

# Relación entre los mecanismos de difusión atómica y las propiedades ópticas en la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de la alúmina.

M. SUÁREZ<sup>1</sup>, A. FERNÁNDEZ<sup>2</sup>, J.L. MENÉNDEZ<sup>1</sup>, R. TORRECILLAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Nanostructured Materials, Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN). Principado de Asturias – Consejo superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – Universidad de Oviedo (UO). Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera, (Asturias), Spain.

<sup>2</sup>Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera, Spain. m.suarez@cinn.es

El control de los parámetros de sinterización de la alúmina policristalina por spark plasma sintering (SPS) permite modificar la contribución de los diferentes mecanismos de difusión atómica. Así, variar la rampa de calentamiento en función de la etapa de sinterización permite diseñar ciclos de sinterización que optimizan la densidad final del material con un mínimo crecimiento de grano. En este trabajo se demuestra cómo empleando dos velocidades, 100 y 4°C/min, es posible obtener una alúmina policristalina con una transmitancia real en línea superior a la obtenida en ciclos con rampas constantes.

*Palabras clave:* alúmina ( $Al_2O_3$ ), mecanismos de difusión atómica, Spark Plasma Sintering (SPS), transparencia.

**Relationship between atomic diffusion mechanism and optical properties in alumina sintered by Spark Plasma Sintering (SPS).**

The control of the sintering parameters during spark plasma sintering (SPS) of polycrystalline alumina allows modifying the contribution due to the different atomic diffusion mechanisms. Thus, changing the heating rate as a function of the sintering stage allows tailoring sintering cycles that optimize the final density of the material with a minimal grain growth. It is shown in this work how by using two heating rates, 100 and 4°C/min, allows obtaining a polycrystalline transparent alumina with a higher real in-line transmittance than that obtained with constant heating rates sintering cycles.

*Keywords:* alumina ( $Al_2O_3$ ), atomic diffusion mechanisms, Spark Plasma Sintering (SPS), transparency.

## 1. INTRODUCCIÓN

La transparencia es una propiedad óptica de los materiales no absorbentes que está fuertemente determinada por diversos parámetros como la densidad (porosidad), el tamaño de poro y en el caso de materiales birrefringentes, como es la alúmina, también el tamaño de grano. Para obtener materiales con altos valores de transmitancia en el rango visible es necesario alcanzar elevadas densidades, pequeños tamaños de grano, y reducida porosidad, teniendo que ser inferior al 0.05% (1).

En la literatura se muestra que tanto la técnica de prensado isostático en caliente (1,2) y la sinterización por microondas (3) han sido dos de los métodos empleados para obtener materiales transparentes. Generalmente, el prensado isostático en caliente (HIP) se ha empleado para eliminar la porosidad residual existente tras el proceso de sinterización. Así, Krell y colaboradores (1) y Apetz y Bruggen (4) obtuvieron materiales de alúmina transparente con una transmitancia real en línea del 60-70% a 650 nm. Hoy en día, sin embargo, existen otras técnicas alternativas para obtener materiales cerámicos densos con un reducido tamaño de grano a baja temperatura. Entre dichas técnicas

está la sinterización por descarga de plasma (SPS, Spark Plasma Sintering). Esta técnica se aplica a la sinterización de diferentes tipos de materiales entre los que se incluyen metales (5,6), óxidos (7-11), carburos, nitruros (12) y composites (13-15). En la sinterización por SPS el material se introduce en un molde de grafito, se aplica presión externa y una corriente eléctrica pulsada pasa a través del molde y, en el caso de materiales conductores, también a través de la muestra. Shen y colaboradores (7) obtuvieron materiales de alúmina con densidades próximas al 100%, con un tamaño de grano de 500 nm y tras una sinterización a 1200°C. En este caso emplearon velocidades de sinterización muy altas ( $\geq 150^\circ C/min$ ), con cortas estancias a dicha temperatura (3-10 min) y aplicando presiones de 100MPa. Sin embargo, a pesar de obtener muestras densas con un tamaño de grano pequeño, no se ha obtenido transparencia con los tratamientos anteriormente indicados. Otros autores como Byung-Nam y colaboradores (16) han obtenido materiales de alúmina transparente tras una sinterización por SPS a 1150°C y empleando velocidades de calentamiento muy lentas (2°C/min).

