

Consolidación de polvo de hierro mediante sinterización por resistencia eléctrica(*)

J.M. Montes*, J.A. Rodríguez* y E.J. Herrera*

Resumen

Se describe y analiza una modalidad de prensado en caliente, en la que la masa de polvo sometida a compresión se calienta simultáneamente por el paso de una corriente de elevada intensidad. Las experiencias se han realizado a partir de polvo de hierro de pureza comercial. Se ha prestado especial atención a la cinética de densificación del proceso, a la que se aporta una interpretación microscópica cualitativa, basada en la hipótesis de la formación y rápida solidificación de fase líquida. Dicha interpretación se apoya en el estudio de la evolución de las curvas de porosidad global y resistencia eléctrica de las muestras sometidas a sinterización. Se comparan, asimismo, las microestructuras características obtenidas mediante el procesado convencional (prensado en frío y sinterización en horno) y las obtenidas con el sinterizado por resistencia eléctrica.

Palabras clave

Sinterización por resistencia eléctrica. Hierro. Prensado en caliente. Pulvimetalurgia.

Consolidation of iron powder by electrical resistance sintering

Abstract

A particular kind of hot pressing, in which the powder mass, subjected to pressure, is simultaneously heated by passing through a high-intensity electrical current is described and analysed. Commercial iron powder was used for the experimental work. Special emphasis is given to the densification kinetics. A qualitative microscopic interpretation of densification rate is suggested, based on the hypothesis of partial formation and rapid solidification of liquid phase. This interpretation is supported by the evolution of global porosity and electrical resistance of specimens during the electrical sintering process. The microstructural characteristics of compacts consolidated in the conventional way (cold pressing and furnace sintering) and by electrical resistance sintering are compared.

Keywords

Electrical resistance sintering. Iron. Hot pressing. Powder metallurgy.

1. INTRODUCCIÓN

El uso directo de la electricidad como método de sinterización de polvos, ha sido sugerido numerosas veces a lo largo del siglo XX y, aún, continúa siendo un tema de extraordinario interés en la actualidad. Entre las muchas modalidades concebidas, quizás la más simple sea la inicial, consistente en el paso de una corriente de alta intensidad a través de una masa de polvo conductora que es, simultáneamente, sometida a compresión. La técnica es, por tanto, una modalidad de “prensado en caliente”, en la que el calor se genera por el propio polvo, debido al efecto Joule. Dicha técnica ya fue descrita en 1933 por Taylor^[1] aunque su estudio sistemático

no se realizó hasta algunos años después, por Lenel^[2], quien la denominó “sinterización por resistencia eléctrica bajo presión” (*Electrical resistance sintering under pressure*).

Posteriormente, de la mano de investigadores japoneses y soviéticos, principalmente, recibiría un nuevo impulso, no sólo en el plano experimental^[3-12], ensayando nuevas modalidades y variantes, sino también en el plano teórico, con incursiones en el modelado del proceso^[13 y 14].

La línea de investigación soviética se extinguió a principios de la década de los noventa, coincidiendo con la caída de la Unión Soviética, en tanto que la japonesa ha continuado hasta nuestros días, liderando en la actualidad la investigación

(*) Trabajo recibido el día 1 de agosto de 2002 y aceptado en su forma final el día 26 de febrero de 2003.

(*) Grupo de Metalurgia e Ingeniería de Materiales. Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla. Camino de los Descubrimientos, s/n. 41092 Sevilla (España).

sobre los diversos usos de la electricidad como vía de sinterización.

Los autores han retomado la idea inicial de la sinterización inducida por el paso de corriente eléctrica y compresión simultánea. Se trata, pues, de una modalidad particular del prensado en caliente. Entre sus ventajas, en comparación con la ruta convencional de prensado en frío y sinterización en horno, se encuentran la utilización de presiones relativamente bajas (alrededor de 100 MPa) para conseguir densificaciones muy elevadas, el uso de tiempos de procesado extraordinariamente cortos (en torno al segundo) y la posibilidad de sinterizar al aire, sin atmósferas protectoras. Sus principales inconvenientes surgen de dificultades operativas y del problema de lograr una distribución homogénea de la temperatura en la masa de polvo.

En este trabajo, se analizan algunos aspectos de la técnica de sinterización por resistencia eléctrica, en especial, la cinética del proceso, que se estudia a través de las curvas de densificación obtenidas en experiencias con polvo de hierro, tratando de relacionar los datos macroscópicos registrados con una interpretación microscópica de los fenómenos. Asimismo, se han realizado observaciones metalográficas de las muestras procesadas por esta vía, comparándose los resultados con los obtenidos por el procedimiento convencional.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El polvo de partida, Fe WPL200, fabricado mediante atomización por la empresa QMP (Mönc-hengladbach, Alemania), contiene como impurezas principales 0,01 % de C, 0,2 % de Mn y 0,15 % de O (porcentajes en masa). Su densidad aparente es de $2,65 \text{ g/cm}^3$ (un 34 % de la teórica) y el tamaño medio de sus partículas, de $78 \mu\text{m}$.

