

EFECTO DE ADITIVOS FUNDENTES EN FRITAS FERRIMAGNETICAS DEL SISTEMA Fe-Si-Ca-Al

**(¹) Rosales-Sosa Gustavo Alberto, (¹) Poirier Thierry,
(¹) Joaquín Lira-Olivares, (²) Carda-Castello Juan Bautista**

(¹) Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar,
AA89000, Caracas 1080A, Venezuela.

tpoirier@usb.ve

(²) Departamento de Química Orgánica e Inorgánica,
Universidad Jaume I, Castellón, España.

carda@qio.uji.es

RESUMEN

Los vidrios ricos en óxidos de transición, especialmente con óxido de hierro han sido estudiados por sus interesantes propiedades como lo son: semiconductividad, ferrimagnetismo, estabilidad química, entre otras. Las fritas en el sistema de óxidos de Fe-Si-Ca son potencialmente útiles para su uso en esmaltes conductores o como agregados absorbentes de ondas electromagnéticas, pero sus propiedades son mejorables. En este sentido, se estudió el efecto de diferentes aditivos como Li_2O , B_2O_3 con el propósito de mejorar la fusibilidad y mejorar las propiedades magnéticas y conductoras del material, en fritas con 30-40% Fe_2O_3 . Las fritas elaboradas en crisoles sílico-aluminosos fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG). La formación de dendritas cristalinas de magnetita fue confirmada en fritas con 40% Fe_2O_3 . El efecto de la atmósfera y temperatura de trabajo de la crisolera y de los óxidos aditivos sobre las fases presentes y su comportamiento ferrimagnético, es discutido. Finalmente, las fritas fueron aplicadas como esmaltes para evaluar su capacidad de adaptarse al proceso de producción de pavimentos y revestimientos: se detectaron defectos de maduración concomitantes con la presencia de fases Anortita y Hematita, los cuales sugieren la importancia de las condiciones de fusión y la mayor interacción entre el crisol sílico-aluminoso y las fritas con aditivos, más fusibles.

1. INTRODUCCION

Los vidrios ricos en metales de transición como el hierro, tienen un importante interés en el sector de la medicina, el sector de las electrocerámicas y cerámicas ópticas, el sector de la cerámica estructural y los desechos, en la geología y en las ciencias básicas. En particular, los vidrios ricos en óxidos de hierro son conocidos por sus propiedades conductoras, ferromagnéticas, bioactividad, biocompatibilidad y estabilidad química, las cuales están presentes dependiendo de la composición y del método de síntesis y tratamientos térmicos posteriores. ¹⁻⁹

En el sector de la construcción, específicamente en la industrias de pavimentos y revestimientos, los vidrios ricos en óxido de hierro han sido usados para el desarrollo de esmaltes con efecto metálico usando composiciones ricas en P_2O_5 y Fe_2O_3 . ^{10,11} Es la amplia gama de propiedades de estos vidrios que le brindan un gran potencial para el desarrollo de numerosas aplicaciones tecnológicas. Una de estas aplicaciones es el desarrollo de esmaltes semiconductores útiles para el desarrollo de pavimentos antiestáticos o calefactores. Esmaltes semiconductores han sido desarrollados anteriormente en los sistemas SnO_2 - Sb_2O_5 y TiO_2 - Nb_2O_5 con resultados exitosos. ^{12,13} En particular, esmaltes en el sistema SnO_2 - Sb_2O_5 han sido desarrollados para aplicaciones calefactoras (Calentamiento por efecto Joule). ¹⁴

Adicionalmente, se han desarrollado esmaltes semiconductores ricos en óxido de hierro para aislantes eléctricos de porcelana. ^{15,16} En estos esmaltes se usa una mezcla de frita transparente convencional y diferentes óxidos metálicos (Fe_2O_3 , NiO , ZnO , CoO , Cr_2O_3 , CuO y TiO_2), los cuales son sometidos a un tratamiento térmico que resulta en la formación de magnetita (Fe_3O_4). La magnetita (semiconductor) en estos esmaltes forma caminos de conducción que le dan el carácter semiconductor al esmalte, al igual que capacidad de calefacción. Es importante resaltar el carácter semiconductor del Fe_3O_4 el cual conduce electrones por conducción polaronica; transferencia de electrones entre Fe^{2+} y Fe^{3+} . ¹⁷

Un sistema de interés es el SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 . Este sistema fue estudiado inicialmente por sus propiedades magnéticas y posteriormente por sus aplicaciones biomédicas. Dicho sistema ha mostrado en numerosos estudios la capacidad de vitrificación o formación de eutécticos a altas temperaturas y cristalización de fases como β - CaO . SiO_2 (Wollastonita), ferritas de zinc, ferritas de magnesio, apatitaclusters magnéticos, magnetita (Fe_3O_4) y γ - Fe_2O_3 , Hematita (Fe_2O_3), y cristobalita. ^{1,6,7,8,9}

