

Análisis de las variables de síntesis del pigmento amarillo de praseodimio en circón

J. BADENES, E. CORDONCILLO, M.A. TENA, P. ESCRIBANO, J. CARDA, G. MONROS

Dpt. Ciències Experimentals, Àrea de Química Inorgànica, Universitat Jaume I, Castelló.

En el presente trabajo se analizan aquellos parámetros que afectan a la síntesis del pigmento amarillo de praseodimio, así como orientaciones sobre la naturaleza, estabilidad y cinética del desarrollo del color mediante el análisis de muestras obtenidas por métodos cerámicos clásicos y otros no convencionales a partir de geles: geles coloidales obtenidos por alcalinización de los precursores en disolución y geles poliméricos obtenidos por hidrólisis-condensación de una mezcla de alcóxidos precursores. Los diferentes métodos ensayados se desarrollaron tanto con la presencia de NaF como mineralizador como sin su adición. Los resultados permiten desarrollar un análisis de la naturaleza de pigmento encapsulado que explica de forma razonable la reactividad, el límite en la adición de fluoruros y la atenuación del color a altas temperaturas.

Palabras clave: pigmento amarillo praseodimio-circon, sol-gel, praseodimio, circón.

Analysis of synthesis parameters on the yellow praseodymium-zircon pigment

Those parameters affecting the yellow praseodymium-zircon pigment synthesis are analyzed. Some notes about the nature, stability and kinetics of the colour development are given.

Two methods have been utilized to obtain the samples: (a) traditional ceramic method, (b) non conventional sol-gel method. Two routes have been followed in sol-gel method: colloidal gel route and polymeric gel route. The colloidal gels are obtained by basification of a dissolution of the precursors. The polymeric gels result from hydrolysis-condensation of a mixture of alcoxide precursors. The different methods were developed with and without addition of NaF as mineralizer.

Results allow us to analyse the encapsulate nature of the pigment that explains in a reasonably way features such as: reactivity, role of the mineralizer and high temperatures colour intensity decrease.

Key words: yellow pigment, sol-gel, zircon, praseodymium pigment

1. INTRODUCCION

La última gran aportación en el campo de los pigmentos, en cuanto a estructuras colorantes, es el circón, estableciéndose una serie de pigmentos con este tipo de estructura. En 1948, C.A. Seabright patentaba la formulación del azul de vanadio en circón; este nuevo pigmento abría el campo en la investigación de nuevos pigmentos basados en esta estructura; en los años cincuenta se desarrolla el amarillo de praseodimio en circón; en los sesenta el coral de hierro-circón, y en los setenta, el de sulfoseleniuro de cadmio-circón (1).

Se han desarrollado múltiples estudios para dilucidar el mecanismo de formación de estos pigmentos, como los de Eppler, Demiray y Hummel o Bystrikov, Matkovich y Corbett, y Booth y Peel entre otros. En este momento no está claro el desarrollo exacto de las reacciones que tienen lugar en el caso de los pigmentos de circón (2).

A lo largo de la historia se han ido desarrollando toda una serie de pigmentos amarillos, a saber: pigmento de vanadio-circona, de

vanadio-estaño, amarillos de cadmio, de antimonio de plomo, etc. El pigmento de praseodimio-circón surge a partir de la necesidad de obtener un color amarillo limpio y brillante (3), características de las que carecían los pigmentos anteriormente mencionados. El desarrollo de pigmentos conteniendo praseodimio ha sido posible gracias al progreso y desarrollo de la química de las tierras raras, entre 1950 y 1960, que hizo posible la obtención de óxido de praseodimio con rentabilidad.

Ya en 1952 se obtuvieron pigmentos amarillos de circón con tierras raras y conteniendo praseodimio. Se trabajó con el llamado Didym que es una mezcla de praseodimio y neodimio. Más tarde en 1956 se desarrollaron algunos pigmentos amarillos de circonio usando tierras raras (lantano, cerio,...) mezcladas con NaCl y Na₂MoO₄ como mineralizadores (4). Este estudio fue el primero que señalaba como sólo era posible conseguir un color amarillo limpio y brillante a partir del óxido de praseodimio libre de otras tierras raras, ya que el lantano y el cerio tienden a palidecer el color, mientras que el neodimio altera el tono.

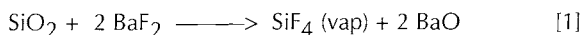
De los estudios realizados por Seabright (5,6) se desprende la

necesidad de utilizar mineralizadores para producir un color más intenso, aunque la intensidad era limitada, y con más de un 5% de óxido de praseodimio, no producía un aumento de la misma.

