

# Preparación sencilla de cupratos en el sistema $Y_2O_3$ -BaO-CuO a partir de geles, comportamiento en vidriados

J. L. RIOS, J. PEREZ, E. CORDONCILLO, M.A. TENA, J. CARDA y G. MONROS  
Dpt. Ciències Experimentals, Area de Química Inorgànica, Universitat Jaume I de Castelló

Mediante procesados cerámicos a partir de geles (coloidales y geles protegidos con gelatina), se describe la síntesis de cupratos a partir de precursores solubles. Los geles secos se precalcinan a 800°C y se prensan por prensado uniaxial para ser sometidas las pastillas a 1000°C. Los resultados indican la formación, en los geles con gelatinas, de cupratos polifásicos con presencia de la fase verde  $Y_2BaCuO_5$  (211) y la fase superconductora negra  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (123) que debe protegerse de los agentes atmosféricos para evitar su degradación. Los cupratos desarrollan coloraciones azul turquesa con vidriados transparentes.

*Palabras Clave: cupratos, Sol-gel, síntesis*

## Simple preparation of cuprates in the Y203-BaO-CuO systems from gels, glaze behaviour

Cuprates has been synthesized by ceramic and from gels methods (colloidal and gelatine protected gels) using soluble precursors. Dried gels were firstly fired at 800°C and after, uniaxial pressed and fired at 1.000°C. Polyphasic cuprates with detection of the green phase  $Y_2BaCuO_5$  (211) and the superconducting black phase  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (123), which must to be protected for avoiding degradation by atmospheric agents, are obtained in the gelatine gels samples. Turkish blue colour is given firing these cuprates in transparent glazes.

*Key words: cuprates, sol-gels, synthesis*

## 1. INTRODUCCION

### 1.1. Los cupratos superconductores de alta temperatura.

El descubrimiento de cupratos superconductores de alta temperatura por M.K. Wu y col. en 1987 (1) creó grandes expectativas tanto en el estudio de la ciencia de materiales como en la superconductividad al permitir poner de manifiesto la resistencia cero de los superconductores a una temperatura a la que se puede acceder en condiciones de operatividad aceptables del LNT (temperatura del nitrógeno líquido, 77 K).

La síntesis de Wu y col., se realizó en la composición  $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_4$ , análoga a la  $La_{2-x}(Sr,Ca,Ba)_xCuO_4$  con la que en 1986 George Berdnorz y Alex Müller (1) habían abierto el campo de los superconductores cerámicos obteniendo fases superconductoras con  $T_C$  alrededor de los 30 K. La composición obtenida por Wu resulta bifásica con presencia de una fase aislante verde  $Y_2BaCuO_5$  (211) y la fase negra superconductora  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (123), con  $T_C = 95 \pm 5$  K. Estudios posteriores desarrollaron 123 especies superconductoras de fórmula general  $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$ , con  $Ln=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$  o  $Yb$ , todos ellos ortorrómbicos con  $T_C$  alrededor de los 90 K y relacionados estructuralmente con la estructura de perovskita con dos tercios de los iones cobre formando grupos planares  $CuO_4$  que derivan de una coordinación piramidal cuadrada y el otro tercio formando cadenas unidimensionales que no se

comparten en la dirección a de grupos planares aplastados (1,2).

Las investigaciones posteriores intentan por un lado aumentar la temperatura de transición superconductora y por otro lado desarrollar microestructuras de los materiales superconductores capaces de soportar intensos campos eléctricos o magnéticos sin perder la conductividad (los superconductores de Nb son superiores en este aspecto a los cupratos) y al mismo tiempo con un grado de sinterización que permita reducir el efecto negativo de los bordes de grano sobre la superconductividad.

### 1.2. Métodos de síntesis químicos.

La mejora microestructural ha venido de la mano fundamentalmente del desarrollo de nuevos métodos de procesado que permitan la deposición de películas delgadas o la técnica de polvo en tubo de metal (Ag usualmente), desarrollada en 1989 por Vacuumchmelze (3).