En busca de obtener semiconductividad en esmaltes para pavimentos, y aprovechando la facilidad de cristalización de magnetita en sistemas ricos en óxidos de hierro, en estudios anteriores se desarrollaron esmaltes en el sistema químico SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 adaptables al proceso productivo de pavimentos y revestimientos; ^{18,19} sin embargo, las propiedades magnéticas y conductoras pueden ser mejoradas. La adición de fundentes en estos sistemas permitiría reducir las temperaturas de fusión de estos materiales y podría mejorar las propiedades ferrimagnéticas del material. Aditivos como Li_2O y B_2O_3 son buenos candidatos para el mejoramiento de

las fritas.²⁰⁻²³ Por otra parte, la proporción Fe^{2+}/Fe^{3+} puede influir sobre la conductividad y la cantidad de magnetita. En base a los interesantes resultados obtenidos anteriormente y a las motivaciones en el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- En base a composiciones desarrolladas en estudios anteriores, sintetizar ferrimagnéticas en el sistema Fe-Si-Ca usando, estudiando al mismo tiempo el efecto de aditivos como Li_2O y B_2O_3 .
- Estudiar el efecto de la atmósfera y temperatura de fusión sobre las fritas del estudio.
- Estudiar la adaptabilidad de las fritas al proceso productivo de pavimentos con potenciales aplicaciones tecnológicas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de las fritas y esmaltes

Las fritas del presente trabajo se basan en composiciones de estudios anteriores^{18,19}, las cuales son vidrios de sílice ricos en óxido de hierro y parten del diagrama de fase ternario $SiO_2-CaO-Fe_2O_3$. El presente trabajo estudia el efecto de la adición de óxidos de Li_2O y el B_2O_3 y el efecto de las condiciones de fusión en las composiciones originales. Las fritas se sintetizaron por fusión directa en hornos tipo crisolera del laboratorio a temperaturas de 1400 °C por una hora. Para ello, se utilizaron materias primas de carácter industrial y crisoles sílico-aluminosos. También se sintetizaron fritas en hornos a gas a 1300 °C por una hora en crisoles sílico-aluminosos. Es importante resaltar que en general el ambiente de fusión de los hornos de gas es más oxidante que los hornos eléctricos (normalmente neutros a ligeramente oxidantes). Las composiciones del estudio pueden observarse a continuación en la tabla 1.

Frita	Composición (%en peso)				
	SiO_2	CaO	Li_2O	B_2O_3	Fe_2O_3
1	45	25	-	-	30
2	40	20	-	-	40
3	45	21	4	-	30
4	40	16,8	3,2	-	40
5	40	25	-	5	30
6	35,6	20	-	4,4	40

Tabla 1. Composiciones de las fritas ricas en óxido de hierro del presente estudio.

Las materias primas (de carácter industrial): SiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , Li_2CO_3 y H_3BO_3 , fueron mezcladas manualmente en la proporción adecuada, fundidas y enfriadas en agua, siguiendo el proceso convencional de fritado. El óxido de aluminio presente posteriormente en las fritas del estudio provino de los crisoles, altamente corroídos durante la fusión. Los esmaltes se obtuvieron posteriormente moliendo las fritas con CMC, tripolifosfato de sodio (TFP), caolín (10%) y agua suficiente para obtener una suspensión fluida. Las suspensiones obtenidas fueron aplicadas sobre sustratos de gres porcelánico los cuales fueron secados y cocidos a 1200 °C en un horno piloto de tipo industrial de gas natural.

2.2. Técnicas de caracterización utilizadas

El análisis químico cuantitativo de las fritas obtenidas recurrió a un equipo de fluorescencia de rayos X (Bruker AXS S4 Pioneer). La estabilidad térmica y los cambios fisicoquímicos de las fritas del estudio fueron estudiados por Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría. (ATD-TG: Mettler Toledo TGA/SDTA851, de 25 a 1200 °C, 10 °C/min). Las fases cristalinas presentes en las fritas y en los esmaltes obtenidos fueron determinadas mediante un difractómetro de rayos X (DRX: Bruker D4 ENDEAVOR con ánodo de cobre, 20mA, 40 KV, 10-80°). Se determinaron las temperaturas características de las fritas fundidas a 1400 °C mediante un microscopio de calefacción Hot StageMicroscopeMisura 3.32 (600-1400 °C, 20 °C/min). Los coeficientes dilatométricos de las fritas fundidas a 1400 °C se determinaron usando un dilatómetro diferencial BahrThermoAnalyse DIL801L (5°C/min, desde 25 °C hasta la temperatura de ablandamiento de cada frita). La caracterización microestructural de las fritas y los esmaltes se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 6390 y HITACHI S-2400, 25KV).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las fritas

En la tabla 2 y 3 se muestran los análisis químicos de las fritas fundidas en horno crisolera de gas a 1300 °C y en horno eléctrico a 1400 °C respectivamente.