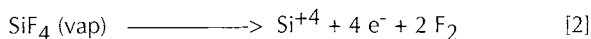
Si se compara este pigmento con otros amarillos, observamos como difiere del pigmento de estaño-vanadio y del de vanadio-circona por ser más limpio y brillante que ellos. Tiene una tonalidad rojiza menor que el de estaño-vanadio y menor tonalidad parda que el de circona-vanadio. Esto se observa en el espectro ultravioleta-visible: el amarillo de praseodimio-circón alcanza su máxima reflexión a 560 nm (3) y tiene menores cambios de reflexión en los intervalos verde y rojo que otros pigmentos amarillos.

R.A. Eppler (2) estudió el mecanismo de reacción de pigmentos del circón mediante el método del trazador inerte que permite seguir el progreso de la reacción dado el cambio de color que acompaña al proceso (efecto Kirkendall). Para la formación del pigmento partió de una mezcla de SiO_2 y ZrO_2 , mineralizadores y una fuente de praseodimio ($\text{BaF}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ y Pr_6O_{11}). Dicha mezcla se calcina y el resultado es el circón dopado con praseodimio.

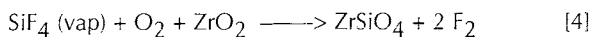
De acuerdo con los resultados, Eppler postuló un modelo de reacción basado en la formación del tetrafluoruro de silicio que transporta al silicio en fase vapor:



a partir de este compuesto hay dos modelos compatibles con los resultados experimentales: (a) el de difusión que supone la difusión iónica del Si en la capa de la circona y la reacción con ésta para dar circón:



y (b) el de transporte en fase vapor que reacciona con oxígeno y circona para dar circón:



la morfología porosa del circón está de acuerdo con este modelo. El análisis de la cinética de reacción en el pink koral avala el modelo de difusión (3).

En cualquier caso es de interés comentar que Eppler no presenta un mecanismo de formación del amarillo de praseodimio, al que considera una disolución sólida de praseodimio en circón, sino que plantea un modelo de reacción para la formación del circón a partir de circona y sílice en presencia de BaF_2 ; sin tener en cuenta el óxido de praseodimio y simplemente indicando que éste puede reaccionar con el mineralizador.

En cuanto a la naturaleza del pigmento, en la bibliografía está considerado como una disolución sólida del Pr^{+3} en la estructura del circón, donde el Pr^{+3} reemplazaría al Zr^{+4} (2,4). La electro-neutralidad puede ser conseguida de dos maneras: mediante deficiencias aniónicas en la red o sustituyendo parcialmente el oxígeno por aniones fluoruro. En este último caso el fluoruro juega un papel estructural mientras que en el primer caso solamente actúa como mineralizador. Se cree, basándose en el valor de radios iónicos, que el Pr^{+3} sustituye al Zr^{+4} en los huecos dodecaédricos (7).

Quedan por tanto una serie de cuestiones pendientes acerca de la formación del pigmento amarillo de praseodimio en circón tales como el papel que desempeñaran los fluoruros, la naturaleza del pigmento o la valencia del praseodimio en el dopado. El objetivo del presente trabajo es presentar una reflexión sobre estas cuestiones basada en los resultados de la síntesis del pigmento mediante técnicas sol-gel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Composiciones y métodos de preparación

La Tabla I muestra las composiciones de las muestras preparadas y la Tabla II la de los precursores utilizados en cada uno de los métodos desarrollados.

En el método cerámico (CE) las cantidades necesarias fueron mezcladas y homogeneizadas en acetona en un mortero de ágata. El disolvente residual se eliminó por evaporación y el polvo resultante fue calcinado.

En el método gel coloidal (GC), el precursor de sílice se dispersó en 100 ml de agua, manteniendo la dispersión en agitación constante y a una temperatura aproximada de 70°C. A esta dispersión una vez homogénea, se le añadieron 25 ml de la disolución del precursor de circonio, manteniéndose la agitación y temperatura anteriores. Posteriormente, una vez alcanzada la homogeneización, se añadieron 25 ml de la disolución del precursor de praseodimio y el NaF, manteniéndose la agitación y temperatura durante al menos una hora. Posteriormente se neutralizó la disolución por adición, gota a gota, de una disolución de amoníaco concentrada, hasta la gelificación de la muestra (pH = 5-6). El gel así obtenido se dejó madurar durante 7 días y después se secó bajo lámpara de infrarrojos, para posteriormente ser sometido a un tratamiento térmico análogo al usado en la vía cerámica.

En el método gel polimérico (GP) se dosificaron los componentes para obtener 7 g de producto final. En este proceso el precursor de SiO_2 fue el TEOS y el medio dispersante etanol absoluto (la relación molar n-propóxido de circonio (IV):EtOH fue de 1:26). También se añadió acetil-acetona en la relación molar n-propóxido:acac de 1:1, con el fin de evitar, mediante su efecto quelato, la hidrólisis catastrófica del n-propóxido.