La síntesis cerámica de Wu y col. parte de una mezcla de  $CuO$ ,  $Y_2O_3$  y  $BaCO_3$  que se mezclan íntimamente en acetona y el producto seco es sometido a cuatro tratamientos básicos: (i) calcinación entorno a los 950°C con el fin de destruir los carbonatos. Usualmente se remolturna y se recalcula una o dos veces más, (ii) peletización por prensado uniaxial entorno a las 5 Ton/cm<sup>2</sup>, (iii) sinterizado a 950°C y, por último, (iv)

tratamiento de sensibilización a 500-600°C en atmósfera de oxígeno.

La síntesis cerámica es costosa, laboriosa y de larga duración, además la microestructura, como se ha indicado anteriormente, no reúne las condiciones óptimas. Se ha hecho necesario pues, el desarrollo de métodos alternativos que permitan obtener microestructuras adecuadas. Entre los métodos utilizados en la literatura podemos destacar: (a) métodos Sol-Gel en la variante de resinas de Pechini con citratos o EDTA como agentes quelatos (4,5), (b) formación de polímeros con polietilenimina a partir de acetatos en medio acético (6,7), (c) liofilización de disoluciones acéticas de los cationes (6,7,8) y, (d) coprecipitación homogénea con urea-acido oxálico (9).

Los métodos anteriormente citados desarrollan polvos que son depositados en forma de películas delgadas con el fin de desarrollar microestructuras óptimas por métodos de ablación por laser o de sputtering (10).

El tratamiento térmico posterior de los polvos puede obviar la etapa de sensibilización en atmósfera de oxígeno simplificando la síntesis (5,6,7).

La metodología Sol-Gel clásica (geles a partir de coloides o a partir de alcóxidos) permite el empleo de métodos mecánicos tales como la inmersión o la centrifugación que junto a las ventajas de bajo coste y equipamiento sencillo, permiten controlar la microestructura de la película depositada (11,12).

## 2. OBJETIVOS

El objeto de este trabajo es aplicar dos métodos de síntesis basados en la tecnología Sol-Gel a la síntesis de cupratos: un método gel coloidal que desarrolla la gelificación por desestabilización de una disolución de coloides o sales solubles de los cationes intervinentes (13) y otro a partir de un gel polimérico a base de una matriz de gelatina como agente quelato (14). El interés de estos dos métodos, a diferencia de los anteriormente expuestos (citratos y liofilización), estriba en que no es necesario desarrollar resinas o pastas previamente al desarrollo del polvo y por tanto se podría realizar una deposición mecánica por inmersión para posteriormente desarrollar las fases de gelificación (por ejemplo por exposición a vapor de amoníaco de la película en fresco en el primer caso y por enfriamiento en el segundo), secado, reacción y sinterizado.

Por otro lado es conocido el hecho de la dificultad de evitar la volatilización de los óxidos de cobre en cerámica: el óxido de cobre (II) negro es aislante y descompone a partir de los 800°C en óxido de cobre (I) de color rojo y oxígeno, volatilizándose a 900°C por lo que no puede ser utilizado como pigmento cerámico a no ser en esmaltes de baja temperatura de maduración (tipo borosilicato), en los que desarrolla intensas coloraciones verdes (o azules cuando en el esmalte hay una importante presencia de alcalinos). De hecho, el único colorante cerámico a base de cobre recogido en la DCMA (15) es la espinela de cromo y cobre de color negro  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  con número DCMA 13-38-9.

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de muestras en el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_2$  tratadas por los métodos anteriormente mencionados y en condiciones de tratamiento térmico críticas, así como el análisis del comportamiento de los cupratos obtenidos frente a esmaltes transparentes de monococción. La síntesis se compara con una alternativa cerámica para poner de manifiesto la reactividad de las vías no convencionales.

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1. Descripción de los métodos de síntesis y del tratamiento térmico.

En el método de gel coloidal, la mezcla estequiométrica correspondiente a 10 gramos de producto final utilizando precursores compatibles, se disuelve en 200 mL de agua. A la disolución mantenida en agitación continua y a 70°C, se le añade gota a gota amoníaco concentrado hasta alcanzar pH 7. El coprecipitado obtenido es homogéneo e higroscópico con coloraciones azules siendo secado en estufa a 80 °C. No se procede al lavado de los aniones dado que su presencia, presumiblemente evitará la formación de fases metaestables y facilitará la cristalización de los cupratos. El polvo así obtenido es calcinado de acuerdo con el tratamiento térmico diseñado.

