

## Propiedades mecánicas y coeficiente de dilatación térmica de la $\beta$ -eucryptita sinterizada por la técnica de microondas

R. BENAVENTE<sup>1\*</sup>, A. BORRELL<sup>1</sup>, M. D. SALVADOR<sup>1</sup>, O. GARCÍA-MORENO<sup>2</sup>, F. L. PEÑARANDA-FOIX<sup>3</sup> Y J. M. CATALÁ-CIVERA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, España

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) (CSIC-UO-PA), Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera (Asturias), España

<sup>3</sup>Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas (ITACA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, España

\*Autor de contacto: Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España. Tel.: +34963877007; Fax: +34963877629. E-mail: [rutbmr@upvnet.upv.es](mailto:rutbmr@upvnet.upv.es) (R. Benavente)

La técnica de sinterización no convencional de microondas permite obtener materiales de  $\beta$ -eucryptita en estado sólido cristalino con densidades cercanas a la teórica (~99 %). Se ha observado una diferencia considerable en estos materiales respecto a la técnica convencional en términos de densificación, microestructura, coeficiente de expansión térmica y propiedades mecánicas. Los valores de dureza y módulo de Young obtenidos mediante sinterización por microondas a 1200 °C-5 min han sido relativamente altos, 6,8 GPa y 101 GPa, respectivamente, en comparación con el material obtenido mediante horno convencional (3,9 GPa y 58 GPa, respectivamente). Los datos dilatométricos obtenidos, incluyendo el intervalo de temperatura criogénica (-150 °C a +150 °C), muestran un coeficiente de expansión térmica controlado y negativo en todo el rango de temperaturas. La combinación de un calentamiento rápido junto con la reducción drástica en el tiempo de ciclo y el ahorro energético, hace que la técnica de microondas sean una clara alternativa a otro tipo de calentamientos.

*Palabras clave:* Microondas; Sinterización; Propiedades mecánicas; Expansión térmica;  $\beta$ -eucryptita.

### Mechanical properties and coefficient of thermal expansion of $\beta$ -eucryptite sintered by microwave technique

Microwave non-conventional sintering technique allows obtaining fully dense glass-free  $\beta$ -eucryptite bulk material (~99 %). A considerable difference in the densification, microstructure, coefficient of thermal expansion behaviour and mechanical properties, between conventional and non-conventional sintered specimens was observed. The hardness and Young's modulus values obtained by microwaves at 1200 °C-5min have been relatively high, 6.8 GPa and 101 GPa, respectively, compared to conventional sintering (3.9 GPa and 58 GPa, respectively). Very low thermal expansion materials have been obtained in a wide temperature range including cryogenic temperatures (from -150 °C to 150 °C). The high heating rate along with the lower energy consumption makes microwave technique a clear alternative to other types of sintering methods.

*Keywords:* Microwave; Sintering; Mechanical properties; Thermal expansion;  $\beta$ -eucryptite.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los últimos 50 años se han caracterizado por un avance vertiginoso en materia científica y tecnológica. En la actualidad el aporte de la tecnología es fundamental en todas las áreas y, su mejora y especificación es tan rápida que la demanda de nuevos materiales es continua. El diseño de estos nuevos materiales avanzados se realiza, por lo tanto, para satisfacer las limitaciones existentes actualmente, buscando unas propiedades inusuales con alto valor añadido. El reto se encuentra en obtener materiales con excelentes prestaciones mecánicas, combinadas con funcionalidades excepcionales para aplicaciones específicas.

En el campo de la microelectrónica, la óptica de precisión y la tecnología aeroespacial, los materiales ultraestables son muy importantes, ya que son aquellos que mantienen una estabilidad dimensional al cambiar de temperatura. Este tipo de materiales

son requeridos en muchos tipos de dispositivos de precisión en los que tenga que asegurarse esta estabilidad en alguno de los componentes con los cambios de temperatura (1).