El objetivo de este trabajo es estudiar cómo afecta la velocidad de calentamiento en el SPS a los mecanismos de difusión atómica que gobiernan durante la sinterización con el fin de ser capaces de diseñar ciclos que optimicen la contribución de los mecanismos de difusión que favorecen la densificación y no el crecimiento de grano.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como materia prima se ha empleado una  $\alpha$ -alúmina comercial (TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japón), con una pureza del 99.99%, un área superficial de 14.5 m<sup>2</sup>/g y un tamaño promedio de partícula de 160 nm. Se ha medido la movilidad electroforética de distintas barbotinas en función del pH de trabajo empleando un equipo de potencial zeta (Nano-ZP, Malvern Instruments). Para ajustar el valor del pH se ha empleado HNO<sub>3</sub> (65%, Fluka) y NH<sub>4</sub>OH (25% NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, Fluka) para valores de pH ácidos y básicos, respectivamente. A partir de los resultados de potencial zeta se ha preparado una suspensión de alúmina conteniendo un 50% de sólidos y se ha ajustado el pH hasta un valor de 2. La suspensión se ha agitado durante una hora en un molino de rodillos con bolas de alúmina. Posteriormente se ha formado un spray a partir de la suspensión de alúmina sobre nitrógeno líquido y se ha introducido en un equipo de liofilización (CryoDos, Telstar) a -50°C y en condiciones de vacío (0.05 mPa) para secarlo. La sinterización se ha llevado a cabo en un equipo de sinterización por plasma (FCT - HP D 25/1) en condiciones de vacío (10<sup>-1</sup> mbar). Para ello, 3 gramos del material obtenido tras el proceso de liofilización se han puesto dentro de un molde de grafito de 20 mm de diámetro interno y se ha prensado uniaxialmente aplicando una presión de 30 MPa. La muestra de alúmina se sinteriza a 1200°C aplicando una presión de 80MPa con distintas rampas de calentamiento (4-100 °C/min) y distintos tiempos de estancia (5-40 min). Tras el proceso de sinterización se han obtenido discos de alúmina con un diámetro de 20 mm y un espesor de 2.5 mm aproximadamente. La densidad de las muestras se midió a partir del método de Arquímedes, empleando 3.987 g/cm<sup>3</sup> como densidad teórica (17) de la alúmina. Las muestras sinterizadas se pulieron por las dos caras empleando un equipo de la casa Strues (modelo RotoPol-31) y se ha medido la transmitancia de las mismas entre 400 y 7000 nm empleando los equipos Nicolet Magna IR-560 y AvaSpec-2048-2. Tanto la morfología del polvo obtenido tras la liofilización como la microestructura de las muestras sinterizadas (superficie de fractura) se han estudiado por microscopía electrónica de barrido (MEB, DSM 950 Zeiss).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Estabilización electrostática de una suspensión de alúmina en función del pH y liofilización de la misma.

El grado de dispersión de un material influye en el empaquetamiento del mismo (densidad del cuerpo en verde) y, por lo tanto, en el comportamiento durante la sinterización (18). Krell y colaboradores (19) mostraron que para obtener un material de alúmina con una elevada densidad lo más importante es que exista una homogeneidad de tamaños

de partícula en el material de partida. Con el objetivo de conseguir un material con una adecuada dispersión y así obtener un buen empaquetamiento del cuerpo en verde se han preparado distintas barbotinas variando el pH entre 2-12 y se ha medido la movilidad electroforética de las partículas en la suspensión. El valor del potencial zeta de una suspensión está directamente relacionado con el grado de dispersión de dichas partículas en la misma. Según los estudios electroforéticos, cuanto mayor es el valor absoluto del potencial zeta, más dispersas están las partículas en una suspensión.

En la figura 1 se muestra el efecto del pH de trabajo sobre la movilidad electroforética de las partículas. Se puede ver que la alúmina presenta su punto isoeléctrico a un valor de pH de 9.5, ligeramente superior al indicado en la bibliografía (20). Esta diferencia se debe a que la técnica de medida de potencial zeta proporciona una estimación de la carga superficial de las partículas (21) y a pesar de que la naturaleza química de los distintos tipos de  $\alpha$ -alúmina es la misma, puede existir una diferencia en cuanto a la morfología de los granos haciendo que en unos casos existan más impedimentos estéricos que dificultan la entrada de H<sup>+</sup> en el caso de valores de pH ácidos y de OH<sup>-</sup> en el caso de valores de pH básicos.