TABLA I
COMPOSICIÓN Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Muestra	Método	Composición
CESF	Cerámico sin fluoruros	A
CEF	Cerámico con fluoruros	B
GCSF	Gel coloidal sin fluoruros	A
GCF	Gel coloidal con fluoruros	B
GPSF	Gel polimérico sin fluoruros	A
GPF	Gel polimérico con fluoruros	B

A: $(\text{ZrO}_2)_{0.9} \text{SiO}_2 (\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.05}$.

B: $(\text{ZrO}_2)_{0.9} \text{SiO}_2 (\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.05} (\text{NaF})_{0.2}$.

TABLA II
PRECURSORES EMPLEADOS (SUMINISTRADOR Y PUREZA)

MET.	ZrO ₂	SiO ₂	Pr ₂ O ₃	NaF
CE	óxido ind. SEPR,99%	cuarzo ind. SIBELCO,98%	Pr ₆ O ₁₁ p.a. Rhône Poulenc	NaF p.a. PANREAC
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O p.a ALDRICH	SiO ₂ coloid. ind. QUIMIDROGA, 98%	Pr ₆ O ₁₁ p.a. Rhône Poulenc	NaF p.a. PANREAC
GP	Zr(IV) n- propóxido p.a. FLUKA	TEOS p.a. MERCK	Pr ₆ O ₁₁ p.a. Rhône Poulenc	NaF p.a. PANREAC

Se dispersó la dosis necesaria de precursor de praseodimio en 4 ml de etanol con la cantidad de HNO_3 necesaria para obtener las relaciones molares diseñadas. Para ello se mantuvo este medio alcohólico, en agitación, a reflujo y a una temperatura de 70°C durante 45 minutos. Posteriormente se añadió a la dispersión homogénea la acetilacetona y se mantuvieron las condiciones anteriores durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añadió el etanol restante hasta alcanzar la relación molar n-propóxido:EtOH de 1:26. Continuó la homogeneización en las condiciones señaladas y pasados 15 minutos se añadió el precursor de silicio. Dos horas después, se añadió la dosis necesaria de n-propóxido (y NaF en su caso) y se mantuvieron las condiciones de agitación, reflujo y temperatura de 70°C durante 24 horas más. Pasado este tiempo se dejó evaporar el etanol a temperatura ambiente (3 días) y posteriormente se calcinaron los geles obtenidos según tratamiento térmico previsto.

El empleo de los métodos sol-gel tiene como objetivo obtener una mezcla de partida amorfa de alta homogeneidad: en los geles coloidales la homogeneidad alcanza el orden del micrómetro de diámetro medio de las partículas coloidales, en los geles poliméricos la homogeneidad puede alcanzar la escala molecular con pre-enlaces [...Zr-O-Pr-O-Si...] que permiten recorridos medios de difusión iónica muy cortos y por tanto el desarrollo de altas velocidades de reacción. El carácter altamente reactivo y amorfo de los geles de partida permiten desarrollar un análisis más exacto de la reactividad real del sistema así como de las fases cristalinas realmente involucradas en los procesos. En este sentido, en los métodos sol-gel, dada la elevada entropía del gel de partida, es posible estabilizar fases cristalinas metaestables que modifican el camino de reacción o abren otros nuevos: en este caso la circona tetragonal y la cristobalita.

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se obtuvieron difractogramas por el método del polvo de todas las muestras, entre 15 y $70^\circ 2\theta$ en un difractómetro Philips PW 1729 con radiación $\text{K}\alpha$ del cobre y filtro de níquel, con velocidad de goniómetro de $0,05^\circ 2\theta/\text{s}$.

En las muestras a 1.250 y a 1.300°C se realizaron medidas de los parámetros de la celda unidad del circon en los rangos goniométricos de 47 a $70^\circ 2\theta$, con velocidad de goniómetro de $0,02^\circ 2\theta/\text{min}$. Para ello se midió la posición del pico en su altura media y, a dicha altura, el punto central de su anchura. Como patrón interno se utilizó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una proporción del 40 %. Los datos fueron tratados mediante los programas POWCAL para el refinamiento de los valores d (confrontados con el patrón interno) y el programa LSQC de refinamiento de los parámetros de la celda elemental. Ambos programas fueron desarrollados en el departamento de Química de la Universidad de Aberdeen. El LSQC (Least Square Calculation) realiza un proceso iterativo "standard" de mínimos cuadrados para ajustar los valores de la mejor celda unidad consistente con el conjunto de espaciados tabulados.