El coeficiente de expansión térmica (CET), en materiales policristalinos, es la resultante de la variación volumétrica con la temperatura de todos los cristales con orientaciones aleatorias que conforman el material. Frecuentemente, los materiales con CET negativo tienen unos valores de resistencia a la fractura muy bajos, debido a una fuerte anisotropía entre las diferentes orientaciones cristalográficas, en las que una de ellas presenta un comportamiento negativo y las otras dos positivo. Esta anisotropía puede causar microfisuras que dan como resultado propiedades mecánicas pobres (2). En este sentido, el aluminosilicato de litio (LAS) ha sido uno de los sistemas más estudiados en las últimas décadas, ya

que presenta unas características singulares en dos de sus estructuras: la eucryptita y la espodumena (3-5). No obstante, hay que destacar que la  $\beta$ -eucryptita es la que presenta un CET negativo en un amplio rango de temperaturas. Su estructura es equivalente a la estructura rellena del cuarzo, en la que la mitad de los iones  $\text{Si}^{4+}$  han sido reemplazados por iones  $\text{Al}^{3+}$ , con iones  $\text{Li}^+$  para compensar la carga (3).

En las últimas décadas, el estudio de este sistema LAS se ha centrado mayoritariamente en su forma vitrocerámica (6-8). Sin embargo, para determinadas aplicaciones tecnológicas es especialmente interesante el estudio de este sistema en estado sólido cristalino, ya que esto supondría una mejora en las propiedades mecánicas del material, tales como el módulo de elasticidad y la dureza. Para conseguir el material LAS en estado sólido cristalino se puede actuar por una doble vía. Por un lado se puede intervenir en el proceso de síntesis, diseñando un material con una combinación de fases adecuada que mejore las propiedades mecánicas, manteniendo sus propiedades térmicas (9). Por otro lado, se puede intervenir en el proceso de sinterización, empleando técnicas no convencionales (10).

La sinterización de materiales cerámicos mediante radiación de microondas ha ganado importancia en los últimos años, como método de procesamiento rápido, debido a sus ventajas frente a las técnicas de calentamiento convencionales (11-13). La principal ventaja del uso de la técnica de sinterización por microondas, en comparación con la técnica convencional, son los diferentes mecanismos involucrados en el calentamiento, principalmente (i) una considerable disminución en la escala de tiempo, lo que en la mayoría de los casos supone un menor consumo de energía, (ii) una reducción del número de etapas involucradas en el proceso global, eliminando la necesidad de otros reactivos, equipos, etc. y (iii) el incremento de la eficiencia del proceso global (14,15). Estas ventajas significan que los productos finales obtenidos de los procesos asistidos por microondas serán probablemente más competitivos económicamente que los obtenidos utilizando técnicas tradicionales. Esta técnica de microondas se ha empleado para la sinterización de una amplia variedad de cerámicas que van desde materiales dieléctricos a cerámicas transparentes (16,17).

En este trabajo se propone el calentamiento por microondas, como técnica de sinterización no convencional, para obtener LAS sin fase amorfa y, así, mejorar las propiedades finales del material respecto a las obtenidas mediante sinterización por técnicas convencionales. El equipo de microondas, utilizado en este trabajo, ha sido especialmente diseñado para la obtención de piezas cerámicas de LAS con una alta densidad, baja proporción de fase vítrea y altas propiedades mecánicas. La densificación, el comportamiento microestructural, el coeficiente de expansión térmica y las propiedades mecánicas del material cerámico LAS obtenido en estado sólido cristalino mediante microondas serán evaluados y comparados con la técnica convencional.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material de partida

El material de  $\beta$ -eucryptita empleado en este estudio ha sido sintetizado siguiendo la ruta de síntesis propuesta

por García-Moreno et al. (ver (18) para más detalles). La composición química del aluminosilicato (LAS) empleado se corresponde con una relación de  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  de 1:1.1:2.5 (Composiciones LAS8 en (18)).

El polvo fue compactado mediante prensado isostático en frío con una presión de 200 MPa obteniéndose unas probetas de dimensiones de 15 mm de altura y 10 mm de diámetro. La densidad en verde de los compactos fue de, aproximadamente,  $1.2 \text{ g cm}^{-3}$ , es decir, un 49 % respecto a su densidad teórica ( $2.39 \text{ g cm}^{-3}$ ).

### 2.2. Sinterización de los materiales

Las muestras en verde se sinterizaron mediante microondas empleando un equipo diseñado y fabricado para este fin (ver referencia 12). La frecuencia empleada fue de 2.45 GHz y la potencia máxima de 300 W. La cavidad resonante está acoplada por un iris cuyas dimensiones se han optimizado para esta aplicación (Figura 1). Entre la cavidad y la fuente de potencia de microondas se coloca un circulador con carga de agua que protege a la fuente de reflexiones indeseadas. Para evaluar la potencia consumida por la carga se emplea un reflectómetro de seis puertos que permite medir las potencias incidentes y reflejadas. Por último, la dimensión longitudinal de la cavidad

