

Sinterización reactiva de Hexaluminato de Calcio mediante “Spark Plasma Sintering”

P.G. DE LA IGLESIA*, O. GARCÍA-MORENO, R. TORRECILLAS, JL. MENÉNDEZ

Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología, CINN (Consejo Superior de Investigaciones Científicas- Universidad de Oviedo- Principado de Asturias). Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera, España

El hexaluminato de calcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ o CA_6) es el material más rico en Al_2O_3 entre los compuestos intermedios en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. La formación de este aluminato se produce por la reacción entre el CaO y la Al_2O_3 con la consecuente formación de compuestos intermedios con menores contenidos en Al_2O_3 con el aumento de la temperatura (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 ,...). En este trabajo se ha estudiado la variación de los parámetros de sinterización para la obtención de hexaluminato de calcio (CA_6) denso y puro por sinterización reactiva mediante Spark Plasma Sintering (Sinterización mediante corriente eléctrica pulsada o SPS), utilizando como reactivos Al_2O_3 y CaCO_3 para su formación. Se han obtenido densidades cercanas a las teóricas y transformaciones superiores al 93% por este método.

Palabras clave: dialuminato de calcio (CA_2), hexaluminato de calcio (CA_6), SPS, sinterización reactiva.

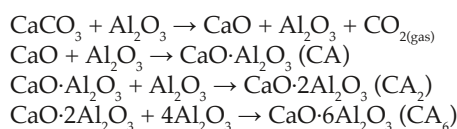
Calcium Hexaluminate reaction sintering by “Spark Plasma Sintering”

Calcium hexaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) is the most alumina-rich intermediate compound of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system. The formation of this aluminate is produced by the reaction between calcium oxide and alumina with the consequent formation of intermediates compounds with lower alumina content with increasing temperature (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 ,...). In this study we studied the variation of sintering parameters for obtaining dense and pure calcium hexaluminate by reaction sintering by Spark Plasma Sintering (SPS). A mixing of Al_2O_3 and CaCO_3 were used as reactive. Final densities close to the theoretical and phase transformation over 93% were achieved by this method.

Key words: calcium dialuminate (CA_2), calcium hexaluminate (CA_6), SPS, reaction sintering.

1. INTRODUCCIÓN.

El hexaluminato de calcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), o mineral hibonita, presenta la estructura de la magnetoplumbita ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) y cristaliza en un sistema hexagonal con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [1]. Esta estructura consiste en bloques de espinela y capas de conducción que se disponen alternativamente para formar una especie de estructura en capas de oxígenos y aluminios con una secuencia (chhhcchhhc), donde c y h simbolizan capas cúbicas y hexagonales respectivamente. Las capas cúbicas constituyen los bloques de espinela que quedan embebidas entre las capas hexagonales, donde se acomodan los iones Ca^{2+} con un plano de simetría especular [2]. La morfología de los cristales o granos de CA_6 muestra un crecimiento preferencial a lo largo de su plano basal. La difusión de los iones Ca^{2+} y O^{2-} desde las fases ricas en calcio a las fases ricas en Al_2O_3 controla la formación del hexaluminato de calcio [3-4]. Estudios previos [5-6] han mostrado que la secuencia de reacciones que tienen lugar en la formación del CA_6 es:



Donde las temperaturas de reacción pueden variar en función del tamaño de grano, la dispersión del polvo, el método de formación, etc.

Los primeros estudios sobre la formación de CA_6 datan de 1949 [7]. En 1968, Kohatsu y Brindley [8] analizaron la reacción en estado sólido entre el CaO y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1330 °C. En dicho estudio se encontraron todas las fases intermedias del diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ orientadas con sus ejes c paralelos a la superficie de reacción. Llegaron a la conclusión de que esta orientación se debía a un crecimiento preferencial (según la dirección perpendicular al eje c) perpendicularmente al frente de reacción y no a una orientación particular de la Al_2O_3 . Encontraron así que la migración principal de los cationes correspondía a una difusión de los iones Ca^{2+} hacia la Al_2O_3 .