2.2.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y MEDIDAS COLORIMÉTRICAS

Los espectros ultravioleta-visible (UV-VIS) se obtuvieron en el intervalo $200\text{-}1600$ nm en un espectrómetro Lambda 19 de Perkin Elmer por la técnica de reflectancia difusa.

Las medidas colorimétricas se llevaron a cabo según la normativa CIE-Lab (CIE, Commission International de l'Eclairage). Se obtuvieron las coordenadas cromáticas x e y que permiten medir la longitud de onda dominante (λ) sobre el diagrama cromático CIE.

2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA

Mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) H-200 de Hitachi se realizaron microfotografías con el fin de observar la microestructura de las muestras. Las muestras se depositaron en un soporte de grafito al que adheridas con una suspensión orgánica de grafito.

En las muestras preparadas para la observación de la microestructura, se realizaron análisis semicuantitativos mediante análisis de rayos X por dispersión de energías (EDX) en los puntos de interés utilizando el sistema Quantum 8000 de Kevex.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En las Fig. 1 y 2 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras GCSF y GP respectivamente. En general, los resultados indican:

(1) la no reactividad de la muestra cerámica sin NaF y el desarrollo de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ (PF) en la muestra con fluoruros que desaparece al formarse el Pr-ZrSiO_4 (Z) a 1200°C .

(2) la presencia de NH_4Cl (L) en los geles coloidales secos. La cristalización de circona tetragonal, metaestable a bajas temperaturas, junto a $\text{Na}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ (PF) en las muestras con NaF, con el desarrollo de coloraciones amarillas. La circona tetragonal se transforma en monoclinica a temperaturas superiores. A 1100°C se

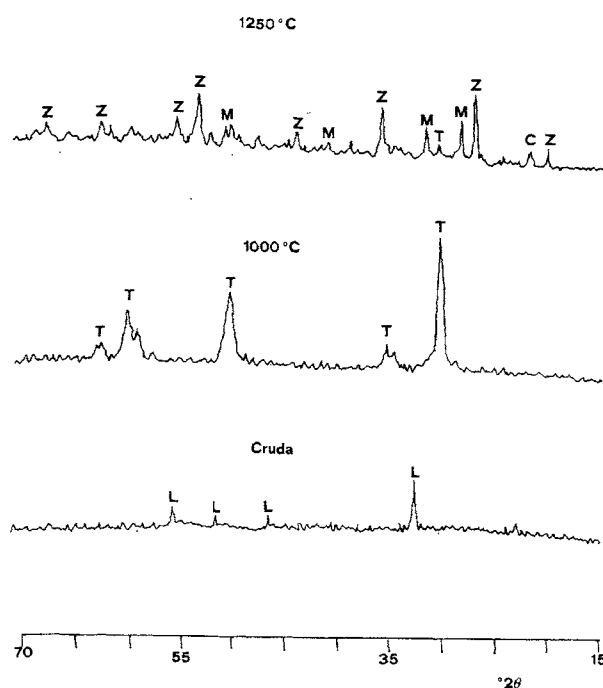


Fig. 1. Difractogramas de la muestra GPF: $0(\text{Pr}_6\text{O}_{11})$, $T(\text{ZrO}_2(t))$, $M(\text{ZrO}_2(m))$, $Z(\text{ZrSiO}_4)$, $C(\text{Cristobalita})$, $\text{PF}(\text{Na}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2)$.

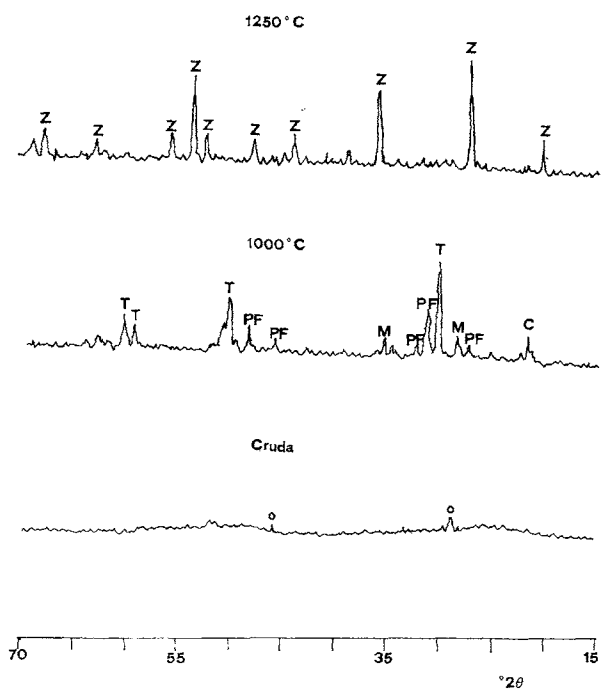


Fig. 2. Difractogramas de la muestra GCSF: L(NH₄Cl), T(ZrO₂(t)), M(ZrO₂(m)), C(Cristobalita)

ha desarrollado en las muestras con NaF el Pr-ZrSiO₄ (Z) de coloración amarillo intenso, mientras que en las muestras sin NaF esto ocurre a 1250°C, con el desarrollo de coloraciones amarillas mucho menos intensas.