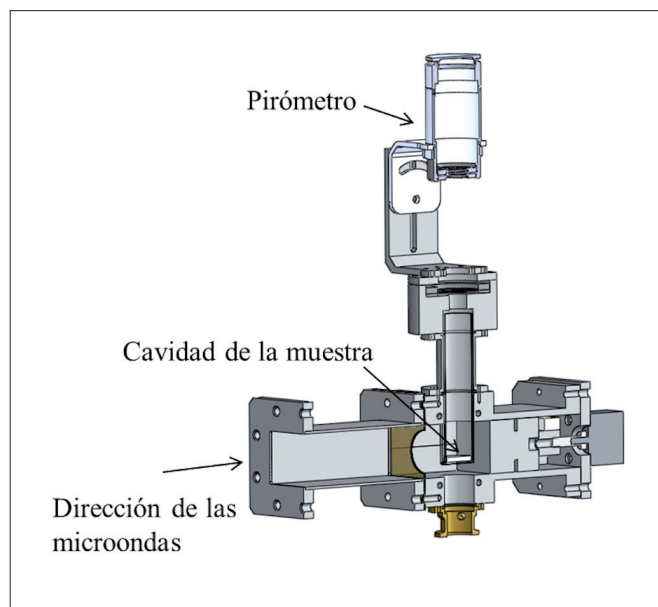


Figura 1. Corte transversal de la cavidad del horno microondas.

es variable, de tal manera que la cavidad es sintonizable para así acoplar más o menos potencia y seguir un perfil de calentamiento preestablecido. La temperatura de la muestra se controla durante todo el proceso mediante un pirómetro de radiación infrarroja Optris CT-láser LT, que se focaliza en la muestra de ensayo a través de una pequeña abertura circular en la pared de la cavidad. La emisividad del material LAS a diferentes temperaturas se calculó previamente. Las muestras se sinterizaron a 1150 y 1200 °C en aire con una velocidad de calentamiento de  $100 \text{ °C min}^{-1}$  y un tiempo de estancia a la máxima temperatura de 5 min, el enfriamiento fue controlado en todo momento. Por lo tanto, las muestras están expuestas al campo de microondas durante todo el proceso: calentamiento, estancia y enfriamiento.

El proceso de calentamiento convencional se llevó a cabo en un horno eléctrico (Thermolyne tipo 46100) en aire a 1200 °C con una estancia de 2 horas. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Con el fin de asegurarnos la repetitividad de los ensayos, todas las sinterizaciones se realizaron por triplicado.

### 2.3. Caracterización de los materiales

La densidad aparente de las muestras sinterizadas se midió siguiendo el principio de Arquímedes mediante la inmersión de las muestras en agua (ASTM C373-88). Se determina el peso de la muestra en seco ( $M_1$ ), el peso de la muestra sumergido en agua destilada tras 5 h en ebullición seguidas de 24 h a temperatura ambiente ( $M_2$ ) y por último el peso de la muestra eliminado el agua superficial ( $M_3$ ). La densidad aparente se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$D_{aparente} = \frac{M_1}{M_3 - M_2}$$

El ensayo se realizó por triplicado, empleando las muestras una vez finalizada la sinterización, sin ninguna preparación previa.

Las propiedades mecánicas, tales como dureza y módulo de Young, se obtuvieron con un equipo de nanoindentación modelo G200 de MTS Company. Los ensayos se realizaron bajo control de profundidad máxima de 2000 nm con un indentador de geometría Berkovich con un radio de menos de 20 nm certificados por la empresa fabricante, previamente calibrado con sílice. La rigidez de contacto ( $S$ ) fue determinada mediante la técnica de Continuous Stiffness Measurement (CSM) que permite calcular los perfiles de dureza ( $H$ ) y el módulo elástico ( $E$ ) en profundidad (19). La amplitud de oscilación se programó a 2 nm con una frecuencia de 45 Hz. Se realizaron matrices de 25 indentaciones por muestra. Se ensayaron las tres replicas de cada condición de sinterización. Con el fin de garantizar la calidad del indentador a lo largo del ensayo, se llevaron a cabo calibraciones antes y después de los ensayos. La preparación previa de las muestras consistió en un corte transversal de las mismas, seguido de desbaste y pulido hasta obtener una rugosidad superficial inferior a 1  $\mu$ m.