En el método de gel protegido con gelatinas, la mezcla estequiométrica correspondiente a 10 gramos de producto final (aprox.  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  del catión de menor estequiometría, en este caso ytrio), utilizando precursores compatibles, se disuelve en 200 mL de agua. A la disolución mantenida en agitación continua y a 70°C, se añade gelatina (27 g/L), previamente hinchada en forma de engrudo por inmersión en agua. La disolución es madurada a 4°C en armario refrigerador durante una semana obteniéndose un gel hidrofílico homogéneo de color azul claro. Los geles se secan en estufa a 80 °C. La acción de la proteína es doble: por un lado desarrollar una acción quelato semejante a la desarrollada por los citratos en el método Pechini a través de sus grupos amino y carbonilo, y por otro lado, la acción protectora sobre las partículas coloidales liofóbicas desarrolladas en el mecanismo de nucleación-crecimiento de sólidos asociados a los procesos de secado y posterior calcinación del gel (14).

En la Tabla I se presentan las muestras preparadas y los precursores empleados en las mismas.

Las muestras secas fueron sometidas a tratamientos térmicos límite, por un lado se obvió la etapa de eliminación de orgánicos calcinando directamente a 800°C/8h en un horno eléctrico que alcanza dicha temperatura en 3 horas, el polvo así obtenido se calcinó a 1000°C/6h con 5 horas de periodo de calentamiento y siempre en atmósfera oxidante. Parte del material calcinado a 800°C fue sometido a prensado uniaxial con presiones de  $14 \text{ Ton/cm}^2$  con el fin de conformar pastillas que fueron sometidas al mismo tratamiento de 1000°C/12h.

La temperatura elegida supera en 50°C la temperatura de sinterización empleada habitualmente en los métodos cerámicos (1,2,8,9), con el fin de contrarrestar la menor duración de los tratamientos térmicos (hasta cuatro y cinco tratamientos a 950 °C, además del de sensibilización con oxígeno, se pueden contar en algunos casos). Por otro lado, es evidente el peligro de fusión parcial de la muestra que de acuerdo con la literatura

TABLA I: MUESTRAS Y PRECURSORES EMPLEADOS

Muestra	CE (cerámica)	GC (gel coloidal)	GE (gel protegido)
Ba	Nitrato	Nitrato	Nitrato
Y	Oxalato	Acetato	Acetato
Cu	Sulfato.5H <sub>2</sub> O	Nitrato.3H <sub>2</sub> O	Nitrato.3H <sub>2</sub> O

Todos suministrados por Panreac, el Acetato de Ytrio es de Aldrich. Todos p.a.

puede tener efectos negativos sobre la superconductividad del material, sin embargo los resultados a 1.000 °C permiten hacer una evaluación del comportamiento del material en condiciones límite.

### 3.2. Caracterización de las muestras y resultados.

Para caracterizar las muestras se emplearon las siguientes técnicas:

#### 3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La evolución de las fases cristalinas con el tratamiento térmico se ha seguido por difracción de rayos X mediante un difractor Philips utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu filtrada por Ni con velocidades de goniómetro de 0,05 °2θ/s. Los resultados se presentan en la Tabla II. En las Fig. 1, 2 y 3 se presentan los difractogramas de las muestras crudas y la evolución térmica de las GC y GE.

Utilizando velocidades de goniómetro lentas (0,005 °2θ/s) y con adición de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón interno (40% en peso) con el fin de medir los parámetros reticulares del cuprato 123 mediante los programas POWCAL de ajuste de los espaciados de la muestra a los del patrón interno y LSQC de evaluación mediante los espaciados corregidos de los parámetros de la celda elemental por comparación con los datos cristalográficos de la fase cristalina indexada patrón reflejados en su ficha ASTM. Ambos programas han sido desarrollados por el departamento de Química de la Universidad de Aberdeen (Reino Unido).

En La Tabla III se presentan los resultados del compuesto indexado como YBCO 123 en la muestra GE prensada, calcinada y recién sintetizada.