(3) La presencia de Pr₆O₁₁ (o) no disuelto en los geles poliméricos secos que se mantienen amorfos hasta los 1000°C en las muestras sin NaF. El desarrollo de circona tetragonal (T), metaestable a bajas temperaturas (junto a Na₂Pr₈(SiO₄)₂F₂ (PF) en las muestras con NaF). El desarrollo de coloraciones amarillas queda enmascarado por la presencia de carbón residual. Como en los geles coloidales, la ZrO₂(t) (T) se transforma en monoclinica a temperaturas superiores. A 1200°C se ha desarrollado en las muestras con NaF el Pr-ZrSiO₄ de coloración amarillo intenso, mientras que en las muestras sin NaF esto ocurre a 1300°C con coloración ligeramente amarilla (Fig. 2).

Estos resultados se explican adecuadamente con el modelo de nucleación-crecimiento. En la vía cerámica la difusión iónica entre las partículas relativamente grandes dificulta la reactividad. En los geles coloidales la presencia de NH₄Cl actúa como nucleante de la circona tetragonal por un proceso de nucleación heterogénea. La nucleación se desarrolla por vía homogénea en los geles poliméricos dada su mayor homogeneidad que se pone de manifiesto por el carácter amorfo del material seco y calcinado a bajas temperaturas. En este sentido el retraso en reactividad también se advierte al comparar los geles en la cristalización del circón: se desarrolla en mayor extensión y a más baja temperatura esta fase en los geles coloidales que en los poliméricos.

Por otro lado la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₂F₂ puede explicar el papel de los fluoruros en la reacción. Sin adición de NaF es imposible obtener coloraciones intensas, pero su presencia no parece relevante en cuanto al desarrollo del circón, este hecho pone de manifiesto que el NaF no desarrolla un efecto estructural ni mineralizador relevante, pero su presencia estabiliza al Pr₆O₁₁ en la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₂F₂ y de otro modo volatiliza a bajas temperaturas (de hecho los pequeños picos de DRX de esta fase en la muestra GPSF desaparecen después de las primeras calcinaciones).

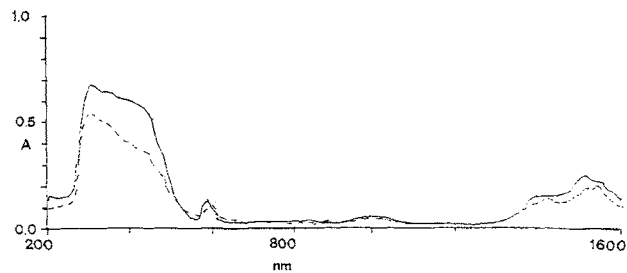


Fig. 3. Espectros UV-VIS de las muestras: GCF 1300°C/12h (—), GCSF 1300°C/12h (---).

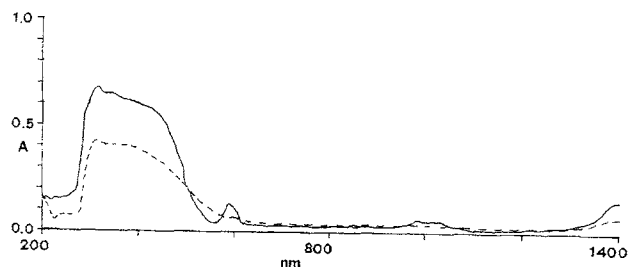


Fig. 4. Espectros UV-VIS de las muestras: GCF 1300°C/12h (—), GCSF 900°C/120h (.....).

La medida de parámetros reticulares pone de manifiesto que no hay diferencias de tamaño de las celdas unidad del circón obtenido en las diferentes muestras. Esto confirma el carácter no estructural del NaF en este sistema a diferencia de otros similares como el V-ZrSiO₄ (4).