Las fases cristalinas se determinaron mediante la técnica de difracción de rayos X con un equipo Bruker AXS D5005. Las mediciones se realizaron en el rango de 15-70° con un tamaño de paso y tiempo de lectura de 0,02° y 0,3 s, respectivamente.

El comportamiento térmico de los materiales sinterizados se evaluó mediante el coeficiente de expansión térmica, CET de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CET(T_1, T_{ref}) = \frac{\frac{dL}{L_0}(T_1) - \frac{DL}{L_0}(T_{ref})}{T_1 - T_{ref}}$$

Donde,  $T_1$  es la temperatura de la medida,  $T_{ref}$  es la temperatura tomada como referencia, en este caso 25 °C,  $dL$  es la dilatación de la muestra a esa temperatura y  $L_0$  es la longitud de la muestra medida a temperatura ambiente.

Se estudió en un dilatómetro Netzsch DIL-402-C, con portamuestras y palpador de sílice fundida, enfriado mediante un dispositivo de nitrógeno líquido acoplado, con el cual se pueden alcanzar temperaturas de hasta -180 °C. El intervalo

de temperaturas estudiado es de -150 a 150 °C y la velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Las dimensiones de las muestras ensayadas eran de 12 x 10 x 3 mm. Se analizaron las muestras por triplicado y se realizó la media del CET en todo el intervalo de temperatura.

La microestructura de las probetas se observó en las superficies de fractura empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB-EC), HITACHI S-4800, (SCSIE de la Universidad de Valencia).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros de sinterización así como las densidades relativas y los coeficientes de expansión térmica (CET) de las diferentes probetas obtenidas por microondas (MW) y horno convencional (HC) se muestran en la Tabla I.

TABLA I. PARÁMETROS DE SINTERIZACIÓN, DENSIDADES RELATIVAS Y VALORES DE COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA ENTRE -150 Y 150 °C DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE MICROONDAS Y HORNO CONVENCIONAL.

Técnica de sinterización	Temperatura (°C)	Estancia (min)	Densidad (% d.t.)	CET-150 a +150 °C (10 <sup>-6</sup> ) (K <sup>-1</sup> )
MW	1150	5	92.3 ± 0.5	-1.2 ± 0.05
MW	1200	5	99.0 ± 0.5	-3.0 ± 0.05
HC	1200	120	88.9 ± 0.5	-0.9 ± 0.05

El calentamiento rápido y no-convencional de las microondas produce densificaciones mayores que la técnica convencional incluso a menores temperaturas de sinterización. A 1200 °C, con un tiempo de permanencia de 5 min, mediante la sinterización por microondas se obtienen muestras con densidades cercanas a la teórica, lo cual supone un aumento del 11 % respecto a la obtenida por sinterización convencional.

Debe destacarse también, que la duración del ciclo de sinterización convencional es de 360 minutos, mientras que los ciclos de sinterización por microondas son de 30 minutos, aproximadamente. Por lo tanto, mediante MW, no sólo se obtienen materiales con densidades más altas, sino que el ahorro de tiempo y energía es considerable.

El rango de temperatura seleccionado para las medidas del CET va desde -150 a +150 °C. La elección de este rango, que incluye temperaturas criogénicas, se debe al interés de este material para aplicaciones espaciales, como pueden ser los espejos de satélite. En todos los casos, se puede observar en la Tabla I que el valor del CET es negativo y cercano a cero. Las muestras obtenidas por MW presentan CET más negativos que la obtenida por HC, cabe destacar que este hecho es importante a la hora de diseñar materiales compuestos con segundas fases.

Mediante difracción de Rayos X se han identificado las fases presentes tanto en el material de partida como en las muestras sinterizadas por las distintas técnicas. En la Figura 2, se observa cómo la única fase cristalina presente en los materiales sinterizados a 1200 °C es la  $\beta$ -eucryptita. Las trazas de  $\beta$ -espodumena y cuarzo (marcadas con E y C, respectivamente), presentes en el material de partida, desaparecen con el tratamiento térmico. Tampoco se aprecia una banda a bajos ángulos que indique una presencia importante de fase vítrea. Por lo tanto, estos datos indican