No existen equipos comerciales para la realización de la sinterización por resistencia eléctrica. Sin embargo, los requerimientos eléctricos del proceso –alta intensidad y baja tensión– los cumple adecuadamente una máquina de soldadura por puntos, que, además, puede proporcionar el esfuerzo mecánico necesario para la compresión. Para la realización de este trabajo se adaptó una máquina de soldadura por resistencia tipo prensa, del fabricante español SERRA SOLDADURA S.A., Barcelona. La máquina consta de un transformador monofásico de 100 kVA, un cilindro neumático capaz de proporcionar una fuerza de 1.400 daN, y un controlador electrónico que gobierna las se-

cuencias del proceso y permite regular la intensidad de corriente a un valor solicitado.

Para la realización de esta investigación, la máquina se instrumentó con sensores de seguimiento de los parámetros relevantes del proceso: recorrido del cabezal móvil, fuerza aplicada y tensión e intensidad eficaces.

Uno de los principales problemas que conlleva el uso de la sinterización por resistencia eléctrica, es la dificultad de encontrar materiales adecuados para las matrices que cumplan con las debidas propiedades mecánicas y de aislamiento eléctrico y térmico, al mismo tiempo. Como matriz de sinterizado se optó por un montaje parecido al empleado por Lenel^[2], consistente en un tubo cerámico, reforzado exteriormente con zuncho metálico partido. El tubo cerámico empleado, en el presente trabajo, fue de alúmina, de la clase Alsint 99, suministrado por W. Haldenwanger, Berlín, Alemania. La matriz se cierra, superior e inferiormente, con punzones de cobre resistente a la temperatura (98,9 % Cu - 1 % Cr - 0,1 % Zr). El polvo a sinterizar se sitúa entre dichos punzones (Fig. 1). Se consideró pertinente situar, en contacto directo con el polvo, unas obleas de la aleación 75,3 % W - 24,6 % Cu, resistente a la electroerosión. Esta oblea tiene el objetivo adicional, aprovechando su menor conductividad térmica, de amortiguar la evacuación del calor generado en el polvo, hacia los electrodos de la máquina refrigerados por agua.

La pared interior del tubo cerámico se lubricó con polvo de grafito, depositado mediante suspensión de grafito-acetona, previamente al proceso de sinterización por resistencia eléctrica. La evolución de la resistencia eléctrica del espécimen, durante el procesado, se calculó a través de la medida de la tensión entre los electrodos y la intensidad

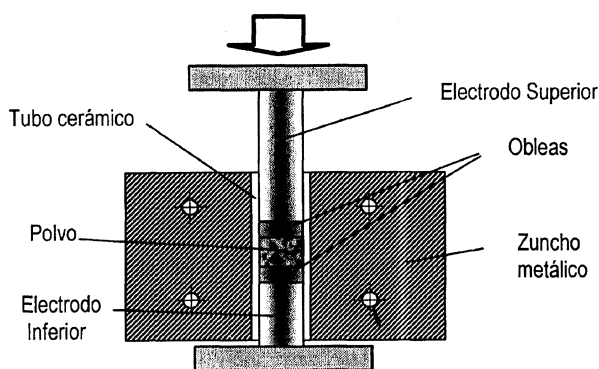


Figura 1. Esquema del juego de troqueles empleados en la sinterización por resistencia eléctrica.

Figure 1. Sketch of punches and die used in electrical resistance sintering.

de la corriente circulante. A su vez, la variación de la porosidad de la masa de polvo, durante el proceso, se determinó a través del seguimiento del desplazamiento del punzón junto con la medida de la porosidad final del compacto.

El diámetro interior del tubo cerámico elegido fue de 12 mm. La masa de polvo fue fijada en 4 g. Esta cantidad permite que los compactos finales tengan alturas cercanas a 6 mm y una relación altura/diámetro cercana a 1/2. La presión aplicada –constante en todo el proceso– se estableció en 80 MPa. Una presión muy inferior no garantiza el paso de corriente en todos los casos, mientras que una presión superior podría deteriorar los elementos de la matriz. La aplicación de la presión se iniciaba 1 s antes del comienzo del paso de corriente (de 50 Hz), es decir, el lapso de tiempo equivalente a 50 ciclos, y se mantenía hasta la conclusión del proceso.

Fijada la presión de trabajo, se jugó con diferentes combinaciones de intensidad de corriente regulada y tiempo de paso. La intensidad solicitada se varió desde 6,5 a 8,5 kA, en saltos de 0,5 kA, ya que, en experiencias preliminares, se pudo constatar que intensidades menores a 6,5 kA no permitían consolidar correctamente el agregado de polvo en tiempos inferiores a 80 ciclos. El tiempo de paso varió desde 40 a 80 ciclos, en saltos de 10 ciclos. Se realizaron, por tanto, un total de 25 experiencias.