Según los resultados mostrados en la figura 1, se observa que a partir de un pH menor o igual a 6.5 se alcanza una meseta ya que el valor del potencial zeta permanece prácticamente constante, indicando que a valores de pH inferiores a 6.5 la suspensión está estabilizada. Tras los resultados obtenidos a partir de las curvas de potencial zeta se ha preparado una suspensión de alúmina conteniendo un 50% de sólidos y un pH de 2 para asegurar la completa dispersión de las partículas en la misma. La barbotina se ha sometido a un proceso de freeze-drying. El proceso de freeze-drying (22-24), consiste en, a partir de la barbotina, obtener un spray que se congela inmediatamente en nitrógeno líquido de forma que el agua que contiene la muestra ha solidificado y los granos congelados del spray permanecen separados. Posteriormente, el agua sólida, que contiene la suspensión se elimina en un liofilizador por sublimación de la misma. Este proceso de liofilización se realiza a una temperatura (-50°C) y presión (< 0.1 mbar) inferiores a las del punto triple del agua.

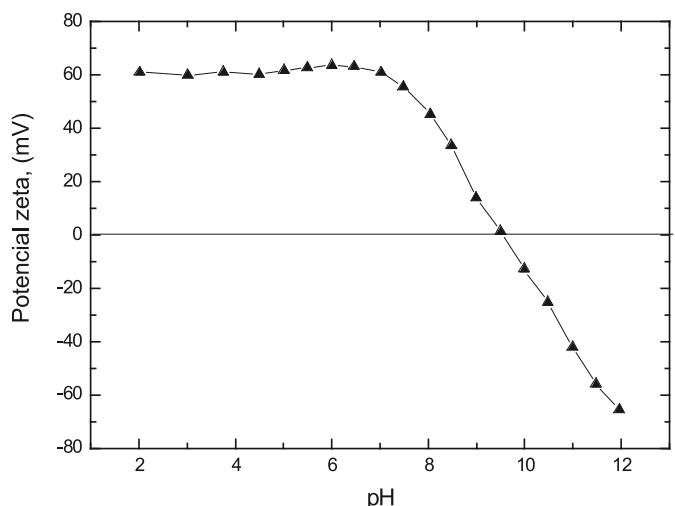


Fig. 1. Variación del potencial zeta con el pH para la alúmina pura.

La ventaja de emplear la liofilización como método de secado en lugar de una estufa es que la liofilización permite mantener las partículas dispersas una vez que se hayan secado, evitando la formación de aglomerados.

En la figura 2 *a* y *b* se compara la morfología de los granos de alúmina obtenidos tras un secado en estufa y tras el proceso de formación del spray a partir de la barbotina y posterior liofilización de la misma, respectivamente. Se observa que los granos de alúmina en el material secado por liofilización (figura 2*b*), presentan una distribución uniforme de tamaños, con un tamaño promedio de 200 nm aproximadamente y sin aglomerados. Sin embargo, en el caso del material secado en la estufa (figura 2*a*), a pesar de que el tamaño de la unidad es muy pequeño y del mismo orden que en el material secado por liofilización, dichas unidades presentan una gran aglomeración, observándose la presencia de aglomerados con diámetros superiores a 3 micras. Por tanto, se muestra que la liofilización es un método de secado efectivo para obtener un material con una adecuada dispersión.

### 3.2. Sinterización del material liofilizado por Spark Plasma Sintering (SPS).

Con el objetivo de determinar la ventana de temperaturas óptima para la sinterización de la alúmina se ha realizado estudio de la velocidad de contracción con la temperatura hasta 1400°C, con una presión máxima de 80MPa y una velocidad de calentamiento de 4°C/min. A partir de los resultados de la curva de velocidad respecto de la temperatura mostrados en la figura 3 se observa que la sinterización finaliza alrededor de 1250-1300°C. Según estos resultados se ha seleccionado 1200°C como temperatura final, empleando una estancia de 20 minutos a la máxima temperatura y una presión de 80 MPa. Se ha seleccionado esta temperatura ya que para eliminar la porosidad residual resulta más efectivo emplear una temperatura inferior a la de final de sinterización e incrementar el tiempo de estancia en la sinterización en el SPS, tal y como han observado R. Chaim y colaboradores (25).

