

Estudio mediante RMN de la hidrólisis y policondensación de TEOS bajo la acción de ultrasonidos

A. PÉREZ MORENO, C. JIMÉNEZ-SOLÍS, L. ESQUIVIAS Y N. DE LA ROSA FOX

Dpto. Física de Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Apto. 40. 11510 Puerto Real (Cádiz)

En el presente trabajo se ha realizado un estudio de la cinética de formación de geles de sílice obtenidos a partir de TEOS. Utilizamos RMN para seguir la cinética de los geles clásicos y sonogeles, habiéndose observado que la aplicación de ultrasonidos multiplica por diez las concentraciones de las especies condensadas. Esta diferencia aumenta al aumentar el pH del agua de hidrólisis.

Palabras clave: ^{29}Si -RMN, sol-gel, ultrasonidos, cinética, TEOS.

NMR study of the hydrolysis and policondensation of teos submitted to the action of ultrasounds

In the present work a study of the gel formation kinetic has been carried out by NMR. We show that applying ultrasounds to the mixture TEOS+H₂O multiplies concentration of condensed species with regards to the classic obtained in alcoholic solution. This difference increases with increasing pH of the hydrolysis water.

Key words: ^{29}Si -NMR, sol-gel, ultrasonic radiation, kinetic, TEOS.

INTRODUCCIÓN

El método sol-gel (1) es una vía para la obtención de materiales no cristalinos. Dicho método permite formar un material amorfo haciendo reaccionar en estado líquido a baja temperatura los reactivos adecuados (precursores). En una primera etapa se obtiene una dispersión coloidal, un sol, después un gel, y finalmente por eliminación del disolvente y colapso del sólido restante el material denso. Los precursores utilizados son alcóxidos metálicos, $\text{M}(\text{OR})_n$, donde M es el átomo metálico y R un resto orgánico (normalmente un hidrocarburo de 1 a 4 átomos de carbono). Al mezclar el alcóxido con agua se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación que conducirán a la formación de óxidos metálicos. Las reacciones anteriores tienen lugar simultáneamente y no de forma completa haciendo que este proceso sea extremadamente complejo.

Los alcóxidos metálicos son inmiscibles con el agua de modo que ambos reactivos deben ser disueltos en un disolvente común, normalmente etanol o metanol. El uso del disolvente se puede evitar si sometemos a la mezcla a la acción de intensa radiación ultrasonora (2,3). Se forma una disolución homogénea y transparente que en pocos minutos gelificará dando lugar a un sonogel (4). Existen importantes diferencias entre los geles clásicos y los sonogeles, estos últimos presentan estructuras más densas y finas.

Una de las aplicaciones de los soles sintetizados mediante el método sol-gel es su utilización en recubrimientos cerámicos (5,6,7). Entre las ventajas más proclamadas de este método es que permite el control de la estructura de la red atómica actuando sobre el pH del agua de hidrólisis, la concentración de los precursores, temperatura, etc. (8,9). Para una mejora en

los recubrimientos cerámicos de óxidos multicomponentes es necesario un detallado conocimiento de esta. Mediante la espectroscopía de RMN se puede seguir en tiempo real la formación de enlaces y la evolución de las especies implicadas en las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxido precursores.

EXPERIMENTAL

Utilizamos un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 400 Mhz Varian Unity a 79.459 Mhz perteneciente al Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Las muestras líquidas son introducidas en tubos de 5 mm de diámetro, de silicio y de teflón. Para calibrar el 0 de la escala de RMN se recurrió al TMS. Desacoplamiento de protón fue usado y debido al gran tiempo de relajación de los núcleos de silicio de empleó $\text{Cr}(\text{AcOAcO})_3$ como agente relajante.