Para una mejor observación de los muy complejos fenómenos que acontecen en los primeros instantes de paso de corriente, se optó por un perfil de subida de la intensidad de corriente no demasiado abrupto, de entre 10 y 15 ciclos (contados a partir de los 50 primeros ciclos en los que sólo se aplica presión). Tal elección se reveló extraordinariamente útil para la interpretación de la primera etapa del proceso.

Con objeto de contrastar las distribuciones de porosidad obtenidas mediante el sinterizado convencional y el eléctrico, se fabricaron compactos cilíndricos de 12 mm de diámetro y masa de 4 g, por el procedimiento convencional, compactando en frío a 500 MPa y sinterizando en horno a 1.175 °C durante 30 min, en atmósfera de argón. La porosidad final de los compactos fue del 12 %, aproximadamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinética de densificación

La figura 2 muestra la evolución típica de la porosidad global y la resistencia eléctrica de una mues-

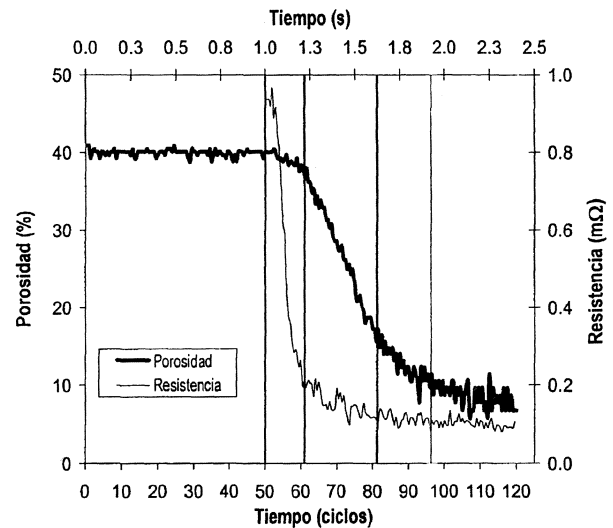


Figura 2. Evolución de la porosidad y de la resistencia eléctrica en una experiencia típica de sinterizado por resistencia eléctrica. La primera línea vertical (50 ciclos) marca el instante de inicio del paso de corriente. Las siguientes líneas verticales delimitan diferentes tendencias en la curva de porosidad.

Figure 2. Evolution of porosity and electrical resistance during a typical experiment of electrical resistance sintering. The first vertical line (50 cycles) points out the beginning of the passing of current. The other vertical lines separate the different process stages.

tra procesada por sinterización por resistencia eléctrica. Puede observarse que el comportamiento de las curvas no es paralelo, siendo el desplome de la curva de resistencia mucho más abrupto que el de la porosidad.

Las líneas verticales separan regiones en donde la pendiente de la tangente a la curva de porosidad es diferente. Cualitativamente, podemos decir que la porosidad se mantiene prácticamente constante durante los primeros instantes del paso de corriente (etapa que puede llamarse “de incubación”, zona (1) de la gráfica), decae bruscamente en la etapa siguiente (“etapa de reordenación”, zona (2)) y, tras una “etapa de transición” (zona (3)), tiende a estabilizarse en un valor residual (“etapa de deformación en caliente”, zona (4)). La designación de las etapas se tratará de justificar más adelante, en el apartado 3.3.

3.2. Energía disipada

En la figura 3, se muestra la relación entre la porosidad final del compacto y la energía disipada por efecto Joule. La porosidad final disminuye conforme aumenta la energía hasta los 10 kJ aproximadamente, valor a partir del cual la porosidad se

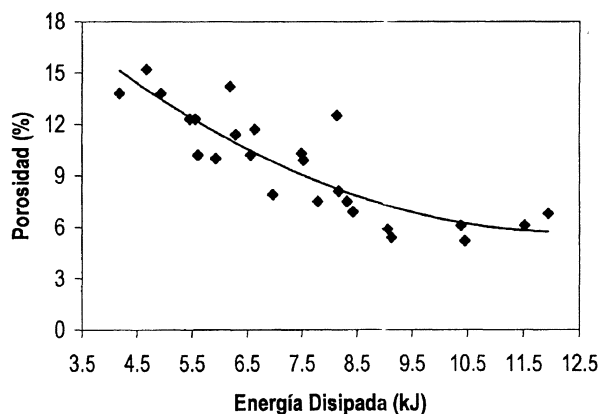


Figura 3. Porosidad final de los compactos frente a la energía total disipada.