Durante la sinterización en estado sólido son varios los mecanismos que pueden tener lugar: difusión superficial, difusión por borde de grano, evaporación-condensación y difusión volumétrica. Algunos contribuyen a la contracción y densificación del material mientras que otros favorecen el crecimiento de grano. Por tanto, para conseguir una densificación sin crecimiento de grano es necesario evitar unos, como la difusión superficial y la difusión volumétrica, y favorecer otros, como la difusión por borde de grano. Por otra parte, es bien conocido que cada uno de los mecanismos de difusión atómica gobierna en una etapa determinada del proceso de sinterización. Así, la difusión superficial domina a bajas temperaturas y al comienzo de la sinterización (26). Este mecanismo favorece la formación de aglomerados y no densifica el material, retardando la sinterización y haciendo que se necesite una mayor temperatura o mayor tiempo para conseguir un material denso, mientras que la difusión por borde de grano es el principal mecanismo de densificación durante la etapa intermedia de la sinterización (27). En este trabajo se pretende, mediante la modificación de la velocidad de

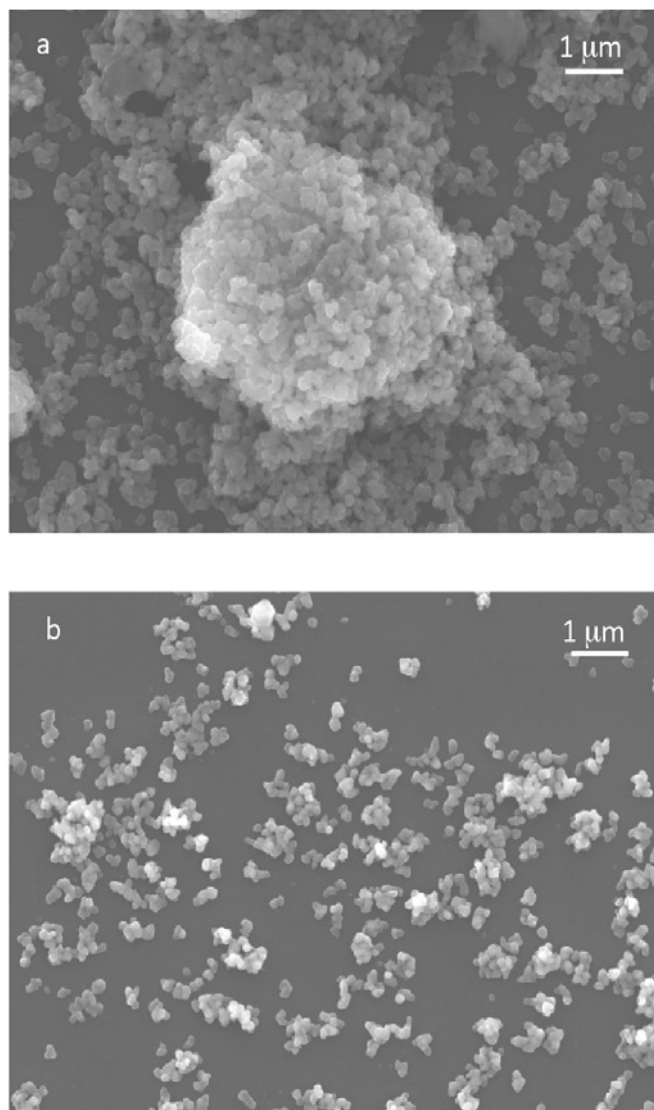


Fig. 2. Morfología del polvo obtenida por MEB de la alúmina secada en estufa (a) y liofilizado (b)

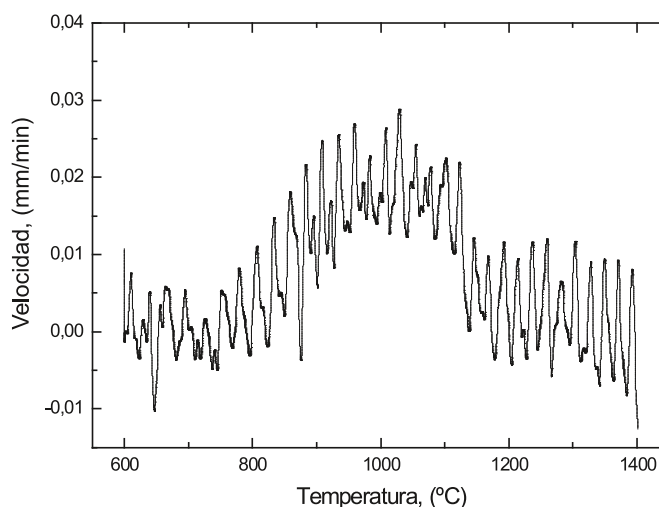


Fig. 3. Variación de la velocidad de contracción con la temperatura de sinterización hasta 1400°C con una velocidad de 4°C/min para la alúmina pura.

calentamiento, alterar los mecanismos de difusión atómica, con el objetivo de obtener un material denso con una microestructura fina.