Otros autores han investigado sobre el estudio de métodos de síntesis no convencionales. Callender et al. [9] informaron sobre la formación de CA_6 cristalino por un proceso de termólisis de carboxilato de calcio y aluminóxanos a 1400 °C. Cinibulk y Hay [10] estudiaron la formación de CA_6 formando inicialmente un sol de Al_2O_3 que contenía acetato de calcio y vieron que después de la calcinación a 1400°C el resultado era una mezcla de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. También

Cinibulk [5] empleó un sol polimérico para la formación de una única fase pura de CA_6 a 1300°C en una hora.

Sin embargo, poco se ha estudiado sobre la formación de hexaluminato de calcio por sinterización reactiva. Dominguez et al. [1, 11] obtuvieron CA_6 por sinterización reactiva mediante mezcla de $CaCO_3$ y Al_2O_3 (Alcoa) en medio acuoso y homogeneizado por molienda de atrición. Al polvo obtenido se le aplicó una presión uniaxial de 75 MPa y el cuerpo en verde fue sometido a diferentes temperaturas ($1200-1600^\circ\text{C}$) para estudiar la densidad de las muestras y la formación de las diferentes fases. Asmi y Low [12] aplicaron el mismo método pero en lugar de en medio acuoso, usaron como defloculante propilenglicol, y estudiaron así la formación de fases a diferentes temperaturas. Vázquez et al. [13] también obtuvieron hexaluminato de calcio mediante sinterización reactiva por mezcla de Al_2O_3 y $CaCO_3$ (Alcoa), pero en lugar de aplicar la presión uniaxial al cuerpo en verde, se realiza una primera calcinación a 950°C durante 2 horas para eliminar el CO_2 y el polvo obtenido se somete a una presión uniaxial de 200 MPa y se sinteriza a 1700°C durante 6 horas obteniéndose el CA_6 .

En este contexto, se presenta la obtención de hexaluminato de calcio mediante sinterización reactiva por Spark Plasma Sintering (SPS). Este método es novedoso ya que no se han encontrado en la bibliografía trabajos de sinterización reactiva por SPS en este sistema o en sistemas oxidicos similares. Esta técnica permite llevar a cabo la densificación y formación del material deseado en ciclos de tiempo cortos con rendimientos notables y densidades elevadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se investigó la formación de hexaluminato de calcio por sinterización reactiva mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Se formó el polvo de partida por la mezcla de Al_2O_3 (Taimei) y $CaCO_3$ (Asturcal) en una proporción 85.9% y 14.1% p/p [14] respectivamente, necesaria para que la reacción sea estequiométrica. La mezcla se molió por molienda de atrición durante 1 hora en propanol secándose posteriormente durante 48 horas en estufa. El polvo resultante se tamizó ($x \leq 63 \mu\text{m}$) y sinterizó por Spark Plasma Sintering (SPS) (FCT_HP D 25/1) utilizando moldes de grafito de 20mm de diámetro, en atmósfera de vacío y variando parámetros de sinterización [15] tales como, temperatura de sinterización, fuerza aplicada, rampa de calentamiento y tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización, para estudiar su influencia en la densificación y formación de CA_6 durante dicho proceso.

La temperatura de sinterización medida mediante un pirómetro se varió entre 1500 y 1700°C , la fuerza aplicada entre 5 y 20 kN, que se corresponden con presiones entre 16 y 64 MPa para las probetas de 20mm de diámetro sinterizadas. Esta fuerza se aplica al principio del ciclo y se mantiene hasta que termina el tiempo de estancia correspondiente al ciclo en estudio. La rampa de calentamiento se varió entre 10 y $100^\circ\text{C}/\text{min}$ y el tiempo de estancia entre 10 y 30 minutos. Con estas condiciones de sinterización se realizó un cálculo del porcentaje de CA_6 obtenido a partir de los datos de difracción de rayos X y una cuantificación de las fases por el método Rietveld con el programa Maud [16]. Los valores de densidad relativa se calcularon a partir de los datos de densidad aparente, obtenidos por el método de Arquímedes, tomando

como valor de densidad real el valor obtenido por picnometría de Helio, para cada muestra sinterizada y molida. Además las microestructuras de las muestras sinterizadas se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) realizando para todas ellas tratamientos térmicos a temperaturas 100°C por debajo de la temperatura de sinterización reactiva a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y con un tiempo de estancia de 1 hora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se realizó un primer estudio de los materiales de partida antes y después de la molienda de atrición para conocer la granulometría. En la Figura 1 se muestra el análisis de tamaño de partícula de la Al_2O_3 Taimei y el $CaCO_3$ de Asturcal de partida.