Muestra	Composición (% en peso)						
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Li_2O	B_2O_3	Otros óxidos
1	44,10	25,90	29,40	0,80	-	-	0,20
2	39,75	21,10	37,80	1,10	-	-	0,20
3	44,35	21,75	29,15	1,50	?	-	0,30
4	40,50	17,90	37,80	1,20	?	-	0,20
5	40,65	26,15	29,05	1,40	-	?	0,30
6	36,25	21,25	38,00	0,90	-	?	0,10

Tabla 2. Análisis químico por FRX en % en peso de las fritas fundidas en horno crisolera de gas a 1300 °C. (?) Li_2O y el B_2O_3 no son cuantificados por la FRX.

Muestra	Composición (% en peso)						
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	B ₂ O ₃	Otros óxidos
1	43,35	20	23,35	13,70	-	-	0,58
2	39,45	15,65	30,80	14,45	-	-	0,64
3	43,40	17,35	25,15	11,75	?	-	0,55
4	39,80	13,70	33,10	11,35	?	-	0,59
5	39,55	18,75	22,25	16,25	-	?	0,65
6	37,65	15,80	30,15	13,20	-	?	0,60

Tabla 3. Análisis químico por FRX en porcentaje en peso de las fritas fundidas en horno crisolera eléctrico de laboratorio a 1400 °C. (?) Li₂O y el B₂O₃ no son cuantificados por la FRX.

En las tablas anteriores se observa que para ambas fritas se genera una fuerte desviación en la composición independientemente de la temperatura o la atmósfera de fusión. Es evidente que para mayor temperatura de fusión la frita es más corrosiva, demostrado por la alta cantidad de alúmina en las fritas sintetizadas a 1400 °C (hasta 16,25% en peso contra 1,5% a 1300 °C) y por la desviación de los valores de CaO. El porcentaje de silicio no se vio afectado fuertemente posiblemente por la disolución de SiO₂ del crisol sílico-aluminoso. De igual forma se observa un mayor contenido de óxidos ajenos a la composición. En la figura 1 se observan los difractogramas de las fritas fundidas a 1300 °C en horno de gas y a 1400 °C en horno eléctrico respectivamente.

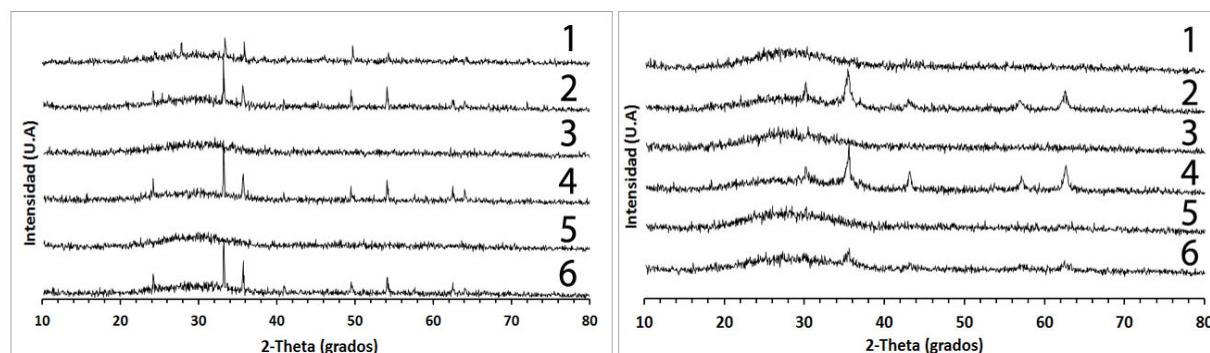


Figura 1. Espectro DRX de las fritas fundidas a 1300 °C (izquierda). La única fase presente es Hematita (Fe₂O₃). Fichas cristalográficas 01-089-8104 (C) – Hematite, 01-089-7047 (C) Iron Oxide y 01-089-0599 (C) – Hematite,

(cont.) Espectro DRX de las fritas fundidas en horno eléctrico a 1400 °C (derecha). La única fase presente es Magnetita (Fe₃O₄). Fichas cristalográficas 03-065-3107 (C) – Iron Oxide – Fe₃O₄ y 01-089-0950 (C) – Magnetite – Fe₃O₄.