Inicialmente se ha estudiado la influencia de la velocidad de sinterización sobre la transmitancia de la alúmina empleando distintas rampas de calentamiento, una rampa lenta de 4°C/min, una rampa rápida de 100°C/min y una combinación de ambas velocidades, rápida (100°C/min) al principio de la sinterización y lenta (4°C/min) a partir de la temperatura a la que se produce la máxima velocidad de contracción, 1000 °C según la figura 3. Se ha elegido este estadio de la sinterización para realizar este cambio de velocidad debido a que en este momento se han formado prácticamente la totalidad de cuellos entre los granos (28), de forma que existe un número suficiente de bordes de grano y se inicia la etapa intermedia de la sinterización, comenzando a gobernar la difusión por borde de grano, mecanismo que favorece la densificación.

En la figura 4 se muestran las curvas de transmitancia medidas en el intervalo IR-VIS (7500-400 nm) obtenidas para la alúmina sinterizada a distintas velocidades. Los valores de transmitancia de las muestras se han normalizado a un espesor teórico de 0.8 mm empleando la siguiente relación [1]:

$$T_2 = (1 - R)[T_1 / (1 - R)]^{t_2/t_1} \quad [1]$$

Donde, R es la reflectancia de las dos superficies de la muestra de alúmina.  $T_2$  y  $T_1$  son el valor de transmitancia a calcular y medido, respectivamente y  $t_2$  y  $t_1$  son los espesores teórico y real de la muestra, respectivamente.

Los resultados de la figura 4 muestran que el valor de la transmitancia es mayor cuando la velocidad de calentamiento es menor, siendo de hasta el 64% en la región del IR y del 15% a 640 nm para una velocidad de 4°C/min, mientras que para velocidades de 100°C/min, el valor de transmitancia es del 55% en la región del IR y es prácticamente cero en la región del

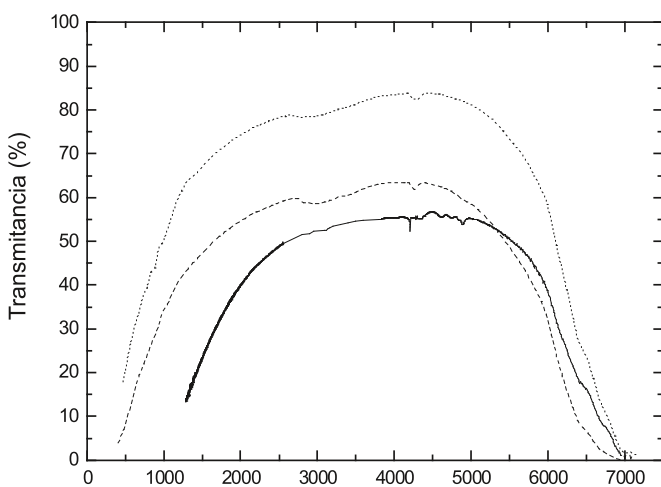


Fig. 4. Transmitancia de la alúmina sinterizada a 1200°C durante 20 minutos de estancia y con una velocidad de 100°C/min (línea sólida), 4°C/min (línea de rayas) y 100 (hasta 1000°C) y 4°C/min (entre 1000-1400°C) (línea de puntos).

visible, no mostrándose en la curva el tramo correspondiente a esta región del espectro. En dicha gráfica se observa la presencia de unos mínimos entre 2700 y 3200 nm y a 4200 nm que son debidos a la presencia de grupos O-H pertenecientes a la humedad de la atmósfera y al CO<sub>2</sub> no compensados en el equipo, respectivamente. El empleo de velocidades de calentamiento muy rápidas, dificulta la difusión atómica. Debido a que el periodo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de sinterización es demasiado corto para alcanzar una completa densificación (29) se alcanzan densidades finales menores, lo que implica mayores defectos y mayor porosidad en los materiales sinterizados conduciendo a un menor valor de transmitancia.

You Zhou y colaboradores (30,31) han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la sinterización de la alúmina por SPS y concluyeron que durante las etapas iniciales del proceso de sinterización, justo al inicio de la densificación, el empleo de rampas de calentamiento rápidas favorece la formación de cuellos entre las partículas y, por lo tanto, la contracción comienza a temperaturas menores. Sin embargo, en la etapa final del proceso de sinterización, es beneficioso emplear velocidades lentas para conseguir cerrar la porosidad existente y obtener una mayor densidad en el material.