El número de acumulaciones fue de 452 para los espectros realizados durante las 3 primeras horas del experimento y de 752 para el resto. Esta diferencia se debe a que las muestras están gelificando presentando mayor carácter líquido al inicio de los espectros y mayor carácter sólido al final, esto provoca un ensanchamiento (y disminución de la altura) de las señales de los espectros realizados después de las 3 primeras, de forma que para aumentar la calidad de los espectros se hace necesario un mayor número de acumulaciones.

El periodo de adquisición es de 0.8 s y el tiempo de relajación de 0 s (estamos utilizando $\text{Cr}(\text{AcOAcO})_3$).

La fuente de ultrasonidos es de la firma "Eurocomercial S.A." de 600 W que opera a 20 KHz. En este aparato los ultra-

sonidos son producidos por un dispositivo de electrostricción fijado sobre un amplificador mecánico de forma exponencial a cuyo extremo se sitúa un transductor de titanio de 13 mm.

Preparación de las muestras

Se prepararon dos tipos de soles de silicio para su estudio cinético mediante RMN de ^{29}Si . Uno de ellos se obtuvo sometiendo a una mezcla de TEOS / ETANOL/ D_2O bajo intensa agitación mecánica durante 10 minutos, el alcóxido y el alcohol se mezclan en volúmenes iguales y la relación de hidrólisis empleada fue de $R_w=4$ (R_w es el número de moles de agua dividido por el número de moles de alcóxido), el agua deuterada contiene HNO_3 hasta obtener un $\text{pH}=1$ y 2. Estos soles clásicos se denominarán SC1 y SC2, según el pH del agua deuterada sea 1 o 2 respectivamente.

El segundo tipo de muestras se prepara sometiendo a una mezcla de TEOS / D_2O con idéntica R_w a ultrasonidos.

El TEOS y el D_2O son inmiscibles de ahí que en los geles clásicos SC1 y SC2 sea necesaria la utilización de etanol. Con ultrasonidos no es preciso el empleo de etanol. Después de una pequeña dosis de radiación ultrasónica se obtiene una mezcla homogénea y transparente de una sola fase.

Se ha empleado para preparación de los soles la cantidad mínima de ultrasonidos que permite llegar a un sol homogéneo y monofásico (si la dosis de ultrasonidos fuese menor obtendríamos dos fases). Estos "sonosoles" se denominarán SS1 si el pH del agua deuterada es de 1 y SS2 cuando el $\text{pH}=2$. La energía (10) suministrada a la mezcla es $E_s=46,4 \text{ J/cm}^3$ para el primero y $E_s = 323 \text{ J/cm}^3$ al segundo. Lógicamente para el sonogel preparado con agua deuterada a $\text{pH}=2$ hubo que comunicarle mucha más energía (10).

La temperatura se mantuvo constante a 40°C tanto para los soles clásicos SC1 y SC2 como para los sonosoles SS1 y SS2. Para evitar el aumento de temperatura que tiene lugar cuando la mezcla reaccionante se somete a ultrasonidos se mantiene la muestra durante su aplicación en un baño térmico a una temperatura de 0°C .

Resultados

Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .

Se realizaron espectros de ^{29}Si a los cuatro tipos de soles durante un periodo de 20 horas. Se tomó una muestra de cada uno de los soles recién preparados y se introdujeron en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Inmediatamente se comienza con la obtención de espectros, manteniéndose la muestra dentro de la sonda de RMN durante las 20 horas que duró el experimento a una temperatura constante de 40°C . Se empleó D_2O en vez de H_2O para evitar la manipulación de los soles al máximo y de esta forma eludir errores. (De no ser así cada vez que se realizó un espectro de RMN a cada una de las muestras se habría tenido que añadir un disolvente deuterado).