Las fritas obtenidas a 1300 °C, presentan un carácter cristalino para la mayoría de las muestras presentando Hematita (Fe₂O₃) como fase cristalina primaria. Resultados obtenidos por MEB, no mostrados en este estudio, confirmaron la presencia de Hematita cristalizadas durante el enfriamiento y no disuelta en la matriz

vítreo debido posiblemente a las bajas temperaturas de trabajo (por debajo del eutéctico según el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$).¹⁸ De igual manera, es importante resaltar que la adición de óxidos fundentes limitó la aparición de fases cristalinas para en las muestras 1 3 y 5 (con menor contenido de Hematita) sintetizadas a 1300 °C y a 1400 °C.

Para las fritas obtenidas a 1400 °C, se observó la presencia de Magnetita en las muestras 2,4 y 6 (diseñadas con 40% Fe_2O_3), siendo la muestra 6 la menos cristalina. Esto es entendible desde el punto de vista de que el B_2O_3 es un formador de red vítreo.²⁰ En este aspecto es posible observar el efecto de la atmósfera de fusión y de la temperatura; a mayores temperaturas y menor presión parcial de oxígeno durante la fusión, se favorece la reducción de la Hematita (paso de Fe^{+3} a Fe^{+2} tal como lo sugiere el diagrama de Ellingham) y su ingreso a la red vítreo.¹⁸ La reducción parcial de Fe^{+3} a Fe^{+2} favorece la posterior nucleación de Magnetita (Fe_3O_4) en el vidrio, la cual es una fase tipo espinela con estados simultáneos de Fe^{+2} y Fe^{+3} (FeOFe_2O_3).¹⁷

Para el resto del estudio solo se presentan los resultados de las fritas sintetizadas a 1400 °C debido a sus propiedades ferromagnéticas y semiconductoras de interés. A continuación en la figura 2 se observan imágenes de las fritas sintetizadas a 1400 °C obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

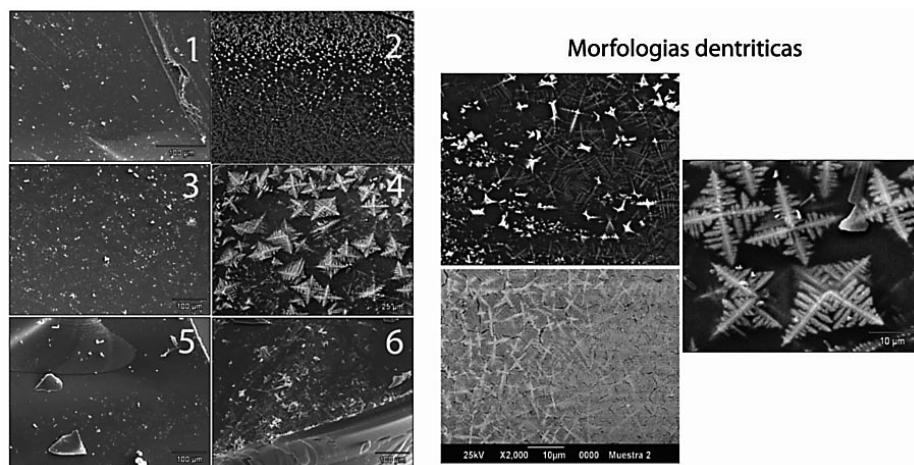


Figura 2. Micrografías obtenidas por MEB en modo electrones retrodispersados de las fritas fundidas a 1400 °C y tres micrografías (derecha) mostrando diferentes morfologías dendríticas encontradas en las fritas 2 y 4.

Se observa en MEB que solo las fritas con mayor contenido de hierro (2 y 4) se observan dendritas de magnetita. Aun cuando la frita 6 presentó magnetita tal como lo sugiere los resultados de difracción, no fue posible observarla por MEB. Esto se puede correlacionar con la poca cristalinidad observada por DRX. La magnetita en sistemas silicatos ricos en hierro suele cristalizar con morfología dendrítica cuando se enfrián rápidamente.²⁵⁻²⁶ Es importante resaltar que las muestras 2,4 y 6 respondieron fuertemente a la presencia de un imán. En la tabla 4 se observan las temperaturas características y los coeficientes de dilatación térmica lineal experimental y teórico (Appen) para las fritas sintetizadas a 1400 °C.