3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible y medidas colorimétricas

En la Figura 3 se presentan los espectros UV-VIS de las muestras GCSF y GCF calcinadas a 1300°C. La DRX indica en ambas la presencia de circón como fase cristalina predominante. El nivel de absorbancia de los espectros, indica claramente que la muestra con fluoruros presenta una coloración amarilla más intensa, sin embargo, el aspecto de los espectros (número y posición de las bandas) es similar en ambos. Este hecho confirma que tanto en las muestras con fluoruros como en las muestras sin fluoruros el complejo Pr-ZrSiO₄ responsable del pigmento es el mismo. En las muestras con NaF se consigue mantener en reacción al praseodimio, evitando su volatilización, en la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₂F₂. La similitud de estos espectros y el hecho anteriormente indicado de que no hay diferencias en los tamaños de celda unidad de estas muestras permite enunciar una hipótesis de pigmento encapsulado para la naturaleza del amarillo ligado al complejo Pr-ZrSiO₄.

En la Figura 4 se muestran los espectros UV-V de las muestras GCF calcinada a 1300°C/12h y de la muestra GCSF calcinada a 900°C/120 h como espectros representativos del complejo Pr-ZrSiO₄ y de Pr-ZrO₂(t) respectivamente. El espectro del complejo presenta una banda diferencial a 590 nm que evidencia una diferencia en cuanto a las características de valencia y/o de entorno de coordinación del cromóforo Pr.

En la Figura 5 se presenta el diagrama cromático de las muestras representativas de Pr-ZrSiO₄ y de Pr-ZrO₂(t).

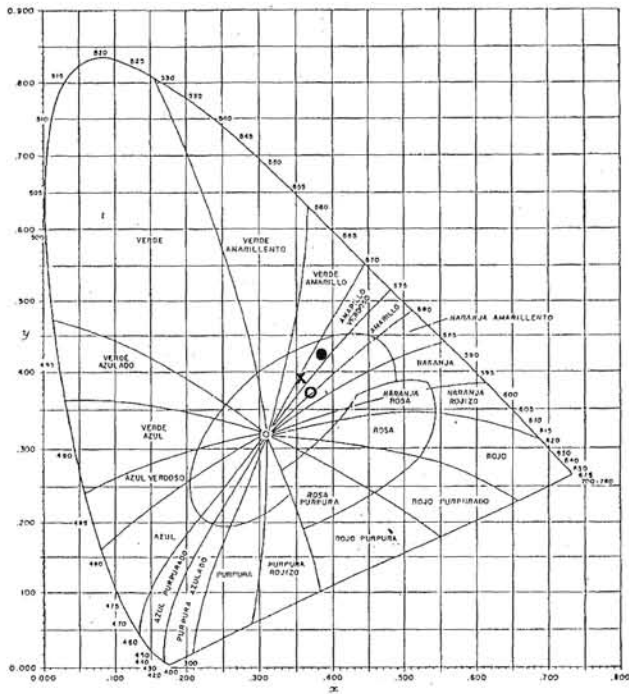


Fig. 5. Diagrama Cromático: (●) amarillo Pr-ZrO₂(t) de GCSF 800/12h, (x) amarillo Pr-ZrSiO₄ sin NaF de GCSF 1300/12h, (o) amarillo Pr-ZrSiO₄ con NaF de GCF 1300/12h.