Como se observa, el tamaño medio de partícula para el caso de la Al_2O_3 es de $0.3 \mu\text{m}$ y del $CaCO_3$ de $8 \mu\text{m}$. La diferencia de tamaños entre los dos materiales es considerable pero, tras la molienda de atrición de la mezcla de ambos se consigue disminuir el tamaño medio consiguiéndose una distribución uniforme de tamaños de grano que ayuda a la compactación del material y a la mejora de los valores de densidad. Como se puede observar el pico correspondiente a la Al_2O_3 que aparece por debajo de $1 \mu\text{m}$ desaparece, lo que indica que los granos de Al_2O_3 se aglomeran al mezclarlos con el $CaCO_3$. Sin embargo, esta molienda de atrición ayuda también a que el $CaCO_3$ se desaglomere, desapareciendo los granos con tamaños superiores a $4-5 \mu\text{m}$. En la Figura 2 se muestra la distribución de tamaños de partícula resultante, en la que el tamaño medio de partícula se ha reducido a $1.5 \mu\text{m}$.

Conocido el tamaño de partícula se comienza a hacer el estudio de los parámetros de sinterización para determinar su influencia en la densificación y formación de hexaluminato de

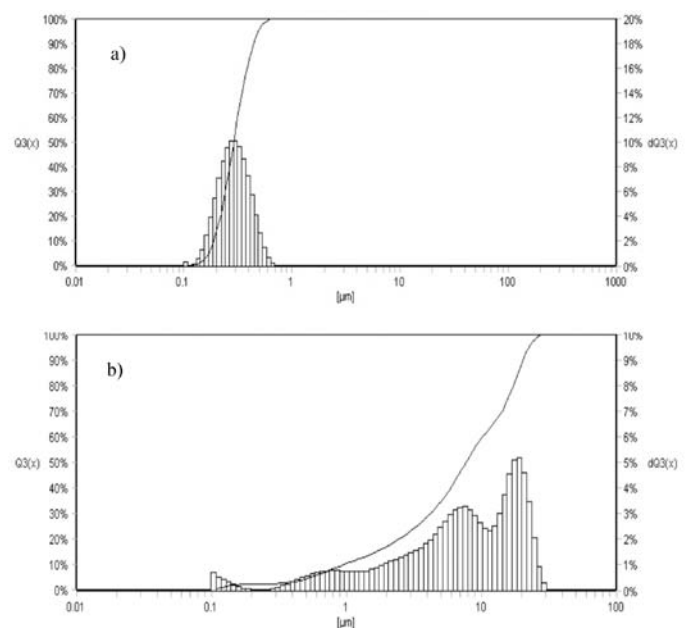


Fig. 1. Análisis de tamaño de partícula de: a) Al_2O_3 Taimei; b) $CaCO_3$ Asturcal.

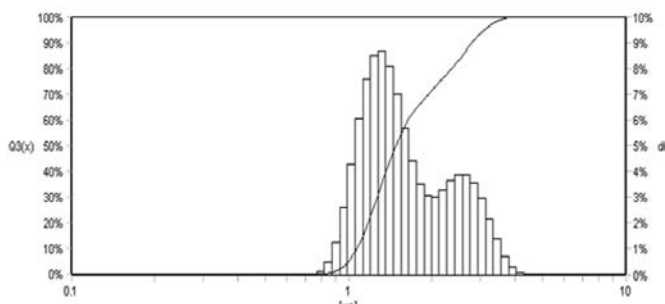


Fig. 2. Análisis de tamaño de partícula de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ molido por atrición

calcio. En primer lugar se varió la temperatura de sinterización de 1500 a 1700 °C, fijando la fuerza en 10 kN (32 MPa de presión), la rampa de calentamiento en 10 °C/min y el tiempo de estancia a la máxima temperatura en 10 minutos. En la Figura 3 se muestra cómo varían la densidad y formación de CA_6 durante la sinterización con la temperatura.