TABLA II: DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y COLOR

Muestra	T(°C)			
	CRUDA	800	1000	1000/14 Ton.
CE	B(mf) C(f) Y(d) azul	BaSO <sub>4</sub> (m) blanco	- blanco	- -
GC	B(m) azul	I(m) negro	5(f) verde oscuro	5(m) verde oscuro
GE	B(d) azul	I(m) negro	5(m)S(d) negro	S(f) negro

FASES CRISTALINAS: S( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ), 5( $Y_2BaCuO_5$ ), I(Cuprato intermedio no asignado), B( $BaNO_3$ ), C( $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  Chalcantita), Y( $Y_2(C_2O_4)_3$ ).

INTENSIDAD DE LOS PICOS: f(Fuerte), m(Media), d(Débil).

TABLA III: MEDIDA DE PARÁMETROS RETICULARES DEL YBCO 123 SINTETIZADO EN LA MUESTRA GE PENSADA Y CALCINADA A 1.000 °C

ASTM 40-159 YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	a=3.825	b=3.886	c=11.660
SINTETIZADO	a=3.79(1)	b=3.846(7)	c=12.43(7)

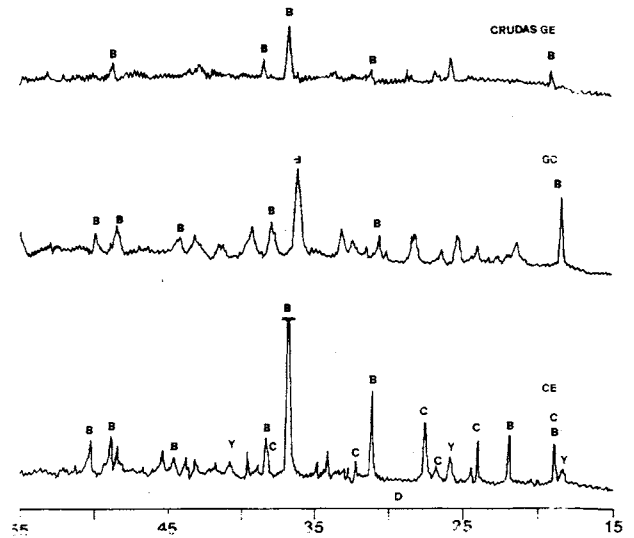


Fig. 1. Difractogramas de las muestras crudas.

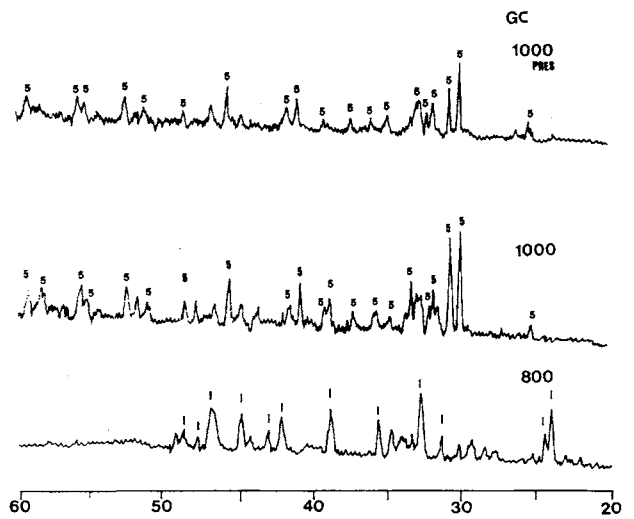


Fig. 2. Difractogramas de la muestra GE calcinada y calcinada-prensada.

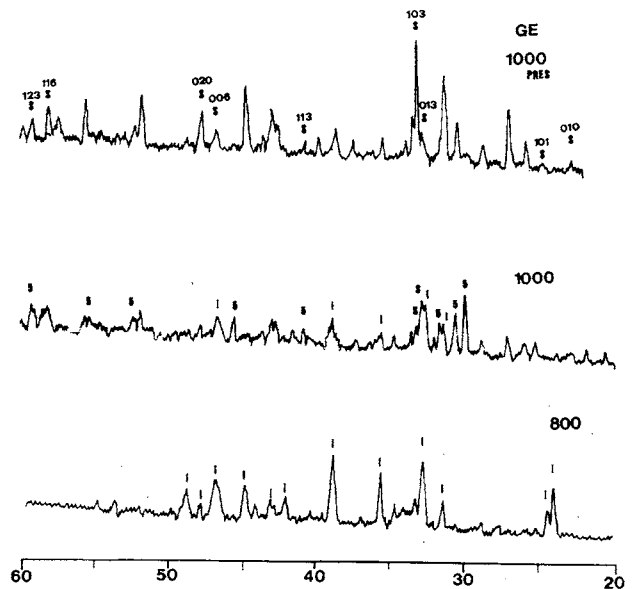


Fig. 3. Difractogramas de la muestra GC calcinada y prensada.