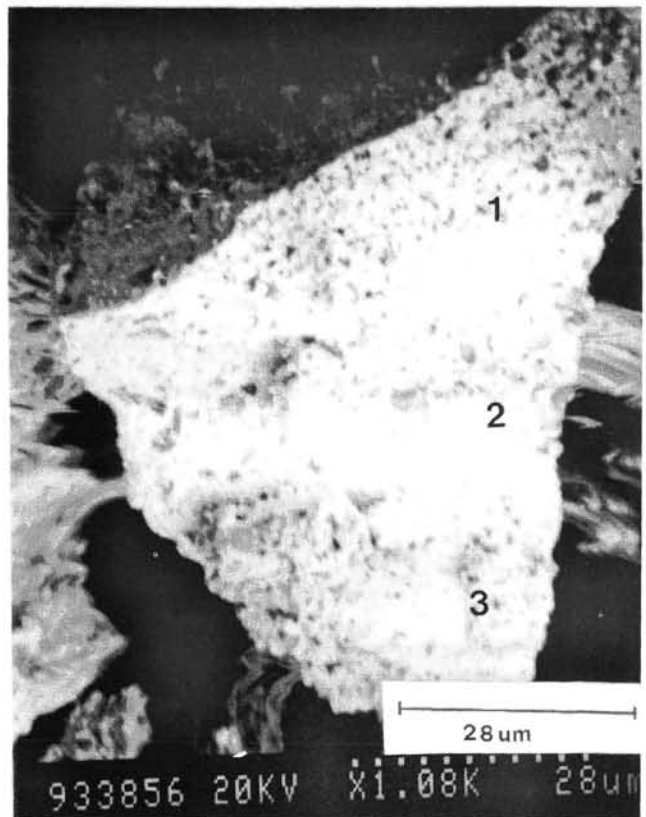
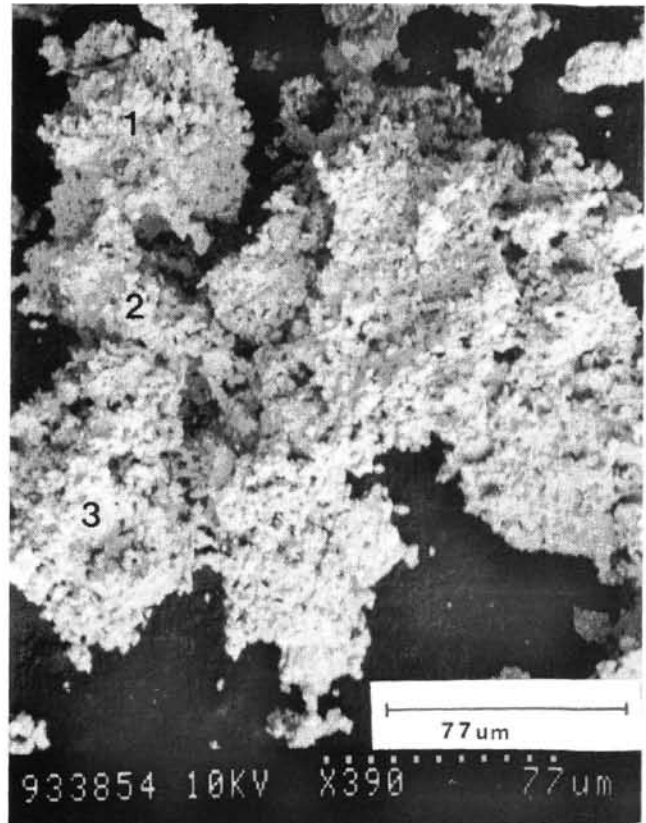


Fig. 6. Microfotografías MEB con indicación de los puntos de análisis EDX: (a) GCSF 1300°C/12h, (b) GCF 1300°C/12h.

La esmaltación de estos colores en una matriz vítrea transparente en un porcentaje del 5% pone de manifiesto lo siguiente:

- (a) no se desarrolla color en las muestras cerámicas sin NaF.
- (b) se desarrolla un color similar en las muestras Pr-ZrSiO₄, tanto en la muestra cerámica como en la coloidal.
- (c) se desarrolla un color amarillo de intensidad media en la muestra Pr-ZrO₂(t) sin adición de NaF.

3.3. Microscopía electrónica

En la Fig. 6 se presentan microfotografías de las muestras GCSF y GCF con indicación de los puntos donde se ha realizado análisis puntual EDX, cuyos resultados se indican en la Tabla III.

El análisis de las figuras pone de manifiesto que el tamaño de partícula medio es similar en ambas muestras. El material sin fluoruros presenta agregados de mayor tamaño. Por otro lado, la muestra con NaF presenta una distribución menos homogénea del pra-

TABLA III.
RESULTADOS DE MICROANÁLISIS EDX CORRESPONDIENTES A MUESTRAS REPRESENTATIVAS

Muestra	ANÁLISIS	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂
GCSF	Global	25.51	48.70	23.95
	Spot 1	22.58	53.34	23.37
	Spot 2	16.67	53.33	29.95
	Spot 3	23.80	49.49	25.47
GCF	Global	21.36	56.05	21.34
	Spot 1	9.70	69.80	19.96
	Spot 2	9.05	66.39	23.82
	Spot 3	70.59	18.90	8.52

seodimio: el spot 3 de esta muestra está prácticamente exento de Si y Zr. Estos datos y los de desarrollo del color se podrían explicar correctamente por la presencia de cristales de material cromóforo de praseodimio suficientemente grandes en un caso y más pequeños e incapaces de desarrollar color en el otro.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados y la discusión realizada se pueden inferir las siguientes conclusiones.

(1) El amarillo de praseodimio en circón se puede obtener a temperaturas de calcinación ligeramente inferiores al utilizar el método de gel coloidal (1.100°C frente a los 1.150°C de las vías cerámicas industriales).

(2) La presencia de NaF es necesaria para la formación del pigmento. La razón es la inhibición de la volatilización de los óxidos de praseodimio a las temperaturas de síntesis por formación del compuesto intermedio $\text{Na}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$. Este compuesto se mantiene estable hasta que se produce la intensa coloración amarilla del pigmento asociada a la cristalización del circón (pigmento de Pr-ZrSiO₄).

