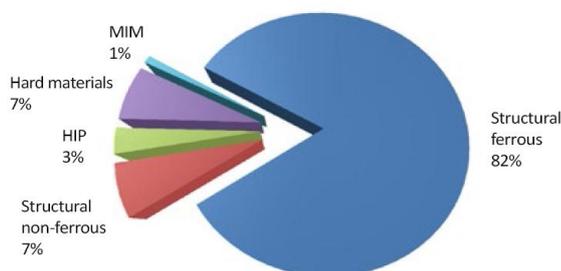


Figura 2.8. Estado de la producción europea de productos durante el año 2013 pulvimetalúrgicos en porcentaje en peso (según EPMA, European Powder Metallurgy Association) (Pfungstler et al. 2014).

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 (Eylon et al. 1998, Schatt, Wieters 1997). Estas técnicas son las que potencialmente pueden obtener piezas 'near-net-shape' con un menor coste de fabricación (Ivasishin et al. 2000), especialmente si pueden evitarse post-procesados mediante prensado isostático en caliente. Además, esta técnica permite obtener aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas (Saito et al. 1998, Hagiwara, Emura 2003).

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) (Froes, Eylon 1990).

En la tabla 2.2 se presenta el resumen de los principales procesos aplicados para la obtención de componentes de titanio por vía pulvimetalúrgica en la actualidad, estando alguno de ellos todavía en proceso de desarrollo (Froes 2013).

Tabla 2.2 . Principales categorías de procesos pulvimetalúrgicos para la obtención de componentes de titanio.

Proceso	Características	Estado
Fabricación aditiva	El polvo es fundido mediante laser u otra fuente de calor	Producción piloto
Moldeo por inyección de polvo	Se utiliza un aglutinante para producir piezas pequeñas complejas	Producción
Proyección térmica	Sólida o potencialmente líquida	Investigación
Conformado cercano a la forma final.	Prealeado y mezcla elemental	Comercial

Fabricación aditiva o "additive manufacturing"

A este proceso también se le conoce como proceso de conformado por láser, (laserforming, LAM "Laser Additive Manufacturing") (Arcella, Froes 2000), 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 fabricación aditiva 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 substrato.

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 procesados convencionales como el mecanizado, además de permitir una reducción de costes superior al 20 % (Arcella, Froes 2000, Abbott, Arcella F.G., 1998).

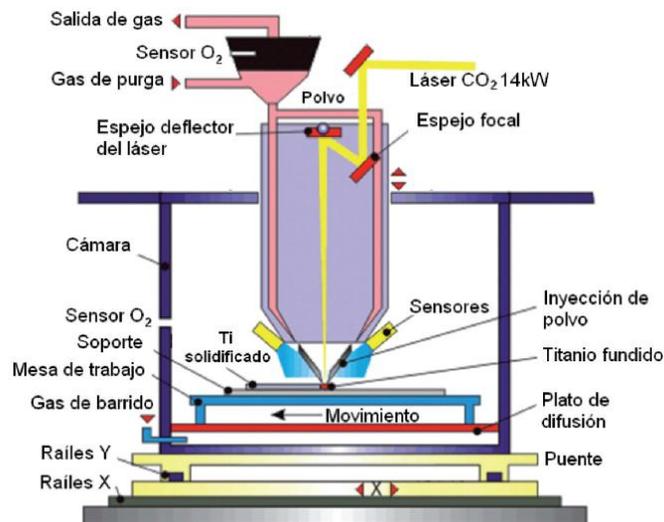


Figura 2.9. Esquema del proceso de fabricación aditiva mediante sinterización por láser (Froes 2013).

El equipo, figura 2.9, está generalmente formado por una cámara de procesado, un láser de CO₂ 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.

Moldeo por inyección de polvos o "powder injection molding"

El moldeo por inyección de polvos (PIM) 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 (German R.M. 1990).

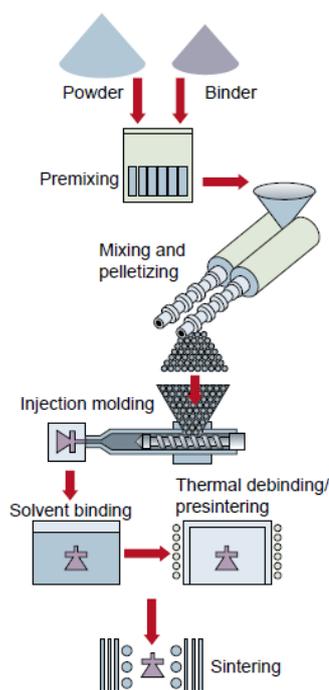


Figura 2.10. Esquema de los pasos del proceso de moldeo por inyección de polvos (Froes, German 2000)

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 (Petzoldt F. 2014).

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.

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 2.10, se muestran algunas piezas de titanio fabricadas por la empresa Praxis Technology mediante PIM (Grohowski J. 2014).

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 %.

Proyección o “spraying”

La proyección térmica es una técnica utilizada en la fabricación de componentes que consiste en proyectar pequeñas partículas fundidas, semifundidas, calientes (termal spray) e incluso frías (cold spray) que se unen sucesivamente a una superficie, figura 2.11. El objetivo es proveer un tratamiento superficial a las piezas que van a estar sometidas a condiciones extremas de rozamiento, desgaste, calor y/o esfuerzos mecánicos.

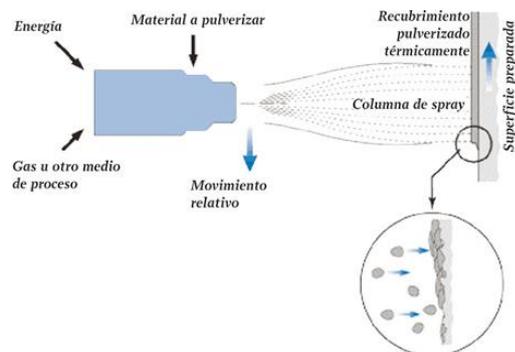


Figura 2.11. Esquema del proceso de proyección térmica (Martorell, J. 2010).

Su uso es muy habitual en diferentes componentes de la industria del automóvil (válvulas), aeronáutica (motores de turbina), turbinas de gas (álabes), imprenta (cilindros) y medicina (implantes).

Existen diferentes procedimientos de proyección:

- Proyección con llama (metalización)
- Proyección por arco eléctrico
- Proyección por plasma
- Proyección térmica HVOF (high velocity oxy-fuel)

El splat es el término por el cual se le conoce a las gotas de líquido fundido o semifundido que solidifican y conforman los recubrimientos por proyección térmica o termorrociado. Desde el punto de vista científico el estudio del splat es clave para entender la calidad de los recubrimientos por proyección térmica. Los splats tienen la característica que como su tamaño (1-100 micrometros) es mucho menor al del sustrato, solidifican a velocidades en el orden de 10^9 °C/seg. Este fenómeno es conocido como solidificación rápida y resulta en propiedades substancialmente distintas a las de los materiales comunes. Por ejemplo el tamaño de grano suele ser menor (en el orden de los cientos de nanómetros) y las estructuras moleculares del material suelen ser metaestables. El nivel de "aplastamiento" de un splat es un indicador de la cantidad de energía térmica y cinética de la partícula en el momento de impacto. La morfología de un splat también depende de la temperatura del sustrato y los mecanismos de solidificación tienen implicaciones en la cantidad de esfuerzos residuales presentes en el recubrimiento

Conformado cercano a la forma final o "Near net shape"

Tras la mezcla de los componentes, la compactación se realiza 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 densidades finales que se alcanzan pueden ser cercanas al 99 % de la densidad teórica, y con un procesado 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 (povos HDH) (Froes, Eylon 1990). 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.

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 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 procesamiento (Moxson, Ivanov 2004, Godfrey et al. 2000).

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.

La empresa Dynamet desarrolló el proceso pulvimetalúrgico de mezcla de polvos elementales denominado CHIP (Cold plus HIP Isostatic Pressing), que se muestra en la figura 2.12. 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 (Abkowitz et al. 2004).

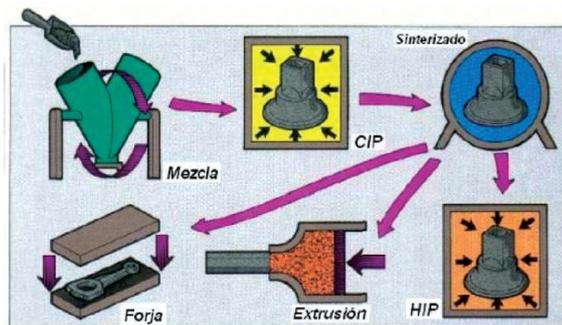


Figura 2.12. Esquema del proceso CHIP desarrollado por Dynamet (Froes 2013).

Los materiales fabricados por Dynamet son empleados para la industria aeroespacial y militar, automoción, material deportivo, implantes médicos, materiales de herramientas, etc.

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) (Moxson, Ivanov 2004, Moxson, Duz 2007). 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 hidruado del polvo HDH y en el que se sinteriza y deshidrura el polvo en una sola etapa (Azevedo et al. 2003, Senkov, Froes 1999).

2.1.3.2.2. Consolidación por difusión o “diffusion bonding”

Esta es la técnica más utilizada comercialmente para la fabricación de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con fibras largas (Atasoy, Kahraman 2008), aunque también se emplea para realizar compuesto basados en aleaciones de aluminio. Consiste en la colocación de capas alternadas de fibras y láminas de metal base, seguidas de una etapa de consolidación en caliente y bajo presión (Lee et al. 2008), figura 2.13.

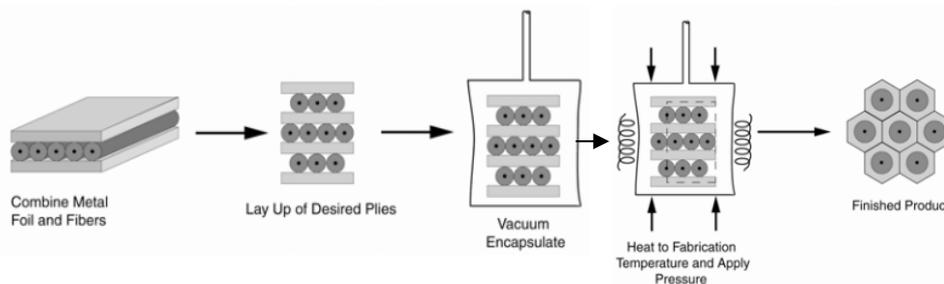


Figura 2.13. Esquema del proceso de consolidación por difusión: a) aplicar láminas o capas de metal intercalando el refuerzo, b) apilar las capas necesarias, c) encapsulado al vacío y aplicar temperatura, d) aplicar presión y mantener la temperatura durante la consolidación, e) enfriar, extraer y limpiar.

Este procedimiento resulta muy atractivo para la fabricación de Ti-MMCs debido a los siguientes factores:

- La fabricación de estos materiales (titanio reforzado con fibras largas) resulta muy interesante por las importantes mejoras que se pueden conseguir de módulo elástico y frente a creep.
- La fabricación mediante procesos en estado líquido lleva aparejada la formación de fases de reacción entre matriz y refuerzo por la alta reactividad de la matriz, minimizándose en este caso.
- La aplicación del titanio en procesos de difusión es muy interesante puesto que disuelve su propio óxido a temperaturas superiores a 700°C (Lee et al. 2008).

Diversos autores han establecido las condiciones idóneas de fabricación, que suponen unas horas a 900°C. El problema es que el proceso es lento y pueden haber dificultades en la obtención de altas fracciones volumétricas de refuerzo y una distribución homogénea de refuerzos (Lee et al. 2007).

2.1.4. APLICACIONES DE LOS MMCs

En los últimos años, la aplicación de MMCs en ciertas áreas de la industria ha pasado de un nivel meramente experimental a una explotación comercial, al surgir una gran cantidad de posibles aplicaciones donde los compuestos proporcionan grandes ventajas sobre los materiales tradicionales. Sin embargo en otras aplicaciones se hace necesario un estudio más exhaustivo sobre las propiedades de estos materiales y para resolver problemas relacionados con la fabricación o el diseño (Clyne 1993).

Desde el punto de vista de las aplicaciones actuales y futuras, es interesante hacer una síntesis de aquellas propiedades ingenieriles que hacen de los MMCs unos materiales únicos. Entre ellas cabe destacar:

- Incremento de la rigidez. La rigidez es un parámetro de diseño crítico para gran cantidad de aplicaciones en ingeniería, como piezas en movimiento y estructuras de soporte. En los materiales convencionales, salvo raras excepciones, no se puede incrementar el módulo elástico de una manera substancial, mediante la adición de aleante o un control microestructural. Sin embargo, la utilización de MMCs permite obtener importantes incrementos de rigidez e incluso a la medida de la aplicación con la adecuada selección del refuerzo y su fracción volumétrica.
- Mayor resistencia mecánica. La mejora de la resistencia mecánica en términos de la carga de fluencia o rotura en este tipo de materiales puede ser bastante importante y motivo para su aplicación. Además, también está constatado una mejora de la resistencia a fatiga. Por el contrario, la tenacidad y la ductilidad se ven mermadas.
- Mejora de la resistencia frente a creep. El uso de los MMCs en aplicaciones donde se requiera una elevada resistencia a fluencia a alta temperatura tiene mucho futuro. La aplicación potencial más importante se centra en piezas de turbinas de aviación, donde una pequeña ganancia de peso (por la utilización de compuestos más ligeros que las superaleaciones) puede dar lugar a importantísimos ahorros de energía y a un aumento de la eficiencia.
- Mayor resistencia al desgaste. La mejora de la resistencia al desgaste de los MMCs está constatada en la literatura (Chesney 1990), encontrándose mejoras en un factor superior a 10. Además la posibilidad que proporcionan ciertos procesos de fabricación de introducir el refuerzo selectivamente en las zonas de contacto, hacen de estos materiales una realidad en su utilización en elementos sometidos a fricción y desgaste, como los frenos en toda la industria de la automoción.
- Reducción de densidad. Con la adecuada selección de refuerzo, y aún siendo éste más denso que la matriz, se pueden obtener materiales compuestos con una mejora cuantitativa de las propiedades mecánicas específicas con relación al material sin reforzar.

- Control de la expansión térmica. Los bajos coeficientes de expansión térmica de las cerámicas, hacen que en su adición en forma de refuerzos a materiales compuestos de matriz metálica se produzca una reducción del coeficiente de expansión térmica de estos últimos. Dado un tipo de refuerzo y matriz, con la variación del porcentaje de refuerzo, se puede obtener un material que cumpla unas condiciones de expansividad térmica determinadas. Esta propiedad resulta muy interesante para un amplio rango de aplicaciones como en dispositivos microelectrónicas o componentes en plataformas ópticas.

Todas estas ventajas ofrecidas por los MMCs posibilitan una serie de aplicaciones en diferentes sectores industriales, que se desarrollan a continuación en mayor profundidad.

Industria aeronáutica y aeroespacial

En general, de las propiedades de los MMC comentadas anteriormente, las que más se ajustan a los requerimientos de la industria aeronáutica y aeroespacial son la elevada resistencia y rigidez específicas (Froes, Trindade 2004).

Los MMCs de mayor interés en aplicaciones estructurales de primer y segundo orden (como estructuras o paneles exteriores de los aviones) son los basados en aleaciones de aluminio, tanto reforzados con partículas como con fibras largas. Sin embargo, la utilización en aviones supersónicos, donde partes de la estructura están sometidas a elevadas temperaturas debido a la fricción con la atmósfera, se fundamentaría en MMCs de matriz metálica.

Para aplicaciones en turbinas y sistemas de propulsión se requieren materiales con capacidad de soportar elevadas temperaturas, baja densidad, alta durabilidad y posibilidad de reparación (Kear 1993). En el desarrollo de turbinas de elevado rendimiento donde se busca un incremento en la capacidad de propulsión en un factor de dos sobre la tecnología actual, los MMCs juegan un papel crucial (Doychak 1992). Se necesita un estudio global en el diseño de las turbinas usando MMCs para conseguir mayores relaciones empuje/peso y un menor consumo específico (Larsen et al. 1993). Debido a los requisitos de resistencia a elevadas temperaturas, la mayoría de las investigaciones se centran en MMCs reforzados con fibras continuas y basados en matrices de titanio e intermetálicos (Larsen et al. 1992, Larsen 1990).

Industria de la automoción.

Un objetivo determinante en la industria del transporte es la consecución de la máxima capacidad de carga con el mínimo peso estructural, con el mínimo coste y con las más altas consideraciones en seguridad.

Las áreas más importantes de aplicación de los MMCs en la industria de la automoción se centra en piezas del motor y transmisión, de la suspensión, y del sistema de frenado. Las propiedades más interesantes de estos materiales en las aplicaciones anteriores incluyen baja densidad, capacidad de resistencia a elevadas temperaturas, resistencia frente a fatiga, creep y desgaste, y elevadas propiedades mecánicas (Brown M. et al. 1993, Bryant 1991). La mayoría de los esfuerzos de innovación en este sector se centran en la reducción de peso en general, y en las partes móviles del motor en particular para aumentar la eficiencia y por lo tanto disminuir el consumo de combustible

La utilización de materiales compuestos como los de matriz aluminio-- en la industria de la automoción es hoy en día una realidad. Toyota utilizó una rueda dentada fabricada con un material compuesto de matriz de aluminio, obteniendo una reducción de peso del 20%. Honda usa camisas de cilindros fabricadas con aluminio reforzado con alúmina y grafito, íntegramente colados con el bloque motor. La tasa de desgaste es la misma que para la fundición, pero se obtiene una reducción del peso del 50% y una mejora en la refrigeración, por la mayor conductividad térmica de la matriz (Fujine 1993).

En el caso de los discos de freno, el beneficio mayor obtenido por la utilización de MMCs es la reducción de peso, que resulta en una reducción de las fuerzas de inercia, que da lugar a su vez a una mayor economía de consumo. Además, esta reducción de peso lleva aparejada una reducción de las distancias de frenado y un incremento en la aceleración. Sin embargo la difusividad térmica del compuesto es crítica, así como la cantidad de distribución del refuerzo.

Aplicaciones en ocio

Los MMCs tienen un gran potencial de utilización en diversas áreas y aplicaciones de ocio y deportivas donde la búsqueda de elevadas prestaciones prevalece sobre el precio.

Las aplicaciones de estos materiales hoy en día se centran en componentes para bicicletas (chasis y llantas), palos de golf, esquís, etc.

Los beneficios de la aplicación de MMCs en los cuadros de bicicletas se centran en la elevada rigidez, bajo peso, buena resistencia a la fatiga, así como buen confort de marcha en la absorción de irregularidades del terreno (Schwartz 1994). Los materiales más empleados están basados en aleaciones de aluminio reforzadas con partículas de SiC o alúmina, y materiales poliméricos y cada vez con más fuerzas materiales basados en titanio.

Industria electrónica

Los MMCs ofrecen ventajas sobre otros materiales en aplicaciones en la industria de la electrónica, como encapsulados de alta fiabilidad. Entre estas

ventajas cabe destacar la baja densidad, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica (Geiger, Jackson 1989). Además éste último es similar a los sustratos de alúmina, silicio y arseniuro de galio de estos componentes. Conforme los tamaños de los aparatos electrónicos disminuyen, la cantidad de calor generada por unidad de superficie se incrementa exponencialmente. En este caso, los MMCs proporcionan un mejor control de la expansión térmica así como de la disipación de calor que los materiales convencionales utilizados.

2.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE TITANIO (TI-MMCS) REFORZADOS CON PARTÍCULAS.

2.2.1. EL TITANIO COMO MATRIZ PARA MMCS

El ritmo tan extraordinario de aumento de la producción y empleo del titanio se debe a sus valiosas propiedades: baja densidad, gran resistencia mecánica y elevada resistencia a la corrosión (Leyens, Peters 2003, Beckman 2000, Moxson et al. 2002).

En la figura 2.14 se muestra el reparto de los principales productores mundiales de Ti en el año 2006.

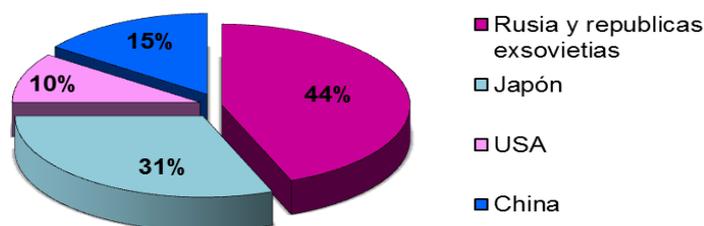


Figura 2.14. Distribución mundial de producción de titanio en 2006, adaptada de (Ward-Close 2007).

Un factor vital para la expansión de las aleaciones de titanio es la cantidad relativamente grande en que se encuentra en la corteza terrestre (0.6%). El titanio ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre, y el cuarto entre los metales más corrientemente empleados, a continuación del aluminio, el hierro y el magnesio. Pero a pesar de su abundancia, el titanio resulta hoy por hoy todavía un material de uso limitado en sus aplicaciones, debido al elevado coste que todavía representa tanto su extracción como su posterior porcesado.

Este metal está muy diseminado, las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen

depósitos explotables. Los minerales principales, la ilmenita, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, y el rutilo, TiO_2 , se encuentran en varias rocas y en ciertas arenas de playa, donde se han concentrado por acción de los agentes atmosféricos y el lavado.

2.2.1.1. Propiedades del titanio

El Ti es conocido por sus excelentes propiedades, entre las que destacan:

- ✓ **Baja densidad**, con una densidad en torno a $4,5\text{g/cm}^3$, que le hace un 40% más ligero que el acero. En la figura 2.15 se muestran los valores de densidad de algunos de los principales materiales ingenieriles empleados en la actualidad.
- ✓ **Alta resistencia específica**, la más elevada entre todas las familias de metales. En la figura 2.16. (UDOMPHOL, T. 2007) se muestra una comparativa de los diferentes valores de límite elástico específico de las principales familias de aleaciones de metales estructurales (Polmear 1995).
- ✓ **Alta resistencia a corrosión**, superando a los aceros inoxidables y a las aleaciones de aluminio en la mayoría de los entornos agresivos.
- ✓ **Biocompatibilidad**, que le hace apto para ser empleado en prótesis e implantes en el cuerpo humano (Brunette et al. 2001).

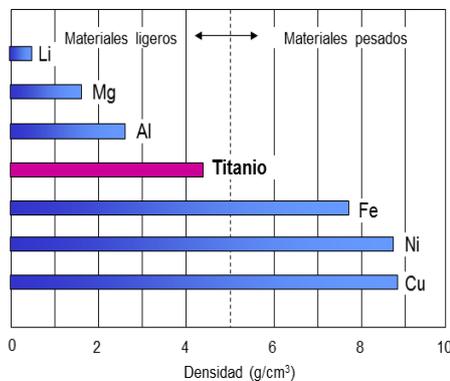


Figura 2.15. Valores de densidad de algunos de los principales materiales ingenieriles empleados en la actualidad, adaptada de (UDOMPHOL, T. 2007).

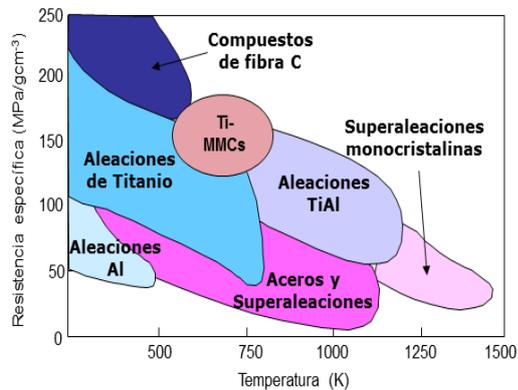


Figura 2.16. Valores de resistencia específica frente a temperatura de algunos de los principales materiales ingenieriles, adaptada de (UDOMPHOL, T. 2007).

Las principales propiedades físicas y mecánicas del Ti elemental se muestran en la tabla 2.3 (Tarín 1999). Muchas de las propiedades del Ti varían notablemente con la pureza del mismo, por lo que los datos de la tabla son orientativos.

Tabla 2.3. Propiedades físicas y mecánicas del Ti elemental

	PROPIEDAD	VALOR
1	Número atómico	22
2	Peso atómico	47,88 g·mol ⁻¹
3	Volumen atómico	10,6 Angstrom ³
4	Radio covalente	1,32 Angstrom
5	Color	Gris oscuro
6	Densidad	4,51 g/cm ³
7	Temperatura de fusión	1668 °C
8	Temperatura de ebullición	3260 °C
9	Calor específico (a 25°C)	523 J/kg°C
10	Calor latente de fusión	292 kJ/kg
11	Calor latente de vaporización	9,83 MJ/kg
12	Dureza	70 a 74 HRB
13	Resistencia a tracción	240 MPa (mínima)
14	Módulo de elasticidad	102,7 GPa
15	Coefficiente de Poisson	0,32-0,36 (policristal)
16	Coefficiente de expansión térmica	8,64*10 ⁻⁶ /°C
17	Resistencia eléctrica	564,9*10 ⁻⁹ Ωm
18	Conductividad eléctrica	3%ACS (cobre 100%)

Como se acaba de mencionar, las propiedades de este metal dependen mucho de su pureza, por lo que en el mercado, el titanio puro comercial que se puede adquirir se clasifica según los grados ASTM ("Ti CP Grades", "Commercially Pure Ti") (Donachie 1988). En la tabla 2.4., se muestra las diferentes designaciones y sus propiedades:

Tabla 2.4. Designaciones comerciales del titanio puro.

Designación ASTM	% max en la composición						Tensión Rotura MPa	Límite Elástico MPa	Elongación %
	C	H	O	N	Fe	Otros			
Ti CP grado 1	0.1	0.01-0.015	0.18	0.03	0.2		240	170-310	24
Ti CP grado 2	0.1	0.01-0.015	0.25	0.03	0.3		343	275-410	20
Ti CP grado 3	0.1	0.01-0.015	0.35	0.05	0.3		440	377-520	18
Ti CP grado 4	0.1	0.01-0.015	0.40	0.05	0.5		550	480	20
Ti CP grado 7	0.1	0.01-0.015	0.25	0.03	0.3	0.12-0.25Pd	343	275-410	20
Ti CP grado 11	0.1	0.01-0.015	0.18	0.03	0.2	0.12-0.25Pd	240	170-310	24
Ti CP grado 11	0.1	0.01-0.015	0.25	0.03	0.3	0.2-0.4 Mo	480	380	12

Es interesante señalar que el contenido de impurezas de N, C, H y Fe está muy limitado en todas las aleaciones, mientras que el oxígeno varía, y a veces es añadido intencionadamente a partir de TiO₂ para aumentar la resistencia del

material. En la siguiente figura, figura 2.17, se muestra resumido un compendio de las propiedades mecánicas de las 4 principales tipos de designaciones comerciales (Tarín 1999).

La atractiva característica de su elevada resistencia a la corrosión se debe a que en la superficie del titanio se forma una resistente película de óxido que le confiere esta propiedad. Otra de sus características destacables es su elevado punto de fusión, el punto de fusión del metal es más alto que el de cualquiera de los metales de construcción que se suelen emplear, en tanto que la densidad se sitúa en un valor intermedio entre la del aluminio y la de los aceros inoxidables. Por el contrario, el módulo de elasticidad es solamente la mitad del de los aceros, y el coeficiente de dilatación menos de la mitad del de los aceros inoxidables. La conductividad eléctrica del titanio y la de los aceros inoxidables es muy semejantes.

Estas ventajas que ofrece el titanio frente a otros materiales también las proporcionan sus aleaciones y los materiales compuestos basados en él.

En lo referente a sus características de procesabilidad, el titanio se puede someter al elaborado por presión en caliente y en frío, tiene perfecta soldabilidad (en soldadura al arco con argón o helio), pero mala procesabilidad por mecanizado en comparación con otros materiales como el acero.

En cuanto al titanio como elemento químico se sitúa en la primera serie larga de la tabla periódica, y como tal, tiene el tamaño atómico característico de los elementos de los periodos largos. Los diámetros atómicos de los elementos para un número de coordinación 12 (diámetro atómico de Goldschmidt), correspondientes al tamaño de los átomos en una red de empaquetamiento compacto, se han representado en la figura 2.18 (Jaffee 1958). Siguiendo las reglas de Hume-Rothery para soluciones sólidas sustitucionales, los elementos con un diámetro dentro del rango $\pm 15\%$ del diámetro del Ti, son aptos para formar soluciones sólidas. Este límite es quizá demasiado restrictivo en el caso del Ti que, teniendo en cuenta sus dos formas alotrópicas, admite elementos con diámetros entre el $\pm 20\%$ del suyo, siempre que no exista demasiada diferencia de electronegatividades.

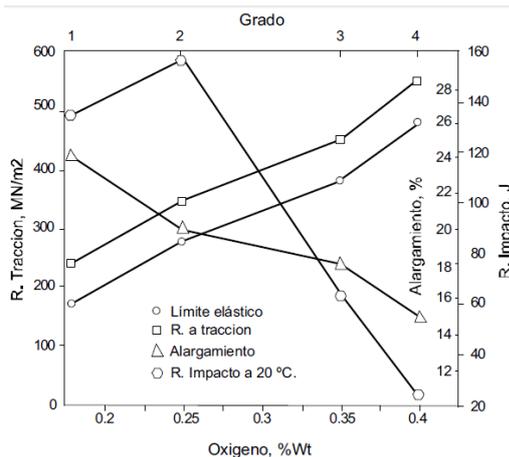


Figura 2.17. Propiedades mecánicas del Ti CP, grados 1 a 4 (Tarín 1999).

Para seleccionar los elementos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales, se ha considerado la regla de Hägg, que establece una relación de diámetros menor al 0,59. En este rango se encuentran los elementos H, O, N y C.

Atendiendo a estos criterios, en la figura 2.18 se representa un esquema donde se muestra que la mayoría de los elementos comunes se sitúan en los rangos donde se pueden producir soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales.

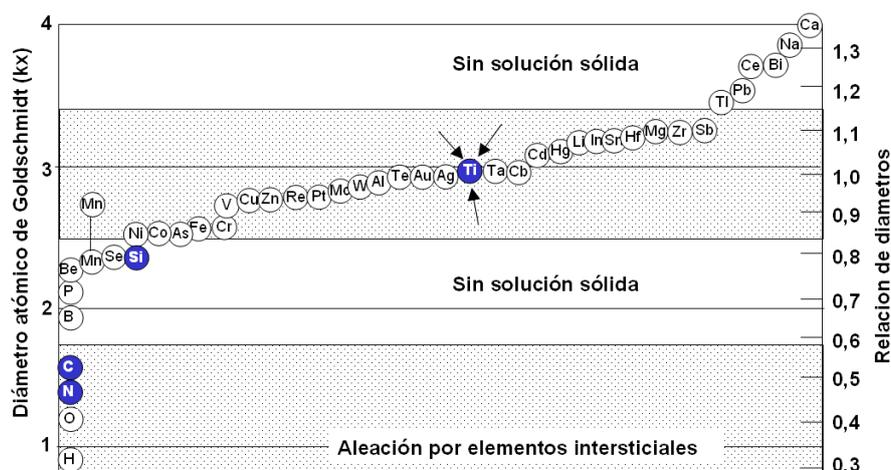


Figura 2.18. Posición del diámetro atómico del Ti en respecto a otros elementos de la tabla periódica, adaptada de (Jaffee et al. 1950).

La naturaleza del Ti le lleva a formar numerosas soluciones sólidas con todos los metales de transición. Además, también forma solución sólida con elementos que no son de transición, los cuales tengan una valencia relativamente baja, con un tamaño atómico apropiado, y que no se evaporen a temperaturas apreciablemente inferiores al punto de fusión del Ti. Además, el potencial para formar soluciones sólidas intersticiales con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono, es alto por la naturaleza transicional del Ti, y porque los radios atómicos relativos son favorables.

2.2.1.2. Estructura del titanio

El titanio tiene dos formas alotrópicas, a temperatura ambiente tiene una red hexagonal con empaquetamiento denso (HCP) denominada fase “ α ”, y esta estructura se transforma a una red cúbica centrada en cuerpo conocida como fase “ β ” a la temperatura de transición de 883°C, figura 2.19.

La transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en el titanio puro ocurre con facilidad, la figura 2.20., muestra un mecanismo propuesto por el cual la estructura BCC se convierte en

HCP. Para formar la celda hexagonal es necesario cambiar el ángulo ABC de 70° a 60°. Esto puede efectuarse por cizalla en el plano (112) y en la dirección <111> de la red BCC. Además con la contracción y expansión de los bordes de la celda se desplaza el átomo central lo cual lleva a la completa formación de la red HCP.

La relación entre la orientación cristalográfica de las fases α y β fue estudiada por Burgers, y se conoce como la relación de Burgers:

$$(110)_{\beta} // (0002)_{\alpha}$$

$$[111]_{\beta} // [1120]_{\alpha}$$

Según esta relación, el cristal BCC, pueden dar lugar a 12 diferentes orientaciones HCP en la transformación alotrópica. Esto se traduce en que el Ti generalmente presente una microestructura característica donde se encuentran regiones de láminas de α agrupadas en la misma orientación, formando lo que se conoce como 'estructura de cesta'. La relación de Burgers gobierna los procesos convencionales de nucleación y crecimiento así como las transformaciones martensíticas (Leyens, Peters 2003, Lütjering, Williams 2003, Stanford, Bate 2004).

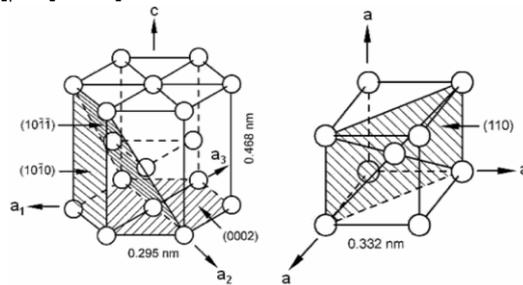


Figura 2.19. Estructuras alotrópicas presentadas por el titanio: a) fase "α", HCP; b) fase "β", BCC (Lütjering, Williams 2003).

En cuanto a la temperatura de transformación de las fases $\alpha + \beta$ o α a la fase β del titanio es conocida como la temperatura de transición β , y ésta se define como la temperatura de equilibrio más baja a la cual el material es de 100% β .

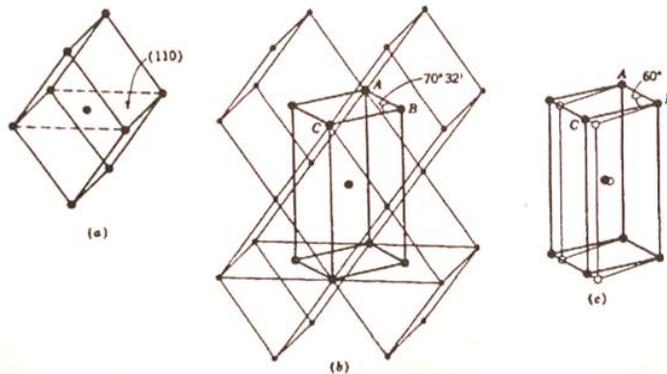


Figura 2.20. Ilustración cristalográfica de la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ del titanio. A la izquierda, la estructura α y a la derecha la estructura β .

Al igual que sucede en otras aleaciones metálicas, la aptitud de los elementos aleantes para disolverse en el titanio y la influencia que ejercen en la posición del punto crítico es fundamental.

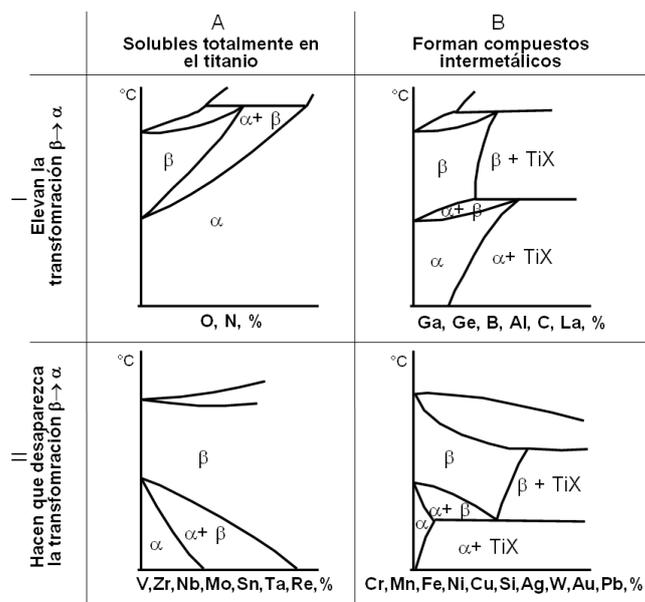


Figura 2.21. Diagrama de estado de las aleaciones del titanio. Esquema de clasificación.

De acuerdo con el comportamiento de los aleantes, y según se muestra en la figura 2.21, los elementos se dividen en dos grupos, A y B. Al grupo A pertenecen los elementos que se disuelven en el titanio sin limitación, y al B los de solubilidad limitada en titanio, y que se presentan formando compuestos intermetálicos. Además, los elementos de aleación elevan la temperatura de la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ (en la figura designados como Clase I) o hacen que descienda ésta (en la figura designados como Clase II).

Si los elementos son isomorfos del titanio β (Clase II) son conocidos como estabilizadores " β " y a estos pertenecen elementos como el vanadio, cromo hierro y níquel entre otros.

Es de destacar que el titanio de fase α y el de fase β aleados con Cr, Fe, Mn, Mo, Sn y V forman soluciones sólidas de sustitución, lo que induce el aumento del límite de rotura del metal puro y el descenso de la plasticidad.

Por otro lado, mencionar que en las aleaciones de titanio con Mn, Fe, Cr y otros elementos tiene lugar la desintegración eutectoide de la fase β formándose los compuestos Ti_xMe_y .

En la tabla 2.5 se muestran una clasificación de elementos de aleación para el Ti en función de su comportamiento y de su uso.

Tabla 2.5. Agentes estabilizadores de las fases alfa y beta del Ti.

		Empleados comercialmente	No empleados
Alfágenos		Al, O	N, C
Betágenos	Isomorfos	V, Mo, Nb, Ta	Re
	Eutectoides	Cr, Mn, Ni, Fe, Pd, Si	H, Cu, W, Bi, Co, Ag, Pt, Be, Pb, U
Neutros		Zr, Sn	Hf

A modo de síntesis, la figura 2.22 resume la evolución de diversas propiedades en función del tipo de estructura, α o β . Tal como se ha indicado las aleaciones tipo $\alpha+\beta$ poseen propiedades intermedias, lo que les confiere gran interés industrial (Baeslack 1993).

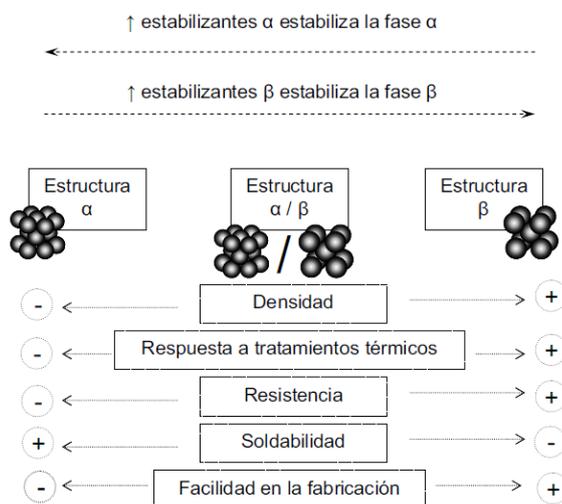


Figura 2.22. Efecto de los elementos de aleación en algunas de las principales propiedades de las aleaciones de titanio, adaptada de (Baeslack 1993).

2.2.1.3. Efectos de las impurezas en la matriz de titanio

El titanio es un elemento químicamente activo, es difícil de obtener muy puro y, una vez obtenido, es difícil de preservar de la acción perniciosa del medio que lo rodea. Por esto, no solo es importante tener titanio inicial puro sino también evitar su saturación con diversos elementos durante su procesado (de ahí que los tratamientos se hagan en atmósferas de vacío).

El titanio al calentarse absorbe oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono, los cuales forman con las fases titanio α y titanio β , soluciones sólidas intersticiales con concentraciones límite distintas, a diferencia de los aleantes normales (vanadio, aluminio y estaño) que forman soluciones sólidas por sustitución. La mezcla, aun en pequeñas proporciones, ejerce grandes efectos sobre las propiedades del titanio (Qian, Yan 2013), figura 2.23.

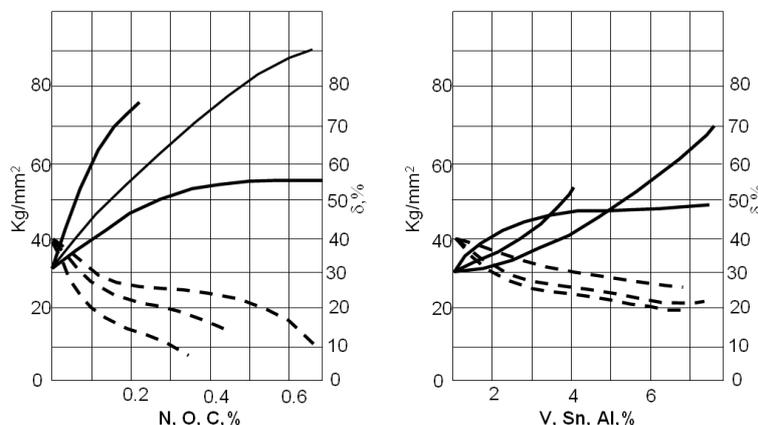


Figura 2.23. Influencia de los aleantes en las propiedades mecánicas del titanio. La línea de trazo continuo representa la resistencia a la tracción y la de puntos el alargamiento relativo (Qian, Yan 2013).

A consecuencia de la formación de soluciones sólidas por inserción o intersticiales, la resistencia a la rotura se eleva de un modo más brusco que cuando se forman las soluciones por sustitución debido a las grandes deformaciones que experimenta la red cristalina en el primer caso. Por el contrario, la plasticidad desciende de forma considerable. En la figura 2.23. se muestra el efecto de los aleantes en las propiedades de rotura y el alargamiento (mayor plasticidad).

El nitrógeno y el oxígeno aumentan la solidez pero disminuyen sensiblemente la plasticidad. El carbono en cantidades superiores a un 0.1-0.15% baja la forjabilidad y la aptitud a los procesos de mecanizado. Además, empeora fuertemente la soldabilidad del titanio y sus aleaciones.

El hidrógeno aumenta fuertemente la sensibilidad del titanio y sus aleaciones a la entalladura; este defecto se denomina fragilidad hidrogenada del titanio.

Como se ha comentado, adicionando a la matriz base elementos que formen soluciones sólidas por sustitución pueden obtenerse mejores combinaciones de tenacidad y plasticidad que en el metal que contenga impurezas por inserción. Por ello, estas últimas se consideran perjudiciales y su contenido debe limitarse en las aleaciones comerciales.

A continuación, en las figuras 2.24.a) y b), se puede ver también el efecto de la adición de nitrógeno y oxígeno en la compactación de polvo de titanio a una presión de 927MPa (Qian 2010).

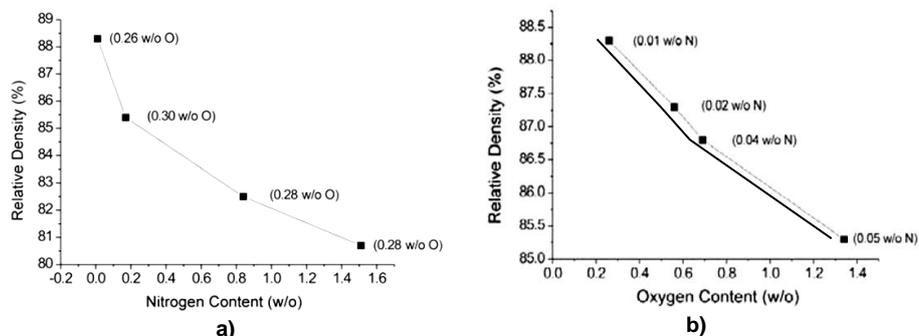


Figura 2.24. a) Efecto del contenido de N en la compactación de polvo de titanio a una presión de 927MPa. Polvo hidrurado-deshidrurado que ha sido nitrurado para enriquecer su contenido de N. b) Efecto del contenido de O en la compactación de polvo de titanio a una presión de 927MPa. Polvo hidrurado-deshidrurado que ha sido oxidado en aire para enriquecer su contenido de O (Qian 2010).

2.2.2. COMPUESTO DE TITANIO COMO PARTÍCULAS DE REFUERZO PARA TI-MMCS

2.2.2.1. Carburo de titanio

El carburo de titanio, TiC (Alman 1998), es un material cerámico que está causando cada vez más interés en la industria debido a la gran variedad de interesantes propiedades que presenta, como su gran dureza, su gran estabilidad química a elevadas temperaturas, y una alta resistencia a la abrasión y al desgaste entre otras (Cao et al. 2008, Li et al. 2008, Chen et al. 2008, Liu et al. 2009).

En general se está convirtiendo en un buen candidato para un creciente número de aplicaciones debido a su elevada dureza, 3900 HV para carga de 50g, y su extremo punto de fusión, en torno a 3140°C. La estructura cristalina del carburo de titanio es cúbica centrada en caras y su densidad ligeramente superior a la del titanio es de 4.93 g/cm³.

Junto con otros óxidos cerámicos primarios se está empleando como constituyente de materiales compuestos en aquellas aplicaciones en las que se requiere incrementar la resistencia mecánica y la resistencia a fractura de la matriz sobre la que se aplica (Zhang et al. 2008, Jia et al. 2008, Zhu et al. 2001). A continuación se muestra el diagrama de equilibrio entre el titanio y el carbono, figura 2.25.

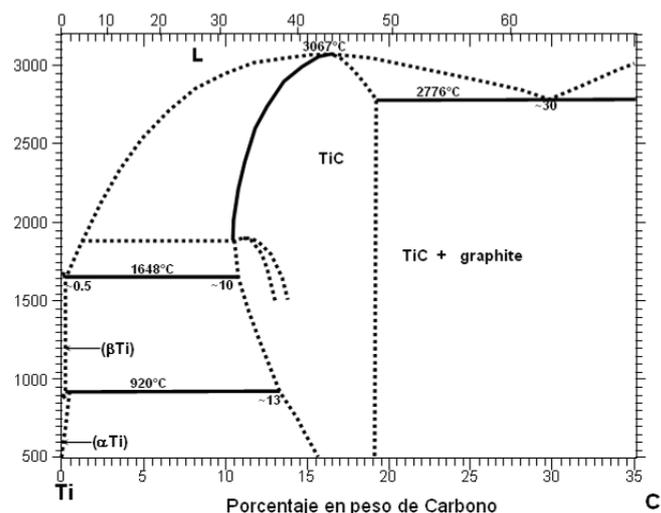


Figura 2.25. Diagrama de equilibrio Ti-C (Baker 1992).

En el diagrama de equilibrio se observa que las fases sólidas en equilibrio que se pueden encontrar son:

- solución sólida terminal α -Ti, con estructura cristalina hcp
- solución sólida terminal β -Ti, con estructura cristalina bcc
- el carburo TiC con estructura cristalina cúbica centrada en caras fcc
- el carburo Ti_2C con estructura cristalina cúbica centrada bcc

El sistema condensado de Ti-C se ha caracterizado por tener un porcentaje atómico de carbono de 30 a 70%.

En el diagrama se observa, que además de las soluciones de β -Ti (bcc) y α -Ti (hcp), existe un carburo en equilibrio, el TiC con estructura cúbica centrada en caras (fcc), en un rango de porcentajes atómicos homogéneos entre 32% y el 48,8%. Y en este sistema se observa también otra fase denominada Ti_2C , en la misma región, en la cual, las vacantes están ordenadas sobre la subred del carbono.

En el diagrama de fases del titanio y el carbono se observa que se mantienen la transformación alotrópica del titanio a 0% de porcentaje atómico de carbono, y que las soluciones sólidas β -Ti y α -Ti se presentan a contenidos de carbono muy bajos.

Aun no se conoce el límite exacto de equilibrio entre las fases TiC y Ti_2C , por lo que las líneas punteadas se muestran truncadas.

Y además se puede observar una transformación $L \leftrightarrow TiC+C$ (grafito) en 2276°C con una composición eutéctica de 63%.

La tabla 2.6, presenta algunos puntos importantes en el diagrama de fases del TiC.

Tabla 2.6. Puntos significativos del diagrama Ti-C

PUNTO	REACCIÓN	% at. C	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE REACCIÓN
1	$\beta-Ti \leftrightarrow \alpha-Ti$	0,0	882	Alotrópica
2	$L \leftrightarrow \beta-Ti$	0,0	1670	Punto fusion Ti
3	$L \leftrightarrow \beta-Ti + Ti_2C$	0,6	1648	Eutéctico
4	$L \leftrightarrow TiC$	44	3067	Congruente
5	$TiC \leftrightarrow Ti_2C$	33	Aprox. 1900	Congruente
6	$L \leftrightarrow TiC + C$	63	2776	Eutéctico

A continuación se presentan los parámetros de red cristalina de las diferentes fases que pueden encontrarse durante la difusión entre el carbono y el titanio, tabla 2.7.

Tabla 2.7. Estructuras cristalinas y parámetros de red

FASE	ESTRUCTURA CRISTALINA	SIMBOLO DE PEARSON	GRUPO ESPACIAL	PARÁMETROS DE RED (nm)		
				a	b	c
$\alpha-Ti$	HEXAGONAL HCP	hP2	$P6_3/mmc$	0,2950	-	0,4683
$\beta-Ti$	CÚBICA CENTRADA BCC	cl2	$Im3m$	0,332	-	-
TiC	CÚBICA CENTRADA EN CARAS FCC	cF8	$Fm3m$	0,43298	-	-
Ti ₂ C	CÚBICA CENTRADA BCC	cF56	$Fd3m$	0.308	-	-
C	HEXAGONAL HCP	hP4	$P6_3/mmc$	0,246	0,246	0,271

Hasta el momento no se ha podido establecer exactamente como se enlazan los átomos de titanio y carbono para formar el TiC. Estos dos elementos se relacionan en virtud de sus posiciones en la tabla periódica. El carbono ocupa el grupo principal, y el titanio la misma posición en las series de los metales de transición. Cada uno tienen cuatro electrones de valencia, pero cuando ellos se combinan para formar enlaces, pueden presentar diferentes resultados.

El átomo de carbono experimenta cierta hibridación, la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ del átomo de carbono en el estado base no tienen en cuenta los diferentes tipos de enlaces encontrados en la molécula de carbono o en otros compuestos como carburos o hidrocarburos entre otros. Para estudiar estos enlaces, la configuración del estado base debe ser alterada a un estado de cuatro electrones.

La hibridación puede tomar alguna de las tres siguientes formas, cada una con su propia distribución de enlaces en el espacio: sp^3 , sp^2 y sp . Pero se sabe que en la estructura de los carburos la mayoría de los enlaces ocurre en la configuración sp^3 que se describirá a continuación.

En la configuración sp^3 el arreglo de los electrones en el nivel L de los átomos en el estado base se modifica cuando uno de los electrones del orbital 2s es promovido hacia un orbital de mayor energía 2p. Esos nuevos orbitales se denominan híbridos, ya que son la combinación de los orbitales 2s y 2p. En el titanio, el nivel d está parcialmente lleno.

Por todo lo expuesto las características estructurales y las propiedades del TiC reflejan un cambio obvio en los enlaces atómicos a diferencia del metal puro de titanio. Algunas de estas diferencias son que los carburos serán más duros y frágiles, que su punto de fusión será más alto, y que su energía de enlace será superior.

Los átomos de carbono dentro del TiC se consideran como átomos aislados que se incrustan dentro de la red cristalina del titanio, Sin que exista esencialmente enlaces carbono-carbono, ya que la distancia entre ellos es muy grande como para que exista interacción atómica significativa.

La totalidad del esquema de los enlaces se limita por tanto a la interacción metal-metal y metal-carbono, que se combinan, según se ha documentado en tres tipos de enlace:

- a) Enlace iónico, enlace químico que se establece entre elementos del tipo metal y no metal, y en el que el elemento menos electronegativo cede electrones al más electronegativo. Este tipo de enlace se caracteriza por sus elevadas fuerzas de atracción electromagnéticas/electrostáticas. En este caso es el titanio quien transfiere electrones hacia el carbono, ya que éste tiene una electronegatividad de 2,55, mayor a la del titanio que es de 1,54.
- b) Enlace metálico, enlace químico que se establece entre los átomos de elementos metálicos, que comparten sus electrones de último nivel en lo que se denomina nube de electrones. En este caso será el enlace que aparezca entre los átomos de titanio, con una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi.
- c) Enlace covalente, enlace químico que se establece cuando se tiende a compartir electrones con el fin de cumplir la denominada regla del octeto. En el caso del compuesto de carburo de titanio este enlace es el que se presenta en mayor

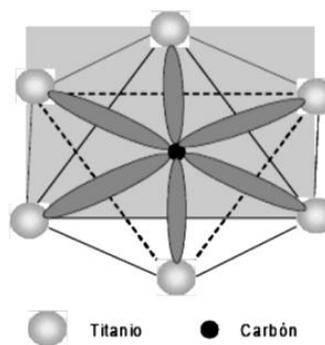


Figura 2.26. Agrupamiento típico octaédrico del átomos de titanio centrado en el carbono (Restrepo et al. 2008).

proporción. Los enlaces covalentes resultan principalmente de la interacción de los orbitales 2sp del carbono y los 3d del titanio. Con el fin de formar el TiC las bandas sp de los átomos de carbono se hibridizan con las bandas d del átomo de titanio, es decir, que se forma una banda d2sp3 debido a la hibridación, ya que el agrupamiento típico octaédrico de los átomos metálicos encontrados en el carbono tiene seis enlaces con las seis esquinas del octaedro, favoreciéndose así la formación de enlaces Ti-C. La figura 2.26 muestra estos tipos de enlaces en el octaedro.

Aunque en el sistema del TiC se tienen ocho electrones de valencia, que harían pensar que la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción totalmente vacía, el hecho de que se produzca hibridación entre los diferentes orbitales atómicos de los átomos que lo componen, genera que estas bandas se traslapen, generando estados vacíos dentro de las bandas que permiten la conducción eléctrica por lo tanto el carácter metálico.

2.2.2.2. Nitruro de titanio

El nitruro de titanio, TiN, es también un material cerámico, se trata de un nitruro que presenta unas extraordinarias características por poseer propiedades de los dos tipos de enlace, el covalente y el metálico (Dabhade et al. 2008, Cui et al. 2005, Wexler et al. 2004). Su estructura cristalina es cúbica centrada en caras (fcc), y posee un elevadísimo punto de fusión en torno a los 3290 °C. Las características más llamativas de entre las que presenta el TiN es su gran dureza, 1770 Knoop para carga de 100g, y su gran resistencia frente a la corrosión. Y otras propiedades tecnológicas interesantes son su densidad de 5,29 g/cm³, su resistividad eléctrica de 130 μΩ/cm, sus módulos elástico y de rotura de 0,056 y 0,112 MPa.

Se trata de uno de los materiales más frecuentes en la aplicación de revestimientos duros y delgados (de aproximadamente 5 μm) los cuales se usan, sobre todo, en herramientas de corte y formación para mejorar su resistencia al desgaste (Man et al. 2006, Ezz et al. 2007, Ingo et al. 2005).

La obtención del nitruro de titanio tiene su origen en la reacción que se da entre el titanio y el nitrógeno a 800°C para formar el TiN.

Y a continuación se muestra el diagrama de equilibrio entre el titanio y el nitrógeno, figura 2.27.

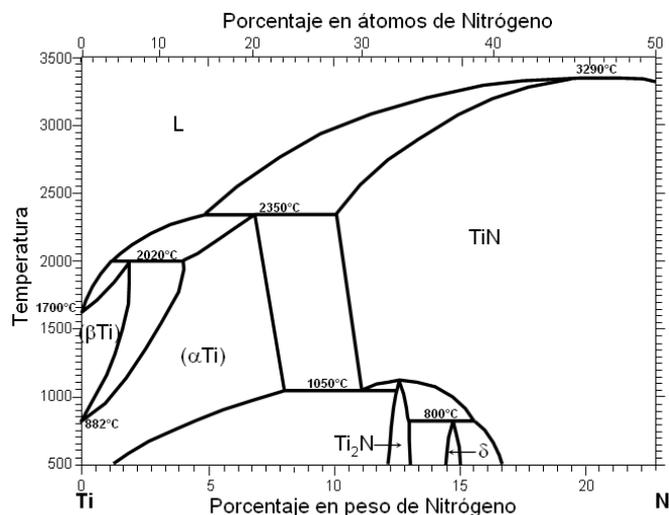


Figura 2.27. Diagrama de equilibrio Ti-N (Baker 1992).

En el diagrama de equilibrio se observa que las fases sólidas en equilibrio que se pueden encontrar son:

- solución sólida terminal α -Ti, con estructura cristalina hcp
- solución sólida terminal β -Ti, con estructura cristalina bcc
- el nitruro ϵ -Ti₂N con estructura cristalina tetragonal
- el nitruro δ -TiN, con estructura cristalina fcc
- y el nitruro δ' -TiN, con estructura cristalina bct (bulk centered tetragonal)

Las dos primeros compuestos, nitruro epsilon y delta, están clasificados dentro del grupo de cerámicos intersticiales, puesto que los átomos de nitrógeno se encuentran en bajo porcentaje y se acomodan en los intersticios o espacios libres dentro de la estructura del titanio.

Las soluciones sólidas α -Ti y β -Ti, tienen un amplio rango de composiciones. El nitrógeno disuelto existe en un rango estable para α -Ti por encima de la temperatura de transformación alotrópica β -Ti \leftrightarrow α -Ti, a 882°C, hasta un máximo en 2350°C, correspondiente al peritético L + δ -TiN \leftrightarrow α -Ti muy por encima del peritético L + α -Ti \leftrightarrow β -Ti, y el punto de fusión de la fase β -Ti a 1670°C.

El campo de la fase α -Ti está limitado en su lado rico en Ti desde 882°C hasta 2020°C por una región de combinación en equilibrio con la fase β -Ti, y desde 2020 hasta 2350°C por la línea de solidus. En su lado rico en nitrógeno, el rango de la fase α -Ti se limita por las composiciones en equilibrio con ϵ -Ti₂N, en 1050°C hasta el peritético en 2350°C.

Los límites ricos en Ti de la fase δ -TiN se interceptan en el punto de equilibrio α -Ti+TiN+Ti₂N, que se describe en el diagrama como un eutectoide a 1050°C. La tabla 2.8, presenta algunos puntos importantes en el diagrama de fases del TiN.

Tabla 2.8. Puntos significativos del diagrama Ti-N

PUNTO	REACCIÓN	% at. N	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE REACCIÓN
1	β -Ti \leftrightarrow α -Ti	0,0	882	Alotrópica
2	L \leftrightarrow β -Ti	0,0	1670	Punto fusión Ti
3	L+ α -Ti \leftrightarrow β -Ti	12,5	2020	Peritético
4	L+ δ -TiN \leftrightarrow α -Ti	28,0	2350	Peritético
5	δ -TiN \leftrightarrow α -Ti + ϵ -Ti ₂ N	30,0	1050	Eutectoide
6	δ -TiN \leftrightarrow Ti ₂ N	33,3	1110	Congruente
7	ϵ -Ti ₂ N+ δ -TiN \leftrightarrow δ' -TiN	37,5	800	Peritectoide
8	L \leftrightarrow δ -TiN	47,4	3290	Pto de Fusión Congruente

A continuación se presentan los parámetros de red cristalina de las diferentes fases que pueden encontrarse durante la difusión entre el nitrógeno y el titanio, tabla 2.9, y en la figura 2.28 se esquematiza las estructuras cristalinas de las fases formadas por los diferentes nitruros.

Tabla 2.9. Estructuras cristalinas y parámetros de red

FASE	ESTRUCTURA CRISTALINA	SIMBOLO DE PEARSON	GRUPO ESPACIAL	PARÁMETROS DE RED (nm)		
				a	b	c
α -Ti	HEXAGONAL HCP	hP2	P6 ₃ /mmc	0,2950	-	0,4683
β -Ti	CÚBICA CENTRADA BCC	cl2	Lm3m	0,332	-	-
Ti ₂ N	TETRAGONAL CENTRADA EN CUERPO	tP6	P4 ₂ /mnm	0,4943	-	0,3036
TiN	CÚBICA CENTRADA EN CARAS FCC	cF8	Fm3m	0,4241	-	-

Las características y las propiedades del nitruro de titanio indican que este material es más que una simple solución de átomos de nitrógeno dentro de la red del titanio como metal de transición. Se ha observado gran diferencia entre el nitruro de titanio y el material "huesped", el titanio, indicándose la presencia de enlaces titanio-titanio y titanio-nitrógeno, pero sin la aparición de enlaces nitrógeno-nitrógeno.

En general se ha documentado que el enlace entre el nitrógeno y el titanio es una combinación de tres tipos de enlaces químicos, figura 2.29:

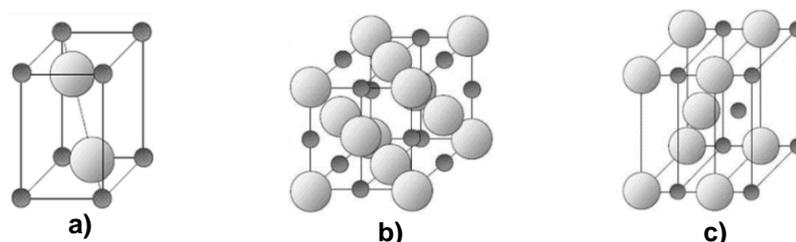


Figura 2.28. Estructura cristalina de los compuestos a) Ti₂N, b) δ-TiN, c) δ'-TiN (Restrepo et al. 2008).

- Enlace iónico, enlace químico que se establece entre elementos del tipo metal y no metal, y en el que el elemento menos electronegativo cede electrones al más electronegativo. Este tipo de enlace se caracteriza por sus elevadas fuerzas de atracción electromagnéticas/electrostática. En este caso es el titanio quien transfiere electrones hacia el nitrógeno, ya que éste tiene una electronegatividad de 3,04, mayor a la del titanio que es de 1,54.
- Enlace metálico, enlace químico que se establece entre los átomos de elementos metálicos, que comparten sus electrones de último nivel en lo que se denomina nube de electrones. En este caso será el enlace que aparezca entre los átomos de titanio, con una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi.
- Enlace covalente, enlace químico que se establece cuando se tiende a compartir electrones con el fin de cumplir la denominada regla del octeto. En el caso del compuesto de nitruro de titanio este enlace es el que se presenta en mayor proporción, y se genera por la superposición entre los estado d del titanio y los estados p del nitrógeno, con alguna interacción metal-metal. Cuando esta superposición es tal que se forma una interferencia constructiva entre las funciones de onda, se produce un enlace tipo s.

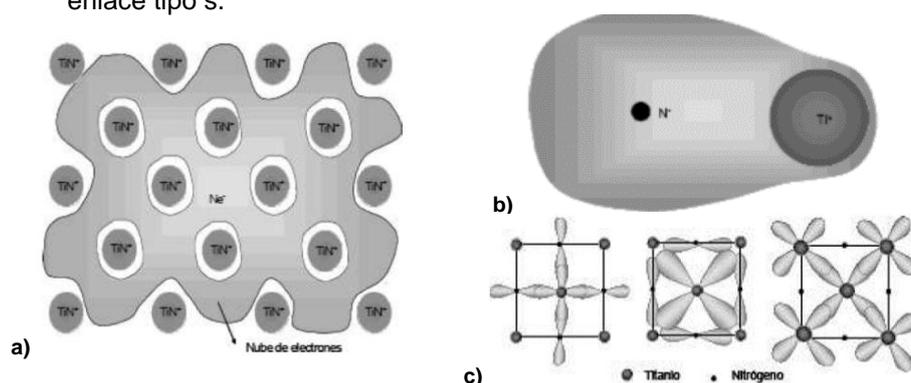


Figura 2.29. Formación de enlaces entre el titanio y el nitrógeno: a) enlace metálico, b) enlace iónico, c) enlaces covalentes: tipo s entre los orbitales p del N y d del Ti; tipo p entre los

orbitales p del N y d del Ti, y enlaces tipo s entre los orbitales d del Ti, respectivamente TiN (Restrepo et al. 2008).

2.2.2.3. Disiliciuro de titanio

El disiliciuro de titanio, $TiSi_2$, es también un material cerámico con una densidad inferior incluso a la del titanio de $4,12 \text{ g/cm}^3$, aunque su dureza y punto de fusión, son inferiores a las del TiN y el TiC, entorno a 2800°C y 2800 HV para carga de 50g, respectivamente (Agarwal et al. 2001, Sadananda et al. 1999). Sus propiedades y características le han convertido junto al Ti_5Si_3 , en uno de los materiales objeto de estudio en los últimos tiempos (Ogitsu, Isonishi 2000, Anon.2001, Rosenkranz et al. 1992, Yeh et al. 2007).

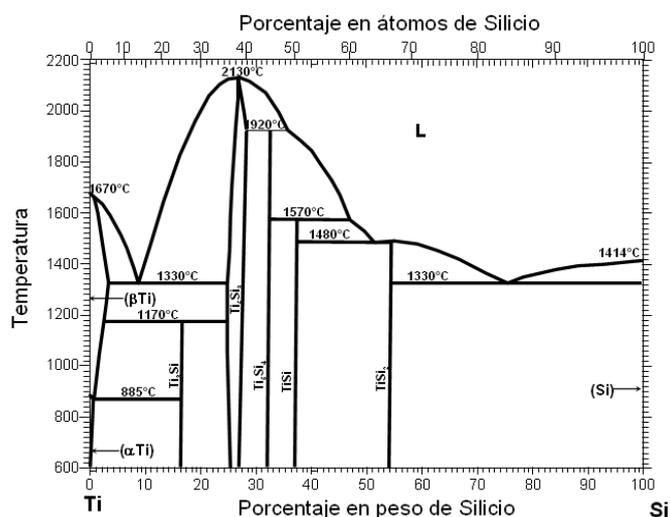


Figura 2.30. Diagrama de equilibrio Ti-Si (Baker 1992).

El disiliciuro de titanio presenta una estructura cristalina del tipo C54, y a continuación se muestra el diagrama de equilibrio entre el titanio y el silicio, figura 2.30.

En el diagrama de equilibrio se observan gran variedad de fases sólidas en equilibrio:

- e) α -Ti, con estructura cristalina hexagonal hcp
- f) β -Ti, con estructura cristalina cubica centrada bcc
- g) siliciuro Ti_3Si con estructura cristalina tetragonal
- h) siliciuro Ti_5Si_3 con estructura cristalina hexagonal hcp
- i) siliciuro Ti_5Si_4 con estructura cristalina tetragonal
- j) siliciuro $TiSi$ con estructura cristalina ortorrómbica

- k) siliciuro TiSi_2 con estructura cristalina ortorrómbica, que a su vez se presenta como ortorrómbica centrada en caras C54 y como estructura metaestable ortorrómbica centrada C49.
- l) fase terminal de Si con estructura cristalina cubica centrada bcc

En el diagrama puede observarse como la fase TiSi_2 puede encontrarse para porcentajes atómicos de Si del 67 al 100% aproximadamente

Si nos detenemos a observar la solubilidad del silicio a elevados porcentajes de titanio, vemos que el silicio presenta una reducida solubilidad en la fase β -Ti y prácticamente nula en la fase α -Ti.

Por otro lado se aprecia en este diagrama la aparición de numerosos intermetálicos por reacciones peritéticas, TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_4 (Chang et al. 2009) o peritectoides, Ti_3Si , pero quizás sea el más interesante el intermetálico Ti_5Si_3 con un elevado punto de fusión, entorno a los 2130°C , y con una existencia para composiciones entre el 38 y 41% de Si (Williams 1999).

El TiSi_2 se observa que tiene una temperatura de fusión de 1480°C que aunque es más elevada que las temperaturas de sinterización empleadas puede considerarse que está relativamente cerca. Mientras que el Ti_3Si se forma a partir de los 1170°C , temperatura que es superada en todos los casos en las diferentes sinterizaciones empleadas.

En la figura 2.31, se muestran las estructuras cristalinas de las principales fases que se observarán en los materiales procesados en este trabajo, el TiSi_2 de origen y el Ti_5Si_3 formado por difusión de las partículas de adición hacia el titanio.

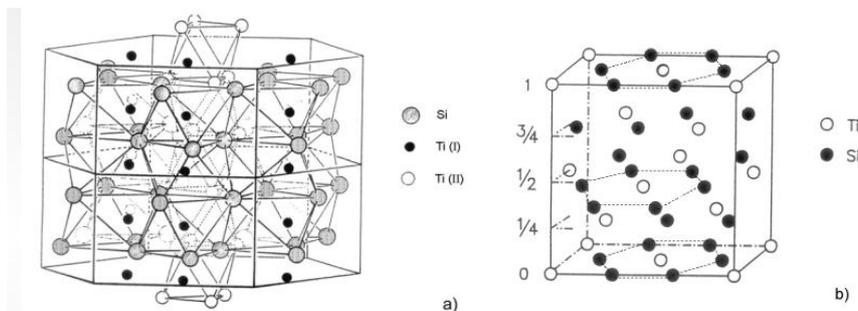


Figura 2.31. Representación de la estructura cristalina de a) Ti_5Si_3 , b) TiSi_2 (C54) (Frommeyer 2003).

Se desconoce por qué la estructura metaestable C49 del TiSi_2 se forma con anterioridad a la fase C54, se cree que la justificación pueda ser el hecho de que la estructura de la fase ortorrómbica centrada C49- TiSi_2 tiene una menor energía superficial que la estructura de la fase ortorrómbica centrada en caras C54- TiSi_2 (Tomita 2013). Los cálculos teóricos indican que la fase C49- TiSi_2 tiene una estructura atómica similar al amorfo TiSi_2 , comparado con la fase C54- TiSi_2 . Estos

factores podrían ser el motivo de la nucleación previa de la fase C49 a la de la C54.

La tabla 2.10, presenta algunos puntos importantes en el diagrama de fases del TiSi₂.

Tabla 2.10. Puntos significativos del diagrama Ti-Si

PUNTO	REACCIÓN	% at. Si	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE REACCIÓN
1	$\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$	1,0	885	Alotrópica
2	$L \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$	0,0	1670	Punto fusion Ti
3	$L \leftrightarrow \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	0,0	1330	Eutéctico
4	$\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	25,0	1170	Peritectoide
5	$L \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	37,0	2130	Pto. congruente
6	$L + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$	44,0	1920	Peritéctico
7	$L + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \leftrightarrow \text{TiSi}$	50,0	1570	Peritéctico
8	$L \leftrightarrow \text{TiSi} + \text{TiSi}_2$	67,0	1480	Eutéctico
9	$L \leftrightarrow \text{TiSi}_2 + \text{Si}$	84,0	1330	Eutéctico
10	$L \leftrightarrow \text{Si}$	100,0	1414	Pto. Fusión

A continuación se presentan los parámetros de red cristalina de las diferentes fases que pueden encontrarse durante la difusión entre el carbono y el titanio, tabla 2.11 (Long, Xong 1994).

Tabla 2.11. Estructuras cristalinas y parámetros de red

FASE	ESTRUCTURA CRISTALINA	SIMBOLO DE PEARSON	GRUPO ESPACIAL	PARÁMETROS DE RED (nm)		
				a	b	c
$\alpha\text{-Ti}$	HEXAGONAL HCP	hP2	P6 ₃ /mmc	0,2950	-	0,4683
$\beta\text{-Ti}$	CUBICA CENTRADA BCC	cl2	Im3m	0,332	-	-
Ti_3Si	TETRAGONAL		P42/n	1,019	-	0,5175
Ti_5Si_3	HEXAGONAL (D8 ₆)	hP2	P6 ₃ /mmc	0,745	-	0,512
Ti_5Si_4	TETRAGONAL	tP36	P4 ₁ 2 ₁ 2	0,671	-	1,217
TiSi	ORTOROMBICA	oP8	Pnma	0,363	0,654	0,499
TiSi_2	ORTOROMBICA CC (C54)	oF24	Fddd	0,824	0,477	0,852
TiSi_2	ORTOROMBICA CENTRADA (C49)	oC8	Cmcm	0,361	1,377	0,365
Si	TETRAÉDRICA	cF56	Fd3m	0,5420	-	-

Los elementos Ti y Si se relacionan en virtud de sus posiciones en la tabla periódica. El silicio ocupa el grupo principal, y el titanio la misma posición en las series de los metales de transición. Cada uno tiene cuatro electrones de valencia, pero cuando ellos se combinan para formar enlaces, pueden presentar diferentes resultados. Sus respectivas configuraciones electrónicas son 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d² para el titanio y 1s²2s²2p⁶3s²3p² para el silicio. Y la electronegatividad del titanio, 1,54, será mayor a la del silicio, 1,8, lo que hace que aunque su diferencia sea relativamente baja sea el elemento de mayor

electronegatividad, en este caso el Si quien transfiera electrones al de menor, en este caso el Ti.

En la formación del compuesto intermetálico $TiSi_2$ también será esperable la formación de enlaces titanio-titanio y titanio-silicio, mientras que no se encontrarán enlaces silicio-silicio, y como en los casos anteriores cabra esperar la formación de los siguientes tipos de enlaces químicos (Zhou, Sun 2000):

- a) Enlace iónico, enlace químico que se establece entre elementos del tipo metal, Ti, y no metal, Si.
- b) Enlace metálico, en este caso será el enlace que aparezca entre los átomos de titanio.
- c) Enlace covalente, enlace químico que se establece cuando se tiende a compartir electrones con el fin de cumplir la denominada regla del octeto. En este caso esperará la formación de este enlace por la superposición entre los estados d del titanio y los estados p del silicio, con alguna interacción metal-metal.

2.2.3. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BASE TITANIO REFORZADOS CON PARTÍCULAS.

Los Ti-MMCs son un grupo de materiales con gran potencial en una amplia gama de aplicaciones estructurales, tribológicas y térmicas (Froes et al. 2004, Hull 2004, Moxson et al. 2000). El principio de la incorporación de una segunda fase de altas prestaciones en un material ingenieril convencional, consiste en producir una combinación de propiedades que no podrían obtenerse con los constituyentes originales. En el caso de un Ti-MMCs, la fase continua o matriz la constituye el titanio puro o una de sus aleaciones, y el refuerzo lo constituyen adiciones de materiales generalmente cerámicos.

Las partículas representan los refuerzos más simples en función de su geometría; son relativamente baratas, su relación de aspecto oscila entre 1 y 5 y presentan morfologías que abarcan desde microesferas policristalinas hasta plaquitas monocristalinas. Las propiedades de los Ti-MMCs resultantes pueden llegar a ser isotrópicas y deben ser significativamente mejores que las del metal matriz sin refuerzo.

En los Ti-MMCs, las propiedades mecánicas dependen de la naturaleza, cantidad, forma, tamaño y distribución de la fase dispersa (refuerzo), además de las propiedades mecánicas del material de la matriz y de la naturaleza de la interfase (Henriques et al. 2003, Zhang et al. 2002). Por definición, un material compuesto generalmente requiere una cantidad de fase dispersa (>1% vol) y de cierto tamaño (>1 μ m), lo que conduce al constituyente a distribuir la carga y no solamente a funcionar como obstáculo al movimiento de las dislocaciones como sucede en los materiales endurecidos por dispersión.

La forma de la fase dispersa es muy importante debido a que determina su capacidad de absorber carga, siendo la relación de aspecto la que generalmente caracteriza la forma (Gai et al. 2008). En los materiales compuestos con fibras discontinuas o con partículas, la carga se transmite a las mismas a través de la matriz, de esta forma, la deformación de la matriz y de la fase dispersa a través de la intercara produce esfuerzos de corte en la misma. La transferencia de carga a la fase dispersa depende de la magnitud de estos esfuerzos, si el esfuerzo de corte que se desarrolla en la intercara excede su resistencia, se presentará entonces una separación de la partícula, lo que puede originar una grieta susceptible de propagarse. Para una condición de carga determinada, la carga compartida por la fase dispersa se incrementará con la relación de aspecto. La presencia de partículas duras dispersas ocasionará un endurecimiento o deformación, esto puede no ser significativo en el caso de partículas suaves con un módulo de corte menor al de la matriz, como sucede en los MMCs con partículas blandas, tales como grafito, que tienen menor resistencia que la matriz.