Muestras	Puntos característicos		$\alpha (10^{-7} 1/K)^1$		$\alpha (10^{-7} 1/K)^2$
	T_g	T_a	50 °C-300°C	300 °C-500 °C	20 °C – 400 °C
1	771	908	68,8	76,8	58,1
2	707	1123	62,5	68,7	54,2
3	621	1103	53,8	62,4	56,7 - 76,4
4	620	1051	58,1	66,2	53,9-71,2
5	653	1016	58,3	69,5	56,3-50,8
6	681	1000	64,6	74,8	55,5-50,3

Tabla 4. Puntos característicos (T_g -temperatura de transición vítrea y T_a -temperatura de ablandamiento dilatométrico) y coeficientes dilatométricos lineales (α) de las fritas estudiadas [1]. Rango de coeficientes dilatométricos lineales (α) determinados por la fórmula de Appen. [2] tomando en un rango de valores de Li_2O y B_2O_3 ubicado entre 0 y el porcentaje de diseño.

La adición de óxidos fundentes a la composición reduce en el T_g de las fritas, sin embargo, se observa en general un aumento de la temperatura de ablandamiento. El aumento de la temperatura de ablandamiento puede deberse a la aparición de fases cristalinas durante el tratamiento térmico, las cuales pudieran retardar la detección del punto de ablandamiento del vidrio.

Con respecto a los coeficientes dilatométricos se observa que ambos aditivos, reducen los coeficientes dilatométricos, siendo más marcado este efecto para el Li_2O . Un efecto de reducción de aera de esperar con la adición de Li_2O (modificador de red).²² La contaminación por Al_2O_3 por el ataque a los crisoles interviene si duda en el nuevo valor de α , y tiende a una reducción de la dilatación, pero el diferencia paradójica entre los valores medidos y los determinados con el cálculo teórico de Appen (que incluye el efecto de Al_2O_3), puede ser explicada de manera más satisfactoria por la presencia en la matriz vítrea de fases cristalinas, aun en cantidad incipiente: por ejemplo a partir del litio (β -Spodumeno, Virgilita), difícilmente detectable en DRX debajo de cierta cantidad (2-3%). Estas fases son ampliamente reconocidas por sus bajos coeficientes dilatométricos. Una pequeña fracción podría contribuir negativamente al coeficiente dilatométrico global. En el caso del B_2O_3 también se observa una leve disminución del coeficiente dilatometrico a 30% de Fe_2O_3 , pero un aumento a 40%. Este efecto comparado con los cálculos de Appen sugiere nuevamente una alteración de apor la formación de cristales en la matriz vítrea.

Esta diferencia de coeficiente dilatométrico entre lo experimental y lo calculado por la ecuación de Appen ha sido confirmada como herramienta para confirmar el carácter vitrocerámico de una frita²⁶. A continuación en la figura 3, se observan las curvas de sinterización de las fritas del estudio.

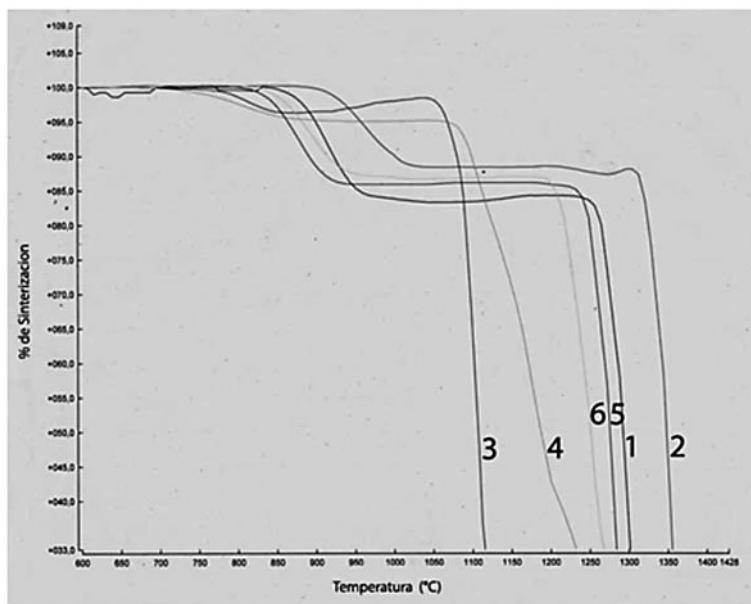


Figura 3. Curvas de sinterización de la fritas fundidas a 1400 °C, determinadas por microscopía de calefacción.

Las curvas de sinterización de las muestras revelan nuevamente el efecto fundente de los aditivos en las muestras. En general, a mayores contenidos de Fe_2O_3 , mayores son las temperaturas de fusión del material. Este efecto es inverso en el caso de las muestras con B_2O_3 aunque con muy poca diferencia. Por otra parte, se observa que todas las muestras inician la sinterización en un rango de 700 a 900 °C y sinterizan totalmente en un rango entre 850 y 1100 °C y aproximadamente.

En la figura 4 se observan las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétricas de las fritas fundidas a 1400 °C, las cuales ayudan a anticipar su comportamiento al ser usadas en esmaltes fundidos sobre baldosas.