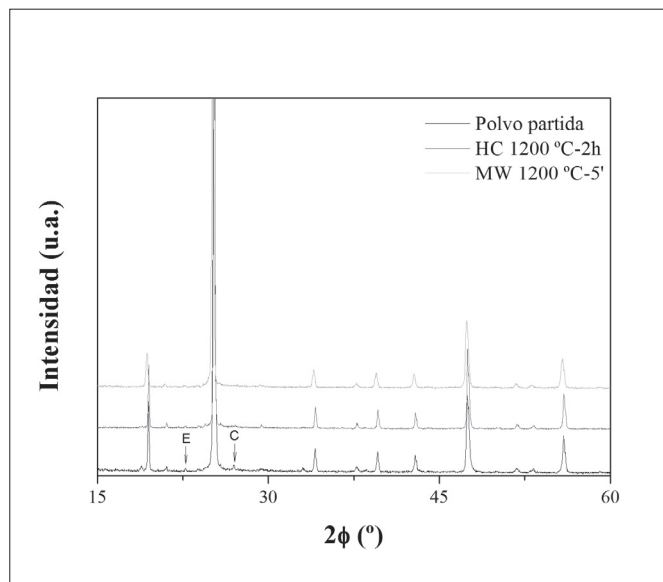


Figura 2. Difractograma de rayos X del material de partida y de las muestras sinterizadas a 1200 °C mediante HC y MW. Las marcas de E y C del polvo de partida corresponden con las fases  $\beta$ -espodumedo y cuarzo, respectivamente.

que se han obtenido materiales  $\beta$ - eucryptita en estado sólido cristalino.

En la Figura 3, se muestran las micrografías MEB-EC correspondientes a la superficie de fractura de las muestras sinterizadas mediante microondas y horno convencional. Existe una clara diferencia entre las muestras sinterizadas mediante calentamiento no-convencional y convencional. Por una parte, se aprecia una alta porosidad en la muestra obtenida mediante la técnica convencional (Fig. 3c), con una clara falta de cohesión entre los distintos granos. Este hecho corrobora el bajo valor de densidad relativa obtenido anteriormente. Por otro lado, el tamaño de grano obtenido por cada técnica es visiblemente diferente (MW 1150-1200 °C: 2  $\mu\text{m}$  y HC 1200 °C: 4  $\mu\text{m}$ , aproximadamente).

Esta diferencia en el tamaño de grano final, en función de la técnica de sinterizado empleada, no sólo es debida a la diferencia entre las distintas velocidades de calentamiento empleadas (10 °C  $\text{min}^{-1}$  en HC y 100 °C  $\text{min}^{-1}$  en MW), sino que también se debe al mecanismo de transferencia que tiene lugar con cada técnica. En un horno convencional los materiales se calientan por convección y radiación térmica, lo que hace que la superficie de las partículas reciban primero el calor y sean, por lo tanto, más reactivas. Los autores de este trabajo creen que esta alta energía superficial, induce la formación de