Se puede observar que la densidad aumenta con la temperatura pasando de un 94.5 a un 99%. De igual manera, el porcentaje de CA_6 también aumenta con la temperatura pasando de un 87 a un 92%. El porcentaje restante hasta el 100% de transformación, que indica que la reacción no se ha completado, es una suma de dialuminato de calcio (CA_2) y Al_2O_3 [17]. Este resultado es el esperado ya que al aumentar la temperatura se alcanzan las condiciones óptimas de formación de hexaluminato de calcio. En el caso de la sinterización reactiva por métodos convencionales estudios previos han mostrado que la aparición de hexaluminato de calcio se produce a 1600 °C [11-12], temperatura superior a la necesitada para su obtención por sinterización reactiva por SPS, además se observan máximos de difracción correspondientes a la Al_2O_3 bastante marcados, lo que indica que la transformación es inferior a la obtenida por SPS a las mismas temperaturas. Para las densidades, por métodos convencionales se obtienen a 1750 °C densidades del 95% [1], valores que ya se obtienen por Spark Plasma Sintering a 1500 °C, y alcanzándose, a

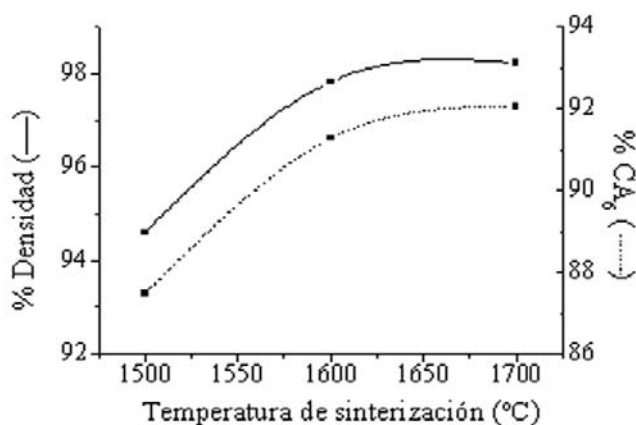


Fig. 3. Variación de la densidad y del porcentaje de CA_6 formado en función de la temperatura de trabajo. Fuerza: 10 kN; Rampa de calentamiento: 10 °C/min; Tiempo de estancia: 10 minutos.

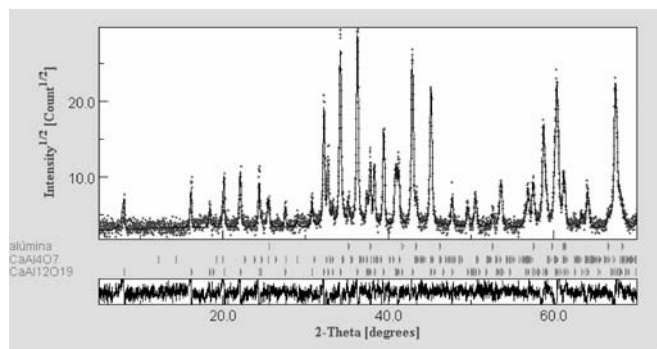


Fig. 4. Cuantificación de las fases presentes en las muestras por el método Rietveld.

1700 °C sin optimizar el resto de variables, valores del 99% de densidad. Los datos de porcentaje de transformación se han obtenido a partir de cuantificaciones mediante el método Rietveld realizadas con el programa Maud, como se ha comentado en la sección experimental. En la Figura 4 se puede ver como ejemplo la cuantificación realizada por Rietveld para una de las muestras anteriores. En la gráfica se observa la presencia de las tres fases y el ajuste (línea negra) que cada una de ellas tiene en el difractograma de la muestra sinterizada (puntos).

En la Figura 5 se muestra una micrografía obtenida en una muestra sinterizada a 1600 °C. En ella se puede observar que hay poca porosidad, como se había deducido por el cálculo de la densidad. Además se pueden observar las diferentes fases presentes en el sistema, que se han cuantificado mediante la aplicación del método Rietveld. Las zonas más oscuras se corresponden con el hexaluminato de calcio mientras que las zonas más claras son las correspondientes al dialuminato de calcio y la Al_2O_3 , que como se puede ver son las fases minoritarias. Los bordes de grano son rectos, lo que indica que el sistema está en la fase final de sinterización y el tamaño de grano promedio está en torno a los 20 µm.

Teniendo en cuenta que a 1700 °C se obtienen los mejores resultados, se estudió posteriormente la influencia de la rampa de calentamiento en la densidad y la formación de CA_6 . En la Figura 6 se pueden ver los resultados obtenidos para esta temperatura de sinterización, fijando la fuerza en 5 kN (16 MPa de presión) y el tiempo de estancia a la máxima temperatura en 10 minutos.