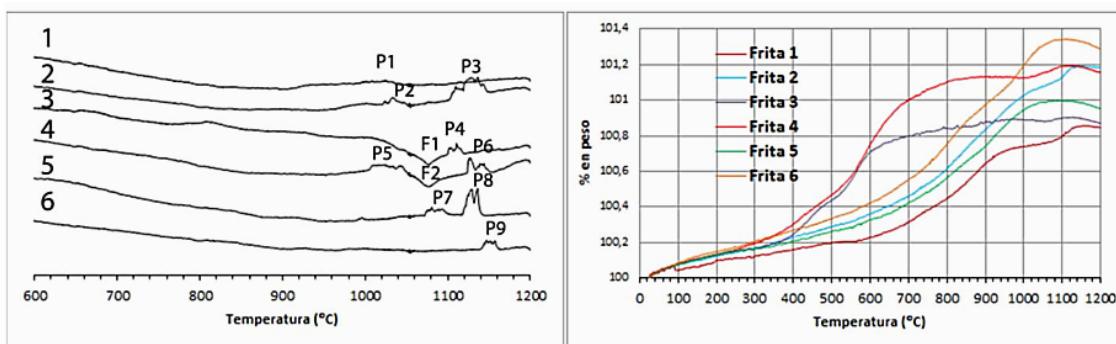


Figura 4. Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétricas de las fritas fundidas a 1400 °C en aire.

Según las curvas ATD, todas las muestras parecen presentar picos de cristalización. Todas las muestras cristalizan fuertemente alrededor de 1100-1150 °C (P1, P3, P4, P6, P7, P9 y P9) y cristalización incipiente para las fritas 2, 4 y 7 (P2, P5 y pico cerca de 1000 °C para muestra 5). Finalmente se observan una marcada

fusión para las fritas con Li_2O (alrededor de 1080 °C). La mayoría de los fenómenos de cristalización parecen ser complejos en naturaleza debido a número de los picos de cristalización.

Las curvas termogravimétricas asociadas al ATD muestran que todas las muestras sufren oxidación para todas las composiciones. Se observa que las muestras con Li_2O se oxidan más rápido que el resto de las fritas. Esto es entendible, tomando en cuenta que el vidrio con Li_2O posee una estructura más abierta y más susceptible a la difusión atómica. Finalmente, las muestras 1, 3 y 5 ganan un máximo de 0,8-1 % en peso, mientras que las muestras 2, 4 y 6 ganan un aproximado de 1,2-1,35 % en peso.

3.2. Caracterización de los esmaltes obtenidos

En la figura 5 se observan los espectros DRX de las muestras del estudio.

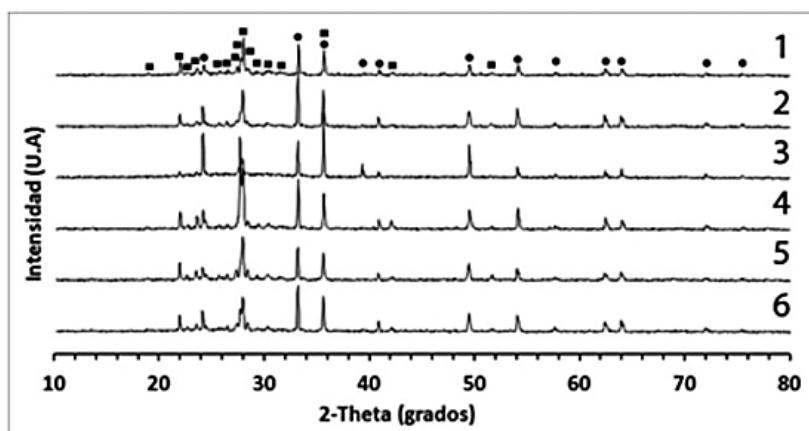


Figura 5. Espectro DRX de los esmaltes obtenidos por fusión a 1400 °C. • Hematita (Fe_2O_3)
■Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Fichas cristalográficas 411486 (PDF2) – Hematite – alpha- Fe_2O_3
y 01-089-1477 (C) – Anortite, Annealed – ($\text{Ca}_0.98\text{Na}_0.02\text{(Al1.98Si0.02)Si}_2\text{O}_8$).

Los espectros DRX de la figura muestran que en los esmaltes las fases cristalinas predominantes fueron Hematita y Anortita. La Hematita ya se ha encontrado en estudios anteriores bajo composiciones similares, y su formación parece surgir con la ganancia de peso vista en TG: la oxidación de la Magnetita de la frita tiene lugar en el horno de producción de las baldosas esmaltadas. La adición de Li o de B en la frita, lamentablemente no evita este fenómeno. La presencia de Anortita se justifica por los altos valores de alúmina proveniente del crisol de fusión y del caolín del esmalte.