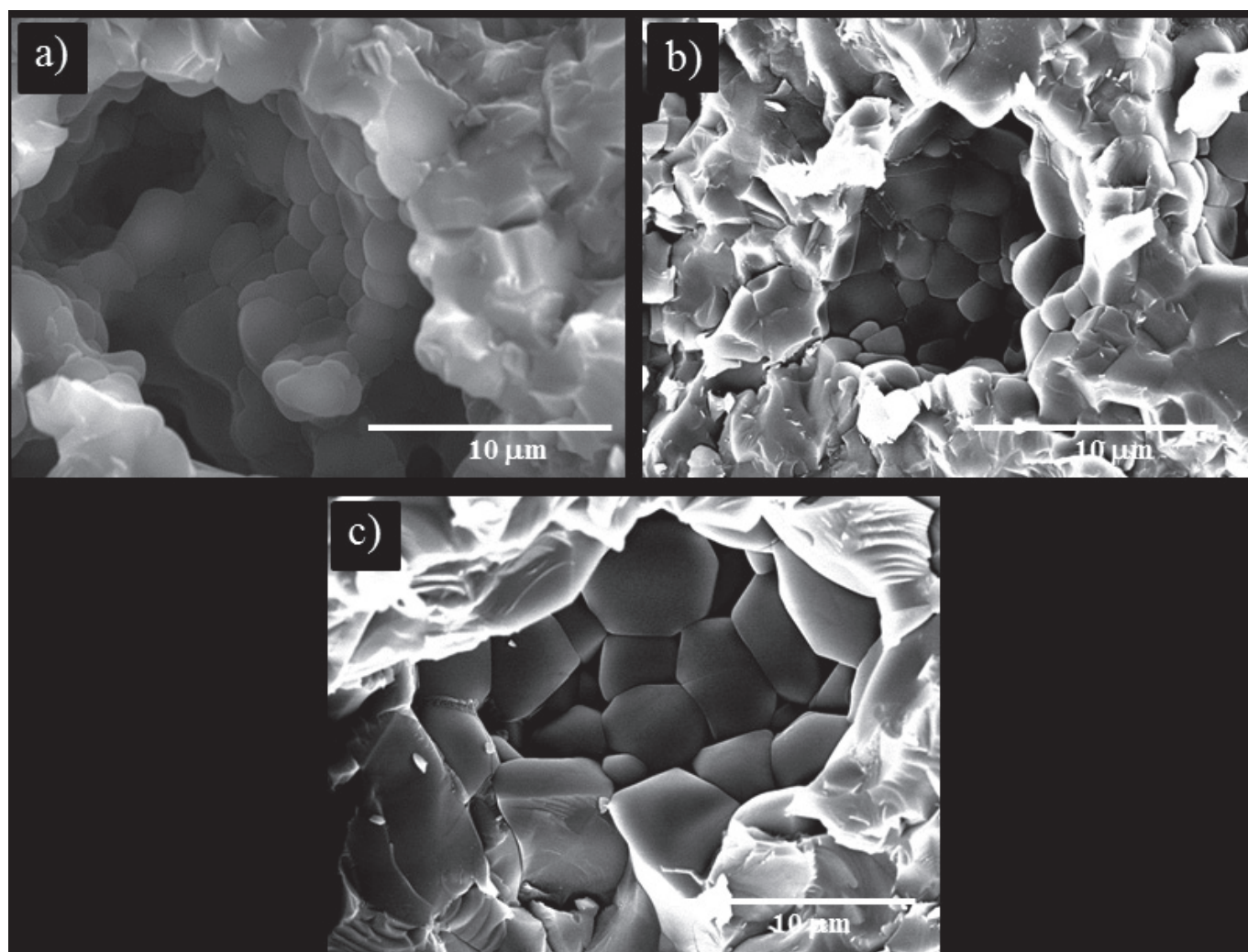


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo de las superficies de fractura de los materiales sinterizados: a) MW 1150 °C/5min, b) MW 1200 °C/5min y, c) HC 1200 °C/2h.

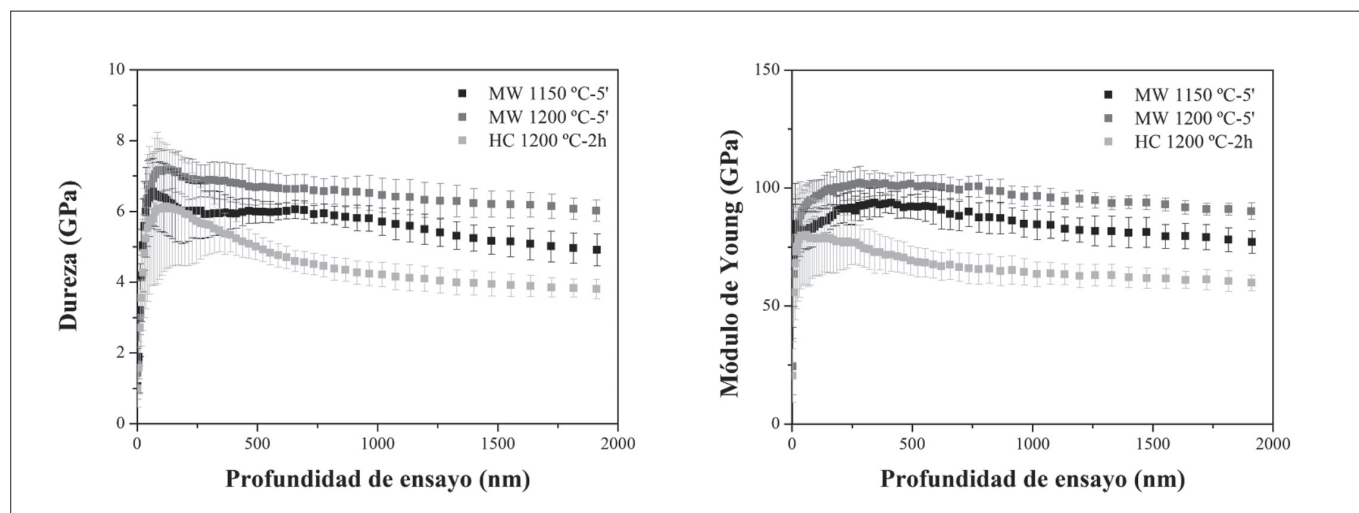


Figura 4. Dureza y módulo de Young en función de la profundidad de ensayo de las muestras: MW 1150 °C/5min, MW 1200 °C/5min y HC 1200 °C/2h.

cuellos de sinterización en una primera etapa de densificación entre granos adyacentes (primera etapa de sinterización). Esto puede llegar a producir que, en la etapa final de sinterización, se obtenga un tamaño de grano mayor en comparación con la técnica de microondas.