Figure 3. Final porosity of compacts versus total dissipated energy.

mantiene constante, aunque se aumente la energía (porosidad residual, alrededor del 6 % para la presión elegida de 80 MPa). La dispersión de los datos representados señala que, además de la energía suministrada al espécimen, otros factores también deben influir en el grado de densificación.

La figura 4 muestra una gráfica típica, en donde se representa la energía disipada acumulada hasta la finalización de cada etapa frente a la duración de la misma. Se observa que, aunque la duración de la primera etapa no es igual en todas las experiencias (como tampoco lo es el perfil de subida de la corriente suministrada), la energía disipada al final de la incubación es muy parecida en todas

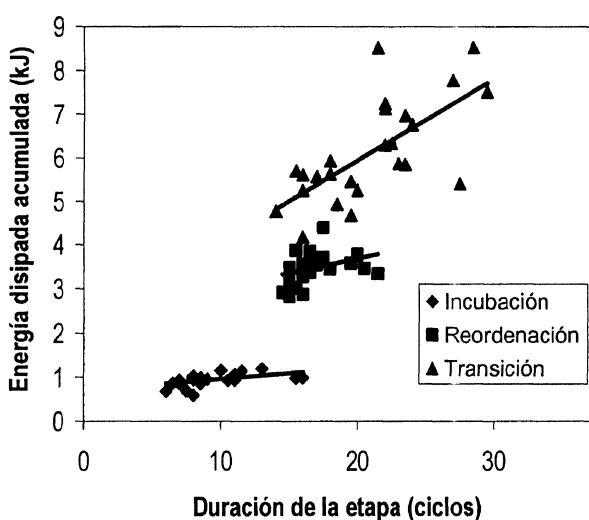


Figura 4. Energía disipada acumulada frente a la duración de las etapas características.

Figure 4. Cumulative dissipated energy versus length of stages (in cycles).

ellas. Esta energía, que podemos denominar “energía de incubación”, según se desprende de la contemplación de la figura 4, es una energía umbral, en el sentido de que el paso a la etapa siguiente sólo es posible tras haberse superado dicho valor crítico. La energía de incubación específica (energía por unidad de masa) para el polvo y las condiciones estudiadas es de 233 J/g.

Asimismo, el periodo que se ha denominado “de reordenación” también varía muy poco con la energía disipada, aunque aumenta ligeramente. Sin embargo, la duración del periodo “de transición” se alarga conforme aumenta la energía disipada.

La cuarta etapa, que se ha denominado de “deformación en caliente”, no se ha representado, pues su duración viene impuesta exteriormente por el usuario.

La interpretación física de estos fenómenos, así como de la existencia de una energía umbral para la incubación y su posible dependencia con la presión, se discutirán en el siguiente apartado, junto a otras consideraciones.

3.3. Interpretación microscópica de la cinética de densificación

La existencia de distintas etapas en el proceso de sinterización por resistencia eléctrica, mencionadas en los apartados anteriores, puede entenderse, al menos cualitativamente, mediante consideraciones sencillas.

Debido a la existencia de películas de óxido sobre la superficie de las partículas de hierro, la resistencia eléctrica inicial del agregado de polvo puede ser muy superior a la presentada durante el resto del proceso. La resistencia del agregado pulverulento está gobernada por la resistencia eléctrica de las capas dieléctricas, ya que los contactos metal-metal entre las partículas son minoritarios e inconexos, dada la baja presión empleada (80 MPa). Por ello, no cabe esperar la existencia de caminos metálicos directos entre las bases superior e inferior de la columna de polvo. La mejora de la conductividad eléctrica conlleva la superación de la barrera de óxido y el establecimiento de una buena unión entre las partículas. Esto, puede atribuirse a diversos fenómenos como son, el calentamiento por resistencia, la ruptura térmica y eléctrica de las películas aislantes y la descarga por arcos, entre otros^[15]. La brusca disminución de la resistencia eléctrica durante el periodo de incubación (etapa 1, en la Fig. 2) podría interpretarse por la

aparición de uno o varios de estos fenómenos. En lo relativo al fenómeno del calentamiento por resistencia y su influencia sobre el aumento de la conductividad, la explicación sugerida en este trabajo es, que la resistividad de las capas dieléctricas decae exponencialmente con el incremento de temperatura, pudiendo alcanzar valores próximos a los característicos de los materiales metálicos a temperaturas suficientemente altas. Por ejemplo, para el sistema estudiado, el óxido Fe_2O_3 presenta, a temperatura ambiente, una resistividad de $10^{16} \Omega\text{m}$, que disminuye hasta el valor de $10^{-2} \Omega\text{m}$ a 1.000 K, y, extrapolando, hasta un valor de $8 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$, a temperatura próxima, pero inferior, a la de fusión del metal^[16]. Este valor es muy cercano a la resistividad del hierro metálico a unos 800K ($5,71 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$)^[17], que podría considerarse una temperatura estimativa del agregado de polvo.