En la figura 6 se observa micrografías de las sección transversal y de las superficies de los esmalte. De igual forma se observa una imagen de la superficie de la muestra 4 la cual muestra claramente los cristales de Anortita y hematita.

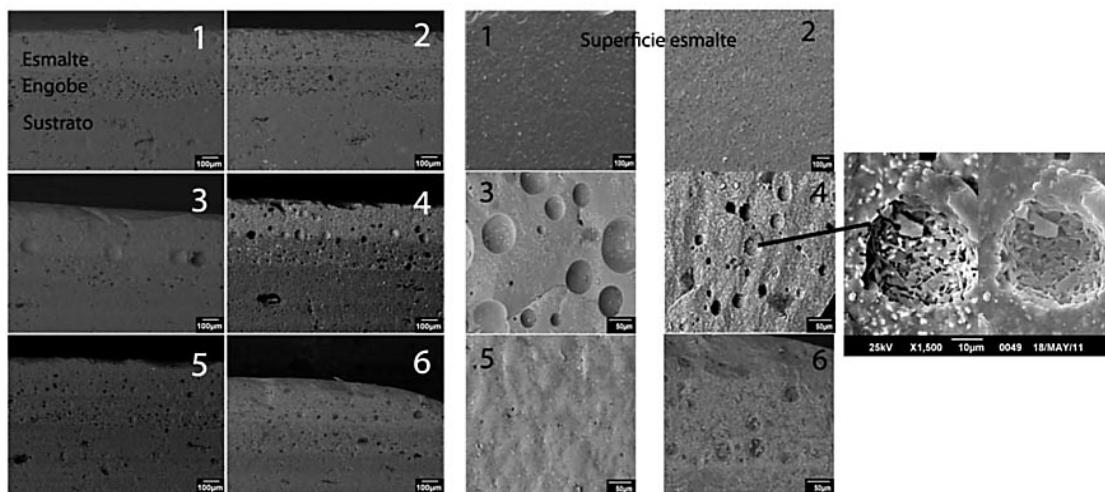


Figura 6. Micrografías obtenida por MEB de los esmaltes en su sección transversal, en la superficie y una imagen de la superficie de la muestra 4 (derecha, en donde se observa los cristales de Anortita(cristales grises angulares) y hematita (cristales blancos)).