(3) La presencia de praseodimio favorece la estabilización de circona tetragonal detectada en las vías de geles, que se produce hasta 1200°C en la muestra gel polimérico sin fluoruros. La presencia de fluoruros desestabiliza la circona tetragonal permitiendo la reac-

ción entre la circona monoclinica y la sílice para dar el circón: en este sentido la presencia de NaF permite obtener circón a más baja temperatura.

(4) En las muestras obtenidas a partir de geles, la circona tetragonal estabilizada desarrolla una coloración amarilla que resiste el esmaltado en matrices fundentes de revestimiento cerámico (pigmento Pr-ZrO₂(t)). ♦

BIBLIOGRAFIA

1. C.A. Seabright. "Ceramic Pigments", US Pat. 2,441,407, Mayo (1948).
2. R.A. Eppler. «Mechanism of formation of Zircon Stains», J. Am. Ceram. Soc., **53** [8] 457-462 (1970).
3. R.A. Eppler. «Formation of Praseodimium-Doped Zircon Colors in presence of Halides», Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develo., **10** [3] 352-355 (1971).
4. G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, «Effects of ZrO₂ precursors on the synthesis of V-ZrSiO₄ solid solutions by the sol-gel method», J. Mat. Sci., **27** 351-357 (1992).
5. C.A. Seabright, "Yellow Pigments for Ceramic Ware". U.S. Patent 2,992,123 July, (1961).
6. C.A. Seabright, "Yellow Ceramic Pigments". U.S. Patent 3,012,898, December 12, (1961).
7. J. Andrés, J. Badenes, A. Beltrán, J. Carda, R. LLusar, G. Monrós, M.A. Tena, «Theoretical Description of Praseodymium-Doped Zircon: Analysis of the impurity centers Pr³⁺:ZrSiO₄», **1** 279-284. Proceedings of Third Euro-Ceramics (ECERS), Madrid (España), septiembre 1993. Ed Faenza editrice ibérica.

Recibido: 16-9-94.

Aceptado: 21-4-95.

Relación de revistas recibidas regularmente en la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Revistas 1995

- | | | | |
|---|---|--|--|
| ♦ Acta Geológica Hispánica | ♦ Comercio Industria | ♦ Keramische Zeitschrift | ♦ Revista de Metalurgia |
| ♦ Afinidad | ♦ Correo de la Construcción | ♦ L'Industrie Céramique | ♦ Revista de Vidrio Plano |
| ♦ Anales de Química | ♦ Equipos Productos Industriales | ♦ La Brocha | ♦ Silicates Industriels |
| ♦ Analytical Chemistry | ♦ Faenza | ♦ La Céramique Moderne | ♦ Sklář a Keramik |
| ♦ Arquitectos | ♦ Glass | ♦ Le Vide. Les Couches Mincees | ♦ Smalto e Smaltadura-Tecnologia e Mercati |
| ♦ Boletín Geológico y Minero | ♦ Glass Physics and Chemistry | ♦ Mapfre Medicina | ♦ Steklo i Keramika |
| ♦ British Ceramic Transactions | ♦ Glass Review | ♦ Mapfre Seguridad | ♦ Tableware International |
| ♦ Bulletin of the American Ceramic Society | ♦ Glass Technology | ♦ Materialy Ogniotrwale | ♦ The Vitreous Enameller |
| ♦ Casastile | ♦ Glastechnische Berichte | ♦ Mundo Cerámico | ♦ Tile and Brick |
| ♦ Cemento-Hormigón | ♦ Glasteknisk Tidskrift | ♦ Ogneupory | ♦ Une |
| ♦ Ceramic Abstracts | ♦ Global Ceramics Review | ♦ Optica Pura y Aplicada | ♦ Verre. Bulletin d'information |
| ♦ Ceramic Review | ♦ Industrials Minerals | ♦ Política Científica | ♦ Vidrio Latinoamericano |
| ♦ Cêramica | ♦ Informática y Automática | ♦ Powder Metallurgy International | ♦ Vitriotecnia |
| ♦ Cerámica Acta | ♦ Intercceram | ♦ Química e Industria | ♦ World Ceramics Abstracts |
| ♦ Cerámica Información | ♦ Journal of the American Ceramic Society | ♦ Químicos del Sur | ♦ Zeiss Information with Jena Review |
| ♦ Cerámica y Cristal | ♦ Journal of the Canadian Ceramic Society | ♦ Reports Gov. Ind. Research Inst., Nagoya | ♦ Ziegelindustrie International |
| ♦ Cêramicas | ♦ Journal of the Ceramic Society of Japan | ♦ Revista de Construcción | |
| ♦ Ceramics Japan | ♦ Journal of the European Ceramic Society | | |
| ♦ Ceramics Silikat | | | |
| ♦ CIC Información. Revista de la Construcción | | | |
| ♦ CIC Información. Vidrio | | | |