Por otra parte, en los primeros instantes del proceso, si bien la intensidad no alcanza aún valores muy grandes, las áreas de las zonas de contacto entre las partículas son tan pequeñas que las densidades de corriente resultan muy elevadas. Es previsible que la energía térmica disipada en zonas tan localizadas, provoque la fusión parcial del metal próximo a la zona de contacto. La aparición de fase líquida en procesos de sinterización por resistencia eléctrica ha sido ya documentada por otros autores^[18]. El fenómeno es bien distinto a la formación de fase líquida en procesos usuales de prensado en caliente, donde la presencia de líquido se debe al menor punto de fusión de una de las fases, por ejemplo, fusión del Co en el conocido sistema WC-Co. La porción de líquido formado en la sinterización eléctrica quedaría atrapada entre la corteza dieléctrica y el resto de la partícula metálica y sólo sería liberada tras la fractura de aquélla. Por ello, durante la etapa de incubación, aunque tiene lugar una brusca caída de la resistencia eléctrica, no cabe esperar reducción significativa de la porosidad, en consonancia con el comportamiento seguido por las curvas registradas en la zona 1 de la figura 2.

Cuando la cantidad de fase líquida alcanza determinado valor crítico por efecto de la presión, las capas de óxido acaban por fracturarse (descascarillado), el metal líquido se libera y se esparce por las superficies de las partículas, actuando como lubricante (etapa de reordenación). La rápida densificación de esta segunda etapa, se explicaría por la irrupción de mecanismos de reordenación de partículas, facilitada por la lubricación. Durante la etapa de transición, a la densificación no contribuirá,

sólo, la reordenación, sino también la deformación plástica en caliente de las partículas. La reordenación estará, cada vez, más impedida por la reducción de porosidad lograda y porque la fase líquida ha aumentado grandemente su viscosidad y acabará solidificando. Esto último, puede estar motivado por la menor temperatura de los núcleos de las partículas, que actuarían como sumideros térmicos. La densificación lleva aparejada una disminución de la resistencia eléctrica, pero no tan drástica como en la primera etapa, porque la dependencia de la resistencia con la porosidad es más débil que con la temperatura.

Agotada la vía de la reducción de porosidad mediante la reordenación, la densificación tiene lugar, exclusivamente, por deformación plástica de las propias partículas (etapa de deformación en caliente), ya que, dada la rapidez del proceso, el transporte de masa por difusión debe ser despreciable. El ritmo de densificación en esta última etapa es menor que en las anteriores, porque, si bien la plasticidad de las partículas debe aumentar al subir la temperatura, el grado de porosidad es cada vez menor, lo que afecta negativamente a la presión efectiva. La ligerísima variación, tanto de la porosidad como de la resistencia, en la etapa final de deformación en caliente podría, así, justificarse.

El modelo expuesto, pese a su sencillez, permite explicar la horizontalidad de la línea de tendencia del periodo de incubación y, también, la ligera tendencia ascendente de la etapa de reordenación y, en especial, en la de transición (Fig. 4). La primera etapa (etapa de incubación) concluye con la fractura de las capas de óxido, que retienen a la fase líquida, por acción de la presión. Ello, ocurre una vez que se ha formado la suficiente cantidad de fase líquida, siempre la misma para un determinado sistema y condiciones de procesado, en particular, la presión. Esto explicaría la existencia de una energía umbral, como revela la horizontalidad de la energía disipada en dicha etapa (Fig. 4). La ligera tendencia ascendente de la segunda etapa (etapa de reordenación) se justifica porque cuanto mayor es la energía disipada durante ella, mayor será la temperatura media alcanzada y, por tanto, menor la viscosidad del metal fundido y mayor el tiempo de solidificación. La tercera etapa (etapa de transición) se inicia al ponerse en marcha mecanismos de deformación plástica de las partículas, los cuales actuarían simultáneamente con procesos de reordenación, promovidos por el líquido residual, cada vez menos fluido, que terminará solidificando al final de la etapa. La mayor aportación de

energía daría lugar a una menor viscosidad del líquido y a una mayor plasticidad de las partículas. Ambos fenómenos alargarían la duración de esta etapa, de ahí su mayor pendiente (Fig. 4).