2.2.3.1. Influencia de la cantidad de partículas

La resistencia de los Ti-MMCs que contienen partículas duras se incrementa con el porcentaje en volumen de partículas en el material al igualdad de otras condiciones. Sin embargo, la ductilidad de los Ti-MMCs que contienen tanto partículas blandas como duras disminuye con respecto a la matriz presumiblemente debido a la separación de las intercara matriz/refuerzo a bajas deformaciones, indicadas frecuentemente por estrías de los diagramas esfuerzo-deformación.

La tenacidad a la fractura de los MMCs con partículas de refuerzo es relativamente baja y disminuye con el incremento de fracción volumétrica de la fase dispersa; además la presencia de intercara débiles conduce a una fractura con bajas deformaciones y un valor de tenacidad a la fractura bajo, indica una fácil propagación de la misma (Romero et al. 2005).

2.2.3.2. Influencia de la morfología de las partículas

Desde el punto de vista de los concentradores de tensiones, cabe esperar una mayor facilidad de inicio de grietas a partir de partículas alargadas o con aristas agudas, y que las velocidades de inicio de formación de cavidades y su crecimiento sean claramente menores para las partículas esféricas, probablemente porque las partículas angulares presentan concentradores de tensiones que inducen altos esfuerzos locales (Gai et al. 2008). Durante la fractura rápida un material reforzado con whiskers alineados muestra mejor resistencia a la propagación de grietas cuando éstas crecen en dirección transversal a la dirección de los whiskers (Ritchie, Thompson 1991), lo cual ha sido explicado en términos de la facilidad de propagación de la grieta a lo largo de las intercara whiskers/matriz.

2.2.3.3. Influencia del tamaño de las partículas

El efecto del tamaño de las partículas de refuerzo en MMCs se encuentra bien documentado (Yan et al. 2007, Handtrack et al. 2006, Kim et al. 2008, Bermingham et al. 2008), en poblaciones con grandes dispersiones en tamaño, son las partículas grandes las que tienden a fracturarse. De esta forma, en materiales con partículas gruesas, la fractura de éstas es común, mientras que la fractura de las partículas finas es menos frecuente. Flom y Arsenault (Flom, Arsenault 1987) encontraron que la tenacidad a la fractura es independiente para partículas mayores a 250 μm , mientras que Hunt (Hunt et al. 1987) encontró un incremento progresivo de la tenacidad a la fractura con el tamaño de partícula en intervalos de 5 a 21 μm , por lo que para una misma fracción de refuerzo, el material es más tenaz aunque menos resistente a medida que se incrementa el tamaño de partícula.

2.2.3.4. Influencia de la distribución de las partículas

En materiales pulvimetalúrgicos, la distribución del refuerzo dependerá de los procesos de mezcla y consolidación, así como de los tamaños relativos de la matriz y del refuerzo. Si el tamaño del polvo de la matriz es grande con respecto al refuerzo, las partículas de refuerzo se aglomerarán en los intersticios de las partículas de la matriz, provocando una distribución heterogénea en el producto final.

Durante el crecimiento de la grieta, las regiones con aglomeraciones de partículas pueden comportarse de dos formas diferentes: si las partículas se mueven independientemente una de la otra bajo los esfuerzos generados en el frente de grieta, entonces se producen grandes deformaciones plásticas y la tendencia de la grieta consiste en pasar por las regiones con aglomeraciones (Hunt et al. 1987). Este efecto se incrementa como resultado de la presencia de regiones con infiltración incompleta de la matriz a través de la aglomeración de partículas. Sin embargo, cuando la aglomeración se mueve solidariamente, entonces se comporta como una sola partícula, pudiendo desviar la grieta. De lo anterior se deduce que una distribución homogénea de partículas induce una mejor combinación de propiedades.

2.2.3.5. La interfase matriz/refuerzo

La interfase matriz/refuerzo es una región de composición química variable, que constituye la unión entre la matriz y el refuerzo (Clyne 1993, Vasquez et al. 2009, Bondioli, Bottino 2004). Los principales parámetros necesarios para obtener una interfase "ideal" son:

- El mojado entre la matriz y los elementos de refuerzo debe ser perfecto. Aquí interviene la naturaleza termodinámica de los diferentes elementos y en especial sus energías superficiales.
- Debe existir fuerzas de unión suficientes para transmitir esfuerzos de la matriz al refuerzo.
- Las uniones deben ser estables en el tiempo y sobre todo en el rango de temperaturas de utilización del compuesto.
- Las reacciones interfaciales deben ser reducidas y no afectar negativamente a los elementos de refuerzo y a la composición de la matriz.
- Los coeficientes de dilatación térmica de la matriz y de los refuerzos deben ser similares para limitar los efectos de tensiones internas a través de la interfase, sobre todo al utilizar el compuesto a altas temperaturas.

Es difícil clasificar los distintos tipos de uniones, aunque se puede realizar una clasificación de acuerdo al tipo de interacción entre la matriz y el refuerzo:

- o la matriz y el refuerzo no son reactivos y son insolubles
- o la matriz y el refuerzo no son reactivos pero sí solubles
- o la matriz y el refuerzo reaccionan para originar un tercer componente o una serie de componentes en la interfase.

En primer lugar se deben considerar las uniones de tipo mecánico, en las que no tiene lugar ninguna reacción química. Este tipo de unión puede existir en el caso de refuerzos que tengan la superficie rugosa. La ausencia de unión química conduce a un material compuesto con propiedades mecánicas mediocres (Amigó et al. 2007).

En la unión con mojado y disolución la matriz impregna y/o disuelve parcialmente a los elementos del refuerzo, sin que se forme ningún compuesto entre ambos, existiendo interacciones electrónicas de corto alcance (distancias atómicas).

En las uniones en las que se producen reacciones químicas, éstas pueden ser simples, en las que intervienen transferencias de átomos de uno o ambos materiales, formándose algún nuevo compuesto químico en la interfase.

Existen factores que pueden modificar la estabilidad de las interfases (Bondioli, Bottino 2004) como los debidos a la disolución, cuyo inconveniente principal es la pérdida parcial de refuerzo, produciéndose cavidades por efecto Kirkendall (Merino 2012), principalmente en el caso de refuerzos metálicos; inestabilidades debido a reacciones interfaciales, que degradan las propiedades del compuesto e inestabilidades debido a la descomposición de la interfase, que se producen básicamente en compuestos sujetos a ciclos térmicos.

Por todo ello es de suma importancia el estudio de la reactividad entre la matriz y el refuerzo ya que produce un efecto significativo en la resistencia interfacial y en la deformación y fractura del MMC (Yuan et al. 2008). Sin embargo, la reacción entre el refuerzo y la matriz puede también resultar en cambios en la composición y/o estructura de la matriz, lo cual influirá en propiedades básicas tales como el punto de fusión y su resistencia.

2.2.3.6. Influencia del refuerzo en la estructura

En los Ti-MMCs obtenidos por pulvimetalurgia durante el proceso de compactación se induce una distribución de presiones en el material causante de diferentes deformaciones a lo largo del mismo. Estas deformaciones inducidas en el material pueden provocar en la posterior etapa de sinterización un cierto proceso de recristalización. Las partículas con diámetros superiores a 1 μm , desarrollarán una zona de formación asociada suficiente para poder generar núcleos para la recristalización, las partículas de refuerzo tenderán a producir una gran densidad de núcleos. Sin embargo si las partículas se encuentran separadas por distancias pequeñas, el crecimiento de subgrano necesario para la nucleación durante la recristalización se ve impedido y no se presenta nucleación. La recristalización se ve impedida cuando $V_p/d > 0.1 \mu\text{m}$, mientras que la mayoría de los compuestos comerciales tienen valores de V_p/d menores a este valor, siendo V_p la fracción volumétrica de partículas y d el diámetro medio equivalente de las mismas.

El tamaño de grano del material compuesto recristalizado puede estimarse por medio de la consideración de que cada partícula de refuerzo de diámetro d actúa como un núcleo de un grano esférico de diámetro D , lo cual viene dado por la ecuación 2.1:

$$D = d \cdot \frac{1-V_p}{V_p}^{1/3} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Cualquier crecimiento de grano posterior se verá limitado por el mecanismo de Zener de las partículas en los límites de grano, teniéndose un tamaño límite de grano de $2d/3 V_p$.

En los MMCs fabricados por vía pulvimetalúrgica, se ha obtenido buena correlación con las predicciones teóricas, excepto para partículas muy gruesas, $d \geq 40 \mu\text{m}$, donde el crecimiento de grano fue mucho menor que el esperado debido al efecto de la nucleación múltiple que se presenta en cada partícula. Así, las partículas de refuerzo son muy efectivas en el proceso de nucleación de nuevos granos, produciendo granos finos.

2.2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BASE TITANIO REFORZADOS CON PARTÍCULAS.

El control de las propiedades de los materiales compuestos, y en particular las mecánicas, reside en el concepto de la combinación de materiales metálicos tradicionales con fase de refuerzo. Bajo condiciones ideales el compuesto exhibe un límite superior de propiedades mecánicas y físicas definido por la regla de las mezclas, ecuación 2.2 (Clyne 1993):

$$P_c = P_m \cdot V_m + P_r \cdot V_r P_c \quad (\text{Ec.2.2})$$

donde P_c , P_r y P_m son los valores de una propiedad determinada en el material compuesto, el refuerzo y la matriz, respectivamente, y V_r , V_m es la fracción volumétrica en cada caso.

Es importante determinar cuando una propiedad de un material compuesto sigue la regla de las mezclas. Normalmente se cumple usando fibras continuas como refuerzo, y con interfaces entre refuerzo y matriz con buena unión. Combinando matrices y refuerzos con propiedades apropiadas, se puede obtener cambios importantes en resistencia, módulo elástico, tenacidad a la fractura, densidad, etc. La clave del control de estas propiedades depende en parte del éxito en la selección del refuerzo. Desdichadamente, uno de los aspectos importantes en la fabricación de Ti-MMCs es bajar el coste, que generalmente se consigue a costa de bajar el nivel de propiedades.

2.2.4.1. Mecanismo de endurecimiento

Cuando existen fracciones volumétricas bajas de una segunda fase dispersa en forma de partículas en una matriz, éstas actuarán primeramente como obstáculos al movimiento de dislocaciones. La transferencia de carga es baja de la matriz al refuerzo, por lo que este mecanismo es un componente pequeño del endurecimiento global del material. Lo opuesto sucede cuando existen elevados porcentajes de refuerzo o fibras continuas o whiskers (Corbin, Wilkinson 1994). Para algunos autores, entre los que destaca Arsenault (Arsenault et al. 1991), el principal mecanismo de endurecimiento de los MMCs reforzados con fracciones bajas de partículas lo constituyen las deformaciones plásticas originadas por los esfuerzos internos que se generan como consecuencia de los gradientes de los Coeficientes de Expansión Térmica (CTE) entre las partículas de refuerzo y la matriz, así como por las diferencias en el tipo de deformación entre ambas, ya que mientras que en la matriz se presenta deformación plástica, las partículas mantienen un comportamiento elástico. Ambos procesos involucran un incremento en la densidad de las dislocaciones y por lo tanto un incremento de la resistencia y disminución de la plasticidad aunque este comportamiento se encuentra condicionado a la calidad de la interfase matriz/refuerzo.

En los Ti-MMCs procesados por técnicas pulvimetalúrgicas, se presenta un componente adicional de endurecimiento debido a la dispersión de óxidos

(Watanabe, Horikoshi 1976); puesto que los óxidos metálicos son estables a altas temperaturas y presentan una baja solubilidad en la matriz y elevados módulos elásticos. Como efecto de la afinidad del titanio con el oxígeno y a la elevada estabilidad termodinámica del óxido, la capa de óxido que recubre los polvos incrementa la dureza de los Ti-MMCs al quedar incorporada y dispersa en forma de partículas incoherentes con la matriz metálica después de los procesos de consolidación (Tien, Jacobs 1994). Se obtiene así incrementos en la dureza que son función del porcentaje de dispersión y de su grado de incorporación al material.

2.2.4.2. Módulo de elasticidad

Una de las propiedades mecánicas en la que cabe esperar incrementos más altamente significativos debido a la adición de refuerzos es el módulo elástico. El valor del límite elástico es tal que depende del método de medición. Los métodos de medición dinámicos tienden a dar valores mayores que los estáticos, obtenidos a partir de la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación. Los valores estáticos pueden también depender de si las mediciones se han hecho en tensión o en compresión (Arsenault, Wu 1987). La mayoría de estas dificultades provienen de la presencia de esfuerzos residuales de naturaleza térmica provocados por diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre la matriz y las partículas de refuerzo.

No obstante, mediante la ecuación 2.3, podemos considerar, utilizando la regla de las mezclas, que:

$$E_c = E_m \cdot V_m + E_r \cdot V_r \quad (\text{Ec.2.3})$$

donde E_c , E_r y E_m son los valores de los módulos elásticos del compuesto, matriz y refuerzo respectivamente, y V_r , y V_m , las fracciones volumétricas de la matriz y de las partículas, aún siendo conscientes de que sobreestimamos el valor del módulo elástico.

La expresión de la regla de las mezclas es más apropiada para refuerzos continuos, Halpin-Tsai (Halpin et al. 1992) modificaron esta regla para refuerzos discontinuos, mediante las ecuaciones 2.4 y 2.5:

$$E_c = \frac{E_m (1+2sq)V_p}{1-qV_p} \quad (\text{Ec.2.4})$$

$$\text{donde } q = \frac{\frac{E_p}{E_m} - 1}{\frac{E_p}{E_m} + 2s} \quad (\text{Ec.2.5})$$

siendo s la relación de aspecto de la partícula. Otra forma de calcular el módulo elástico es empleando el método equivalente de Eshelby (Taya, Arsenault 1987), que proporciona también una buena aproximación con los resultados prácticos, o

el propuesto por Fan (Tsakirooulos 1993) que analiza el efecto de la cantidad de fases.

El factor dominante en el control del módulo elástico es la fracción volumétrica del refuerzo, siendo particularmente insensible a la distribución del refuerzo, mientras que las variaciones del tipo y forma pueden tomarse en cuenta mediante el empleo de diversas expresiones.

2.2.4.3. Límite elástico

El tamaño de las partículas tiene un importante papel en el límite elástico. En general, refuerzos de pequeños tamaños proporcionan altos valores en esta propiedad (por ejemplo, en algunos materiales adiciones de partículas de 3 μm pueden aumentar el límite elástico en 60-70 MPa cuando se comparan con refuerzos de 25 μm),

Los principales factores que contribuyen a la mejora del límite elástico son:

- Tensiones térmicas residuales: se originan debido a la diferente contracción térmica de la matriz y del refuerzo. Bajo la aplicación de una carga exterior se producen tensiones localizadas que disminuyen el límite elástico efectivo del material.
- Mecanismos de refuerzo de la matriz: este efecto se refiere, principalmente, a las variaciones microestructurales relacionadas con el afino de tamaño de grano y aumento de la densidad de dislocaciones que se producen en el material. El control de estas variables depende de la vía de fabricación y del tamaño y fracción en volumen de las partículas de refuerzo.

2.2.4.4. Resistencia mecánica

Cuando se considera específicamente el módulo elástico, se presenta una dificultad fundamental, como lo ha puntualizado Humphreys (Humphreys 1988), el límite elástico se considera generalmente al 0.2%, y debido a que los materiales compuestos se endurecen con elevada rapidez a bajas deformaciones, este valor puede no ser equivalente al límite elástico convencional.

La resistencia a la tracción de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas depende de la relación entre dimensiones, fracción de volumen y distribución de refuerzo, de la aleación base, los tratamientos térmicos y de la unión refuerzo-matriz.

En la aproximación micromecánica, los mecanismos de endurecimiento posibles son (Arsenault, Fisher 1983, Vogelsang, Arsenault, R.J., Fisher, R.M. 1986):

- Endurecimiento de Orowan.

- Endurecimiento del grano y la subestructura.
- Endurecimiento por temple, como resultado de la generación de dislocaciones por diferencias de los coeficientes de expansión térmica de las partículas y la matriz.
- Endurecimiento por la acritud debido a la deformación provocada entre las partículas elásticas del refuerzo y la matriz plástica.

La extensión con la que los diferentes mecanismos operan dependerá de la microestructura y del proceso de fabricación del material compuesto (Islamgaliev et al. 2008, Xiao et al. 2008, Ivasishin et al. 2008). En el procesamiento por la vía de polvos, el tamaño de grano puede ser extremadamente pequeño y de esta manera contribuiría significativamente al proceso de endurecimiento, mientras que en el procesamiento en el estado líquido, el tamaño de grano de los Ti-MMCs puede ser más cercano al de las aleaciones sin refuerzo. A fracciones volumétricas típicas, el endurecimiento de Orowan no es el principal factor cuando se tienen partículas de 5 micras y mayores, que son las que se emplean generalmente (Xu et al. 2007). Sin embargo, partículas de estos tamaños provocan un endurecimiento por temple debido a los esfuerzos elásticos generados. De estas consideraciones se desprende que la resistencia de los compuestos reforzados con partículas depende con mayor intensidad de la fracción volumétrica del refuerzo, con una dependencia más débil del tamaño de partícula (Humphrey et al. 1991).

2.2.4.5. Alargamiento.

La mayor limitación en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos es la reducción de la ductilidad. El alargamiento por tensión de tracción disminuye rápidamente con la adición de las partículas de refuerzo. Diferentes trabajos han demostrado que el fallo de los materiales compuestos se encuentra asociado con la rotura del refuerzo y la formación de huecos en la matriz con partículas aglomeradas. La fractura de las partículas es más importante en las partículas aglomeradas ya que, cuanto más gruesas sean éstas, tendrán una mayor probabilidad de contener defectos iniciadores de fracturas. Los fallos asociados a las aglomeraciones de partículas pueden atribuirse a mayores esfuerzos triaxiales generados en estas regiones. Drucker (Drucker 1965) detectó que la deformación de la matriz entre las partículas elásticas cercanas podría ser elevada, incluso a niveles de esfuerzo superiores al de fluencia de la matriz. Los mecanismos de fractura dúctil por nucleación de huecos y su coalescencia son muy sensibles al nivel de esfuerzos triaxiales, de tal suerte que es de esperar una nucleación de fracturas en las aglomeraciones de partículas.

La distribución de las partículas también influirá en la ductilidad de la matriz. Con la distribución heterogénea de partículas en un material compuesto real, la triaxialidad de esfuerzos locales se genera en las aglomeraciones y puede dominar cualquier campo de esfuerzos y hacer difícil la comparación de los modelos con los ensayos experimentales.

Considerando todos estos factores, es claro que el proceso de rotura en los materiales compuestos reforzados con partículas es muy complejo, quedando por explicar muchos mecanismos. También es aparente que en los diferentes compuestos pueden prevalecer diferentes procesos de rotura, pero para aumentar la ductilidad para una fracción volumétrica concreta, el compuesto debe tener:

- Una distribución uniforme de partículas.
- Un tamaño de grano fino.
- Una alta resistencia interfacial.
- Un control en la forma de partículas.
- Una matriz dúctil.

La fabricación del compuesto de titanio, y su posterior tratamiento, influirá en el grado de flexibilidad disponible para encontrar o cumplir todos estos requerimientos.

2.2.5. APLICACIONES DE LOS Ti-MMCS

En los últimos años, la aplicación de Ti-MMCS en ciertas áreas de la industria ha pasado de un nivel meramente experimental a una explotación comercial, al surgir una gran cantidad de posibles aplicaciones donde los compuestos de titanio pueden proporcionar grandes ventajas sobre los materiales tradicionales. Sin embargo en otras aplicaciones se hace necesario un estudio más exhaustivo sobre las propiedades de estos materiales para resolver problemas relacionados con la fabricación o el diseño.

Desde el punto de vista de las aplicaciones actuales y futuras, es interesante hacer una síntesis de aquellas propiedades ingenieriles que hacen de los MMCs unos materiales únicos. Entre ellas cabe destacar:

- Incremento de la rigidez. La rigidez es un parámetro de diseño crítico para gran cantidad de aplicaciones en ingeniería, como piezas en movimiento y estructuras de soporte. En los materiales convencionales, salvo raras excepciones, no se puede incrementar el módulo elástico de una manera substancial mediante la adición de aleantes o un control microestructural. Sin embargo, la utilización de MMCs permite obtener importantes incrementos de rigidez e incluso a la medida de la aplicación con la adecuada selección del refuerzo y su fracción volumétrica.
- Mayor resistencia mecánica. La mejora de la resistencia mecánica en términos de la carga de fluencia o rotura en este tipo de materiales puede ser bastante importante y motivo para su aplicación. Además, también está constatado una mejora de la resistencia a fatiga. Por el contrario, la tenacidad y la ductilidad se ven mermadas.
- Mejora de la resistencia frente a creep. El uso de los MMCs en aplicaciones donde se requiera una elevada resistencia a fluencia a alta temperatura tiene mucho futuro. La aplicación potencial más importante se centra en

piezas de turbinas de aviación, donde una pequeña ganancia de peso (por la utilización de compuestos más ligeros que las superaleaciones) puede dar lugar a importantísimos ahorros de energía y aun aumento de la eficiencia.

- Mayor resistencia al desgaste. La mejora de la resistencia al desgaste de los MMCs está constatada en la literatura (Ivasishin et al. 2000), encontrándose mejoras en un factor superior a 10. Además la posibilidad que proporcionan ciertos procesos de fabricación de introducir el refuerzo selectivamente en las zonas de contacto, hacen de estos materiales una realidad en su utilización en elementos sometidos a fricción y desgaste.
- Reducción de densidad. Con la adecuada selección del refuerzo, y aun siendo éste más denso que la matriz, se pueden obtener materiales compuestos con una mejora cuantitativa de las propiedades mecánicas específicas con relación al material sin reforzar.
- Control de la expansión térmica. Los bajos coeficientes de expansión térmica de las cerámicas, hacen que en su adición en forma de refuerzos a materiales compuestos de matriz metálica se produzca una reducción del coeficiente de expansión térmica de estos últimos. Dado un tipo de refuerzo y matriz, con la variación del porcentaje de refuerzo, se puede obtener un material que cumpla unas condiciones de expansividad térmica determinadas. Esta propiedad resulta muy interesante para un amplio rango de aplicaciones.

Todas estas ventajas ofrecidas por los MMCs posibilitan a los Ti-MMCs una serie de aplicaciones en diferentes sectores industriales que se desarrollan con un poco de mayor profundidad a continuación (Froes 1995).

Industria aeronáutica y aeroespacial

En general, de las propiedades de los Ti-MMCs comentadas anteriormente, las que más se ajustan a los requerimientos de la industria aeronáutica y aeroespacial con la elevada resistencia y rigidez específica, y su buen comportamiento a elevadas temperaturas (Peters et al. 2003, Boyer 1996, Boyer et al. 2000).

En general los MMCs de mayor interés en aplicaciones estructurales de primer y segundo orden (como estructuras o paneles exteriores de los aviones) son los basados en aleaciones de aluminio, tanto reforzados con partículas como con fibras largas. Sin embargo, la utilización de aviones supersónicos, donde partes de la estructura están sometidas a elevadas temperaturas debido a la fricción con la atmósfera, se fundamenta en MMCs de matriz intermetálica, principalmente TiAl.

Para aplicaciones en turbinas y sistemas de propulsión se requieren materiales con capacidad de soportar elevadas temperaturas, baja densidad, alta durabilidad y posibilidad de reparación (Kear 1993). En el desarrollo de turbinas de

elevado rendimiento donde se busca un incremento en la capacidad de propulsión en un factor de dos sobre la tecnología actual, los Ti-MMCs juegan un papel crucial. Se necesita un estudio global en el diseño de las turbinas usando MMCs para conseguir mayores relaciones empuje/peso y un menor consumo específico. Debido a los requisitos de resistencia a elevadas temperaturas, la mayoría de las investigaciones en este campo se centran en MMCs basados en matrices de titanio e intermetálicos.

Industria química y energética

Aunque el titanio es un metal muy resistente, es por otro lado extremadamente resistente a la corrosión. Esto se debe a la gran afinidad existente entre el titanio y el oxígeno, fenómeno que se favorece en ambientes húmedos. Como resultado de esta afinidad, a temperatura ambiente, se produce sobre la superficie del metal una capa de óxido (TiO_2) con una gran estabilidad, capa que tiene un gran poder de regeneración y restauración en caso de dañado de la misma. Esta propiedad es la responsable de la alta popularidad adquirida por el titanio entre las industrias químicas (Graumen, Willey 1998, Schutz, B. 2001, Sheiersten, Linde 1999).

El titanio empezó a emplearse en la industria química sobre los años sesenta, e inicialmente para aplicaciones relacionadas con el control de procesos en ambientes cloruros oxidantes. Hoy en día es empleado en buen número de medios agresivos que incluyen tanto ácido acético, como nítrico, bromo húmedo, acetona, etc (Ivasishin et al. 2005). El titanio resulta ser también muy estable en ácido fórmico, cítrico, tartárico y esteárico, y puede tener también aplicación en equipos que manipulen ácidos orgánicos.

Por lo general el titanio se emplea en la industria química en aquellas áreas en las que el acero inoxidable austenítico no ofrece la suficiente resistencia a la corrosión. Algunas de las aplicaciones pues del titanio en procesos químicos industriales son los contenedores, mezcladoras, bombas, columnas, intercambiadores de calor, tuberías tanques, agitadores, refrigeradores, reactores de presión, plataformas marinas

Industria del automóvil

El titanio empezó a emplearse en la industria del automóvil a mediados de los años cincuenta (Ivasishin et al. 2002, Saito 1996), cuando General Motors creó un prototipo de vehículo cuyo exterior fue íntegramente recubierto con titanio, desde entonces la industria del titanio ha realizado continuos esfuerzos por penetrar en la industria automovilística, a lo que ha contribuido la creciente demanda en este sector de la búsqueda del respeto por el medio ambiente, con la mejora en la eficiencia en el consumo de combustible y la reducción del peso global del vehículo.

Pero por otro lado el todavía elevado coste del titanio es el mayor inconveniente para su difusión y extensión dentro del mundo automovilístico, limitándose por el momento su uso a los desarrollos de vehículos deportivos y de competición.

Algunas de las aplicaciones más extendidas de componentes automovilísticos que emplean el titanio y sus aleaciones son las válvulas del motor, precisamente fabricadas por pulvimetalurgia, los muelles de los sistemas de suspensión, los sistemas de escape y evacuación de los gases de combustión, etc (Faller, Froes 2001, Agarwal et al. 2007, Capus 2005).

Arquitectura

Uno de los más recientes campos de aplicación del titanio es en la arquitectura (Hassani et al. 2008). El inicio de esta aplicación se encuentra situado en Japón, debido a que es un país con poca industria aeroespacial que se ha dedicado a buscar e impulsar otras aplicaciones para extender el uso del titanio.

El primer edificio con el tejado de titanio se construyó en 1973, y desde entonces han sido diversas las aplicaciones, tanto de interior como de exterior, que se han ido aportando al campo de la arquitectura mediante el titanio. Algunos ejemplos son: el recubrimiento de materiales para tejados, el empleo para muros cortina, el recubrimiento de columnas, en pabellones o casetones, recubrimientos protectores en embarcaderos, para ilustraciones, esculturas, placas y monumentos, etc. En el siglo XXI más de 2000 toneladas de titanio se han empleado para usos arquitectónicos en todo el mundo, lo que representa más de un millón de metros cuadrados de recubrimientos en titanio.

Industria deportiva y de ocio

Debido a su empleo en la industria aeroespacial, el titanio y sus aleaciones se han considerado como materiales de alto rendimiento, y en la búsqueda de nuevos campos de aplicación de este material es obvio detenerse a pensar en las áreas basadas en altos rendimientos, como son la deportiva (Moxson, Froes 2001).

Así el titanio ha ido encontrando aplicaciones en diversos tipos de deportes de competición y de ocio como han sido el golf, empleándose para la fabricación de las cabezas de sus palos, el tenis para el diseño de los marcos de sus raquetas, en baseball para los bates, en señalización de piscinas, en el mundo del ciclismo ha tenido un gran auge el empleo de titanio para la fabricación de sus marcos de bajo peso, en componentes de deportes marinos, de montaña, y de esquí, etc.

Por otro lado también mencionar la industria de los instrumentos musicales que también está ampliando el uso del titanio entre la fabricación de sus

componentes. El titanio ofrece un módulo elástico característico diferente al del acero o la madera, que incrementa la respuesta acústica del metal y crea un espectro de sonido característico de este material.

Industria de la moda y joyería

Como ocurrió con anterioridad con sus predecesores el oro, la plata y el platino, el titanio ha hecho su incursión en el sector de la joyería, principalmente debido a su exclusivista fama de metal noble de alta calidad proveniente de sus aplicaciones en la industria aeroespacial. Pero en realidad una de las mayores ventajas que presenta el titanio es su biocompatibilidad, mayor que la del resto de materiales empleados con anterioridad en este sector, como el oro o la plata.

A principios de los años noventa empezaron a aparecer los primeros relojes con cubiertas de titanio, y se situaron entre los de mayor coste del mercado. En la actualidad existen una gran variedad de catálogos que ofrecen desde anillos, pendientes, colgantes, pulseras, brazaletes hasta piercings, y su uso tiene una gran aceptación no solo por su comportamiento inerte y biocompatible, su bajo peso, y su resistencia a la corrosión, sino porque además su superficie permite un gran número de tratamientos de acabado. También ha sido muy extendido su uso en la fabricación de monturas para gafas, y en otros artículos de moda como plumas y bolígrafos, gemelos, broches.

Industria médica

Uno de los grandes avances en medicina del último milenio fue, a finales de los años sesenta, el inicio del uso de los implantes de corazones artificial, cuyas partes metálicas, conectores, válvulas, etc., ya estaban constituidas por titanio puro comercial. Este fue el comienzo del gran desarrollo que ha tenido el titanio en la industria médica y quirúrgica en los últimos treinta años (Brunette et al. 2001, Steinemann, Perren 1984). La principal ventaja que presenta el titanio para esta industria es su excelente compatibilidad con el cuerpo humano, pero además el titanio presenta una extrema resistencia a la corrosión por los fluidos corporales, es compatible con el crecimiento óseo y de los tejidos vivos, y ofrece una elevada resistencia mecánica.

Algunas de las actuales aplicaciones del titanio en la industria médica es para la fabricación de prótesis de cadera, de rodilla, de hombro, de codo, de mano, para prótesis de la espina dorsal, para implantes dentales, para placas y tornillos en uniones óseas, para clavos intermedulares o placas en cirugía craneal, como estructura de tubos y conductos, para la fabricación del propio material y herramientas quirúrgicas, etc (Garrett et al. 2008, Amigó et al. 2003).

Por todo ello, y debido a la cada vez mayor demanda por parte de la sociedad y la industria de componentes de titanio (PM2TEC2001 2002), se busca la mejora también en los procesos de obtención y fabricación de dichos componentes.

En el siguiente apartado se describe las ventajas que puede llegar a ofrecer el proceso pulvimetalúrgico frente a otros tipos de procesos de producción para la obtención de materiales compuestos base titanio.

2.3. PROCESO PULVIMETALÚRGICO PARA LA OBTENCIÓN DE Ti-MMCS

El procesado del Ti presenta algunas dificultades técnicas, generalmente derivadas de la alta reactividad del metal. Aunque hoy en día es posible procesar el Ti en condiciones que garantizan la calidad del producto final, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero.

La dificultad en su procesado aumenta a altas temperaturas, especialmente en los procesos de moldeo, donde el metal fundido tiende a reaccionar con los moldes cerámicos (Yuyong et al. 2006). La alta reactividad del Ti 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, para evitar la introducción de impurezas en el material

El Ti también puede contaminarse con elementos presentes en la atmósfera de trabajo debido a que presenta una elevada solubilidad de O y N en comparación a la de otros metales. Reacciona con O, H₂O, CO₂, 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 afectar a las propiedades del material durante su procesado o tratamiento térmicos, figura 2.32. Debe evitarse la presencia de aceites, huellas de manos, grasas y pinturas en la superficie. La fragilización por contaminación incrementa la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Por otro lado, los elementos O y N son fuertes estabilizadores de la fase alfa. El Ti absorbe el O a mayor velocidad que el N, pero este último tiene un mayor efecto endurecedor con menor concentración (Jaffee, Campbell 1949, Jaffee et al. 1950). Estos elementos contribuyen al endurecimiento por solución sólida intersticial, por lo que debe tenerse una precaución especial al calentar Ti a altas temperaturas en atmósferas no controladas. Este fenómeno aumenta la resistencia y dureza del material, mientras que reduce su resistencia a fatiga y ductilidad. La contaminación de la superficie del material produce la formación de un revestimiento de fase alfa conocido como 'alpha case', que provoca el endurecimiento superficial del material y resulta muy abrasivo para las

herramientas de mecanizado a alta velocidad, por lo que debe eliminarse mediante procesos mecánicos o químicos.

Durante el procesado del Ti debe evitarse especialmente la absorción de H, que reduce notablemente la resistencia a fatiga del material. La diferencia respecto a la oxidación es que el H no crea una superficie visible que pueda ser revisada para controlar su contaminación. Debido al alto coste de las atmósferas protectoras, los tratamientos térmicos del Ti se suelen realizar en puede proceder de la combustión incompleta de los hidrocarburos del combustible de los hornos, o bien de la descomposición del vapor de agua en los hornos eléctricos. Para evitar la absorción de H, se introduce al menos un 5% de oxígeno en la corriente de gas, disminuyendo la presión parcial de H y creando una capa protectora de óxido en el Ti que retrasa la incorporación de H en la superficie.

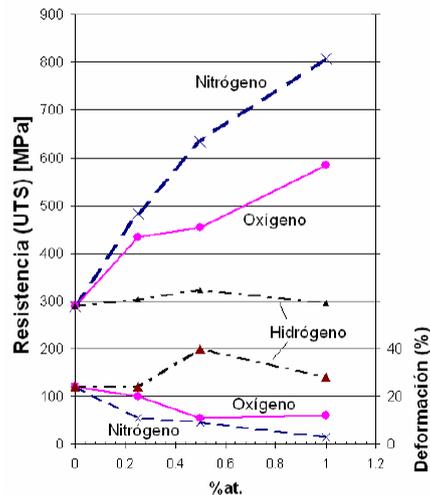


Figura 2.32. Efecto de la concentración de contaminantes en las propiedades del titanio (Jaffee, Campbell 1949).

La alta reactividad del Ti también debe considerarse desde el punto de vista de la seguridad de los procesos de manipulación del material. En general, la manipulación de Ti debe realizarse con conocimiento de los riesgos que implica su alta reactividad, descrita en las hojas de seguridad de los productos ('Material Safety Data Sheet' - MSDS), para evitar riesgos de incendios o explosiones en contacto con otras sustancias, o por exposición en condiciones no apropiadas. Al calentarse una partícula de polvo a cierta temperatura (conocida como temperatura de ignición) la masa, es tan pequeña, que puede oxidarse enteramente casi instantáneamente. La ignición de un cierto volumen de partículas finas puede ocasionar explosiones. Otros incidentes importantes que se han producido en el pasado surgen del desconocimiento sobre el diseño de los hornos, provocando serias explosiones y cobrándose vidas humanas. Los hornos refrigerados por agua suponen un riesgo debido a que las fugas de agua pueden tomar contacto con el Ti fundido, pudiendo producirse explosiones, bien por la formación de vapor o bien por la formación de H. Cuando el Ti fundido reacciona con agua, rompe la molécula de agua absorbiendo el O y liberando H, lo que incontrolado, puede resultar en una explosión. Y, por otro lado, el empleo de atmósferas inertes también ha provocado problemas de seguridad, causando la asfixia de los operarios en espacios confinados donde puede producirse una falta de oxígeno.

2.3.1. VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LOS PROCESOS PULVIMETALÚRGICOS (PM)

Si se compara un proceso tal como la fundición con los procesos PM, los costes y la precisión de ambos pueden ser atractivos; sin embargo, en la fundición, los costes marginales asociados con los problemas de segregación, mecanizado y tolerancias finales pueden evitarse por medio de los procesos PM (Donachie 1988, German 1989, Pease, Leander F. West, William G. 2002, Druz et al. 2006). Los procesos pulvimetalúrgicos permiten fabricar componentes metálicos de alta calidad en una gran variedad de formas y dimensiones y con costes en muchas ocasiones competitivos con respecto a los procesos tradicionales de producción (fundición, forja, extrusión, mecanizado, etc). En el caso de materiales compuestos reforzados con partículas, estos procesos presentan ciertas ventajas relevantes con respecto a los demás procesos de fabricación (procesos en estado líquido, procesos en estado semisólido, procesos de deposición y producción in situ). Entre las ventajas más importantes se encuentran:

- Versatilidad en el tipo de refuerzo y en su fracción volumétrica. Los procesos de deposición y algunos procesos en estado líquido se encuentran limitados a contenidos de refuerzo relativamente bajos (15-20%). Frente a ello, los procesos PM permiten la introducción de partículas más finas y en mayores porcentajes. Los compuestos a introducir pueden ser óxidos, carburos, nitruros, intermetálicos, etc.; con una reducción significativa del grado de conversión de las reacciones en la intercara matriz-refuerzo debido a las temperaturas relativamente bajas a las que se someten los materiales durante su procesamiento (generalmente inferiores a la temperatura de solidus) mejorando con ello en muchas ocasiones las propiedades mecánicas, físicas y de resistencia a la corrosión, al evitarse la presencia de pares galvánicos adicionales por formación innecesaria de fases adicionales (interfases de reacción).
- Versatilidad en el tipo de matrices obtenidas mediante atomización o aleación mecánica y que no es posible obtener mediante procesos metalúrgicos convencionales, que presentan generalmente propiedades superiores a las de las aleaciones de forja estándar.
- Mejora en la uniformidad de la distribución del refuerzo, ya que el proceso de mezclado y homogeneización permite producir distribución más uniforme y homogénea del refuerzo que alcanza con procesos en estado líquido, donde los fenómenos de solidificación y segregación provocan de forma casi inevitable la formación de aglomeraciones de partículas y de heterogeneidades en la matriz. Esta uniformidad no solo es importante para alcanzar un nivel elevado de propiedades, sino también para alcanzar niveles adecuados de reproducibilidad de las mismas. Uno de los principales problemas asociados con la segregación es la variabilidad de propiedades entre piezas y a través de ellas.

- Disminución de costes en el procesamiento secundario y acabado (limpieza, mecanizado, acabado superficial, etc.)
- Mayor posibilidad de automatización que los procesos en estado líquido, aunque en algunos casos los costes de maquinaria y equipo sean superiores.
- Los costes de manejo y almacenamiento de la materia prima y materiales suelen ser inferiores a los otros procesos.

Por lo anterior, se está estudiando la incorporación a la producción a la industria a gran escala de componentes Ti-MMCs reforzados con partículas, con elevado rendimiento (mínimo desperdicio de material), homogeneidad en la composición y estructura, y propiedades físicas y mecánicas superiores (Takeda 2013).

Por otra parte,

- No todas las configuraciones geométricas pueden producirse exclusivamente por PM, ya que ciertos componentes pueden requerir operaciones de mecanizado adicionales, lo cual incrementa los costes.
- El tamaño de las piezas oscila de pequeño a mediano, debido a los grandes esfuerzos de compactación que se requieren para piezas de elevadas dimensiones, que limitan el tamaño en función de la potencia del equipo utilizado.
- La distribución de la presión de compactación no es homogénea a través de la pieza, ni siquiera en los procesos de Compactación Isostática en Caliente (HIP), por lo que pueden esperarse algunas diferencias de densidad a través de la sección de las piezas (sobre todo las que se someten a procesos PM convencionales de compactación y sinterizado, como es el caso de la experimentación realizada en este trabajo de investigación.
- El almacenamiento de los polvos puede ser peligroso, ya que algunos de ellos son tóxicos, inflamables, explosivos (como el caso del titanio), pueden deteriorarse con la acción del medio ambiente, etc. Además de que los efectos de contaminación de los polvos son muy dañinos en las propiedades finales del producto.
- El coste de la materia prima es sustancialmente mayor que el material de forja o de colada.
- Los contenidos elevados de refuerzo involucran mayores problemas de aglomeración de las partículas, lo cual presenta como alternativa procesos de infiltración tales como el colado centrífugo.
- Es importante seleccionar adecuadamente la relación de tamaños de partícula metal-refuerzo a fin de minimizar la formación de aglomeraciones y con ello pérdidas significativas en la ductilidad. En el caso de procesos en

estado líquido o semisólido solo se consideran los tamaños de partículas de refuerzo como factor determinante en las propiedades.

- Se requiere de una infraestructura tecnológica importante para la producción de los polvos, mientras que la producción de piezas coladas forzadas o mecanizadas requiere generalmente tecnologías tradicionales.

Por lo anterior expuesto, es posible establecer que la selección de una tecnología debe considerar varios criterios a fin de establecer el punto de equilibrio en los gráficos de costes, en función de la inversión inicial costes de operación, nivel de producción, calidad, tolerancias, etc.

2.3.2. ETAPAS DE LOS PROCESOS DE LA VÍA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL

La figura 2.33 representa la secuencia típica de fabricación de MMCs reforzados con partículas por la vía pulvimetalúrgica convencional. En el apartado 2.3.2.5., se comenta brevemente los principales métodos de obtención de polvo de titanio empleados en la actualidad, así como las principales técnicas pulvimetalúrgicas que se están desarrollando para el trabajo con titanio. Los procesos de mezcla se analizan brevemente en el apartado 2.3.3, mientras que los procesos de compactación se abordan en el apartado 2.3.4 y los procesos de sinterización se analizan en el apartado 2.3.5, proceso de consolidación que se comenta con más detalle por ser el empleado en este trabajo para producir Ti-MMCs.



Figura 2.33. Secuencia de fabricación para MMCs reforzados por partículas por vía pulvimetalúrgica convencional.

2.3.3 OBTENCIÓN DE POLVO DE TITANIO

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del Ti es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas

pulvimetalúrgicas, ya sea prensado-sinterizado, inyección de polvos, prensado isostático en caliente, etc. 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 las variables de procesamiento del material y en las propiedades finales de los componentes sinterizados.

Existen distintas variantes de polvo con características diferentes según sea el proceso de fabricación por el que han sido obtenidos. Los polvos de Ti son obtenidos principalmente a partir de:

- Partículas (finos) procedentes de Ti esponja
- Hidruación-dehidruación (HDH)
- Atomización en gas
- Electrólisis

En la figura 2.34 se muestran algunos polvos de Ti con sus morfologías características.

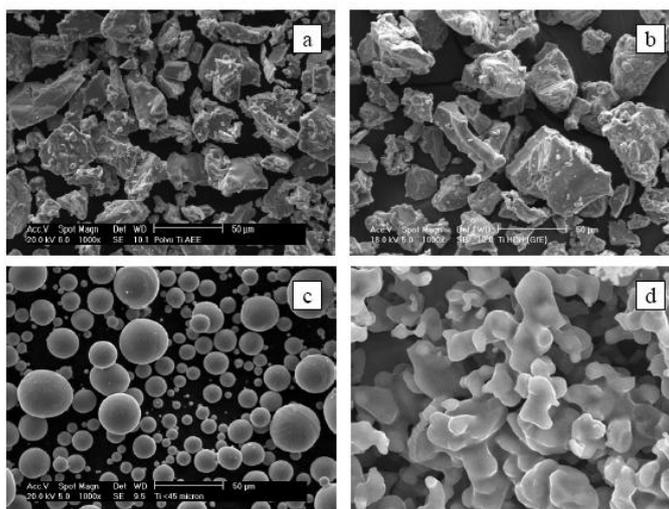


Figura 2.34. (a) Polvo de Ti esponja, (b) Polvo de Ti HDH, (c) Polvo de Ti atomizado en gas, (d) Polvo de Ti electrolítico producido por el proceso FFC-Cambridge (Esteban 2011).

Los finos de esponja de Ti provienen de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll. Las partículas de polvo son irregulares, por lo que pueden ser aptas para su prensado en frío. La principal desventaja del polvo de Ti esponja es que, generalmente, presenta contenidos de sales residuales (cloruros) que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales generan burbujas de gas que provocan porosidad interna que no es posible de eliminar mediante el prensado isostático en caliente (HIP). Además, las sales residuales empeoran la soldabilidad del material.

El polvo hidrurado-dehidrurado (HDH) suele presentar morfologías de tipo irregular o angular. El polvo se obtiene mediante la hidruración de la esponja de Ti, que se fragiliza con el H, facilitando la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de dehidruración en vacío para retirar el H del metal. El polvo presenta menor contenido de impurezas que el polvo esponja. También existen polvos prealeados de Ti obtenidos mediante el proceso HDH.

El polvo de Ti atomizado presenta morfología esférica, y se obtiene mediante atomización en un gas noble. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección de metales. Mediante atomización se pueden obtener polvos prealeados de Ti así como Ti con una pureza mayor a la de los finos de esponja.

El polvo electrolítico está en fase de desarrollo, como se ha indicado anteriormente, existiendo plantas piloto para su fabricación, pero sin demostrar su viabilidad a escala comercial. Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de Ti puro y polvos prealeados. En el caso de los polvos prealeados, como la técnica no requiere la fusión del metal, se pueden introducir elementos de aleación con un alto punto de fusión o con densidades muy diferentes de las del Ti sin que se produzcan segregaciones, lo que resulta imposible de realizar mediante las demás técnicas.

Proceso de reducción química o método Kroll

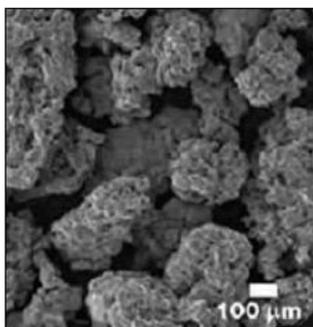


Figura 2.35. Ejemplo de imagen SEM de un polvo de titanio esponjoso obtenido por el método Kroll (Neikov 2013).

El proceso para obtener Ti metálico a partir de sus óxidos fue desarrollado por Kroll en el año 1937, y actualmente continúa siendo el proceso más empleado en la industria de producción de Ti (Proceso Kroll). El Ti metálico obtenido por este proceso es poroso y con apariencia de esponja, por lo que se le denomina 'Ti esponja', figura 2.35.

La alta reactividad del Ti 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 obtención de Ti metálico. En la figura 2.36 se muestra un esquema del proceso, que se realiza en las siguientes etapas (Lütjering, Williams 2003, Gerdemann 2001):

- 1- Cloración del óxido para producir $TiCl_4$
- 2- Destilación del $TiCl_4$ para purificarlo
- 3- Reducción del $TiCl_4$ con Mg para producir Ti metálico
- 4- Purificación del Ti metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios

5- Troceado de la esponja de Ti para reducir su tamaño

El proceso parte de mineral rutilo (TiO₂) o ilmenita (FeTiO₃) relativamente impuros. Afortunadamente, existe un mercado muy estable de TiO₂, empleado en numerosas aplicaciones industriales (principalmente pigmentos de pinturas), con un volumen que permite atender las fluctuaciones de demanda para producir Ti metálico. Si el mineral de partida es ilmenita (FeTiO₃), éste se debe tratar previamente para extraer el Fe a partir de electrofusión con carbono, obteniendo TiO₂.

El polvo obtenido por este procedimiento tiene ciertas limitaciones en su aplicación, debido principalmente al gran tamaño de las partículas que se obtienen, así como a los elevados niveles de sales metálicas presentes en él, como el cloruro de sodio y de magnesio (Motchenbacher, Barbis 2010).

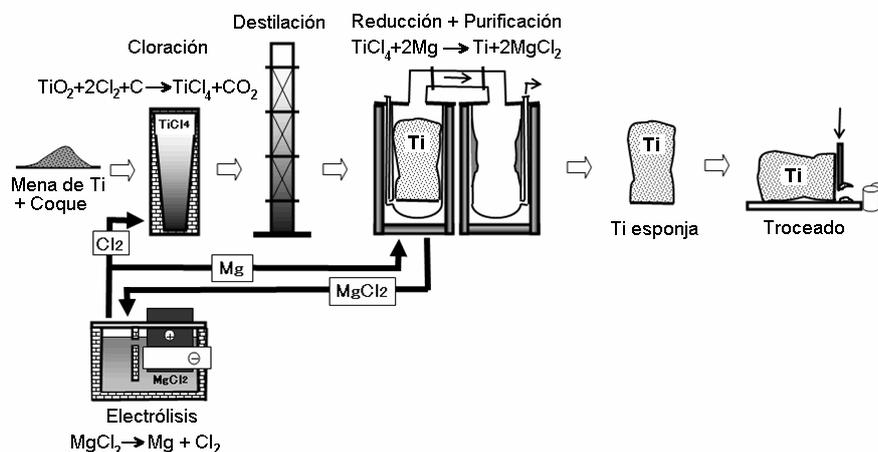
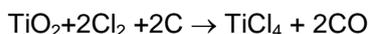
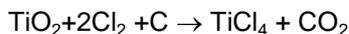


Figura 2.36: Esquema del proceso Kroll de producción de Ti esponja (Toho-Titanium)

En una primera etapa se realiza la cloración del TiO₂ en un lecho fluidizado a 1000°C que contiene carbono (coque) y donde quedan algunas impurezas de la mena, figura 2.36. El Cl se introduce en forma gaseosa por la parte inferior del lecho, produciendo cloruros de metales (MCl_x), CO₂, y TiCl₄ 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 eliminan impurezas de bajo punto de ebullición, como el CO y el CO₂, y posteriormente se eliminan las de mayor punto de ebullición, como el SiCl₄ y el SnCl₄. El TiCl₄ purificado, con un punto de ebullición de 136°C, se almacena bajo atmósfera de gas inerte.

La obtención de Ti elemental en forma de esponja se realiza mediante la reducción del $TiCl_4$ con Mg metálico en un reactor a $800^{\circ}C-850^{\circ}C$, lo que constituye la esencia del proceso Kroll y donde se produce la siguiente reacción global:

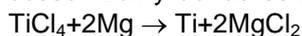
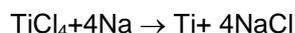


Figura 2.37. Esponja de titanio obtenida mediante el método Kroll, antes del proceso de troceado (Toho-Titanium)

También se puede reducir el $TiCl_4$ empleando Na fundido, obteniéndose Ti esponja metálico, y denominándose en este caso proceso Hunter (Hunter 1910). La reacción llevada a cabo es la siguiente:



La utilización mayoritaria de Mg en lugar de Na como agente reductor obedece a una cuestión de costes. El siguiente paso en el proceso consiste en la eliminación de los residuos de $MgCl_2$ de la esponja de Ti, lo que se realiza comúnmente mediante destilación en vacío a temperaturas entre 700 y $850^{\circ}C$. Posteriormente la esponja se trocea para poder ser conformada y fundida, figura 2.37.

Proceso de hidruración deshidruración (HDH process)

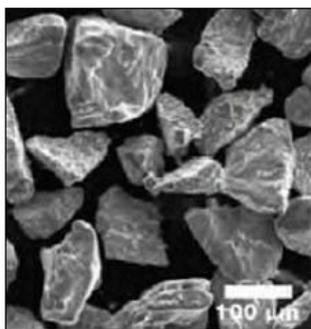


Figura 2.38. Ejemplo de imagen SEM de un polvo de titanio angular obtenido por HDH (Froes 2013)

Los polvos del titanio empleados como matriz en la fabricación de materiales compuestos para esta tesis doctoral se han obtenido mediante esta técnica,

El proceso de hidruración y deshidruración del titanio se basa en la interacción reversible existente entre el titanio y el hidrógeno. El titanio hidrurado presenta un forma muy angular e irregular, figura 2.38, así como muy frágil lo que permite que se puede moler fácilmente obteniéndose un polvo muy fino.

Como material de partida se pueden emplear titanios de diferentes purezas y procedentes tanto de lingotes, tanto como de virutas, o tochos de material. La temperatura mínima para alcanzar la hidruración del titanio puro comercial es de $400^{\circ}C$ y la posteriormente la deshidruración se realiza a unos $700-800^{\circ}C$. Y en el proceso se requiere la cuidadosa eliminación del hidrógeno, debido a la gran afinidad que existe con cualquier resto que pudiera quedar tras el proceso (Barbis et al. 2015, Yolton, Froes 2015).

Proceso de atomización

La atomización implica la conversión del metal fundido en una nube de pequeñas gotas que se solidifican formando polvos. Es el método más versátil y popular para producir polvos metálicos en la actualidad, y es aplicable a casi todos los metales puros y sus aleaciones, como es el caso del titanio. Existen tres tipos de atomización, por gas, por agua y por plasma.

En la atomización por gas se emplea una corriente de aire o gas inerte a alta velocidad para atomizar el metal líquido que ha sido fundido previamente. Se forman pequeñas gotas de metal fundido que son rociadas en el interior de la cámara del atomizador hacia sus paredes, produciéndose su solidificación de las gotas en forma de pequeñas partículas de polvo esférico. Esta técnica se emplea principalmente para aleaciones de Ni, Co y Fe, pero también para aleaciones de Al y de Ti.

En la atomización por agua el método es similar, excepto que se utiliza una corriente de agua a alta velocidad en lugar de aire o gas. En este método el enfriamiento es más rápido, por lo que la forma del polvo resultante es más irregular, y además presenta el inconveniente de presentar oxidación en la superficie de las partículas debido al uso de agua. Recientemente se está comenzando a utilizar aceite sintético en lugar de agua para reducir el problema de la oxidación. Esta técnica se emplea principalmente para la obtención de polvo de acero con forma irregular.

Tanto en la atomización por gas como por agua, el tamaño de las partículas se puede controlar mediante el control de la velocidad de la corriente de fluido.

El proceso de atomización por plasma fue desarrollado para producir polvo de titanio partir de alambre de titanio (Raymor Industries Inc. 2015), mediante este proceso se obtiene un polvo muy fino y de morfología muy esférica, Figura 2.39.

El método se basa en alimentar mediante alambre el soplete de plasma, donde se produce la fusión del mismo y se atomiza en pequeñas gotas en una atmosfera de argón. Las gotas de metal fundido se enfrían y solidifican mientras son precipitadas contra las paredes del atomizador, obteniéndose unas partículas de polvo con una forma esférica característica de este proceso (Smagorinski, Tsantrizos 2002).

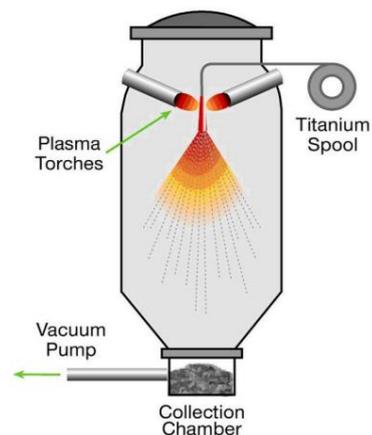
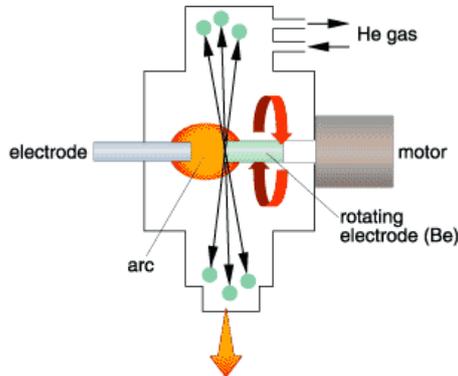


Figura 2.39. Esquema del proceso de atomización por plasma (LPW Technology Ltd 2015).

El contenido de oxígeno de las partículas de polvo obtenidas por esta técnica dependerá del tamaño de partícula, y suele encontrarse en un intervalo entre 0,1-0,3% en peso.

Proceso de plasma-electrodo rotativo (PREP)

El proceso de plasma-electrodo rotativo se basa también en la atomización centrífuga que se genera al fundir el extremo de una barra de metal que está girando sobre su eje longitudinal. El electrodo consumible de metal que se va consumiendo puede ser fundido mediante diversas fuentes de energía, pero en esta técnica concreta se emplea específicamente plasma de helio (Moll, Yolton 1998). Cuando lo que se emplea es un arco eléctrico el proceso se identifica mediante la abreviatura REP, figura 2.40.



El metal fundido se atomiza por centrifugación, y las gotas formadas se enfrían en una atmósfera de gas inerte que las solidifica con morfología esférica.

El polvo obtenido mediante este proceso tiene buenas características de flujo, y permite obtener unas densidades aparentes de entorno al 65% de la densidad teórica.

Figura 2.40. Esquema del proceso REP (Ishitsuka 1998).

Proceso electrolítico

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.

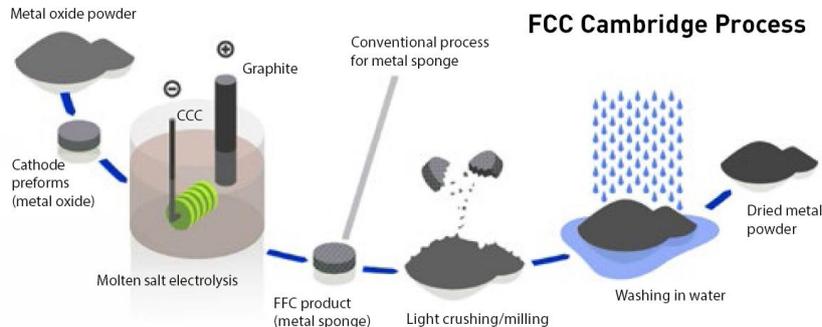


Figura 2.41. Esquema del proceso electrolítico FFC Cambridge (Froes 2013).

Uno de los procesos electrolíticos más conocidos es el FFC Cambridge. Mediante esta técnica, el titanio es producido en el interior de un electrolito generalmente de CaCl_2 , mediante la eliminación de oxígeno desde el cátodo (como se muestra en la figura 2.41). Esta técnica permite la producción directa de aleaciones tales como Ti-6Al-4V a un coste que podría ser menor que el producto del proceso Kroll convencional. El proceso está siendo comercializado por Metalysis en South Yorkshire, Reino Unido.

Técnica Tekna

El proceso de esferificación por plasma de inducción de Tekna convierte los polvos de morfología irregular en forma esférica. Se suele tomar como material de partida polvos irregulares de fracciones comprendidas entre las 38 y 50 micras. Y se obtiene como resultado polvo esférico de aproximadamente el mismo tamaño. En esencia consiste en el calentamiento y fusión de las partículas de polvo mediante inducción de plasma bajo atmósfera controlada, seguido de una etapa de enfriamiento y solidificación en condiciones controladas. En la figura 2.42 se muestra polvo esférico obtenido mediante la técnica de Tekna procesando polvo irregular de titanio hidruado deshidruado, HDH, y convertido en polvo esférico.

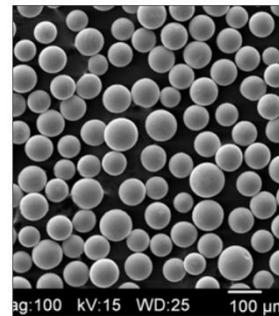


Figura 2.42. Polvo esférico obtenido mediante Tekna

2.3.4. MEZCLA DE POLVOS

Después de haber seleccionado refuerzo y matriz, el siguiente paso consiste en la mezcla de polvos ya sea en seco o en húmedo (Ravi et al. 2007). Aunque es un paso relativamente simple, la mezcla adecuada de los componentes incide de forma determinante en las propiedades finales de los materiales compuestos.

Las partículas pequeñas presentan dificultades en su procesamiento pulvimetalúrgico, debido a la posibilidad de formación de aglomeraciones. Cuando los tamaños de los polvos sufren amplios rangos de tamaños, las partículas más finas presentan un efecto mucho más acusado a la formación de aglomeraciones que las partículas gruesas. El proceso de desaglomeración de polvos puede realizarse ya sea mediante molienda o por tratamientos superficiales. Para partículas pequeñas, el mejor tratamiento consiste en crear fuerzas de repulsión entre ellas empleando recubrimientos delgados de moléculas polares. El proceso de aglomeración se presenta como consecuencia de fuerzas débiles que comúnmente son de atracción de Van der Waals, cargas electrostáticas, enlace químico o fuerzas magnéticas, las fuerzas de Van der Waals actúan en distancias del orden de 10nm y son más significativas para partículas de tamaños menores a 0.05 μm . La aglomeración también puede producirse durante la mezcla, debido a la soldadura fría de las partículas. Una causa no controlada de aglomeración consiste en la condensación de los vapores atmosféricos (generalmente de agua) sobre la superficie de los polvos. La cantidad de agua adsorbida depende de la humedad relativa y de la superficie de curvatura del polvo. El líquido condensado forma puentes localizados mediante capilaridad entre las partículas de contacto. La resistencia de estas aglomeraciones generalmente es baja, sin embargo los esfuerzos efectivos son altos debido a las fuerzas entre partículas en estos puntos (Hwang et al. 1989).

Una técnica sencilla de desaglomeración de polvos gruesos consiste en molerlos ligeramente en una atmósfera seca. Los pequeños impactos generalmente logran romper las aglomeraciones estables. Los molinos que consisten en jarras con bolas, cilindros o barras son generalmente adecuados para diversas variedades de polvos. La intención es crear fuerzas cortantes suficientes para romper las aglomeraciones sin la fractura, deformación o excesivo trabajo de los polvos de las partículas involucradas. La rapidez de desaglomerado varía con el número de colisiones por unidad de tiempo.

La mezcla de los polvos es necesaria tanto para preparar polvos del mismo tipo, combinar polvos para generar nuevas aleaciones durante la sinterización (Feng et al. 2007), añadir lubricantes para la compactación y preparar mezclas homogéneas de polvos de diferente naturaleza. Una de las principales razones para mezclar es la reducción del proceso de segregación de las partículas como producto del almacenamiento y/o transporte.

En un molino de bolas de laboratorio, el principal mecanismo de molienda es la difusión, existiendo además convección y corte. Una mezcla difusional se presenta mediante el movimiento de las partículas dentro de toda la masa del polvo. El plano inclinado del lecho de polvos se ve renovado continuamente, provocando un flujo sobre la superficie, el giro continuo del tambor provee al plano inclinado de polvo fresco, generando una mezcla difusional de las partículas.

El volumen del polvo durante la mezcla determina la eficiencia del mezclado. Cuando un mezclador se llena de polvo se inhibe el movimiento relativo del polvo.

Un porcentaje relativo del 20 al 40 % del polvo respecto a la capacidad del molino generalmente es un intervalo óptimo para la mezcla.

La velocidad angular también tiene un efecto marcado sobre la eficiencia de mezclado. Una rotación lenta prolonga el tiempo necesario para alcanzar una mezcla adecuada y la caída libre acusada de los polvos bajo el efecto cascada provocará un acomodo preferencial por tamaños y molienda de impacto. Una rotación rápida impartirá una fuerza centrífuga al polvo que interferirá con su flujo. La mejor mezcla se presenta cuando las fuerzas centrífugas son pequeñas, pero no tan bajas como para que la turbulencia se elimine.

Una velocidad angular deseable es aquella en la cual las fuerzas gravitacional y centrífuga se encuentren balanceadas. La velocidad angular óptima N_0 (en rpm) para un mezclador cilíndrico puede estimarse por medio de la ecuación 2.6:

$$N_0 = \frac{32}{d} \quad (\text{Ec 2.6})$$

donde d es el diámetro interno del tambor giratorio en metros.

La velocidad de mezclado varía de acuerdo con la heterogeneidad de los polvos. Inicialmente se observa una mezcla rápida, pero este proceso disminuye rápidamente de forma asintótica con el tiempo, de aquí que la mezcla no mejore con el tiempo, especialmente para segregaciones de polvos.

Existe algunos aspectos negativos relativos a la mezcla de polvos. Las partículas metálicas pueden endurecerse con el movimiento prolongado generándose de esta forma una compactación más difícil. Un ciclo de mezclado diseñado de forma inapropiada puede conducir a la segregación de las partículas que involucra generalmente más de un aspecto tal como forma, tamaño y densidades entre dos polvos diferentes. Este paso conlleva también una excelente oportunidad para contaminar el material. Es posible también la atrición del polvo, lo que conduce a menores tamaños de partícula y generación de formas redondeadas debido a la acción prolongada del mezclado.

Heterogeneidad de las mezclas

El grado de heterogeneidad de las mezclas se determina por medio de la variación composicional entre varios puntos del sistema, aunque otras formas de medir la uniformidad consiste en determinar variaciones de densidades, capacidades caloríficas, conductividades eléctricas, etc. O mediante análisis microscópico.

Existen tres niveles de heterogeneidad desde el máximo, cuando los constituyentes se encuentran estratificados (segregación a gran escala) pasando por un estado intermedio de aglomeraciones de partículas que exhiben una homogenización parcial hasta llegar al estado ideal de una estructura homogéneamente dispersa. Puede determinarse un Índice de Homogeneidad (M)

de la mezcla, ecuación 2.7, basado en la desviación estándar de la concentración del polvo entre muestras S_2 , la desviación estándar preestablecida para un mezclado perfecto en muestras aleatorias S_R^2 y la desviación estándar inicial de la muestra segregada S_0^2 .

$$M = \frac{S_0^2 - S^2}{S_0^2 - S_R^2} \quad (\text{Ec.2.7})$$

En esta ecuación, el Índice de Homogeneidad varía de 0 a 1, donde 1 representa a una mezcla homogénea. La precisión en los cálculos varía con la raíz cuadrada del número de muestras tomadas para calcular la desviación estándar.

2.3.5. COMPACTACIÓN DE POLVOS

En la fabricación de productos PM se emplea presión, lo que involucra tanto el reacomodo como la deformación de las partículas, desarrollándose en algunos casos enlaces entre éstas. A continuación se describe el comportamiento de los polvos durante la compactación, centrándonos en la compactación uniaxial en frío, proceso empleado en este trabajo para densificar los polvos destinados a la posterior sinterización.

El proceso de compactación es relativo a la producción de piezas consistentes usando polvos como materia prima de partida. Una vez fabricados y mezclados los polvos, la compactación es el siguiente paso clave en el desarrollo de materiales con una microestructura controlada, aspecto crucial en la ingeniería y tecnología modernas.

La consolidación por metalurgia de polvos el producto incluye dos campos teóricos básicos:

- El primero se encentra vinculado a los mecanismos mediante los cuales los polvos metálicos son transformados con mayor o menor flujo de las partículas a un estado "verde" o sin sinterización, adquiriéndose algunas de las características de un sólido rígido.
- El segundo campo teórico se relaciona con la conversión del material desde un estado "verde" a materiales con coherencia estructural, a través del proceso de sinterización en la que se presenta una coalescencia a través de la unión por difusión entre las partículas involucradas.

Por razones industriales, científicas y económicas, la obtención de una forma final determinada, acompañada de propiedades adecuadas es de gran importancia en el proceso de consolidación. Puesto que las propiedades finales del producto dependen de cada uno de los procesos, el conocimiento y control del proceso de compactación, en el que pueden desarrollarse diversas propiedades a través de la sección de las piezas, es fundamental en la producción de productos pulvimetalúrgicos de alta calidad.

La compactación

Los cambios que tienen lugar durante la compactación de los polvos han sido investigados profusamente (Bouvard 1998). Las partículas esféricas de tamaño uniforme pueden empaquetarse formando arreglos regulares, tal como sucede en los sistemas cristalinos. Sin embargo, cuando los polvos de estas partículas se vierten en un recipiente, su densidad es inferior a la de las partículas acomodadas en las redes cúbica de caras centradas o hexagonal compacta, por lo que el valor de esta propiedad siempre será menor al 74%. La densidad puede incrementarse por vibración o por adición de pequeñas cantidades de polvos de menor tamaño que puedan ocupar los sitios intersticiales generados entre las partículas iniciales, figura 2.43.

En un principio, al incrementar la cantidad de partículas finas, la *Densidad Aparente* se incrementa para posteriormente descender, esto se debe a que en un inicio los polvos finos ocupan los sitios intersticiales generados por las partículas gruesas, hasta llegar a un punto crítico o de saturación, después del cual los polvos finos ya no llenan huecos y se acomodan con una eficiencia menor que los polvos gruesos debido a las mayores superficies relativas y correspondientes fuerzas de fricción generadas. A todo ello, debemos añadir el hecho de que la mayoría de los polvos empleados en pulvimetalurgia presentan formas irregulares. Por estas razones, aunque existen modelos numéricos, la densidad de los polvos empaquetados, deberá determinarse empíricamente.

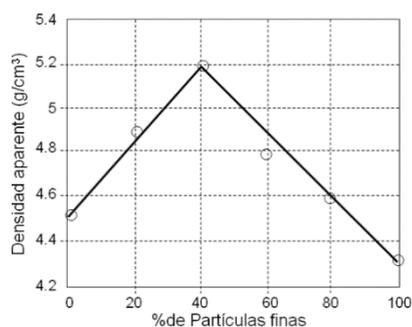


Figura 2.43. Efecto de la adición de polvos esféricos finos a polvos esféricos gruesos de acero inoxidable sobre la densidad aparente.

Otra propiedad importante de los polvos metálicos que podemos determinar por métodos empíricos es la *Velocidad de Flujo*, o velocidad a la cual los polvos son capaces de fluir desde recipientes de almacenamiento a través de un orificio.

El dispositivo más empleado en las mediciones de velocidad de flujo es el Flujómetro Hall, que consiste en un embudo con un orificio calibrado de 2.5 mm de diámetro y con un buen acabado para minimizar el efecto de la fricción. Con la ayuda de un cronómetro y una balanza se determina el tiempo en segundos que emplean 50 g de polvo en salir a través del orificio (ASTM 1990).

Cuando los polvos no fluyen a través del embudo Hall debido a características tales como baja gravedad específica, forma, tamaño y distribución de tamaños, etc., puede emplearse el Embudo Carney, el cual tiene las mismas dimensiones que el Hall, excepto porque presenta un orificio de 5 mm de diámetro (ASTM 2000).

Las variables que afectan a la velocidad de flujo del polvo incluyen:

- Fricción entre las partículas.
- Forma y tamaño de las partículas.
- Tipo de material.
- Factores medioambientales.
- Peso del material.

La densidad aparente depende del método empleado para producir el polvo, así como la distribución de tamaños de partícula. La densidad aparente generalmente disminuye al disminuir el tamaño de la partícula, debido a que al incrementarse el área superficial se provoca mayor fricción entre partículas. Esta propiedad disminuye también con la rugosidad y al hacerse las partículas menos esféricas, además es un factor que determina la relación de compresión. Una alta densidad aparente conduce a bajas relaciones de compresión, lo cual puede ser deseable. Sin embargo, deben considerarse otros factores tales como la velocidad de flujo y la resistencia en verde.

El golpeteo y la vibración se emplean previos a la compactación para incrementar la densidad del polvo suelto en la matriz, haciendo que los polvos fluyan con mayor facilidad, sin embargo el proceso de llenado será más complicado.

Comportamiento de los polvos metálicos bajo presión

Se conocen bien los mecanismos de densificación de un polvo de propiedades uniformes durante la compactación. La compactación del polvo suelto en matrices rígidas se ha descrito de forma cualitativa por Seeling y Wulf (SEELING, WULFF 1946), quienes han postulado tres etapas durante el proceso:

- En la primera etapa a bajas presiones, las partículas se reacomodan, por lo que la formación de puentes, que siempre ocurre en el acomodo de partículas sueltas, se elimina parcialmente. Este incremento de la densidad es importante cuando la densidad aparente de los polvos es baja. Idealmente, este reacomodo debería conducir a una máxima densidad de empaquetamiento del polvo, lo cual depende de la distribución de tamaños y de la forma de las partículas.
- La segunda etapa involucra la deformación elástica y plástica de las partículas o su fragmentación, dependiendo de su comportamiento dúctil o frágil a la temperatura de compresión (Kim, Lee 2004, Balos, Sidjanin 2009, Kim 2008). La cantidad de deformación plástica depende de la ductilidad del material del polvo. Resulta obvio que la deformación es mayor en polvos de metales dúctiles que en polvos cerámicos. Sin embargo la compresibilidad de los polvos de una misma composición y ductilidad puede variar de forma significativa. Valores bajos de compresibilidad resultan cuando los polvos se han endurecido por acritud. Las partículas con porosidad interna (polveros obtenidos a partir de la reducción de óxidos) exhiben una baja compresibilidad característica.

- En la tercera etapa, las partículas de polvo, que son inherentemente frágiles, como los polvos cerámicos, o que se han endurecido por trabajado en frío, se rompen y generan pequeños fragmentos. La fragmentación conduce a una mayor compactación, pero no puede proporcionar una densidad máxima al material.

Relación entre la presión y la densidad de los polvos compactados.

Al incrementarse la presión, la densidad del polvo aumenta, lo que significa que la porosidad disminuye. Muchos investigadores han estudiado las relaciones entre la presión aplicada y la densidad o la porosidad del polvo compactado, y han establecido relaciones matemáticas entre estas variables. En muchos de los primeros trabajos, los polvos se compactaban en matrices rígidas. Este método de compactación es de gran interés en la producción de piezas de dimensiones controladas. Sin embargo, tanto la distribución de la presión aplicada como la densidad son heterogéneas.

Las relaciones matemáticas se establecen entre las presiones nominales y la densidad promedio del producto compactado. Estas relaciones tienen gran importancia tecnológica, no obstante es muy difícil, si no imposible desarrollar bases fundamentales. Balshin desarrolló una relación importante, para estos casos, ecuación 2.8, la cual se ha usado ampliamente para modelar las variaciones de la densidad con la presión aplicada (Balshin 1992):

$$\ln P = -AV + B \quad (\text{Ec.2.8})$$

donde $\ln P$ es el logaritmo neperiano de la presión aplicada, V es el volumen relativo del polvo (relación del volumen del polvo compactado y el volumen del metal sólido de la misma masa), y A y B son constantes. Esta ecuación no es válida a altas presiones, debido a que calcularía un volumen relativo menor a uno. También para una presión de cero, la ecuación generaría un valor de volumen relativo del polvo indeterminado en infinito.

La *Densidad Relativa* será la relación de la densidad del polvo compactado y la densidad del material sólido con la misma masa. La Densidad y el volumen relativos se relacionan simplemente por la ecuación 2.9:

$$V = 1/\rho \quad (\text{Ec.2.9})$$

R. Panelli y F. Amrozio Filho han propuesto recientemente una ecuación de compactación, ecuación 2.10, de fácil utilización (Panelli, Amorozio 1998):

$$\ln \frac{1}{1-\rho} = AP^{1/2} + B \quad (\text{Ec.2.10})$$

De acuerdo con los autores, esta ecuación proporciona un buen ajuste con los datos experimentales ($R=0.99$) se usa fácilmente y permite cuantitativamente el proceso de compactación.

Ariffin y Gethin han realizado un análisis mecánico y térmico sobre la compactación uniaxial en frío de polvos donde consideran tanto el calentamiento por la fricción como por deformación plásticas del material (Ariffin, Gethin 1998). Posteriormente comprobaron mediante experimentación que la conductividad térmica del polvo se incrementaba rápidamente a medida que aumentaba la densificación, y además determinaron como se incrementa la temperatura a medida que aumenta la velocidad de compactación.

Compactación uniaxial en frío.

En la compactación uniaxial en frío, se presentan gradientes de densidad debidos a diferencias de presión a través del material (Maximwnko, Van Der Biest 2001, Ma et al. 2004). Para el polvo de cobre por ejemplo, se muestran estas variación es en la figura 2.44, tanto para un punzón móvil actuando sobre una matriz rígida (acción simple), como para la acción de dos punzones que trabajan simultáneamente en direcciones opuestas (doble acción)

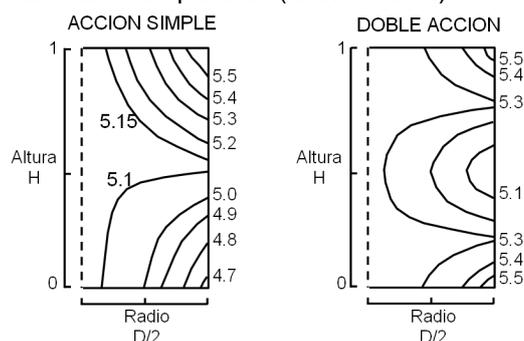


Figura 2.44. Líneas de isodensidad en cilindros de polvo de cobre compactado. Los valores se dan en g/cm^3 y se grafican contra la altura y el radio (desde el eje de la línea central) (Ferrer, Amigo 2003).