Por lo tanto, se ha planteado estudiar cómo afecta una modificación de la velocidad de calentamiento sobre los valores de transmitancia, empleando una velocidad rápida al principio de la sinterización y una velocidad lenta a partir de la temperatura a la que se produce la máxima velocidad de contracción, 1000°C según la figura 3. Se ha elegido este estadio de la sinterización para realizar este cambio de velocidad debido a que en este momento se han formado casi todos los cuellos entre los granos (28), de forma que existe un número suficiente de bordes de grano y se inicia la etapa intermedia de la sinterización, comenzando a gobernar la difusión por borde de grano (22), mecanismo que favorece la densificación. Los resultados de la figura 4 muestran que este cambio de velocidad permite mejorar los valores de transmitancia notablemente debido a que el material

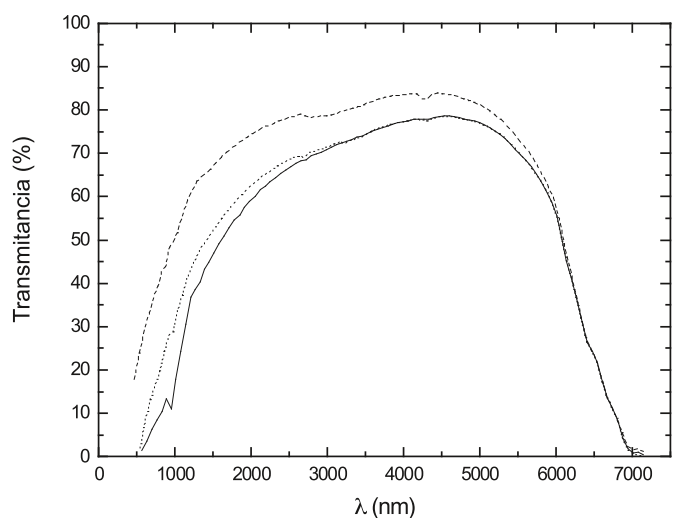


Fig. 5. Transmitancia de la alúmina sinterizada a 1200°C con una rampa de 100 y 4°C/min y con distintos tiempos de estancia: 5 minutos (línea negra), 20 minutos (línea de rayas) y 40 minutos (línea de puntos).

pasa rápido por el régimen de baja temperatura donde dominan los mecanismos de crecimiento de grano y alcanza rápido la etapa intermedia donde comienza a gobernar los mecanismos de densificación. Con este tipo de tratamiento se observa un aumento en el valor de la transmitancia de un 20% respecto de las muestras sinterizadas a velocidad constante, alcanzándose transmitancias del 84% en la región del IR y del 37% a 640 nm.

Una vez fijada la rampa de velocidad que permitía alcanzar los valores de transmitancia más elevados se ha estudiado el efecto del tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización. En la figura 5 se muestran los resultados de transmitancia normalizados aplicando la ecuación [1] en función del tiempo de estancia tras una sinterización a 1200°C y con una velocidad de calentamiento de 100 y 4°C/min, cambiando la rampa de calentamiento a 1000°C. En el rango entre 3000-7000 nm, el valor de transmitancia para estancias de 5 y 40 minutos es prácticamente el mismo, presentando las mayores diferencias en el rango visible. Se observa que una estancia de 20 minutos a la máxima temperatura de sinterización permite alcanzar el mayor valor de transmitancia. El empleo de estancias demasiado cortas (5 minutos) o demasiado largas (40 minutos) a la máxima temperatura de sinterización hace que la transmitancia decaiga a un 40% y un 10% aproximadamente tanto a 640 nm como en la región del IR, respectivamente. Comparando los resultados de transmitancia después de estancias a 5 y 40 minutos, se observa que una estancia de 5 minutos es insuficiente debido a que la muestra no es completamente densa, presentando un alto porcentaje de porosidad residual correspondiente al 0.06%. Después de 40 minutos de estancia el tamaño de grano ya ha crecido mucho presentando un tamaño medio de 1.5 micras. En la figura 6 se muestra la microestructura de las muestras sinterizadas a distintos tiempos de estancia. Se observa que tras 5 y 20 minutos de estancia (figura 6a y b, respectivamente) el tamaño de grano es de 400 y 600 nm para 5 y 20 minutos, respectivamente. Sin embargo, la muestra con una estancia de 5 minutos presenta una porosidad residual de 0.06% superior a la que tiene la muestra sinterizada a 20 minutos de estancia (0.005%). En el caso de una estancia de 40 minutos (figura 6c), se ha producido un aumento en el tamaño de grano, siendo de 1.5 micras debido a que comienza a entrar en juego el último mecanismo de difusión atómica que tiene lugar durante la sinterización, la difusión volumétrica.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un material de alúmina transparente mediante sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS). Se ha demostrado que es necesario diseñar adecuadamente el ciclo de sinterización atendiendo a los mecanismos de difusión atómica que operan durante la sinterización para optimizar el valor de densidad final, minimizando el tamaño de grano. En particular, tomando como modelo la alúmina, se ha demostrado que empleando una velocidad de sinterización rápida hasta la temperatura de máxima velocidad de contracción y una velocidad lenta después de este estadio permite obtener mayores valores de transmitancia de las muestras sinterizadas, alcanzando un 82% en la región del IR y un 37% a 640 nm.