En contraste al calentamiento por convección y radiación térmica, las ondas electromagnéticas de microondas son absorbidas por todo el volumen del material. La interacción de las partículas cargadas de ciertos materiales con el campo eléctrico que forma parte de la radiación electromagnética provoca que estos materiales se calienten (20).

Los materiales que interactúan con las microondas para generar calor se denominan absorbentes de microondas. En nuestro caso, el aluminosilicato de litio (LAS) es un material dieléctrico absorbente de microondas desde temperaturas bajas ( $\sim 25$  °C) hasta altas temperaturas ( $>1200$  °C). Este hecho resulta una importante ventaja frente a otros materiales cerámicos donde las propiedades intrínsecas del material hace que sean, o bien transparentes a las microondas (tipo la alúmina), o bien absorbentes solo a alta temperatura (tipo la circonita) (21,22). Lo cual hace que sea necesario el uso de susceptores, como el carburo de silicio, para poder sinterizar el material en cuestión.

En un primer estudio, se puede decir que al calentar los materiales con la energía de microondas, la sinterización se produce debido a un "calentamiento volumétrico" del propio material, pudiéndose encontrar la máxima temperatura en el núcleo, donde se localiza la mayor concentración de masa. Por lo tanto, la zona más energética se encuentra en el centro del propio grano, estando menos favorecida la difusión a través de los límites de grano (21). El calentamiento por microondas inhibe el crecimiento de grano, lo cual implica unas mejoras considerables en las propiedades mecánicas de las muestras, como se discute a continuación. Estas primeras conclusiones necesitarían un estudio mucho más detallado de los mecanismos de sinterización a nivel microestructural.

Los valores de dureza (H) y módulo de Young (E) se encuentran representados en la Figura 4. Las muestras obtenidas por MW muestran valores superiores, tanto de dureza como de módulo, a los obtenidos por HC, incluso a temperaturas de sinterización inferiores (1150 °C). El bajo

valor de densidad obtenido por la muestra sinterizada en horno convencional, se ve reflejada en la tendencia de la curva. A medida que aumenta la profundidad de ensayo, los valores mecánicos disminuyen, especialmente la dureza. Esto es debido a la porosidad de la muestra, así como a la falta de cohesión entre los granos, como se ha visto anteriormente en la Figura 3.

En el caso de las muestras sinterizadas por microondas, los valores medios de módulo de Young en el intervalo de penetración de 250-750 nm, son de 92 y 101 GPa para las muestras obtenidas a 1150, 1200 °C, respectivamente. Esta mejora en las propiedades mecánicas es debida a la alta densificación alcanzada por las muestras de LAS obtenidas en estado sólido cristalino (ausencia de fase vítrea), mediante la técnica de microondas.

Para finalizar se puede resumir que el calentamiento por microondas de un material dieléctrico como el LAS ofrece múltiples ventajas sobre el calentamiento convencional, como puede ser: calentamiento sin contacto, rápido y selectivo del material, con un arranque y parada del equipo rápido y un mayor ahorro energético.

El valor más negativo de CET de estos materiales va a permitir fabricar composites utilizando  $\beta$ -eucryptita con otras fases de CET positivo, de manera que reúnan un conjunto de propiedades muy interesantes como serían la conductividad eléctrica/térmica y resistencia mecánica, con un coeficiente de expansión térmica muy cercano a cero. Es decir, materiales con funcionalidades pre-diseñadas críticas para su utilización en aplicaciones específicas.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido materiales LAS mediante sinterización por microondas, con propiedades mecánicas y térmicas excelentes en comparación con la técnica convencional. Los materiales muestran un tamaño de grano pequeño y muy similar al de partida debido a la rápida densificación alcanzada por microondas.

Los datos dilatométricos estudiados, incluyendo el intervalo de temperatura criogénica, muestran un coeficiente

de expansión térmica controlado y negativo en todo el rango de temperaturas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Dr. Emilio Rayón por la realización de los ensayos de nanoindentación en el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV). El apoyo financiero recibido de la UPV dentro de los proyectos SP20120621 y SP20120677 y, al gobierno español a través del proyecto (TEC2012-37532-C02-01). A. Borrell, agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación su contrato de *Juan la Cierva* (JCI-2011-10498).