En ambos casos, la altura del producto compactado es igual al diámetro, el coeficiente de fricción es de 0.3 y la relación de presiones de 0.5. En la prensa de acción simple, en la que la carga se aplica por la parte superior, la menor densidad se presenta en la parte inferior del cilindro; mientras que en la prensa de doble acción, la menor densidad se ubica en el centro de la pieza. Si consideramos que la resistencia del compacto está determinada por la densidad en verde, es fácil suponer que los patrones de dureza y resistencia mecánica serán similares a los perfiles mostrados dicha figura.

Otro factor de suma importancia es la relación altura/diámetro. Cuando esta relación se incrementa, los gradientes de densidad en los compactos son mayores, disminuyendo su densidad promedio. Durante la sinterización la magnitud de la contracción varía en forma inversamente proporcional a la densidad en verde, por lo que a bajas densidades en verde, corresponden altas contracciones. En muchas aplicaciones pulvimetalúrgicas, la contracción es

indeseable, debido a que las dimensiones de las piezas se alteran heterogéneamente, generándose problemas de control dimensional. De aquí que sean deseables variaciones mínimas de la densidad en verde que nos aseguren uniformidad tanto en dimensiones como en propiedades después de la sinterización.

Al considerar un cilindro de diámetro D y altura H, la presión en cualquier posición x, debajo del émbolo, vendrá dada por la ecuación 2.11 (German 1989):

$$\frac{P_x}{P} = e^{-\frac{4\mu z x}{D}} \quad (\text{Ec.2.11})$$

donde P es la presión en la parte superior del elemento, μ es el coeficiente de fricción entre el polvo y la pared de la matriz y z es la relación entre el esfuerzo radial y el esfuerzo axial.

Resistencia en verde.

Los enlaces que se establecen entre las partículas como resultado del proceso de compactación en frío proveen una existencia en verde a la pieza necesaria para su manejo adecuado, y es crítica cuando la pieza será sinterizada sin la aplicación de presión, como es el caso de este trabajo. Estas intercaras sólidas se generan debido a la deformación en los puntos de contacto inicial entre las partículas. Una densidad en verde inicial elevada, facilita la formación de enlaces entre las partículas. Cuando la fuerza de compactación es lo suficientemente alta, las fuerzas de corte pueden actuar para fragmentar películas superficiales, produciéndose soldaduras en frío o por fricción. Estas fuerzas son mayores cuando las superficies tienen un buen acabado superficial y están limpias. Sin embargo, la conexión mecánica tiene la mayor contribución en la resistencia en verde, la cual se promueve por la distribución irregular de la forma de las partículas.

De manera general, la resistencia en verde se incrementa al aumentar la plasticidad intrínseca del material. Esta relación, sin embargo, se ve enmascarada con cierta frecuencia por las características geométricas. Así, el recocido de polvos trabajados en frío eleva su curva resistencia en verde/presión de compactación, pudiendo ser menor su curva resistencia en verde/densidad en verde, debido a que el polvo recocido requiere de una menor presión de compactación para alcanzar una determinada densidad. Si la compactación excede la capacidad de endurecimiento por acritud del material, puede ocurrir la fractura del mismo, lo que generaría irregularidades en la resistencia en verde.

Una resistencia en verde adecuada permite una expulsión más sencilla de las matrices y la integridad estructural de los compactos en el trayecto al horno de sinterización sin sufrir roturas. Las pruebas estándar para determinar la resistencia en verde se basan en la compactación del polvo a ensayar en una barra rectangular de dimensiones definidas en la norma y la medición de la resistencia a

la rotura transversal (ASTM 2002). Para la mayoría de las aplicaciones, la resistencia en verde de 5.5 MPa o mayores permiten el manejo y expulsión adecuados de los compactos verdes (German 2004).

2.3.5. SINTERIZACIÓN.

La sinterización del titanio es el proceso que consigue obtener productos con formas apropiadas prefijadas a partir del polvo metálico (German 1989). De forma genérica la sinterización se aplica a la fabricación de piezas metálicas y cerámicas, siendo fabricados por esta técnica el 1% de los metales y el 99% de los productos cerámicos de aplicación industrial

Los antecedentes históricos de la aplicación de la sinterización se encuentran en Egipto, 3000 años aC, con piezas de hierro y en las civilizaciones precolombinas para la obtención de adornos de oro a partir de granos de oro y plata como ligante. Sin embargo el moderno desarrollo de estas técnicas ha sido forzado por la necesidad de fabricar ciertas piezas que no era posible por métodos alternativos. Este es el caso de la obtención de filamentos para lámparas incandescentes, y también la fabricación de plaquitas de corte para herramientas tipo widia. Otro campo de aplicación ha sido la obtención de piezas de características especiales que no pueden conseguirse de otro modo, como es el caso de materiales porosos, como cojinetes, que se puedan infiltrar con lubricante. Y por otro lado, en los últimos tiempos las técnicas pulvimetalúrgicas basadas en el proceso de sinterización también están experimentando un creciente desarrollo en el ámbito de la obtención de materiales compuestos de matriz metálica, como es el caso del trabajo que nos ocupa.

Introducción a la sinterización

La sinterización de titanio es la unión entre partículas que sucede a elevadas temperaturas. Puede suceder a temperaturas inferiores a las del punto de fusión, sinterización en fase sólida, por fenómenos de difusión, o a temperaturas suficientemente elevadas para que se dé lugar a sinterización en fase líquida. A nivel microestructural aparecen unos cuellos de unión entre los puntos de contacto de las partículas.

Las partículas sinterizan por procesos de difusión atómica tendientes a eliminar la elevada energía superficial asociada a los polvos, de modo que la energía superficial por unidad de volumen es inversamente proporcional al diámetro de la partícula. Por este motivo, las partículas de pequeño tamaño con una gran superficie específica tienen a sinterizar más rápida y fácilmente, aunque por otro lado no todas las energías superficiales fomentan la sinterización.

En un sólido cristalino casi todos los contactos entre las partículas desarrollarán un crecimiento de grano con una energía asociada al borde de

grano, y los bordes de grano constituyen unas zonas de estructura irregular que facilitan en gran medida el movimiento atómico.

Los cambios estructurales asociados al crecimiento de cuellos durante la sinterización dependen de los mecanismos de transporte atómico que tienen lugar, que suelen ser procesos de difusión. La difusión es activada térmicamente, por lo que se precisa de un aporte energético suficiente para activar este mecanismo. El movimiento atómico, depende pues de que se aporte la energía suficiente para hacer mover a los átomos desde sus posiciones hasta posiciones vacantes. El crecimiento de vacantes atómicas y el número de átomos con suficiente energía para moverse varía con la relación de temperatura de Arrhenius, ecuación 2.12:

$$\frac{N}{N_0} = \exp \frac{-Q}{RT} \quad (\text{Ec.2.12})$$

donde N/N_0 es la relación entre número de átomos activados frente al número de átomos totales, Q es la energía de activación, R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta. Según esta relación pues, la sinterización tendrá lugar más rápidamente a mayores temperaturas al incrementarse la relación de átomos activados.

Teoría de la sinterización

Considerando dos partículas esféricas en contacto, como las representadas en la figura 2.45, durante el proceso de sinterización se observará la formación de un cuello de unión entre ellas. En cada contacto entre partículas se formará un borde de grano que crecerá sustituyendo la interfase sólido-vapor existente, de modo que como se aprecia en la figura, si se prolongara el proceso de sinterización las dos partículas coalescerían en una sola de forma esférica, y con un diámetro igual a 1.26 veces el diámetro de las partículas de partida.

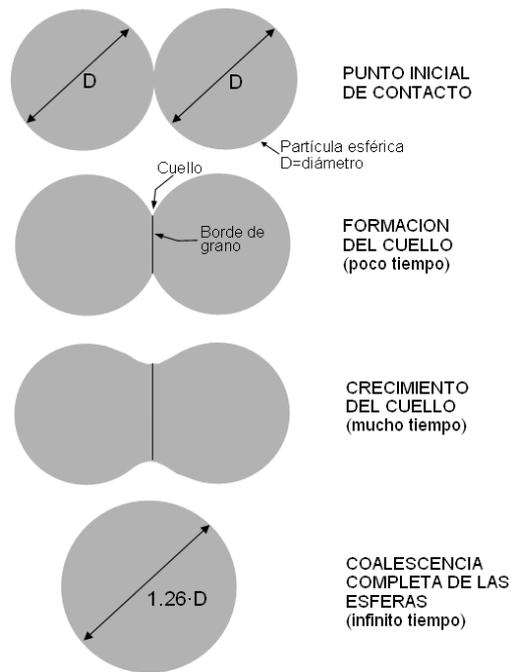


Figura 2.45. Modelo de sinterización entre dos esferas. A partir de un contacto inicial crece un cuello de unión formando un borde grano cada vez mayor, y si se dejara transcurrir el tiempo suficiente las dos partículas coalescerían en una sola, adaptado de (German 1989).

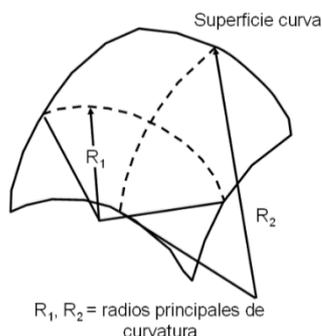


Figura 2.46. La curvatura en un punto superficial viene definida por los dos principales radios que la forman, adaptado de (German 1989).

No existe una clara distinción entre las diferentes etapas del sinterizado. La etapa inicial, generalmente corresponde a una microestructura con unos grandes gradientes de curvatura, en esta etapa tanto el tamaño de los cuellos como la contracción son bajos, y el tamaño de grano no es superior que el tamaño inicial de la partícula. En la etapa intermedia los poros son más redondeados y la densidad presentada se encuentra entre el 70-92% del valor teórico. El crecimiento de grano tiene lugar con posterioridad a esta etapa intermedia, empezando a aparecer un tamaño de grano mayor al de la partícula inicial. En la última etapa de la sinterización, los poros son ya perfectamente esféricos y cerrados, y el crecimiento de grano es bien visible

La ecuación de Laplace, ecuación 2.13, modeliza la tensión asociada a la superficie de curvatura como:

$$\sigma = \gamma (R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (\text{Ec.2.13})$$

donde γ es la tensión superficial, y R_1 y R_2 son los principales radios de curvatura de la superficie, figura 2.46. Así, cuando el radio se encuentre localizado en un punto interior de la masa, el criterio de signos dará un valor positivo, de modo que superficies cóncavas tendrán signos negativos. Una superficie plana no tiene tensión superficial, por ese motivo durante la sinterización cualquier superficie con abombamientos o hundimientos tenderá a allanarse al mismo tiempo.

Durante la sinterización tienen lugar dos mecanismos de transporte atómico diferentes, el transporte superficial y el transporte másico, de modo que la combinación de ambos, representados en la figura 2.47, dará como resultado el flujo de masa total.

El mecanismo de transporte superficial es el responsable del crecimiento de los cuellos, pero sin cambios en la posición de las partículas (sin contracción ni densificación) debidos al flujo de masa originado, y finaliza en la superficie de la partícula. La difusión superficial y la evaporación-condensación son los dos principales contribuyentes durante el transporte superficial. La difusión superficial domina en el campo de bajas temperaturas en la mayoría de los metales, mientras que la evaporación condensación es menos importante pero domina en la sinterización de metales de baja estabilidad.

En contraste, el transporte másico es el causante de la contracción existente durante la sinterización. En este mecanismo la masa originaria del interior de la partícula se va depositando en el cuello de unión. El mecanismo de transporte másico incluye difusión volumétrica, difusión en borde de grano, flujo plástico, y flujo viscoso.

El flujo plástico es normalmente el más común durante el proceso de calentamiento, especialmente en aquellos polvos compactados donde existe una gran densidad de dislocaciones, pero sin embargo, las tensiones superficiales generalmente suelen ser insuficientes para generar nuevas dislocaciones, por eso la aportación del flujo plástico decrece si las dislocaciones son eliminadas del polvo mediante alguna etapa de recocido. Por el contrario, los materiales de estructura amorfa, como es el caso de los vidrios o los plásticos, sinterizan mediante el mecanismo de flujo viscoso. Este mecanismo es también posible para metales en el caso de que existan fases líquidas o en los bordes de grano. La difusión en borde de grano es la responsable de la densificación en la mayoría de materiales cristalinos, y aparece dominando la densificación de la mayoría de metales comunes.

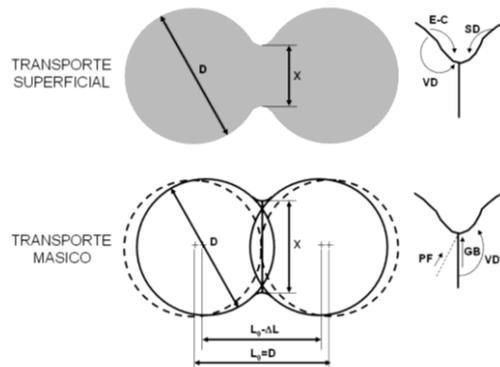


Figura 2.47. Esquema de los dos mecanismos de transporte que ocurren durante la sinterización aplicados sobre el modelo de sinterización de dos esferas, adaptado de (German 1989).

Mientras ambos mecanismos de transporte, el superficial y el másico, hacen crecer el tamaño de los cuellos de unión, la principal diferencia entre ellos es en la densificación o contracción que aparece durante la sinterización.

Generalmente el transporte másico suele tener predominancia en los procesos con mayores temperaturas.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el proceso de sinterización no siempre se realiza sobre materiales puros. Cuando en la sinterización entran en contacto diferentes elementos, la constante de velocidad de los diferentes elementos vendrá dada por la ecuación 2.14:

$$K T = D_0 \frac{Q}{RT} \quad (\text{Ec.2.14})$$

Siendo D_0 el factor de frecuencia, Q la energía de activación, y T la temperatura.

Una primera aproximación que se puede tener en cuenta para analizar la influencia del elemento que difunde hacia el interior del otro viene dada por la ecuación 2.15:

$$\frac{D_0(X)}{D_0(Ti)} = \frac{m_{Ti}}{m_X} \quad (\text{Ec.2.15})$$

Siendo m_{Ti} , m_X las masas atómicas de cada elemento (Pérez et al. 2003). Y si se tiene en cuenta que las diferencias entre las energías de activación pueden ser excesivamente pequeñas, el factor predominante puede considerarse que será el factor de frecuencia, que depende a su vez de la masa atómica, y por este motivo difundirá en menor medida el elemento de mayor masa atómica.

Esta relación será importante tenerla en cuenta cuando interactúen entre sí diferentes materiales durante el proceso de difusión, dado que además de las contracción podrán aparecer ciertas cavidades o porosidad en el elemento que se difunde a mayor velocidad sobre el otro, provocando lo que se conocerá como efecto Kirkendall.

Además, durante la sinterización, y dependiendo de la temperatura, se producen las reacciones entre la matriz y las partículas de adición, cuyo estudio es el principal objetivo de esta tesis.

Capítulo 3

PLANIFICACIÓN

La planificación de la presente tesis se basa fundamentalmente en el estudio de la reactividad obtenida en la adición de partículas de materiales compuestos de titanio, TiC, TiN y TiSi₂, a una matriz de titanio empleando la vía pulvimetalúrgica convencional de compactación en frío y posterior sinterización. Para el citado estudio se han empleado diferentes porcentajes volumétricos de adición y diferentes temperaturas de sinterizado.

Dado que este tipo de materiales se encuentra en una etapa de desarrollo experimental todavía incipiente, es imposible la adquisición de los mismos ya que no se comercializan. Por ello, una etapa muy importante en el planeamiento y desarrollo de la investigación se centra en la fabricación de los materiales compuestos que posteriormente se caracterizarán, eligiéndose para ello el proceso convencional pulvimetalúrgico de compactación+sinterización.

La realización de este estudio lleva por lo tanto aparejado la realización de toda una serie de acciones y experiencias que se especifican en las siguientes etapas del programa experimental, basadas en los objetivos principales de la investigación.

- Realización de una revisión bibliográfica de los desarrollos de estos materiales y otros semejantes, a fin de establecer el estado del arte de los mismos.
- Obtención de las materias primas: polvos de titanio puro para compactación en frío, y polvos de los materiales de compuestos de titanio empleados como refuerzos TiC, TiN, y TiSi₂, con la granulometría adecuada
- Caracterización morfológica, granulométrica y microestructural de los polvos empleados tanto para la matriz como para los refuerzos; y caracterización de fluidez y densidad aparente.
- Selección de las variables a estudiar durante el procesado y desempeño de los Ti-MMCs producidos.
- Optimización del proceso de fabricación en cada una de sus fases: mezcla de polvos (sistema, tiempo), compactación (sistema, presión, velocidad de compactación), sinterización (rampa de calentamiento, temperatura de sinterización, tiempo de sinterización)
- Análisis de la influencia del tipo y cantidad de refuerzo en los materiales obtenidos.
- Análisis de la influencia de la temperatura de sinterización aplicada en la etapa de sinterización sobre las microestructuras obtenidas, y el comportamiento mecánico y tribológico de los materiales obtenidos.
- Estudio de la porosidad y contracción o variación dimensional resultante para cada una de las variaciones de composición y temperatura estudiadas.
- Caracterización mecánica de los materiales obtenidos mediante ensayos estáticos de dureza, microdureza, ensayos de resistencia a flexión y estudio fractográfico de las muestras ensayadas, caracterización de las fases resultantes del procesado mediante nanoindentación, y obtención del módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson de los materiales compuestos mediante ultrasonidos.
- Caracterización tribológica de los materiales obtenidos mediante ensayos de *pin-on-disc*, para la determinación de los coeficientes de rozamiento y la tasa de desgaste. Estudio posterior de las pistas de desgaste y análisis del comportamiento plástico y adherencias generadas.
- Caracterización microestructural mediante técnicas de observación microscópica de los materiales. Estudio mediante microscopía óptica y electrónica del tamaño y forma de los granos obtenidos, estudio de la homogeneidad de la distribución de las partículas de refuerzo, estudio de la porosidad tanto en la matriz como alrededor de las partículas de refuerzo incorporadas, e incluso en el interior de las partículas. Estudio

mediante microscopía electrónica de la composición de las diversas fases coexistentes en los materiales obtenidos, identificación de elementos, y estudio de las diferentes orientaciones cristalinas generadas.

- Análisis y correlación de los diferentes resultados obtenidos. Influencia de la temperatura de sinterización sobre la porosidad resultante del sinterizado y los tamaños de grano obtenidos, así como más detalladamente sobre los diferentes procesos de difusión y aparición de fases entre el material de la matriz y los diferentes materiales de refuerzo. Influencia de los diferentes porcentajes de adición de compuestos en las microestructuras conformadas, y su relación tanto sobre la porosidad y contracciones resultantes, como sobre las propiedades mecánicas y tribológicas.
- Establecimiento de conclusiones parciales y finales a partir de los resultados obtenidos.
- Redacción de la memoria de investigación (Tesis)

Para la realización de todos estos objetivos, se desarrolla la planificación de la investigación en las siguientes fases:

FASE 1. Revisión bibliográfica y estudio del estado del arte.

En esta primera fase se realiza un estudio del estado del arte actual de las diferentes investigaciones a cerca de la fabricación de materiales compuestos en general y de materiales compuestos de titanio en particular. Por otro lado también se revisa los actuales avances en la aplicación de las diferentes vías pulvimetalúrgicas al titanio, sus aleaciones y sus materiales compuestos.

Para el conocimiento del citado estado del arte se realiza una exhaustiva y adecuada revisión bibliográfica de los avances publicados en los últimos años en estos campos.

FASE 2. Selección y obtención de las materias primas.

En esta segunda fase se lleva a cabo la selección de las materias primas tanto de las matrices como de los refuerzos. En el primer caso, el estudio se basará en los polvos de titanio obtenidos por diferentes procesos de fabricación de polvos, por lo que se elegirán polvos obtenidos mediante técnicas de kroll con morfología poligonal adecuados para la compactación en frío. En el segundo, dentro del campo de partículas de refuerzo de compuestos

de titanio, se eligen tres de los tipos de refuerzos con mejores propiedades tecnológicas conocidas.

FASE 3. Caracterización de los polvos.

En esta fase se lleva a cabo la caracterización de los polvos adquiridos de titanio puro y de compuestos de titanio. Se fundamentará en la caracterización de densidad aparente y de fluidez de los polvos, así como estudio morfológico, granulométrico y microestructural mediante técnicas de microscopía y análisis granulométrico.

FASE 4. Selección de las variables a estudio.

En esta fase se analizarán las diferentes variables de influencia en el desarrollo de los materiales compuestos de matriz de titanio reforzados por partículas de compuestos de titanio, y se realizará la elección de las variables a estudiar durante la presente investigación.

FASE 5. Optimización del proceso de fabricación

Para la consolidación de los materiales compuestos objeto del presente estudio se utiliza una combinación de técnicas de compactación y sinterización. En la optimización de este proceso de fabricación se actuará sobre las variables que permitan cierto grado de libertad, en cada una de las fases del mismo:

- En la mezcla de los polvos se seleccionará el sistema más adecuado así como el tiempo suficiente para asegurar un mezclado homogéneo de los polvos de la matriz y el refuerzo.
- El procedimiento de compactación se basará en la compresión uniaxial aplicada sobre una matriz de cuerpo flotante, optimizando la presión empleada, así como la velocidad de aplicación de la carga o presión.
- En el proceso de sinterización se seleccionará también el sistema más adecuado, así como el ciclo de sinterización a emplear, compuesto por las rampas de calentamiento hasta la temperatura de sinterización, la propia temperatura de sinterización, el tiempo de permanencia a dicha temperatura, y la rampa de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

FASE 6. Fabricación de los materiales

Una vez optimizado el proceso de fabricación, se procederá a la fabricación de los materiales partículas, empleando los diferentes tipos de

compuestos, y añadiéndolas respectivamente en diferentes porcentajes volumétricos.

Las diferentes combinaciones de materiales fabricados se someterán a diferentes temperaturas de sinterización estudiando la influencia de las mismas sobre el resultado final.

FASE 7. Caracterización dimensional y porosidad

En esta fase se realiza un estudio acerca del cambio dimensional que experimentan los materiales durante el proceso de sinterización a las diferentes temperaturas y reforzadas con los diferentes compuestos, evaluando la contracción de las mismas. También se realizará en esta etapa el estudio de la porosidad de los materiales, tanto interna como interconectada y superficial. Estas caracterizaciones formarán parte del proceso de evaluación de la aptitud de la vía pulvimetalúrgica empleada.

FASE 8. Caracterización mecánica

En esta fase se llevarán a cabo los ensayos de caracterización mecánica de los distintos materiales obtenidos. Para la caracterización mecánica se emplearán diferentes tipos de ensayos, por un lado el ensayo de resistencia de los materiales a flexión, del que se extraerá información acerca de su comportamiento frente a la deformación, su tenacidad, su carga de rotura a flexión y permite estudiar con posterioridad la morfología de las fracturas resultantes del ensayo.

Por otro lado se realizarán ensayos de dureza Vickers, que se relacionará con el grado de ductilidad o fragilidad obtenido en el ensayo de flexión, y que aportará información acerca del previsible comportamiento frente a desgaste de los materiales. Este estudio de dureza se complementará con estudios de microdureza para cada una de las fases que se formen en los materiales procesados. Y adicionalmente se realizará una evaluación mediante nanoindentación de la dureza y módulo de elasticidad tanto de las fases como de las interfases presentes.

Y adicionalmente se realizará un estudio mediante ultrasonidos que nos dará a conocer tanto el módulo elástico como el coeficiente de Poisson.

De los resultados de esta fase y de la anterior se establecerán las correlaciones posibles que puedan caracterizar los materiales procesados.

FASE 9. Caracterización tribológica

En esta fase se llevará a cabo los ensayos de caracterización tribológica de los distintos materiales compuestos obtenidos. Este estudio se fundamentará en los dos parámetros más importantes en la caracterización tribológica de un material desde el punto de vista de puesta en servicio: el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste. Y adicionalmente permite estudiar con posterioridad mediante microscopía el aspecto de las pistas de desgaste tras el ensayo, y complementar el conocimiento frente al comportamiento tribológico de los materiales compuestos obtenidos.

FASE 10. Caracterización microestructural

Esta es una de las fases más importantes de la investigación, puesto que con ella se pueden correlacionar las propiedades estudiadas en las etapas anteriores con la microestructura que presentan los materiales compuestos obtenidos. Esta fase se fundamentará en las principales técnicas de microscopía y microanálisis, comprendiendo también toda la metodología de preparación de muestras y preparación metalográfica.

Pormenorizadamente, las técnicas de observación que se emplearán serán la microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) junto a la técnica de análisis fundamentada en el análisis de rayos X con microanálisis de energías dispersivas, y microscopía electrónica FESEM junto a la técnica EBSD para el análisis de estructuras cristalinas.

Mediante estas técnicas se podrán estudiar con mayor profundidad el tamaño y morfología de granos, mapas composicionales de elementos presentes, identificación de las diversas fases aparecidas en la fabricación de los materiales, y orientaciones cristalinas obtenidas, pudiendo concluirse sobre la existencia o no de texturas.

La fase microestructural se complementará con estudios mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el objetivo de estudiar y conocer mejor la aparición de posibles fases o cambios microestructurales, y la interacción entre ellos. Y simultáneamente mediante estudio de termogravimetría (TG) se podrá conocer las reacciones de tipo oxidación producidas.

FASE 11. Análisis de resultados y conclusiones

La última fase de la investigación comprenderá el análisis y correlación de los diferentes resultados obtenidos en las fases anteriores, así como el establecimiento de las conclusiones que se deriven de los mismos. Finalmente, se llevará a cabo la redacción de la memoria del Trabajo de Investigación donde se desarrolla y expone todo el estudio de investigación realizado.

En la figura 3.1 se presenta el esquema de las diferentes trabajos a realizar en base a la planificación descrita.

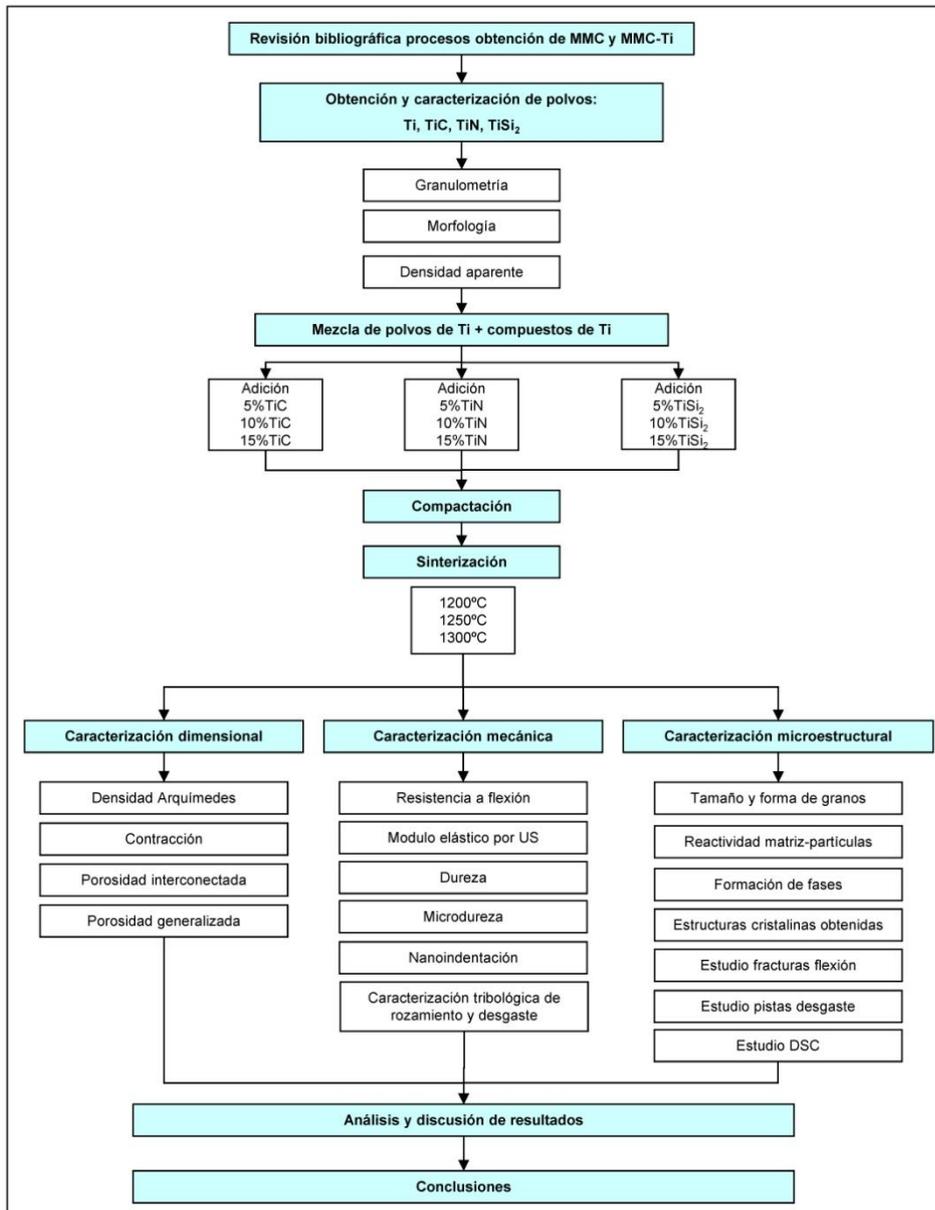


Figura 3.1. Esquema de la planificación de la presentes tesis.

La planificación temporal para estas fases, se calculó con una duración de aproximadamente 36 meses. De este periodo temporal estimado, 24 meses correspondieron al trabajo desarrollado durante los años 2005 y 2006. Por motivos personales, la presente doctoranda se apartó, de la investigación y del departamento en el cual estaba desarrollando su actividad, durante los siguientes años, y finalmente pudo retomar los trabajos correspondientes a los últimos 12 meses de la planificación durante los años 2014 y 2015.

Esta circunstancia atípica explica que parte de las conclusiones de esta investigación se publicaran en diversas revistas y congresos durante los dos primeros años, y que en la actualidad se esté trabajando en presentar a la comunidad científica los últimos resultados obtenidos, entre los que se encuentran los resultados de caracterizaciones como la nanoindentación, el estudio del módulo elástico por ultrasonidos, los análisis de EBSD mediante FESEM y los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG).

Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. SELECCIÓN DEL MATERIAL UTILIZADO COMO MATRIZ.

El objeto de la presente tesis se basa en el estudio de la reactividad obtenida en la adición de partículas de materiales compuestos de titanio, TiC, TiN y TiSi₂, a una matriz de titanio, empleando como proceso la técnica pulvimetalúrgica convencional de compactación en frío y posterior sinterización, por lo que el polvo de titanio puro elegido como matriz se trata de un polvo de morfología poligonal adecuado para este proceso.

El polvo de titanio puro empleado es polvo de titanio de calidad 3 y posee una pureza del 99'7%, ha sido suministrado por Atlantic Equipment Engineers (AEE), una División de Micron Metals Inc., y en la tabla 4.1. se muestra la composición química del mismo.

Se trata de un polvo obtenido por el proceso del método Kroll, este proceso, que se explica con más detalle en el apartado 2 de la presente tesis, se emplea principalmente para la obtención de polvo del titanio y sus aleaciones, y está basado en la interacción reversible del

Tabla 4.1. Análisis químico en peso del Polvo de Ti.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
Oxígeno	0.376
Nitrógeno	0.019
Hidrógeno	0.274
Hierro	0.110
Silicio	0.040
Carbono	0.030
Magnesio	<0.010
Manganeso	0.030
Fósforo	0.002
Azufre	<0.002
Aluminio	<0.420
Titanio	Balance

titanio y el hidrógeno, aprovechando que el titanio es fácilmente hidrogenado en atmósfera de hidrógeno, y el titanio hidrogenado es a su vez muy frágil, permitiendo obtener a partir de él polvo muy fino.

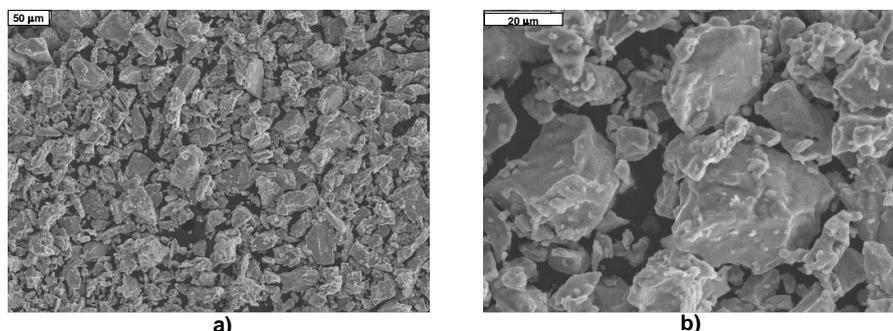


Figura 4.1. Imágenes SEM de las partículas de polvo de titanio puro: a) Imagen de la dispersión de tamaños, b) Detalle de la superficie de las partículas.

Las partículas que se obtienen mediante este proceso son de morfología angular, debido a su origen a partir de material fragilizado. En la figura 4.1. se observa la apariencia que presenta el polvo de titanio analizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se comprueba que se trata de un polvo de morfología poligonal e irregular, adecuado pues para la compactación en frío, y que presenta un tamaño de partícula bastante homogéneo.

En la figura 4.2. se presenta el resultado del análisis de la distribución granulométrica que presentan los polvos de titanio puro, del cual se ha obtenido la información acerca del tamaño de partícula del polvo. Este análisis se ha realizado mediante el Método Coulter, y con él se observa que el polvo de titanio presenta un tamaño de partícula medio de en torno a 42 micras, y que aparece un cierto porcentaje de partículas de mayor tamaño que se atribuirán al apelmazamiento de partículas durante el análisis.

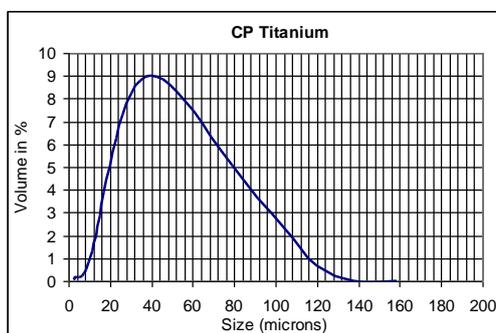


Figura 4.2. Gráfico de la distribución granulométrica del polvo de titanio.

4.2. SELECCIÓN DE LOS MATERIALES DE ADICIÓN.

Los materiales de adición empleados en la siguiente investigación han sido los compuestos de titanio TiC, TiN y TiSi₂. Todos estos materiales poseen unas elevadas características ingenieriles, elevadas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, etc., lo que les hace candidatos para su estudio y posible utilización como materiales de refuerzo.

Tabla 4.2. Análisis químico en peso del Polvo de TiC.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
Titanio	80.24
Carbono	19.40
Carbono libre	0.13
Oxígeno	0.22

El polvo de carburo de titanio, TiC, ha sido suministrado por Atlantic Equipment Engineers (AEE), tiene la composición química que se muestra en la tabla 4.2., es de estructura cristalina cúbica centrada en caras, su forma de partícula es irregular, como se puede observar en la figura 4.3. y su tamaño medio de partícula en torno a 35 micras, figura 4.3.

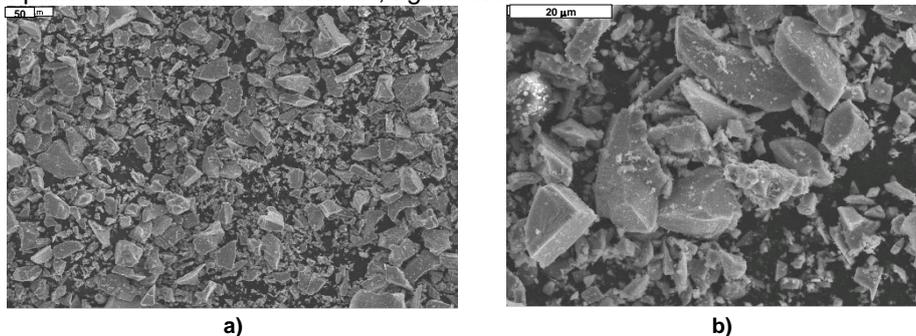


Figura 4.3 Imágenes SEM de las partículas de polvo de TiC: a) Imagen de la dispersión de tamaños, b) Detalle de la superficie de las partículas.

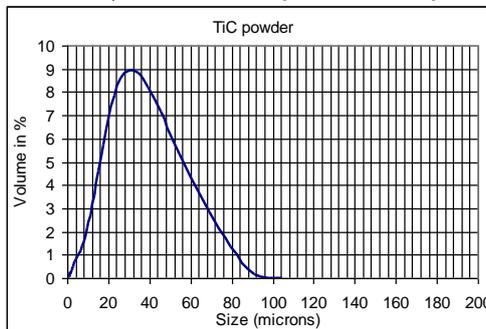


Figura 4.4. Gráfico de la distribución granulométrica del polvo TiC

El polvo de nitruro de titanio, TiN ha sido suministrado también por Alfa-Aesar, y posee un pureza del 99.8%, tabla 4.3.

Tabla 4.3. Análisis químico en peso del Polvo de TiN.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
Titanio	81,02
Nitrógeno	18,94
Carbono	0,03
Otros	0,01

La estructura cristalina de este material es de cubo centrado en las caras. Como se puede observar en la figura 4.5., presenta una forma de partícula también irregular y un tamaño de partícula medio entrono a 4-6 micras. En la figura 4.6 parece mostrarse una distribución de tamaños bimodal, pero el mayor tamaño, de alrededor de 160 micras, no se observa en microscopía, por lo que este resultado se atribuirá a posibles aglomeraciones.

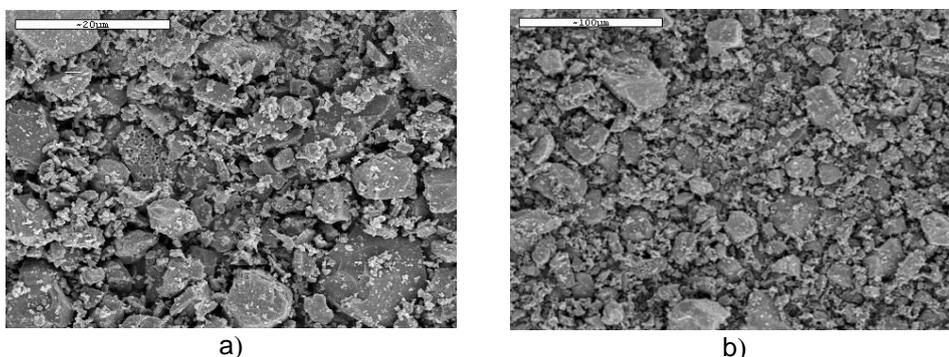


Figura 4.5. Imágenes SEM de las partículas de polvo de TiN: a) Imagen de la dispersión de tamaños, b) Detalle de la superficie de las partículas.

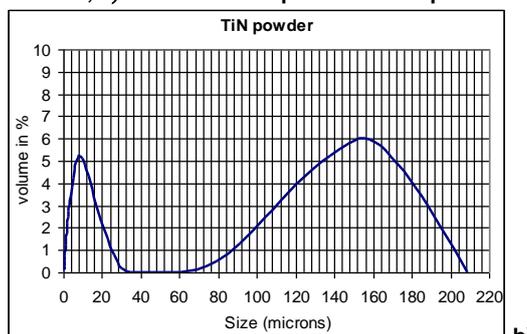


Figura 4.6. a) Imagen SEM de las partículas de polvo de TiN. b) Gráfico de la distribución granulométrica del polvo TiN

El polvo de disiliciuro de titanio, TiSi₂, ha sido suministrado también por Atlantic Equipment Engineers (AEE), tiene la composición química que se muestra

en la tabla 4.4., es de estructura cristalina ortorrómbica centrada, la forma de sus partículas es también irregular, como se puede observar en la figura 4.7., y su tamaño medio de partícula entrono a 30 micras, figura 4.8. En esta figura se observa también la existencia de pequeñas cantidades de partículas en torno a los 200 micras y en torno a las 540 micras.

Tabla 4.4. Análisis químico en peso del Polvo de $TiSi_2$.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
Titanio	42.50
Silicio	57.40
Carbono	0.05

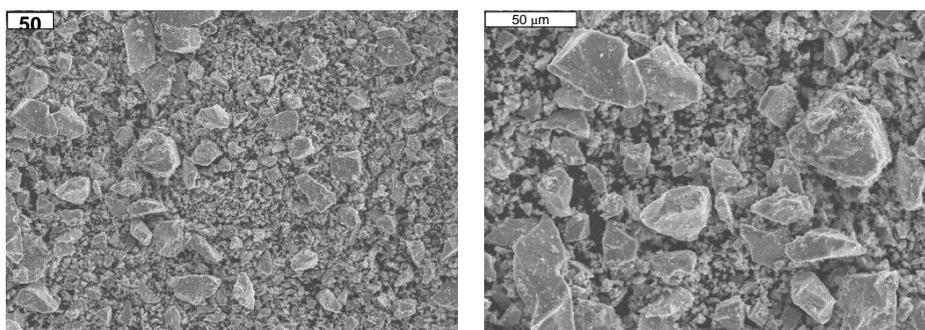


Figura 4.7. Imágenes SEM de las partículas de polvo de $TiSi_2$.

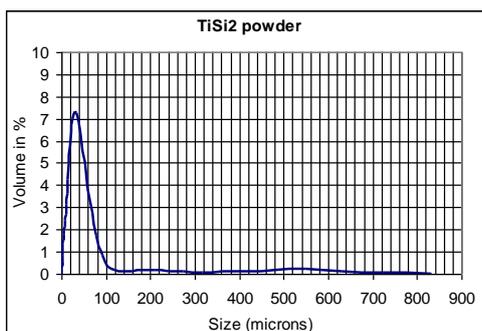


Figura 4.8. Gráfico de la distribución granulométrica del polvo $TiSi_2$.

4.3. SELECCIÓN DE PARÁMETROS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

El proceso de fabricación de los materiales compuestos de la presente investigación se basa en la consolidación de los mismos por vía pulvimetalúrgica, mediante proceso de compactación+sinterización tras la mezcla de los polvos de la matriz y el compuesto a utilizar. Para la selección de los parámetros de los

diferentes procesos de fabricación se ha tenido en cuenta además de la bibliografía estudiada los diferentes trabajos preliminares que se habían realizado previos a la presente investigación.

Trabajos desarrollados durante 2001-2002:

- Se adquiere polvo de Ti esférico y poligonal, y polvos de Ti6Al4V esférico y poligonal suministrados por la casa Crucible Research y Se-Jong Materials, y se caracterizan microscópicamente.
- Se realizan diversas pruebas de compactación mediante compactación isostática en frío (CIP), compactando muestras con diferentes adiciones de lubricante de estearato de zinc, y con diferentes procesos de molienda, variando la velocidad de giro y la relación volumétrica bolas/polvo en molinos de bolas de jarras de alúmina.
- Se realizan diversas pruebas de compactación mediante compactación isostática en frío (CIP), adicionando a las matrices de Ti porcentajes de refuerzo volumétricos del 20% y 40% de TiB₂.
- Se realizaron diversas pruebas de compactación mediante compactación uniaxial en matriz flotante, combinando diferentes porcentajes de polvo de Ti esférico y poligonal.
- Se sinterizaron las diferentes probetas obtenidas a diferentes temperaturas, 1290°C y 1413°C, en horno industrial de alto vacío 10⁻⁶ bar, con resistencias de molibdeno, en la empresa Biobac, S.A.
- Se caracterizan microscópicamente las muestras obtenidas, mediante microscopía óptica y electrónica.
- Se realizaron ensayos de caracterización mecánica de resistencia a flexión en verde y en estado de sinterización, y de dureza de las probetas obtenidas por compactación uniaxial. Y se estudiaron microscópicamente las fracturas obtenidas en los ensayos de flexión.

Trabajos desarrollados durante 2004-2005:

- A partir de polvos de titanio poligonal de Se-Jong Materials, se obtienen materiales compuestos reforzándolos con porcentajes del 10, 20 y 40% en volumen de los refuerzos de TiN, TiAl y TiB₂.
- Las probetas obtenidas se sinterizaron a temperaturas de 1180° C, 1200° C y 1220° C en horno de laboratorio tubular de vacío de nuestras instalaciones, y a 1317°C y 1387°C en horno industrial de alto vacío 10⁻⁶ bar, con resistencias de molibdeno.
- Se caracterizaron dimensionalmente todas las muestras obtenidas en verde y sinterizadas, estudiando su contracción y su porosidad.

- Se realizaron ensayos de caracterización mecánica de resistencia a flexión en verde y en estado de sinterización, y de dureza de las probetas obtenidas por compactación uniaxial. Y se estudiaron microscópicamente las fracturas obtenidas en los ensayos de flexión.
- Se realizaron caracterizaciones microscópicas por microscopía óptica y por microscopía electrónica de todas las muestras obtenidas.

Los resultados de estos trabajos preliminares fueron presentados en:

- “Desarrollo de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados por vía pulvimetalúrgica”. Autores: V. Amigó, F. Romero, J.J. Candel, M.D. Salvador. VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (Matcomp05). Valencia (Valencia).
- “Effect of sintering temperatures on titanium matrix composites reinforced by ceramic particles”. Autores: F. Romero, V. Amigó, D. Busquets, E. Klyatskina. 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering. Grenoble (France).
- “Titanium matrix composites reinforced by ceramic particles”. Autores: Romero, F; Amigó, V; Klyatskina, E; Bonache, V; Candel, J. EURO PM2005 Congress and Exhibition. Prague (Czech Republic).
- “Mejora del tratamiento térmico de sinterización en titanios reforzados con diboruros”. Autores: V. Amigó, M.D. Salvador, F. Romero, E. Klyatskina. X Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie. Sevilla (Sevilla).
- “Titanium and aluminium composites materials reinforced by Ti-Al compounds”. Autores: V. Amigó, F. Romero, C.E. Da Costa, M.D. Salvador. Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology (Ptech2005). Costa do Sauipe (Brazil).

Finalmente, para el desarrollo de la presente investigación se decidió la fabricación de materiales con matriz de titanio puro comercial, a los que se adicionaron porcentajes del 5, 10, 15 % en volumen de compuestos TiC, TiN, TiSi₂, y se sinterizaron todos ellos a tres temperaturas diferentes correspondientes a 1200, 1250 y 1300 °C.

4.3.1. MEZCLA DE LOS POLVOS

La mezcla de los polvos, incorporando los contenidos del 5, 10 y 15 % en volumen de los compuestos de titanio, se realizó en una jarra de alúmina cilíndrica de 150 mm de diámetro, con bolas del mismo material con un diámetro de bola de 15 mm y una relación volumétrica bolas/polvo de 20:1. La duración de la etapa de mezclado fue de dos horas y girando a una velocidad de 90 rpm., figura 4.9.

Este procedimiento de mezcla asegura una mezcla suficientemente homogénea de las partículas de refuerzo por toda la matriz de titanio. Esta es una

característica deseable para evitar la aglomeración de partículas de refuerzo en el compacto, que pudiera provocar la distribución no homogénea de las mismas tras la sinterización, influyendo negativamente en la calidad del compuesto obtenido.

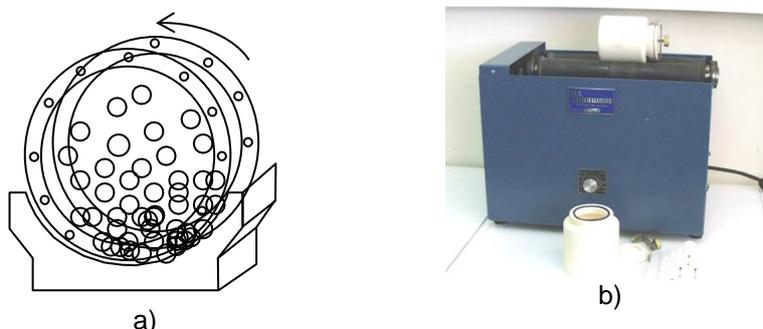


Figura 4.9. a) Esquema de proceso de mezcla con de molino de bolas, b) molino de bolas empelado en la investigación

4.3.2. COMPACTACIÓN DE LOS POLVOS

La mezcla obtenida se ha compactado en una prensa de acción uniaxial, Instron 1343, y en una matriz flotante como la que se muestra en el esquema de la figura 4.10.

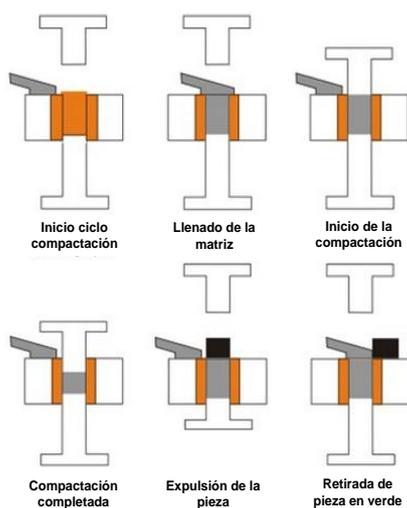


Figura 4.10. Esquema de compactación uniaxial empleado.

El objetivo de la etapa de compactación es la obtención de un compacto con la suficiente consistencia para su manipulación hasta la etapa de sinterización. Tras la realización de un estudio de la compactabilidad del polvo de titanio puro, Figura 4.11., se decidió tomar como presión de compactación para la fabricación de los materiales compuestos 680 MPa, aplicada a una velocidad de 5 MPa/s

Todas las muestras se han compactado con la utilización de lubricación directa de las paredes y fondo de la matriz con estearato de zinc, para facilitar la expulsión del compacto una vez finalizado el proceso, y en la figura 4.11 se muestra la curva de compresibilidad que se obtuvo para los polvos de titanio puro sin reforzar.

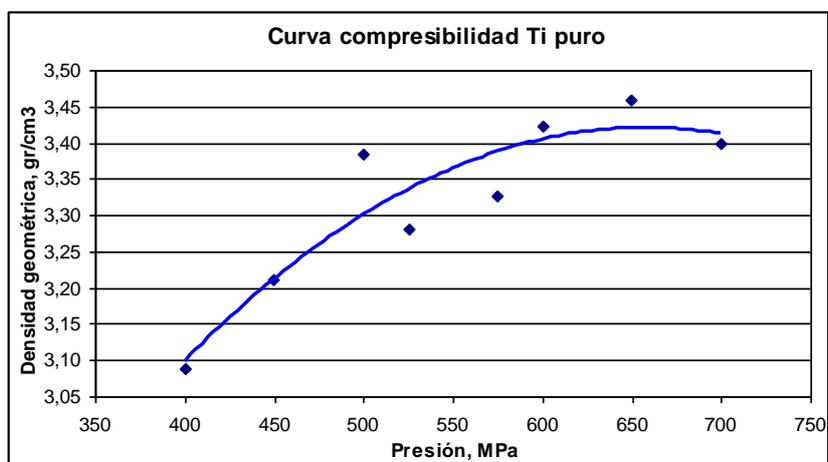


Figura 4.11. Curva de compresibilidad del polvo de titanio puro empelado como matriz

4.3.3. SINTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS

Tras la etapa de compactación las muestras fueron sinterizadas en un horno tubular de vacío, Carbolite modelo HVT/15/75/450, figura 4.12., hasta diferentes temperaturas entre 1200, 1250, 1300°C.

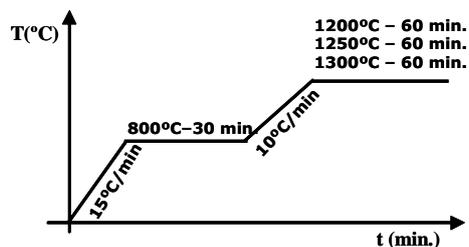


Figura 4.12. Horno tubular de vacío empleado para la sinterización.

El ciclo térmico empleado consistió en una primera rampa de calentamiento de 15°C/min hasta la temperatura de 800°C en la que se estableció una meseta de permanencia de 30 minutos, seguida de una segunda rampa de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura final de sinterización en la que se estableció una meseta de permanencia de 60 minutos, finalizando con una etapa de enfriamiento en horno hasta temperatura ambiente. Las sinterizaciones se realizaron en una atmósfera de vacío de 10^{-4} bar.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

4.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS

El tamaño de partícula ha sido analizado más detalladamente mediante el Método Coulter, figura 4.13. Este método se basa en la medición de los cambios en la resistencia eléctrica producidos por partículas suspendidas en un electrolito, de modo que una pequeña apertura entre electrodos constituye la zona sensible a través de la cual pasan las partículas en suspensión. En esta zona sensible cada partícula desplaza su propio volumen de electrolito, volumen desplazado que se mide con un pulso de voltaje, siendo la magnitud de cada pulso proporcional al volumen de la partícula. La cantidad de suspensión que pasa a través de la abertura se controla de forma precisa, lo cual conduce al sistema a la determinación de la cantidad de partículas y de tamaño para un volumen exacto. Varios miles de partículas por segundo se cuentan de forma individual y se miden con gran exactitud. Este método es independiente de la forma del color y de la densidad.

La caracterización granulométrica de todos los polvos se ha realizado con un equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

La forma de las partículas de polvo viene determinada principalmente por su proceso de fabricación, y como técnica para su caracterización se ha empleado la observación microscópica. Mediante la observación microscópica, a su vez, también se pueden contrastar los resultados de tamaño de partícula obtenidos mediante otras técnicas, así como observar el nivel de apelmazamiento del polvo.



Figura 4.13. Equipo de determinación de granulometría por el Método Coulter

El análisis de imagen se puede realizar a partir de Microscopía óptica o electrónica. El uso de uno u otro tipo de microscopio depende del tamaño de la partícula a observar. La microscopía óptica se puede usar para partículas de un tamaño superior a $5\mu\text{m}$, pero para tamaños inferiores se deberá recurrir a microscopía electrónica, que puede llegar hasta tamaños de $0.01\mu\text{m}$. En el caso de la microscopía óptica pueden aparecer problemas en la discriminación entre partículas en el análisis de imagen cuando existen múltiples tipos de partículas. Sin embargo, con la microscopía electrónica (SEM) este problema no existe

puesto que cada tipo de partícula produce electrones retrodispersados de una forma característica, según su número atómico. No obstante la microscopía electrónica tiene otros inconvenientes como la dificultad en la preparación de muestras puesto que cada partícula medida debe estar separada de sus vecinas por lo que se exige la preparación de muestras en suspensión con una baja concentración de partículas.

El uso de estas técnicas exige que las muestras empleadas sean representativas y para ello se debe prestar especial cuidado en el muestreo.

4.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente es la masa de polvo por unidad de volumen que se obtiene al rellenar un recipiente mediante el vertido del polvo. Es necesario obtener qué volumen ocupara el polvo al rellenar la matriz, puesto que si se rellena hasta enrasar la matriz sin conocer la densidad aparente del polvo para cada cantidad de refuerzo, se introducirá una masa diferente cada vez y los compactos no saldrán iguales.

Para caracterizar esta propiedad se ha empleado el ensayo con el dispositivo conocido como Flujómetro de Hall, figura 4.14. Siguiendo la norma ASTM B212 (ASTM 2009) el test estándar para caracterizar la densidad aparente de un polvo metálico, que fluye sin ayuda, en el Flujómetro de Hall se han tomado muestras significativa de 30-40 cm³ de polvo metálico, se ha tarado el recipiente para el ensayo en balanza digital de tres decimales, se ha rellenado el recipiente mediante el flujómetro convenientemente, y cuando se ha llegado al nivel de medida se ha vuelto a pesar en balanza el recipiente esta vez relleno con el polvo. Una vez realizadas las medidas la densidad aparente se ha obtenido a partir del cálculo con la ecuación 4.1:

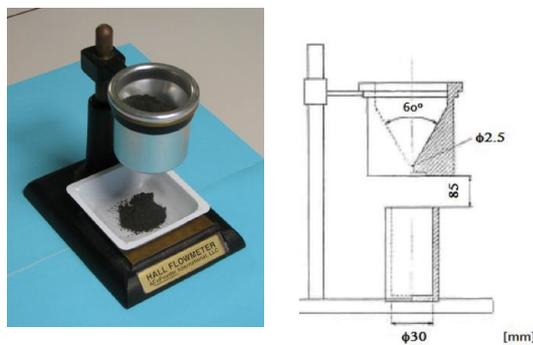


Figura 4.14. a) Imagen del Flujómetro Hall empleado e. b) esquema de la geometría y distancias según norma.

$$D_a = \frac{M}{V} \quad (\text{Ec.4.1})$$

Siendo M la masa del polvo y V la capacidad del recipiente normalizado $V=25 \pm 0,03 \text{ cm}^3$. En el caso de la presente tesis, el polvo de titanio puro comercial empleado como material base presento una densidad aparente de 2.17 g/cm³.

4.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FLUIDEZ

La viabilidad tecnológica del proceso, no sólo está condicionada por la densidad aparente, también hay que tener en cuenta el fenómeno dinámico de la fluidez. Este ensayo está íntimamente ligado al anterior y se realiza con el mismo dispositivo normalizado, el Flujómetro de Hall, con él se pretende caracterizar la fricción entre partículas al fluir el polvo por una cavidad normalizada. De esta forma, se obtiene un claro indicador de la mayor o menor facilidad del polvo para rellenar matrices con formas complejas.

Este ensayo está perfectamente normalizado según la norma ASTM B213 (ASTM 2003), y para su realización se han tomado muestras de 50 gramos de polvo y se han dejado fluir a través del flujómetro, cronometrando el tiempo que tarda el polvo en fluir completamente a través del dispositivo.

En caso de no fluir el polvo, el resultado será el de NO FLUYE. Entonces se puede realizar la prueba con el flujómetro Carney (ASTM 2000), que cuenta con una abertura mayor para poder caracterizar polvos con peores características de fluidez. No obstante no existe una correlación entre la fluidez Carney y Hall.

El polvo de titanio puro comercial empleado como matriz no fluyó ni en el embudo Hall (con un diámetro de orificio $\varnothing=2,54\text{mm}$) ni en el embudo Carney (con un diámetro de orificio $\varnothing=5.08\text{mm}$).

4.4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPRESIBILIDAD

El comportamiento de los polvos durante la compactación es una característica muy importante a nivel industrial. Esto es debido a que es necesario obtener compactos en verde con formas complejas y eso solo será posible si la compresibilidad de los polvos es adecuada. Los ensayos de compresibilidad tratan de medir la capacidad para densificar polvos mediante la aplicación de una carga determinada. Estos ensayos, también están íntimamente relacionados con la fricción existente entre partículas, puesto que una fricción elevada dará como resultado una mala compresibilidad, pero además aquí intervienen otros factores como el tamaño de partícula, la composición, lubricación y las propiedades metalúrgicas.

En esta investigación, para caracterizar la compresibilidad se ha empleado el ensayo de obtención de la curva de compresibilidad en verde. Este ensayo representa la densidad relativa en verde en función de la carga aplicada, definiéndose la densidad en verde relativa o ratio de compresibilidad, ecuación 4.2, como el cociente entre la densidad del compacto obtenido y la densidad teórica del material.

$$C_R = \frac{V_L}{V_C} = \frac{\rho_g}{\rho_a} \quad (\text{Ec.4.2})$$

El procedimiento de ensayo consiste en la obtención de pequeños compactos de polvo en una matriz normalizada para diferentes cargas. Una vez obtenido, se mide la probeta de ensayo y así se puede obtener V_C , como la masa es conocida y la densidad teórica también, se determina así el ratio de compresibilidad para cada carga.

4.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y GEOMÉTRICA

Una vez obtenidos los compactos una de las primeras caracterizaciones que se han de realizar in situ es la inspección visual. La operación de inspección visual se ha centrado en la observación de posibles señales que indican que el proceso de compactación no haya sido adecuado como presencia de polvo suelto adherido al compacto, aparición de fisuras en el compacto, desconchamientos longitudinales a lo largo de la sección debida a falta de compactación, fisuras de pequeño tamaño como consecuencia de deformación plástica por exceso de presión, bordes y esquinas que se desprenden con facilidad, superficies abombadas por deformación.

4.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CONTRACCIÓN, DENSIFICACIÓN

La contracción dimensional que experimentan los materiales durante la etapa de sinterización es un parámetro a controlar de gran importancia en las piezas obtenidas por la vía convencional pulvimetalúrgica de compactación más sinterización.

Para el estudio de este parámetro los compactos fueron medidos tridimensionalmente en verde, tras la compactación, y su volumen fue calculado; y posteriormente, tras la etapa de sinterización las muestras fueron nuevamente medidas tridimensionalmente, su volumen calculado, y el resultado comparado con los datos obtenidos con anterioridad. Mediante este estudio se puede analizar la contracción experimentada por los diferentes materiales compuestos, y durante las diferentes temperaturas de sinterización empleadas.

4.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA DENSIDAD POR ARQUÍMEDES.

Por otro lado la densidad que se obtiene finalmente en el producto o material acabado tiene también una influencia muy importante en las propiedades finales de dicho material, por lo que es importante su control y evaluación.

El material, una vez compactado queda con una determinada porosidad debido a que el ratio de compresión es menor que la unidad y no se puede alcanzar la densidad teórica por compactación. Además, el material ha sufrido un proceso de deformación y una vez se retira la presión, quedara una deformación permanente debido a la deformación plástica, pero otra parte de la deformación presenta características elásticas y el material recuperará su forma original en parte. La caracterización de la densidad por Arquímedes, junto con la porosidad del material, permitirá evaluar la viabilidad del proceso de compactación así como del proceso de mezclado.

Para la evaluación de la densidad y la porosidad interconectada, así como la densificación de las muestras obtenidas, se ha empleado del método de Arquímedes basado en la norma ASTM B328 (ASTM 1996).

En principio las muestras fueron pesadas en aire determinando M_A . Posteriormente fueron sumergidas en parafina fundida a 90°C durante 2 horas y enfriadas a temperatura ambiente, para nuevamente ser pesadas al aire determinando M_B . A continuación fueron sumergidas en agua destilada y se volvió a determinar su peso sumergidas en este medio, obteniendo M_C . Para este procedimiento se empleó una balanza electrónica KERN 770 con 0,1 mg de precisión y el instrumental para determinación del peso en agua Sartorius YD01, figura 4.15. Se calculó la porosidad interconectada mediante la ecuación 4.3:



Figura 4.15. Esquema del montaje para el Método de Arquímedes

$$\%P_A = \frac{M_B - M_A \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot 100}{M_B - M_C \cdot \rho_{\text{parafina}}} \quad (\text{Ec.4.3})$$

Donde:

$\%P_A$: porosidad interconectada de la muestra

M_A : masa de la muestra en el aire sin parafina, en g.

M_B : masa de la muestra en el aire con parafina, en g.

M_C : masa de la muestra en el agua con parafina, en g.

ρ_{agua} : densidad del agua a la temperatura de inmersión, en g/cm^3 .

ρ_{parafina} : 0,9 para el estudio realizado

4.5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA POROSIDAD

Por otro lado la porosidad que se obtiene finalmente en el producto o material acabado tiene también una influencia muy importante en las propiedades finales de dicho material, por lo que es importante su control y evaluación.

Para el presente trabajo se ha calculado la porosidad de los materiales mediante dos procedimientos. Por un lado se ha empleado el análisis de imagen sobre las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de los diferentes materiales. Los valores porcentuales de porosidad interna se han obtenido a partir de imágenes metalográficas en estado de pulido mediante microscopía óptica, los valores han sido calculados para 200 aumentos. Y por otro lado se ha calculado a partir de la densidad relativa obtenida con las dimensiones y el peso de las muestras.

4.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA

4.6.1. ENSAYO DE RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Uno de los ensayos más sencillos y comúnmente empleados para el estudio de las características mecánicas de materiales pulvimetalúrgicos es el ensayo de flexión a tres puntos, que consiste en mantener al material biapoyado en sus extremos y ejercer un esfuerzo central uniaxial hasta alcanzar la rotura manteniendo la velocidad de deformación relativamente baja. Este ensayo se caracteriza porque nos determina las siguientes características del material:

- Resistencia a flexión, σ_F
- Deformación por flexión, ε_F
- Modulo de elasticidad a flexión, E_F
- Energía absorbida o tenacidad.

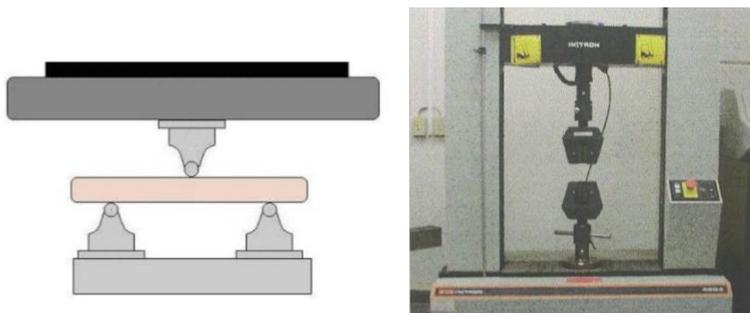


Figura 4.16. a) Esquema de ensayo de flexión a tres puntos, b) Imagen que muestra la máquina universal de ensayos utilizada para los ensayos de flexión.

La caracterización mecánica mediante ensayo de flexión se realiza mediante una prensa universal de ensayos Instron modelo 4323, figura 4.16. El control se realiza mediante un programa informático, estableciéndose la velocidad de avance de la cruceta de 0.5 mm/s.

Los ensayos se han realizado siguiendo las directrices de la norma UNE-EN ISO 3325 de flexión para materiales sinterizados (UNE-EN ISO 2000). Las probetas utilizadas tienen una geometría normalizada de 6x12x30mm, y la

distancia entre apoyos establecida es de 22 mm. Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se ha utilizado la ecuación 4.4:

$$R_F = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (\text{Ec.4.4})$$

Donde R_F (σ_F) es la resistencia a flexión; F la carga requerida para la rotura; L la distancia entre apoyos; b la anchura de la probeta y h la altura o espesor de la muestra.

Para el cálculo de la deformación máxima se ha empleado la ecuación 4.5:

$$\varepsilon = \frac{6Dh}{L^2} \quad (\text{Ec.4.5})$$

Donde D es el desplazamiento registrado, h la altura o el espesor de la muestra, y L la separación entre apoyos.

Y para determinar el módulo de elasticidad a flexión, E_F , hay que tener en cuenta que para el caso de una viga biapoyada cargada en su centro, éste depende de la flecha en este punto y del momento de inercia de la probeta (rectangular), según la ecuación 4.6 (Schatt, Wieters 1997):

$$y_{max} = \frac{FL^3}{48EI} \quad (\text{Ec.4.6})$$

Donde F es la fuerza en N, L la distancia entre apoyos en mm, E el módulo de elasticidad en MPa, e I el momento de inercia en mm^4

Para la probeta de flexión, teniendo en cuenta que su sección es rectangular, el momento de inercia depende de su base y altura, ecuación 4.7:

$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (\text{Ec.4.7})$$

Donde b y h son el ancho y el espesor de la probeta, en milímetros, respectivamente.

Sustituyendo en la fórmula anterior y despejando, obtenemos el módulo de elasticidad a flexión para una probeta de sección rectangular (MPa), ecuación 4.8:

$$E = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot y_{max} \cdot b \cdot h^3} \quad (\text{Ec.4.8})$$

4.6.2. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO POR ULTRASONIDOS.

El módulo elástico o Módulo de Young se designa usualmente por E, y está asociado directamente con los cambios de longitud que experimenta un sólido cuando está sometido a la acción de tensiones de tracción o de compresión. Por esa razón se le llama también módulo elástico longitudinal.

El coeficiente de Poisson (denotado mediante la letra griega ν) es una constante elástica que proporciona una medida del estrechamiento de sección de

un prisma de material elástico lineal e isótropo cuando se estira longitudinalmente y se adelgaza en las direcciones perpendiculares a la de estiramiento. Si se toma un prisma mecánico fabricado en el material cuyo coeficiente de Poisson pretendemos medir y se somete este prisma a una fuerza de tracción aplicada sobre sus bases superior e inferior, el coeficiente de Poisson se puede medir como: la razón entre el alargamiento longitudinal producido dividido por el acortamiento de una longitud situada en un plano perpendicular a la dirección de la carga aplicada. Este valor coincide igualmente con el cociente de deformaciones, de hecho la fórmula usual para el Coeficiente de Poisson es la dada por la ecuación 4.9:

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{long}} \quad (\text{Ec.4.9})$$

donde ε es la deformación (Aguilera 2009).

Por otro lado, si tenemos en cuenta que las ondas sonoras son vibraciones mecánicas que viajan a través de un medio, la propagación de las ondas es a una velocidad específica, dirección predecible, y cuando las ondas encuentran un límite con un medio distinto y con diferente impedancia mecánica, las ondas se reflejarán o se transmitirán según reglas conocidas. Es el propio medio el que produce y propicia la propagación de estas ondas con su compresión y expansión. Para que pueda comprimirse y expandirse es necesario que éste sea un medio elástico, ya que un cuerpo rígido no permite que las vibraciones se transmitan (Santo et al. 2005).

Hay distintos tipos de ondas, una forma de clasificarlas consiste en comparar el sentido de las oscilaciones en el medio con la dirección de propagación de las ondas. Una onda es transversal si las oscilaciones en el medio son perpendiculares a la dirección de propagación de las ondas. Y una onda es longitudinal si las oscilaciones en el medio y la dirección de propagación de la onda son paralelas (Yori A. 2006).

La velocidad del sonido, o velocidad de propagación, depende pues del medio en el cual se transmite. La velocidad de propagación es constante en todo el sólido, y depende del módulo de elasticidad a tracción (o de Young) y de la densidad del medio. Partiendo de la ecuación diferencial de una onda longitudinal, ecuación 4.10:

$$\frac{d^2y}{d^2t} = \frac{E}{\rho} \cdot \frac{d^2y}{d^2x} \quad (\text{Ec.4.10})$$

Con, E: módulo de elasticidad del material; y ρ : Densidad del material, se llega a la velocidad de la onda longitudinal, ecuación 4.11:

$$V = \sqrt{E/\rho} \quad (\text{Ec.4.11})$$

Considerando la relación de Poisson, ecuación 4.12:

$$V = \frac{e}{\rho} \cdot \frac{1-\mu}{1+\mu \cdot 1-2\mu} \quad (\text{Ec.4.12})$$

Por lo tanto se llega a la conclusión de que la velocidad el sonido no depende de la amplitud ni de la frecuencia, sino del medio en que se propaga, teniendo en cuenta que para una onda transversal, su velocidad es aproximadamente la mitad de la de las ondas longitudinales y está dada por la ecuación 4.13:

$$V_t = \sqrt{G/\rho} \quad (\text{Ec.4.13})$$

Siendo ρ : Densidad del material; G: Modulo de corte.

En el ensayo de ultrasonidos para la obtención del módulo elástico por ultrasonidos de los diferentes materiales fabricados se han utilizado muestras de dimensiones aproximadas de 10x10x5 mm .



Figura 4.18. Equipo de ultrasonidos empleado para la determinación del módulo elástico.

El equipo utilizado ha sido un KARL DEUTSCH ECHOGRAPH 1090, figura 4.18. Se trata de un equipo portátil muy versátil, en el que se ha utilizado dos tipos de palpadores rectos para obtener cada velocidad de propagación del sonido en el material: un palpador modelo DS 6 PB 4- 14 para calcular la velocidad longitudinal y un palpador YS 12 HB 1 para el cálculo de la velocidad transversal. Estos dos palpadores se han utilizado en modo emisor receptor.

La ecuación 4.14 permite obtener el valor de módulo elástico, donde E_d es el módulo elástico del material a calcular, ρ la densidad de la aleación, V_T la velocidad transversal y V_L la velocidad longitudinal de propagación de la onda sonora.

$$E_d = \frac{V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} (3V_L^2 - 4V_T^2) \quad (\text{Ec.4.14})$$

También puede obtenerse el coeficiente de Poisson mediante la relación entre la velocidad de propagación de onda transversal y longitudinal, ecuación 4.15:

$$\nu = \frac{E_d}{2G} - 1 = \frac{V_L^2 - V_T^2}{V_L^2 - 2V_T^2} \quad (\text{Ec.4.15})$$

4.6.3 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG A PARTIR DE LA POROSIDAD Y EL FACTOR DE FORMA.

El módulo de Young de un compacto poroso E_p , puede calcularse a partir de la porosidad y del factor de forma de los poros mediante la relación de Nielsen (Krishna et al. 2007), la cual se muestra en la ecuación 2.16:

$$E_p = E_{Ti} \frac{1 - \frac{P}{100}}{1 + \frac{1}{F_f} - 1 - \frac{P}{100}} \quad (\text{Ec.4.16})$$

Donde, E_{Ti} es el módulo de Young del Titanio completamente libre de poros (110 GPa), P es la porosidad del compacto y F_f es el factor de forma de los poros del compacto. El factor de forma F_f representa una medida de la redondez de los poros y toma valores desde 0, en poros con máxima irregularidad, hasta 1, en poros esféricos (Bris 2007), ver figura 4.19.

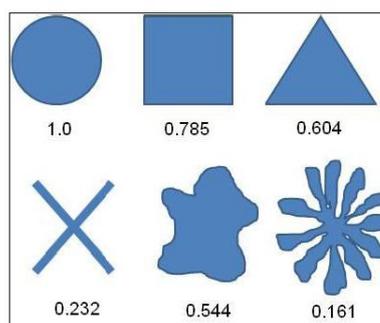


Figura 4.19. Factor de forma de algunas geometrías

Los resultados teóricos del Módulo de Young estimados mediante la relación de Nielsen han sido comparados con los resultados del ensayo de ultrasonidos y se ha calculado la correlación entre los diferentes valores.

4.6.4. ENSAYO DE DUREZA

La dureza es una propiedad muy compleja que se suele definir como la resistencia a la deformación que sufre un material. En otras palabras, se podría definir así mismo como la resistencia que ofrece un material a ser penetrado por otro más duro. Es decir, existe una correlación entre la dureza y la resistencia mecánica de un material. Por lo tanto, debido a su sencillez de realización, este ensayo resulta muy interesante en la caracterización mecánica de los materiales.

Los ensayos realizados en la presente investigación se basan en la dureza Vicker. En esta técnica, el indentador tiene forma de pirámide, con un ángulo de 136° entre caras, y para la cuantificación de la dureza se miden las diagonales de la huella. Posteriormente, mediante una sencilla fórmula que tiene en cuenta estas dimensiones y la carga aplicada, se obtiene el valor de dureza del material. Estos ensayos han sido realizados mediante un durómetro portátil de la casa Ernst, modelo Computest, con una carga de 5 Kp aplicada durante 3 segundos sobre una superficie del material desbastada hasta una etapa final de lija de 4000 mallas. El equipo utilizado se muestra en la figura 4.20.a).

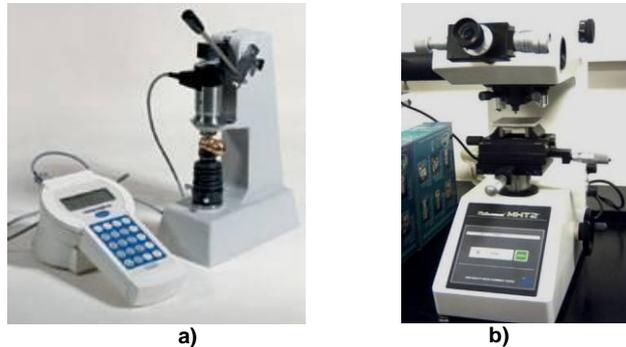


Figura 4.20. a) Durómetro empleado para el ensayo de dureza. b) Microdurómetro empleado para el ensayo de microdureza

4.6.5. ENSAYO DE MICRODUREZA

Así mismo, en otros casos se han llevado a cabo ensayos de microdurezas Vickers, en zonas determinadas de las muestras. El equipo empleado en este caso fue un Microdurómetro Matsuzawa MHT2, figura 4.20.b). Este equipo permite una amplia selección de cargas aplicadas, desde 10 gf hasta 1 kp. En todo los casos los ensayos fueron realizados sobre muestras del material en estado de pulido. La carga fue seleccionada en cada caso según el tamaño de la zona a analizar entre los 100 y 300 gf, y el tiempo de aplicación de la misma fue en todos los casos de 15 segundos.

4.6.6. ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN.

Con la finalidad de obtener el módulo de elasticidad y la dureza de las fases presentes en la microestructura de las muestras, se han realizado nanoindentaciones con un indentador de diamante de punta Berkovich. El equipo empleado es un Nanoindentador de la marca MTS (posterior Agilent Technologies) modelo G200, figura 4.21. Los valores de módulo de elasticidad, E , y dureza, H ; se han obtenido empleando la técnica planteada por Oliver y Pharr en la descarga y por el método de medida de rigidez continua o CSM en la carga.