3.4. Aspectos metalográficos

Las características diferenciales del procesado de sinterización por resistencia eléctrica frente al convencional se traducen en diferencias microestructurales entre los compactos obtenidos por ambos métodos. La figura 5 muestra una macrografía y dos micrografías, tomadas de una sección longitudinal de un compacto cilíndrico sinterizado por vía eléctrica. Dicha sinterización eléctrica se llevó a cabo con una presión de 80 MPa, una intensidad de regulación de 6,5 kA y un tiempo de paso de 60 ciclos. La porosidad total de dicho compacto (aproximadamente 12 %) es análoga a la de un compacto sinterizado por vía convencional. Sin embargo, la distribución de la porosidad es diferente en ambos compactos. Frente a una distribución relativamente uniforme en los compactos convencionales, los compactos sinterizados por vía eléctrica muestran una distribución no uniforme de la porosidad, caracterizada por una periferia más po-

rosa que el centro (Fig. 5, parte superior). Las imágenes restantes de la figura 5 muestran ampliaciones de dichas zonas. La distribución no uniforme de la porosidad es consecuencia de una distribución heterogénea de la temperatura, que es máxima en el centro de la pieza y disminuye hacia las bases y hacia las paredes laterales, puesta ya de manifiesto por Lenel, en experiencias realizadas con otros metales distintos al hierro^[2]. La disminución de temperatura en las bases es consecuencia de la acción extractora de los electrodos refrigerados. A su vez, la disminución lateral de temperatura se debe al contacto del compacto con las paredes de la matriz, que están a una temperatura algo inferior. Otro factor que pudiera contribuir a la heterogeneidad de la porosidad es la evacuación de gases, incluido el vapor de agua, que ocurre durante el calentamiento, ya que los gases tienden a salir hacia el exterior.

La mayor temperatura en el centro del compacto puede provocar, incluso, la fusión del material, generando una estructura impensable mediante el procesado convencional. La figura 6, que corresponde a un compacto de hierro sinterizado eléctricamente a 8,0 kA y 60 ciclos, bajo una presión de 80 MPa, con resultado de una porosidad final de

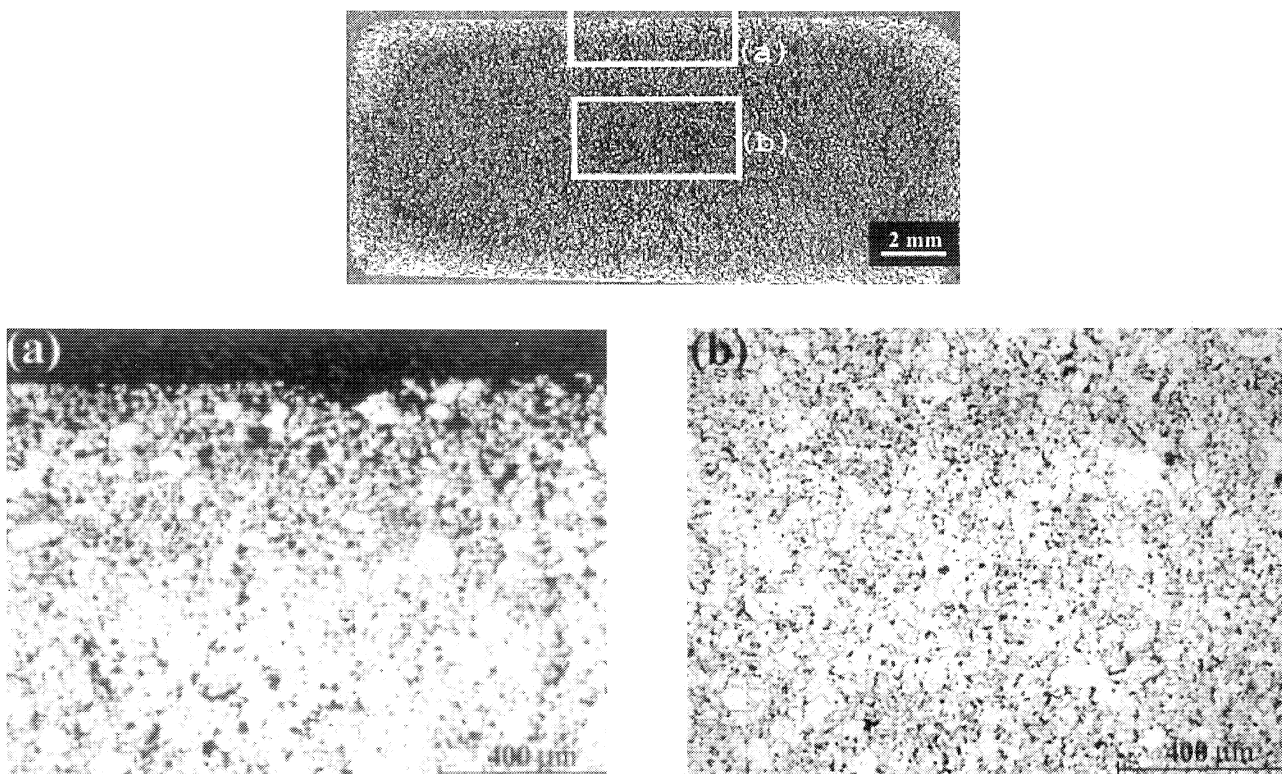


Figura 5. Distribución de la porosidad en un compacto de hierro sinterizado por resistencia eléctrica. Vista general (arriba) y detalles.