### 3.2.2. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV) DE LAS MUESTRAS ESMALTADAS.

Las muestras obtenidas sin prensado y calcinadas a 1000°C fueron esmaltadas con adición de un 5 g de muestra por cada 100 g de un esmalte formado por caolín en un 5% y una frita transparente sin plomo utilizada en monococción que responde a la fórmula Seger:

K <sub>2</sub> O	0,10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,10			SiO <sub>2</sub>	1,58
CaO	0,45				
MgO	0,09				
BaO	0,06				
ZnO	0,20				

A la mezcla se le añade agua hasta una densidad aparente de la barbotina final de 1,6 g/cc. La mezcla se homogeneizó en molino de bolas y después de tamizada a 60 µm, se esmaltó sobre plaqueta de pasta blanca siendo sometida a cocción en horno eléctrico a 1.000°C/1 h con 5 horas de calentamiento desde temperatura ambiente.

Las plaquetas esmaltadas fueron estudiadas por espectroscopía UV-V en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 19 equipado con sistema de reflectancia difusa. En la Figura 4 se presentan los espectros correspondientes.

### 3.2.3. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS CIE-L\*a\*b\*.

Mediante el programa PECOL del Perkin Elmer se han evaluado las coordenadas colorimétricas CIE-L\*a\*b\* de las muestras esmaltadas.

En la Tabla IV se presentan los resultados obtenidos.

## 4. DISCUSION

Los datos sobre color y evolución de fases cristalinas recogidos en la Tabla I ponen de manifiesto, en las muestras secas, la baja cristalinidad de la muestra GP cruda en la que sólo se detectan unos pequeños picos de BaNO<sub>3</sub>. Sólo esta fase cristalina pero con picos más intensos se detecta en la muestra cruda

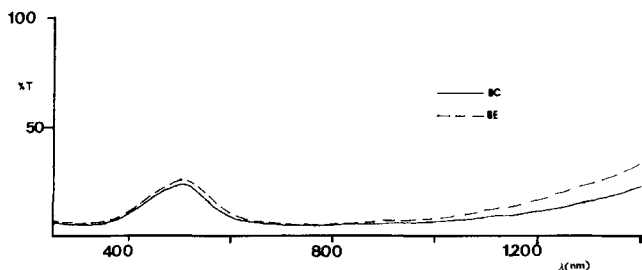


Fig. 4. Espectros UV-V de las muestras esmaltadas.

TABLA IV: COORDENADAS CIE-LAB DE LAS MUESTRAS ESMALTADAS

	L*	a*	b*
GC	-6,5	-71,95	-43,05
GP	-4,98	-74,64	-41,43

GC y, obviamente, en la muestra CE se detecta la presencia de todas las fases cristalinas mezcladas (Figura 1). El grado de segregación cristalina en el gel protegido con gelatinas es claramente bajo lo que indica una adecuada homogeneidad de partida en este gel que permite presagiar una mayor reactividad (14).

A 800°C en la muestra CE se ha estabilizado el BaSO<sub>4</sub> resultando la muestra de color blanco indicativo de la pérdida del cobre. Las posteriores calcinaciones de este material no modifican la composición cristalina dada la alta estabilidad del sulfato cristalizado por reacción en estado sólido entre el precursor empleado de cobre y el de bario. Por otro lado los difractogramas de las muestras geles son casi idénticos con un difractograma de difícil asignación por lo que se ha considerado la indexación de una supuesta fase intermedia I que desaparece con el tratamiento térmico posterior (Figura 2 y 3).

Los difractogramas de las muestras calcinadas a 1000°C sin prensado previo indican el desarrollo de la fase 211 concordante con la coloración verdosa del material (Figuras 2 y 3) junto con la aparición de picos asignables a la fase 123 en la muestra GP.