El ensayo de nanoindentación es básicamente, un ensayo de dureza de pequeños volúmenes de material y con un procedimiento de cálculo distinto en comparación con, por ejemplo la dureza Vickers. La diferencia entre un ensayo de nanoindentación y un ensayo de microdureza se encuentra principalmente en el cálculo del área de la huella. En el ensayo de microdureza convencional se obtiene el área de la huella mediante la observación de ésta después de retirar la carga, es decir se miden las diagonales para obtener el área. En el ensayo de nanoindentación no se mide la diagonal de la huella sino que se monitoriza y se controla la profundidad de penetración del indentador. De este modo, se puede obtener el área de la zona ensayada de forma directa sin la necesidad de retirar la

carga para obtener el área. Por este motivo a la nanoindentación también se la conoce como Técnicas de Indentación Instrumentadas o *Instrumented Indentation Techniques (IIT)* porque se puede controlar y monitorizar en todo momento la curva carga – profundidad (P-h) en el ensayo.

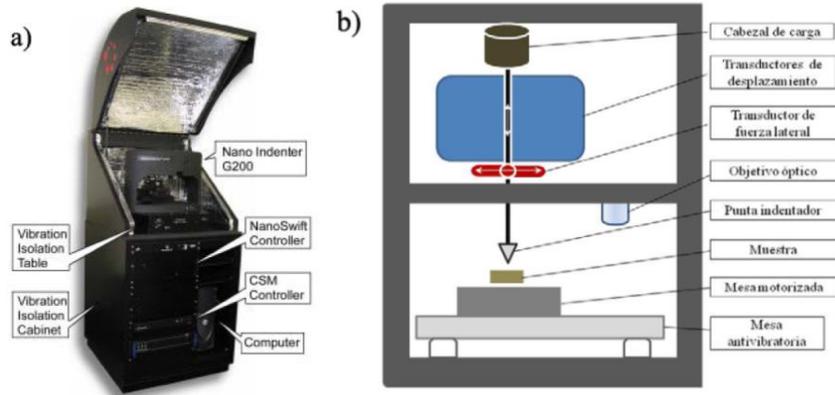


Figura 4.21. a) Nanoindentador Nanoindenter G-200 de Agilent , b)Esquema de sus partes básicas.

Mediante esta técnica se consigue trabajar con volúmenes de material muy pequeños ya que no existe la limitación de tener que observar la huella y se pueden aplicar cargas muy pequeñas que penetren en el material unos pocos nanómetros. Además de esta diferencia, también aparecen diferencias referentes a la carga de ensayo. Al ser las cargas de ensayo mucho mayores en un microdurómetro que en un nanoindentador se activan nuevos mecanismos de deformación (movimientos de dislocaciones, creación de grietas, etc.). Esto hace que el valor de dureza del material disminuya al aumentar la carga en la indentación, este fenómeno se conoce como efecto de tamaño de indentación o *indentation size effect (ISE)*.

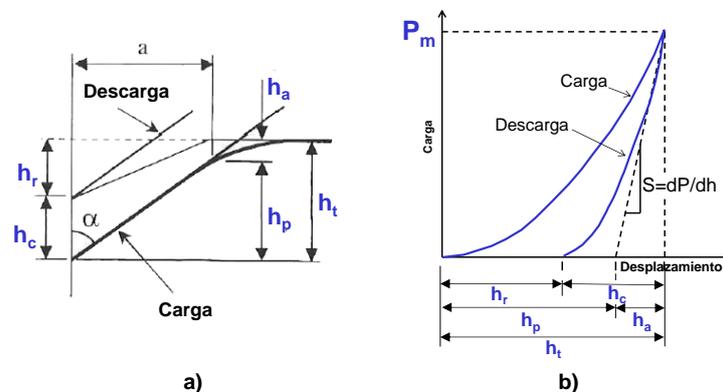


Figura 4.22. a) Curva de P-h de un material elástico plástico con punta Berkovich y b) representación esquemática de la indentación y la superficie del material.

En los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indentador empleado. La curva carga contra desplazamiento (P-h) obtenida, permite calcular la dureza, el módulo de Young, entre otras propiedades. En la figura 4.22 se muestra los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima, así como una curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación. Una breve descripción de estos parámetros, tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr en 1992 (OLIVER, PHARR 1992, OLIVER, PHARR 2004), se muestra a continuación:

La curva de descarga depende del tipo de deformación, si se trata de una deformación elástica la curva de descarga es igual a la de carga, en cambio, si la deformación es elastoplástica la curva de descarga es diferente de la de carga. Oliver y Pharr relacionan la carga, P, con el desplazamiento, h. La profundidad de contacto viene dada por la ecuación 4.17:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{Ec.4.17})$$

donde ε es una constante que depende de la geometría de la punta. Para una punta Berkovich o esférica ε es igual a 0,75 mientras para una cónica es igual a 0,72. La rigidez de contacto, S, a profundidad máxima viene dada por la ecuación 4.18:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} \quad (\text{Ec.4.18})$$

La dureza, H, se define como la presión media que el material soporta durante la carga. Se comprueba la relación siguiente, ecuación 4.19:

$$H = \frac{P_{max}}{A h_c} \quad (\text{Ec.4.19})$$

donde A(h_c) es el área de contacto proyectado a carga máxima. El módulo elástico efectivo se expresa como se indica en la ecuación 4.20:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\pi}{2} \frac{S}{A(h_c)} \quad (\text{Ec.4.20})$$

donde β es un constante que depende de la geometría de la punta, en el caso de la punta Berkovich esta constante considera el hecho de que no hay simetría. El módulo elástico efectivo considera el módulo elástico del material pero también la del indentador, ecuación 4.21:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{Ec.4.21})$$

E_i y ν_i son el módulo de Young y el módulo de Poisson del indentador, en el caso de diamante $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0.07$.

El método de Oliver y Pharr no es ideal, se basa en el análisis elástico, de hecho subestima el área de contacto para materiales que sufren mucho *pile-up*. Estos son materiales con mucha plasticidad.

En los ensayos realizados para la presente tesis se ha realizado el cálculo de la dureza (H) y del módulo elástico siguiendo el método de medida de rigidez continua o *Continuous Stiffness Measurement (CSM)*. Este método consiste en superponer una pequeña señal sinusoidal de frecuencia conocida a la señal principal de aplicación de carga del método simple. Esto permite la medición de la rigidez del contacto a lo largo de toda la curva de carga y no solo en el tramo de descarga. Así pues, pueden obtenerse gráficos que representen la dureza y el módulo elástico para cualquier profundidad de penetración, ver figura 4.23

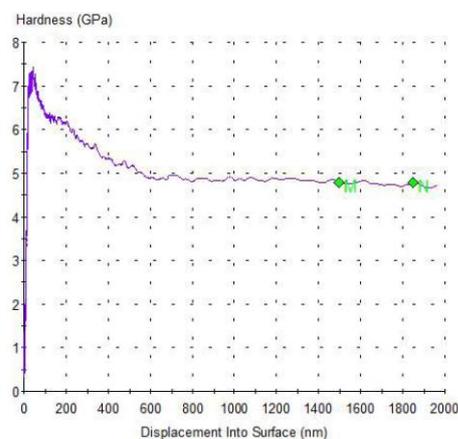


Figura 4.23: Ejemplo de curva de desplazamiento frente a dureza obtenida por CSM.

En general, tanto la dureza como el módulo elástico presentarán una evolución semejante en materiales policristalinos. Se produce un aumento progresivo de la dureza conforme disminuya la penetración. Es el conocido como *indentation size effect* y se atribuye a mecanismos relacionados con la preparación de la superficie, la calibración de la punta o la propia detección de la superficie.

El método CSM requiere de la selección de un rango de profundidades que se va a tomar como “óptimo” para calcular la dureza y/o módulo elástico de una fase. En general suele tomarse un tramo de la curva que sea plano, pero su posición y extensión dependerá del parámetro que se quiera medir e incluso del tamaño de las fases.

Debido a la extrema precisión y sensibilidad del equipo de nanoindentación, es necesario aislarlo convenientemente del medio mediante una mesa antivibratoria y una cabina de aislamiento térmico/acústico.

Las posiciones de las indentaciones se fijan sobre la muestra mediante un ocular y se pueden hacer una a una o mediante la definición de una matriz. Una vez definidas todas las posiciones de las indentaciones sobre las muestras, el portamuestras se desplaza hacia el cabezal del indentador. El sistema de posicionamiento permite situar la muestra ya sea para su observación por el microscopio o para su indentación. Inicialmente se seleccionan, mediante el microscopio óptico, aquellas áreas o posiciones de la superficie sobre las que se desean realizar las indentaciones. A continuación, se traslada la muestra,

mediante el movimiento del portamuestras hasta situarla debajo del indentador alineado con las zonas superficiales sobre las que se han programado las indentaciones. Periódicamente, es necesario calibrar la distancia entre el centro del objetivo del microscopio y la punta del indentador para asegurar que las indentaciones se realizan en el lugar deseado. Para evitar alteraciones no deseadas, los ensayos de indentación fueron ejecutados automáticamente durante la noche. El área de contacto fue calibrada mediante indentaciones en la muestra estándar de sílice.

Se seleccionaron diferentes zonas de trabajo consistentes en dos tipos de estudio: por un lado se realizaron ensayos de barridos en línea desde la matriz de titanio hacia el interior de las partículas de TiC y TiSi₂, con el objetivo de poder ver la evolución de la dureza en las diferentes fases aparecidas y especialmente en las zonas con difusión entre los refuerzos y la matriz; y por otro lado, en los materiales a los que se les añadió TiN se han realizado barridos matriciales de ensayos consistentes en estudiar zonas rectangulares situadas en el interior de la matriz.

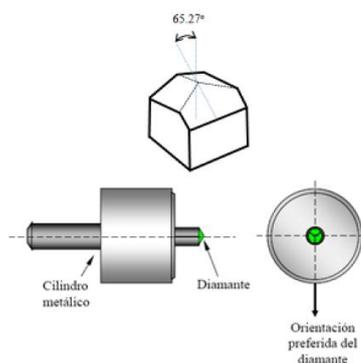


Figura 4.24. Geometría del indentador Berkovich y esquema básico del soporte.

Se ha utilizado una punta Berkovich como la que se muestra en la figura 4.24. Este tipo de puntas están fabricadas con diamante y su geometría aguda genera deformación plástica desde el inicio de la indentación. Los indentadores tipo Berkovich tienen un ángulo entre sus tres caras de $\theta = 65.27^\circ$, gracias a esta característica se consigue que el coeficiente de área respecto a profundidad no varíe con lo que se consigue que la deformación del material sea constante durante toda la indentación, y por tanto, se pueda calcular la dureza a cualquier profundidad de ensayo.

Las condiciones de medida fueron una distancia de separación entre medidas de 2 micras, una penetración, h_{max} , de 100 nm, un coeficiente de Poisson de 0,3, frecuencia de 45 Hz y amplitud de 2 nm, y strain rate de $0,05 \text{ s}^{-1}$.

Las muestras de materiales que se han empleado para este estudio han seguido el mismo proceso de preparación y pulido que las muestras destinadas a su observación mediante microscopía electrónica (FESEM), y que se detalla en el apartado 4.7.2.2, sin ataque químico.

Se ha obtenido el perfil de módulo de elasticidad en función de la profundidad de indentación y la curva de dureza frente a profundidad de indentación, y el análisis de los resultados y la obtención de los datos se ha realizado mediante el software Nanosuite de Agilent Technologies (antigua MTS).

4.6.7. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

A pesar de las atractivas propiedades que presentan el titanio y sus aleaciones, su uso generalizado en aplicaciones de ingeniería se ha visto impedido por la baja resistencia al desgaste que presentan estos materiales. Las causas principales de este pobre comportamiento a desgaste son (Rodríguez 1999):

- La configuración electrónica. Cuanto menor es el valor estructural de la capa d electrónica, tanto más activo es el metal y mayor es el coeficiente de fricción. El titanio sólo posee un electrón en la capa electrónica d, lo que lo hace muy activo.
- La cristalografía. Las microestructuras hexagonales generalmente presentan menores coeficientes de fricción y mejores características de fricción que las cúbicas, ya que se deforman plásticamente por deslizamiento en el plano basal de máxima capacidad. Sin embargo, la fase alfa del titanio posee un ratio c/a de 1.5877, inferior al ideal 1.633, lo que le permite deslizamiento en planos prismáticos y piramidales, como el [1010], lo cual favorece la acritud.
- Bajas resistencias a tracción y a esfuerzo cortante. Esto significa que cuando se produce una unión con otros materiales, la fractura se produce más fácilmente en el titanio que en el otro material.
- La capa de óxido que protege al material, formada espontáneamente y de orden nanométrico, es eliminada de la superficie al producirse contacto con otro metal, lo que produce un contacto metal-metal. Este contacto debido a la alta reactividad del titanio no protegido, puede dar lugar a soldaduras puntuales en frío, con el consiguiente aumento de la fricción.

La problemática no se reduce sólo al hecho de tener un desgaste no deseado en el material, sino que además hay que tener en cuenta el efecto de las partículas de desgaste en la zona de fricción como abrasivo. El efecto producido por las partículas de desgaste no es uniforme, sino que se halla muy relacionado con el tipo de material, el tamaño de las partículas, la superficie de dicha partícula y su morfología.

Las posibles soluciones para esta problemática en el caso del titanio son: modificación de la estructura efectiva de la capa d, mediante formación de compuestos, modificación de los sistemas de deslizamiento mediante formación de soluciones sólidas, incremento de la resistencia del titanio mediante la adición de aleantes o eliminación del sistema tribológico mediante el recubrimiento con otro material. Y en este trabajo se ha estudiado la influencia de las primeras de las soluciones propuestas.

La caracterización tribológica de los materiales objeto de esta investigación se centró tanto en el estudio de los coeficientes de rozamiento como de la tasa de desgaste. Se realizaron ensayos de desgaste por deslizamiento en seco tipo *Pin*

On Disk. Se consideraron las matrices sin reforzar y con la adición de los diferentes porcentajes de compuestos sometidas a las diferentes temperaturas de sinterización.

La muestra se sitúa fija sobre un plato que gira y el contramaterial permanece fijo sobre la muestra aplicando una fuerza normal conocida. El equipo mide con precisión la velocidad de giro, la fuerza de rozamiento tangencial que soporta el pin y su movimiento vertical.

Se ha seleccionado este tipo de ensayo por su versatilidad:

- Pueden realizarse diferentes tipos de ensayo: en seco, lubricados, en condiciones de tribocorrosión, a elevada temperatura o con presencia de partículas abrasivas. Puede seleccionarse el tipo de contacto entre ambas superficies: bola contra plano, plano contra plano o punta contra plano.
- El movimiento relativo puede ser de deslizamiento puro o con rodadura.
- Existe una gran variedad de contramateriales: cerámicos, metálicos o poliméricos.

El resultado de la mayoría de ensayos de desgaste es el cálculo de la tasa de desgaste, entendida como la pérdida de volumen por unidad de fuerza aplicada y metro de deslizamiento ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Para realizar este cálculo se requiere medir la pérdida de volumen y para ello se mide la pérdida de peso mediante pesada en balanza de 10^{-4} gramos de precisión.

El estudio del desgaste es una herramienta para comparar el comportamiento en servicio de los diferentes materiales procesados. Por tanto, de entre todas las posibles combinaciones de elementos se ha elegido el sistema bola contra plano o *ball on flat*.

El contacto de una bola contra un plano presenta la enorme ventaja de garantizar la isostaticidad del apoyo. De esta manera, el acabado superficial del plano y del propio pin pasa a un segundo plano. Tan solo será necesario comprobar que la rugosidad y planitud del plano sea aproximadamente igual en todas las muestras.

Por otro lado presenta el inconveniente de utilizar una presión de contacto variable ya que el área de contacto aumenta conforme se realiza el ensayo. Para reducir este efecto, la norma ASTM G99 sugiere:

- Evitar huellas que sean más profundas que el diámetro de la bola dividido por seis (en nuestro caso 0,67mm).

- Utilizar bolas de una dureza mucho mayor que la pista para asumir que la mayor parte del desgaste tiene lugar en la muestra.

Las pruebas fueron llevadas a cabo en un conjunto tribométrico de Microtest tipo *Pin-on-Disk* modelo MT/60/SCM para medidas de fricción y desgaste con

radio friccional variable controlado por ordenador, figura 4.25. Este equipo permite igualmente, controlar los demás parámetros como la velocidad, la frecuencia, la distancia equivalente recorrida en cada ensayo y la presión de contacto. En cada ensayo fueron medidos los parámetros medioambientales, tales como la temperatura y la humedad.

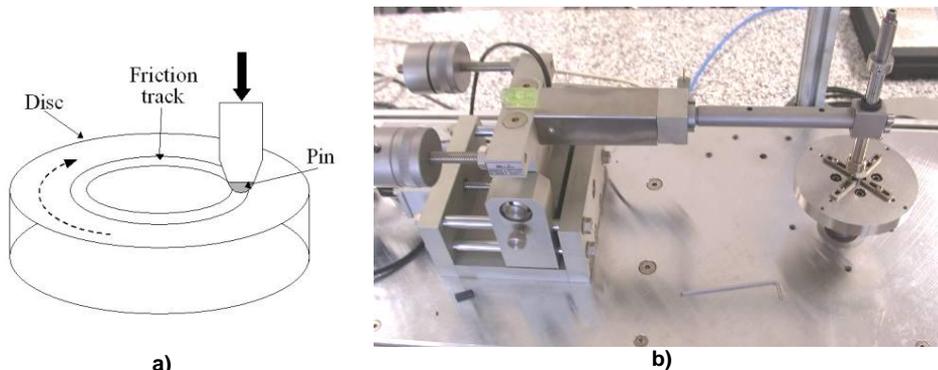


Figura 4.25. a) Esquema del ensayo pin-on-disc, b) Imagen del equipo de ensayos tribológicos empleado

Las muestras en este caso tenían geometría cilíndrica de diámetro 15mm. Todos los ensayos se llevaron a cabo bajo condición de deslizamiento en seco, y en la tabla 4.5. se describen los parámetros utilizados en estos ensayos.

Tabla 4.5. Condiciones de ensayos de desgaste y fricción

Velocidad (rpm)	300
Distancia Recorrida (m)	500
Carga (N)	10
Radio de Trayectoria (mm)	4
Pin	Bola de alúmina ($\varnothing = 4 \text{ mm}$)
Humedad relativa (%)	50-60
Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)	25

Para completar la evaluación del desgaste de los materiales ensayados, se realizó un estudio de las superficies de desgaste mediante SEM, observando los diferentes mecanismos de abrasión, adhesión o fatiga que pudieran haberse producido.

4.7. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.7.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

La microscopía óptica es la técnica sobre la que se han desarrollado las bases fundamentales de la metalografía. De este modo, esta técnica es la

herramienta más utilizada en la determinación microestructural en materiales metálicos como el titanio, y por extensión, en los materiales compuestos y aleaciones de matriz metálica basados en él. Sin embargo, por otro lado, presenta ciertas limitaciones de resolución.

Por otro lado, la metalografía óptica dispone de otras técnicas, además de la de iluminación directa por luz normal, que la convierten en una herramienta más versátil y completa. Aparte de la iluminación en campo claro, que es la más usual, están la iluminación en campo oscuro, la iluminación con luz polarizada y el contraste interferencial de Nomarski.



Figura 4.26. Imagen del microscopio óptico utilizado en la presente investigación.

La caracterización mediante microscopía óptica de los materiales objeto del presente estudio se realiza utilizando para ello un microscopio metalográfico marca Nikon, modelo Microphot FX, mostrado en la Figura 4.26.

Para la caracterización microestructural del material por microscopía óptica, las muestras, una vez en las condiciones que se quieren estudiar (sinterizadas) se cortan con el objeto de proceder a su estudio metalográfico. En general la metodología de preparación de muestras para los materiales basados en titanio pulvimetalúrgico es muy semejante a la usada para otros materiales y aleaciones. El corte de las muestras se realiza con una cortadora de precisión de la marca Struers, modelo Accutom 5, figura 4.27.a). Este aparato consta de un control por microprocesador del posicionamiento de la muestra, velocidad de giro del disco de corte y velocidad de avance, lo que le permite cortes de gran precisión dimensional, así como una elevada repetitibilidad. El disco abrasivo de corte es diamantado, y la refrigeración y lubricación es una solución acuosa con aditivos refrigerantes, lubricantes y anticorrosión.

A continuación, las muestras cortadas se someten a una embutición en caliente en una resina termoplástica de polimetacrilato de metilo. La embutición se efectúa en una prensa hidráulica automática de la marca Struers, modelo Labopress 3, Figura 4.27.b), que proporciona una probeta de 25mm de diámetro. La prensa dispone de un elemento calefactor que alcanza los 180°C en 8 minutos y a continuación aplica una carga de 15 kN, refrigerando posteriormente con agua durante 7 minutos mientras polimeriza y solidifica la resina.

Una vez obtenida la probeta metalográfica, se somete a un proceso de desbaste y lijado con papel abrasivo de 220 y 500 mallas de carburo de silicio, seguida de la etapa siguiente consiste en un pulido con pastas de alúmina con un tamaño de partículas de a 1 y 0.05 micras respectivamente, figura 4.27.c).

Las muestras una vez ya en estado de pulido se pueden observar mediante el microscopio óptico, pudiéndose distinguir en este estado la existencia de poros y precipitados, pero para el mejor revelado de la microestructura y de las diferentes fases que la conforman se emplea el ataque químico, figura 4.27d), que en este caso ha consistido en sumergir durante 3 segundos las muestras en un reactivo de Kroll (100 ml, 3 ml HF, 6 ml HNO₃) seguido de un abundante enjuague con agua y secado con alcohol.

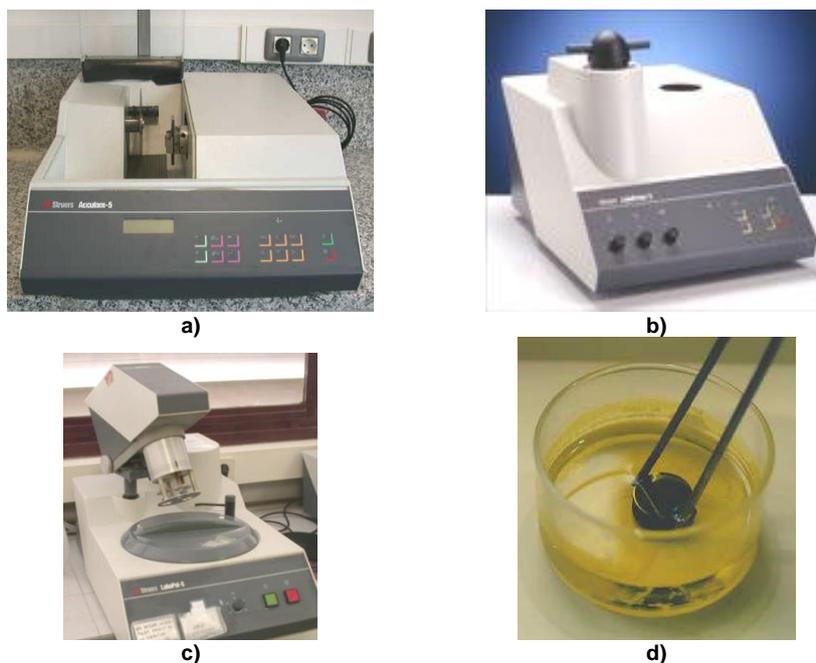


Figura 4.27. a) Cortadora automática de precisión, b) Equipo de embutición de las muestras en resina de metacrilato, c) Equipo automático de desbaste, d) Ejemplo de ataque químico por inmersión

4.7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.7.2.1..Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha mostrado como una herramienta fundamental para la caracterización morfológica y microestructural, tanto de los polvos de partida para la obtención de los materiales compuestos base titanio reforzados con compuestos de titanio, como de los propios materiales compuestos y aleaciones obtenidos. Mediante esta técnica se ha estudiado la morfología de los polvos, la microestructura de los materiales obtenidos tras la sinterización, las fracturas obtenidas de los ensayos de flexión, y las pistas de desgaste de los ensayos tribológicos.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles. De entre las diferentes opciones posibles se han empleado los siguientes detectores:

- Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.
- Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones microanálisis por energías dispersivas. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.



**Figura 4.28. Imagen de los microscopio electrónico utilizado en la presente investigación:
a) SEM, b) FESEM**

El microscopio empleado en la presente investigación para la obtención de imágenes SEM es de la marca Jeol, modelo Jeol JSM 6300, Figura 4.28.a), equipado con un detector de elementos ligeros para la realización de microanálisis mediante energías dispersivas de rayos X, ISIS Link de la casa Oxford Instruments Ltd. Las condiciones normales de trabajo fueron de 20 kV y 15 mm de distancia de la probeta, necesarias en la realización de análisis de rayos X. La preparación de

muestras para su observación mediante SEM sigue el mismo procedimiento utilizado para el caso de la microscopía óptica.

4.7.2.2. Microscopía electrónica de barrido de Emisión de Campo (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

El equipo utilizado para la obtención de imágenes FESEM ha sido el modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS, fabricado por OXFORD INSTRUMENTS, figura 4.28.b). Y los resultados han sido analizados posteriormente mediante el software AZTEC 2.4 de OXFORD INSTRUMENTS.

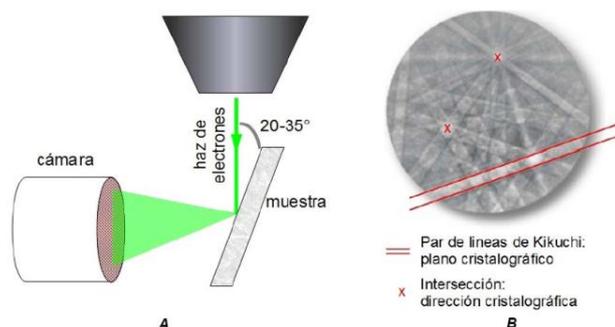


Figura 4.29. a) Esquema del dispositivo de medida EBSD, b) ejemplo de patrón de EBSD

Se ha empleado este microscopio para tratar de identificar las posibles fases presentes en los materiales procesados, y para ello se han empleado entre otras

la técnica de EBSD o de difracción de electrones retrodispersados, mediante la cual el haz incidente interactúa con la muestra produciendo diferentes efectos. Si incide sobre los planos cristalográficos satisfaciendo la ley de Bragg se produce la difracción del haz por los planos cristalográficos, figura 4.29.a). En estas condiciones los haces difractados originan un patrón que consiste en pares de líneas paralelas que se cruzan en varios puntos, figura 4.29.b). Cada par de líneas, conocidas como líneas de Kikuchi, representa un plano en el cristal y su espaciamiento es inversamente proporcional al espaciado interplanar. La intersección de las líneas de Kikuchi corresponde a una dirección cristalográfica.

A partir de un patrón de líneas de Kikuchi originado en un punto de la muestra por el haz de electrones, es posible obtener el ángulo entre planos, el eje de zona específico al sistema y el parámetro de red del cristal. Por lo tanto, conociendo una simetría del sistema cristalino se pueden identificar las fases presentes en el material, y la orientación preferente de cada grano. Esta técnica puede ser utilizada para medir la morfología de los granos, la orientación cristalina preferencial o textura del material y las desorientaciones de los límites de grano (Schwarzer 1997a, Schwarzer 1997b, Field 1997, El-Dasher et al. 2014).

Por otro lado, para describir plenamente texturas cristalográficas, es necesaria una representación en un espacio tridimensional. Esta representación se hace por medio de mapas o diagramas de distribución de orientación ODFs (Bailey, Hirsch 1962). El espacio tridimensional para representar la textura (conocido como espacio de Euler) es definido por tres ángulos (φ_1 , Φ , φ_2 , o ángulos de Euler).

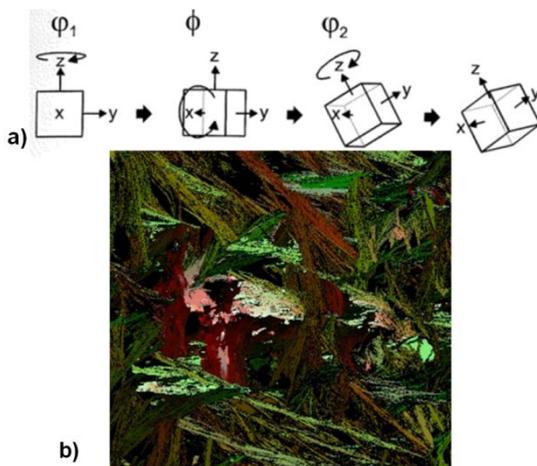


Figura 4.30. a) Determinación de los ángulos de Euler, b) Mapa con los dos primeros ángulos de Euler representados

Los ángulos de Euler son el modo en que el sistema guarda la orientación en el espacio de la celda unidad. Se aplican en un orden concreto a partir de una celda unidad situada en una posición inicial en un sistema de referencia cartesiano. El primero de ellos, φ_1 , indica la rotación usando como eje de rotación el eje z del sistema de referencia. El segundo de ellos, Φ , indica la rotación de la celda unidad usando como eje la dirección x del sistema de referencia tras la primera rotación. La tercera rotación, φ_3 , se realiza tomando como eje el nuevo eje z resultante

de haber aplicado las dos rotaciones anteriores al sistema de referencia.

La dirección [001] de la celda unidad se puede definir únicamente con los dos primeros ángulos de Euler, siendo ellos dos los que han sido representados durante los análisis. Un ejemplo se puede ver en la figura 4.30. El color se otorga en base a la rotación, siendo blanco cuando la rotación con respecto a la posición inicial es baja, y mas rojiza o verdosa conforme predominen las rotaciones de los dos primeros ángulos respectivamente.

Los mapas de contraste de bandas indican la calidad de la imagen recogida por la cámara CCD. Un mayor contraste indica un mayor ratio entre la señal y el ruido, facilitando el reconocimiento de las bandas por el software. En los bordes de granos, impurezas o defectos, este contraste suele disminuir, por lo que es utilizado para identificar bordes de grano o regiones con defectos.

Las figuras polares inversas (o IPF por sus siglas en inglés) son representaciones de los resultados del escaneo con EBSD. Se trata de un mapa donde a cada punto analizado se le asigna un color conforme

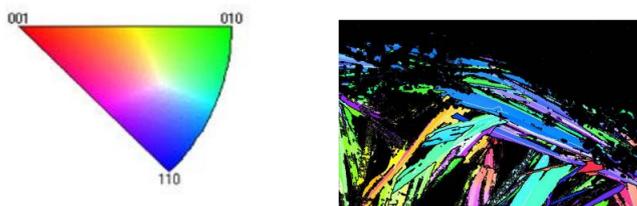


Figura 4.31. Leyenda IPF de una celda de simetría I4/mmm y mapa IPF correspondiente

a la dirección cristalográfica perpendicular a la superficie en base a una leyenda de colores como la representada en la figura 4.31. Cuanto mayor sea la simetría de la celda unidad, más simple será la leyenda a utilizar. En la figura 4.31 se puede ver un mapa IPF donde los granos en rojo tendrían su dirección [001] perpendicular a la superficie analizada En los verdes sería la [010].

Para la obtención de las figuras polares primero se define la dirección o el plano de interés, situando una celda unidad con la orientación registrada en el interior de una esfera y se prolonga la

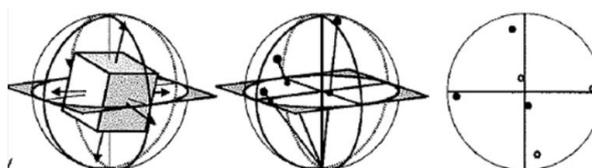


Figura 4.32. Formación de diagramas polares

dirección o la normal al plano de interés hasta que corte con la esfera. Este punto de corte es posteriormente proyectado al plano ecuatorial de la esfera de manera polar, figura 4.32. Realizando esta proyección con todos los puntos, se puede obtener una imagen de las orientaciones más comunes.

La textura cristalográfica puede ser definida pues como la orientación preferencial de los granos, o sea la tendencia estadística a que los cristales o granos de un material policristalino estén orientados en una o más orientaciones particulares (HUMPHREYS. F.J. 2004). Se usa el término textura aleatoria para expresar ausencia de orientación preferencial.

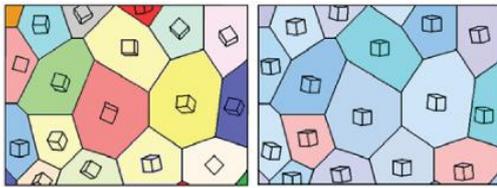


Figura 4.33. Estructuras cristalinas dentro de los granos de un material policristalino con: a) ausencia de textura y b) con textura marcada (Hernán 2010).

Desde el punto de vista de la ingeniería, la textura es importante cuando se desea disminuir la anisotropía de algunas propiedades mecánicas, eléctricas, etc, de ahí la importancia de controlar este fenómeno en el material.

La figura 4.33 muestra la orientación de las estructuras cristalinas en los granos, en la que no existe textura alguna, a) y donde existe orientación preferencial o presencia de textura, b) (Hernán 2010).

La preparación de muestras para el uso de la técnica de EBSD con FESEM ha seguido los siguientes pasos:

El primer paso es cortar la sección de 1 mm de espesor, éste espécimen se ha obtenido cortando las probetas que se utilizaron para el ensayo de flexión una vez ensayadas. Estos cortes se han realizado en la cortadora Secotom 1-5 de Struers, cuya imagen se ve en la figura 4.34, posterior a esto se ha embutido en metacrilato y se ha realizado el procedimiento de preparación metalográfica.



Figura 4.34. Imagen de la cortadora de precisión Secotom 1-5 de Struers

Para la preparación metalográfica se ha realizado un desbaste grueso con papel de lijas de carburo de silicio números #250 durante 30 segundos, #500 durante 30 segundos y #1000 y durante 1 minuto respectivamente.

El posterior desbaste fino se realiza con disco de tipo MD-Largo con suspensión de diamante de 9 micras con tiempos de 5 a 10 minutos a 150 rpm. La fuerza aplicada sobre la probeta debe ser media.

Y finalmente el pulido se realiza mediante disco de pulido de tipo MD-Chem con una mezcla de sílice coloidal de 0,05 micras (OPS) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 10%, figura 4.35. Cuando se trabaja con OPS es importante humedecer el paño antes con agua destilada, realizar el pulido y al final del proceso los diez segundos finales mientras el disco esta rotando se aplica nuevamente agua destilada. Esto último con el fin de remover todo el peróxido del paño y el portamuestra. Los tiempos apropiados para el pulido son entre 5 y 10 minutos.

Una vez pulido el material, la probeta debe extraer del metacrilato y montar en un portamuestras soporte orientado a 70°, en la cámara del microscopio electrónico FESEM.

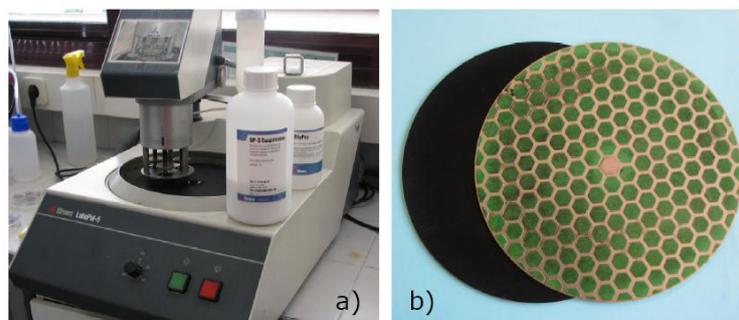


Figura 4.35. a) Equipo automático para el proceso de desbaste fino y pulido automático, b) Paños de pulido

Para el análisis de EBSD mediante FESEM se debe indicar las posibles fases presentes en la microestructura a analizar, así como sus parámetros cristalinos esperables. En las siguientes tablas, se indican las diferentes estructuras cristalinas que se han configurado para los materiales compuestos reforzados con partículas de TiC, para los materiales a los que se incorporaron partículas de TiN, y para los materiales a los que se incorporaron partículas de TiSi₂, tablas 4.6 a 4.8 respectivamente.

Tabla 4.6. Fases y estructuras cristalinas configuradas para los materiales Ti+%TiC.

Phase	a	B	c	Alpha	Beta	Gamma	Space Group
Ti-Hex	2.95 Å	2.95 Å	4.73 Å	90.00°	90.00°	120.00°	0
Ti C	4.34 Å	4.34 Å	4.34 Å	90.00°	90.00°	90.00°	225

Tabla 4.7. Fases y estructuras cristalinas configuradas para los materiales Ti+%TiN.

Phase	a	B	c	Alpha	Beta	Gamm a	Space Group
Ti-Hex	2.95 Å	2.95 Å	4.73 Å	90.00°	90.00°	120.00°	0
TiN	4.24 Å	4.24 Å	4.24 Å	90.00°	90.00°	90.00°	225
Ti2 N	4.95 Å	4.95 Å	3.03 Å	90.00°	90.00°	90.00°	136
Fe Ti	2.98 Å	2.98 Å	2.98 Å	90.00°	90.00°	90.00°	221

Tabla 4.8. Fases y estructuras cristalinas configuradas para los materiales Ti+%TiSi₂.

Phase	a	b	c	Alpha	Beta	Gamma	Space Group
Ti-Hex	2.95 Å	2.95 Å	4.73 Å	90.00°	90.00°	120.00°	0
Ti ₅ Si ₃	7.46 Å	7.46 Å	5.13 Å	90.00°	90.00°	120.00°	193
Ti ₅ Si ₃ -2	7.45 Å	7.45 Å	5.11 Å	90.00°	90.00°	120.00°	193
TiSi ₂	8.24 Å	4.77 Å	8.52 Å	90.00°	90.00°	90.00°	70
TiSi ₂ -2	4.43 Å	4.78 Å	9.08 Å	90.00°	90.00°	90.00°	69
Silicon	5.43 Å	5.43 Å	5.43 Å	90.00°	90.00°	90.00°	227

4.7.3. ANÁLISIS MEDANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

La calorimetría de barrido diferencial (conocida por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry - DSC*) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura.

La muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento, figura 4.35. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

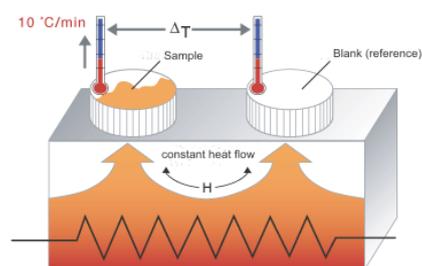


Figura 4.35. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido

El principio básico subyacente a esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra de referencia.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La medida por DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. El análisis por DSC es utilizado ampliamente en la industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros (Wikimedia 2015).

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o frente a tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

La termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

En el presente trabajo se ha empleado el DSC del Instituto Tecnológico Metalmeccánico de Valencia (AIMME) modelo STA 449 F3 Jupiter del fabricante NETZSCH, figura 4.36. Este equipo cuenta con una termobalanza que permite realizar simultáneamente análisis termogravimétricos, TG.

Se ha aplicado un ciclo doble de subida y bajada, de 370 minutos de duración, consistente en un calentamiento desde 50°C hasta 900°C a una velocidad de subida de 10°C/min, seguido de una meseta a 900°C de 10 minutos de duración, una bajada posterior hasta los 50°C a una velocidad de -10°C/min, seguido de una meseta a 50°C de 10 minutos, y nuevamente repetición del mismo ciclo. Los análisis han sido realizados bajo un vacío de 10⁻² atm.

El objetivo principal fijado en la elección de la calorimetría diferencial de barrido, DSC, como técnicas de estudio es el análisis del efecto térmico en la reordenación de la estructura cristalina con las posibles transiciones de fases, y la identificación de las mismas conjuntamente con los resultados obtenidos con el resto de técnicas empleadas. Y por otro, mediante el empleo de la termogravimetría se ha evaluado la posible existencia de fenómenos como oxidaciones, reducciones o descomposiciones.



Figura 4.36. TG-DSC modelo NETZSCH STA 449 F3.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y GEOMÉTRICA

5.1.1. DENSIFICACIÓN

La densidad de las muestras obtenidas tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos desarrollados. Se calculó la densidad teórica de las muestras obtenidas, la matriz con los diferentes porcentajes y tipos de refuerzos, aplicando la regla de las mezclas, a partir de las densidades teóricas de los respectivos materiales constituyentes; y se comparó este dato con la densidad obtenida en las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. De este modo se comparó la densidad real obtenida con la densidad teórica calculada, figura 5.1.

Por lo general los materiales compuestos reforzados con partículas de carburo de titanio son los que presentan mayores densidades, menores aún así que el titanio puro sin reforzar, pero por otro lado se observa que las mayores densidades en este tipo de materiales compuestos se obtienen para bajos porcentajes de adición de refuerzo. Esto se debe a que el TiC el incremento de refuerzo de este tipo de partículas incrementa la porosidad del material final, como se comprueba en el análisis microestructural.

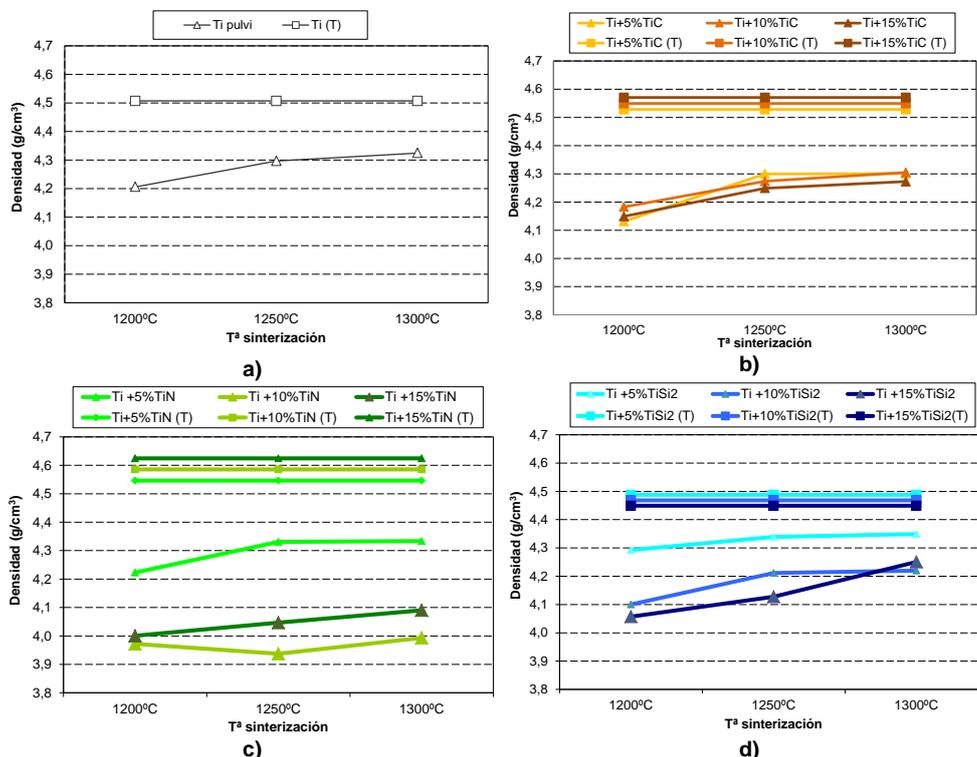


Figura 5.1. Densidad en función de la temperatura de sinterización. a) en las muestras de titanio puro sin reforzar, b) en las muestras de Ti+%TiC, c) en las muestras de Ti+%TiN, d) en las muestras de Ti+%TiSi₂. (T) Indica la densidad teórica calculada.

En el caso de los materiales compuestos reforzados con partículas de nitruro de titanio, las mayores densidades se obtienen para los valores de 5% de adición de refuerzo TiN en todas las temperaturas de sinterización, ya que en este caso las mayores adiciones de refuerzo causan también incrementos en la porosidad final de las muestras. Pero para los materiales resultantes de la adición de partículas de TiN, la influencia de la densidad de los constituyentes en el material final es más significativa, y presenta mayor influencia en los resultados obtenidos para refuerzos de 10 y 15% de adición.

En las muestras de materiales compuestos reforzados con partículas de disiliciuro de titanio se obtuvo un decremento de densidad de las muestras respecto a los valores teóricos calculados, y esto se debe a que ocurrió una importante reactividad de este refuerzo con las temperaturas de sinterización aplicadas en el proceso, lo que provocó cierto esponjamiento en las muestras obtenidas como puede comprobarse en el análisis microestructural realizado, este fenómeno explica el decremento de la densidad con el incremento del porcentaje de adición. Adicionalmente hay que tener en cuenta también la influencia de la menor densidad del TiSi₂ respecto al resto de materiales empleados.

A continuación, en la figura 5.2. se muestra una comparativa de los resultados de densidad real obtenida en los diferentes materiales procesados.

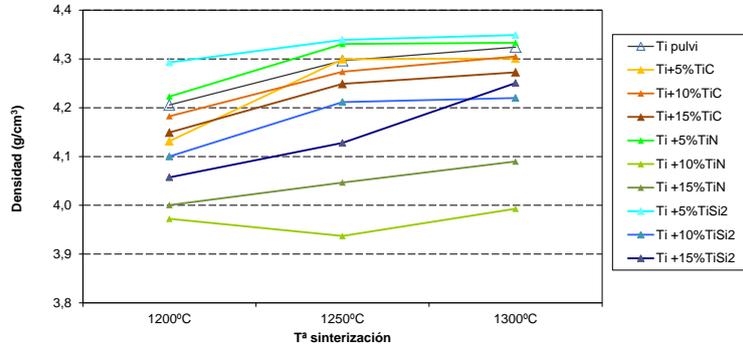


Figura 5.2. Densidad en función de la temperatura de sinterización .

En las figuras 5.3 se muestra la reducción en la densidad obtenida respecto a la densidad teórica calculada (%TD) en función de las diferentes temperaturas de sinterización y de los diferentes tipos y porcentajes de refuerzo.

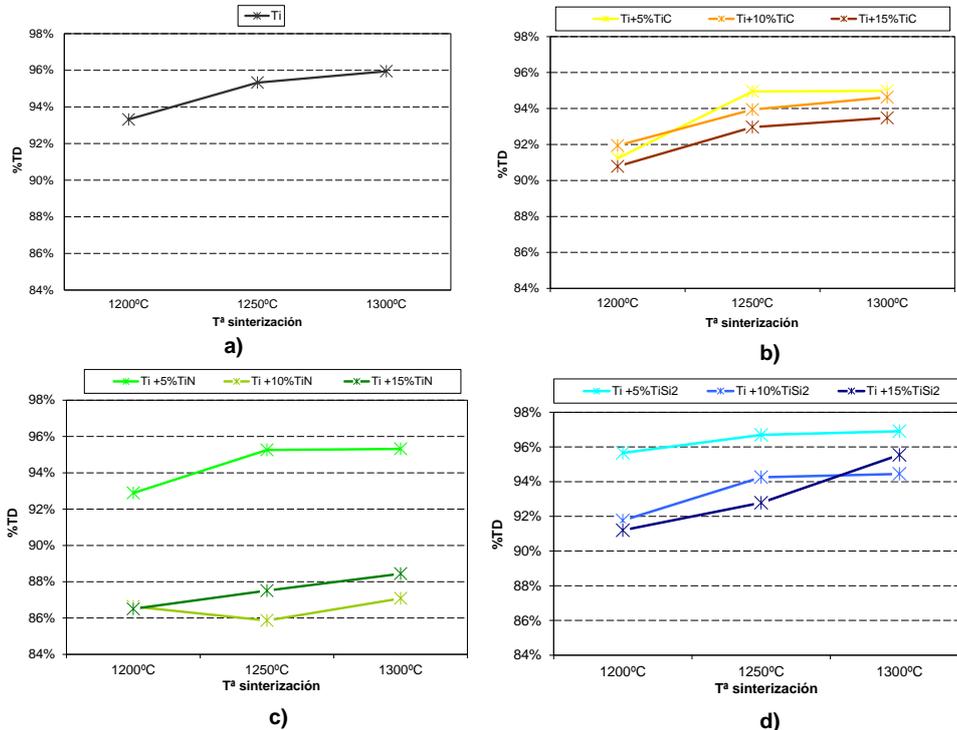


Figura 5.3. Porcentaje de reducción de densidad obtenida respecto a la densidad teórica (%TD) en función de las diferentes temperaturas de sinterización a) en muestras de titanio puro, b) muestras compuestas de Ti+%TiC, c) b) muestras compuestas de Ti+%TiN, d) muestras compuestas de Ti+%TiSi₂.

Las mayores reducciones en la densidad obtenida se presentaron en las muestras con adición de partículas de TiN, debido a la porosidad resultante en las muestras compuestas por este tipo de aditivo. Así mismo, en estos materiales, para todas las temperaturas las mayores reducciones se obtuvieron para el caso de adiciones del 10% de refuerzo.

Por otro lado si tenemos en cuenta que el propio titanio puro alcanza por este proceso de fabricación pulvimetalúrgico unas densidades entorno al 94-96% del valor teórico, se puede decir que la adición de partículas de TiC y TiSi₂ no aumentan significativamente esa porosidad, incluso la reducen ligeramente para valores del 5% de adición de TiSi₂.

5.1.2. CONTRACCIÓN

La contracción experimentada por las muestras durante el proceso de sinterización se ha estudiado para conocer la influencia de las diferentes temperaturas y de los compuestos utilizados en la dimensión final de las muestras obtenidas. Y la fórmula empleada para calcular la contracción de la muestras fue la siguiente expresión, ecuación 5.1:

$$\text{Contracción } \% = 1 - \frac{V}{V_g} \quad (\text{Ec.5.1})$$

donde V_g es el volumen de la muestra en verde, y V el volumen de la muestras tras el proceso de sinterización.

La contracción en general en los materiales compuestos reforzados con partículas de carburo de titanio, TiC, es menor en el caso de todos los materiales compuestos que en las muestras de titanio puro sin reforzar, siendo el óptimo el caso del 15% de adición de refuerzo, y por lo general también se presentan mayores contracción en el empleo de temperaturas mayores, figura 5.4 a).

En el caso de los materiales obtenidos por la adición de partículas de nitruro de titanio, figura 5.4 b), por lo general se aprecia una tendencia al incremento en la contracción con el incremento de la temperatura de sinterización. El material con menores porcentajes de adición de refuerzo ha sido el que mayor contracción ha experimentado, pero en relación con lo comentado en el caso de la caracterización de la porosidad y debido a la relación entre ésta y la adición de refuerzo, la contracción se reduce al incrementar la cantidad de material adicionado.

En las muestras de materiales obtenidos adicionando partículas de disiliciuro de titanio, figura 5.4 c), también se aprecia un incremento generalizado de la contracción en relación con el incremento de las temperaturas de sinterización, pero, con mayor incidencia que en el caso del refuerzo con TiN. La porosidad producida por la reactividad del refuerzo de TiSi₂ y que es mayor con la mayor adición de porcentaje de refuerzo, produce que en general el material obtenido presente menor contracción que el titanio puro sin reforzar, a excepción del caso

del 5% de adición de TiSi_2 , que como se observa llega a contracciones incluso ligeramente superiores que la matriz pura sin adiciones.

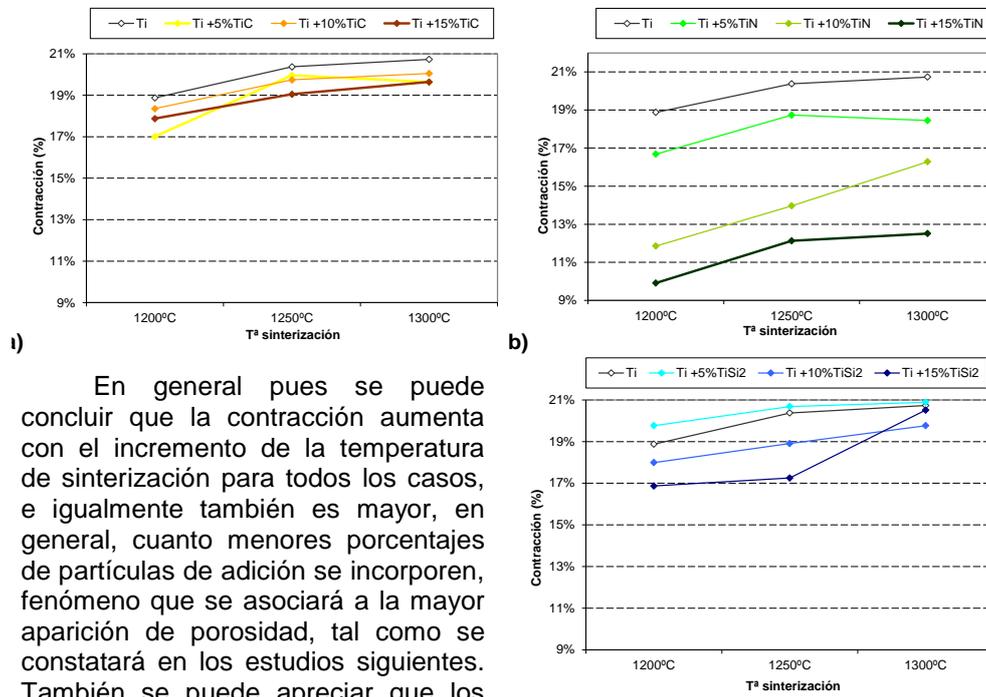


Figura 5.4. Porcentaje de contracción experimentada en a) muestras compuestas de $\text{Ti}+\%\text{TiC}$, b) muestras compuestas de $\text{Ti}+\%\text{TiN}$, c) muestras compuestas de $\text{Ti}+\%\text{TiSi}_2$.

En general pues se puede concluir que la contracción aumenta con el incremento de la temperatura de sinterización para todos los casos, e igualmente también es mayor, en general, cuanto menores porcentajes de partículas de adición se incorporen, fenómeno que se asociará a la mayor aparición de porosidad, tal como se constatará en los estudios siguientes. También se puede apreciar que los materiales que más contracciones experimentan en general, serán aquellos en los que se ha adicionado partículas de TiC , seguidos de los que han sido adicionados con TiSi_2 , en cuyo caso incluso pueden llegar a sufrir más contracción que la matriz pura para el caso del 5%. Y finalmente los materiales a los que se les adicionó partículas de TiN han resultado los que menos contracciones han experimentado. Según veremos en estudios microscópicos posteriores, en el caso de estos compuestos se ha conseguido una difusión casi completa de los mismos a lo largo de la matriz, por lo que ha quedado una gran porosidad en la ubicación inicial de las partículas en estado de presinterización o en verde, debido principalmente este hueco dejado tras la difusión (efecto Kirkendall) (Merino 2012).

Por tanto se apreciará una relación inversa entre la contracción experimentada y el nivel de porosidad obtenido con los diferentes porcentajes de adición de compuestos (esta relación se describe en la figura 5.11). Y en general los mejores comportamientos frente a contracción lo presentarán, por tanto, los materiales a los que se les incorporó más porcentajes de partículas, por ser los

más porosos. También se puede concluir que en todos los casos la contracción tendrá una relación directa con el incremento de temperatura de sinterización.

5.1.3. POROSIDAD

Los materiales una vez compactado queda con una determinada porosidad inherente al proceso. Mediante esta caracterización se obtiene información sobre el porcentaje de porosidad, y esta característica guardará una fuerte relación con las propiedades mecánicas que presentarán estos materiales.

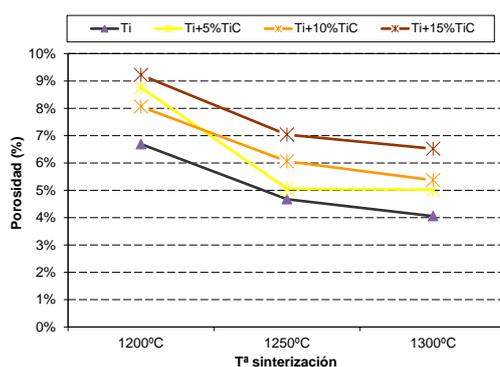


Figura 5.5. Porosidad en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiC.

En la figura 5.5, observamos que la porosidad para el titanio puro sin reforzar se reduce con las temperaturas de sinterización, y que esta tendencia se manifiesta de igual modo para el caso del titanio reforzado con TiC. Se aprecia como las menores porosidades se obtienen para el caso del refuerzo con un 5% de TiC. Y por otro lado, con carácter general, la porosidad de los materiales compuestos obtenidos mediante adición de TiC será mayor a la del material sin reforzar.

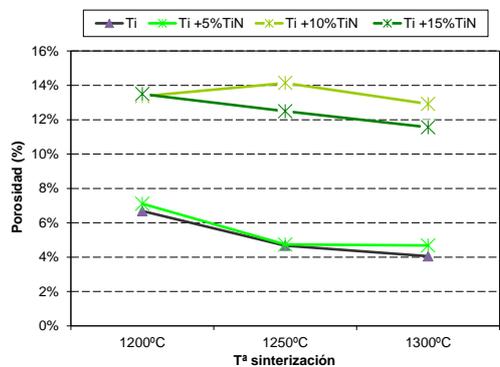


Figura 5.6. Porosidad en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiN.

La figura 5.6. muestra los valores de porosidad obtenidos mediante la adición de partículas de TiN y, de forma generalizada, puede decirse que la porosidad aumenta con la incorporación de estas partículas, siendo bastante más significativo en los casos de mayores adiciones. Como se comentará más en detalle en apartados posteriores, con la adición de estas partículas se obtiene una porosidad por efecto kirkendall adicional a la del propio proceso pulvimetalúrgico. En estos materiales, la temperatura de sinterización no parece tener tanta influencia sobre la porosidad final.

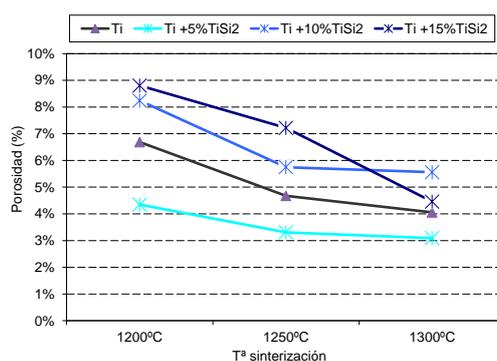


Figura 5.7. Porosidad en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiSi₂.

Por el contrario que en los casos anteriores, la figura 5.7, muestra cómo, no en todos los casos de adición de partículas de TiSi₂, la porosidad aumenta respecto a la matriz en estado puro, siendo incluso menor para el caso de 5% de adición. En el caso de estos compuestos se ha obtenido una gran reactividad que ha generado porosidad por efecto kirkendall en el núcleo de las partículas de reacción, pero por otro lado, estas partículas finales han tenido una muy buena integración y anclaje mecánico y químico con la matriz de titanio. En general la porosidad también se reducirá con la temperatura.

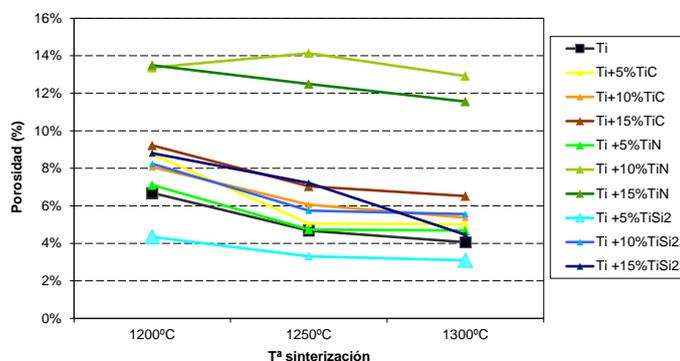


Figura 5.8. Porosidad en función de la temperatura de sinterización en los diferentes materiales obtenidos

La figura 5.8. muestra la comparación de las porosidades obtenidas en todos los tipos de materiales estudiados, en ella se ve claramente el considerable incremento de estos valores para el caso de los materiales a los que se incorporó TiN, y que los menores valores, en general se dan para el caso de los materiales a los que se incorporó partículas de TiC y TiSi₂. Esto se deberá, como se comentará más detenidamente en apartados posteriores, a que, por fenómenos de difusión, las partículas de TiN se alearon completamente en el material matriz y se produjeron menores contracciones.

Se ha realizado también el cálculo de la porosidad mediante análisis de imagen. Estos valores se han obtenido a partir de imágenes metalográficas en estado de pulido mediante microscopía óptica, los valores han sido calculados para 200 aumentos, y se ha tomado como referencia los materiales sinterizados a 1200°C de temperatura, figura 5.9.

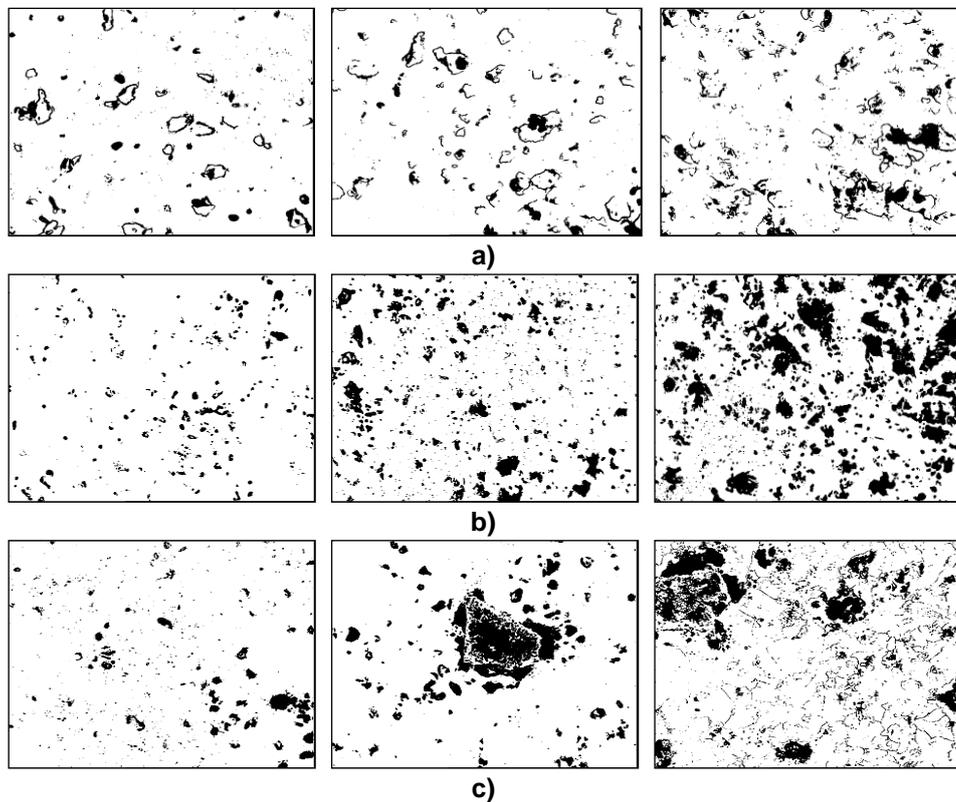


Figura 5.9. Imágenes binarizadas de los diferentes materiales sinterizados a 1200°C, y obtenidos a partir de la adición a la matriz de titanio de: a) 5, 10, 15% de partículas de TiC respectivamente, b) 5, 10, 15% de partículas de TiN respectivamente y c) 5, 10, 15% de partículas de TiSi₂ respectivamente.

En la figura 5.10 se muestra la porosidad presentada para los diferentes porcentajes de adición de las diferentes partículas de compuestos. En general se puede observar como la porosidad aumenta en función del porcentaje de adición, y también de forma general, será mayor para la adición de partículas de TiN y TiSi₂. Esto se debe a que las partículas de TiC quedaron mejor integradas en la matriz al comportarse como partículas de refuerzo, mientras que las partículas de TiN se disolvieron en la matriz (dejando porosidad residual) y las partículas de TiSi₂ se transformaron completamente por difusión, incorporando a la propia porosidad intrínseca debida al proceso pulvimetalúrgico, una porosidad en el interior de las partículas debida al efecto Kirkendall, relacionado con la mayor velocidad de difusión del silicio hacia la matriz de titanio que de forma inversa (Merino 2012, Franconetti et al. 2013).

Mediante esta técnica se ha comprobado que se introduce un componente de error de medida debido a que, al binarizar la imagen a blanco y negro, el software, para los aumentos empleados, no contrasta bien las zonas en las que los poros son de pequeño tamaño y las toma como un único poro de mayores dimensiones. Y por otro lado no se han tomado menores aumentos porque la medida dejaría de resultar representativa.

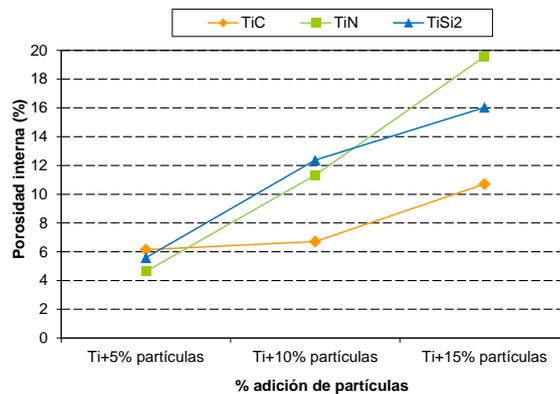


Figura 5.10. Porosidad interna en función del porcentaje de adición de diferentes partículas para materiales sinterizados a 1200°C

La figura 5.11, muestra la correlación obtenida entre la porosidad que han presentado los diferentes tipos de adición y la contracción experimentada por sus muestras, tomando como referencia la temperatura de sinterización de 1200°C. Se puede concluir una buena correlación lineal inversa para todos los casos, con valores R² de 92-93%.

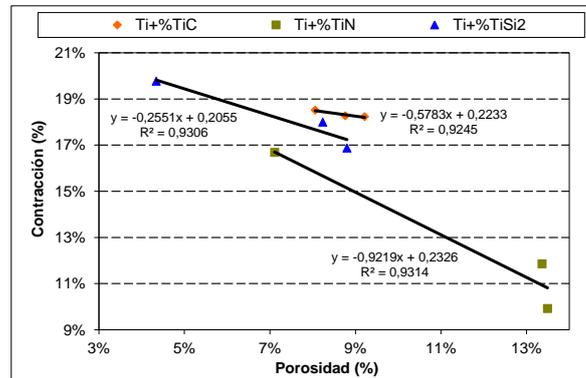


Figura 5.11. Correlación entre la porosidad y la contracción experimentada por materiales sinterizados a 1200°C de temperatura.

5.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA

Las propiedades geométricas y físicas, comentadas hasta el momento para las diferentes muestras obtenidas, están directamente relacionadas con el comportamiento mecánico que van a presentar los materiales. Para la evaluación de las propiedades mecánicas de los diferentes materiales se han estudiado conjuntamente la resistencia, la deformación máxima, la tenacidad y el módulo de elasticidad a flexión mediante ensayos de flexión, el módulo de elasticidad dinámico por ultrasonidos, la dureza generalizada de los materiales obtenidos, y adicionalmente se han realizado estudios puntuales de microdureza Vickers y nanoindentación sobre las diferentes fases aparecidas en los diferentes materiales procesados. Y por otro lado se han evaluado algunas propiedades tecnológicas relacionadas con el comportamiento mecánico de los materiales, como son la resistencia al desgaste y el coeficiente de rozamiento de cada tipo de material procesado.

5.2.1. ENSAYOS DE RESISTENCIA A FLEXIÓN

Como ya se ha comentado de los ensayos de flexión obtendremos información acerca de la resistencia a flexión (σ_F) y valores de deformación (ϵ) máximos alcanzados durante el ensayo. Y por otro lado a partir de los desplazamientos, y empleando la correspondiente fórmula, podremos determinar los módulos de elasticidad o de Young a flexión de los diferentes materiales a estudio (E_F). Mediante este ensayo, también podemos determinar, de forma complementaria la tenacidad presentada por los diferentes materiales obtenidos, a partir de la energía absorbida durante el ensayo de flexión.

Inicialmente se han tratado las gráficas obtenidas directamente del equipo, eliminando de los cálculos los desplazamientos en los que no existía aplicación de carga. Y por otro lado hay que tener en cuenta que en todas las gráficas de los diferentes ensayos de flexión se observó una zona de aplicación de carga correspondiente al reacondicionamiento del equipo de ensayo, figuras 5.12. y 5.13.

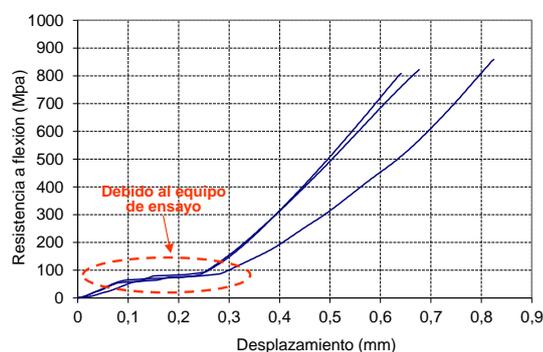


Figura 5.12. Ejemplo de resultados del ensayo de flexión realizado a probetas de Ti puro y sinterizado a 1250°. Puede observarse una zona inicial de desplazamiento atribuible al reacondicionamiento del equipo.

Del estudio de la resistencia a flexión podemos detenernos en principio en los resultados obtenidos en el titanio puro sin reforzar, figura 5.14. a). Se observa que la resistencia a flexión del titanio pulvimetalúrgico obtenido por este proceso oscila entre los 560 y los 830 MPa, valores inferiores a los valores teóricos conocidos para el titanio puro, cuya tensión de rotura es en torno a 1200 MPa dependiendo del grado de pureza (Bolzoni et al. 2012, Franconetti et al. 2013). Hay que tener en cuenta que los materiales obtenidos mediante el proceso empleado en esta tesis tienen un considerable grado de porosidad, debido intrínsecamente al propio proceso pulvimetalúrgico por vía convencional y a que no se ha realizado etapa de postprocesado ninguna. Y por otro lado se debe tener en cuenta también que las partículas de polvo de titanio cuentan con un elevado porcentaje de óxidos de titanio en su superficie que son embebidas por el material compuesto durante la obtención del mismo, y que junto a la absorción de oxígeno e hidrógeno durante el proceso, tendrán un efecto perjudicial.

Deteniendo también el estudio en el material de titanio puro sin reforzar, se observa que para bajas temperaturas aparece una tendencia a que la temperatura mejore la resistencia a flexión, pero que para la temperatura más elevada, 1300°C, el material sufre un considerable descenso en esta propiedad. Este comportamiento es coherente con los resultados previos a la investigación de la propia tesis que se realizaron, empleando temperaturas entre 1180 y 1385°C (Amigó et al. 2005a, Romero et al. 2005a, Romero et al. 2005b, Amigó et al. 2005b). Este fenómeno probablemente pueda ser atribuido al aumento del tamaño de grano del titanio puro a partir de ciertas temperaturas influyendo de forma perjudicial.

Respecto a la evolución de la deformación máxima alcanzada durante este ensayo de flexión en las muestras de titanio puro, vemos que puede observarse una relación inversamente proporcional con el aumento de las diferentes temperaturas de sinterización.

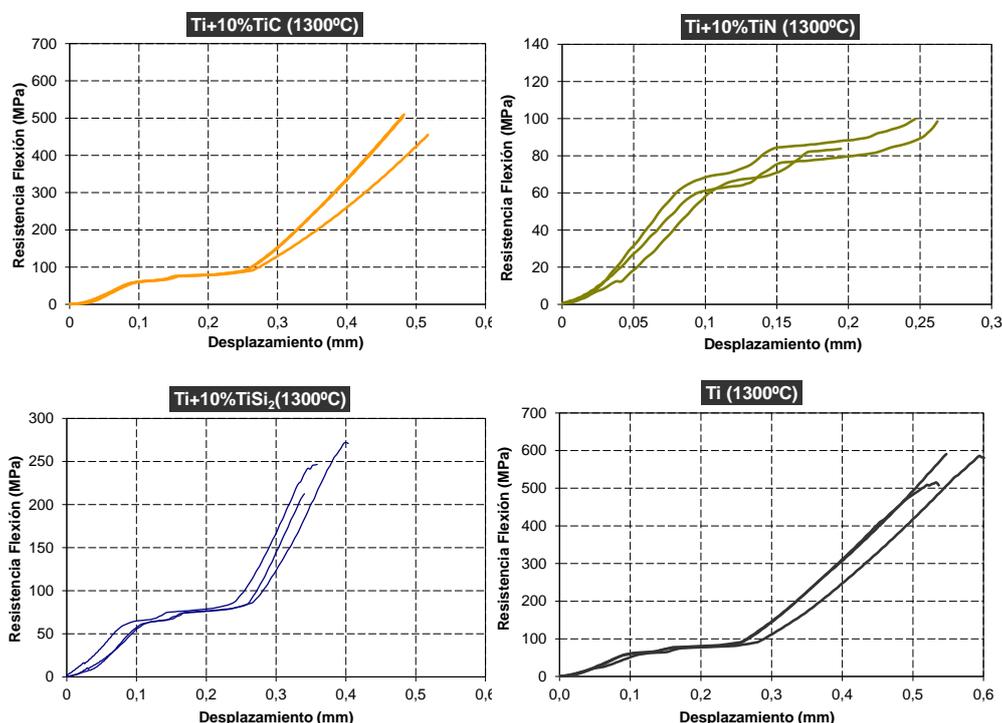


Figura 5.13. Resultado del ensayo a flexión en las muestras a)Ti+10%TiC, b)Ti+10%TiN, c)Ti+10%TiSi₂ y d) Ti, todas ellas sinterizadas a 1300°C.

De forma generalizada, en relación a la adición de todos los tipos de compuestos, se observa que la resistencia a flexión obtenida es menor a los valores obtenidos para la matriz de titanio puro sin reforzar para las mismas temperaturas, al contrario de lo que sucede con los resultados estudiados de características mecánicas de dureza. Esto se debe a que la adición de compuestos, en todos los casos, contribuye a endurecer el material por un lado, pero reduce su ductilidad y por tanto la resistencia a flexión por otro, es decir los materiales obtenidos se fragilizan. Estas conclusiones se reforzarán más adelante con los estudios fractográficos de las muestras ensayadas.

En el caso concreto del material compuesto obtenido mediante adición de refuerzo con partículas de TiC; figura 5.14, se observa en general, que tanto la resistencia a flexión como la deformación máxima, obtenidas se incrementan ligeramente de forma directa al aumentar la temperatura, este resultado al igual que sucede en el estudio de la dureza, se atribuye a que el aumento de la temperatura de sinterización favorece el crecimiento de los cuellos de unión entre partículas y mejora la adherencia matriz-refuerzo al permitir mayores difusiones entre ellas (German 1989). Por otro lado la influencia del incremento del porcentaje de refuerzo añadido es positiva, obteniéndose mayores valores en

relación directa con el refuerzo incorporado. Este resultado demuestra pues que, aunque la resistencia a flexión en general es menor que en el caso de la matriz pura, por los motivos de fragilización e incremento de porosidad comentados, es favorable la tendencia obtenida con el incremento de TiC adicionado, siendo más significativo incluso para los valores de mayores temperaturas. Podrá concluirse por tanto, que la adición de partículas de TiC como refuerzo a la matriz de titanio, aunque fragiliza el material mejora sus propiedades mecánicas (mejorará también la dureza y resistencia al desgaste).

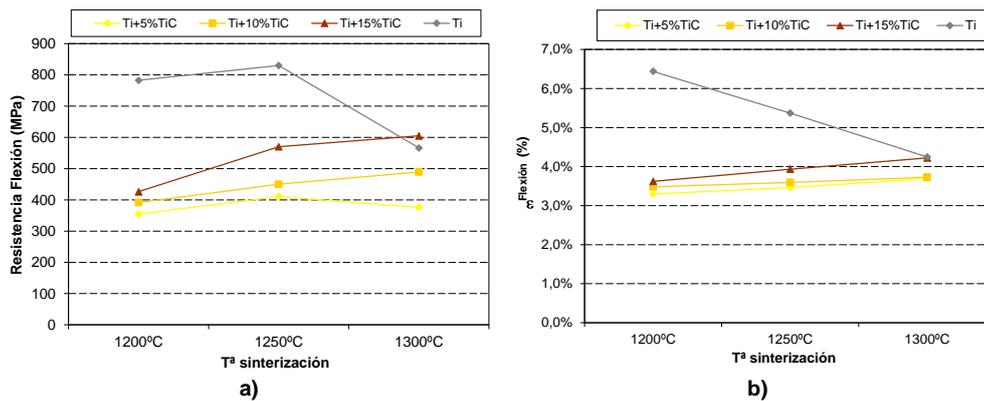


Figura 5.14. Graficas en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiC de a) Resistencia a flexión y b) Deformación máxima.