Figure 5. Distribution of porosity in an iron compact sintered by electrical resistance. General view (top) and details.

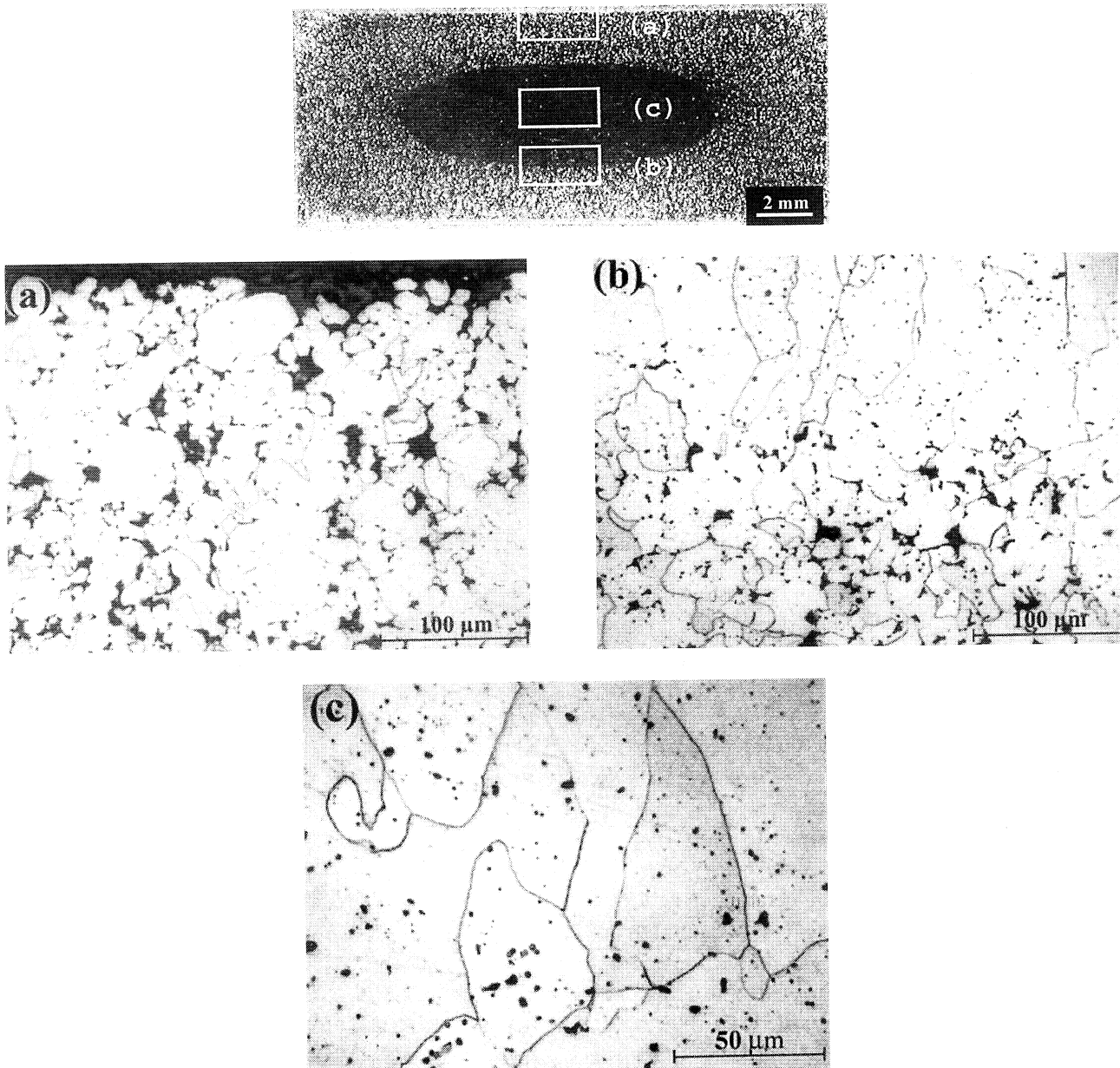


Figura 6. Compacto de hierro sinterizado por resistencia eléctrica. La primera imagen, que muestra un núcleo ovoidal completamente densificado, corresponde a una sección longitudinal. En el resto de las imágenes se muestran detalles de las zonas más relevantes. Reactivo de ataque: Beraha.

Figure 6. Electrically sintered iron compact. The upper image, which shows a fully densified egg-shaped nucleus, is a macrography of a longitudinal section. The rest of the pictures display details of the most important regions. Etching: Beraha reagent.