Los difractogramas de las muestras calcinadas a 1000°C y prensadas evidencian el desarrollo de la fase 211 como única fase cristalina presente mientras que en la muestra GP, se asigna el compuesto 123 junto a otros picos no asignados. Los picos asignados a la fase 123 van decreciendo con el tiempo por degradación debida a los agentes atmosféricos (el difractograma de la Figura 3 corresponde a la muestra seis días después de ser sintetizada). Con el fin de mantener fuera del contacto del aire y evitar su degradación, se procedió a enresinarla mediante una resina tipo epoxi inmediatamente después de ser sintetizada y hasta que le fueron medidos los parámetros reticulares.

La medida de parámetros reticulares en la muestra GP antes mencionada (Tabla III) indica un acortamiento de la celda elemental en las direcciones a y b mientras que el parámetro c crece de forma importante respecto del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, este hecho pone en evidencia que la estructura no es la de este cuprato con contenido máximo de oxígeno.

El espectro UV-V (Figura 4) y evaluación colorimétrica CIE-L\*a\*b\* (Tabla IV) del material esmaltado con los geles calcinados sin prensado previo, son similares para ambas muestras, sin embargo, la muestra coloidal presenta un pin-hole más profuso.

Los resultados indican una sola banda a 520 nm en el visible como se puede observar en la Figura 4. Los datos L\*a\*b\* indican una ligera diferencia entre la muestra GC y la GP en el sentido de mayor contenido en "verde" (a\* más negativo) y menor en "azul" (b\* menos negativo). El desarrollo de coloraciones turquesa pone de manifiesto la estabilización del cobre en los cupratos, sin embargo el pin-hole observado en las muestras pone de manifiesto la descomposición de los cupratos.

## 5. CONCLUSIONES

La utilización de vías sintéticas a partir de geles aplicada a la síntesis de cupratos resulta una ruta sencilla de procesado que permite obtener fases cristalinas con posible interés en el campo de los materiales superconductores. En este sentido es de destacar el método de los geles protegidos con gelatina precalcina-dos y prensados.

Los materiales sintetizados presentan una adecuada estabilización del cobre en el seno de matrices cerámicas de monococción donde desarrollan colores turquesa intensos, sin

embargo el pin-hole observado en las muestras esmaltadas pone de manifiesto la descomposición de los cupratos en los esmaltes.

En posteriores estudios parece interesante abordar la optimización del tratamiento térmico de las muestras con el fin de realizar un estudio sobre el comportamiento superconductor de los materiales sintetizados tanto desde el punto de vista de medidas de susceptibilidad magnética como de análisis microestructural. Asimismo sería de interés estudiar la aplicación de estos métodos para el desarrollo de deposiciones en película delgada de los cupratos ya que en principio la metodología presentada lo permite. ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. G.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, «New directions in solid state chemistry», pp. 475-488, Cambridge University Press, 1989.
2. Kyeyong Bock Lee, Choon Mahn Park, Hyun Sik Noh, Chui Koo Kim, Kyun Nahm, «Suppression of Superconductivity in the  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  system», *J. Mater. Sci.*, **28**, 6545-6548 (1993).
3. Y. Maeno, T. Fujita, «Novel Superconductivity», De. S.A. Wolf y V.Z. Kresui, p. 1073, Plenum Press, New York 1987.
4. Paul A. Lessing, «Mixed-Cation Oxide Powder via Polymeric Precursors», *Cer. Bull.* **68**[5], 1002-1007 (1989)
5. I. Sarganková, P. Diko, M. Timko, M. Cerník, J. Mihálik, «Synthesis of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  via sol-gel», *Sol. St. Ion.*, **63-65**, 852-857 (1993).
6. Yi-Bing Huang, G. de La Fuente, A. Sotelo, M.T. Ruiz, A. Larrea, L.A. Angurel, R. Navarro, F. Lera, R. Ibañez, Ham-ping Miao, V. Primo, D. Beltrán. «Ag/(Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting tape processing. Solid state Chemistry aspects», *Sol. St. Ion.*, **63-65**, 889-896 (1993).
7. Y.X. Yang, M.A. Howson, S.J. Milne, «Solution-based processing of  $YBa_2Cu_3O_x$  superconducting thin films», *J. Non Cryst. Sol.* **147-148**, 715-719 (1992).
8. J.L. Zhang, J.E. Evetts, « $BaZrO_3$  and  $BaHfO_3$ : preparation, properties and compatibility with  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ », *J. Mater. Sci.*, **29**, 778-785 (1994).
9. P.I. Djurovich, R.J. Watts, «A Simple and Reliable Chemical Preparation of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Superconductors», *J. Chem. Educ.* **70**[6], 497-498 (1993).
10. C. Wu, H.T. Hsu, F.H. Chen, W.R. Chang, T.Y. Tseng, «Growth Parameter Effect in Superconducting Thin Films by d.c. Manetron Sputtering», *J. Mater. Sci.*, **29**, 5593-5598 (1994).
11. C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Shunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, «Review of Sol Gel Thin Films Formation», *J. Non Cryst. Sol.*, **147-148**, 424-436 (1992).
12. D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, «Spin Coating: One Dimensional Model», *J. Appl. Phys.*, **66**, 5185-5193 (1989).
13. P. Barboux, I. Champion, S. Daghighi, J. Livage, J.L. Genicon, A. Sulpice, R. Tournier, «Synthesis of  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  from coprecipitated hydroxides», *J. Non Cryst. Sol.*, **147-148**, 704-710 (1992).
14. G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Badenes, E. Cordoncillo, «Spinels from Gelatine-protected Gels», *J. Mater. Chem.*, in press.
15. Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommittee, Dry Color Manufacturer's Assn. DCMA, «Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments», 2n. Ed., Washington, 1982.
16. CIE, Recommendations of Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms. Suplement nº2 of CIE Publ. nº15 (E1-1.31), Bureau Central de la CIE, París, 1971.