Observando los resultados obtenidos en los materiales a los que se adicionó partículas de TiN, y según lo comentado anteriormente, figura 5.15, vemos que este refuerzo es el que más dramáticamente fragiliza el material, dado que es el que mayores resultados de dureza ofrecerá, pero por el contrario presenta unos muy bajos resultados de resistencia a flexión, decrementando los resultados obtenidos al incrementar el porcentaje de refuerzo añadido para todas las temperaturas. Por otro lado, la temperatura vemos que presenta una influencia bastante suave, observándose una ligera bajada en la resistencia a flexión de los materiales reforzados con TiN al aumentar la temperatura de sinterización. Ello puede asociarse a que incluso a las menores temperaturas de sinterización la disolución es completa.

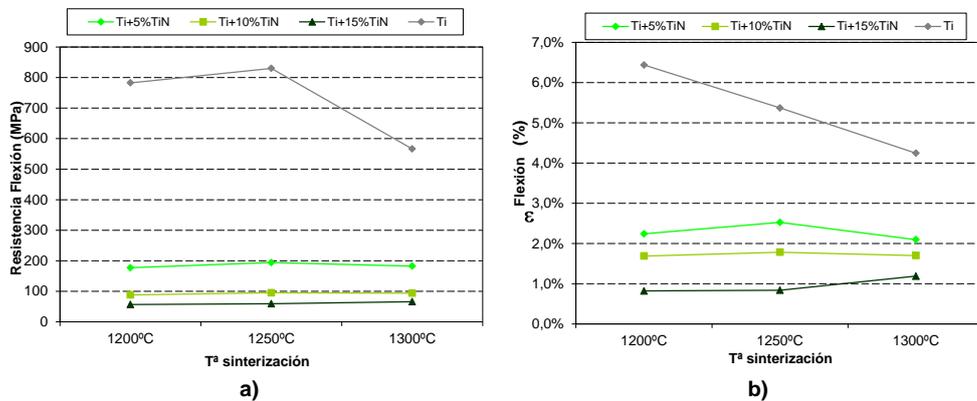


Figura 5.15. Graficas en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiN de a) Resistencia a flexión y b) Deformación máxima.

Se concluye pues que debido a que las partículas de TiN se difunden completamente en el material matriz provocan dos efectos: por un lado aumentan la porosidad en relación a su porcentaje de adición, y por otro lado aumentan la concentración de nitrógeno disuelto en la matriz, lo que, tal como se explicó en el apartado de efecto de impurezas en la matriz de titanio, provocará una reducción considerable en su deformación (Qian, Yan 2013). Y ambos efectos provocarán que el aumento en la adición de partículas de TiN reduzca tanto la resistencia a flexión como la deformación de los materiales obtenidos.

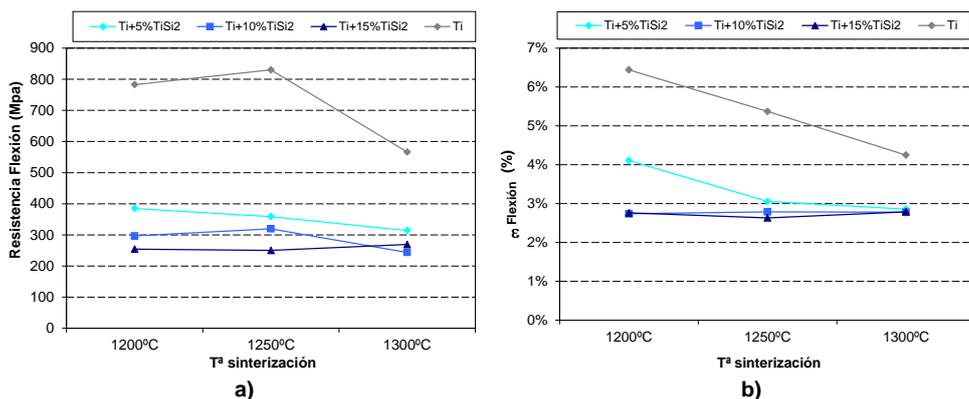


Figura 5.16. Graficas en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de refuerzo en muestras de Ti+%TiSi₂ de a) Resistencia a flexión y b) Deformación máxima

Los materiales compuestos obtenidos mediante la adición de partículas de refuerzo de TiSi₂; figura 5.16, como se observará en apartados posteriores, sufrieron una fuerte reactividad con las temperaturas de sinterización, lo que produjo un efecto de “esponjamiento” en el interior de las partículas adicionadas, y una difusión del Si hacia la matriz de Ti, ya comentado. Este comportamiento justifica que los valores de resistencia a flexión y deformación obtenidos sean

también considerablemente bajos, aunque no tanto como en el caso del TiN, siendo menores para los mayores porcentajes de refuerzo adicionados, en relación con su mayor porosidad. Se puede apreciar también como la temperatura no parece tener una influencia significativa en esta propiedad resistente del material, dado que para cualquier rango de valores empleados se alcanza el mismo nivel de difusión entre la matriz y las partículas de TiSi_2 . Por tanto se concluye también que de forma análoga a lo sucedido con la adición de partículas de TiN, las partículas de TiSi_2 se difunden hacia la matriz generando porosidad localizada, y este efecto provocará que tanto la resistencia a flexión como la deformación sean inversamente proporcionales a la adición de este tipo de compuestos.

A continuación, figura 5.17, se presentan los resultados de tenacidad obtenidos para los diferentes materiales procesados. Este valor se ha calculado a partir de la integración del área de las curvas de ensayo, teniendo en cuenta que parte de la curva incluye el reacomodo del equipo de ensayo como ya se ha comentado.

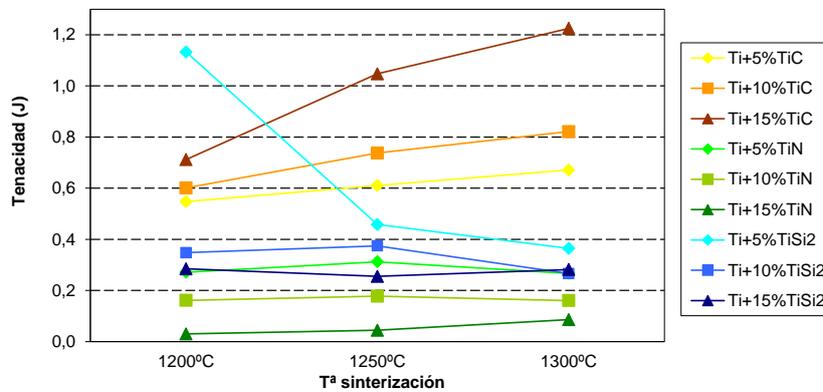


Figura 5.17. Tenacidad en función de la temperatura de sinterización en los diferentes materiales obtenidos

Con el objetivo de poder apreciar mejor las diferencias entre los diferentes materiales procesados, los valores de tenacidad del titanio puro se han extraído de la gráfica y presentado en tabla aparte, ya que así se permite ampliar la escala, tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de tenacidad del titanio puro

	1200°C	1250°C	1300°C
Ti CP	3,014	2,476	1,202

En todos los casos los valores obtenidos son menores a los de la matriz de titanio puro sin adiciones. Y en todos los casos se comprueba que las tendencias son equiparables a las obtenidas en los resultados de resistencia a flexión y deformación máxima, lo cual era esperable teniendo en cuenta que esta magnitud está directamente relacionada con estas otras dos. Por tanto los mecanismos que

justifican los valores de tenacidad para los diferentes materiales procesados, serán los mismos que los comentados en los casos de resistencia a flexión y deformación, vinculados al efecto de refuerzo y de difusión y porosidad por las partículas incorporadas.

Los módulos elásticos a flexión se han calculado para cada una de las probetas ensayadas, se han obtenido los valores medios para el caso de los mismos materiales, y los valores para cada material procesado se representan en la figura 5.18.

En general para todos los materiales se han podido obtener relaciones entre la composición de los mismos, en función de la adición de compuestos, la temperatura de sinterización y los valores de resistencia mecánica a flexión. Debido a la porosidad que presentan algunas de las muestras procesadas, llegando a alcanzar valores del 10-15%, se ha podido comparar los resultados obtenidos con el caso de algunos autores que han trabajado con titanio de porosidad similar buscando la aplicación en biomateriales como Ik-Hyun Oh, Naoyuki Nomura, Guo Hen, PingLiu (Oh et al. 2003, Hen et al. 2013), quedando evidente la gran influencia del parámetro porosidad sobre esta propiedad mecánica. A final de este apartado se comenta la correlación existente entre porosidad y resistencia a flexión para los materiales de la presente investigación.

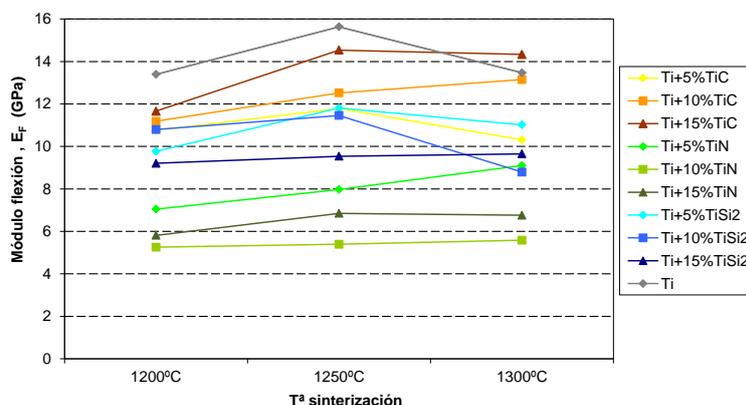


Figura 5.18. Módulo de flexión en función de la temperatura de sinterización en los diferentes materiales obtenidos

Los valores de deformación obtenidos se consideran relativamente elevados, puesto que otras investigaciones reflejan para sus aleaciones valores menores del 1%, mientras que para el titanio puro tratado pulvimetalúrgicamente por vías convencionales como la empleada se han publicado valores en torno al 2% en el caso de Franconetti (Franconetti et al. 2013) y superiores, llegando a alcanzar incluso valores entorno al 4%, y muy dependientes de la temperatura de sinterización y de los contenidos de oxígeno y nitrógeno, como es el caso de Bolzoni (Bolzoni et al. 2012).

Respecto a los valores de módulo a flexión, existe variedad de estudios de este parámetro de investigadores que trabajan con titanio para aplicaciones biomédicas, y se ha contrastado que, para porcentajes de porosidad similares obtenidas por otro tipo de vías pulvimetalúrgicas, se han obtenido módulos de flexión similares al conseguido en esta investigación, con valores alrededor de los 10GPa en el caso de Guo Hen (Hen et al. 2013), así como valores en torno a 20 GPA en el caso de aleaciones de titanio como Masayuki Kon (Kon et al. 2004).

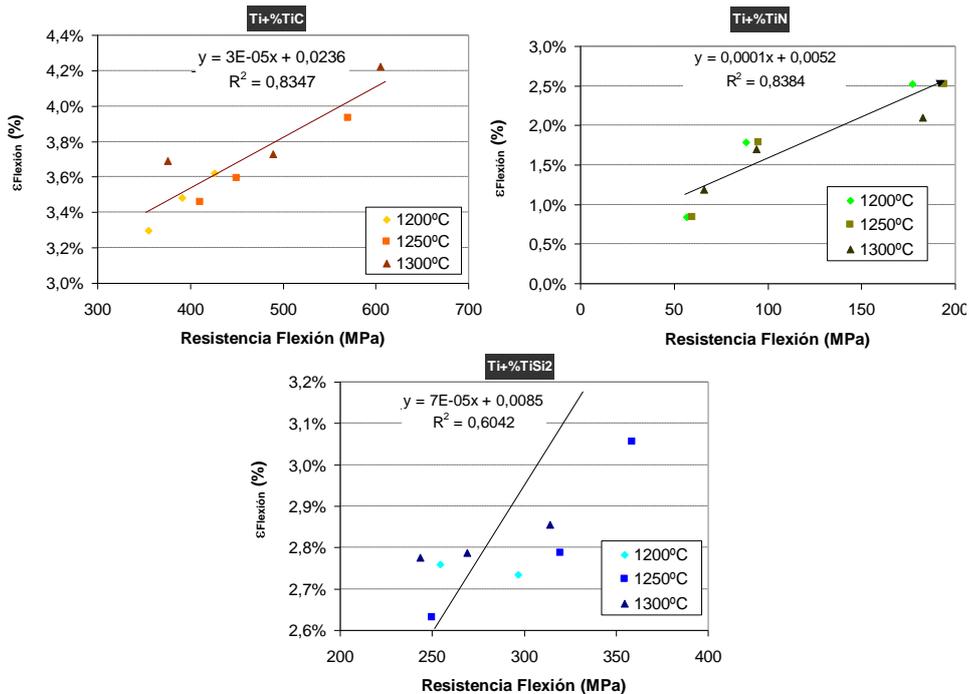


Figura 5.19. Correlaciones entre la resistencia y la deformación a flexión en los diferentes materiales obtenidos

Los mecanismos que intervienen en la flexión, conllevan la complejidad de combinar esfuerzos cortantes, de tracción y de compresión, y esto se complica para el caso de materiales con la porosidad obtenida en la presente investigación. Por este motivo, como ya se ha comentado, algunos parámetros obtenidos a partir del ensayo de flexión presentarán mucha variabilidad en función de las propiedades físicas del material final y de su composición. Por otro lado, empleando como proceso de fabricación la vía pulvimetalúrgica convencional, los materiales obtenidos han podido quedar contaminados durante el proceso tanto por oxígeno como por hidrógeno, lo que unido a las causas anteriores, puede justificar la altos módulos de elasticidad a flexión obtenidos comparados con los valores teóricos y los obtenidos por otros procesos como la colada o forja, en torno a 80-90GPa, caso de W.F. Ho o C.M. Lee (Ho et al. 1999, Lee et al. 2002).

En todos los casos de adición de diferentes tipos de partículas se ha podido comprobar que existe buena correlación entre el valor de su resistencia a flexión y su deformación, con un factor de correlación, R^2 , de 0,83 y 0,84 para el caso de partículas de TiC y TiN respectivamente, figura 5.19, siendo menor en el caso de partículas de $TiSi_2$, con un factor de correlación R^2 de 0,60.

Se ha estudiado también la correlación entre la resistencia a flexión presentada en este ensayo por las muestras sinterizadas a bajas temperaturas y su nivel de porosidad. En la figura 5.20 pueden verse estos resultados, donde puede concluirse que existe una buena correlación lineal inversa en los casos de adiciones de TiN y $TiSi_2$ (dados los elevados valores de R^2 obtenidos). Esta correlación lineal es negativa de acuerdo con lo comentado, mayores porosidades para estos materiales se traducen en una reducción de la resistencia a flexión. Mientras que la correlación lineal es positiva para el caso de materiales reforzados con TiC, dado que aunque se produce un aumento de la porosidad por la incorporación de partículas de TiC a la matriz, es mayor el efecto de refuerzo que éstas aportan en relación a la mejora de las propiedades mecánicas.

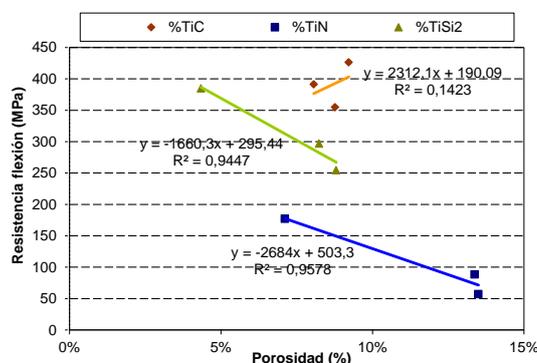


Figura 5.20. Correlaciones entre la porosidad y la resistencia a flexión para matrices de Ti a las que se les ha incorporado partículas de TiC, TiN y $TiSi_2$.

5.2.1.1. Análisis fractográfico

Una vez realizados los ensayos de flexión, se llevó a cabo un extenso estudio fractográfico de las muestras ensayadas, mostrando a continuación los resultados más importantes obtenidos.

En las fractografías de las muestras obtenidas para los materiales compuestos reforzados con TiC, figuras 5.21 a 5.23., podemos apreciar como en general la fractura observada es del tipo frágil, tal y como corresponde al comportamiento de los materiales en el ensayo de flexión.

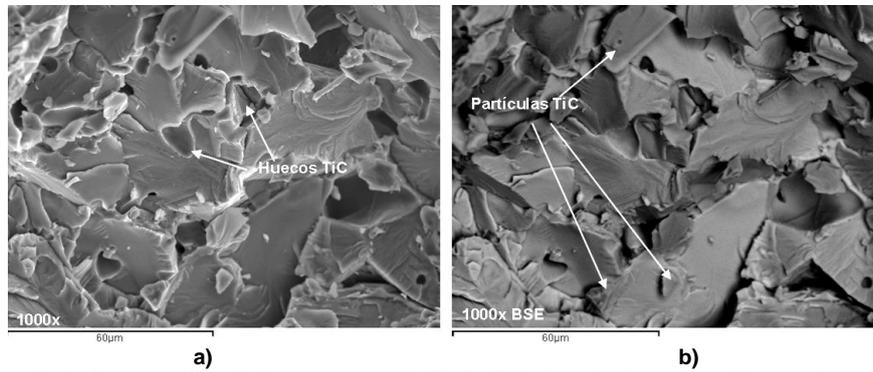


Figura 5.21. Fractografías de las muestras de Ti+5%TiC sinterizadas a 1200°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) detalle de huecos por desprendimiento de partículas de TiC, b) detalle de partículas de TiC.

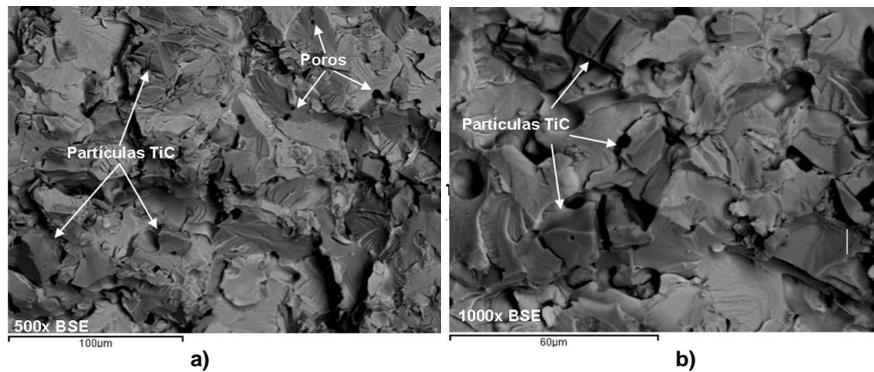


Figura 5.22. Fractografías de las muestras de Ti+10%TiC sinterizadas a 1200°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) detalle a 500x, b) detalle a 1000x.

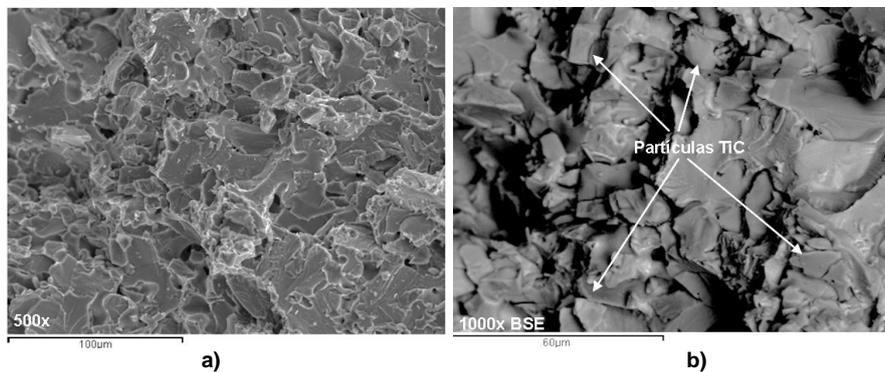


Figura 5.23. Fractografías de las muestras de Ti+15%TiC sinterizadas a 1200°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) detalle a 500x, b) detalle a 1000x.

Se puede observar claramente los planos de clivaje que atraviesan los granos de la matriz de titanio, figuras 5.21a) y b).

En las imágenes se aprecia también que la fractura en el caso de la matriz ha sido transgranular y ha ocurrido quebrando las partículas de titanio sinterizadas. Mientras que por otro lado, las partículas de TiC han presentado mayor resistencia que su interfase con la matriz, por lo que no se han fracturado como le ha ocurrido a los granos de la matriz de titanio, sino que se han quedado adheridas a uno de los planos de la fractura dejando su hueco al desprenderse en el otro plano, figuras 5.22b) y figura 5.23b).

En este estudio fractográfico también se comprueba como las muestras presentan una porosidad uniformemente distribuida a través de toda la matriz, observándose como muchos de los poros quedan integrados en el interior de los granos de la matriz de titanio, figura 5.22a) y 5.23a).

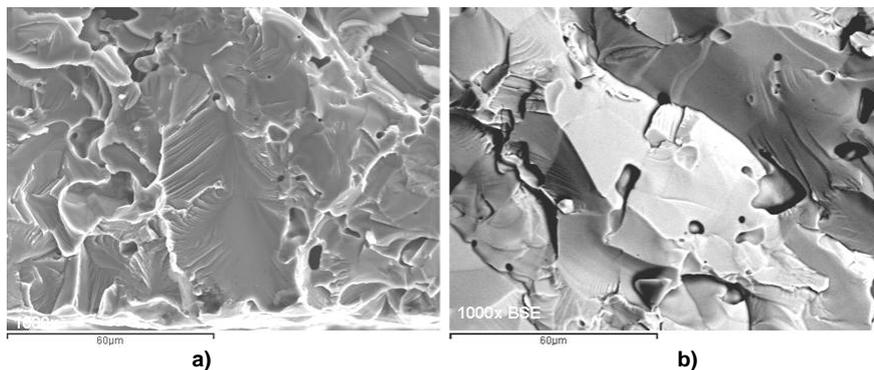


Figura 5.24. Fractografías de las muestras de Ti+5%TiN sinterizadas a 1250°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) detalle planos de clivaje, b) detalle porosidad intragranular.

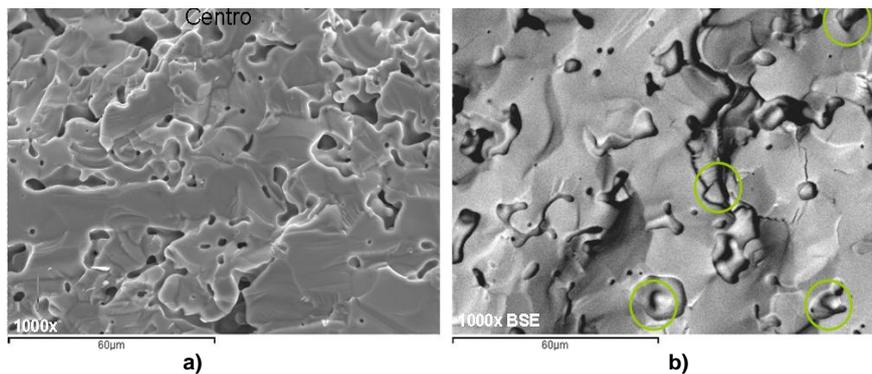


Figura 5.25. Fractografías de las muestras de Ti+10%TiN sinterizadas a 1250°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) observación distribución homogénea de la porosidad, b) detalle de partículas de TiN.

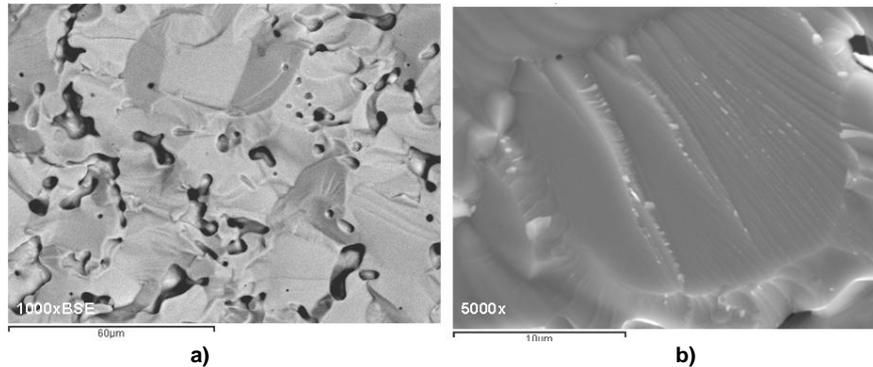


Figura 5.26. Fractografías de las muestras de Ti+15%TiN sinterizadas a 1200°C tras el ensayo de flexión (observación SEM): a) detalle coalescencia de poros, b) plano de clivaje.

En las figuras 5.24 a 5.26, se presentan las fractografías obtenidas para los materiales a los que se adicionó partículas de TiN en diferentes porcentajes y se sinterizaron a 1250°C. Ya por los resultados obtenidos en las caracterizaciones mecánicas cabía esperar la observación fractográfica de un comportamiento extremadamente frágil. Las figuras 5.24a),b) y figura 5.26b) muestran muy claramente los planos de clivaje de que han aparecido en los granos de titanio debido a la gran fragilización que sufrieron con la reabsorción del TiN.

Debido al pequeño tamaño de las partículas de TiN, a su extrema dureza, y a la reactividad experimentada con la matriz, ha resultado difícil la observación de éstas partículas en los planos de fractura, ya que probablemente se hayan desprendido durante el ensayo y/o se hayan difundido completamente. En la figura 5.25b) se han marcado con círculos verdes algunas de estas partículas que no han sido ni disueltas ni desprendidas.

Nuevamente se aprecia como la porosidad se distribuye a lo largo de toda la matriz tanto en la unión entre diferentes granos como en el interior de los mismos. En la figura 5.26a) se muestra el detalle de la coalescencia de algunos de los poros.

5.2.2. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO MEDIANTE ULTRASONIDOS.

Para la realización de esta caracterización, se ha tenido en cuenta la densidad obtenida por el método de Arquímedes y el espesor de cada una de las probetas ensayadas, se ha obtenido el valor de las velocidades transversal y longitudinal mediante el equipo de emisión de ultrasonidos, y posteriormente se ha calculado tanto el módulo elástico o de Young de cada uno de los materiales a estudio, como su coeficiente de Poisson.

Tabla 5.2. Coeficiente de Poisson y módulo elástico mediante el ensayo de ultrasonidos. Muestras sinterizadas a 1250°C.

MUESTRAS	ρ^{exp} (kg/m ³)	h (mm)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (Gpa)	v
Ti	3415,93	5,84	5848	3200	89,99	0,286
	3415,93	5,88	5881	3200	90,23	0,290
Ti+10%TiN (1250)	3327,48	5,75	5897	3278	91,28	0,276
	3327,48	5,74	5887	3330	93,33	0,265
	3327,48	5,62	5983	3330	94,13	0,276
Ti+10%TiSi ₂ (1250)	3088,72	5,93	6120	3328	88,26	0,290
	3088,72	5,95	6115	3210	83,37	0,310
	3088,72	5,93	6162	3224	84,21	0,312
Ti+10%TiC (1250)	3682,60	5,95	6128	3348	106,27	0,287
	3682,60	5,98	6121	3372	107,37	0,282

Para este estudio se han tomado como representativos los materiales que de forma generalizada han presentado mejores propiedades, lo que corresponde con valores intermedios de adiciones de compuestos y valores intermedios de temperaturas de sinterización.

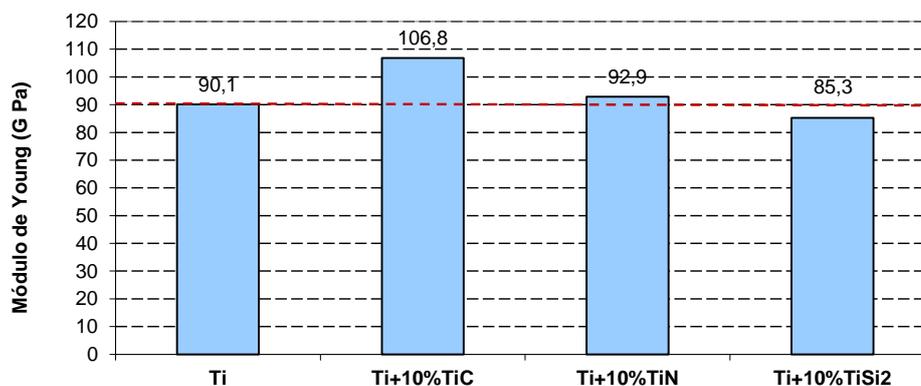


Figura 5.27. Módulos elásticos, mediante el ensayo de ultrasonidos, de muestras sinterizadas a 1250°C.

De los valores de la tabla 5.2 y viendo la figura 5.27, puede comprobarse que el módulo de Young obtenido para el titanio puro es del orden del 88% del valor teórico para este material, 102,7 GPa. Esta diferencia será atribuible principalmente al proceso de fabricación pulvimetalúrgico convencional empleado, sin etapas de postprocesado ni densificación posterior y en una menor parte al posible error de medida del equipo empleado. Por otro lado estos valores han sido contrastados con los obtenidos por otros investigadores para titanios similares, como es el caso de Majumdar y Chaudhari (Majumdar et al. 2008, Chaudhari, Bauri 2013), quienes a su vez han presentado también correlaciones entre el

módulo de elasticidad obtenido por ultrasonidos y el obtenido mediante nanoindentación, reportando valores similares.

Cómo cabía esperar, dentro de la adición de diferentes compuestos a la matriz de titanio, el mejor resultado se ha obtenido para el caso de adición de partículas de TiC, por ser las que mejor se han integrado como material de refuerzo, mejorando incluso el valor del módulo de Young de la propia matriz sin reforzar.

Por otro lado, como también se ha comentado ya, la adición de partículas de TiN, provocó durante la sinterización la disolución de éstas y del nitrógeno en la matriz de titanio, dando lugar a un endurecimiento y fragilización del mismo que, como ya se predecía en bibliografía (Jaffee, Campbell 1949, Jaffee et al. 1950), cabía esperar que incrementara el valor del módulo de Young de la matriz sin este material de adición.

Y finalmente se comprueba, también de forma coherente con el resto de análisis estudiados, que la adición de partículas de TiSi₂ redujo el valor del módulo de Young, debido principalmente a la fuerte reactividad que sufrieron las partículas durante la sinterización, y que generó un aumento de la porosidad y descenso de parte de sus propiedades mecánicas resistentes.

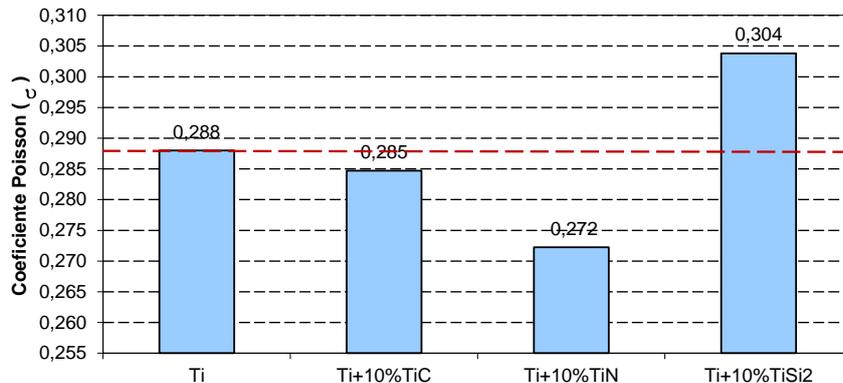


Figura 5.28. Coeficiente de Poisson, mediante el ensayo de ultrasonidos, de muestras sinterizadas a 1250°C.

Caso distinto es el del coeficiente de Poisson estudiado, por tratarse este valor de un indicativo de la capacidad de deformación de los materiales, figura 5.28

En el caso del refuerzo con TiC, debido a las distorsiones en las estructuras cristalinas de la matriz que suponen estas partículas, se reduce la capacidad de deformación respecto a la matriz de titanio puro sin reforzar.

Por otro lado en el caso de la adición de partículas de TiN, como se ha indicado producen un marcado efecto fragilizador que así se traduce en la marcada reducción del coeficiente de Poisson obtenido.

Y finalmente, el material obtenido en el caso de la adición de partículas de TiSi₂, resulta ser el menos compacto, y ya se ha indicado que presenta una elevada porosidad y cierto esponjamiento o espumado. Este hecho podría permitir mejor su deformación si se realiza una similitud con lo ocurrido con el comportamiento microscópico de deflexión para el caso de las celdas de espumas, tal como indican Gibson, L. J. & Ashby, M. F., (Gibson et al. 2001). Este comportamiento resultaría coherente con los de deformación máxima alcanzada en el ensayo de flexión.

5.2.4 CÁLCULO DEL MÓDULO DE YOUNG OBTENIDO A PARTIR DE LA POROSIDAD Y EL FACTOR DE FORMA (RELACIÓN DE NIELSEN).

Para este estudio se han tomado como representativos, también, los materiales que de forma generalizada han presentado mejores propiedades, lo que corresponde con valores intermedios de adiciones de compuestos y valores intermedios de temperaturas de sinterización, 1250°C.

La porosidad se ha obtenido a partir de análisis de imagen de los estudios de microscopía electrónica, y se ha tenido en cuenta los factores de forma comentados en la figura 4.19. La tabla 5.3 muestra los valores calculados a partir de la expresión 4.16.

Tabla 5.3. Valores calculados de Módulo Elástico la expresión de Nielsen.

	F _f	Porosidad (%)	Modulo Elástico Nielsen (E _p)
Ti+10%TiC	0,544	3,81	100,17
Ti+10%TiN	0,544	6,31	94,06
Ti+10%TiSi ₂	0,161	5,5	85,87

La figura 5.29.a), muestra gráficamente los resultados obtenidos para los diferentes materiales estudiados, y tal como sucedía mediante el ensayo de ultrasonidos los mejores resultados se obtienen para los materiales compuestos formados con partículas de TiC seguidos de los materiales a los que se añadió partículas de TiN y TiSi₂ respectivamente.

Los resultados de las mediciones del módulo de Young obtenidos mediante el ensayo de ultrasonidos fueron contrastados y validados con el modelo de Nielsen, y en la figura 5.29.b) se muestra la correlación lineal de estos resultados con los obtenidos mediante el empleo de ultrasonidos, pudiendo observarse que existe una correlación lineal directa con un muy buen coeficiente de correlación R² de 0,94.

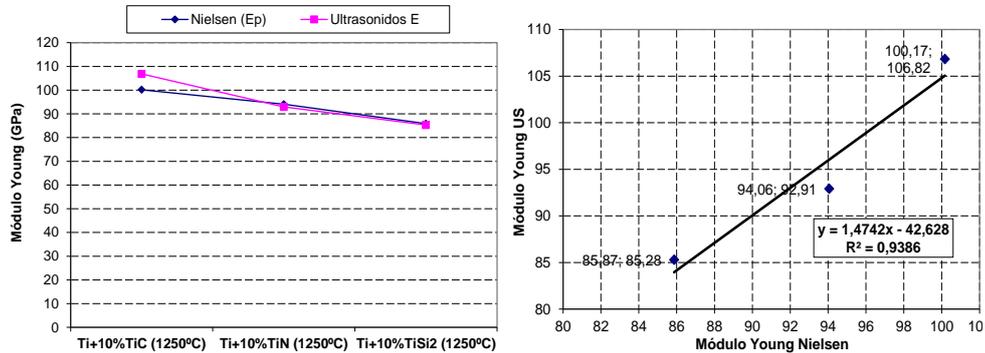


Figura 5.29. a) Módulo de Young calculado por la relación de Nielsen para diferentes materiales, b) Correlación entre Modulo de Young calculado por la relación de Nielsen y el obtenido mediante los ensayos de ultrasonidos.

5.2.4. ENSAYO DE DUREZA

Evaluando los resultados globales de dureza obtenidos para los diferentes materiales procesados, figura 5.30, se concluye que en todos ellos se manifiestan mayores durezas con el aumento de las temperaturas de sinterización. Esto se debe a que el aumento de la temperatura de sinterización produce una mayor unión entre las partículas de polvo, favoreciendo el crecimiento de los cuellos de sinterización (German 1989), pero se debe tener en cuenta también que excesivas temperaturas o excesivos tiempos de permanencia en la etapa de sinterización, buscando este crecimiento de cuellos, podría dar lugar a un excesivo crecimiento del tamaño de grano del material, lo que reduciría simultáneamente la dureza presentada por los materiales. Teniendo en cuenta algunos resultados obtenidos para casos similares de titanio puro obtenido por una vía pulvimetarúrgica convencional muy similar, podemos ver esta misma tendencia en el incremento de la dureza para temperaturas de rango similar, e incluso comprobar que los valores obtenidos incluso son más elevados, L. Bolzoni et al. (Bolzoni et al. 2012).

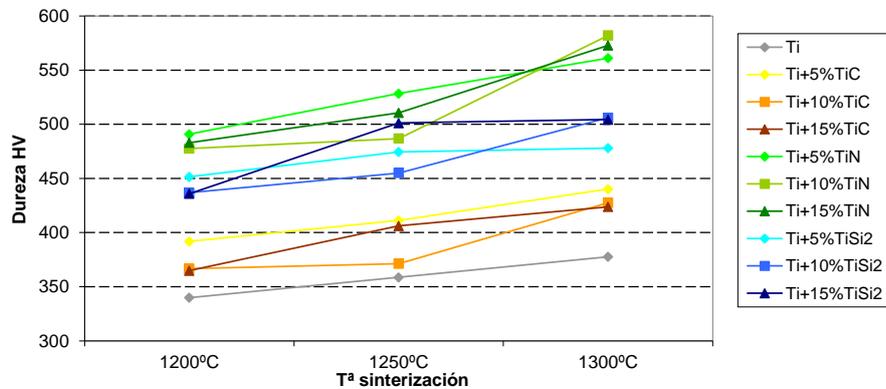


Figura 5.30. Dureza Vickers de los diferentes materiales obtenidos.

Por otro lado también se manifiesta que en todos los materiales compuestos procesados la dureza obtenida es mayor que en el caso del titanio puro sin adicionar ninguna partícula. Esto se debe a diferentes fenómenos, en todos los casos se ha podido comprobar, con los estudios complementarios de microscopía, que las partículas de refuerzo presentan una buena dispersión a lo largo de la matriz, y esto puede producir un fenómeno de afinamiento de grano por un lado, y la aparición de dislocaciones por otro, dado que las partículas de refuerzo provocan distorsiones en la estructura de la matriz.

Tal cómo se ha comentado hasta ahora, nuevamente se comprueba que para el caso de adiciones de partículas de TiN, el material resultante ha sido el que más se ha endurecido para todos los casos, seguidos de la familia de materiales a los que se les ha adicionado TiSi₂ y con menor grado de endurecimiento por la familia de materiales compuestos a partir de TiC.

Se concluye pues, que el nitrógeno disuelto procedente de las partículas de TiN endurece los materiales resultantes aunque reduce sus propiedades de deformación, es decir los fragiliza. Por otro lado las partículas de TiSi₂ quedan integradas en la matriz como productos de reacción Ti₅Si₃ que también endurecen el material a pesar de su elevada porosidad interna, que es capaz de reducir otras propiedades mecánicas como la resistencia. Y finalmente las partículas de TiC actúan también como afinadores de grano, integradas en la matriz, aumentando, aunque en menor medida que el resto de compuestos adicionados, la dureza de los materiales obtenidos.

5.2.5. ENSAYOS DE MICRODUREZA

Se realizó un estudio de microdurezas para intentar conocer mejor la dureza Vickers presentada tanto por las partículas de refuerzo de las muestras como de la propia matriz de titanio para los diferentes refuerzos adicionados, y en los casos en que ha sido posible la zona de interfase matriz-refuerzo.

En la tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos, quedando vacíos los campos en los que no se pudo medir, bien la partícula de refuerzo o bien la interfase, en aquellos casos en los que no fue posible.

Tabla 5.4: Valores de microdureza HV, aplicando 300g de carga, obtenidos en la matriz, el refuerzo y la zona de interfase para los materiales obtenidos con adición de diferentes tipo de compuestos

	Ti+10%TiN (1200°C)	Ti+10%TiC (1200°C)	Ti+10%TiSi ₂ (1200°C)
Matriz Ti	500,67	334	342
Refuerzo	-	571	203
Interfase	-	-	433

En la figura 5.31. se puede observar que, en los casos en los que se incorporó partículas de TiC y TiSi₂, el titanio puro de la matriz en los materiales obtenidos presenta una dureza similar al titanio puro sin adicionar ningún

compuesto, 345 Vickers. Pero, por otro lado, en el caso de los materiales obtenidos a partir de la adición de TiN, la matriz de titanio experimenta un considerable incremento en su dureza, esto se atribuye a que las partículas de TiN han reaccionando con las temperaturas de sinterización disolviéndose completamente en la matriz de titanio, y produciendo una aleación que redonda en el incremento de dureza y fragilización de la misma.

Debido a la disolución de las partículas de TiN no pudieron tomarse las medidas de microdureza que ofrecían estas partículas integradas en el material compuesto, pero si se tomaron en el caso de las partículas de TiC y de TiSi₂.

El mayor resultado de microdureza se obtuvo para las partículas de TiC, en torno a 570 Vickers, resultado que resulta ser en torno al 20% del valor teórico de dureza de este material. Este error en el valor obtenido probablemente sea debido a que exista porosidad bajo las partículas que perturban la medida, o a que el equipo empleado no sea apropiado para esta tipología de partículas. Debido al tamaño del indentador en este caso no fue posible mediante esta técnica determinar el valor de la interfase (este estudio se realizará mediante los ensayos de nanoindentación)

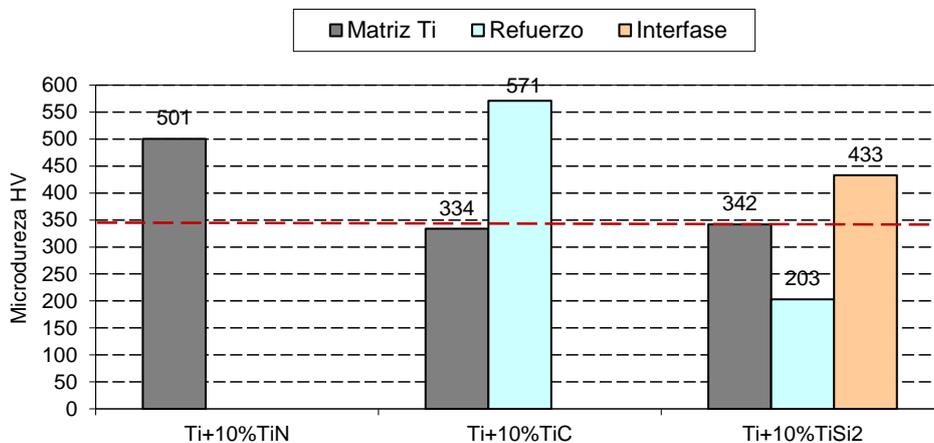


Figura 5.31. Microdureza Vickers de los diferentes constituyentes de los materiales sinterizados a 1200°C. La línea roja indica la dureza del titanio puro sin adiciones.

Y por otro lado las medidas realizadas sobre las partículas de TiSi₂ presentaron también resultados muy bajos en el centro de las partículas esponjadas de Ti₅Si₃, debido a que este material se encontraba completamente reaccionado y con abundante porosidad interna. La interfase matriz refuerzo únicamente se pudo medir en el caso de las partículas de TiSi₂, y el resultado obtenido fue mayor que en el caso de la medida tomada en el centro de la partícula debido a que la interfase producida por fenómenos de difusión estaba compuesta por Ti₅Si₃ con una compacidad muy elevada, como se corrobora en los estudios microscópicos.

5.2.6. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE NANOINDENTACIÓN

Se ha calculado el valor promedio de la nanodureza y módulo elástico de las diferentes fases estudiadas a partir de los barridos en línea y matrices realizados. Esos resultados se presentan en las figuras 5.32 y 5.33.

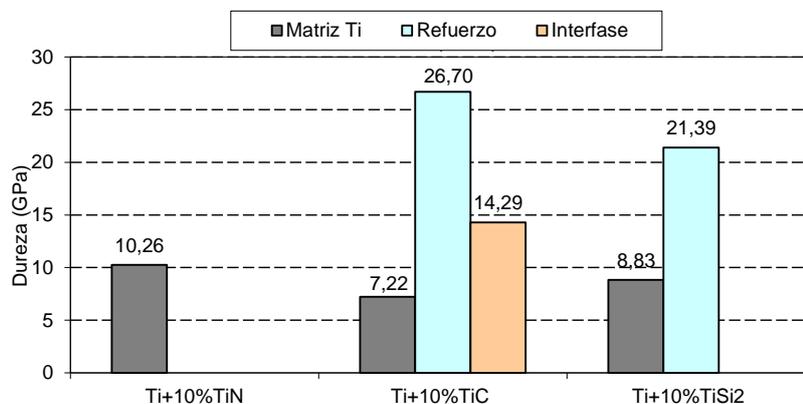


Figura 5.32. Valores medios de la dureza, obtenida mediante nanoindentación, de los diferentes constituyentes de los materiales compuestos

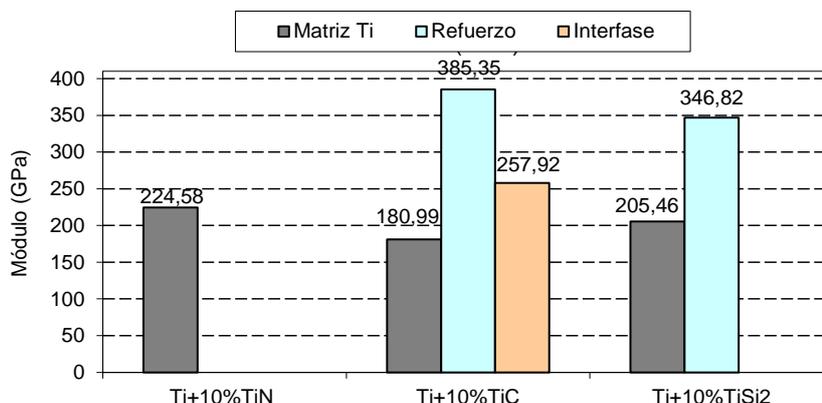


Figura 5.33. Valores medios del módulo, obtenida mediante nanoindentación, de los diferentes constituyentes de los materiales sinterizados a 1250°C.

Respecto a los diferentes tipos de refuerzos añadidos, hay que aclarar que en el caso del material resultante de la adición de partículas de TiN, debido a que éstas se disolvieron completamente en la matriz, se obtuvo únicamente el valor general de dureza que presentó la misma.

En el caso de adición de partículas de TiSi₂, tampoco se observó zona de interfase entre la matriz y el refuerzo resultantes, sino que las partículas TiSi₂ reaccionaron a Ti₅Si₃ con una elevada porosidad interior por efecto Kirkendall como ya se ha comentado. Y finalmente para el caso en el que se adicionaron partículas de TiC, se apreció claramente una aureola en la zona periférica de las

partículas con una composición diferente a la del interior debido a la difusión del titanio de la matriz., J.B. Fruhauf (Fruhauf et al. 2012). A esta zona se le ha llamado interfase, y en el caso de partículas pequeñas de TiC se verá que afecta al total del volumen de las mismas.

De la observación de las dos figuras anteriores se comprueba que existe una gran correlación entre estos dos valores, figura 5.34, para todas las fases estudiadas, con un factor de correlación muy próximo a 1 de $R^2=0,99$.

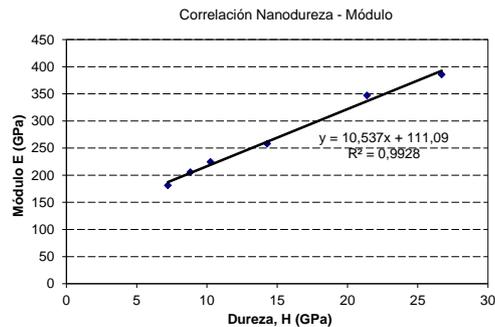


Figura 5.34. Correlación entre la dureza y el módulo elástico obtenidos por nanoindentación

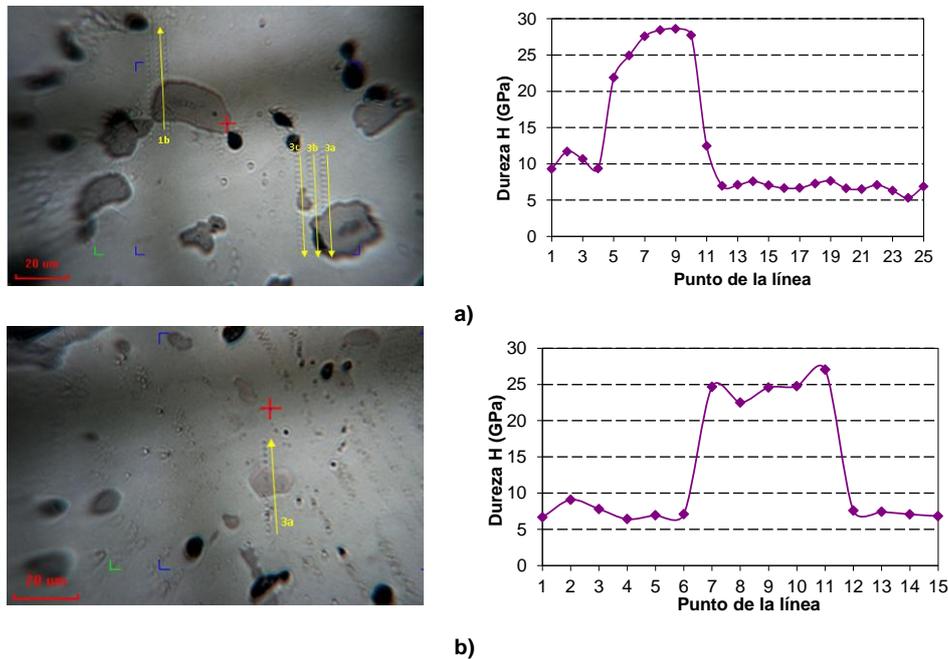


Figura 5.35. a) Análisis de nanoindentación en línea del material formado por Ti+5%TiC y sinterizado a 1250°C, la imagen izquierda muestra algunas de las partículas estudiadas, y la imagen derecha el resultado de dureza obtenido para la línea 1b. b) Análisis de nanoindentación en línea del material formado por Ti+10%TiC y sinterizado a 1250°C, la imagen izquierda muestra la partícula, y la imagen derecha el resultado de dureza obtenido para la línea 3a.

En el caso de los materiales compuestos obtenidos por la adición de TiC, vemos que la matriz de titanio presentó menor dureza que en los otros dos casos, y esto coincide con los análisis de microdureza realizado. Esto es debido a que en este material compuesto obtenido, la composición de la matriz no varió de la del titanio puro original, actuando estas partículas únicamente como refuerzo endurecedor general de todo el material compuesto en su conjunto. Por otro lado de los análisis en línea realizados, figura 5.35, se ha podido comprobar que existe una variación significativa de valores, tanto de dureza como de módulo, entre el centro de las partículas estudiadas (donde la composición del TiC es cercana a la original y con mayor porcentaje de carbono) y las zonas periféricas de las partículas (donde se ha producido una difusión del titanio de la matriz hacia el interior de éstas, reduciendo la composición de carbono y por tanto sus valores de dureza y módulo)

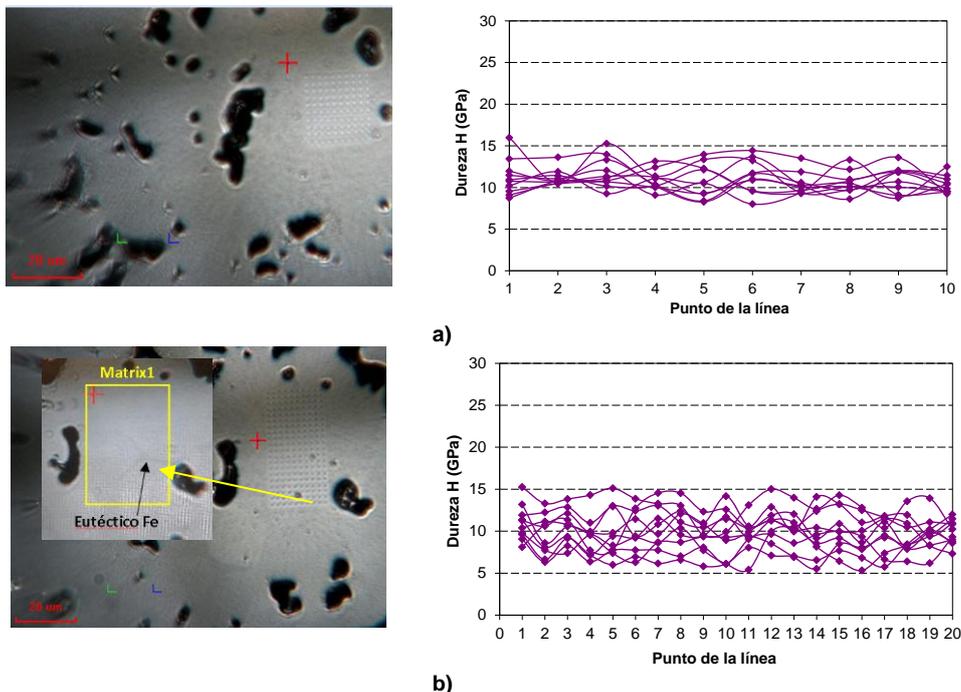


Figura 5.36. a) Análisis de nanoindentación en matriz rectangular del material formado por Ti+10%TiN y sinterizado a 1250°C, la imagen izquierda muestra la zona estudiada, y la imagen derecha el resultado de dureza obtenido para esta matriz formada por 10 líneas y 10 puntos cada línea. b) Para el mismo material esta imagen muestra la matriz de nanoindentaciones, de 10 líneas y 20 puntos cada línea, realizada sobre una formación de eutéctico de Fe.

Analizando los resultados obtenidos para el caso de materiales a los que se añadieron partículas de TiN a la matriz de titanio puro, se observa que tanto la nanodureza como el módulo de la matriz tras la reabsorción de las partículas de TiN ha aumentado considerablemente. Se puede concluir que, como resultado de la sinterización de las partículas de TiN, se ha obtenido una ligera aleación de la

matriz de titanio original, que coincidentemente con los estudios de dureza y microdureza, indican la mayor dureza y fragilización del material resultante.

En los estudios de área realizados mediante los ensayos de nanoindentación matriciales, figura 5.36, se comprueba además que la distribución del nitrógeno a lo largo de la matriz ha sido homogénea, debido a la también homogeneidad de los resultados obtenidos para diferentes áreas aleatorias estudiadas. En la figura 5.36.b), se muestra el detalle del estudio realizado en una zona en la que se percibió en borde de grano una acumulación de composición de Fe, probable formación de eutéctico, pero se concluyó que estas formaciones microestructurales no afectan significativamente a los parámetros analizados.

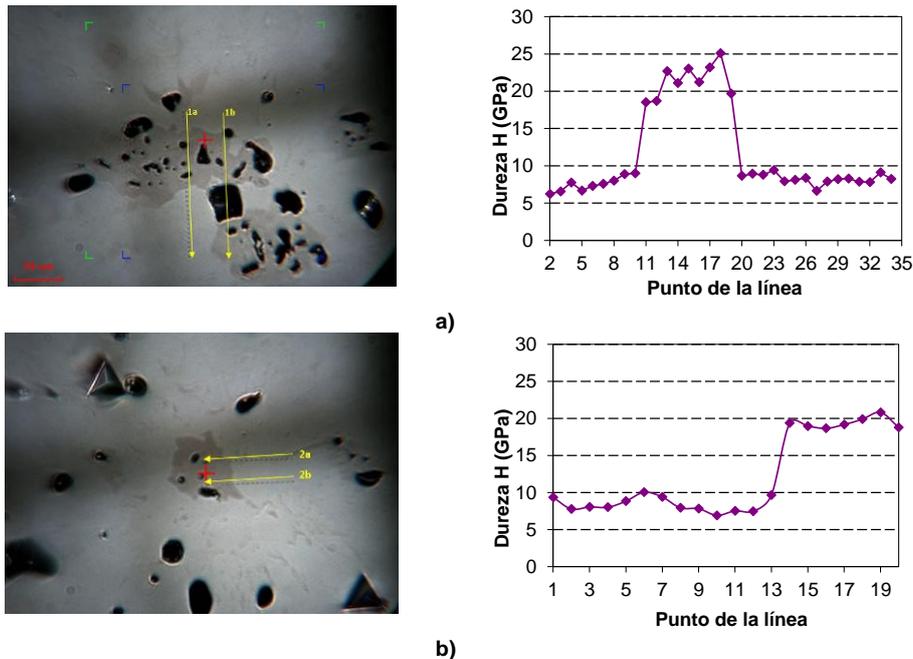


Figura 5.37. a) Análisis de nanoindentación en línea del material formado por Ti+10%TiSi₂ y sinterizado a 1250°C, la imagen izquierda muestra algunas de las partículas estudiadas, y la imagen derecha el resultado de dureza obtenido para la línea 1a. b) Para el mismo material esta imagen muestra el análisis realizado sobre una partícula con menos cavidades, línea 2^a.

Finalmente, del estudio de los materiales a los que se añadieron partículas de TiSi₂, comentar que también existe una coincidencia con los resultados obtenidos mediante el ensayo de microdureza. Se aprecia, para este caso, un ligero endurecimiento de la matriz de titanio que conformaba el material base, y esto se concluirá que es atribuible a que el silicio que se difunde desde las partículas de TiSi₂ hacia el titanio también se puede considerar que genera una leve aleación del titanio del material base. Por otro lado en el estudio de la microdureza se mostraba una zona periférica de las partículas de Ti₅Si₃, más compacta, a la que se vincularon unos resultados de dureza y una zona central a

la que se atribuyeron otros resultados. Del estudio de la nanoindentación para ambas zonas se concluye que en todo caso se trata del mismo material Ti_5Si_3 con la misma nanodureza, y que la variación de resultados en el ensayo de microdureza se debe a que, en el mismo, los resultados se veían minorados y distorsionados en las zonas centrales de las partículas por ser más porosas. Se concluye pues que aunque las partículas de $TiSi_2$ se han convertido en partículas de Ti_5Si_3 , éstas siguen presentando mayores durezas y módulos que la matriz de titanio a la que se incorporaron.

En la figura 5.37 se muestran ejemplos de análisis en línea de nanoindentaciones realizadas desde la zona de la matriz hacia el centro de las partículas de Ti_5Si_3 para intentar caracterizar las propiedades de las diferentes fases presentes. Se han realizado interpolaciones de los resultados en los casos en que la nanoindentación recayó sobre un poro u oquedad.

Y finalmente, en la figura 5.38 se pueden ver ejemplos de los registros de curvas de carga y descarga, y de las nanodurezas obtenidas para las diferentes zonas descritas en los diferentes materiales analizados.

Como conclusión general respecto al empleo de esta técnica para el estudio de los materiales investigados, se puede concluir que ha resultado muy reveladora para la caracterización de las diferentes fases encontradas en los materiales de la presente tesis. Ha permitido apreciar las zonas de interfase formadas, y discernir sobre la naturaleza y comportamiento mecánico frente a dureza, tanto de la matriz, como del interior y alrededores de las partículas. La dispersión de los resultados obtenidos, se podrá justificar, tanto por el error de medida atribuible al equipo como a las muestras, como por el propio método de ensayo, ya que se producen nanoindentaciones a nivel de granos individuales, y en estudios como el de Fizanne (Fizanne et al. 2014), se muestra como incluso para un mismo material, dependiendo de la estructura y orientación cristalina de cada grano este valor puede variar.

Por otro lado, cabe destacar que en general los valores obtenidos para los parámetros tanto de dureza como de módulo elástico, han resultado superiores a los descritos en ocasiones por otros autores, tanto para la matriz de titanio (H:2-4 GPa, E:110-130 GPa) (Mante et al. 1999, Hryniewicz et al. 2012, Farhat et al. 1997), como para el TiC (H:20-30 GPa, E: 210-280GPa) (Guemmaz et al. 1996, Raman et al. 2012, Fang et al. 2004), y el Ti_5Si_3 (H:11,5-24 GPa, E:2,25 GPa) (Li et al. 2007, Zhang, Wu 1998). Esta diferencia se atribuirá al diferente equipo de ensayo empleado, que si ha permitido en el caso de la presente investigación, distinguir entre las diferentes fases presentes para idénticas condiciones de ensayos. Así mismo se ha reportado valores de dureza y módulo de Young en torno a 13-15 GPa y 180-190 GPa respectivamente para estudios de capas Ti-TiN, pero en el caso que nos ocupa ya se ha confirmado que las partículas de TiN se han aleado con la matriz (Ben Daia et al. 2000, Fang et al. 2004).

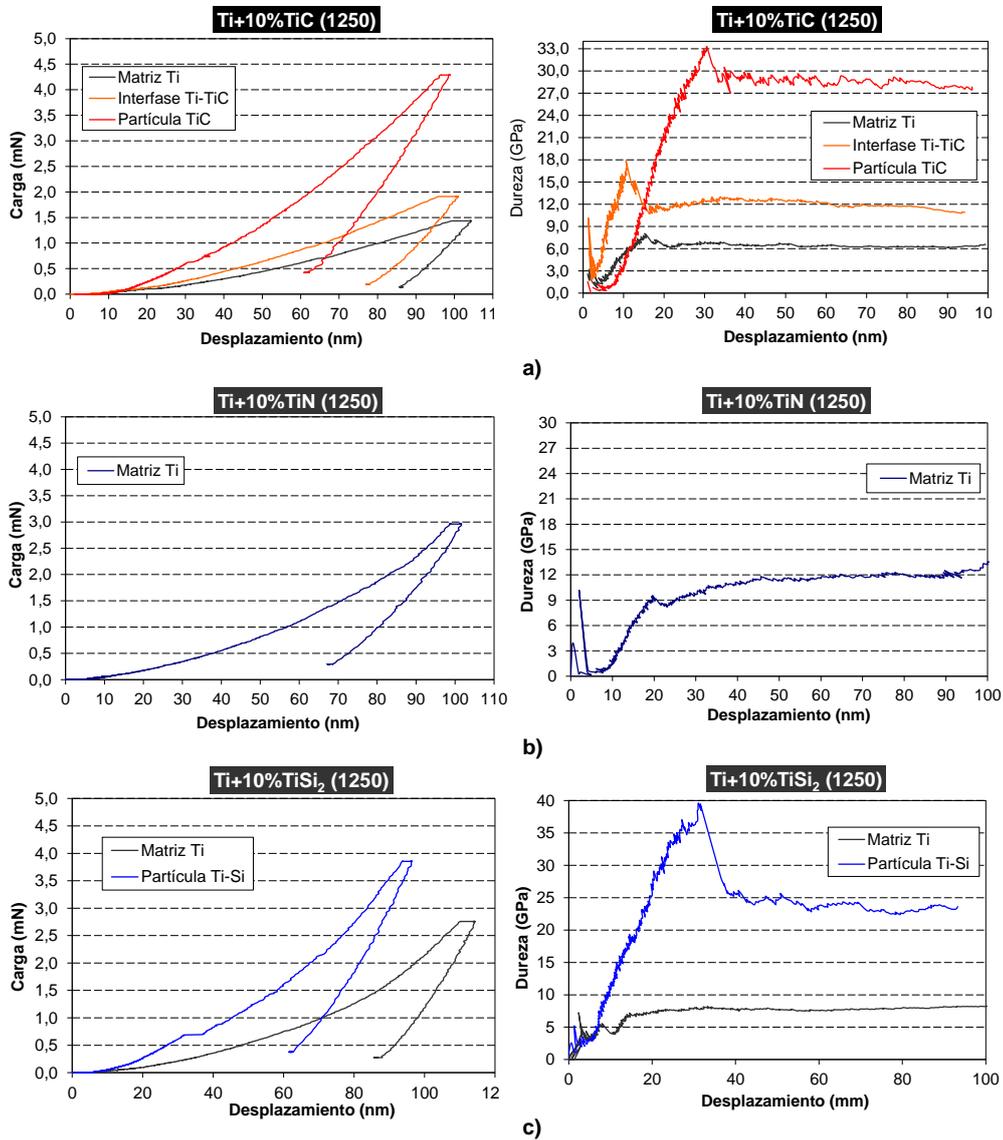


Figura 5.38. Ejemplo de registros de la curva de carga y descarga del nanoindentador y ejemplos de los registros de dureza obtenidos: a) Para las tres zonas diferenciadas observadas en los materiales compuestos obtenidos mediante la adición de TiC. b) Para la matriz de titanio en el caso en que se añadieron partículas de TiN. c) Para la matriz de titanio y las partículas racionadas de Ti₅Si₃.

5.2.7. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

En este punto se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización mediante ensayos de tribología sobre los materiales objeto de esta investigación. Como ya se comentó en el capítulo del desarrollo experimental, los dos parámetros que se pasarán a estudiar, coeficiente de rozamiento, μ , y tasa de desgaste, proporcionan unos resultados de gran importancia en el conocimiento de las posibles aplicaciones industriales desde el punto de vista tribológico.

5.2.7.1. Coeficiente de rozamiento

Se ha realizado un estudio comparativo de los coeficientes de rozamiento obtenidos para las condiciones de ensayo reseñadas en el capítulo 4 sobre los diferentes materiales a los que se les adicionó partículas de los compuestos TiC, TiN y TiSi₂, y en diferentes porcentajes, 5, 10 y 15%, para diferentes temperaturas de sinterización, y a su vez se han comparado los resultados obtenidos con los aportados por la matriz de titanio puro sin reforzar, evaluando la influencia de los diferentes materiales adicionados, así como de la temperatura de sinterización empleada durante el procesado.

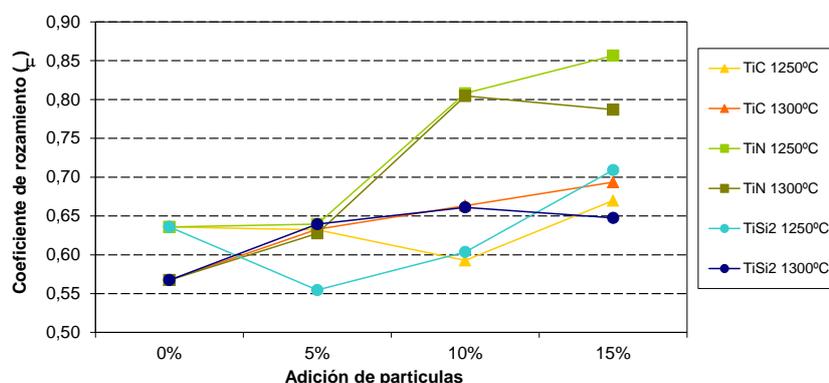


Figura 5.39. Coeficiente de rozamiento en función del porcentaje de refuerzo y de la temperatura de sinterización.

En la figura 5.39, se puede apreciar como la tendencia general es la de que, en prácticamente todos los casos, la matriz de titanio puro presente menor coeficientes de rozamiento que el resto de materiales procesados, y especialmente para la temperatura de 1300°C. En trabajos como el de E. Arslan se estudió el coeficiente de rozamiento en titanio puro grado 2 sin ningún tipo de tratamiento, y se relacionó con el acabado y la rugosidad de la superficie, concluyendo que variaciones en la rugosidad de entre $Ra=0,1\div 0,6\mu m$ podían hacer que el coeficiente de rozamiento oscilara entre $0,63\div 0,72\mu$ (Arslan et al. 2010). Este tipo de relación se deberá tener presente en el análisis de los resultados de la presente tesis, debido a la variación de rugosidad que se tendrá

en los materiales procesados en relación directa con la variación en las porosidades.

En orden de menor a más creciente coeficiente de rozamiento, tras la matriz de titanio puro sin adicionar, los materiales que menor coeficientes de rozamiento han ofrecido han sido los adicionados con partículas de TiC y TiSi₂, y en ambos casos para los casos de menores temperaturas de sinterización estudiadas, 1250°C.

Los mayores resultados en el coeficiente de rozamiento se han obtenido para los materiales a los que se les adicionó partículas de TiN, y más significativamente para las adiciones del 10 y 15%.

Por lo general se puede apreciar que en todos los casos el coeficiente de rozamiento aumenta con la adición de porcentaje de partículas para todos los tipos de compuestos, y por lo general, también, los mejores valores se suelen presentar para el rango más bajo de temperaturas de sinterización empleado, excepto en el caso del 5 y 10% de adición de partículas de TiC y TiSi₂.

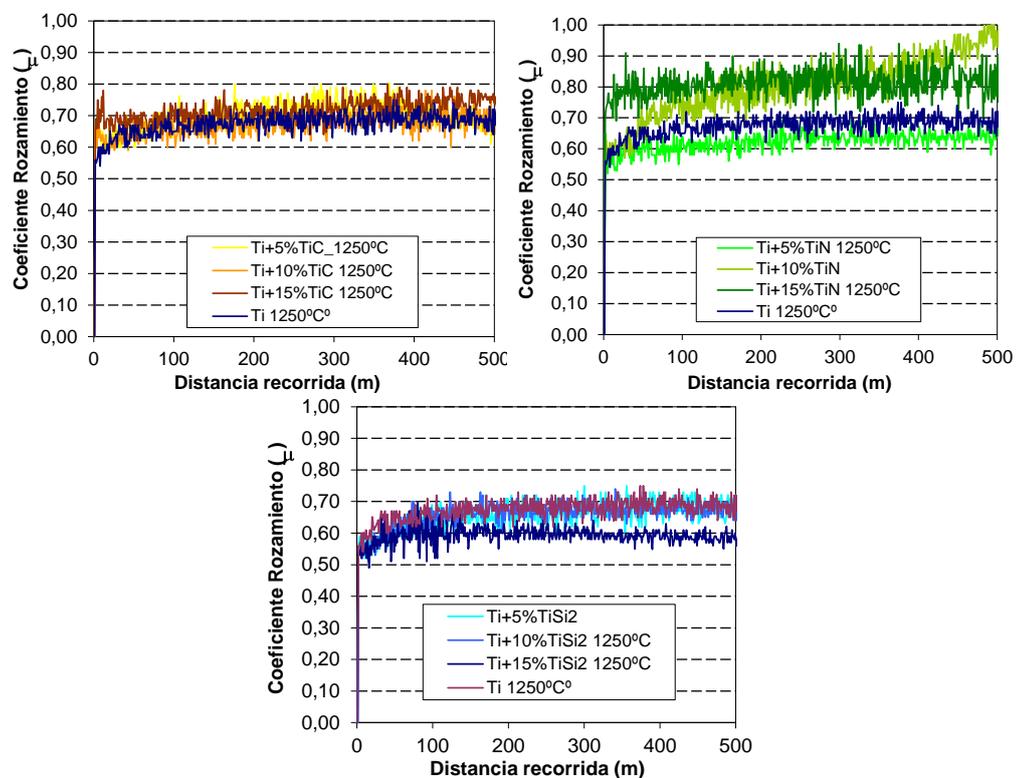


Figura 5.40. Ejemplos de la evolución de los coeficientes de rozamiento obtenidos para materiales sinterizados a 1250°C a los que se les ha añadido: a) partículas de TiC, b) partículas de TiN, c) partículas de TiSi₂.

En la figura 5.40, se muestra los resultados de coeficiente de fricción obtenidos en el ensayo de tribología para los materiales sinterizados a temperaturas intermedias de 1250°C.

El comportamiento del ensayo observado en la figura 5.39, se debe a que habitualmente la evolución del coeficiente de rozamiento se divide en dos zonas: un primer periodo de rodaje y un segundo periodo correspondiente a un estado más estacionario (Fervel et al. 1999). En la primera etapa de rodaje, normalmente sucede una más abrupta eliminación de fragmentos de los materiales que conforman el tribopar, causando un incremento en los surcos por abrasión de acuerdo a la fenomenología del desgaste por tres cuerpos, y consecuentemente en el valor del coeficiente de fricción. Después de esta primera etapa, se alcanza un estado estacionario donde el coeficiente de fricción se va volviendo más constante. Durante esta segunda etapa, los residuos de desgaste que han sido extraídos de la superficie pueden ser nuevamente embebidos y adheridos a ésta.

En la figura 5.41 se muestra también la correlación entre el coeficiente de rozamiento y la porosidad de las muestras, vinculada a la rugosidad final de las mismas tal como comenta Arslan, E (Arslan et al. 2010), y se puede observar que existe una correlación para todos los materiales en su conjunto, con un factor de correlación, R^2 de 0,87 relativamente próximo a 1.

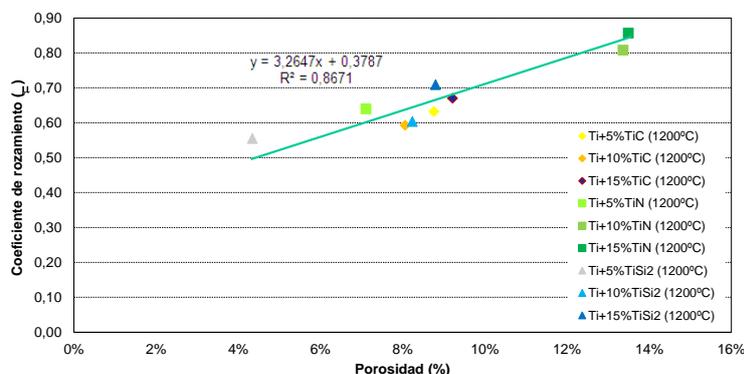


Figura 5.41. Correlación entre el coeficiente de rozamiento y la porosidad.

5.2.7.2. Tasa de desgaste

El otro parámetro de importancia al considerar el comportamiento tribológico con vistas a la implementación en posibles aplicaciones industriales de este tipo de materiales es la tasa de desgaste.

A continuación se presentan los resultados de tasa de desgaste obtenidos para los diferentes materiales procesados y para la matriz de titanio puro sin reforzar, figura 5.42.

En todos los casos estudiados los materiales obtenidos por la adición de diferentes porcentajes y tipos de partículas, y sinterizados a diferentes temperaturas presentan menores tasas de desgaste que la matriz de titanio puro sin adiciones, figura 5.40, Bram (Bram et al. 1999), indican para el titanio puro como referencia también una tasa de desgaste de valor muy similar a la obtenida en este ensayo. En todos los casos también, el incremento de porcentaje de partículas incorporadas produce reducción en la tasa de desgaste de forma general.

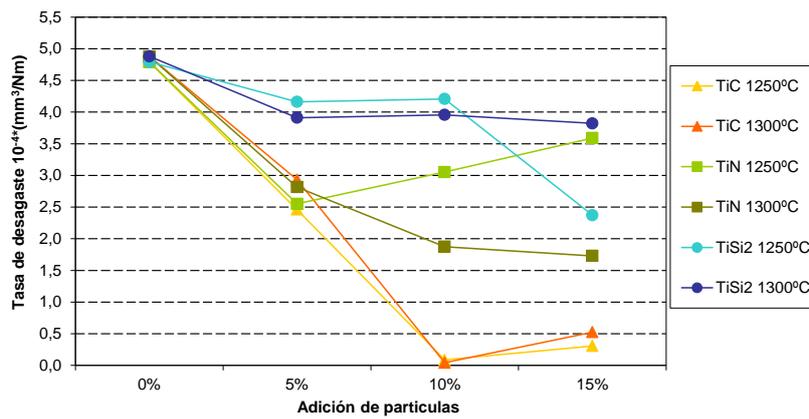


Figura 5.42. Tasa de desgaste en función del porcentaje de refuerzo y de la temperatura de sinterización.

Las mejores tasas de desgaste las presentaron las muestras reforzadas con partículas de TiC, seguidas por las muestras a las que se les añadió partículas de TiN y TiSi₂ respectivamente.

En el caso de las muestras de titanio puro sin reforzar y en las reforzadas con partículas de TiC, se observó que la tasa de desgaste aumentaba ligeramente con el aumento de la temperatura de sinterización. Mientras que por el contrario, en el caso de las muestras reforzadas con partículas de TiN y TiSi₂ los valores mayores de tasa de desgaste se daban para las menores temperaturas de sinterización. Este fenómeno se puede deber en el caso de los materiales compuestos reforzados con TiN a que la adición de este tipo de partículas provoca la formación de una considerable porosidad, y el aumento de las temperaturas de sinterización produce la reducción de esta porosidad en las muestras. Por otro lado lo que sucede con los materiales compuestos reforzados con partículas de TiSi₂ es que el aumento en la temperatura de sinterización aumenta la reactividad de este tipo de partículas, que tienden a la transformación en el compuesto Ti₅Si₃, compuesto cuya dureza es mayor que la del TiSi₂, reduciendo éste la tasa de desgaste presentada por el material compuesto.