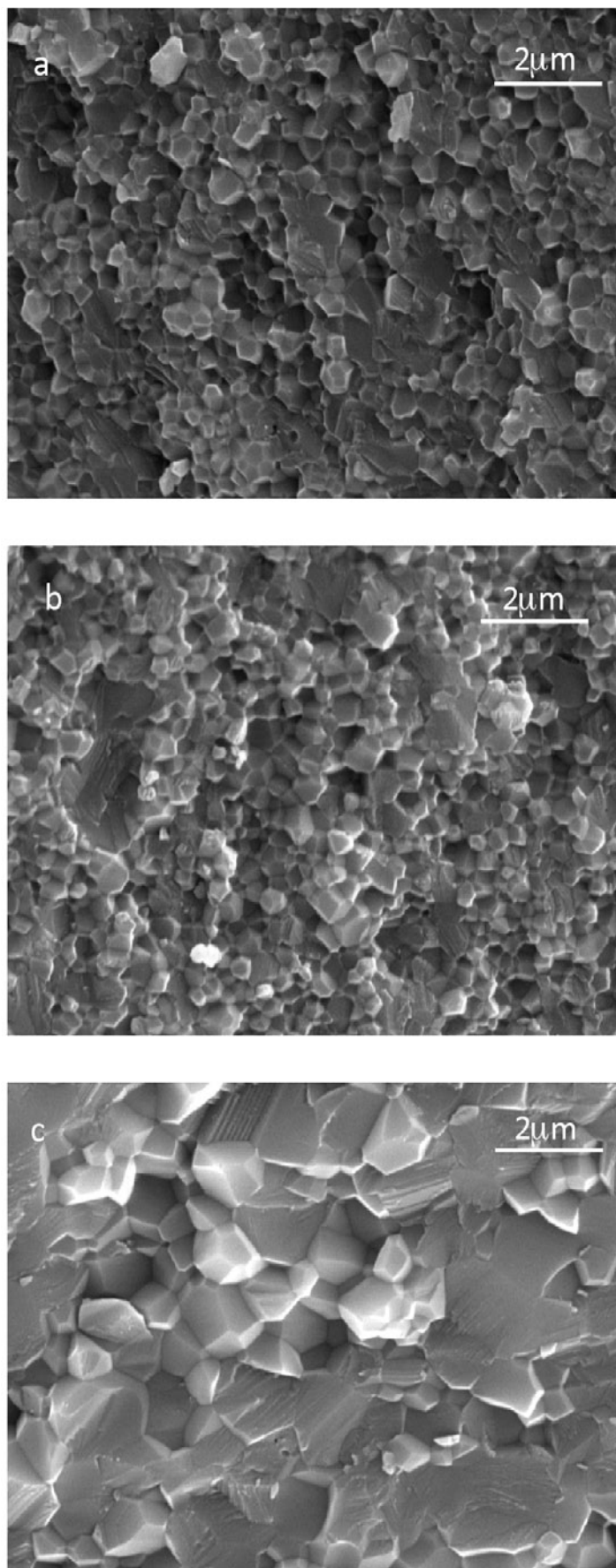


Fig. 6. Microestructura de la alúmina sinterizada a 1200°C y con distintos tiempos de estancia (a) 5 minutos, (b) 20 minutos y (c) 40 minutos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2006-01783) y a la Unión Europea (NMP3-CT-2005-515784) por la financiación proporcionada. Dentro de los autores, M. Suárez, agradece la concesión de una beca predoctoral I3P al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, Transparent sintered corundum with high hardness and strength, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1, 12-18 (2003).
2. A. Ikesue, K. Kamata, Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YAG ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 7, 1927-33 (1996).
3. J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, R. Roy, Microwave sintering of transparent alumina, *Mater. Lett.*, 56, 4, 587-592 (2002).
4. R. Apetz, M. P. B. Bruggen, Transparent alumina: a light-scattering model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 3, 480-486 (2003).
5. O. A. Graeve, R. Kanakala, L. Kaufman, K. Sinha, E. Wang, B. Pearson, G. Rojas-George, J. C. Farmer, Spark plasma sintering of Fe-based structural amorphous metals (SAM) with  $Y_2O_3$  nanoparticle additions, *Mater. Lett.*, 62, 17-18, 2988-2991 (2008).
6. B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, K. Hono, Bimodally grained high-strength Fe fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Acta Mater.*, 57, 11, 3277-3286 (2009).
7. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark plasma sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 8, 1921-1927 (2002).
8. S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai, Densification of  $Al_2O_3$  powder using spark plasma sintering, *J. Mater. Res.*, 15, 4, 982-987 (2000).
9. B-N Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Spark Plasma Sintering of transparent alumina. *Scr. Mater.*, 57, 7, 607-610 (2007).
10. R-G. Duan, G-D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear, A. K. Mukherjee, Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable  $Al_2TiO_5$  powder and nano- $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and MgO powders, *Mater. Sci. Eng.*, A, 373, 1-2, 180-186 (2004).
11. R. Chaim, Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering, *J. Mater. Sci.*, 41, 23, 7862-7871 (2006).
12. Y. Xiong, Z. Y. Fu, H. Wang, Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramics by SPS, *Mater. Sci. Eng.*, B, 128, 1-3, 7-10, (2006).
13. L. Ao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Narra, Fabrication of YAG-SiC nanocomposites by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 5, 785-789 (2002).