8,1 %, ilustra este fenómeno. En este caso, la porosidad es bien diferente en la periferia (a) y en el centro (c). Precisamente, en el centro de la muestra existe una estructura de granos equiaxiales (c), mientras en la zona fronteriza del núcleo ovoidal (b), que ha estado en contacto con las paredes metálicas del compacto, que actuó como 'molde', se aprecian claramente granos columnares. Estas características estructurales son propias de procesos de solidificación.

La aparición de un núcleo fundido depende, no sólo, de la intensidad de corriente sino también del tiempo de calentamiento al que ha sido expuesto el compacto. Así, por ejemplo, para un tiempo de 40 ciclos sólo aparece núcleo con intensidades superiores a los 8 kA; para un tiempo de 60 ciclos, el núcleo, ya se origina para intensidades de sólo 7,5 kA, mientras que para un tiempo de 80 ciclos, son suficientes 7,0 kA.

4. CONCLUSIONES

Se ha adaptado una máquina de soldadura por puntos a la realización de experiencias de sinterización por resistencia eléctrica. Se han obtenido, así, compactos cilíndricos sinterizados, de 12 mm de diámetro y 4 g de masa, a partir de polvo de hierro elemental, empleando una presión de 80 MPa, intensidades variables entre 6,5 kA y 8,5 kA, y tiempos de procesado entre 40 y 80 ciclos. Intensidades inferiores a 6,5 kA no consiguen la consolidación correcta de la masa de polvo en tiempos inferiores a 80 ciclos. Para ciertas combinaciones de intensidad y número de ciclos, el núcleo del compacto sufre fusión. En general, la distribución no uniforme de temperatura inherente a este tipo de procesado, unida a la acción de escape de los gases evacuados, se traduce en una microestructura y una distribución de porosidad inhomogéneas.

Se ha propuesto un modelo que justifica, al menos cualitativamente, la rápida densificación obtenida con esta técnica. Dicho modelo supone la formación parcial de fase líquida que, por lubricación, facilita la reordenación de las partículas, acelerando de esta manera la cinética del proceso. Posteriormente, la densificación continúa a un ritmo más lento con la aparición de mecanismos de deformación plástica en caliente de las partículas. Una elaboración más completa del modelo, que permitiese predecir la distribución de temperaturas en el interior de los compactos, así como de los parámetros óptimos del procesado (intensidad de corriente, tiempo de paso, presión, etc.), que, hasta ahora, se obtienen por ensayo y error, podría contribuir muy positivamente a la mejora de esta técnica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de FEDER/CICYT, Madrid, a través del Proyecto de Investigación DPI2000-1260.

REFERENCIAS

- [1] G.F. TAYLOR, *Apparatus for Making Hard Metal Compositions*, United States Patent No. 1 896 854 (February 7, 1933).
- [2] F.V. LENEL, *J. Met.* 7 (1955) 158-167.
- [3] T. SUZUKI y S. SAITO, *J. Jpn Soc. Powders Powder Met.* 18 (1971) 28-33.
- [4] S. SAITO, T. ISHIYAMA y A. SAWAOKA, *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 120 (1974) 137-142.
- [5] Z. HARA y K. AKECHI, *Titanium'80* (1982) 2.265-2.274.
- [6] J. HONG y P.W. KAO, *Mater. Sci. Eng. (A)* 119 (1989) 153-159.
- [7] K. OKAZAKI, *Rev. Particulate Mater.* 2 (1994) 215-269.
- [8] T.I. ISTOMINA, A.A. BAIDENKO, A.I. RAICHENKO, M.A. GOLDBERG y A.V. SVECHKOV, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 11 (1983) 957-960.
- [9] G.L. BURENKOV, A.I. RAICHENKO y M. SURAEVA, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 9 (1987) 709-712.
- [10] O.V. SUKHOV, A.A. BAIDENKO, T.I. ISTOMINA, A.I. RAICHENKO, V.P. POPOV, A.V. SVECHKOV y M.A. GOLDBERG, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 7 (1987) 530-532.
- [11] M. YOKOTA, T. NAGAE y M. NOSE, *1998 PM World Congress Sintering*, Granada, España, 1998, pp.284-289.
- [12] H. MORIGUCHI, K. TSUDUKI y A. Ikegaya, *Powder Met.*, 1 (2000) 17-19.
- [13] V.V. MESHKOV, N.K. MYSHKIN y A.I. SVIRIDENOK, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 3 (1984) 200-203.
- [14] A.I. RAICHENKO, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1 (1985) 26-30.
- [15] J.R. GROZA y A. ZAVALIANGOS, *Mater. Sci. Eng. A287* (2000) 171-177.
- [16] W.D. KINGERY, H.K. Bowen y D.R. UHLMANN, *Introduction to ceramics*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [17] METALS HANDBOOK, Tenth Edition, Vol. 2, ASM International.
- [18] G.L. BURENKOV, A.I. RAICHENKO y A.M. SURAEVA, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 3 (1989) 186-191.