En la figura 5.43 se ha representado la correlación existente entre la variable coeficiente de rozamiento y la variable tasa de desgaste, y se comprueba que para

los materiales estudiados no puede establecerse una buena correlación entre estos dos parámetros en base a los resultados obtenidos.

La ecuación de la línea de tendencia que se ha calculado por regresión lineal mediante el método de mínimos cuadrados será:

$$y = 5,0957x - 1,5305$$

Donde el coeficiente de correlación lineal de Pearson será de $R=0,4$, cuyo valor es excesivamente bajo y alejado de 1. Y donde el coeficiente de determinación R^2 , que representa el porcentaje de relaciones que se explica a través del citado modelo lineal, toma un valor de tan solo 0,16.

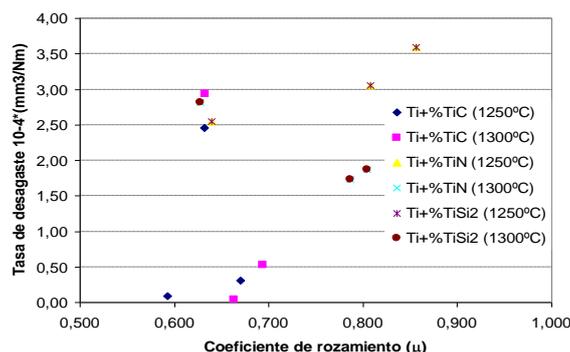


Figura 5.43. Correlación entre el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste

Así pues, tal como era de esperar el titanio puro presenta unas propiedades tribológicas relativamente bajas (Bell et al. 1994, Farokhzadeh, Edriss 2016), quedando evidenciado por otro lado, que la fina capa natural de óxido de titanio o rutilo, altamente frágil, no prevendrá frente al desgaste, presentando unos coeficientes de rozamientos relativamente alto, tal como también afirma A.M. Petrova (Petrova 2002). Y por otro lado, queda contrastado, que las propiedades tribológicas en general son muy dependientes de las variaciones que se realicen sobre este material puro, tanto mediante aleación como por refuerzo, ya que el efecto que producen las partículas de desgaste no es uniforme, y se halla muy relacionado con el tipo de material, tamaño de partícula, la superficie de dicha partícula y su morfología (Rodríguez 1999).

5.2.7.3. Estudio superficial de las pistas de desgaste

Se llevó a cabo un estudio morfológico de las superficies de contacto obtenidas tras la realización de los ensayos de caracterización tribológica. Este estudio se fundamenta en el estudio de la superficie de contacto en sí, con el fin de deducir los mecanismos de desgaste actuantes.

A continuación se presentan algunas de las imágenes más representativas de estudio realizado.

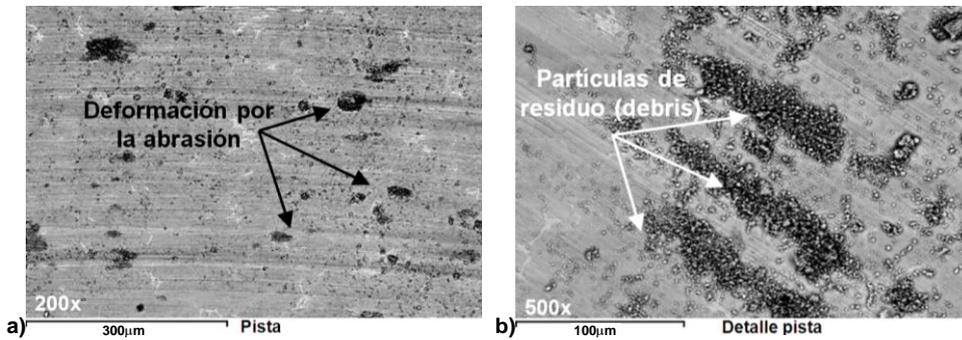


Figura 5.44. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+5%TiN sinterizadas a 1250°C: a) detalle de abrasión, b) detalle de debris.

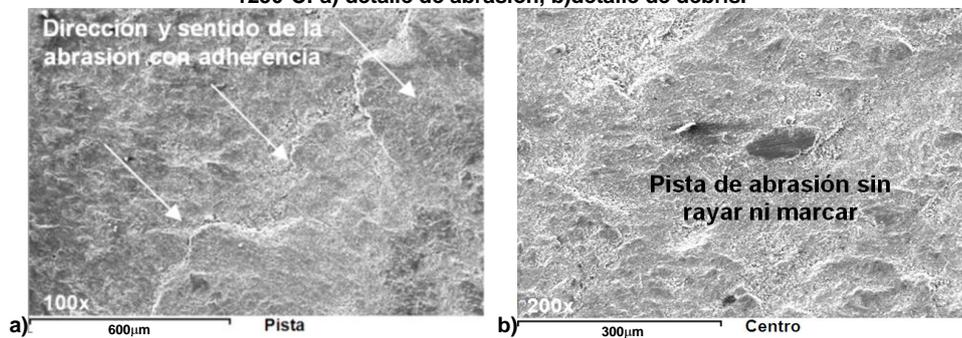


Figura 5.45. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+10%TiN sinterizadas a 1250°C: a) detalle adherencias, b) aspecto general de las pistas.

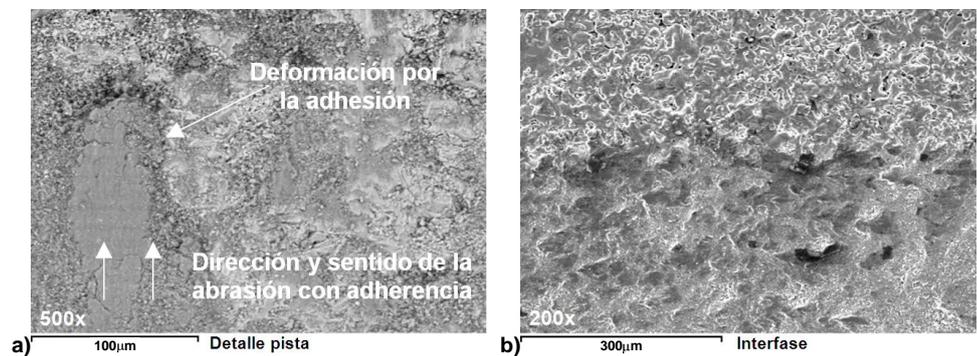


Figura 5.46. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+15%TiN sinterizadas a 1250°C: a) detalle de adhesión, b) detalle interfase pista-superficie muestra.

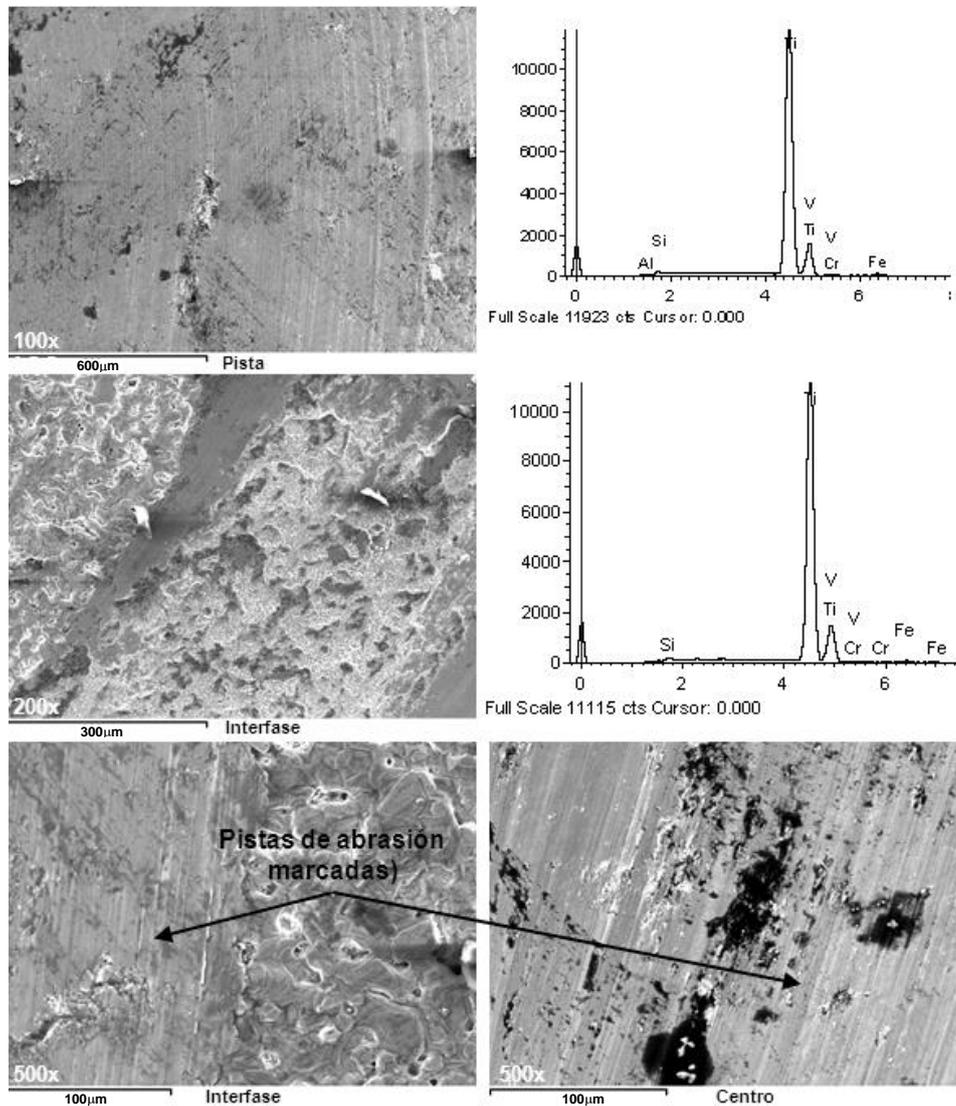


Figura 5.47. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+5%TiN sinterizadas a 1250°C tras el ensayo de tribología

Habitualmente el desprendimiento de material que se produce en los ensayos tribológicos de desgaste y rozamiento suele deberse a tres tipos de fenómenos: por un lado interviene un fenómeno de adherencia, que provoca desprendimientos cuando los esfuerzos cortantes superan la resistencia del material; por otro lado también interviene un fenómeno de abrasión como consecuencia de que el material más duro deforma plásticamente al de menor dureza, de modo que las tensiones de cizalladura van aumentando hasta que

aparecen grietas cuyo crecimiento produce el desprendimiento final de material, y adicionalmente, por este mecanismo, también se producirán partículas de desgaste; y finalmente el tercer fenómeno que se puede dar es el de fatiga, debido a los ciclos de cargas de compresión en la superficie deformada. En todos los casos los restos de material desprendido, o residuos de desgaste, pueden incorporarse a las pistas de rozamiento complicando los fenómenos tanto de adherencia como de abrasión.

En las imagen de la figura 5.44a) se aprecian zonas con deformación derivada de los mecanismos de abrasión. Y en la imagen de la figura 5.44b) se observan restos del material desprendido por la abrasión o también conocido como *debris*.

En las imágenes de las figuras 5.45a) y 5.46a) puede verse la morfología típica de los mecanismos de adhesión donde además de quedar claro la dirección del rozamiento se puede identificar su sentido, y el sentido de aplicación de los esfuerzos cortantes sobre el material. Estos fenómenos han sido más marcado en las muestras a las que se les incorporó TiN en mayores porcentajes de adición, 10 y 15%, y es coherente con los resultados obtenidos de valores de coeficientes de rozamiento, donde se apreciaban los mayores coeficientes de rozamiento probablemente debido al fuerte efecto de estas adhesiones.

Por otro lado en las figuras 5.45b) y 5.46b)se observa que la pista de desgaste no quedó rayada ni marcada para estos mismos materiales con porcentajes del 10 y 15% de adición de TiN. Esto puede deberse a que, como ya se ha comentado, las partículas de TiN se disuelven en la matriz de titanio, variando la composición del material originario con un ligero efecto de aleación que puede ser el causante de este efecto, junto con el endurecimiento observado.

La figura 5.47 muestra el análisis realizado sobre el material de titanio con un 5% de adición de TiN, y se pueden observar las zonas de la pista de rozamiento en la que se aprecian marcadas las abrasiones, y las zonas de interfase entre las pistas y el material base.

La imagen de la figura 5.48a) muestra ejemplos de las deformaciones producidas por la abrasión. En las imágenes mostradas en las figuras 5.48b) y 5.49b) puede verse más claramente los restos de material desprendido o *debris*, integrados en la pista de desgaste, y que son bastante abundantes en prácticamente todos los materiales compuestos formados por partículas de TiC (estos restos se ven tonos oscuros en las imágenes BSE). También en estas imágenes y en la de la figura 5.50b) puede apreciarse la deformación sufrida por estos residuos de desgaste, formados en la dirección de la abrasión, debido a que a su vez forman una capa que es adherida al material para nuevamente desprenderse por cizalladura. En las imágenes de las figuras 5.49a) y 5.50a) se muesetra la zona de interfase entre las pistas de desgaste y el material base.

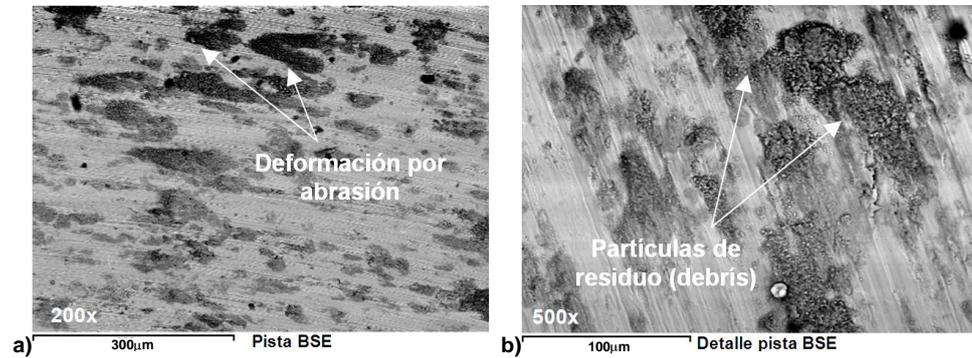


Figura 5.48. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+5%TiC sinterizadas a 1250°C: a) detalle deformaciones, b) detalle residuos de desgaste.

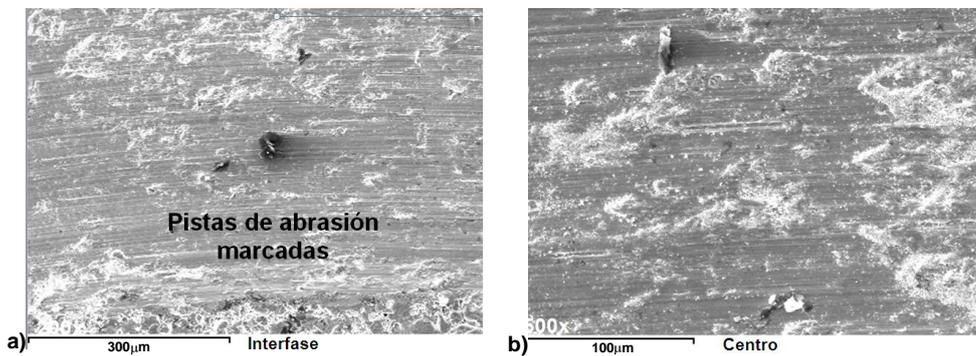


Figura 5.49. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+10%TiC sinterizadas a 1250°C: a) aspecto de la interfase pista de desgaste-material base, b) detalle de la zona centro de la pista de desgaste.

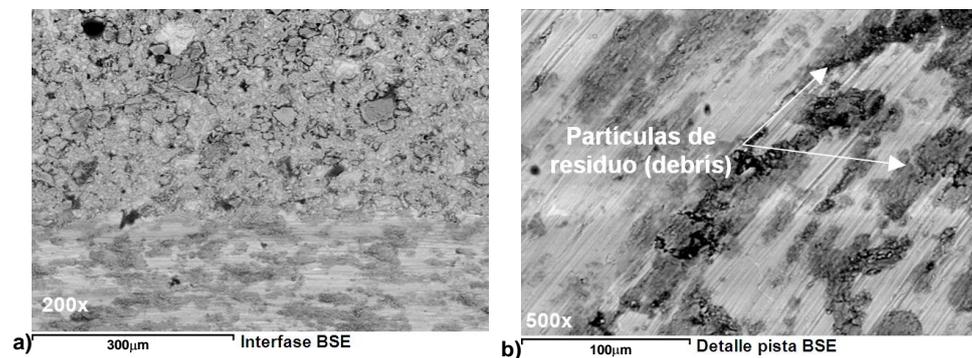


Figura 5.50. Morfología de la superficie de contacto de las muestras de Ti+15%TiC sinterizadas a 1250°C tras el ensayo de tribología: a) aspecto de la interfase pista de desgaste-material base, b) detalle partículas de residuo deformadas.

Puede comprobarse como las marcas de rayado son más intensas en los caso de bajos refuerzos de TiC, debido a la mayor tasa de desgaste de este material, tal como se comprueba en la gráfica correspondiente a este parámetro de estudio.

5.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

El estudio microestructural permitirá el análisis de la microestructura formada en los diferentes materiales sinterizados, su evolución en función de las temperaturas de sinterización, la interacción matriz-partícula de adición, y si existe aparición de nuevas fases. El estudio se ha realizado mediante microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (SEM) y electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), apoyado en análisis composicionales de elementos y técnicas de EDX y EBSD.

El apoyo de la técnica de EBSD o electrones retrodispersados mediante FESEM, técnica que permite estudiar aspectos relacionados con la cristalografía del material, ha permitido obtener información acerca de las diferentes fases formadas durante el proceso y presentes en el material, sobre el grado de homogeneidad del material obtenido, contrastar los tamaños de grano calculados por MO y SEM, y determinar si existe algún tipo de textura revelada por orientaciones cristalinas preferentes.

5.3.1. MATERIALES REFORZADOS CON TiC

A continuación se muestran las imágenes obtenidas en las muestras de titanio reforzadas con partículas de TiC con los diferentes porcentajes volumétricos de adición, 5,10 y 15%.

En las imágenes obtenidas por microscopía óptica, figura 5.51, se puede observar, en primera instancia, como la distribución del refuerzo a lo largo de la matriz es uniforme, tanto en el caso de las partículas mayores de TiC como en el de las de menor tamaño; y que se distribuyen sin mostrar aglomeraciones entre ellas. Por otro lado a mayores aumentos se aprecia también que, por lo general no existe una cohesión entre las partículas de refuerzo de TiC y los granos colindantes de matriz de titanio, que crecen a su alrededor pero que no están cohesionados a las partículas y no existe anclaje mecánico (este hecho ya se apreció en el análisis fractográfico de las muestras ensayadas a flexión).

Los granos de la matriz de titanio presentan formas tendentes a equiaxiales, y el tamaño medio de estos granos es de alrededor de unas 40 μm para estas muestras reforzadas con un 5% de TiC. Se aprecia como este tamaño medio es bastante uniforme incluso en las zonas con abundancia de pequeñas partículas de refuerzo, donde éstas no afinan el tamaño de grano de la matriz, sino que quedan embebidas en los grandes granos de titanio formados.

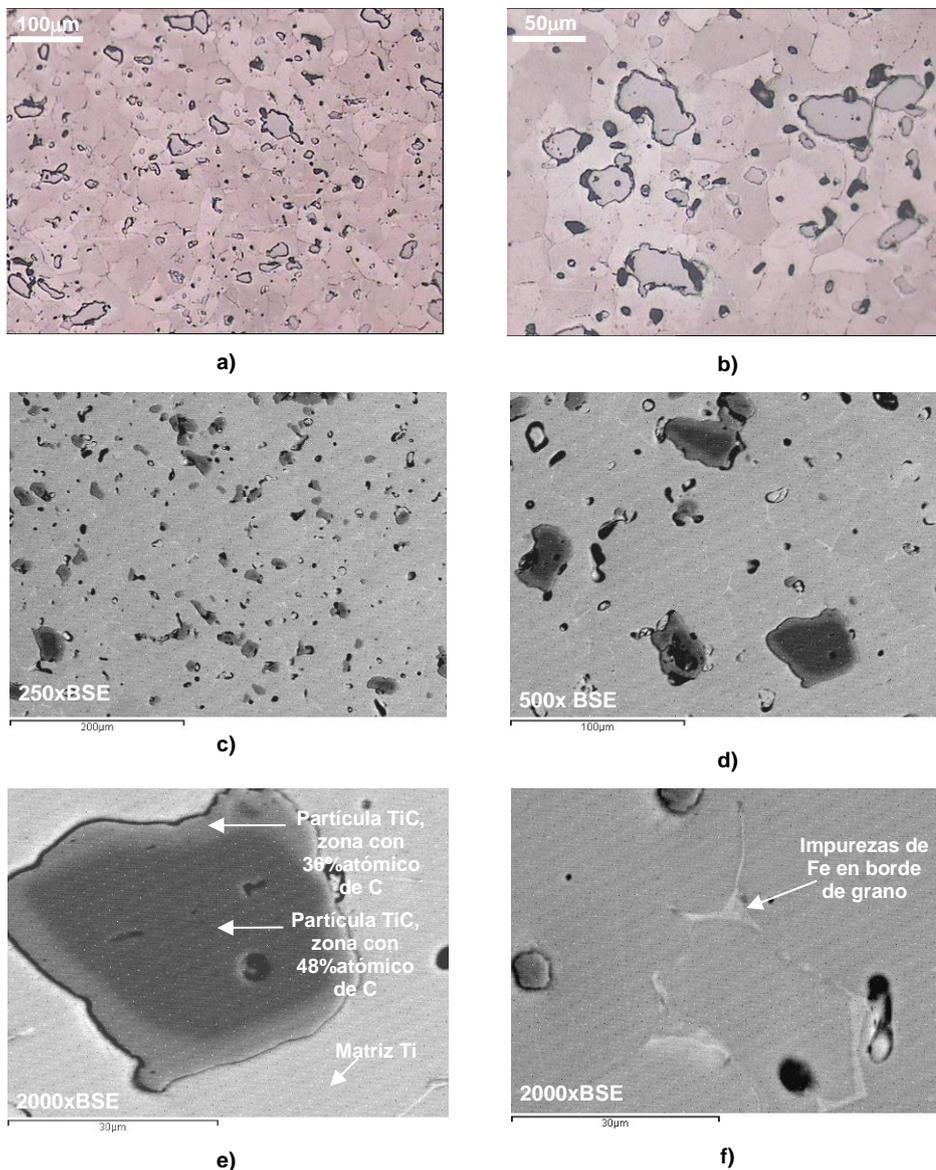


Figura 5.51. Muestras reforzadas con 5% de TiC y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200, c) Aspecto general SEM x250 BSE, d) Aspecto general x500 BSE, e)Detalle partícula SEM x2000 BSE, f)Detalle fase en borde de grano SEM x2000.

La porosidad se observa también distribuida a lo largo de toda la muestra, con un tamaño medio de poro de alrededor de unas 5 μm , pero con aparición de coalescencia entre poros tanto en algunas zonas de coincidencia de varios límites de grano, como alrededor de las partículas de refuerzo. Esto produce que en las

proximidades de algunas partículas de refuerzo de mayores tamaños aparezcan también apreciables tamaños de porosidades.

En las imágenes a mayores aumentos se puede observar como, alrededor de las partículas de refuerzo de TiC, aparece un halo claro, especialmente visible en las partículas de mayor tamaño, este fenómeno se observó y estudió mejor mediante los análisis y observación realizada con microscopía electrónica de barrido, y se concluyó que era debido a la difusión ocurrida entre la matriz de titanio y las partículas de TiC durante la sinterización.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, SEM, en la figura 5.51, corroboran parte de los resultados ya obtenidos por microscopía óptica, apreciándose nuevamente la distribución uniforme del refuerzo a lo largo de la matriz, así como la distribución de la porosidad obtenida, los tamaños y formas de grano, etc.

Pero por otro lado, mediante el empleo de la microscopía electrónica y el uso de electrones retrodispersados se ha podido apreciar que en estos materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas de TiC se observa una corona formada por una zona más clara alrededor de las partículas de TiC, y mediante el análisis por energías dispersivas se ha comprobado que efectivamente alrededor de las partículas existe una zona donde la composición del TiC varía, aumentando el porcentaje atómico de Ti que compone el compuesto. Este fenómeno se debe a que durante el proceso de sinterización se ha producido un fenómeno de difusión del titanio de la matriz hacia el interior, fenómeno que también explica el halo observado por microscopía óptica en la matriz de titanio alrededor de las partículas de refuerzo.

En las imágenes tomadas por microscopía electrónica se ha podido observar también, la aparición de una especie de zonas eutécticas de color blanquecino en los bordes de grano de la matriz, y el análisis ha revelado que se trata de impurezas de Fe.

En las muestras reforzadas con un 10% de adición volumétrica de partículas de TiC, figura 5.52, se aprecia también una distribución uniforme del refuerzo a lo largo de la matriz, a pesar de haber duplicado su adición respecto a las anteriores muestras comentadas, y de igual modo, tanto en el caso de las partículas mayores como en el de las menores se distribuyen sin apelmazamientos ni aglomeraciones.

Los granos de la matriz de titanio siguen mostrando una formación tendente a equiaxial, pero su tamaño medio se ha reducido ligeramente, tomando ahora valores entorno a las 32 μm . Esto puede atribuirse a un cierto efecto de afinamiento de grano que produce el incremento de la adición de refuerzo.

En cuanto a la porosidad, en las muestras con un porcentaje de refuerzo adicionado del 10%, se aprecia una menor porosidad distribuida en el interior de la matriz, centrándose principalmente en el entorno de las grandes partículas de TiC, donde se produce una considerable coalescencia de poros.

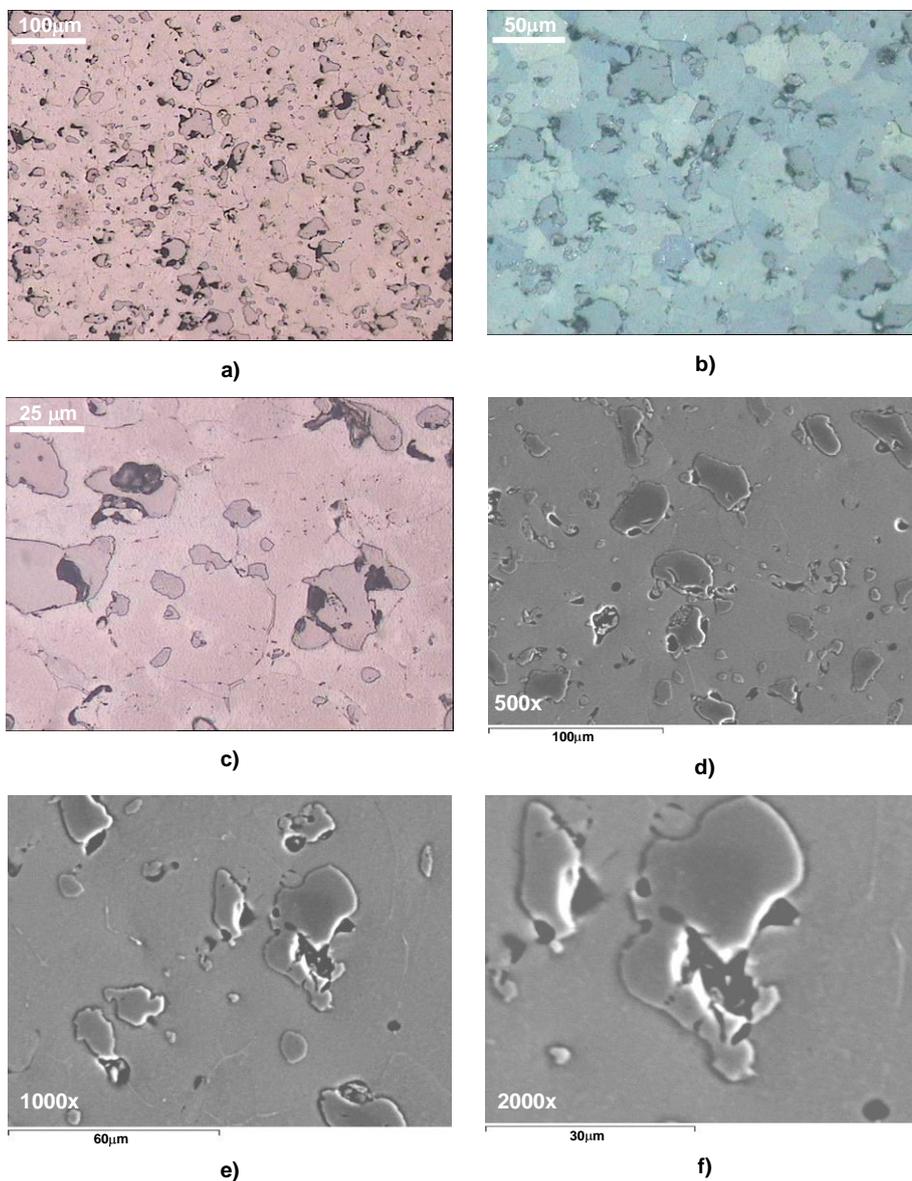


Figura 5.52. Muestras reforzadas con 10% de TiC y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200 luz polarizada, c) Detalle de las partículas MO x400, d) Aspecto general x500, e)Detalle partículas SEM x1000, f) Detalle porosidad partícula y borde de grano x2000.

Y nuevamente se aprecia un halo claro en la matriz en las zonas cercanas a las partículas, que se seguirá atribuyendo al efecto de la difusión del material de la matriz hacia la partícula.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica para las muestras con un 10% de refuerzo de TiC, figura 5.52, se ha comprobado también el grado de uniformidad en la distribución del refuerzo, en la porosidad, y en la tipología y tamaño de grano formados en la matriz de titanio. Se observa también en las imágenes por electrones retrodispersados la aparición de la corona de difusión de titanio en las partículas de refuerzo de TiC, y la formación de estructuras con impurezas de Fe en borde de grano de la matriz de titanio.

A continuación se presenta un mapa composicional donde se puede apreciar la uniformidad obtenida para los elementos analizados, figura 5.53.

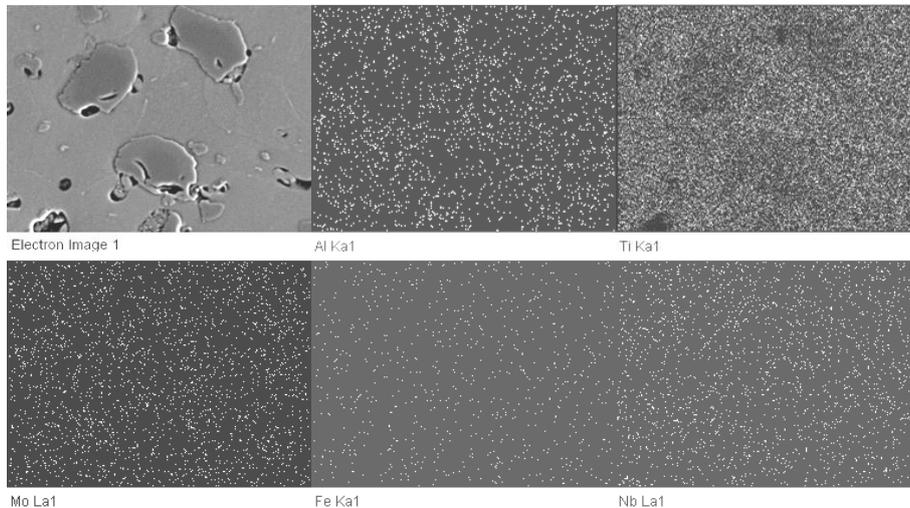


Figura 5.53. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica SEM de la muestra reforzada con 10% de TiC y sinterizadas a 1200°C

Las muestras reforzadas con un 15% de refuerzo de titanio, figura 5.54, han presentado también un elevado nivel de uniformidad en la distribución del refuerzo a lo largo de la matriz de titanio, a pesar de su mayor porcentaje volumétrico.

El tamaño de grano de la matriz de titanio se ha reducido levemente un poco más respecto a las muestras reforzadas con 5 y 10%, presentando ahora un tamaño medio de unas 28 μm . Y la porosidad se observa, tal y como ocurría en las muestras reforzadas al 10%, principalmente en los alrededores de las partículas de refuerzo de TiC, presentando incluso tamaños medios de poro de entre 10 y 15 μm .

En el análisis mediante microscopía electrónica, figura 5.54 e) y f), se ha podido comprobar que el espesor de la corona de zona de difusión de titanio hacia

el interior de la partícula de TiC crece ligeramente en el caso de materiales con mayores porcentajes de refuerzo.

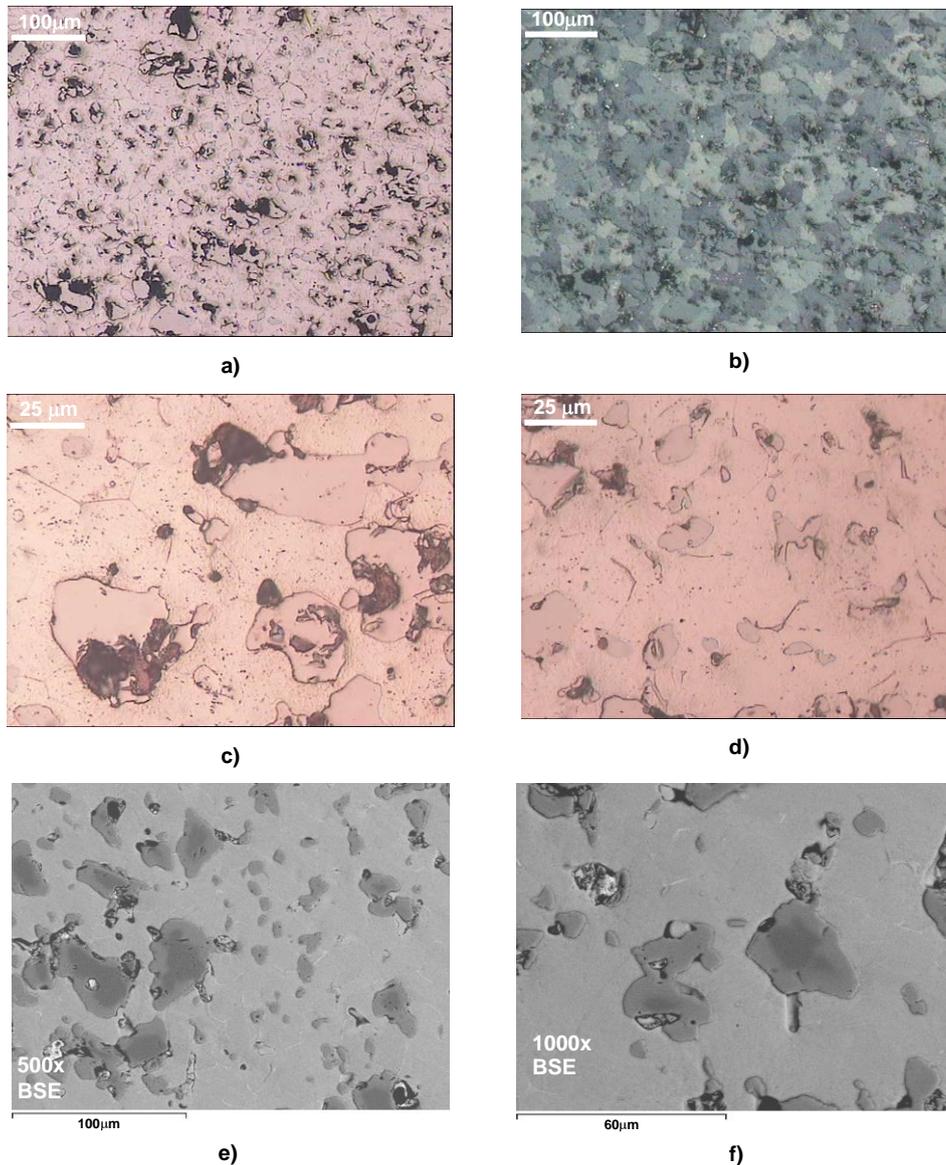


Figura 5.54. Muestras reforzadas con 15% de TiC y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x100 luz polarizada, c) Detalle de las porosidad alrededor de laspartículas MO x400, d) Aspecto general MO x400, e) Aspecto general SEM x500 BSE, f) Detalle porosidad partícula y borde de grano SEM x1000 BSE,

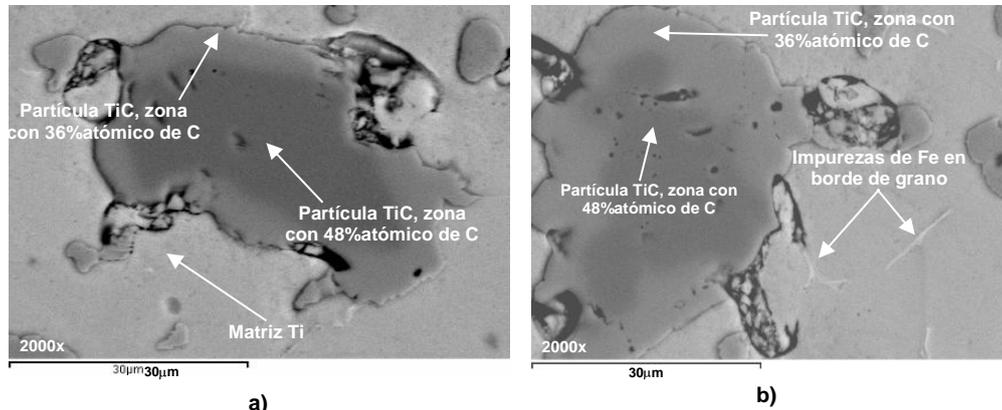


Figura 5.55. Muestras reforzadas con 15% de TiC y sinterizadas a 1200°C. Composición atómica resultado de análisis por EDX: a) partícula de TiC, b) partícula TiC y detalle impurezas de Fe.

En el análisis mediante microscopía electrónica, figura 5.55, se ha podido comprobar que el espesor de la corona de zona de difusión de titanio hacia el interior de la partícula de TiC crece ligeramente en el caso de materiales con mayores porcentajes de refuerzo.

A continuación se muestran las imágenes correspondientes al estudio de EBSD mediante microscopía electrónica FESEM. La figura 5.56 muestra las imágenes de electrones retrodispersados composicional y topográfica, a) y b) respectivamente, donde puede comprobarse nuevamente la buena distribución de las partículas a lo largo de la matriz. En la imagen b) puede verse el efecto tridimensional de la superficie donde se aprecia claramente el relieve que presentan las partículas de TiC por ser más duras que el resto de material de la superficie, quedando a su vez, también en relieve la zona de interfase de difusión Ti-TiC.

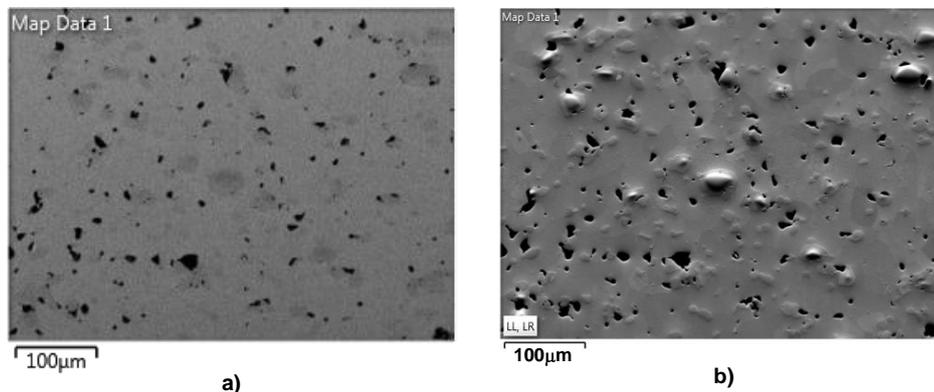


Figura 5.56. Material Ti+10%TiC (1250°C): a) Imagen de electrones retrodispersados composicional EBSD, b) Imagen de electrones retrodispersados topográfica EBSD.

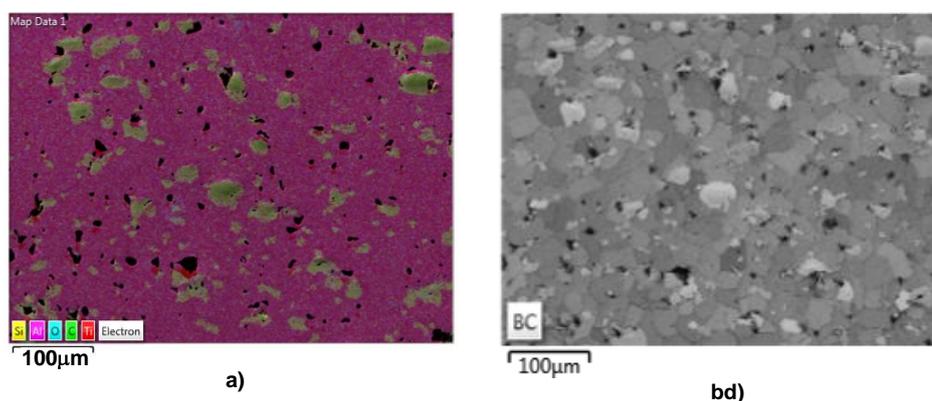


Figura 5.57. Material Ti+10%TiC (1250°C): a) Imagen de microanálisis por energías dispersivas (EDS), b) Imagen de contraste de bandas.

En la figura 5.57, la imagen a) muestra el resultado fruto del análisis por energías dispersivas de los diferentes elementos que componen el material; y la imagen b) ofrece la imagen de contraste de bandas donde se aprecia muy claramente la forma y tamaño de los granos que conforman la microestructura del material.

Se ha realizado un espectro generalizado de la imagen tomada para obtener el porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes detectados, los resultados se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Material Ti+10%TiC (1250°C): Tabla de resultados del espectro generalizado de la imagen de la figura 5.56.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma
O	K series	36.89	0.12414	2.40	0.02
Al	K series	9.64	0.06927	0.42	0.00
Si	K series	2.56	0.02032	0.11	0.00
Ti	K series	2042.14	20.42142	96.75	0.04
Fe	L series	1.77	0.01774	0.20	0.04
Zr	L series	1.20	0.01202	0.06	0.01
W	M series	1.02	0.01022	0.06	0.01

Para conocer la posible presencia de formación de textura en este material se ha estudiado la orientación de las diferentes estructuras cristalinas formadas, y los resultados se presentan en la figura 5.58 mediante el mapa de color de los ángulos de Euler y las figuras polares inversas. Se concluye que para las dos fases presenten encontradas, Ti y TiC, no existe ningún tipo de textura vinculada al proceso de fabricación ni a los tratamientos térmicos recibidos.

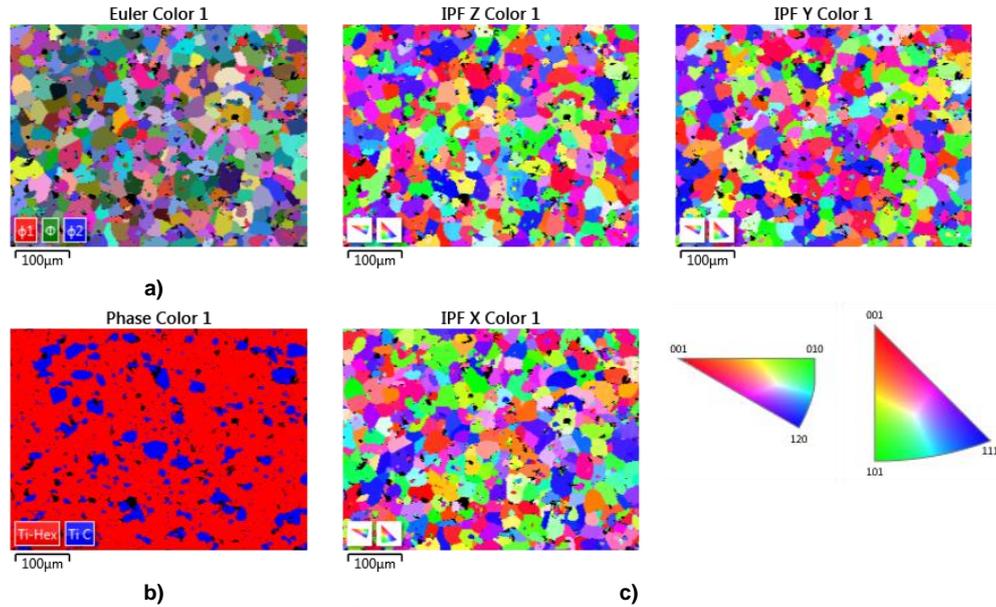


Figura 5.58. Material Ti+10%TiC (1250°C): a) Mapa de color de los ángulos de Euler, b) Imagen de las fases encontradas, c) Figuras polares inversas.

La tabla 5.6 presenta a su vez el porcentaje de fases que han sido encontradas e información sobre el error en su determinación mediante el MAD y el contraste de bandas. MAD es el acrónimo en inglés de Mean Angular Derivation, y da información acerca de la bondad de la solución encontrada en los ajustes. Este valor será aceptable si su valor es menor que uno, como es el caso estudiado.

Tabla 5.6. Material Ti+10%TiC (1250°C): Tabla en la que se muestra el porcentaje de fases encontradas y su resolución.

Phase Name	Phase Fraction (%)	Phase Count	Mean Band Contrast	Standard Deviation Band Contrast	Min Band Contrast	Max Band Contrast	Mean MAD	Standard Deviation MAD	Min MAD	Max MAD
Ti-Hex	82.14	47326	116.95	12.80	17.00	168.00	0.48	0.14	0.12	1.99
Ti C	14.04	8092	146.33	17.87	49.00	194.00	0.57	0.19	0.11	1.81
Zero Solutions	3.81	2198	73.27	36.40	0.00	232.00				

Finalmente en la figura 5.59, se muestra la imagen EBSD de la zona a estudio en la que se han marcado algunos puntos ejemplo de obtención de líneas Kikuchi y de estructura cristalina encontrada. También se puede comprobar en los diferentes casos que los valores de MAD son bastante correctos para todos los casos.

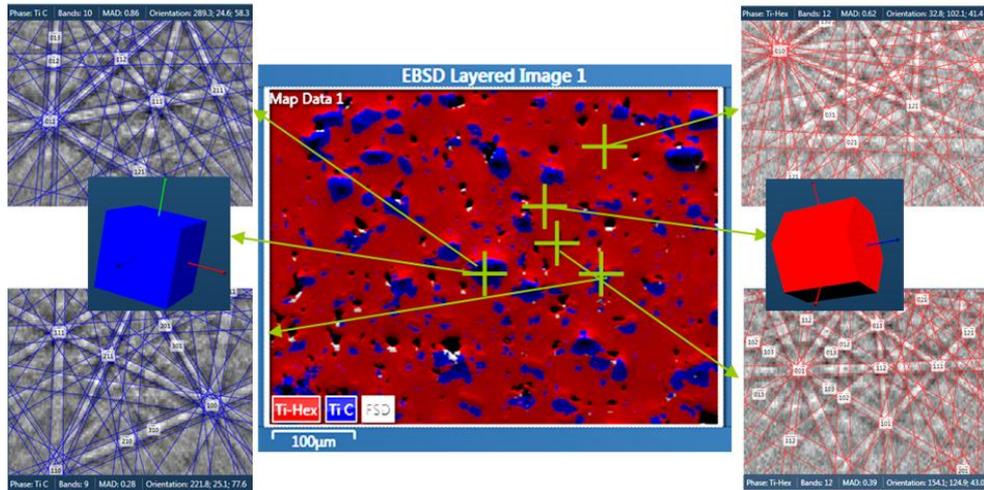


Figura 5.59. Material Ti+10%TiC (1250°C): Imagen EBSD de la zona estudiada y análisis de las líneas kikuchi en algunos de sus puntos.

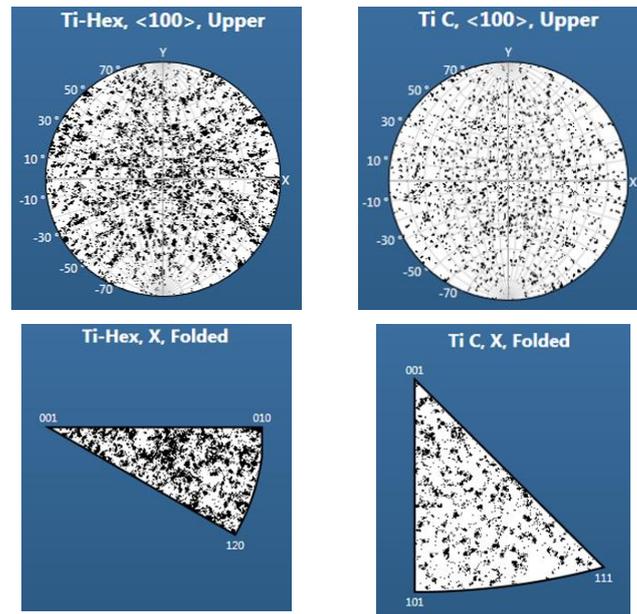


Figura 5.60 Figuras polar y figura polar inversa de a) Ti-Hex, b) TiC

En la figura 5.60 se muestran las imágenes correspondientes a las figuras polar y polar inversa para el titanio, izquierda, y el carburo de titanio, derecha. En

ellas se puede observar las orientaciones cristalográficas más comunes, quedando también evidenciado que para ambos casos no existe agrupación de puntos en ninguna zona concreta, por lo que claramente se vuelve a constatar que ni el material base ni los refuerzos presentan textura alguna, si bien es cierto que la cantidad de granos analizados es pequeña.

Para este mismo material formado por titanio reforzado con un 10% de partículas de TiC y sinterizado a la temperatura intermedia de 1250°C, se ha estudiado también una zona de detalles cercana a algunas de las mayores partículas de TiC observadas. La figura 5.61 muestra las imágenes de electrones y retrodispersados composicional y topográfica, a) y b) respectivamente. En la imagen b) aprecia más claramente el efecto tridimensional debido a la mayor dureza de las partículas de TiC, que ya se ha comentado, contrastándose de forma muy definida la zona de interfase de difusión Ti-TiC.

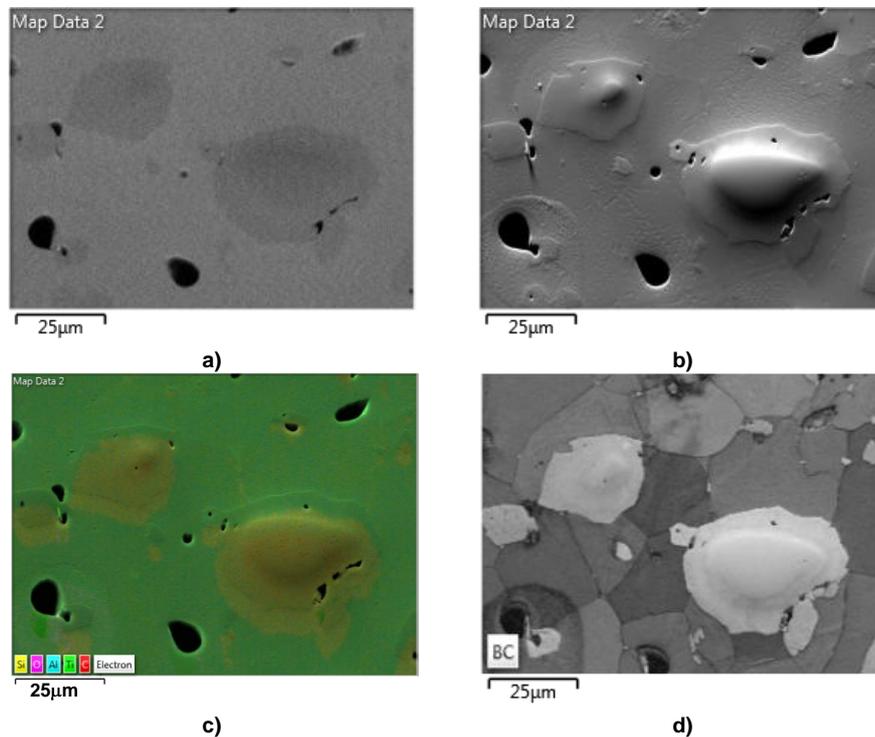


Figura 5.61. Material Ti+10%TiC (1250°C): a) Imagen composicional de electrones retrodispersados EBSD, b) Imagen topográfica de electrones retrodispersados EBSD, c) Imagen de microanálisis por energías dispersivas (EDS), c) Imagen de fases encontradas, d) Imagen de contraste de bandas.

En esta misma figura, la imagen c), muestra el resultado fruto del análisis por energías dispersivas de los diferentes elementos que componen el material,

esta imagen se complementa con el mapa composición de la figura 5.62. Y la imagen d) ofrece la imagen de contraste de bandas donde se aprecia muy claramente la forma y tamaño de los granos que conforman la microestructura del material.

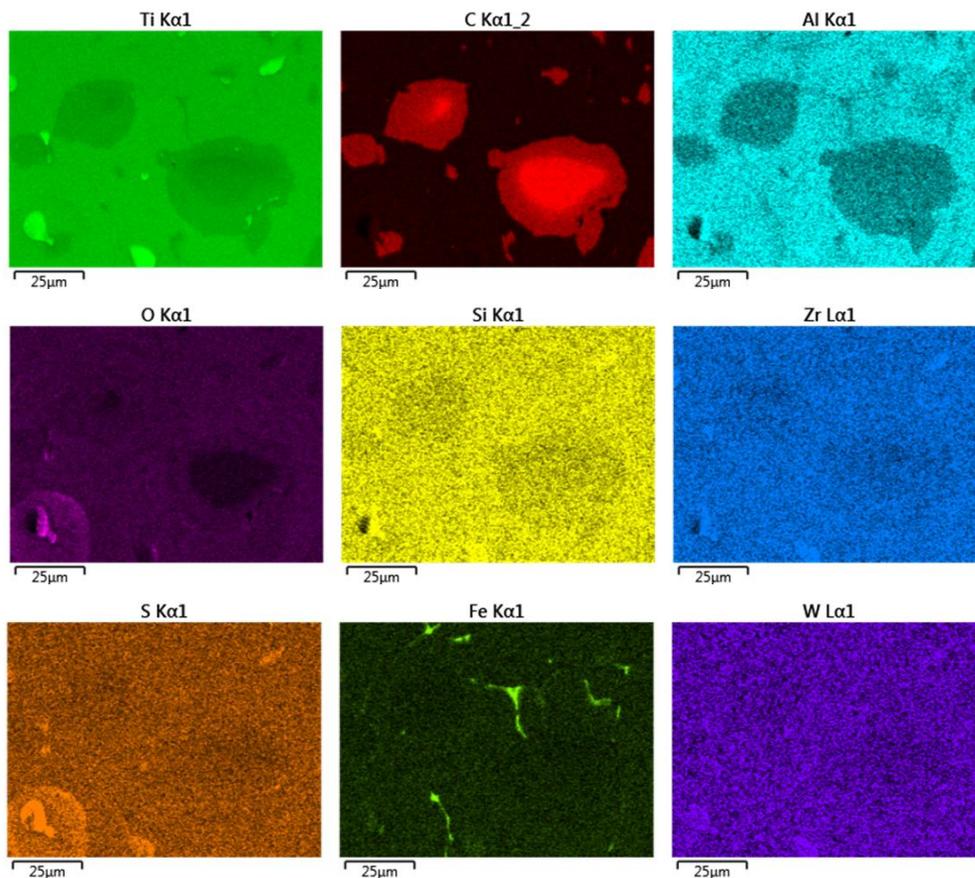


Figura 5.62. Material Ti+10%TiC (1250°C): Mapa composicional de la imagen de la Figura 5.61.

El mapa composicional muestra claramente las zonas en borde de grano en las que se ha detectado presencia de hierro en forma de eutéctico Ti-Fe, a pesar de que en EBSD no se detectó debido a su escasez.

La figura 5.63 muestra también el mapa de color de los ángulos de Euler y las figuras polares inversas para este detalle de observación, donde se sigue comprobando la aleatoriedad de las respectivas orientaciones cristalinas tanto del titanio como de las partículas de carburo de titanio, no existiendo, por tanto, formación de texturas como ya se ha comentado.

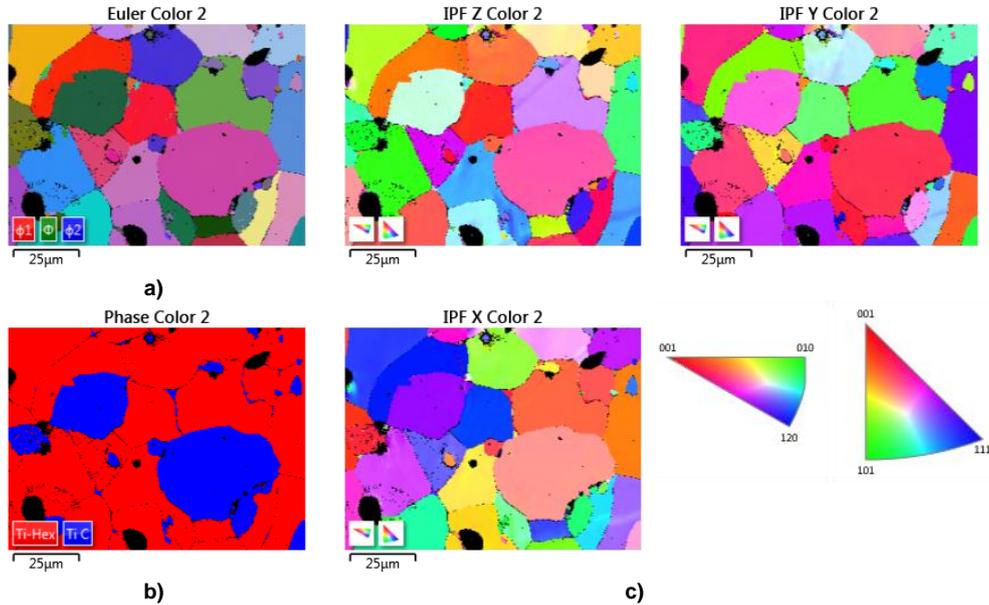


Figura 5.63. Material Ti+10%TiC (1250°C): a) Mapa de color de los ángulos de Euler, b) Imagen de las fases encontradas, c) Figuras polares inversas.

La tabla 5.7 presenta, para la zona de detalle analizada, el porcentaje de fases que han sido encontradas y da información sobre el error en su determinación mediante el MAD y el contraste de bandas.

Tabla 5.7. Material Ti+10%TiC (1250°C): Tabla en la que se muestra el porcentaje de fases encontradas y su resolución.

Phase Name	Phase Fraction (%)	Phase Count	Mean Band Contrast	Standard Deviation Band Contrast	Min Band Contrast	Max Band Contrast	Mean MAD	Standard Deviation MAD	Min MAD	Max MAD
Ti-Hex	71.45	43578	96.82	13.86	34.00	153.00	0.49	0.15	0.13	1.97
Ti C	23.69	14447	147.72	18.13	41.00	203.00	0.63	0.17	0.11	1.37
Zero Solutions	4.86	2965	69.10	25.94	0.00	215.00				

Por último, para este detalle a estudio, en la figura 5.64 se muestra la imagen EBSD en la que se han marcado algunos puntos ejemplo de obtención de líneas Kikuchi y de estructura cristalina encontrada. También se puede comprobar en los diferentes puntos que los valores de MAD son bastante correctos para todos los casos.

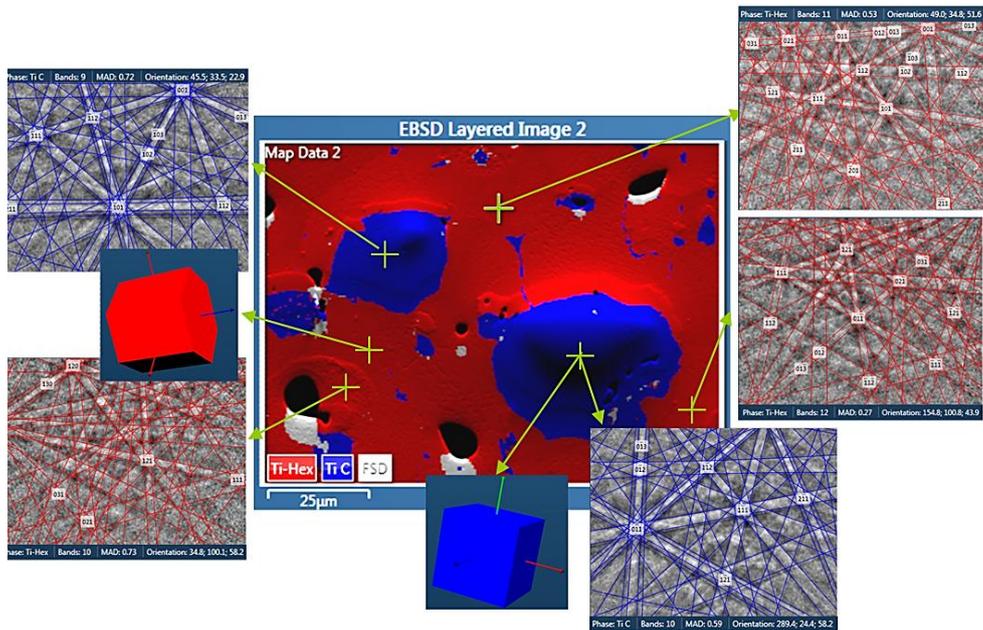


Figura 5.64. Material Ti+10%TiC (1250°C): Imagen EBSD de la zona estudiada y análisis de las líneas kikuchi en algunos de sus puntos.

Conclusiones parciales:

Con la adición de partículas de TiC se ha conseguido la obtención de un material compuesto en el que, en general, se observa una distribución de partículas y una porosidad uniformes. Cabe esperar pues una respuesta del material isotrópica, y este hecho se refuerza con los resultados obtenidos mediante EBSD.

En general pues, en las muestras reforzadas con partículas de TiC podemos observar en todos los casos que presentan una porosidad uniformemente distribuida a lo largo de toda la superficie, apareciendo tanto intergranularmente como transgranularmente, pero por otro lado también se observa que se concentra en mayor medida alrededor de las partículas de refuerzo, aumentando considerablemente en el caso de porcentajes de refuerzos más elevados.

El tamaño de grano de la matriz de titanio también se aprecia que se reduce ligeramente con el aumento del porcentaje de refuerzo adicionado, pasando de un tamaño de grano medio inicial de alrededor de unas 40µm para las muestras reforzadas con un 5% de TiC y sinterizadas a 1200°C, a un tamaño de alrededor de 35 µm para las muestras reforzadas con un 10%, y un tamaño de alrededor de 28 µm para las muestras reforzadas con un 15%.

Por otro lado el incremento en la temperatura de sinterización también provocó ligeros aumentos en los tamaños medios de los granos de las diferentes muestras, pero manteniendo la relación de tamaño en función del porcentaje de TiC adicionado.

Mediante el empleo de la microscopía electrónica y el uso de electrones retrodispersados se ha podido apreciar que en estos materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas de TiC, se observa una corona formada por una zona más clara alrededor de las partículas de TiC, y mediante el análisis por energías dispersivas se ha comprobado que efectivamente alrededor de las partículas existe una zona donde la composición del TiC varía, aumentando el porcentaje atómico de Ti que compone el compuesto. Este fenómeno se debe a que durante el proceso de sinterización se ha producido un fenómeno de difusión del titanio de la matriz hacia el interior de las partículas de TiC, de modo que el porcentaje atómico en el interior de las partículas de refuerzo es del 48%, y en la superficie de las partículas es del 36%. Adicionalmente, si se relaciona el porcentaje de refuerzo adicionado con el espesor de la capa de difusión obtenida se puede concluir que el espesor de la zona de difusión aumenta con el aumento del porcentaje de refuerzo.

J.B. Fruhauf describe el proceso de reacción entre la matriz de titanio y las partículas de carburo de titanio generando una capa de TiC_{1-x} , figura 5.65.a), y comenta el incremento de masa y volumen que experimentan las partículas mediante el esquema mostrado en la figura 5.65.b) (Fruhauf et al. 2012).

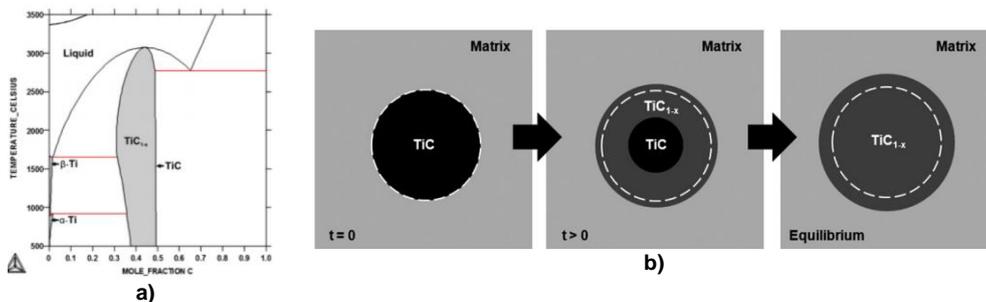


Figura 5.65. a) Detalle del diagrama de equilibrio Ti-C, b) Representación esquemática de la reacción química entre la matriz de titanio y una partícula esférica de TiC, donde se ha marcado el tamaño inicial de la partícula (Fruhauf et al. 2012).

Por último, tras el análisis de EBSD mediante microscopía electrónica FESEM se ha podido comprobar la equiaxialidad y tamaño de granos de la microestructura formada. Se ha podido comprobar también la homogénea distribución de la porosidad. Se concluye, además, que estos materiales no presentan ningún tipo de textura vinculada con la orientación preferente de sus estructuras cristalinas, ni el caso de la matriz de titanio ni en el de las partículas de TiC. Se puede comparar este resultado con el obtenido por J.B. Fruhauf para Ti+15%TiC de similares características procesado mediante extrusión (Fruhauf et

al. 2012), donde si se observa claramente textura derivada de este proceso de deformación plástica; o con el de Y.J. Chen en el que se procesa mediante ECAP (extrusión en canal angular) titanio puro (Chen et al. 2010), y T. Ungar o Hai-tao Jiang laminando en caliente (Ungar et al. 2008) y en frío respectivamente (Jiang et al. 2012).

5.3.2. MATERIALES REFORZADOS CON TiN

A continuación se muestran las imágenes correspondientes a las muestras obtenidas a partir de diferentes adiciones de partículas del compuesto TiN al titanio puro como material base.

En las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras adicionadas con un 5% volumétrico de partículas de TiN, figura 5.66, se observa un considerable nivel de porosidad, y esto se debe principalmente a que, además de la porosidad propia del proceso de fabricación pulvimetalúrgico hay que añadir la porosidad formada por las cavidades que dejaron las partículas de TiN al disolverse en la matriz. Así en la observación microscópica no se han podido observar partículas de TiN debido a su difusión y disolución, debiéndose tener en cuenta el pequeño tamaño de partícula que tenían, entorno a las 5 μm .

El tamaño medio de grano del titanio de la matriz en las muestras adicionadas con un 5% de nitruro de titanio estaba entorno a las 25 μm , y los granos siguen presentando una morfología del tipo equiaxial, con algunos bordes de grano formando líneas rectas.

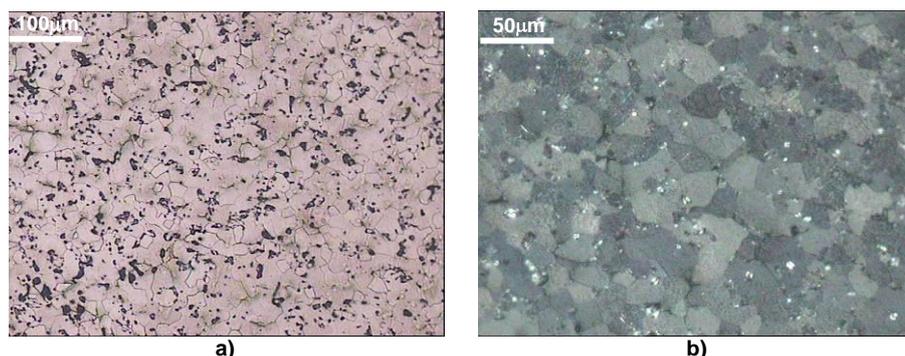


Figura 5.66. Muestras reforzadas con 5% de TiN y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200 luz polarizada.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, figura 5.67, se puede observar mejor la porosidad formada en las muestras y la aglomeración de impurezas que han quedado en los huecos producidos por la desaparición de las partículas de TiN, distinguiéndose también la fase blanquecina que nuevamente aparece en los bordes de grano de la matriz posiblemente debida también en este caso a impurezas de hierro.

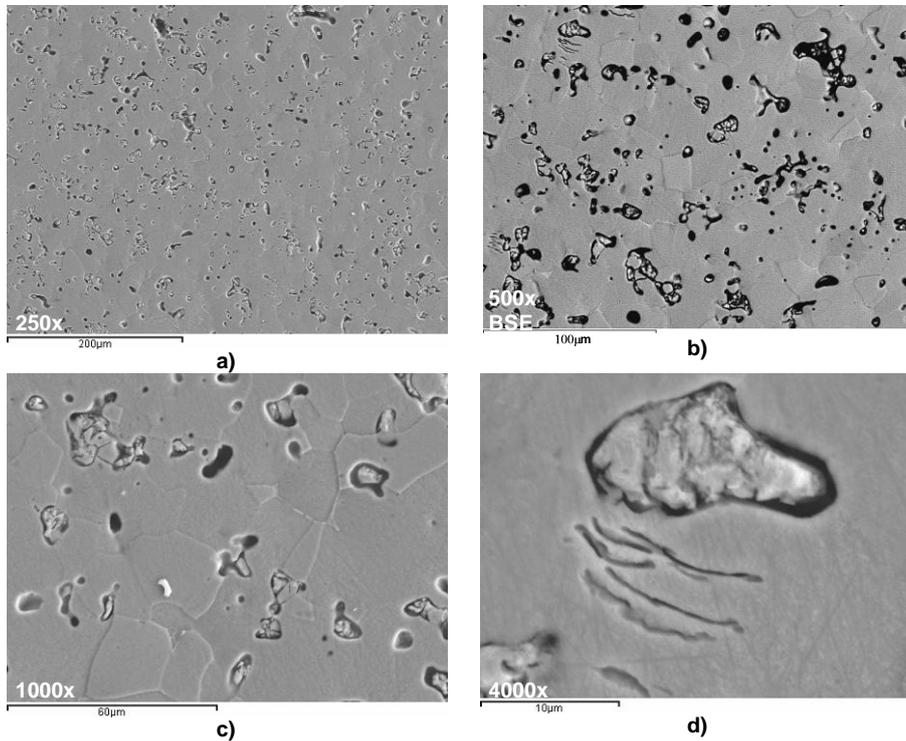


Figura 5.67. Muestras reforzadas con 5% de TiN y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general SEM x250, b) Aspecto general SEM x500 BSE, c) Detalle porosidad y cavidades SEM x1000 BSE, d) Detalle porosidad SEM x1000.

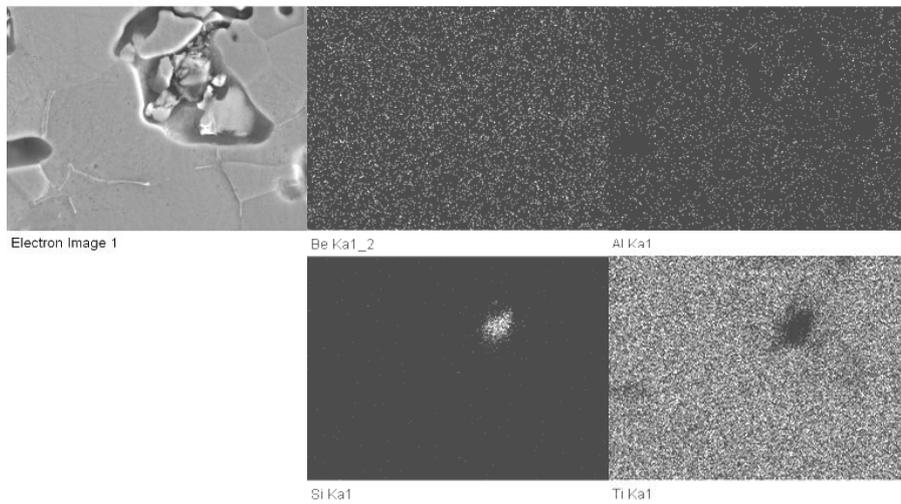


Figura 5.68. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica SEM de la muestra adicionada con 5% de TiN y sinterizadas a 1200°C

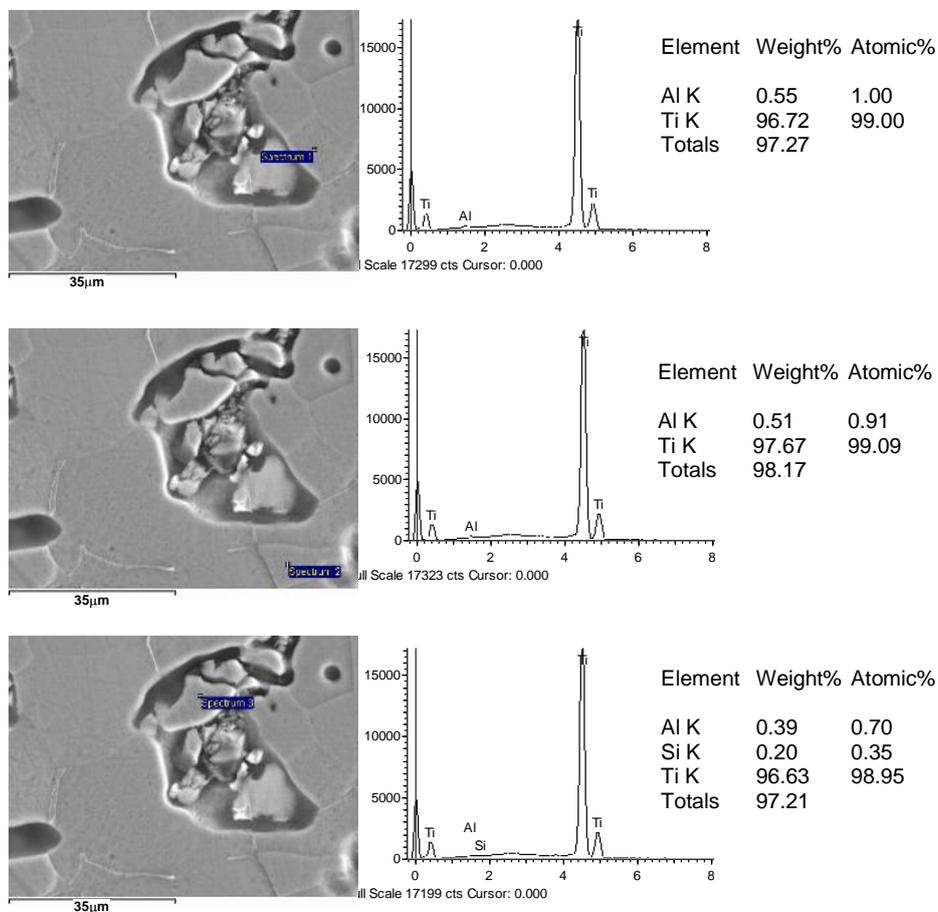


Figura 5.69. Análisis EDX a imagen de microscopía electrónica SEM de la muestra adicionada con 5% de TiN y sinterizada a 1200°C

En el análisis realizado mediante la técnica de obtención del mapa composicional de elementos y el empleo de EDX, figura 5.68 y 5.69, se puede observar como gran parte de las impurezas residuales en los huecos de las partículas de TiN, son impurezas de Si, posiblemente provenientes de la preparación metalográfica.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas en las muestras adicionadas con un 10% volumétrico de partículas de TiN, figura 5.70.