14. R. Huang, H. Gu, J. Zhang, D. Jiang, Effect of  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  ratio on intergranular phases and films in tape-casting alfa-SiC with high toughness, *Acta Mater.*, 53, 8, 2521-2529 (2005).
15. A. K. Samanta, K. K. Dhargupta, A. K. De, S. Ghatak, SiC-YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors, *Ceram. Int.*, 26, 8, 831-838 (2000).
16. B-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2, 323-327 (2009).
17. J. D. Cawley, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Eds K. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Iischer, E. J. Kramer, S. Mahajan, Elsevier Science, ISBN 0-08-0431526, 524-533 (2002).
18. D. Chakravarty, S. Bysakh, K. Muraleedharan, T. N. Rao, R. Sundaresa, Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1, 203-208 (2008).
19. A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Nebelung, Processing of high-density submicrometer  $Al_2O_3$  for new applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 4, 546-553 (2003).
20. D. Zhang, B. Su, T. W. Button, Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for soft-molding microfabrication, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2, 231-237 (2004).
21. A. B. García, A. Martínez-Alonso, C. A. León y León, J. M. D. Tascón, Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment, *Fuel*, 77, 6, 613-624, (1998).
22. Z. L. Wang, W. H. Finlay, M. S. Peppler, L.G. Sweeney, Powder formation by atmospheric spray-freeze-drying, *Powder Technol.*, 170, 1, 45-52 (2006).
23. K. Araki, J. W. Halloran, New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 10, 1859-1863 (2004).
24. R. M. Anklekar, S. A. Borkar, S. Bhattacharjee, C. H. Page, A. K. Chatterjee, Rheology of concentrated alumina suspension to improve the milling output in production of high purity alumina powder, *Colloids Surf.*, A, 133, 1-3, 41-47 (1998).
25. R. Chaim, M. Kalina, J. Z. Shen, Transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 11, 3331-3337 (2007).
26. H. Su, D. L. Jonson, Master Sintering Curve: A practical approach to sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 12, 3211-17 (1996).
27. C. Nivot, F. Valdivieso, P. Goeuriot, Nitrogen pressure effects on non-isothermal alumina sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26,1-2, 9-15 (2006).
28. G. Bernard-Granger, C. Guizard, Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 4, 1246-1250 (2007).
29. N. Murayama, W. Shin, Effect of rapid heating on densification and grain growth in hot pressed alumina, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 9, 799-802 (2000).
30. Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scr. Mater.*, 48, 12, 1631-1636 (2003).
31. Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2-3, 3331-3337 (2007).

Recibido: 20-11-08

Aceptado: 15-10-09