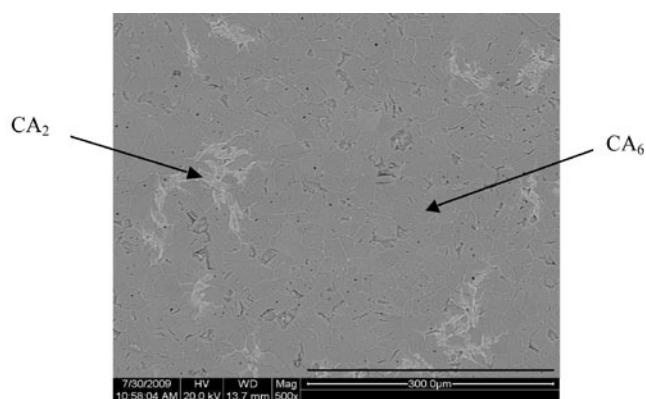


Figura 5. Micrografía del hexaluminato de calcio sinterizado a 1600 °C.

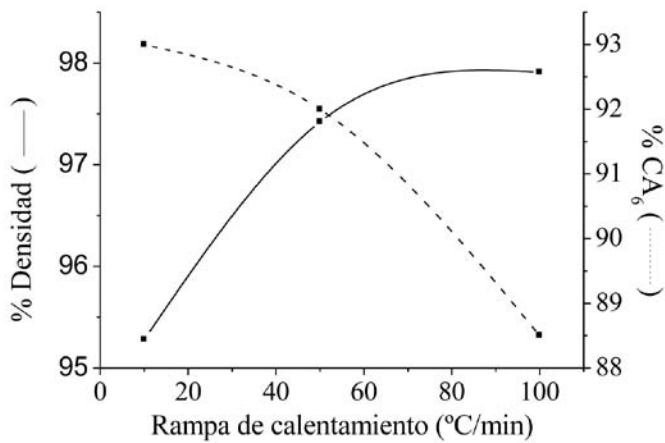


Fig. 6. Influencia de la rampa de calentamiento en la densificación y formación de CA₆. Temperatura: 1700 °C; fuerza aplicada: 5kN; tiempo de estancia: 10 minutos.

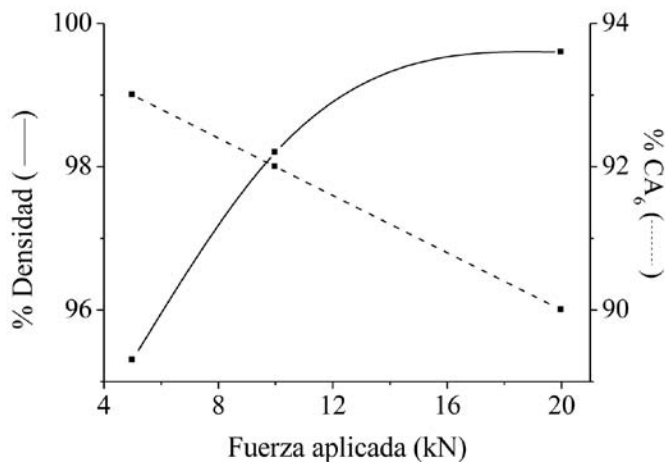


Fig. 7. Densidad y porcentaje de formación de CA₆ en función de la fuerza aplicada. Temperatura: 1700 °C; rampa de calentamiento: 10°C/min; tiempo de estancia: 10 minutos.