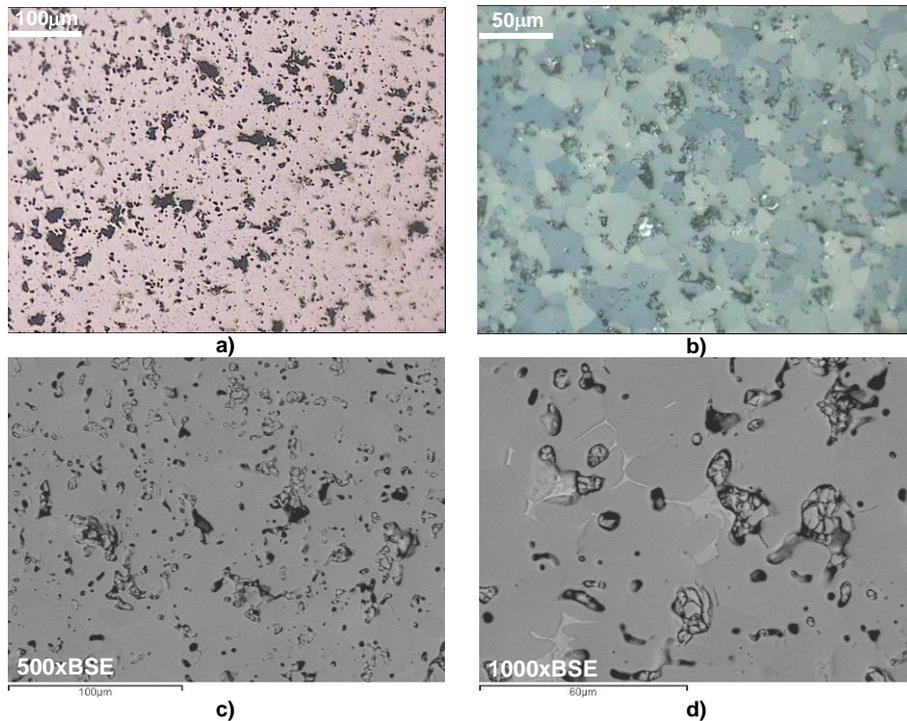


Figura 5.70. Muestras reforzadas con 10% de TiN y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200 luz polarizada, c) Aspecto general SEM x500 BSE, d) Detalle porosidad, cavidades y borde de grano SEM x1000 BSE.

En estas muestras también existe una disolución y difusión de las partículas de TiN en la matriz de titanio puro, lo que produce que aparentemente exista una mayor porosidad de la achacable al proceso de fabricación, debido a los huecos y vacantes que quedan en la superficie. Como en las muestras a las que se le añadió un menor porcentaje de refuerzo, la diferenciación se puede realizar teniendo en cuenta que la porosidad real, así como las zonas en las que se ha producido coalescencia de poros, tienen una morfología más redondeada o esférica.

En estas muestras el tamaño de grano medio de la matriz de titanio ha variado muy ligeramente respecto a las reforzadas con menor porcentaje de TiN, continuando con un valor en torno a las 25 μm, y sigue teniendo morfología equiaxial. Se podría considerar que no existe efecto afinador de grano por parte de las partículas de TiN debido a que estas se han disuelto.

En las muestras reforzadas con 10% de TiN observadas mediante microscopía electrónica de barrido, figura 5.70, se ha podido observar una mayor presencia de fase clara intergranular, que nuevamente analizada resulta ser eutéctico hierro – titanio (figura 5.71).

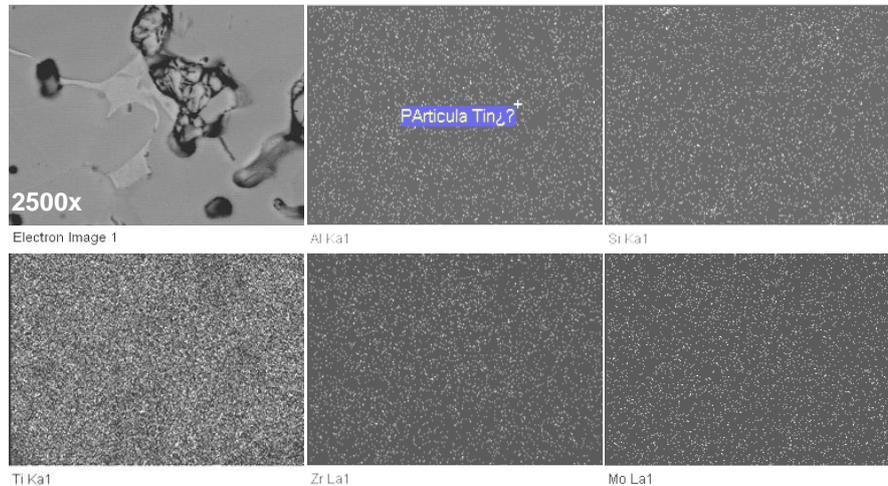


Figura 5.71. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica SEM de la muestra adicionada con 10% de TiN y sinterizadas a 1200°C

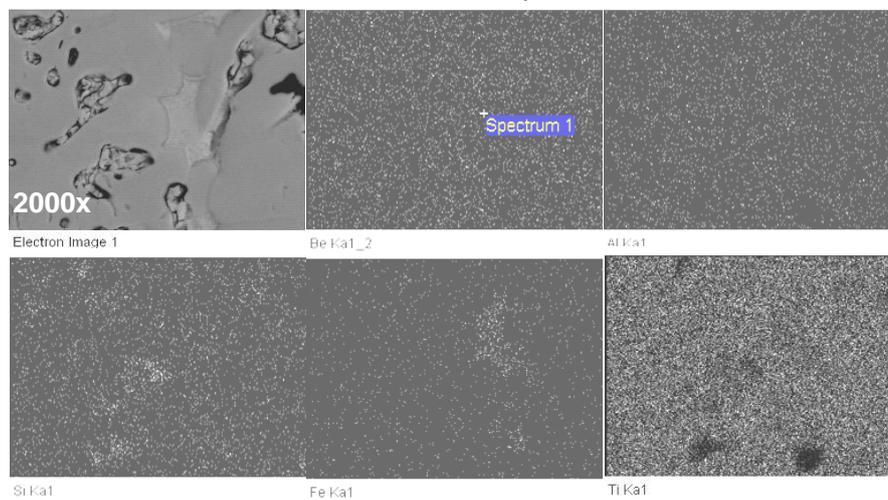


figura 5.72. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica SEM de la muestra reforzada con 10% de TiN y sinterizadas a 1200°C

El estudio mediante técnica de obtención de mapa composicional de elementos, figuras 5.71 y 5.72, ha revelado las zonas donde abunda la presencia de elementos contaminantes. Por un lado se ha revelado la presencia de Fe, que aparece en las fases claras intergranulares con formaciones eutécticas, y por otro lado se ha revelado también la presencia de partículas de Si, que probablemente provengan de impurezas restantes de la preparación metalográfica y que se han ido depositando en los huecos formados por la disolución de las partículas de TiN, figura 5.73.

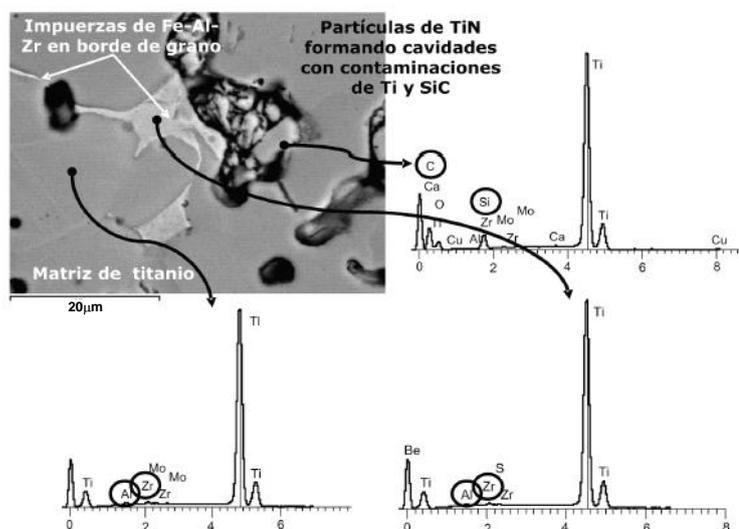


Figura 5.73. Imagen de electrones secundarios (SE-SEM) del compuesto Ti+10 % vol. TiN sinterizado a 1.200 °C . Se indican los espectros de energías dispersivas obtenidos en diferentes partes en los que se muestra la contaminación de los poros formados por la difusión del nitrógeno hacia la matriz por disolución del TiN.

En la figura 5.74 se muestra el diagrama de equilibrio Ti-Fe, donde se puede observar las diferentes fases que se pueden formar. Se aprecia que en la mayoría de los casos las posibles compuestos quedan a temperaturas relativamente próximas a las de fusión para las temperaturas de sinterización empleadas, por lo que es probable que se hayan difundido hacia la matriz de titanio variando ligeramente la aleación de la misma.

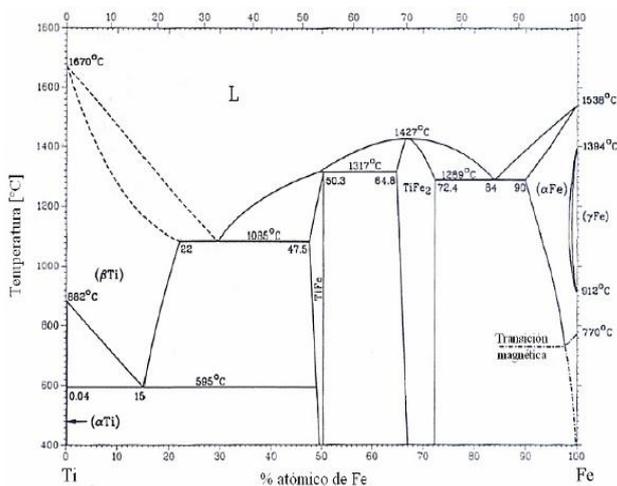


Figura 5.74. Diagrama de equilibrio Ti-Fe

Finalmente compararemos las imágenes observadas hasta el momento con las obtenidas en las muestras con los mayores porcentajes de partículas adicionadas, 15% volumétrico de TiN.

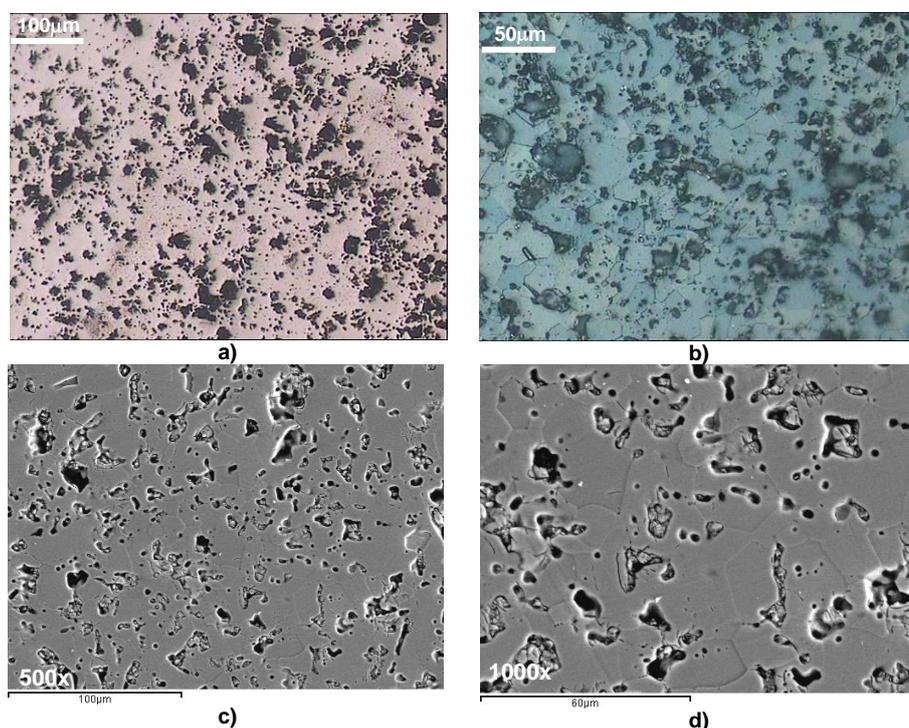


Figura 5.75 Muestras reforzadas con 15% de TiN y sinterizadas a 1200°C: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200 luz polarizada, c) Aspecto general SEM x500, d) Detalle porosidad, cavidades y borde de grano SEM x1000 BSE.

En estas imágenes obtenidas por microscopía óptica, figura 5.75 a) y b), si se aprecia un considerable mayor afinamiento del tamaño medio de grano de la matriz de titanio, que en estas muestras es de alrededor de unas 17 μm .

Y por otro lado observando la distribución de la porosidad, si parece poder observarse que los huecos dejados al difundirse las partículas de TiN se encuentran formando cavidades de mayores tamaños, lo que podría deberse a que en estas muestras si ha existido un cierto apelmazamiento de las partículas de refuerzo adicionado.

En las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica, figura 5.75 y 5.76, se observa mejor las cavidades o huecos dejados por las partículas de TiN al difundirse, y en los análisis composicionales se ha seguido observando la aparición de impurezas férricas, de silicio, e incluso de cobre, en algunas zonas. Aunque estas últimas se encuentran en los huecos dejados por el TiN y por lo tanto pueden ser resultado de contaminación durante la preparación.

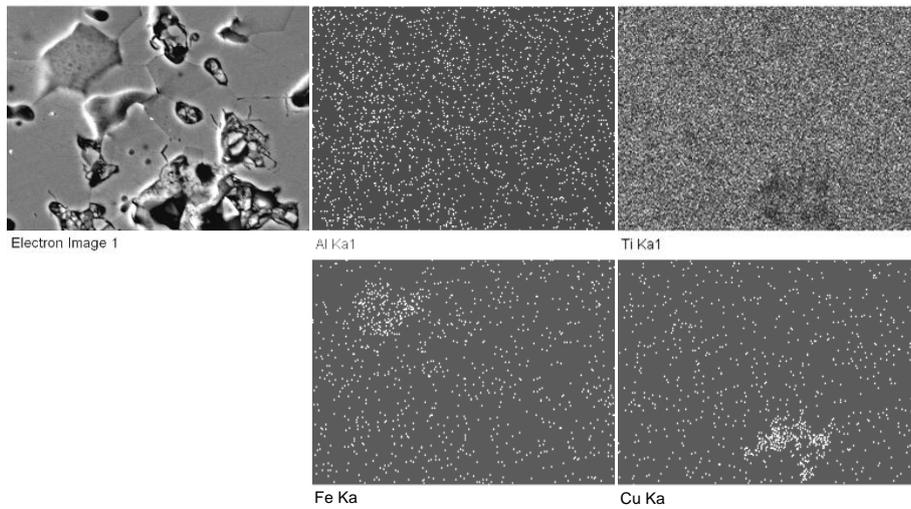


Figura 5.76. Mapa composicional obtenido por microscopía electrónica SEM de la muestra reforzada con 15% de TiN y sinterizadas a 1200°C

A continuación se muestran las imágenes correspondientes al estudio de EBSD mediante microscopía electrónica FESEM.

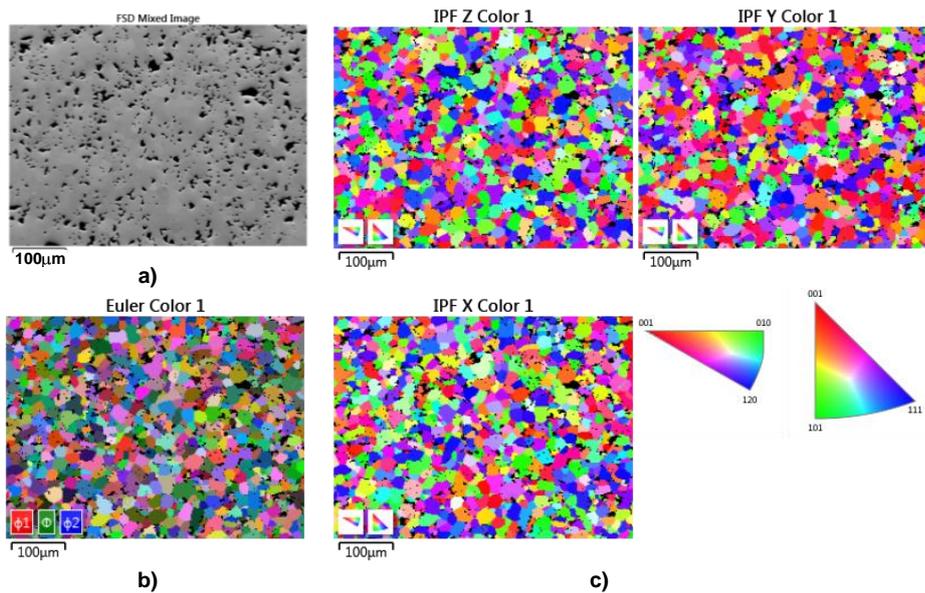


Figura 5.77. Material Ti+10%TiN (1250°C): a) Imagen de electrones retrodispersados EBSD (FSD, fooscatter diodes), b) Mapa de color de los ángulos de Euler, c) Figuras polares inversas.

La figura 5.77 muestra las imágenes de electrones retrodispersados, los mapas de color de los ángulos de Euler y las imágenes inversas de polos de una

zona a pocos aumentos. El objetivo de esta observación ha sido corroborar la distribución uniforme de la porosidad, la formación equiaxial de los granos y su tamaño, y finalmente la existencia o no de orientaciones cristalinas preferentes que pudieran indicar la formación de texturas en el material.

Se ha realizado un espectro generalizado de la imagen tomada para obtener el porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes detectados, los resultados se presentan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Material Ti+10%TiN (1250°C): Tabla de resultados del espectro generalizado de la imagen 5.77.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma
N	K series	64.72	0.08311	5.13	0.03
O	K series	53.86	0.18125	3.22	0.02
Al	K series	10.16	0.07296	0.41	0.00
Si	K series	3.25	0.02575	0.13	0.00
P	K series	0.63	0.00351	0.02	0.00
Ti	K series	2187.77	21.87772	90.89	0.03
Fe	L series	1.23	0.01227	0.13	0.03
W	M series	1.32	0.01325	0.07	0.01
Total:				100.00	

Se ha analizado el detalle de una zona a mayores aumentos, y en la figura 5.78 se puede observar la imagen de electrones secundarios y de contraste de bandas, a) y b) respectivamente, donde se puede contemplar con más detalle la morfología tanto de los granos formados como de los poros y cavidades que presentan estas muestras.

En la misma figura 5.78, la imagen c) muestra el mapa de color de los ángulos de Euler con una cierta tendencia azulada. Y la imagen de color de las principales fases encontradas, 5.78 d), quedando claramente revelada la presencia de hierro acompañando al titanio.

En la imagen de color de fases se incluye en la leyenda los compuesto TiN y Ti₂N debido a que se introdujo su estructura cristalina en el estudio para intentar localizar restos de estos compuestos en el material procesado, pero puede comprobarse que en la imagen no se identifica ninguno de los dos, y que aunque parece que si se detectaron en un muy bajo porcentaje tal como se indica en la tabla de fases 5.9, la misma tabla muestra un MAD excesivamente alto, lo que indicaría un elevado grado de error en esta detección.

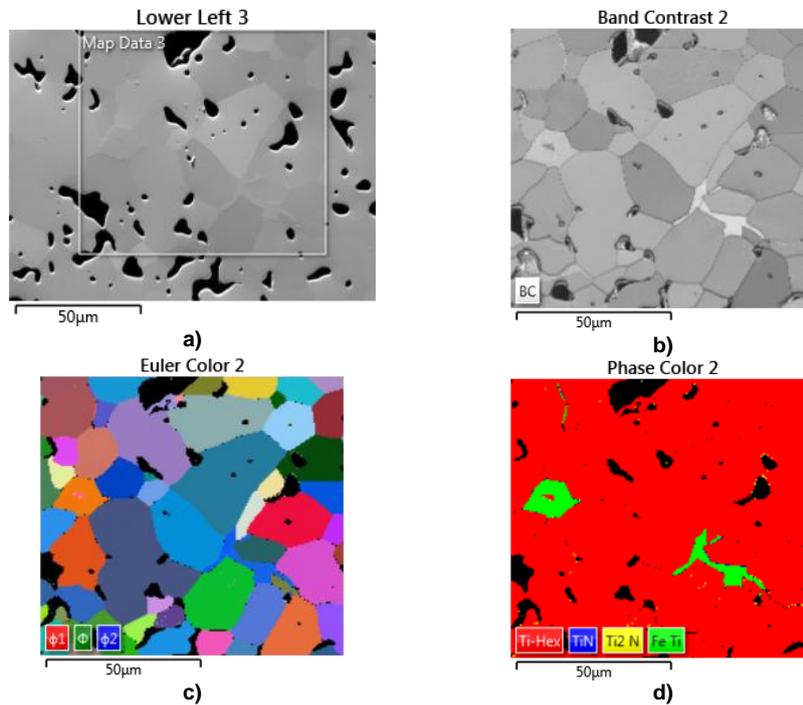


Figura 5.78. Material Ti+10%TiN (1250°C): a) Imagen de electrones retrodispersados EBSD (FSD), b) Imagen de contraste de bandas , c) Mapas de color de ángulos de Euler y d) Imagen de color de fases.

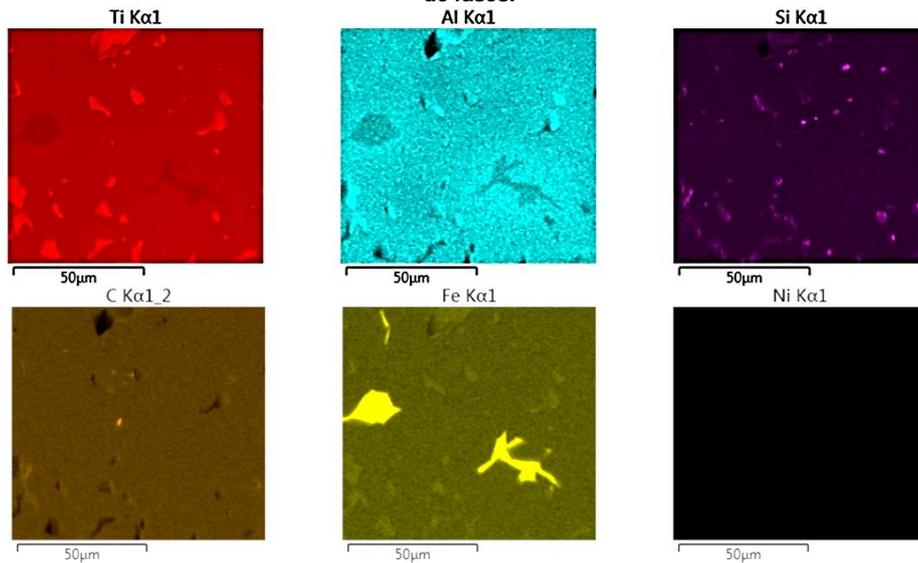


Figura 5.79. Material Ti+10%TiN (1250°C): Mapa composicional de la imagen de la Figura 5.78.

Para esta zona de detalle se ha realizado un análisis composicional, cuyo resultado es el mostrado en la figura 5.79. Y en él puede corroborarse nuevamente, que parecen acumularse formaciones eutécticas de contaminantes féreos en borde de grano.

La figura 5.80 muestra la imagen EBSD de la zona a estudio en la que se han marcado algunos puntos ejemplo de obtención de líneas Kikuchi y de estructura cristalina encontrada. También se puede comprobar en los diferentes casos que los valores de MAD son bastante correctos para todos los casos.

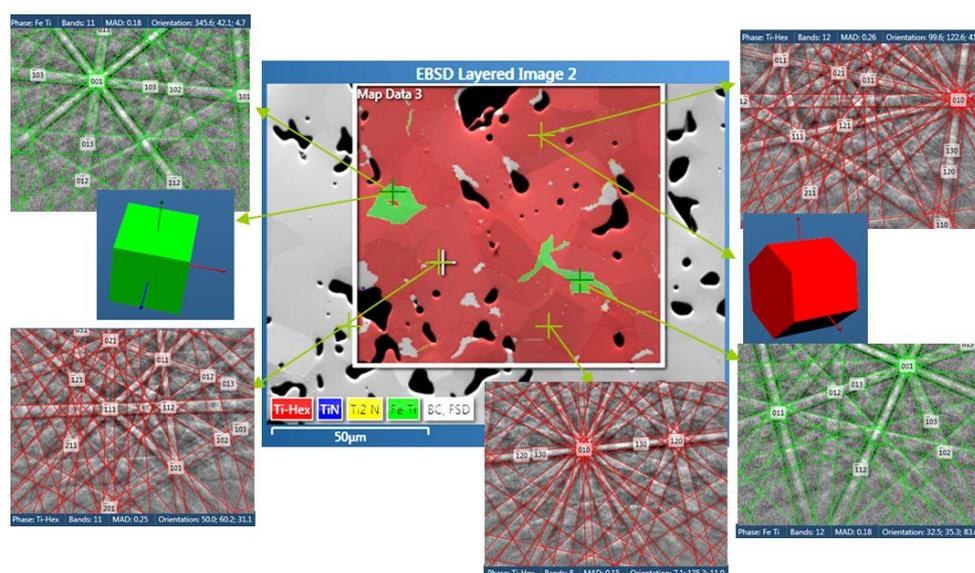


Figura 5.80. Material Ti+10%TiN (1250°C): Imagen EBSD de la zona estudiada y análisis de las líneas kikuchi en algunos de sus puntos.

En la tabla 5.9 se ofrece información sobre el porcentaje de fases que han sido encontradas y sobre el error en su determinación mediante el MAD y el contraste de bandas.

Tabla 5.9. Material Ti+10%TiN (1250°C): Tabla en la que se muestra el porcentaje de fases encontradas y su resolución.

Phase Name	Phase Fraction (%)	Phase Count	Mean Band Contrast	Standard Deviation Band Contrast	Min Band Contrast	Max Band Contrast	Mean MAD	Standard Deviation MAD	Min MAD	Max MAD
Ti-Hex	90.57	32130	161.31	15.25	46.00	240.00	0.21	0.09	0.06	1.92
TiN	0.06	21	162.00	32.18	39.00	192.00	1.42	0.31	0.93	2.00
Ti ₂ N	0.23	80	127.33	30.78	43.00	199.00	1.04	0.35	0.25	1.96
Fe Ti	2.84	1007	196.84	16.93	112.00	234.00	0.20	0.05	0.09	1.07
Zero Solutions	6.31	2238	100.03	51.76	0.00	252.00				

En la figura 5.81 se puede observar las imágenes correspondientes a las figuras polar y polar inversa para las diferentes fases detectadas en las muestras analizadas. En ellas se puede observar las orientaciones cristalográficas más comunes, quedando también evidenciado que para todos los casos no existe agrupación de puntos en ninguna zona concreta de forma predominante, por lo que claramente se vuelve a constatar que ni el material base ni el resto de fases formadas presentan textura alguna u orientación preferente.

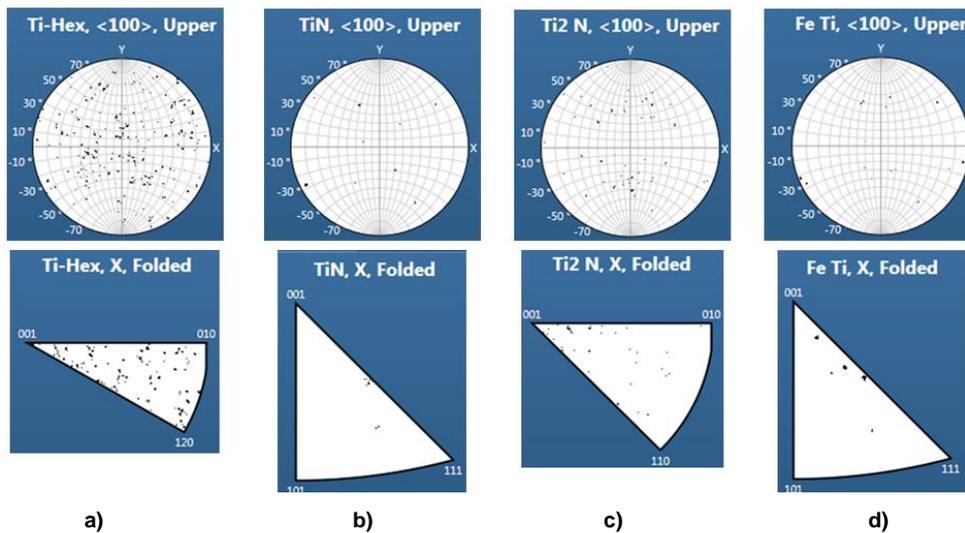


Figura 5.81. Figuras polar y figura polar inversa de a) Ti-Hex, b) TiN, c) Ti_2N , d) Fe Ti

Conclusiones parciales:

En general se aprecia una porosidad elevada, y uniformemente distribuida, para los materiales obtenidos con las adiciones de partículas de TiN. Esto es debido a que, a la porosidad propia del proceso pulvimetalúrgico sin etapas de postprocesado, se une la porosidad formada por las cavidades resultantes de la difusión de las partículas de TiN hacia la matriz. Pero por otro lado, fruto de esta disolución del nitrógeno en el titanio se ha provocado un efecto de ligera aleación de la matriz de titanio que será el responsable del endurecimiento de estos materiales, tal como revelaban los análisis de dureza, microdureza y nanoindentación, así como de su buena propiedad tribológica de tasa de desgaste baja.

Respecto a los granos de la matriz de titanio han revelado morfología equiaxial para todos los porcentajes de adición, y parece deducirse un ligero efecto de reducción de su tamaño para mayores cantidades de partículas incorporadas. Parece que en las primeras fases de la sinterización, las partículas de TiN hayan podido actuar con un cierto efecto afinador de grano, pero finalmente con el transcurso del tiempo se han terminado disolviendo.

Y por otro lado, los análisis EBSD realizados mediante FESEM han revelado que los materiales obtenidos mediante la adición de partículas de nitruro de titanio a la matriz de titanio no han dado lugar a formaciones de estructuras cristalinas preferentes, no presentando ningún tipo de textura vinculada ni al procesado ni a los tratamientos térmicos recibidos. Como tampoco presentan textura las formaciones eutécticas encontradas en borde de grano.

La adición de nitruro de titanio como elemento de refuerzo de la matriz de titanio implica, como se aprecia en el diagrama de equilibrio entre el titanio y el nitrógeno, la formación del nitruro en un amplio rango de composiciones de nitrógeno, entre el 11 y 23% en peso. Además el nitrógeno presenta una importante solubilidad tanto en la fase β , alrededor del 1.9% máximo, como de la fase α donde presenta una solubilidad máxima del 8% a 1050°C, lo que facilita la disolución del nitruro añadido y por tanto la obtención mayoritaria de fase α -Ti(N) junto restos de TiN.

Debe tenerse en cuenta que la adición de N al Ti, generalmente, supone una estabilización de la fase α -Ti hexagonal cuando el contenido en nitrógeno no es muy elevado, pues mayores contenidos pueden formar in situ el compuesto Ti-TiN. Sin embargo, la adición de estabilizadores de la fase β -Ti como el Fe, Mn y Cr disminuyen la temperatura de fusión del titanio y promueven la formación de transformaciones eutécticas y eutectoides. Cuando el contenido de estos estabilizadores resulta inferior al 0.1% su influencia sólo se percibe en la formación de la fase β -Ti en borde de grano para los compuestos reforzados con TiN, aunque también resulta apreciable estas formaciones con otras partículas de refuerzo que rodea la práctica totalidad de los granos y que puede ser la causa de la mayor fragilidad de estos materiales.

De alguna forma la adición de las partículas de refuerzo potencia la estabilización de esta fase β -Ti en borde de grano, pues aun estando presente también cuando se sinteriza la matriz de titanio, ésta no llega a rodear por completo los granos de la fase α -Ti y ello explicaría la mayor resistencia a flexión encontrada cuando no se refuerza la matriz sobre todo para el refuerzo con TiN.

5.3.3. MATERIALES REFORZADOS CON TiSi₂

La figura 5.82 muestra imágenes de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente, del material obtenido a partir de la adición del 5% de partículas de TiSi₂ a la matriz de titanio y sinterizado a 1200°C. En las imágenes puede apreciarse la distribución uniforme de las partículas, lo que indica que no ha habido apelmazamientos ni aglomeraciones, y que se ha logrado un material homogéneo.

De igual modo se aprecia que la porosidad propia del proceso pulvimetalúrgico también se distribuye de forma generalizada uniformemente, pero que a ésta se une una porosidad o cavidades localizadas en el interior de las

partículas resultantes de la reactividad del TiSi_2 con la matriz tras la sinterización. Esta porosidad o cavidades internas serán formaciones debidas al denominado efecto Kirkendall, motivadas por la mayor velocidad de difusión del silicio hacia la matriz de titanio que de forma inversa.

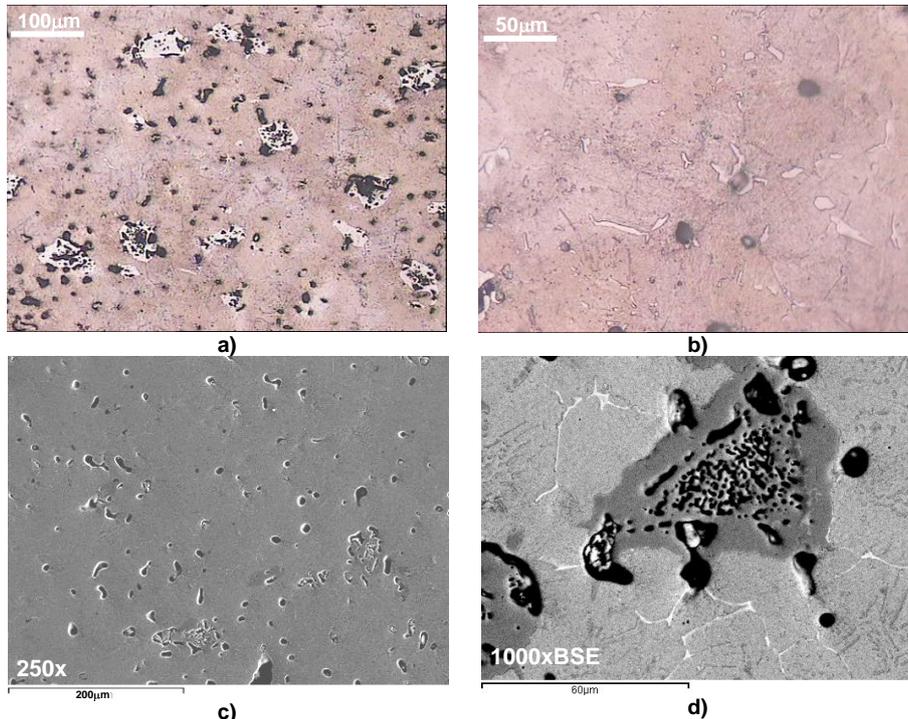


Figura 5.82. Muestras reforzadas con 5% de TiSi_2 y sinterizadas a 1200°C : a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x200, c) Aspecto general SEM x250, d) Detalle partícula y bordes de grano SEM x1000 BSE.

El tamaño de grano del titanio de la matriz es de en torno a 30 micras, y presenta una forma equiaxial. Mientras que las partículas embebidas en la matriz presentan el mismo tamaño aproximado que en su estado original como TiSi_2 .

En las imágenes de microscopía electrónica también se revelan estas fases claras de microscopía óptica, con un significativo esponjamiento en su interior, y que ahora se muestran en tonos más oscuros, debido al diferente peso atómico de las partículas y de la matriz; que se observa mejor mediante las imágenes de electrones retrodispersados, figura 5.82 d).

Estas fases claras corresponden al producto de reacción de las partículas de TiSi_2 con la matriz de titanio al ser sometidas a las temperaturas de sinterización, como se ha comentado, y corresponden con nuevas partículas reaccionadas de Ti_5Si_3 , que como puede observarse en las imágenes han quedado en su contorno bien integradas en la matriz, tanto mediante anclaje químico como mecánico.

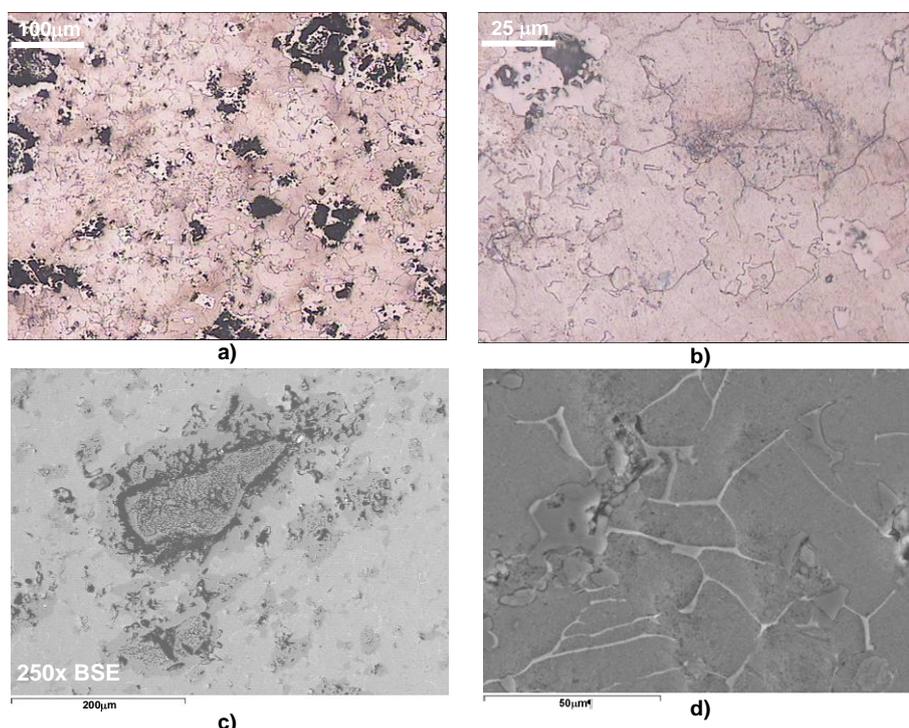


Figura 5.83. Muestras reforzadas con 10% de $TiSi_2$ y sinterizadas a $1200^{\circ}C$: a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x400, c) Detalle de partícula SEM x250 BSE, d) Detalle bordes de grano SEM x1000.

La figura 5.83 muestra el material al que se le adicionó un 10% de partículas de $TiSi_2$ y se sinterizó a $1200^{\circ}C$. La imagen a) muestra las fases claras de la microestructura con una porosidad tipo esponjoso, mientras que las imágenes b) y c), muestran este mismo tipo de fases con porosidades más cavernosas. Mediante microscopía electrónica se ha observado que la formación de cavidades alrededor de las partículas originales de $TiSi_2$, también es del tipo denominado cavernoso, figura 5.83.c).

También en las imágenes de microscopía electrónica se puede apreciar mejor la formación de ciertas fases en borde de grano que se revelan en tonos más claros, figura 5.83.d), y como sucedía en los anteriores materiales estudiados corresponderán a formaciones eutécticas a partir de impurezas férricas. La figura 5.84, muestra un análisis composicional en el que se identifica las zonas donde se encuentra localizado el silicio y el titanio.

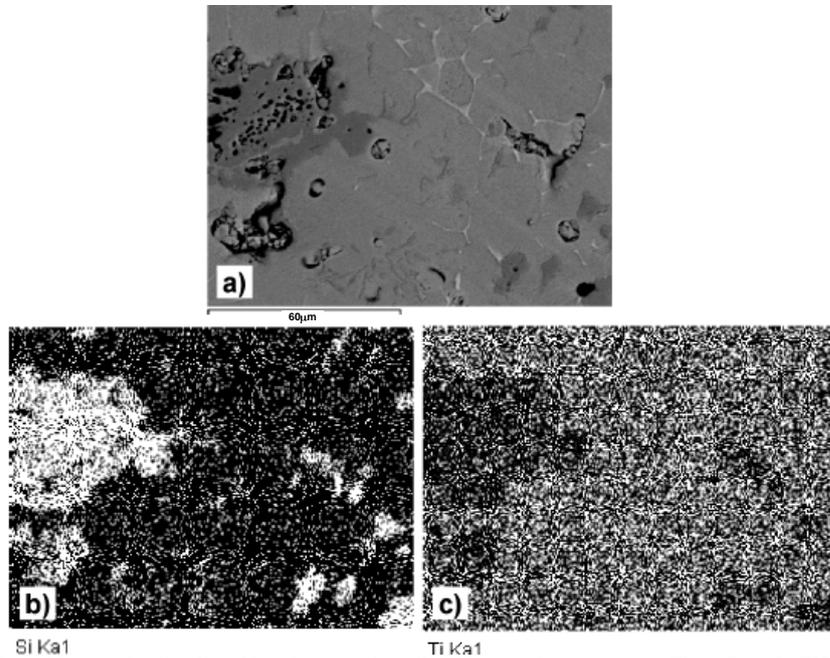


Figura 5.84. Mapas de distribución elemental realizados en el compuesto Ti + 15 % de TiSi_2 sinterizado a $1.200\text{ }^\circ\text{C}$. a) Imagen de electrones retrodispersados analizada; b) Mapa del silicio; y c) Mapa del titanio.

La figura 5.85 muestra las imágenes de microscopía óptica del material al que se le adicionó un 15% de partículas de TiSi_2 y se sinterizó a 1200°C , y la figura 5.86 las observaciones resultantes de microscopía electrónica. Como se aprecia en las imágenes, la porosidad generalizada es mayor con el mayor incremento de porcentaje de adición de partículas, principalmente debido a que a la porosidad del proceso pulvimetalúrgico se une la derivada de los procesos de difusión por efecto Kirkendall.

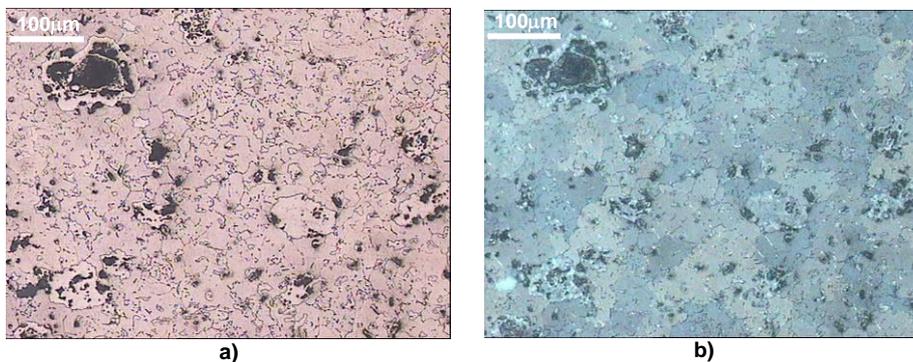


Figura 5.85. Muestras reforzadas con 10% de TiSi_2 y sinterizadas a 1200°C : a) Aspecto general MO x100, b) Aspecto general MO x100 luz polarizada.

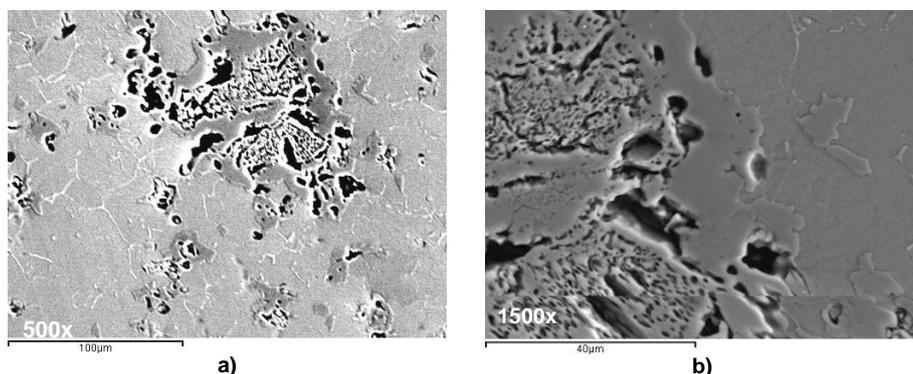


Figura 5.86. Muestras reforzadas con 10% de TiSi_2 y sinterizadas a 1200°C : a) Detalle de partícula SEM x500 BSE, b) Detalle del interior y la interfase de una partícula SEM x1500.

La figura 5.87 muestra una ampliación de la interfase entre las partículas esponjadas y la matriz de titanio. En principio se esperaba que la zona interior de las partículas hubiera quedado formada por el compuesto TiSi , y la zona periférica de interfase por el compuesto Ti_5Si_3 , pero los análisis que se realizaron mediante EBSD confirman que, en todo caso, la difusión ha transformado íntegramente la partícula original de TiSi_2 en Ti_5Si_3 . En esta imagen se aprecia mejor la formación compacta que ha resultado en la zona de interfase, y el buen anclaje mecánico que ésta ha producido.

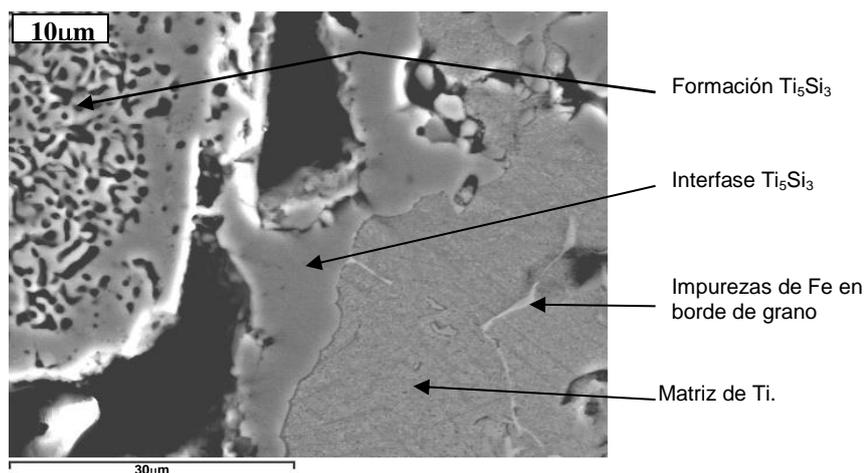


Figura 5.87. Imágenes de microscopía electrónica SEM de las muestras reforzadas con 15% de TiSi_2 y sinterizadas a 1200°C

El estudio de EBSD mediante microscopía electrónica FESEM de la muestra de titanio a la que se incorpora un 10% de partículas de TiSi_2 , sinterizada a la temperatura intermedia de 1250°C , se recoge en la figura 5.88, donde se muestra las imágenes composicional y topográfica de electrones retrodispersados, a) y b) respectivamente, y donde puede comprobarse nuevamente la buena distribución

de las partículas a lo largo de la matriz. En la imagen b) puede verse el efecto tridimensional de la superficie donde se aprecia levemente el bajorrelieve que presentan las partículas de Ti_5Si_3 debido al proceso de desbaste y pulido, por estar “esponjadas” y haber ofrecido menos resistencia al desgaste abrasivo que la matriz.

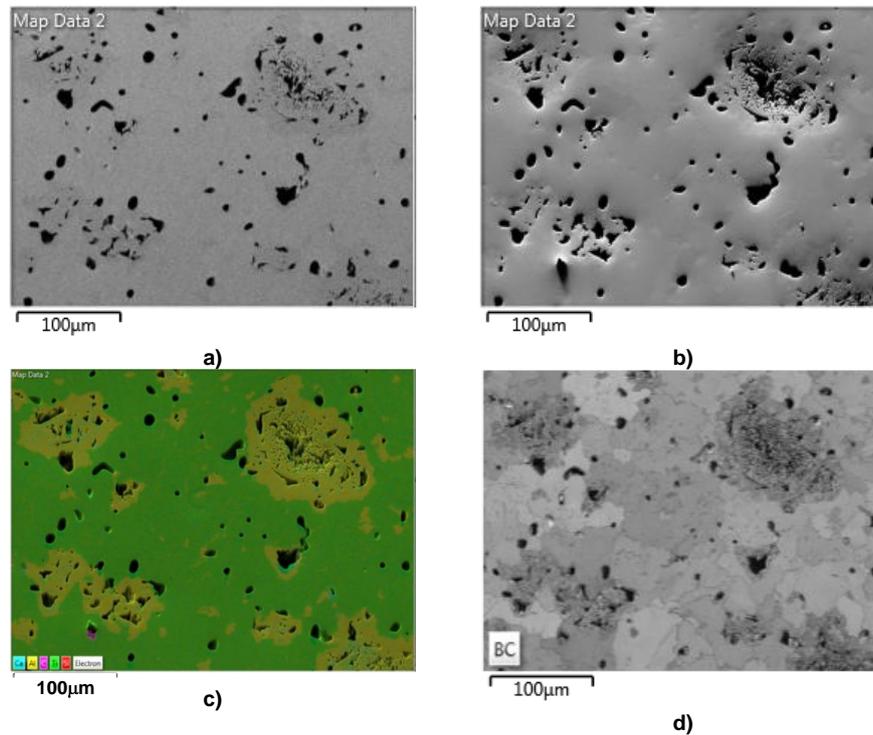


Figura 5.88. Material Ti+10%TiSi₂ (1250°C): a) Imagen composicional de electrones retrodispersados EBSD, b) Imagen topográfica de electrones retrodispersados EBSD, c) Imagen de microanálisis por energías dispersivas (EDS), d) Imagen de contraste de bandas.

En esta misma figura 5.88, la imagen c), muestra el resultado fruto del análisis por energías dispersivas de los diferentes elementos que componen el material, y esta imagen se complementa con el mapa composicional de la Figura 5.82. La imagen d) ofrece la imagen de contraste de bandas donde se aprecia muy claramente la forma y tamaño de los granos que conforman la microestructura del material. En esta imagen se aprecia claramente el mayor tamaño de las partículas respecto al tamaño de grano de la matriz.

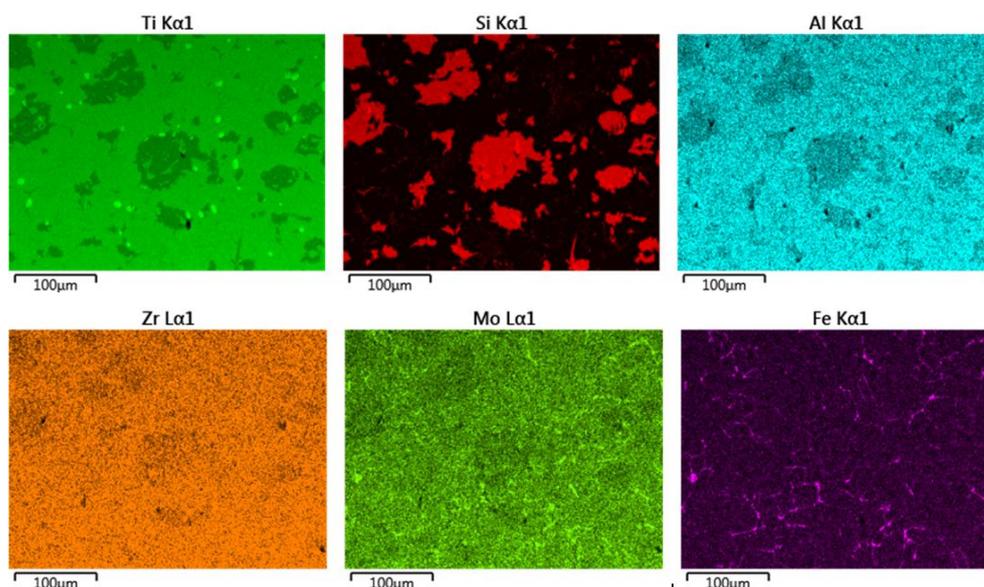


Figura 5.89. Material Ti+10%TiSi₂ (1250°C) segunda zona de estudio: Mapa composicional.

Se ha realizado un espectro generalizado de la imagen tomada en la figura 5.89 para obtener el porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes detectados, los resultados se presentan en la tabla 5.10. Tal como era de esperar, pues no se ha utilizado como elementos de aleación, el contenido en Zr y Mo es insignificante, y el Al y Fe detectados resultan de la contaminación del Ti y del TiSi₂ principalmente.

Tabla 5.10. Material Ti+10%TiSi₂ (1250°C): Tabla de resultados del espectro generalizado de la imagen 89.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma
Al	K series	10.35	0.07431	0.41	0.00
Si	K series	144.72	1.14674	5.56	0.01
Ti	K series	2143.86	21.43859	93.54	0.03
Fe	L series	3.06	0.03064	0.31	0.02
Zr	L series	1.61	0.01610	0.08	0.01
Mo	L series	1.91	0.01910	0.09	0.01
Total:				100.00	

La figura 5.90 muestra el mapa de color de los ángulos de Euler y las figuras polares inversas para la imagen de la figura 5.89, donde se comprueba la aleatoriedad de las respectivas orientaciones cristalinas tanto del Ti como de las partículas de Ti₅Si₃, no existiendo, por tanto, formación de texturas tampoco para este material estudiado.

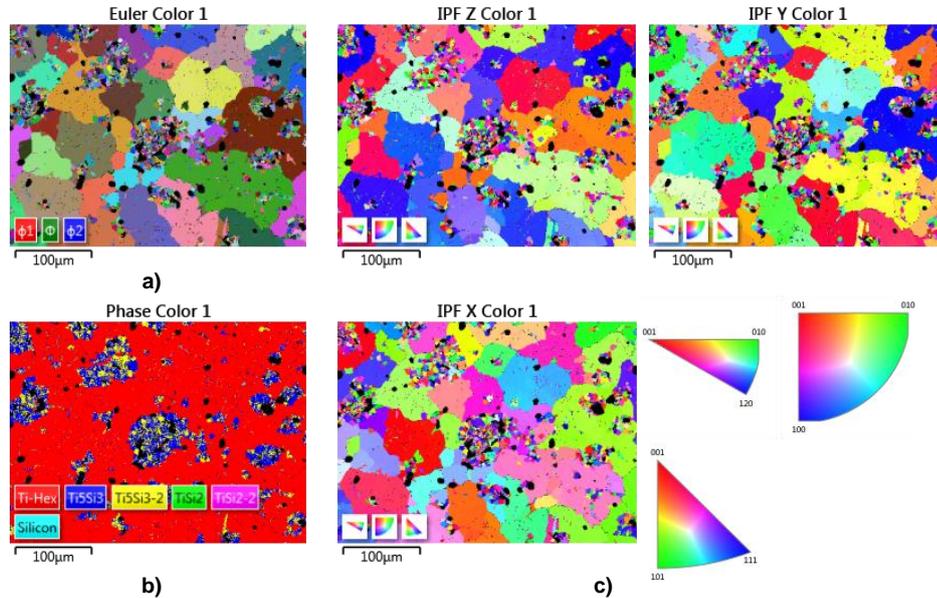


Figura 5.90. Material Ti+10%TiSi₂ (1250°C): a) Mapa de color de los ángulos de Euler, b) Imagen de las fases encontradas, c) Figuras polares inversas.

La fase TiSi₂ puede encontrarse formado dos tipos de estructuras cristalinas, una metastable denominada C49 y la estable C54, pero ninguna de las dos ha sido detectada mediante este análisis. Para la fase Ti₅Si₃ también se han introducido dos tipos de parámetros cristalinos diferentes que puede presentar este compuesto, ambos hexagonales y del mismo grupo espacial, y ambos han sido detectados. Estas dos formaciones diferentes correspondientes al Ti₅Si₃ se pueden distinguir en la imagen de color de fases en colores azul y amarillo, figura 5.90 b).

Tabla 5.11. Material Ti+10%TiC (1250°C): Tabla en la que se muestra el porcentaje de fases encontradas y su resolución.

Phase Name	Phase Fraction (%)	Phase Count	Mean Band Contrast	Standard Deviation Band Contrast	Min Band Contrast	Max Band Contrast	Mean MAD	Standard Deviation MAD	Min MAD	Max MAD
Ti-Hex	77.05	88269	132.36	13.29	27.00	189.00	0.56	0.12	0.19	1.99
Ti ₅ Si ₃	10.48	12002	111.87	16.41	30.00	157.00	0.58	0.13	0.24	1.89
Ti ₅ Si ₃ -2	6.42	7359	110.46	16.07	27.00	156.00	0.59	0.15	0.21	1.96
TiSi ₂	0.05	54	106.96	32.68	23.00	164.00	0.98	0.35	0.47	1.85
TiSi ₂ -2	0.12	139	109.09	25.13	26.00	154.00	1.06	0.32	0.55	1.98
Silicon	0.38	440	108.57	23.87	26.00	209.00	0.72	0.25	0.31	1.79
Zero Solutions	5.50	6300	62.97	30.91	0.00	228.00				

La información sobre el porcentaje de fases que han sido detectadas y el error obtenido en su determinación se recogen en la tabla 5.11. Puede confirmarse nuevamente que las dos fases correspondientes al $TiSi_2$, estable y metaestable, han presentado una fracción muy baja de detección y así mismo ambas con un error de detección, MAD, excesivamente alto, por lo que puede concluirse que en realidad estas fases no están presentes en el material final.

Por último, para esta imagen de la figura 5.89, se muestra la imagen EBSD en la que se han marcado algunos puntos ejemplo de obtención de líneas kikuchi y de estructura cristalina encontrada, figura 5.91. También se puede comprobar en los diferentes casos que los valores de MAD son bastante correctos en todos los puntos.

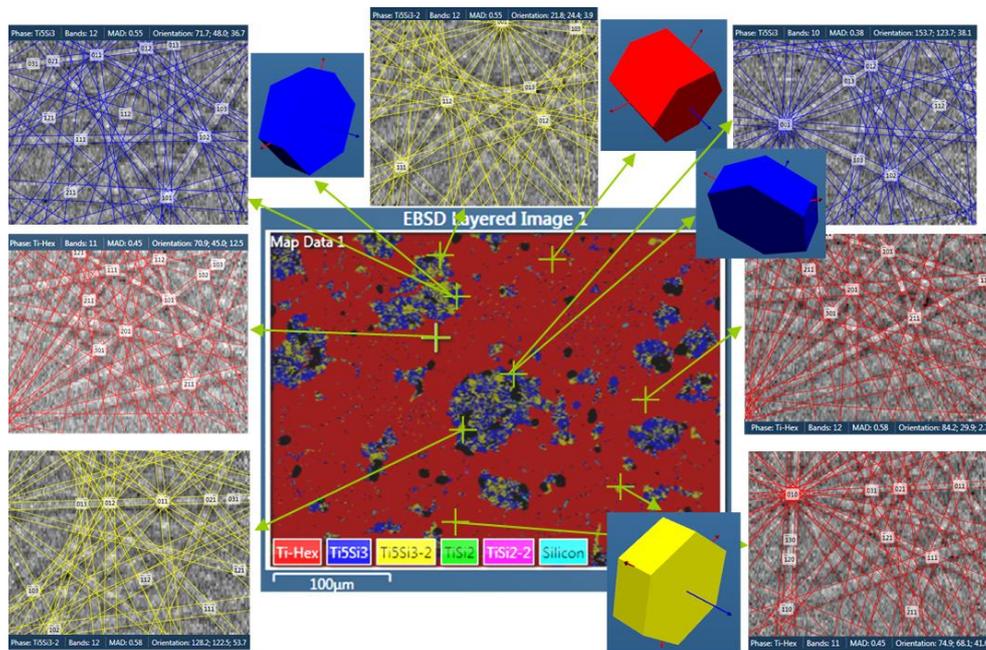


Figura 5.91. Material Ti+10%TiSi₂ (1250°C): Imagen EBSD de la zona estudiada y análisis de las líneas kikuchi en algunos de sus puntos.

La figura 5.92 presenta las imágenes correspondientes a las figuras polar y polar inversa de las fases identificadas, en este caso el titanio, y las dos tipos de formación de Ti_5Si_3 serán las que mayor peso tengan. En ellas se puede observar las orientaciones cristalográficas más comunes, quedando también evidenciado que para todos los casos no existe agrupación de puntos en ninguna zona concreta, por lo que claramente se vuelve a constatar que ni el material base ni las partículas presenta textura alguna.

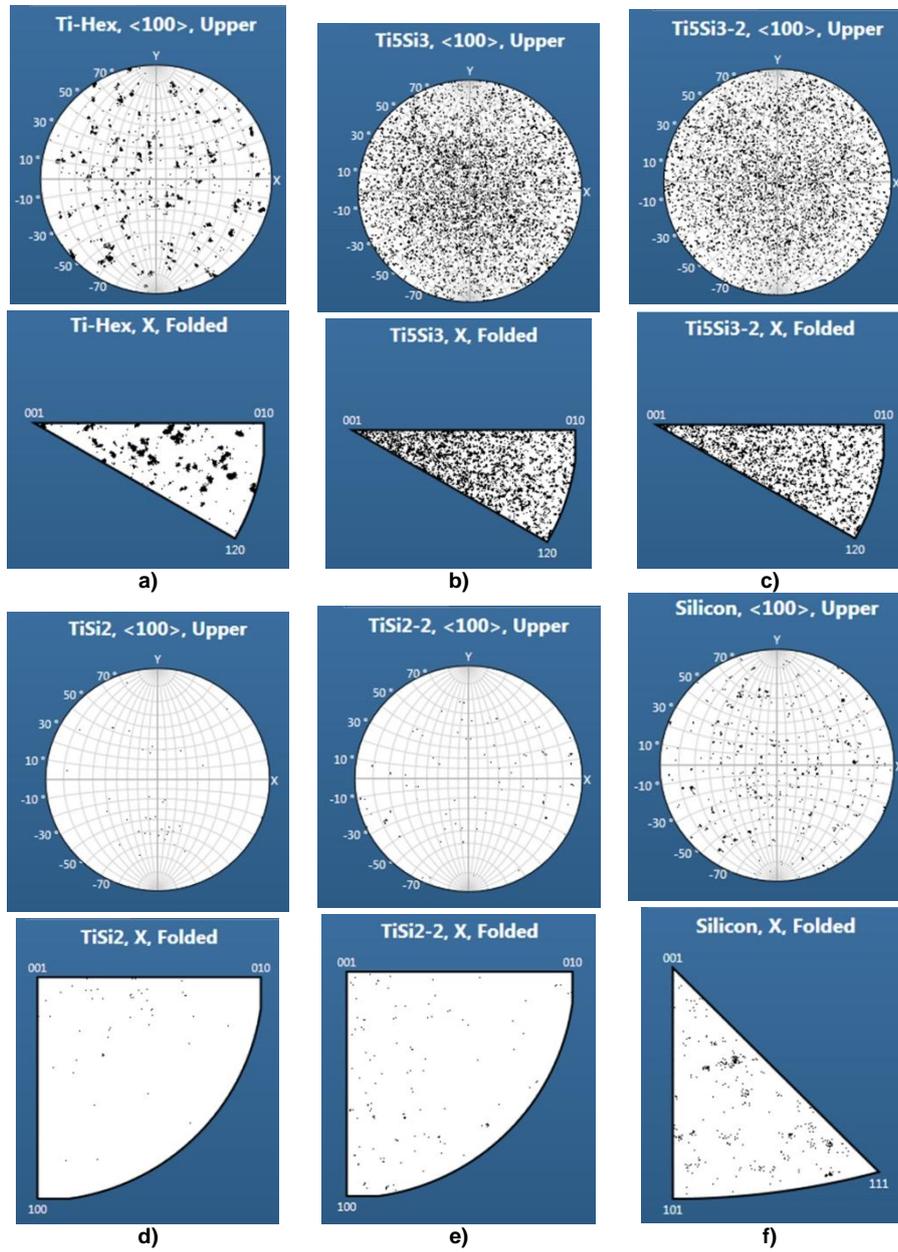


Figura 5.92. Figuras polar y figura polar inversa de a) Ti-Hex, b) Ti_5Si_3 , c) Ti_5Si_3-2 , d) $TiSi_2$, e) $TiSi_2-2$, f) Si.

Conclusiones parciales:

El material resultante presenta una composición bastante homogénea, con una distribución tanto de partículas como de porosidad muy uniforme en general. No se han detectado apelmazamientos en las partículas, ni para las de mayor tamaño ni en las de menor.

El tamaño de grano del titanio que compone la matriz es prácticamente el mismo en el caso de todas las adiciones de $TiSi_2$, por lo que no se observó ningún efecto de afinamiento de grano con la incorporación de este material.

Las partículas resultantes tras el proceso de sinterización han quedado formadas por el compuesto Ti_5Si_3 , debido al enriquecimiento en silicio experimentado con la difusión del silicio hacia la matriz. Hay que tener en cuenta que el $TiSi_2$ tiene una temperatura de fusión de $1480^{\circ}C$, excesivamente cercana a las temperaturas empleadas en la sinterización, mientras que el Ti_5Si_3 tiene una temperatura de fusión de $2130^{\circ}C$, lo que le volvió mucho más estable.

También ha sido muy significativa la morfología presentada por estas partículas de reacción, con una formación de porosidad o cavidades internas, fruto del efecto Kirkendall de migración de los átomos de silicio a mayor velocidad de difusión hacia la matriz de titanio que en sentido inverso. Este mismo efecto justifica, por otro lado, la zona compacta de interfase en la que se ha combinado la difusión de ambos elementos en sentidos contrarios.

Debido a la aparición a esta nueva porosidad por efecto Kirkendall, sumada a la del propio proceso pulvimetalúrgico, se ha podido comprobar que cuanto mayor ha sido la adición de partículas a la matriz, mayor ha resultado la porosidad final global, lo que ha tenido una considerable influencia en el resto de propiedades estudiadas para estos materiales.

Por otro lado, la formación del intermetálico Ti_5Si_3 no debería a priori mermar las propiedades generales del compuesto respecto al $TiSi_2$, pues se obtiene una buena adherencia, a pesar de la porosidad interna producida, y su valor de nanodureza y microdureza son considerablemente elevadas.

Mediante los estudios realizados con microscopía óptica y EBSD se concluye que en estos materiales tampoco se revela formación de textura ni orientaciones cristalinas preferentes, ni en los granos que conforman la matriz ni en las partículas resultantes de Ti_5Si_3 , en el interior de las cuales se presenta una gran variedad de orientaciones diferentes, incluso en la zona más compacta de la interfase.

Finalmente, en relación a la técnicas microscópicas empleadas, la técnica de EDX ha permitido análisis composicionales de fases y elementos de gran interés, y la técnica de EBSD ha resultado una herramienta de investigación válida para poder determinar la existencia de texturas y de orientaciones cristalinas preferentes para el caso de los materiales estudiados. La importancia de conocer

la existencia de posibles estructuras cristalinas referentes está relacionada con la isotropía del material y su comportamiento, ya que, por ejemplo es conocido que para el caso del titanio cp existen diferencias tanto en nanodureza como en módulo elástico para diferentes orientaciones, siendo mayores para granos con orientaciones cercanas al plano basal, como comentan estudios de Fizanne y Panda (Fizanne et al. 2014, Panda et al. 2014). C. Fizanne-Michel comenta además que la sensibilidad a la orientación cristalina es mayor, para el caso estudiado, en la dureza que en el módulo elástico, y que éste puede presentar resultados superiores a los obtenidos mediante otro tipo de ensayos mecánicos.

5.3.4. ANÁLISIS MEDANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y TERMOGRAVIMETRÍA(TG)

En el presente apartado se analizan los resultados de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría realizados sobre las muestras de titanio adicionadas con un 10% de los tres tipos de partículas y sinterizados a temperaturas intermedias de 1250°C, por ser los materiales que, en general, mejores propiedades han presentado. Mediante este estudio se podrá conocer y estudiar la respuesta que presentan estos materiales frente a la temperatura. En las gráficas de la figura 5.86 se puede diferenciar entre las curvas de calentamiento en color rojo y las de enfriamiento en color azul.

En el caso de todas las muestras se aprecian picos exotérmicos alrededor de los 600°C. Según algunos autores estos podrían deberse a reacciones exotérmicas entre el titanio y gases residuales (Luangvaranunt, Pripanapong 2012). También hay investigadores que atribuyen los picos en torno a los 600°C a la oxidación del polvo o a su interacción con el crisol (Bolzoni et al. 2012). E incluso en los casos en los que han existido proceso de deformación plástica se atribuyen estas temperaturas a procesos de alivio de tensiones y fenómenos de recristalización (Contieri et al. 2010). Por otro lado analizando bibliografía, existe una amplia referencia para los casos de aleaciones de titanio y aluminio, y la mayoría de los estudios coinciden en señalar la aparición de picos exotérmicos entorno a los 700°C debido a la formación de la fase α_2 de Ti_3Al (Sun et al. 2015, Bolzoni et al. 2013). Por otro lado a temperaturas ligeramente inferiores, alrededor de 660°C, también se indica que según el diagrama Ti-Al (Murray 1987) puede comenzar la formación de diferentes aluminuros de titanio como el $TiAl$ y $TiAl_3$ adicionalmente al Ti_3Al (Bolzoni et al. 2013). Pero en el caso de los materiales de esta tesis, no parece que puede esperarse este tipo de formaciones debido al bajo porcentaje de aluminio presente.

También para todas las muestras analizadas, se observan picos endotérmicos pasados de los 800°C que se deberán al cambio alotrópico que se sabe sufre el titanio para temperaturas cercanas a este valor (883°C) (Bolzoni et al. 2014, Bolzoni et al. 2012).

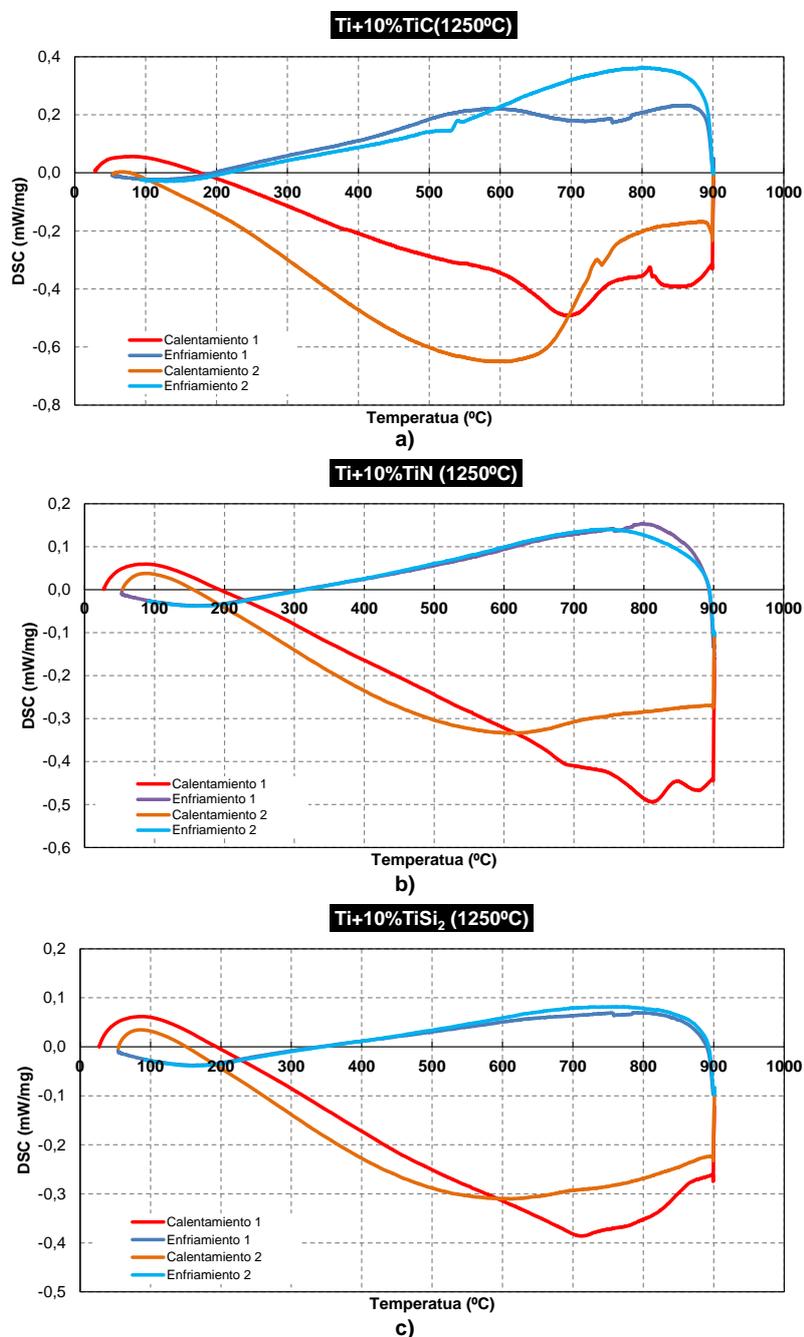


Figura 5.86. Curvas DSC de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) para: a) Ti+10%TiC, b) Ti+10%TiN, c) Ti+10%TiSi₂.

Para el caso concreto de la muestra de Ti+10%TiC, Figura 5,86 a), en la curva de calentamiento apreciamos adicionalmente a los picos ya comentados un ligero cambio de pendiente sobre los 400°C. La oxidación térmica del carburo de titanio, TiC, ha sido estudiada y es conocido que pueden aparecer picos debidos a este fenómeno entorno a los 400°C, como podría ser el caso que no ocupa (Biedunkiewicz et al. 2007).

En el caso de la muestra de Ti+10%TiN, se contrasta a través de la segunda derivada, DDSC, que parece existir un ligero cambio de pendiente a partir de los 500, y autores como Li atribuyen un posible pico endotérmico a esta temperatura a la existencia de TiH₂ (Li et al. 2015).

Y finalmente para la muestra de Ti+10% TiSi₂ parece apreciarse otro pico entre los 600 y 700°C, que podría deberse, según Liu al inicio de formación de fases Ti-Si como la del Ti₅Si₃ (Liu et al. 2013).

Sin embargo, en todos los casos, y principalmente en TiC y TiSi₂, se aprecia una importante diferencia entre el primer y el segundo calentamiento fruto de la reacción entre las partículas y la matriz, tal como Jianjun indica. De este modo el segundo calentamiento sólo manifiesta una continuidad en la reacción en las partículas y la transformación alotrópica de los 800°C.

A continuación en la figura 5.87 se muestra los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para los tres tipos de materiales. En rojo se ha representado el doble ciclo térmico aplicado de 50 a 900°C.

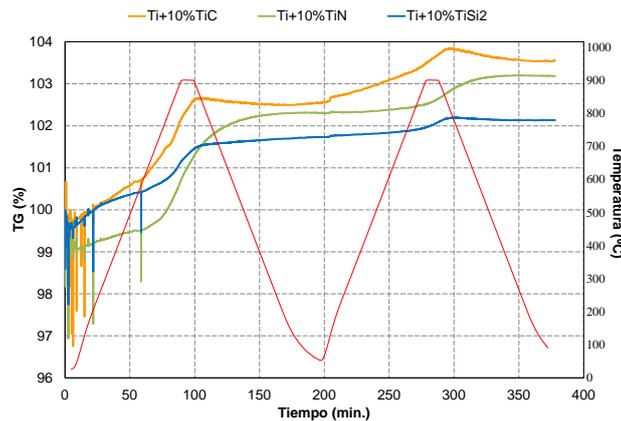


Figura 5.87. Curvas del análisis termogravimétrico.

En todos los casos se ve un incremento de masa durante el primer calentamiento, seguido de un periodo constante durante el enfriamiento y un nuevo incremento durante el segundo calentamiento seguido nuevamente de un periodo constante durante el segundo enfriamiento. Se aprecia en todos los casos que el incremento de masa durante el primer calentamiento es considerablemente mayor que durante el segundo, siendo mayores las pendientes observadas. Los

incrementos de masa experimentados por estos materiales serán debidos a la oxidación de los mismos, en especial a la formación de rutilo en el titanio (Schulz et al. 2011).

En caso del material adicionado con TiC, la masa experimenta un incremento de 2,65% durante el primer calentamiento al que se le suma un 1,20% adicional durante el segundo, teniendo un incremento total del 3,85% para el ciclo térmico aplicado, este material resulta ser el más reactivo. Por su parte, el material adicionado con TiN muestra un incremento de masa de un 2,33% durante el calentamiento inicial seguido de un 0,87% posterior, lo que supone para todo el doble ciclo un incremento total del 3,20%. Y finalmente, el material adicionado con TiSi₂ ha mostrado un aumento del 1,57% durante el primer calentamiento, y ha seguido mostrando cierto incremento durante la etapa de enfriamiento, posiblemente por la formación de SiO₂, que se acentúa durante el segunda calentamiento hasta un 0,62% adicional, y finalmente el incremento de masa total que ha experimentado ha resultado del 2,18%.