Recibido: 15-9-94/Aceptado: 20-6-95

# 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 Minces              | ◆ 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 Silikaty                           |   |  |  |
| ◆ CIC Información. Revista de la Construcción |   |  |  |
| ◆ CIC Información. Vidrio                     |   |  |  |

## Comité Editorial Internacional del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**D. ALVAREZ-ESTRADA**

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio  
Arganda del Rey, Madrid, España

**J. L. BATISTA**

Departamento de Ingeniería  
Universidad de Aveiro  
Portugal

**R. BROOK**

(Académico de la IAC)  
Max Planck-Institut für  
Metallforschung and Institut für  
Werkstoffwissenschaften Stuttgart República Federal  
Alemana

**S. DE AZA**

Vicepresidente del CSIC  
Madrid, España

**F. CAMBIER**

Centre de Recherches de l'Industrie  
Belge de la Céramique  
Mons, Bélgica

**P. DURÁN**

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC  
Arganda del Rey, Madrid, España

**A. ESCARDINO**

Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Valencia  
Valencia, España

**G. FANTOZZI**

Institut National des Sciences Appliquées  
de Lyon  
Villeurbanne, Francia

**J. M.<sup>a</sup> FERNÁNDEZ NAVARRO**

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC  
Arganda del Rey, Madrid, España

**A. GARCÍA VERDUCH**

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC  
Arganda del Rey, Madrid, España

**G. GUILLEMENT**

Saint-Gobain Recherche  
Aubervilliers, Francia

**P.F. JAMES**

Division of Ceramics  
Glasses and Polymers  
School of Materials  
The University of Sheffield  
Reino Unido

**E. MARI**

Instituto Nacional de Tecnología Minera  
Argentina

**F. MARQUES**

Departamento de Ingeniería  
Universidad de Aveiro  
Portugal

**R.E. MOORE**

Ceramic Engineering Department  
University of Missouri-Rolla  
Rolla, Missouri, USA

**J. S. MOYA**

(Académico IAC)  
Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC  
Arganda del Rey, Madrid, España

**F. NICOLETTI**

Stazione Sperimentale del Vetro  
Venezia-Murano, Italia

**J.A. PASK**

(Académico IAC)  
Department of Materials Science and Mineral  
Engineering  
University of California  
Berkeley, USA

**T. YAMAMOTO**

Department of Electrical Engineering  
National Defense Academy  
Yokosuka, Japón

**M. YOSHIMURA**

(Académico IAC)  
Research Laboratory of Engineering Materials  
Tokyo Institute of Technology  
Yokohama, Japón