Al aumentar la rampa de calentamiento la densidad aumenta, pasando ésta del 94 al 98%. Este resultado es a priori sorprendente, ya que al aumentar la rampa se reduce el tiempo de sinterización. Sin embargo, un efecto similar fue observado por Chen y Mayo [18] en zircona nanométrica dopada con un 3% molar de ytria con rampas de calentamiento comprendidas entre 2 y 200°C/min, mostrando que a medida que aumenta la rampa, hay un aumento de la densidad para temperaturas de sinterización de hasta 1100 °C. En este trabajo mostraron que a temperaturas de sinterización de hasta 1100 °C se conserva el tamaño nanométrico de la zircona, mientras que a temperaturas superiores el tamaño de grano aumenta lo que dificulta la densificación del material. Este efecto hace que los valores de densidad no aumenten. Este fenómeno no es general ya que en otros trabajos, por ejemplo Shen et al. [19], se ha observado que en la Al₂O₃ y con rampas de calentamiento entre 350 y 600 °C/min, la densidad del material decrece ligeramente. Por tanto, se puede ver que el efecto de la densificación con el aumento de la rampa de calentamiento puede estar relacionado con el sistema objeto de estudio y las condiciones de procesamiento utilizadas. En cuanto a la formación de CA₆, la tendencia es la contraria, al aumentar la rampa disminuye la transformación pasando de un 93 a un 88%. Este resultado va en el sentido esperado ya que el tiempo en el que tiene lugar la reacción disminuye al aumentar la rampa de calentamiento. Esto puede ser compensado con la variación de otros parámetros como se verá más adelante.

Los resultados obtenidos al variar la fuerza aplicada durante la sinterización, se muestran en la Figura 7. En este caso se han fijado la temperatura en 1700 °C, la rampa de calentamiento en 10 °C/min y el tiempo de estancia en 10 minutos.

Como ocurría con la rampa de calentamiento, al aumentar la fuerza aplicada aumenta la densidad del material sinterizado ya que, una mayor fuerza aplicada favorece la compactación del polvo de partida ayudando a la densificación [20], obteniéndose finalmente valores cercanos al 100% de densidad. Sin embargo, la formación de hexaluminato de calcio disminuye, descendiendo de un 93 a un 90 % al aumentar la fuerza aplicada. Esto se explica porque la reacción de formación de hexaluminato de calcio es un proceso expansivo que implica un aumento de volumen. Cuando se aumenta la presión aplicada, se dificulta dicho proceso expansivo, reduciéndose la formación de CA₆ [21].

TABLA I. DENSIDAD Y TRANSFORMACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ESTANCIA.

Temperatura (°C)	Fuerza (kN)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tiempo de estancia (min)	Densidad	% Formación de CA ₆
1700	20	100	10	98	88
			30	> 99.5	91

Finalmente, se varió el tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización. En este caso las variaciones se hicieron a la máxima temperatura de trabajo (1700 °C), ya que es la temperatura a la que se han realizado los estudios para el resto de las variables como la fuerza aplicada y la rampa de calentamiento en la sinterización reactiva del hexaluminato de calcio. Como para el resto de las variables, se fijó la fuerza en 20 kN (64 MPa de presión) y la rampa de calentamiento en 100 °C/min. En este caso se han utilizado las condiciones más extremas de fuerza y rampa de calentamiento para mostrar que se pueden obtener resultados muy satisfactorios con ciclos cortos de apenas 45 min. En la Tabla I se pueden ver los resultados obtenidos para la densidad y la transformación con los distintos tiempos de estancia.

Tabla I.

Se puede ver en dicha tabla que, al aumentar el tiempo de estancia, se mejoran tanto la densidad del material formado como la transformación. Anteriormente, se mostró cómo un aumento de la fuerza aplicada y de la rampa de calentamiento conllevaba una menor formación de hexaluminato cálcico. De acuerdo a los resultados de la Tabla I, es posible compensar esta reducción en la transformación empleando tiempos de estancia mayores. De este modo, al incrementar el tiempo de estancia de 10 a 30 min se pueden emplear fuerzas y rampas de calentamiento elevadas. Esto supone una ventaja ya que las rampas de calentamiento son elevadas y se alcanza la temperatura máxima en poco minutos y, a pesar de que el tiempo de estancia se incrementa, el tiempo de sinterización se reduce considerablemente en comparación con los ciclos de sinterización convencionales que varían de 5 a 48 horas para la formación de Ca_6 [22]. Además, se consigue también disminuir la temperatura de sinterización ya que a 1500 °C se obtienen valores similares a los obtenidos a 1700 °C con fuerzas y rampas de calentamiento menores.