Así pues vemos que los incrementos de masa totales han sido de un 3,85% para Ti+TiC, un 3,20% para Ti+TiN y un 2,18% para el Ti+TiSi₂. Siendo el caso del material compuesto mediante la adición de TiC el más reactivo tal como cabía esperar (Biedunkiewicz et al. 2007), y el compuesto formado por Ti₅Si₃, el menos reactivo tal como podía esperarse también a la vista del diagrama de equilibrio, por el gran punto de fusión que muestra este compuesto, pero sobre todo por la obtención de óxidos compuestos TiO₂+SiO₂. Es conocido también que aunque estequiométricamente existe la posibilidad de que se forme Ti₂N o Ti₅N₂, las fases estables durante etapas de calentamiento son las de Ti y TiN, y son las que finalmente se forman en trabajos realizados con Ti reaccionando con N₂ a temperaturas entre 800°C y 1100°C (Li et al. 2015). En el caso de estos materiales vemos que el incremento de masa es más gradual a lo largo del tiempo con una curva más suavizada.

De todos modos, señalar que el ensayo se ha realizado en bajo vacío y no se ha potenciado en ningún caso la obtención de óxidos en superficie, lo que cae fuera del alcance de esta investigación.

En la actualidad se está trabajando en el análisis de más materiales mediante esta técnica pues ha demostrado arrojar información que puede ser de bastante utilidad una vez interpretada. Y por otro lado, se sigue trabajando en búsqueda bibliográfica para tratar de comprender mejor los fenómenos que están sucediendo y son mostrados mediante esta técnica para los materiales de la presente tesis.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Se presentan las conclusiones obtenidas a partir de estas investigaciones.

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

- En primer lugar se ha podido concluir que la vía pulvimetalúrgica convencional de mezcla, compactación y sinterización de polvos ha resultado adecuada para la presente investigación.
- Los tipos de polvo de partida de los diferentes materiales empleado, formas y tamaños, han permitido su procesabilidad por esta vía. Y los parámetros de procesado, tales como método de mezclado, tiempo de mezcla, tipo de compactación y presiones empleadas, proceso de sinterizado y ciclos térmicos aplicados, han resultado adecuados para la obtención de los materiales investigados en la presentes tesis.
- Se ha logrado una correcta distribución uniforme de las partículas por toda la matriz, y la porosidad residual obtenida ha resultado, también, uniformemente distribuida, por lo que se concluye que estos materiales tendrán un buen comportamiento isotrópico en general.

- El material resultante, mediante el presente proceso, se ha mostrado homogéneo a nivel macroscópico y microscópico, y se ha evidenciado la no existencia de texturas, ni formación de orientaciones cristalinas preferentes, ni en la matriz ni en el interior de las partículas resultantes.
- En lo referente a la adición de diversos porcentajes de compuestos de titanio a una matriz de titanio puro, se concluye que, con carácter general, pequeñas cantidades de adición de refuerzo, en torno al 10%, son las más favorables.
- Respecto a la influencia de la variación de temperatura de sinterización para la obtención de los diversos materiales procesados, se concluye que temperaturas en torno a los 1250°C se presentan como óptimas para este proceso.

A continuación se muestran pormenorizadamente las conclusiones particulares para cada uno de los materiales obtenidos con la adición de los diferentes compuestos estudiados, tomando como comparativa el material estándar de la matriz de titanio puro sin adicionar.

6.2. CONCLUSIONES PARTICULARES

6.2.1. Materiales obtenidos mediante adición de partículas de TiC

Mediante la adición de partículas de TiC a la matriz de titanio se ha logrado la obtención de un material compuesto que, por lo general, ha mejorado las propiedades respecto a la matriz de titanio puro sin reforzar.

La reactividad experimentada por las partículas de TiC, durante la etapa de sinterización, ha producido que exista cierta difusión de carbono hacia la matriz de titanio y viceversa, provocando la formación de una interfase, en la zona externa de las partículas de TiC, con una menor composición de carbono que en el centro de las mismas. Durante estos fenómenos de difusión el volumen de las partículas ha experimentado un ligero aumento, y esto provoca un efecto endurecedor en la matriz de titanio que rodea a estas partículas. La actuación como refuerzo para la matriz, junto a este endurecimiento inducido, y la porosidad residual obtenida, serán principalmente los fenómenos que justifiquen la mayoría de las caracterizaciones realizadas y que se pasan a comentar en detalle:

- En los estudios de porosidad estos materiales han aumentado ligeramente la porosidad del titanio sin adiciones procesado bajo los mismos parámetros. Se observa, por otro lado, que la porosidad en estas muestras para mayores porcentajes de adición manifiestan una cierta concentración alrededor de las partículas de TiC, por lo que se concluye que la porosidad aumentará ligeramente con los porcentajes de partículas incorporadas.

- Así pues, los materiales compuestos reforzados con TiC, por presentar una moderada porosidad, serán de los que mayores densificaciones presenten, cercanas a la conseguida con el titanio puro sin reforzar. Esto se deberá a que el tamaño medio de las partículas de TiC es ligeramente inferior a las de titanio, y junto a su dispersión de tamaños, ha favorecido el reacomodamiento de los polvos durante la etapa de compactación. Se concluye, así mismo, que existirá una relación directa entre la densificación y el aumento de la temperatura de sinterización, para el rango utilizado.
- Por otro lado, estos materiales han experimentado contracciones, en concordancia, similares a las del titanio sin adiciones, siendo estas contracciones directamente proporcionales, también, a la temperatura de sinterización.
- Los resultados del ensayo de flexión han arrojado los mejores resultados para estos materiales de entre todos los ensayados, a pesar de ser en todo caso inferiores a los del titanio sin reforzar. Su deformación, tenacidad y módulo de flexión han sido los más cercanos al material sin adiciones. Y adicionalmente, se ha comprobado el efecto favorable de la adición de estas partículas, como material de refuerzo, dado que todas las propiedades estudiadas en este ensayo han mejorado, en relación directa, con el incremento del porcentaje de adición.
- El ensayo de ultrasonidos ha revelado, para estos materiales compuestos, mejores módulos de Young que para el propio titanio puro sin adiciones, y coeficientes de Poisson prácticamente idénticos. Del ensayo de flexión se comprueba que el módulo elástico y la deformación también han resultado cercanas al material puro sin reforzar. Y por tanto, se concluye la buena capacidad de deformación de estos materiales, limitada simultáneamente, por la relativa fragilización que experimentan con el endurecimiento que provoca la adición de estas partículas.
- De los ensayos de dureza se concluye que los materiales obtenidos, mediante la adición de TiC, han resultado más duros que el titanio sin reforzar, pero menos que el resto de materiales procesados en esta investigación. Esto se debe a que, por un lado, los estudios de microdureza y nanoindentación, han revelado la gran dureza de las partículas de TiC (siendo la mayor de todas las partículas analizadas), pero por otro lado, para estos materiales la matriz ha mantenido su dureza original, teniendo únicamente el efecto de endurecimiento por ligera deformación en el crecimiento volumétrico de las partículas de TiC. Adicionalmente, para todos los porcentajes de adición, la dureza experimenta un incremento directamente proporcional a la temperatura de sinterización, debido a la mejor formación de los cuellos de unión en el material.
- Los coeficientes de rozamiento presentados por estos materiales han sido de los menores obtenidos en la caracterización tribológica, y se concluye

que aumentan con el porcentaje de adición y con la temperatura de sinterización. El aumento para mayores porcentajes de adiciones estará relacionado con la mayor rugosidad que se generará con el incremento de porosidad para estos porcentajes. Por otro lado, la tasa de desgaste obtenida ha resultado significativamente inferior a la del titanio sin reforzar, y se concluye que esto es debido al efecto endurecedor y la buena aptitud como refuerzo que ha presentado este tipo de partículas.

6.2.2. Materiales obtenidos mediante adición de partículas de TiN

Durante la etapa de sinterización se han alcanzado temperaturas relativamente elevadas, y se ha producido la práctica completa reacción de las partículas de TiN con la matriz de titanio. Se ha producido la disolución de estas partículas mediante la formación de una fase α -Ti(N) que, en general, ha provocado un efecto de aleación como material resultante del proceso. Este fenómeno se ha visto favorecido por el pequeño tamaño de las partículas de polvo de TiN adicionadas.

Debido pues a la difusión producida de estas partículas, por un lado se ha observado la aparición de una porosidad adicional a la propia del proceso pulvimetalúrgico, generada por las vacantes tras la disolución de estas partículas; y por otro lado se ha observado un efecto de aleación, con la incorporación de nitrógeno a la matriz, que producirá su endurecimiento y fragilización. Estos dos fenómenos justificarán la mayoría de las caracterizaciones realizadas y que se pasan a comentar en detalle:

- De los estudios de porosidad se concluye que estos materiales resultan bastante porosos debido a la suma de dos tipos de porosidades: por un lado la porosidad residual, por efecto Kirkendall, derivada de los procesos de difusión; y por otro lado la propia porosidad inherente al proceso pulvimetalúrgico. Pero, así mismo, también hay que tener en cuenta el reducido tamaño de las partículas de polvo de TiN, respecto al tamaño de las partículas de titanio puro, lo que favoreció el acomodamiento de partículas, durante la compactación, y el mayor crecimiento de cuellos de unión, con la consecuente reducción del tamaño de grano de la matriz de titanio.
- Relacionado con lo anterior, estos materiales son los que menos densificaciones han experimentado en general, y éstas aumentan con la temperatura de sinterización de forma directa.
- Estos materiales han sido los que menores contracciones han presentado, de todos los estudiados en esta investigación, y se ha obtenido una muy buena correlación entre la porosidad y la contracción experimentada durante el proceso de sinterización, concluyéndose una relación inversamente proporcional entre estas propiedades.

- En relación con la capacidad de deformación de estos materiales, ya se preveía, mediante la bibliografía estudiada, que el efecto de la disolución del nitrógeno en el titanio iba a producir un fuerte impacto en las propiedades de fragilización del material final. Por tanto se concluye, a la vista del ensayo de flexión y de los resultados obtenidos mediante ultrasonidos, que la deformación elástica y el coeficiente de Poisson tendrán valores muy bajos para estos materiales.
- También relacionado con la absorción del nitrógeno en la matriz, la tenacidad y módulo de flexión, son los de menores valores. Y este comportamiento frágil se corrobora con la observación fráctográfica tras los ensayos de flexión. Por tanto, se concluye que cuanto mayores son los porcentajes de adición de partículas de TiN, mayores fragilizaciones y menores resistencias a flexión se obtendrán.
- En relación a la dureza, debido al efecto de aleación que provoca la absorción del nitrógeno por parte de la matriz de titanio, estos materiales resultarán ser los de mayor dureza. Los ensayos de microdureza y nanoindentación permiten concluir que los valores de dureza de la matriz se han visto incrementados, por este efecto de aleación, respecto al resto de materiales estudiados.
- Los coeficientes de rozamiento presentados por estos materiales han sido de los mayores obtenidos en la caracterización tribológica, aumentando directamente con la proporción de partículas añadidas, y sin aparente influencia de la temperatura de sinterización. Por otro lado, las tasas de desgaste han presentado valores intermedios, sin apreciarse tampoco influencia directa de la temperatura. De estos resultados, junto a la observación microscópica realizada a las pistas de desgaste, se concluye que, a pesar de la aparente dureza de estos materiales, lo cual justificaría sus menores tasas de desgaste respecto a otros materiales, se han observado mecanismos de rozamiento adhesivos que justificarán sus elevados coeficientes de rozamiento.

6.2.3. Materiales obtenidos mediante adición de partículas de $TiSi_2$

Durante la etapa de sinterización se han alcanzado temperaturas relativamente elevadas, y dado el punto de fusión de las partículas del intermetálico $TiSi_2$, y teniendo en cuenta la estabilidad que esto les confiere, se ha producido una elevada reactividad de estas partículas, lo cual ha conducido a que se transformaran íntegramente en el compuesto Ti_5Si_3 .

Durante esta transformación de $TiSi_2$ en Ti_5Si_3 , en la etapa de sinterización, se han producido importantes fenómenos de difusión que han conducido a la formación de estructuras geométricas muy concretas en los materiales obtenidos. Por un lado la elevada difusión de átomos de silicio hacia la matriz ha provocado,

por efecto Kirkendall, la aparición de vacantes o huecos en el interior de las partículas de refuerzo, lo que ha generado un efecto de esponjamiento en las mismas. Por otro lado, dado que en la interfase se han dado fenómenos de difusión en los dos sentidos, tanto de silicio de la partícula hacia la matriz de titanio, como de titanio de la matriz hacia las partículas, en esta interfase se ha formado una zona de elevada compacidad con un muy buen anclaje tanto mecánico como químico.

La elevada porosidad conseguida con la adición de estos compuestos, junto a la dureza de las nuevas fases formadas justificará la mayoría de las caracterizaciones realizadas y que se pasan a comentar en detalle:

- De los estudios de porosidad se concluye que estos materiales serán de los menos porosos de todos los evaluados, menor que el titanio sin adiciones incluso para bajas adiciones, y la porosidad obtenida será proporcional al porcentaje de compuesto adicionado.
- Relacionado con lo anterior, las densificaciones de estos materiales serán, por tanto, de la menor, y coherentemente se reducirá con el mayor porcentaje de adición, dado que a mayores adiciones mayores porosidades.
- Se ha obtenido una muy buena correlación entre la porosidad y la contracción experimentada durante el proceso de sinterización, concluyéndose una relación inversamente proporcional entre estas propiedades.
- En relación con la capacidad de deformación de estos materiales, a partir de la deformación del ensayo de flexión, junto al coeficiente de Poisson obtenido por ultrasonidos, se concluye que, probablemente debido al cierto efecto de “espumación” generalizada sufrida por el material en su conjunto, este material ha resultado ser el que mayores propiedades de deformación ha manifestado. Y se atribuye este comportamiento a que el material finalmente procesado, ha quedado integrado, de forma homogénea, por pequeñas celdas porosas cuyo efecto se ha unido al de la porosidad intrínseca del proceso pulvimetalúrgico.
- De los resultados de resistencia a flexión se concluye que a mayores incrementos de adición de este tipo de partículas, el material se vuelve menos resistente debido precisamente al incremento de porosidad que experimentan. Aunque, por otro lado, se ha podido comprobar que su tenacidad no se ve dramáticamente afectada, precisamente por la simultánea capacidad de deformación que han manifestado estos materiales, presentando igualmente valores de módulo de flexión intermedios. En cualquier caso, todas estas propiedades han sido más reducidas que las estudiadas para el titanio puro sin adiciones.
- En relación a la dureza, debido al efecto de refuerzo que provocan las partículas de Ti_5Si_3 integradas en la matriz, a la elevada dureza de las

mismas, y a la difusión de silicio hacia la matriz de titanio, se concluye que el material presenta elevada dureza en su conjunto, mejorando a la del titanio sin adiciones.

- Adicionalmente, se puede concluir que, en general, tanto la resistencia mecánica a flexión como la dureza obtenidas, se verán influenciadas por las temperaturas de sinterización. Esto se debe a que, por un lado, se permiten mayores crecimientos de los cuellos de unión durante el proceso de sinterizado con el incremento de las temperaturas, pero por otro lado puede aparecer el fenómeno de engrosamiento de grano que resulta de carácter perjudicial. Por este motivo se concluye, que para este tipo de materiales, valores intermedios de temperatura de sinterización, en torno a 1250°C, serán los más apropiados.
- Los coeficientes de rozamiento presentados por estos materiales han sido de los menores obtenidos en la caracterización tribológica, y se concluye que aumentan con el porcentaje de adición y con la temperatura de sinterización. Pero en cambio, su tasa de desgaste ha resultado ser de las mayores obtenidas, reduciéndose con el porcentaje de adición y con la temperatura de sinterización, de forma inversa a lo ocurrido con el coeficiente de rozamiento. Esto se debe a que, por un lado, con el mayor porcentaje de adición se produce una mayor porosidad, que afectará directamente a la rugosidad del material, siendo esta propiedad inversamente proporcional al coeficiente de rozamiento; pero por otro lado la tasa de desgaste se reduce debido a la mayor dureza generalizada que se produce en los materiales obtenidos con la mayor adición de partículas.

Capítulo 7

FUTURAS INVESTIGACIONES

Fruto del trabajo desarrollado han surgido aspectos en los que se considera que es interesante profundizar, así como temas relacionados que también pueden ser la consecución de las conclusiones alcanzadas. A continuación se presentan algunas de las futuras investigaciones que se pretende abordar en relación con la presente tesis:

- Se pretende completar los estudios realizados hasta el momento, mediante técnicas de caracterización complementaria, como el uso de microscopía electrónica de transmisión, caracterizaciones mecánicas, mediante ensayos de fatiga y fluencia o *creep*, y caracterizaciones químicas mediante ensayos de oxidaciones térmicas.
- En colaboración con la empresa Tecnalía se quieren realizar variaciones en el proceso para aquellos materiales que mejores propiedades en manifestado. Concretamente se quiere emplear la técnica de compactación en caliente o *hot press*, y la sinterización por pulso eléctrico o *spark plasma sintering*. El objetivo es reducir los tiempos de sinterización para lograr reducir la reactividad producida entre los materiales.
- Por otro lado, en relación a la matriz, se quieren realizar pruebas sustituyendo el material de titanio puro empleado por la aleación Ti6Al4V, y estudiar nuevamente la reactividad para los mismos tipos de partículas de adición.

- Adicionalmente se quiere profundizar en los refuerzos de TiC mediante la adición de grafito, y estudio de posibles formaciones de carburos in situ, y por otro lado, se quiere evaluar el comportamiento del material compuesto obtenido mediante la adición de partículas de TiC de tamaño inferior a 5 micras o nanométrico.
- En relación a la reactividad entre el Ti-N se quiere adicionar partículas de nitruro de aluminio, AlN, con el objetivo de estudiar la difusión de las mismas en los diferentes tipos de matrices, de titanio y de Ti6Al4V, teniendo en cuenta la solubilidad que presentan tanto el nitrógeno como el aluminio.
- Y finalmente, también se quiere conocer la estabilidad y reactividad que se puede obtener mediante la adición de otro tipo de intermetálicos Ti-Si, dentro de la amplia gama que ofrece el diagrama de fases; y se pretende estudiar la posibilidad de formación de compuestos Ti-C y Ti-Si a partir de la adición de partículas de carburo de silicio, SiC.

Capítulo 8

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Como se ha explicado en el capítulo de planificación, el trabajo de investigación de la presente tesis se vio interrumpido transcurridos los primeros 24 meses, y los resultados y conclusiones obtenidos hasta el momento fueron expuestos como diversas comunicaciones presentadas a congresos y revistas. En la actualidad se están preparando trabajos, que se publicarán en breve, sobre los resultados y conclusiones obtenidos en relación a las caracterizaciones de nanoindentación, el estudio del módulo elástico por ultrasonidos, los análisis de EBSD mediante FESEM y los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG).

A continuación se indican las publicaciones realizadas con los primeros resultados obtenidos:

Autores: V. Amigó, F. Romero, M.D. Salvador, J. Candel, L. Reig
Título: Mechanical and microestructural properties of Ti composites reinforced by TiC particles
Congreso: Internacional Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials
Lugar de Celebración: San Diego (EEUU)
Fecha: Junio 2006

Autores: F. Romero, V. Amigó, M.D. Salvador, E. Martínez
Título: Wear resistance analysis of titanium matrix composites reinforced by different titanium compounds.
Congreso: Internacional Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials
Lugar de Celebración: San Diego (EEUU)
Fecha: Junio 2006

Autores: V. Amigó, F. Romero, M.D. Salvador, J.J. Candel
Título: Caracterización de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas de TiSi₂
Congreso: IX Congreso Nacional de Materiales
Lugar de Celebración: Vigo (España)
Fecha: Junio 2006

Autores V. Amigó; F. Romero; M.D. Salvador; D. Busquets
Título: Reactividad matriz-refuerzo en compuestos de matriz de titanio pulvimetalúrgico.
Congreso: Congreso de Pulvimetalurgia.
Lugar de Celebración: Leganés (España)
Fecha: Julio 2006

Autores: F. Romero, D. Busquets, V. Amigó, M.D. Salvador, A. Vicente.
Título: Mechanical properties comparative study in titanium matrix composites reinforced by titanium compounds.
Congreso: Euro PM2006 Congress and Exhibition
Lugar de Celebración: Ghent (Belgium)
Fecha: October 2006

Autores: Romero F, Amigó V., Salvador M.D., Vicente A.
Título: Interactions in Titanium Matrix Composites Reinforced by Titanium Compounds by Conventional PM Route.
Congreso: PM2006. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition.
Lugar de Celebración: Busan (Korea)
Fecha: September 2006

Capítulo 8. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Autores Romero F., Amigó V., Salvador M.D. , Martínez E.
Título: Mechanical and Microstructural Properties of Titanium Matrix Composites Reinforced by TiN Particles.
Congreso: PM2006. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition.
Lugar de Celebración: Busan (Korea)
Fecha: September 2006

Y se han derivado las siguientes publicaciones en revistas:

AUTORES (p.o. de firma): F. Romero; V. Amigó; M.D. Salvador; A. Vicente
TÍTULO: Interactions in titanium matrix composites reinforced by titanium compounds by conventional PM route
EDITORIAL: TRANS TECH PUBLICATIONS LT
REF. REVISTA/LIBRO (ISBN,ISSN,SUPV): MATERIALS SCIENCE FORUM (ISSN 0255-5476)
VOLUMEN: 534-5 PÁGINAS: 817 - 820 AÑO: 2007 CLAVE: artículo

AUTORES (p.o. de firma): F. Romero; V. Amigó; M.D. Salvador; E. Martínez
TÍTULO: Mechanical and microstructural properties of titanium matrix composites reinforced by TiN particles
EDITORIAL: TRANS TECH PUBLICATIONS LT
REF. REVISTA/LIBRO (ISBN,ISSN,SUPV): MATERIALS SCIENCE FORUM (ISSN 0255-5476)
VOLUMEN: 534-5 PÁGINAS: 825 - 828 AÑO: 2007 CLAVE: artículo

AUTORES (p.o. de firma): V. Amigó; F. Romero; M.D. Salvador; D. Busquets
TÍTULO: Reactividad matriz-refuerzo en compuestos de matriz de titanio pulvimetalúrgico
EDITORIAL: CENIM (CESIC)
REF. REVISTA/LIBRO (ISBN,ISSN,SUPV): REVISTA DE METALURGIA (ISSN 0034-8570)
VOLUMEN: 43 PÁGINAS: 434 - 447 AÑO: 2007 CLAVE: artículo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, D.H. and Arcella, F.G., 1998. Laser Forming Titanium Components. *Advanced Materials & Processes*, vol. 153, pp. 29-30.

ABKOWITZ, S., ABKOWITZ, S.M., FISHER, H. and SCHWARTZ, P.J., 2004. CermeTi Discontinuously Reinforced Ti-Matrix Composites: Manufacturing, Properties and Applications. *JOM*, vol. 56, pp. 37-41.

AGARWAL, A.K., GARG, A., SRIVASTAVA, D.K. and SHUKLA, M.K., 2007. Comparative Wear Performance of Titanium Based Coatings for Automotive Applications using Exhaust Gas Recirculation. *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 6182-6188.

AGARWAL, S., et al, 2001. The Heat Capacities of Titanium Silicides Ti_5Si_3 , $TiSi$ and $TiSi_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 314, pp. 99-102.

AGUILERA, A., 2009. *Estimación Del Módulo De Elasticidad Por Medio De La Velocidad De Propagación Del Sonido En Madera De Aromo Australiano*. Tesis Doctoral. Universidad Austral de Chile.

ALMAN, D., 1998. Sintered Ti-TiC Composites. *World Congress on Powder Metallurgy PM'98*, Vol. 5 ed., Granada, España.

AMATO, R.A. and YANG, J., 1994. Status and Development of Nickel Aluminide (NiAl) Composites. *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 350, San Francisco.

AMIGÓ, V., ROMERO, F., SALVADOR, M.D. and BUSQUETS, D., 2007. Reactividad Matriz-Refuerzo En Compuestos De Matriz De Titanio Pulvimetalúrgico. *Revista De Metalurgia*, vol. 43, pp. 434-447.

AMIGÓ, V., ROMERO, F., CANDEL, J.J. and SALVADOR, M.D., 2005a. Desarrollo De Materiales Compuestos De Matriz De Titanio Reforzados Por Vía Pulvimetalúrgica. *VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos*, Valencia, España.

AMIGÓ, V., SALVADOR, M.D., ROMERO, F. and KLYATSKINA, E., 2005b. Mejora Del Tratamiento Térmico De Sinterización En Titanios Reforzados Con Diboruros. *X Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie*, Sevilla, España.

AMIGÓ, V., et al, 2003. Microstructural Evolution of Ti-6Al-4V during the Sintering of Microspheres of Ti for Orthopedic Implants. *Journal of Materials Processing Technology*; vol. 141, pp. 117-122.

ARCELLA, F.G. and FROES, F.H., 2000. Production of Titanium Aerospace Components from Powder using Laser Forming. *JOM*, vol. 52, pp. 28-30.

ARIFFIN, A.K. and GETHIN, D.T., 1998. Model for Thermal Analysis in Cold Uniaxial Powder Compaction. *Powder Metallurgy*, vol. 41, 123–129.

ARSENAULT, R.J., WANG, L., FENG, C.R., 1991. Strengthening of Composites due to Microstructural Changes in the Matrix. *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 39, pp. 47-57.

ARSENAULT, R.J. and FISHER, R.M., 1983. Microstructure of Fiber and Particulate SiC in 6061 Al Composites. *Scripta Metallurgica*, vol. 17, pp. 67-71.

ARSENAULT, R.J. and WU, S.B., 1987. The Strength Differential and Bauschinger Effects in SiC/Al Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 96, pp. 77-88.

ARSLAN, E., TOTIK, Y., DEMIRCI, E. and ALSARAN, A., 2010. Influence of Surface Roughness on Corrosion and Tribological Behavior of CP-Ti After Thermal Oxidation Treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*; vol. 19, pp. 428-433.

ASANO, K., 2008. Trends of Composite Casting Technology and Joining Technology for Castings in Japan. *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 21, pp. 219-225.

ASHBY, M.F., 1993. Criteria for Selecting the Components of Composites. *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 41, pp. 1313-1335.

ASM Handbook, 1992. Alloy Phase Diagrams, ASM International, vol.3.

ASTM, 2009. *ASTM B212-09. Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders using the Hall Flowmeter Funnel*. PA, USA.

- ASTM, 2003. *ASTM B213-03. Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders using the Hall Flowmeter Funnel*. PA, USA.
- ASTM, 2002. *ASTM B 312. Standard Test Method for Green Strength of Specimens Compacted from Metal Powders*. PA, USA.
- ASTM, 2000. *ASTM B417. Standard Test Method for Apparent Density of Non-Free-Flowing Metal Powders using the Carney Funnel*. PA, USA.
- ASTM, 1996. *ASTM B 328-96. Standard Test Method for Density, Oil Content, and Interconnected Porosity of Sintered Metal Structural Parts and Oil-Impregnated Bearings*. PA, USA.
- ASTM, 1990. *ASTM B213-90. Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders using the Hall Flowmeter Funnel*. PA, USA.
- ATASOY, E. and KAHRAMAN, N., 2008. Diffusion Bonding of Commercially Pure Titanium to Low Carbon Steel using a Silver Interlayer. *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1481-1490.
- AZEVEDO, C.R., RODRIGUES, D. and BENEDEUCE F., 2003. Ti–Al–V Powder Metallurgy (PM) Via the Hydrogenation–dehydrogenation (HDH) Process. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 353, pp. 217-227.
- BABALOLA, P.O., BOLU, C.A., INEGBENEBOR, A.O. and ODUNFA, K.M., 2014. Development of Aluminium Matrix Composites: A Review. *Online International Journal of Engineering and Technology Research*, vol. 2, pp. 1-11.
- BAESLACK, W.A., 1993. Weld Solidification and HAZ Liquation in a Metastable-Beta Titanium Alloy-Beta-21S. *Materials Characterization*, vol. 30, pp. 147-154.
- BAILEY, J.E. and HIRSCH, P.B., 1962. The Recrystallization Process in some Polycrystalline Metals *Royal Society*.
- BAKER, H., 1992. *ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. Vol.3*. ASM International.
- BALOS, S. and SIDJANIN, L., 2009. Microdeformation of Soft Particles in Metal Matrix Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 482-487.
- BALSHIN, M., 1992. Cit. Pos En Metals Handbook, Vol.7. *Powder Metallurgy*, ASM Metals Parck, pp. 298.
- BARBIS, D.P., et al., 2015. Titanium powders from the hydride–dehydride process. *Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications*, pp. 101-116
- BECKMAN, J.P., 2000. *Titanium alloys. Materials Properties Handbook*. ASM International, pp. 1137-1143.

- BELL, T., MORTON, P.H. and BLOYCE, A., 1994. Towards the Design of Dynamically Loaded Titanium Engineering Components. *Materials Science and Engineering*, vol. 184, pp. 73-86.
- BEN DAIA, M., et al, 2000. Nanoindentation Investigation of Ti/TiN Multilayers Films. *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 7753-7757.
- BERMINGHAM, M., MCDONALD, S., DARGUSCH, M.S. and STJOHN, D., 2008. The Mechanism of Grain Refinement of Titanium by Silicon. *Scripta Materialia; Scr.Mater.*, vol. 58, pp. 1050-1053.
- BIEDUNKIEWICZ, A., GORDON, N., STRASZKO, J. and TAMIR, S., 2007. Kinetics of Thermal Oxidation of Titanium Carbide and its Carbon Nano-Composites in Dry Air Atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, pp. 717-722.
- BOLTON, J.D. and BECKER, B.S., 1998. Mechanism of Sintering in Titanium Alloys Produced from Blended Master Alloy Powders. *World Congress on Powder Metallurgy, PM'98*, vol.5, Granada, España.
- BOLZONI, L., ESTEBAN, P.G., RUIZ-NAVAS, E.M. and GORDO, E., 2012. Mechanical Behaviour of Pressed and Sintered Titanium Alloys obtained from Master Alloy Addition Powders. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 15, pp. 33-45.
- BOLZONI, L., HERRAIZ, E., RUIZ-NAVAS, E.M. and GORDO, E., 2014. Study of the Properties of Low-Cost Powder Metallurgy Titanium Alloys by 430 Stainless Steel Addition. *Materials and Design*, vol. 60, pp. 628-637.
- BOLZONI, L., et al, 2013. Mechanical Behavior of Pressed and Sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb Alloy obtained from Master Alloy Addition Powder. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 20, pp.149-161.
- BONDIOLI, I.R. and BOTTINO, M.A., 2004. Evaluation of Shear Bond Strength at the Interface of Two Porcelains and Pure Titanium Injected into the Casting Mold at Three Different Temperatures. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 91, pp. 541-547.
- BOUVARD, D., 1998. Compression of Powder Mixtures, Modeling and Simulation of Compaction. Special Interest Seminar. *Proceedings Powder Metallurgy World Congress and Exhibition*. Granada, España.
- BOYER, R.R., WOLLIAMS, J., and PATON, N.E., 2000. Evolving Aerospace Applications for Ti Alloys. *Titanium '99 : science and technology and Proceedings of the Ninth World Conference on Titanium*, St Petersburg, Russia.
- BOYER, R.R., 1996. An Overview on the use of Titanium in the Aerospace Industry. *Materials Science & Engineering A*, vol. 213, pp. 103-114.

- BRAM, M., AUBERTIN, F., VENSKUTONIS, A. and BREME, J., 1999. Kinetics of the Phase Transformation and Wear Resistance of in- Situ Processed Titanium Matrix Composites Based on Ti-Fe-B. *Materials Science and Engineering*, vol. 264, no. 1-2, pp. 74-80.
- BRIS, J., 2007. *Comportamiento Mecánico De Aceros Sinterizados De Alta Densidad*. Tesis doctoral, Universitat Politècnica De Catalunya.
- BROWN, M. and et al., 1993. Technology Base Enhancement Program Metal Matrix Composites. *The North American Defense Industrial Base Organization*.
- BRUNETTE, D.M., TENGVALL, P., TEXTOR, M. and THOMPSEN, P., 2001. Titanium in Medicine: Materials Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. *Engineering Materials*.
- BRYANT, R.W., 1991. Metal Matrix Composites in the 1990s and Beyond - a Market Overview. *The Minerals Metals and Materials Society*, pp. 487-530.
- CAO, W., ZHANG, C., FAN, T. and ZHANG, D., 2008. In Situ Synthesis and Damping Capacities of TiC Reinforced Magnesium Matrix Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 496, pp. 242-246.
- CAPUS, J.M., 2005. More Roads Point to Cheaper Titanium Powder. *Metal Powder Report*, vol.60, pp.22-23.
- CASATI, R. and VEDANI, M., 2014. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. *Metals*, vol. 4, pp. 65-83.
- CEREZAL, J.E., 2011. *Síntesis de las Aleaciones Ti4522 Y Ti4522xd Vía Aleación Mecánica*. Proyecto fin de carrera, Universidad Carlos III De Madrid.
- CHANG, C., et al, 2009. Ti5Si4 Nanobats with Excellent Field Emission Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 9153-9156.
- CHAUDHARI, R. and BAURI, R., 2013. Reaction Mechanism, Microstructure and Properties of Ti-TiB Insitu Composite Processed by Spark Plasma Sintering. *Materials Science & Engineering A*, vol. 587, pp. 161-167.
- CHEN, Y. and CHUNG, D., 1995. Nickel Aluminide (Ni3Al) Fabricated by Reactive Infiltration. *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 2117-2122.
- CHEN, Y., WU, Y., YU, F. and CHEN, J., 2008. Microstructure and Mechanical Properties of Tungsten Composites Co-Strengthened by Dispersed TiC and La2O3 Particles. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 26, pp. 525-529.
- CHEN, Y., et al, 2010. Microstructure Evolution of Commercial Pure Titanium during Equal Channel Angular Pressing. *Materials Science and Engineering*, vol. 527, pp. 789-796.

- CHESNEY, P., 1990. Steel/Ceramic MMCs for Wear Applications. *Metals and Materials*, vol. 6, pp. 373-376.
- CHRYSANTHOU, A. and ERBACCIO, G., 1995. Production of Copper-Matrix Composites By in Situ processing. *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 24, pp. 6339-6344.
- CLYNE, T.W., 1993. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press.
- COHRT, H., 1992. Development of Near Net Shape Structural Parts of Metal Matrix Composites. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 9, pp. 33-43.
- CONTIERI, R., ZANOTELLO, M. and CARAM, R., 2010. Recrystallization and Grain Growth in Highly Cold Worked CP-Titanium. *Materials Science and Engineering*, vol. 527, no. 16-17, pp. 3994-4000.
- CORBIN, S.F. and WILKINSON, D.S., 1994. The Influence of Particle Distribution on the Mechanical Response of Particulate Metal Matrix Composites. *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 42, pp. 1311-1318.
- CORNIE, J.A., MOON, H. and FLEMINGS, M.C., 1990. Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites. *International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced, Metal Composites*. Montreal, Canada.
- CUI, C., SHEN, Y. and MENG, F., 2000. Review on Fabrication Methods of in Situ Metal Matrix Composites. *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 16, no. 9, pp. 619-626.
- CUI, Z.D., ZHU, S.L., MAN, H.C. and YANG, X.J., 2005. Microstructure and Wear Performance of Gradient Ti/TiN Metal Matrix Composite Coating Synthesized using a Gas Nitriding Technology. *Surface & Coatings Technology*, vol. 190, no. 2, pp. 309-313.
- DABHADE, V.V., MOHAN, T.R. and RAMAKRISHNAN, P., 2008. Sintering Behavior of Titanium–titanium Nitride Nanocomposite Powders. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 453, no. 1, pp. 215-221.
- DONACHIE, M.J., 1988. *Titanium. A Technical Guide*. USA: ASM International.
- Dow Chemical Company. US Pat. 4 432 936.
- DOYCHAK, J., 1992. Metal and Intermetallic Matrix Composites for Aerospace Propulsion and Power Systems. *Journal of Metals*, vol. 44 pp. 46-51.
- DRUCKER, D.C., 1965. Engineering and Continuum Aspects of High Strength Materials. *High Strength Materials*, pp. 795-830.

- DRUZ, V.A., et al, 2006. Blending an Elemental Approach to Volume Titanium Manufacture. *Metal Powder Report*, vol. 61, pp. 16-21.
- EL-DASHER, B., ROLLETT, A. and ROHRER, G., 2014. *Understanding the TSL EBSP Data Collection System*. Carnegie Mellon University.
- ELIAS, L.G., et al, 1992. Production of Light Alloys and Composites by Means of the Osprey Preform Process. *Metal Powder Report*, vol. 47, pp. 60.
- ERICH, D.L., 1986. Metal-Matrix Composites Problems, Applications, and Potential in the PM Industry. *Powder Metallurgy*, vol. 46, pp. 45-50.
- Esteban, P.G., Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M. y Gordo E. , 2011. Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio. *Revista De Metalurgia*. Vol.47, pp.169-187.
- EYLON, D., FROES, F.H. and ABKOVITZ, S., 1998. Titanium Powder Metallurgy Alloys and Composites. *Powder Metallurgy. ASM Metals Handbook Vol 7*. ASM International ed., pp. 874-886.
- EZZ, T., CROUSE, P., LI, L. and LIU, Z., 2007. Synthesis of TiN Thin Films by a New Combined Laser/Sol- Gel Processing Technique. *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 7903-7907.
- FALLER, K. and FROES, F., 2001. The use of Titanium in Family Automobiles: Current Trends. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, vol. 53, pp. 27-28.
- FANG, T., JIAN, S. and CHUU, D., 2004. Nanomechanical Properties of TiC, TiN and TiCN Thin Films using Scanning Probe Microscopy and Nanoindentation. *Applied Surface Science*, vol. 228, pp. 365-372.
- FARHAT, Z.N., DING, Y., NORTHWOOD, D.O. and ALPAS, A.T., 1997. Nanoindentation and Friction Studies on Ti-Based Nanolaminated *Films*. *Surface &*, vol. 89, pp. 24-30.
- FAROKHZADEH, K. and EDRISY, A., 2016. Transition between Mild and Severe Wear in Titanium Alloys. *Tribology International*, vol. 94, pp. 98-111.
- FENG, H., JIA, D.C. and ZHOU, Y., 2007. Influence Factors of Ball Milling Process on BE Powder for Reaction Sintering of TiB/Ti-4.0Fe-7.3Mo Composite. *Journal of Materials Processing Technology*; vol. 182, pp. 79-83.
- FERRER, C. and AMIGO, V., 2003. *Tecnología De Materiales*. Universidad Politécnica de Valencia.
- FERVEL, V., NORMAND, B. and CODDET, C., 1999. Tribological Behavior of Plasma Sprayed Al₂O₃-Based Cermet Coatings. *Wear*, vol. 230, pp. 70-77.
- FIELD, D.P., 1997. Recent Advances in the Application of Orientation Imaging. *Ultramicroscopy*, vol. 67, pp. 1-9.

- FIZANNE, M.C., et al, 2014. Determination of Hardness and Elastic Modulus Inverse Pole Figures of a Polycrystalline Commercially Pure Titanium by Coupling Nanoindentation and EBSD Techniques. *Materials Science & Engineering*, vol. 613, pp. 159-163
- FLOM, Y. and ARSENAULT, R.J., 1987. Fracture of SiC/Al Composites. *Proceedings of Internatinal Conference on Composite Materials*, London, England.
- FRANCONETTI, P., CANDEL, J.J., VICENTE, A. and AMIGÓ, V., 2013. Efecto De Las Variables De Proceso Sobre El Comportamiento a Flexión De Aleaciones Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) Obtenidas Por Pulvimetalurgia. *Revista De Metalurgia*, vol. 49, pp. 416.
- FROES, F.H., 2013. Titanium Powder Metallurgy: Developments and Opportunities in a Sector Poised for Growth. *Powder Metallurgy Review*, vol. 2, pp. 29-42.
- FROES, F.H., et al, 2004. The Technologies of Titanium Powder Metallurgy. *JOM*, vol. 56, pp. 46-48.
- FROES, F.H. and GERMAN, R.M., 2000. Titanium Powder Injection Molding (PIM). *Metal Powder Report*, vol. 55, pp. 12.
- FROES, F.H. and TRINDADE, B., 2004. The Mechanochemical Processing of Aerospace Metals. *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 5019-5022.
- FROES, F.H., 1995. Developments in Titanium Applications. *Light Metal Age*, pp. 6-8.
- FROES, F.H. and EYLON, 1990. Powder Metallurgy of Titanium Alloys. *International Materials Reviews*, vol. 35, pp. 162-182.
- FROES, F.H., et al, 1996. Synthesis, Processing and Properties of Powder Metallurgy Lightweight Metals. *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, pp. 389-393.
- FROES, F.H., SURYANARAYANA, C. and ELIEZER, D., 1992. Synthesis, Properties and Applications of Titanium Aluminides. *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5113-5140.
- FROMMEYER, G., 2003. *Structures and properties of the refractory silicides Ti₅Si₃ and TiSi₂ and Ti-Si-(Al) eutectic alloys*. NATO Advanced Research Workshop *Metallic Materials with high structural Efficiency*. Kyiv, Ukraine.
- FRUHAUF, J.B., et al, 2012. Microstructural and Mechanical Comparison of Ti+15%TiCp Composites Prepared by Free Sintering, HIP and Extrusion. *Materials Science & Engineering*. 554, pp. 22-32.
- FUJINE, M., 1993. Alternative Materials Reduce Weight in Automobiles. *Advanced Materials and Processes*, pp. 20-26.

- FUKUNAGA, H., 1988. Squeeze Casting Processes for Fiber Reinforced Metals and their Mechanical Properties. *Cast Reinforced Metals Composites. ASM International*, pp. 101.
- GAI, G., et al, 2008. Particle Shape Modification and Related Property Improvements. *Powder Technology*, vol. 183, pp. 115-121.
- GARBACZ, H., GRADZKA-DAHLKE, M. and KURZYDLOWSKI, K., 2007. The Tribological Properties of Nano-Titanium obtained by Hydrostatic Extrusion. *Wear*, vol. 263, pp. 572-578.
- GARRETT, E.R., ABHAY, S.P. and DIMITRIOS, P.A., 2008. Porous Titanium Scaffolds Fabricated using a Rapid Prototyping and Powder Metallurgy Technique. *Biomaterials*, vol. 29, pp. 3625-3635.
- GEIGER, A.L. and JACKSON, M., 1989. Low Expansion MMCs Boost Avionics. *Advanced Materials and Processes*, vol. 136, pp. 23-30.
- GERDEMANN, S.J., 2001. Titanium Process Technologies. *Advanced Materials & Processes*, vol. 159, no. 7, pp. 41-43.
- GERMAN, R.M., 2004. Green Body Homogeneity Effects on Sintered Tolerances. *Powder Metallurgy*, vol. 47, pp. 157.
- GERMAN, R.M., 1990. *Powder Injection Moulding*. Metal Powder Industries Federation.
- GERMAN, R.M., 1989. *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation.
- GIBSON, L., ASHBY, J. and Michael F., 2001. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge University Press.
- GODFREY, T.M., et al, 2000. Microstructure and Tensile Properties of Mechanically Alloyed Ti-6Al-4V with Boron Additions. *Materials Science & Engineering*, vol. 282, pp. 240-250.
- GRANT, P.S., 1995. Spray Forming. *Materials Science*, vol. 39, no. 4, pp. 497-545.
- GRAUMEN, J.S. and WILLEY, B., 1998. Shedding New Light on Titanium in CPI Construction. *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 106-111.
- GROHOWSKI, J., 2014. Praxis Technology: Enhancements to Ti-MIM Processing Bring Medical Implants a Step Closer. *Powder Injection Molding International*, vol. 8, pp. 59-65.
- GUEMMAZ, M., et al, 1996. Ion Beam Synthesis of Non-Stoichiometric Titanium Carbide: Composition Structure and Nanoindentation Studies. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, vol. 111, pp. 263-270.

- HAGIWARA, M. and EMURA, S., 2003. Blended Elemental P/M Synthesis and Property Evaluation of Ti-1100 Alloy. *Materials Science and Engineering*, vol. 352, pp. 85-92.
- HALPIN, J.C., FINLAYSON, K.M. and BOCA RATON, F., 1992. *Primer on Composite Materials Analysis*. CRC Press
- HANDTRACK, D., et al, 2006. Fabrication of Ultra-Fine Grained and Dispersion-Strengthened Titanium Materials by Spark Plasma Sintering. *Materials Science and Engineering*, vol. 437, pp. 423-429.
- HARDWICK, D.A., 1994. Composites Based on Molybdenum Disilicide: *Progress and Prospects. MRS Symposium Proceedings*, pp. 165-176. San Francisco, USA.
- HASHIM, J., LOONEY, L. and HASHMI, M., 1999. Metal Matrix Composites: Production by the Stir Casting Method. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 93, pp. 1-7.
- HASSANI, S., et al, 2008. Design of Hard Coating Architecture for the Optimization of Erosion Resistance. *Wear*, vol. 265, pp. 879-887.
- HATHAWAY, R.M., ROHATGI, P.K., SOBCZAK, N. and SOBCZAK, J., 1997. Ferrous Composites: A Review. *High Temperature Capillarity Conference*.
- HEHMANN, F. and FROES, F.H., 1994. Advances in Lightweight Non-Ferrous PM Metals. *Powder Metallurgy World Congress*, vol. 3, pp. 1591-1604. Shrewsbury, England.
- HEN, G., LIU, P., TAN, Q. and JIANG, G., 2013. Flexural and Compressive Mechanical Behaviors of the Porous Titanium Materials with Entangled Wire Structure at Different Sintering Conditions for Load-Bearing Biomedical Applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 28, pp. 309-319.
- HENRIQUES, V.A., CAIRO, C.A., SILVA, C.R. and BRESSIANI, J.C., 2003. Production of Titanium Alloy with Low Modulus of Elasticity by Powder Metallurgy Techniques. *European Powder Metallurgy Congress*, pp. 183-188. Valencia, España.
- HERNÁN, D., 2010. Principios Y Aplicaciones De La Técnica De Difracción De Electrones Retro-Proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction). *Informador Técnico (Colombia)*, vol. 74, pp. 64-74.
- HO, W., JU, C.P. and LIN, J., 1999. Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys. *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2115-2122.
- HOWELLS, B., 1998. Osprey Finds the Fine Line to Powder Success. *Metal Powder Report*, vol. 53, no. 11, pp. 18-21.

- HRYNIEWICZ, T., ROKOSZ, K., VALIAEK, J. and ROKICKI, R., 2012. Effect of Magneto-electropolishing on Nanohardness and Young's Modulus of Titanium Biomaterial. *Materials Letters*, vol. 83, pp. 69-73.
- HULL, M., 2004. Powder Matrix Initiative on Titanium Powder Metallurgy. *Powder Metallurgy*, vol.47, pp. 12-14.
- HUMPHREY, F.J., BASEU, H. and DJAZEB, M.R., 1991. Metal Matrix Composites – Processing, Microstructure and Properties. *12th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science*. Roskilde, Dinamarca
- HUMPHREYS, F.J., 1988. Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites. *9th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science*. Roskilde, Dinamarca.
- HUMPHREYS, F.J., 2004. Characterization of Fine-Scale Microstructures by Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD). *Scripta Materialia*, pp. 771-776.
- HUNT, W.H., RICHMOND, D. and YOUNG, R.D., 1987. Fracture Initiation in Particle Hardened Materials with High Volume Fraction. *Proceedings of International Conference on Composite Materials*, pp. 209-223. London, England.
- HUNTER, M.A., 1910. Metallic Titanium., vol. 32, *Journal of the American Chemical Society* pp. 330.
- HWANG, K.S., GERMAN, R.M. and LENEN, F.V., 1989. Capillary Forces between Spheres during Agglomeration and Liquid Phase Sintering. , vol. 18, pp. 172.
- INGO, G., et al, 2005. Characterization of Composite Titanium Nitride Coatings Prepared by Reactive Plasma Spraying. *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4531-4537.
- ISHITSUKA, E. et al., 1998. Microstructure and Mechanical Properties of Neutron Irradiated Beryllium. *Journal of Nuclear Material*, vol. 258-263, pp. 566–570.
- ISLAMGALIEV, R.K., et al, 2008. Microstructure and Mechanical Properties of Titanium (Grade 4) Processed by High-Pressure Torsion. *Materials Science & Engineering*, vol. 493, pp. 190-194.
- ISHITSUKA, E., 1998. Microstructure and Mechanical Properties of Neutron Irradiated Beryllium. *Journal of Nuclear Material*, vol. 258-26, pp. 566–570.
- ISONISHI, K. and Hamada. M., 2001. Characteristics of Vacuum Hot Pressed Titanium Silicide at Room and Elevated Temperatures. *Metal Powder Report*, vol. 56, pp. 24.
- IVASISHIN, O.M., et al, 2008. A Comparative Study of the Mechanical Properties of High-Strength Beta-Titanium Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. 296-309.

- IVASISHIN, O.M., MARKOVSKY, P.E., SEMIATIN, S.L. and WARD, C.H., 2005. Aging Response of Coarse- and Fine-Grained Beta Titanium Alloys. *Materials Science & Engineering*, vol. 405, pp. 296-305.
- IVASISHIN, O.M., SAVVAKIN, D.G. and MOXSON, V.S., 2002. Titanium Powder Metallurgy for Automotive Components. *Materials Technology*, vol. 17, pp. 20-25.
- IVASISHIN, O.M., ANOKHIN, V.M., Demidik A.N. and SAVVAKIN, D.G., 2000. Development in Light Metals. *Key Engineering Materials*, vol. 188, pp. 55-61.
- JAFFEE, R.I. and CAMPBELL, I.E., 1949. The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 185, pp. 646-654.
- JAFFEE, R.I., OGDEN, H.R. and Maykuth J., 1950. Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 188, pp. 1261-1266.
- JAFFEE, R.I., 1958. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. *Metal Physics*, vol. 7, pp. 65-163.
- JAYAKUMAR, J., RAGHUNATH, B.K. and RAO, T.H., 2012. Recent Development and Challenges in Synthesis of Magnesium Matrix Nano Composites- A Review. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, vol. 1, pp. 164-171.
- JIA, H., et al, 2008. Formation of Nanocrystalline TiC from Titanium and Different Carbon Sources by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, pp. 97-103.
- JIANG, H., et al, 2012. Texture Evolution of Commercial Pure Ti during Cold Rolling and Recrystallization Annealing. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 19, pp. 530-535.
- JUNG, S.B., MINAMINO, Y., YAMANE, T. and SAJI, S., 1993. Reaction Diffusion and Formation of Al₃Ni and Al₃Ni₂ Phases in the Al-Ni System. *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, pp. 1684-1686.
- KANG, C.G., KIM, S.K. and LEE, S.Y., 2006. Development of an Advanced Rheocasting Process and its Applications. *Solid State Phenomena*, Volumes 116 – 117, pp 44-53.
- KEAR, B.H., 1993. *Materials Research Agenda for the Automotive and Aircraft Industries*. National Academy Press.
- KIM, K., WATANABE, M., KAWAKITA, J. and KURODA, S., 2008. Grain Refinement in a Single Titanium Powder Particle Impacted at High Velocity. *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 768-771.

- KIM, Y. and Y CHUNG, H., 1998. In-Situ Process for Producing Titanium Based Metal Matrix Composite. *World Congress on Powder Metallurgy, PM'98*, Vol. 5. Granada, España.
- KIM, Y., 1992. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of a Forged Gamma Titanium Aluminide Alloy. *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 40, pp. 1121-1134.
- KIM, H., 2008. Analytical Study on the Elastoplastic Behavior in Metal Matrix Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 483-84, pp. 135-138.
- KIM, T., 2005. Microstructural Aspects of Titanium Metal Matrix Composites in Consolidation Processing. *Materials Letters*, vol. 59, pp. 143-147.
- KIM, T. and CHOI, N., 2004. Microstructural Influences on Consolidation Behavior of Titanium Metal Matrix Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 387, pp. 887-891.
- KIM, T. and LEE, C., 2004. Micro-Mechanical Modeling the Densification Behavior of Titanium Metal Matrix Composites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, pp. 1375-1383.
- KON, M., HIRAKATA, L.M. and ASAOKA, K., 2004. Porous Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering for Biomimetic Surface Modification. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 68, pp.88-93.
- KOPELIOVICH, D., 2015. *Liquid State Fabrication of Metal Matrix Composites*. Available from: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=liquid_state_fabrication_of_metal_matrix_composites
- KRISHNA, B.V., BOSE, S. and BANDYOPADHYAY, A., 2007. Low stiffness porous Ti structures for Load-Bearing implants. *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 997-1006.
- KROLL, W.J., 1940. The Production of Ductile Titanium. *Transactions of the American Electrochemical Society*, vol. 78, pp. 35-47.
- LARSEN, J.M, et al, 1990. Titanium Aluminides for Aerospace Applications", High Temperature Aluminides and Intermetallics. *The Minerals Metals and Materials Society*, pp. 521-556.
- LARSEN, J.M., REVELO, W.C. and GAMBONE, M.L., 1992. An Overview of Potential Titanium Aluminide Composite in Aerospace Applications . *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 273. San Francisco, USA.
- LARSEN, J.M., RUSS, S.M. and JONES, J.W., 1993. Possibilities and Pitfalls in Aerospace Applications of Titanium Matrix Composites. *NATO AGARD Conference on Characterization of Fibre Reinforced Titanium Metal Matrix Composites*. Bordeaux, France ed.

- LAWLEY, A. and APELIAN, D., 1994. Spray Forming of Metal Matrix Composites. *Powder Metallurgy*, vol. 37, pp. 123-128.
- LEE, C.M., JU, C.P. and CHERN LIN, J.H., 2002. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 29, pp. 314-322.
- LEE, H., YOON, J. and YI, Y., 2007. Oxidation Behavior of Titanium Alloy Under Diffusion Bonding. *Thermochimica Acta*, vol. 455, pp. 105-108.
- LEE, H., YOON, J. and YI, Y., 2008. Fabrication of Titanium Parts by Massive Diffusion Bonding. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 201, pp. 280-284.
- LEYENS, C. and PETERS, M., 2003. Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications. Weinheim : Wiley-VCH.
- LI, C., et al, 2015. Kinetics of Titanium nitride synthesized with Ti and N₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 52, pp. 165-170.
- LI, J., et al, 2008. Preparation and Mechanical Properties of Fe₃Al(Ti)/TiC Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 208, pp. 105-110.
- LI, S.L., WANG, H.Y., GUAN, Q.L. and JIANG, Q.C., 2007. In Situ Synthesis of Ti₅Si₃ Intermetallic Particulate Locally Reinforced Medium Carbon Steel-Matrix Composite Via the SHS Reaction of Fe-Ti-Si System during Casting. *ISIJ International*, vol. 47, pp. 172-177.
- LINDROOS, V. and TALVITIE, M., 1995. Recent Advances in Metal- Matrix Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 53, pp. 273-284.
- LIU, T., et al, 2009. Synthesis and Mechanical Properties of TiC-Reinforced Cu-Based Bulk Metallic Glass Composites. *Scripta Materialia*; vol. 60, pp. 84-87.
- LIU, Y., et al, 2006. Design of Powder Metallurgy Titanium Alloys and Composites. *Materials Science and*, vol. 418, pp. 25-35.
- LIU, J., et al, 2013. Reaction Synthesis of TiSi₂ and Ti₅Si₃ by Ball-Milling and Shock Loading and their Photocatalytic Activities. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 555, pp. 375-380.
- LONG, S. and FLOWER, H.M., 1994. Light Alloy Composite Production by Liquid Metal Infiltration. *Composites*, vol. 25, no. 5, pp. 380-392.
- LONG, X. and XONG, Z., 1994. Electronic Estructure of Titanium Silicide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China Journal*, vol. 4, pp. 25-35.
- LPW Technology Ltd., 2015. *Home / Información Técnica / Producción De Polvos*. Vanguard House Daresbury Science & Innovation Campus. Available from: <http://www.lpwtechnology.com/informacion-tecnica/produccion-de-polvos/?lang=es>

- LUANGVARANUNT, T. and PRIPANAPONG, P., 2012. Pin-on-Disc Wear of Precipitation Hardened Titanium Copper Alloys Fabricated by Powder Metallurgy. *Materials Transactions*, vol. 53, pp. 518-523.
- LÜTJERING, G. and WILLIAMS, J.C., 2003. *Titanium. Engineering Materials and Processes*. Berlin-Heidelberg: Springer.
- MA, L., ZAHRAH, T. and FIELDS, R., 2004. Numerical Three Dimensional Simulation of Cold Compaction and Springback for Prealloyed Powder Composites. *Powder Metallurgy*, vol. 41, pp. 36.
- MAJUMDAR, P., SINGH, S. and CHAKRABORTY, M., 2008. Elastic Modulus of Biomedical Titanium Alloys by Nano-Indentation and Ultrasonic Techniques - A Comparative Study. *Materials Science and Engineering*, vol. 489, pp. 419-425.
- MAN, H.C., ZHANG, S., CHENG, F.T. and GUO, X., 2006. In Situ Formation of a TiN/Ti Metal Matrix Composite Gradient Coating on NiTi by Laser Cladding and Nitriding. *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4961-4966.
- MANTE, F.K., BARAN, G.R. and LUCAS, B., 1999. Nanoindentation Studies of Titanium Single Crystals. *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1051-1055.
- MARTORELL, J., 2010. Recubrimiento ecológico mediante proyección térmica de alta velocidad (HVOF). *Gutmar S.A.* Disponible en: <http://www.interempresas.net>.
- MAXIMWNKO, A. and VAN DER BIEST, O., 2001. Modeling of Damage Development during Cold Pressing of Powders. *Anal. of Powder Metallurgy Congress*, pp. 291-295.
- MERINO, M.C., 2012. *Diagramas y Transformaciones de Fase. 5. Difusión*. Reduca (Recursos Educativos), Serie Química de Materiales.
- MIRACLE, D.B., 2005a. Metal Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2526-2540.
- MIRACLE, D.B., SMITH, P.R. and GRAVES, J.A., 1994. A Review of the Status and Developmental Issues for Continuously-Reinforced Ti-Aluminide Composites for Structural Applications. *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 350. San Francisco, USA.
- MIRACLE, D.B., 2005. Metal Matrix Composites – from Science to Technological Significance. *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2526-2540.
- MOLL, J.H. and YOLTON, C.F., 1998. *Production of titanium powder. ASM Handbook® Volume 7*. ASM INTERNATIONAL.
- MOTCHENBACHER, C. and BARBIS, D.P., 2010. Review of Titanium Powder-Production Methods. *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 46, no. 5.

MOXSON, V.S. and DUZ, V.A., 2007. *Patent no. US 7.311.873-B2*. Process of Direct Powder Rolling of Blended Elemental Titanium Alloys, Titanium Matrix Composites, and Titanium Aluminides.

MOXSON, V.S., QAZI, J.I., PATANKAR, S.N. and et al., 2002. Low-Cost CP-Titanium and Ti-6Al-4V Alloys. *Key Engineering Materials*, vol. 230, pp. 339-343.

MOXSON, V., SENKOV, O. and FROES, F., 2000. Innovations in Titanium Powder Processing. *JOM*, vol. 52, pp. 24-26.

MOXSON, V. and FROES, F., 2001. P/M Components in Sports Equipment. *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 37, pp. 59-65.

MOXSON, V.S. and IVANOV, E., 2004. *US Patent no. US 2.004.096.350-A1*. 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.

MURRAY, J.L., 1987. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloy*. ASM International

NACHTRAB, W.T. and ROBERTS, P.R., 1992. A Review of Powder Metal Extrusion Technology. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 4, pp. 321-335.

NEIKOV, O., 2013. Non-Ferrous Powder Production: Manufacturing Methods and Properties of Copper, Aluminium, Titanium and Nickel Powders. *Powder Metallurgy Review*, vol. 2, pp. 65-87.

NEWMAN, A., JEWETT, T., SAMPATH, S. and Herman H., 1997. Effect of Microstructure on the Properties of MoSi₂ and its Composites. *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 460. Boston, USA

OGITSU, T. and ISONISHI, K., 2000. Synthesis of Titanium Silicide by Mechanical Alloying and Pressure Sintering. *Metal Powder Report*, vol. 55, pp. 39-39.

OH, I., NOMURA, N., MASAHASHI, N. and HANADA, S., 2003. Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering. *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 1197-1202.

OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., 2004. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *Journal of Materials Research*, vol. 9, pp. 3-20.

OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., 1992. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-1583.

Osprey Metals, 1977. *UK Pat. 472 939*.

Osprey Metals, 1975. *UK Pat. 379 261*.

- PACHLA, W., et al, 2008. Nanocrystalline Titanium Produced by Hydrostatic Extrusion. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 205, pp. 173-182.
- PANDA, S., et al, 2014. Orientation Dependent Mechanical Properties of Commercially Pure (Cp) Titanium. *Materials Characterization*, vol. 98, pp. 93-101.
- PANELLI, R. and AMOROZIO, F., 1998. Compaction Equation and its use to Describe Powder Consolidation Behaviour. *Powder Metallurgy*, vol. 41, pp. 131-133.
- PARASHIVAMURTHY, K., KUMAR, R., SEETHARAMU, S. and CHANDRASEKHARAIHAH, M., 2001. Review on TiC Reinforced Steel Composites. *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 18, pp. 4519-4530.
- PARGUNDE, D., TAMBUSKAR, D. and KULKARNI, S.S., 2013. Fabrication of Metal Matrix Composite by Stir Sasting Method. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, pp. 49-51.
- Pease, Leander F. West, William G., 2002. *Fundamentals of Powder Metallurgy*. Metal Powder Industries Federation.
- PÉREZ, R., DYMENT, A.F., García G. and ABRIOLA, D., 2003. Diffusion of Ta in Alfa-Ti. *Applied Physics, Materials Science and processing*, vol. 76, pp. 247-250.
- PETERS, M., Kumpfert, J., Ward, C.H and LEYENS, C., 2003. Titanium Alloys for Aerospace Application. *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 419-427.
- PETROVA, A., 2002. Structural Wear-Resistant Sintered Materials Based on Titanium. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 41, pp. 391-394.
- PETROVIC, J.J. and VASUDEVAN, A.K., 1992. A Perspective on MoSi₂ Based Composites. *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 273. San Francisco, USA.
- PETZOLDT, F., 2014. Managing Quality in the Complete Metal Injection Moulding Process Chain. *Powder Injection Molding International*, vol. 8.
- PFINGSTLER, R., GUNDERMANN, P. AND MORITANI, M., 2014. PM2014 World Congress: Global Powder Metallurgy industry sustains growth momentum. *Powder Metallurgy Review*, vol. 3, pp. 79-83.
- PM2TEC2001., 2002. Production of Large Cost-Effective PM Titanium Parts for Military Applications. *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*. New Orleans, USA.
- POLETTI, C., et al, 2008. Production of Titanium Matrix Composites Reinforced with SiC Particles. *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 2171-2177.
- POLMEAR, I.J., 1995. *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*. Materials Science. Wiley.

QIAN, M., 2010. Cold Compaction and Sintering of Titanium and its Alloys for Near-Net-Shape or Preform Fabrication. *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 46, pp. 29-44.

QIAN, M. and YAN, M., 2013. Understanding the Effect of Impurities on the Microstructural Development of Powder Metallurgy Titanium and Titanium Alloys. *International Titanium Powder Processing, Consolidation and Metallurgy Conference*. Hamilton, New Zealand.

RALPH, B., YUEN, H. and LEE, W., 1997. The Processing of Metal Matrix Composites - an Overview. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 63, pp. 339-353.

RAMAN, K.H.T., KIRAN, M.S.R.N., RAMAMURTY, U. and RAO, G.M., 2012. Structure and Mechanical Properties of TiC Films Deposited using Combination of Pulsed DC and Normal DC Magnetron Co-Sputtering. *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 8629-8635.

RANA, R.S., PUROHIT, R. and DA, S., 2012. Review of Recent Studies in Al Matrix Composites. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, vol. 3, pp. 1-16.

RANGANATH, S., 1997. A Review on Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composites. *Journal of Materials Science*, vol.32, pp.1-16.

RAVI, K., et al, 2007. Optimization of Mixing Parameters through a Water Model for Metal Matrix Composites Synthesis. *Materials & Design*, vol. 28, pp. 871-881.

Raymor Industries Inc., 2015. *Advanced Powders & Coatings*. Division of Raymor Industries Inc. Available from: www.raymor.com.

REINHART, T.J., 1989. *Engineered Materials Handbook. Volume 1, Composites*. ASM INTERNATIONAL.

RESTREPO, E., ARANGO, P.J. and CASANOVA, S., 2008. Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio. *DYNA*. Faculty of Mines of the National University of Colombia, Medellin ed., vol. 157, pp. 213-224.

RITCHIE, R.O. and THOMPSON, A.W., 1991. On Macroscopic and Microscopic Analysis for Crack Initiation and Crack Growth Toughness in Ductile Alloys. *Metallurgica Et Materialia*, vol. 39, pp. 233-248.

RODRIGUEZ, D., 1999. *Obtención De Capas De Nitruro De Titanio Mediante Tratamiento Termoquímico En Titanio Y Ti6Al4V Y Caracterización De Sus Propiedades Para Aplicaciones Biomédicas*. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.

ROHATGI, P.K., 1988. *Cast Metal-Matrix Composites*. *Metals Handbook. Volume 15*. ASM International.

- ROMERO, F., AMIGÓ, V., BUSQUETS, D. and KLYATSKINA, E., 2005a. Effect of Sintering Temperatures on Titanium Matrix Composites Reinforced by Ceramic Particles. *4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering*. Grenoble, France.
- ROMERO, F., et al., 2005b. Titanium Matrix Composites Reinforced by Ceramic Particles. *EURO PM2005 Congress er Exhibition*. Prague, Czech Republic.
- ROSENKRANZ, R., FROMMEYER, G. and SMARSLY, W., 1992. Microstructures and Properties of High Melting Point Intermetallic Ti₅Si₃ and TiSi₂ Compounds. *Materials Science and Engineering*, vol. 152, pp. 288-294.
- ROSSO, M., 2012. Thixocasting and Rheocasting Technologies, Improvements Going On. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 54, no. 1, pp. 110-119.
- SADANANDA, K., FENG, C., MITRA, R. and DEEVI, S., 1999. Creep and Fatigue Properties of High Temperature Silicides and their Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 261, pp. 223-238.
- SAITO, T., 1996. A Cost-Effective P/M Titanium Matrix Composite for Automobile use. *International Journal of Fatigue*, vol. 18, pp. 121-144.
- SAITO, T., TAKAMIYA, H. and FURUTA, T., 1998. Thermomechanical Properties of P/M β titanium Metal Matrix Composite. *Materials Science and Engineering*, vol. 243, pp. 273-278.
- SANTO, E., CANCINO, N. and YUNQUE, J., 2005. El Ultrasonido Y Su Aplicación. *Revista De La Facultad De Ingeniería Industrial. Universidad Nacional Marcos de San Marcos*, vol. 8, pp. 25-28.
- SCHATT, W. and WIETERS, K.P., 1997. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association. 106-121 ed.
- SCHULZ, O., et al, 2011. Non-isothermal and isothermal kinetics of High Temperature Oxidation of Micrometer-Sized Titanium Particles in Air. *Thermochimica*, vol. 517, pp. 98-104.
- SCHUTZ, R. and B., 2001. Applying Titanium Alloys in Drilling and Offshore Production Systems. *JOM*, vol. 53, pp. 33-35.
- SCHWARTZ, D.M., 1994. Over Hill, Over Dale, on a Bicycle Built for ... Goo. (Mountain Bicycles) (Cover Story). *Smithsonian*, vol. 25, pp. 74-84.
- SCHWARZER, R.A., 1997a. Advances in Crystal Orientation Mapping with the SEM and TEM. *Ultramicroscopy*, vol. 67, pp. 19-24.
- SCHWARZER, R.A., 1997b. Automated Crystal Lattice Orientation Mapping using a Computer-Controlled SEM. *Micron*, vol. 28, pp. 249-265.

- SEELING, P.R. and WULFF, J., 1946. The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder Metallurgy. *Transactions AME*, vol. 166, pp. 492-500.
- SENKOV, O.N. and FROES, F.H., 1999. Thermohydrogen Processing of Titanium Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, pp. 565-576.
- SHEIERSTEN, M. and LINDE, L., 1999. Titanium for Offshore and Marine applications. *Proceedings of International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, pp. 1-27.
- SINGER, A.R.E., 1985. *US Pat. 4 515 864*.
- SMAGORINSKI, M.E. and TSANTRIZOS, P.G., 2002. Production of Spherical Titanium Powder by Plasma Atomization. *PM TEC 2002 World Congress Proceeding.*, pp. 3248-3260.
- SRIVATSAN, T.S. and LAVERNIA, E.J., 1992. Use of Spray Techniques of Synthesize Particulate-Reinforced Metal-Matrix Composites. *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5965-5981.
- STANFORD, N. and BATE, P., 2004. Crystallographic Variant Selection in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 5215-5224.
- STEINEMANN, S.G. and PERREN, S.M., 1984. Titanium as Metallic Biomaterials. *Proceedings of the 5th International Conference on Titanium*, pp. 1317-1324.
- SUN, P., et al, 2015. An Experimental Study of the (Ti-6Al-4V)-xH Phase Diagram using in Situ Synchrotron XRD and TGA/DSC Techniques. *Acta Materialia*, vol. 84, pp. 29-41.
- TAKEDA, Y., 2013. Japan's Powder Metallurgy Industry: Overview and Current Status. *Powder Metallurgy Review*, vol. 2, pp. 27-36.
- TARÍN, P., 1999. *El Titanio Y Sus Aleaciones*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos. Madrid ed., .
- TAYA, M. and ARSENAULT, R.J., 1987. A Comparison between a Shear Lag Type Model and an Eshelby Type Model in Predicting the Mechanical Properties of a Short Fiber Composite. *Scripta Metallurgica*, vol. 21, pp. 349-354.
- TIEN, J.K. and JACOBS, E.G., 1994. Structure of Oxide Dispersion-Strengthened Alloys. *Mechanical Properties of Metallic Composites*, pp. 25-40.
- TJONG, S.C. and MAI, Y., 2001. Processing-Structure- Property Aspects of Particulate- and Whisker-Reinforced Titanium Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 583-601.
- TOAZ, M.W., 1989. *Squeeze Cast Composites*. American Foundrymen's Society.

- TOMITA, R., 2013. *A Study on Formation of High Resistivity Phases of Nickel Silicide at Small Area and its Solution for Scaled CMOS Devices*. Tesis doctoral, Tokyo Institute of Technology.
- TOY, C. and SCOTT, W.D., 1990. Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1.
- TSAKIROPOULOS, Y., 1993. A New Approach for the Prediction of the Young's Moduli of Particulate Reinforced Composites. *Ninth International Conference on Composite Materials*, vol 1, pp.263-270.
- UDOMPHOL, T., 2007. *Titanium and its alloys*. Suranaree University of Technology, Bangkok.
- UNE-EN ISO, 2000. *UNE-EN ISO 3325:2000*. Sintered Metals Materials, Excluding Hardmetals. Determination of Flexion Strength.
- UNGAR, T., et al, 2008. The use of X-Ray Diffraction to Determine Slip and Twinning Activity in Commercial-Purity (CP) Titanium. *Materials Science and Engineering*, vol. 493, pp. 79-85.
- United Kingdom Atomic Energy Authority., 1990. *US Pat. 4 928 745*.
- VALER, J., RODRÍGUEZ, J.M. and URCOLA, J.J., 1996. Conformado De Aleaciones En Estado Semisólido. Aplicación a Aleaciones Hipereutécticas De Al-Si. *Revista De Metalurgia*, vol. 32, pp. 231-247.
- VASQUEZA, V., OZCAN, M. and KIMPARA, E., 2009. Evaluation of Interface Characterization and Adhesion of Glass Ceramics to Commercially Pure Titanium and Gold Alloy After Thermal- and Mechanical-Loading. *Dental Materials*, vol. 25, pp. 221-231.
- VOGELSANG, M. and ARSENAULT, R.J., FISHER, R.M., 1986. An in Situ HVEM Study of Dislocation Generation at Al/SiC Interface in Metal Matrix Composites. *Metallurgical Transactions*, vol. 17, pp. 379.
- WARD-CLOSE, C.M., et al, 1999. Advances in the Fabrication of Titanium Metal Matrix Composite. *Materials Science & Engineering*, vol. 263, pp. 314-318.
- WARD-CLOSE, M., 2007. Conference Reports and World Titanium View. *The 11th World Conference on Titanium*. Kyoto, Japan.
- WARRIER, S. G., Blue C. A. and R. Y., 1993. Infiltration of Titanium Alloy-Matrix Composites. *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, pp. 865-868.
- WARRIER, S.G. and LIN, R.Y., 1993. Physical Chemistry of Interfacial Reactions during the Fabrication of Titanium Matrix. Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9). Vol. I ed., Madrid: .

- WATANABE, T. and HORIKOSHI, Y., 1976. The Sintering Phenomenon of Titanium Powders – a Discussion. *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 12, pp. 209-214.
- WEXLER, D., PARKER, D., PALM, V. and CALKA, A., 2004. Mechano-Synthesis and Compaction of Titanium–titanium Nitride Composites. *Materials Science & Engineering*, vol. 375-377, pp. 905-910.
- Whittaker D., 2013. Developments in Ferrous Powder Metallurgy Materials at PM2012 Yokohama. *Metal Powder Review*, vol. 2, pp. 49-60.
- Wikimedia., 2015. *Differential Scanning Calorimetry*. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry.
- WILLIAMS, J.J., 1999. *Structure and High-Temperature Properties of Ti5Si3 with Interstitial Additions*. Digital Repository @ Iowa State University.
- WILLIS, T.C., 1988. Spray Deposition Process for Metal Matrix Composites Manufacture. *Powder Metallurgy*, pp. 485-488.
- XIAO, L., et al, 2008. Effect of Reinforcements on High Temperature Mechanical Properties of in Situ Synthesized Titanium Matrix Composites. *Materials Science & Engineering*, vol. 491, pp. 192-198.
- XU, J.J., CHEUNG, H.Y. and SHI, S.Q., 2007. Mechanical Properties of Titanium Hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, pp. 82-85.
- YAMAGUCHI, M., et al., 1995. Gamma Titanium Aluminide Alloys. *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 364. Boston, USA.
- YAN, Y., GENG, L. and LI, A.B., 2007. Experimental and Numerical Studies of the Effect of Particle Size on the Deformation Behavior of the Metal Matrix Composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 448, pp. 315-325.
- YANG, Z., et al, 2008. A New-Developed Magnesium Matrix Composite by Reactive Sintering. *Composites Part A - Applied Science and Manufacturing*; vol. 39, pp. 1427-1432.
- YE, H., LIU, X.Y. and HONG, H., 2008. Fabrication of Metal Matrix Composites by Metal Injection molding—A Review. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 200, pp. 12-24.
- YE, H. and LIU, X., 2004. Review of Recent Studies in Magnesium Matrix Composites. *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 6153-6171.
- YEH, C., CHEN, W. and HSU, C., 2007. Formation of Titanium Silicides Ti5Si3 and TiSi2 by Self-Propagating Combustion Synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 90-95.

- YOLTON, C.F. and FROES, F.H., 2015. Conventional titanium powder production. *Titanium Powder Metallurgy*. pp. 21-32.
- Yori A., 2006. *Apuntes De Asignatura Ultrasonido*. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Instituto de Acustica.
- YUAN, M.N., YANG, Y.Q. and LUO, H.J., 2008. Evaluation of Interfacial Properties in SiC Fiber Reinforced Titanium Matrix Composites using an Improved Finite Element Model. *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1684-1689.
- YUE, T. and CHADWICK, G., 1996. Squeeze Casting of Light Alloys and their Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 58, pp. 302-307.
- YUYONG, C., et al., 2006. Reaction of Titanium with Different Mould Shell Materials. *International Technology and Innovation Conference- ITIC*. Hangzhou, China.
- ZHANG, E., ZENG, S. and WANG, B., 2002. Preparation and Microstructure of in Situ Particle Reinforced Titanium Matrix Alloy. *Journal of Materials Processing Tech.*, vol. 125, pp. 103-109.
- ZHANG, L. and WU, J., 1998. Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-Based Alloys: Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Property Evaluation. *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 3535-3546.
- ZHANG, Y., WEI, Z., SHI, L. and XI, M., 2008. Characterization of Laser Powder Deposited Ti-TiC Composites and Functional Gradient Materials. *Journal of Materials Processing Tech.*, vol. 206, pp. 438-444.
- ZHOU, Y. and SUN, Z., 2000. Electronic Structure and Bonding Properties in Layered Ternary Carbide Ti₃ SiC₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, pp. 457-462.
- ZHU, X., et al, 2001. Synthesis of Nanocrystalline TiC Powder by Mechanical Alloying. *Materials Science & Engineering*, vol. 16, pp. 103-105.