La mayoría de los esmaltes presentó porosidad en el engobe y en el esmalte lo cual no es favorable para los productos cerámicos. De igual forma, la porosidad presente se observa en superficie y sub-superficialmente. Cabe acotar que las porosidades son mayores en aquellos esmaltes con esmaltes con fritas cuya curva TG presentaba una mayor pérdida de masa a partir de 1100 °C. Una reducción incipiente de la hematita en este rango sería entonces plausible. La porosidad superficial de mayor tamaño se observó en las muestras con Li_2O como aditivo, que suele sugerir mayor fluidez de los esmaltes fundidos.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron fritas ferrimagnéticas en el sistema Fe-Si-Ca-Al para composiciones cercanas a 30% en peso de Fe_2O_3 , las cuales presentaron magnetita de morfología dendrítica como fase cristalina primaria, siendo más notable este efecto para fritas sin aditivos y con Li_2O . La aparición de magnetita en las fritas solo se favorece a altas temperaturas y en atmósferas entre neutras y levemente oxidantes. El óxido de litio presentó un efecto fuertemente fundente y reveló un aumento la cinética de oxidación de las fritas con respecto a las fritas sin aditivos. Cabe acotar un mayor ataque al crisol y el subsecuente aporte de alúmina en el material, el cual, sin embargo, no impide la formación de magnetita. La ausencia de magnetita en los esmaltes revela que la fabricación de esmaltes semiconductores ricos en magnetita requiere de la modificación de la atmósfera de los ciclos de cocción a condiciones menos oxidantes, intentando al mismo tiempo aumentar el porcentaje de Fe_2O_3 en las composiciones. Si esta limitante tecnológica no es subsanada, sigue siendo interesante el uso de las fritas con adición de litio como fillers para absorción de radiación electromagnética de alta frecuencia. El boro, en cambio, contribuye satisfactoriamente a la creación de magnetita. En el futuro se espera caracterizar magnéticamente y eléctricamente las fritas del presente estudio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los miembros del Servei Central d'Instrumentació científica de la Universidad Jaume I de Castellón por prestar su apoyo en todo momento y compartir su conocimiento técnico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] KAWASHITA. M, International of Applied Ceramic Technology, Vol. 2, (2005), pp. 173-183.
- [2] EL-DESOKY. M.M, IBRAHIM. F.A, MOSTAFA. A.G, HASSAN. M.Y, Materials Research Bulletin, Vol. 45, (2010), pp.1122-1126.
- [3] ROMERO. M.P, RINCON. J. MA, GONZALEZ-OLIVER. C.J.R, D'OVIDIO. C, ESPARZA. D, Materials Research Bulletin, Vol. 36, (2011), pp. 1513-1520.
- [4] HANNANT. O.M, FORDER, S.D, BINGHAM, P.A, HAND. R.J, Hyperfine Interactions, Vol. 192, (2009), pp. 34-42.
- [5] COCHAIN. B, NEUVILLE. D.R, DE LIGNY. D, ROUX. J, BAUDELET. F, STRUKELJ. E, RICHET. P, Jounal of Physiscs: Conference Series, Vol. 190, (2009), pp.1-5.
- [6] POIRIER. T, LABRADOR. N, ÁLVAREZ. M.A, LAVELLE. C, ENET. N, LIRA. Materials Letters, Vol. 59, (2005), pp. 308-312.
- [7] HAYASHI. M, SUSA. M, MARUYAMA. T, NAGATA. K, Journal of Electronic Materials, Vol. 24, (1995), pp. 983-989.
- [8] SINGH. K.R, SRINIVASAN. A, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 323, (2011), pp. 330-333.
- [9] DA LI. G, DA LI. Z, LIN. Y, HUA PAN. T, SHENG CHEN. G, DAN YIN. Q, Materials Science and Engineering C, Vol. 30, (2010), pp. 148-153.
- [10] ES-Pat. 2 161 193 A1 (2001).
- [11] ES-Pat. 2 161 193 B1 (2002).
- [12] TAYLOR. R.H, Journal of Materials Science, Vol. 12, (1977), pp. pp. 873-883.
- [13] ANGHERA. J.S, WILLIAMSON. J, Journal of Materials Science, Vol. 20, (1985), pp. 4045-4049.
- [14] NÚÑEZ. I, GOMEZ. J.J, JOVANI. M.A, GOYENECHE. I, NEBOT. A, CORDONCILLO. E., CARDÀ. J.B, Key Engineering Materials, Vol. 264-268 (II), (2004), pp. 1369-1372.
- [15] FORREST. J.S, Journal of Scientific Instruments, Vol. 24, (1947), pp. 211-217.
- [16] LUCAS. D.H, Journal of Applied Physics, Vol. 3, (1952), pp. 293-296.
- [17] AMOROS. J.L, BARBA. A, BELTRAN. V, AICE-ITC Instituto de Tecnología Cerámica, Cap. 3, pp. 156, 1994.

- [18] ROSALES. G, CARDÀ-CASTELLÓ. J.C, POIRIER. T, PASCUAL-COSP. J, LIRA-OLIVARES. J, QUALICER, Bloque C, 2010.
- [19] ROSALES. G.A, POIRIER. T, CO-SP. J.P, LIRA-OLIVARES, J. CARDÀ-CASTELLÓ, J.B, Interceram, Vol.60, (2011), pp. 48-52.
- [20] LEVENTURI. TH, KIS. A.C, THOMPSON. J.R, ANDERSON. I.M, Biomaterials, Vol. 26, (2005), pp.4924-4931.
- [21] LEMBKE. U, HOELL. A, KRANOLD. R, SCHUPPEL. W, MULLER. R, GOERIGK, GILLES. R, WIEDENMANN. A, Journal of Applied Physics, Vol. 85, (1999), pp.2279-2286.
- [22] YET. M.C, BIRNIE. D, KINGERY. D, MIT Series, Wiley, Cap. 1, pp. 97-91, 1997.
- [23] HERBERT. J.M, MOULSON. A.J, "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", Wiley, SegundaEdición, Cap. 2, 2003.
- [24] ALLIA. P, BRETCANU. O, V. ENRICA, CALEGATO. F, COISSON. M, TIBERTO. P, VINAO. F, SPIZZO. F, TAMISAN. M, Journal of Applied Physics. Vol. 105, (2009), pp.
- [25] KARAMANOV. A, PISCIELLA. P, MELINO. M, Journal of the European Ceramic Society, Vol 20, (2000), pp. 2233-2237.
- [26] RASTEIRO. M.G, GAASSMAN. T, SANTOS. R, Antunes. E, Ceramics International, Vol. 33, (2007), pp.345-354.
- [27] CARCELLER. J.V, SOLER. A, NEBOT. A, GARCIA-BELMONTE. G, FABREGAT. A, CARDÀ. J.B, International Ceramics Journal, Research & Development, (1998), pp. 22-29.