4. CONCLUSIONES.

En conclusión, se ha obtenido hexaluminato cálcico mediante sinterización reactiva por spark plasma sintering demostrándose que, mediante esta técnica, es posible reducir los tiempos de duración de los ciclos de sinterización frente a los métodos convencionales, obteniéndose formaciones de hexaluminato de calcio superiores al 90% y densidades superiores al 97% en ciclos de tan sólo 45 minutos. En ciclos más largos y con tiempos de estancia mayores, se obtienen transformaciones superiores al 93% y densidades próximas a las teóricas. Estos resultados abren la posibilidad de obtener un único compuesto denso mediante sinterización reactiva a partir de varios componentes.

REFERENCIAS.

- [1]. Dominguez, C., J. Chevalier, R. Torrecillas, L. Gremillard, and G. Fantozzi, *Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(7): p. 907-917.
- [2]. Holtstam, D., *Iron in hibonite: A spectroscopic study*. Physics and Chemistry of Minerals, 1996. **23**(7): p. 452-460.
- [3]. Mackenzie, K.J.D., M. Schmucker, M.E. Smith, I.J.F. Poplett, and T. Kemmitt, *Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid state MAS NMR IV: Calcium dialuminate, $CaAl_4O_7$ and calcium hexaluminate, $CaAl_{12}O_{19}$* . Thermochemica Acta, 2000. **363**(1-2): p. 181-188.
- [4]. Ianos, R., I. Lazaiceu, C. Paicecurariu, and P. Barvinschi, *Peculiarities of $CaO\cdot 6Al_2O_3$ formation by using low-temperature combustion synthesis*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(6): p. 925-930.
- [5]. Cinibulk, M.K., *Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3157-3168.
- [6]. E. Criado, S.de Aza., D. A. Estrada, *Estudio dilatométrico sobre la formación de dialuminato y hexaluminato de calcio en cementos y hormigones refractarios*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1976. **15**(5): p. 319-321.
- [7]. Lavrov, N.E.F.I.V., *Doklady Akad. Nauk. Dan SSSRT*, 1949. **64**: p. 529-532.
- [8]. Kohatsu I., B.G.W., *Solid state reactions between CaO and Al_2O_3* , Physics and Chemistry, Neue Folge, 1968. **60**: p. 79-89.
- [9]. Callender R. L., A.A.R., *New route to hexaluminate ceramics via a novel transmetalation reaction*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 1999. **20**: p. 27-34.
- [10]. Cinibulk, M.K., Hay R. S., *Textured magnetoplumbite fiber matrix in the phase derived from sol gel fiber coatings*. Journal of American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1233-1246.
- [11]. Dominguez, C., J. Chevalier, R. Torrecillas, and G. Fantozzi, *Microstructure development in calcium hexaluminate*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(3): p. 381-387.
- [12]. Asmi, D. and I.M. Low, *Processing of an in-situ Layered and Graded Alumina/ Calcium-Hexaluminate composite: Physical Characteristics*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2019-2024.
- [13]. Vázquez, B.A., P. Pena, A.H. de Aza, M.A. Sainz, and A. Caballero, *Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1347-1360.
- [14]. Dominguez Bethencourt, C., *Formation, microstructure et propriétés de L hexaluminate de calcium*. Tesis doctoral, 2000.
- [15]. Anselmi-Tamburini, U., S. Gennari, J.E. Garay, and Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering A, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
- [16]. Lutterotti, L., *Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(3-4): p. 334-340.
- [17]. E. Criado, S.de Aza., D. A. Estrada, *Características dilatométricas de los aluminatos de calcio*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1975. **14**(3): p. 271-273.
- [18]. Mayo, D.-J.C.a.M.J., *Rapid rate sintering of nanocrystalline $ZrO_2\cdot 3mol\% Y_2O_3$* . Journal of American Ceramic Society, 1996. **79**(4): p. 906-912.
- [19]. Zhijian Shen, M.J., * Zhe Zhao, and Mats Nygren*, *Spark Plasma Sintering of Alumina*. Journal of American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1921-1927.
- [20]. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.
- [21]. A. H. de Aza, M. Moset, P. Pena, *Materiales de $Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - CaAl_{12}O_{19} - CaMg_2Al_8O_{40}$ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al_2O_3 y $CaMg(CO_3)_2$* . Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002. **41**(4): p. 361-366.
- [22]. Wu, Y.J., J. Li, X.M. Chen, and K. Kakegawa, *Densification and microstructures of $PbTiO_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A. In Press, Accepted Manuscript.

Recibido: 11/11/2010

Aceptado: 16/11/2011