## REFERENCIAS

- Bach H. y Krause D. (1995): *Low thermal expansion glass ceramics*. Schott Series on Glass and Glass Ceramics, Springer-Verlag, Mainz, Alemania.
- Wang L. D.; Xue Z. W.; Cui Y.; Wang K. P.; Qiao Y. J. y Fei W. D. (2012): Thermal Mismatch Induced Disorder of Beta-Eucryptite and its Effect on Thermal Expansion of Beta-Eucryptite/Al Composites, *Compos. Sci. Technol.*, 72: 1613-17.
- Roy R.; Agrawal D. K. y McKinstry H. A. (1989) Very low thermal expansion coefficient materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19: 59-81.
- Moya J. S.; Verduch A. G. y Hortal M. (1974) Thermal expansion of  $\beta$ -eucryptite solid solution, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 76: 177-178.
- García-Moreno O.; Kriven W. M.; Moya J. S. y Torrecillas R. (2013) Alumina región of the Lithium Aluminosilicate system: a new window for temperature ultraestable materials design, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (7): 2039-2041.
- Abdel-Fattah W. I. y Abdellah R. (1997) Lithia porcelains as promising breeder candidates - I. Preparation and characterization of  $\beta$ -eucryptite and  $\beta$ -spodumene porcelain, *Ceram. Int.*, 23:463-469.
- Sheu G. J.; Chen J. C.; Shiu J. Y. y Hu C. (2005) Synthesis of negative thermal expansion TiO<sub>2</sub>-doped LAS substrates, *Scripta Mater.*, 53: 577-580.
- Soares V. O.; Peitl O. y Zanotto E. D. (2013) New sintered Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low expansion glass-ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96:1143-1149.
- Fernández Valdés A.; García Moreno O. y Torrecillas San Millán R. Materiales basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica negativos en un amplio intervalo de temperatura, procedimiento de preparación y uso. ES 2 341 081 A1.
- Benavente R.; Borrell A.; Salvador M.D.; García-Moreno O.; Peñaranda F.L. y Catalá-Civera J.M. (2014) Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense  $\beta$ -eucryptite ceramics by microwaves sintering, *Ceram. Int.*, 40:935-941.
- Borrell A.; Salvador M. D.; Rayón E. y Peñaranda-Foix F. L. (2012) Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques, *Ceram.Int.*, 38:39-43.
- Borrell A.; Salvador M. D.; Peñaranda-Foix F. L. y Catalá J. M. (2013) Microwave Sintering of Zirconia Materials: Mechanical and Microstructural Properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 10:313-320.
- Goldstein A. (1999) Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz, *J. Eur. Ceram.Soc.*, 19:2067-2072.
- Mazaheri M.; Zahedi A. M. y Hejazi M. M. (2008) Processing of Nanocrystalline 8 mol % Yttria-Stabilized Zirconia by Conventional, Microwave-Assisted and Two-Step Sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, 492:261-267.
- Ebadzadeh T. y Valefi M. (2008) Microwave-Assisted Sintering of Zircon, *J. Alloys Comp.*, 448:246-249.
- Cheng J.; Agrawal D.; Zhang Y. y Roy R. (2002) Microwave Sintering of Transparent alumina, *Mater.Lett.*, 56:587-592.
- Upadhaya D. D.; Ghosh A.; Gurumurthy K. R. y Prasad R. (2001) Microwave sintering of cubic zirconia, *Ceram. Int.*, 27:415-418.
- García-Moreno O.; Fernández A.; Khainakov S. y Torrecillas R. (2010) Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures, *Scripta Mater.*, 63:170-173.
- Oliver W. C. y Pharr G. M. (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 19:1564-1583.
- Acierno D. y Barba A. A. (2004) Heat transfer phenomena during processing materials with microwave energy, *Heat Mass Transfer.*, 40:413-420.
- Rybakov K. I.; Olevsky E. A. y Krikun E. V. (2013), Microwave sintering: Fundamentals and modeling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96:1003-1020.
- Binner J.; Annaporani K.; Paul A.; Santacruz I. y Vaidhyanathan B. (2008) Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28:973-977.

Recibido: 22/08/2013

Recibida versión corregida: 10/02/2014

Aceptado: 26/03/2014