Las 2,5 primeras horas se realizaron los espectros a razón de 1 cada 10 minutos y el resto del tiempo 1 espectro cada 1/2 hora (figuras 1, 2, 3 y 4). Con ellos identificamos todas las especies que aparecen durante los procesos de hidrólisis y policondensación y estudiamos la variación de sus concentraciones en función del tiempo (13, 14), (figura 5). Se tomó el sol SC2 como referencia al ser este el de cinética más lenta, observándose por

ello el mayor número de señales, que quedan recogidas en la tabla 1 15. En la primera columna se tienen numerados del 1 al 14 todas las especies que aparecen en los espectros. Estos números se corresponden con los que muestran en las figuras 1-4. En la segunda columna tenemos los desplazamientos químicos de las especies, que aparecen en el resto de las columnas.

La nomenclatura para las distintas especies que vamos a utilizar en este artículo es la siguiente: $Q_n(a,b)$ siendo n el número de enlaces Si-O-Si del átomo de Si estudiado, a el número de grupos $-\text{OH}$ que aparecen unidos al Si y b el número de restos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$. (Ejemplo, $Q_1(2,1) = (\equiv\text{SiO-Si}(\text{OH})_2(\text{OEt}))$ presenta 1 enlace Si-O-Si , dos grupos $-\text{OH}$ unidos al Si estudiado y un grupo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$). Si solo ponemos Q_n estamos agrupando todas las especies con 1 solo enlace Si-O-Si con 2 enlaces Si-O-Si , etc. independientemente del resto de las uniones que tengan.

En la figura 1 se tienen los espectros del sol clásico SC2 tomados a las 0.3 horas, 2.3 horas y 10.3 horas. El primero, presenta unos picos altos y puntiagudos, espectro típico de líquidos; si se tiene en cuenta que el proceso Sol-Gel consiste muy someramente en el paso de un sol "líquido" a un gel "sólido", podemos decir que estamos en el principio del proceso. Están teniendo lugar las reacciones de hidrólisis y el proceso de policondensación está en su inicio (las señales 1-5 corresponden a especies sin

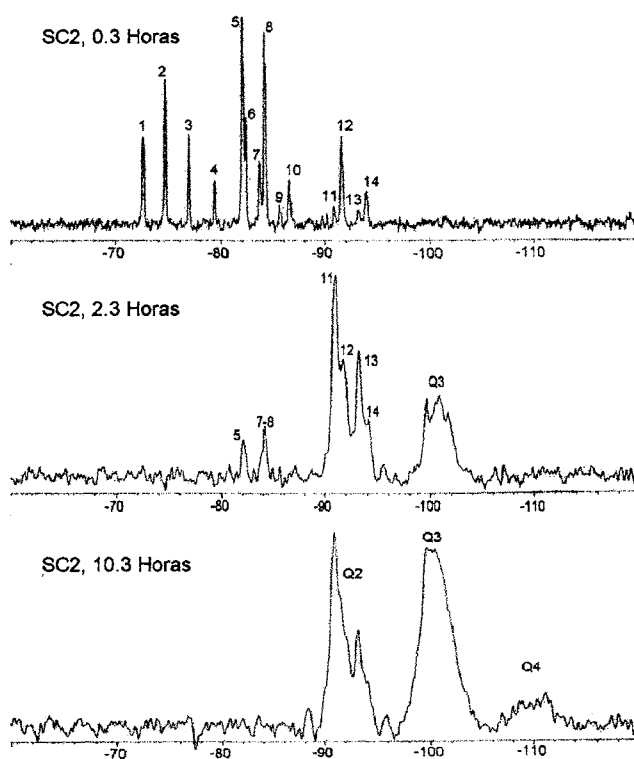


Fig. 1. RMN de ^{29}Si , de SC2 (sol sin ultrasonidos empleando agua deuterada a $\text{pH}=2$). Los espectros se realizaron a las 0.3 horas, 2.3 horas y 10.3 horas. El primero, 0.3 horas, presenta unos picos altos y puntiagudos, espectro típico de líquidos, ello indica que está teniendo lugar las reacciones de hidrólisis y que el proceso de policondensación está en su inicio (las señales 1, 2, 3, 4 y 5 corresponden a especies sin ningún enlace Si-O-Si , Q_0 , 6, 8 y 10 especies Q_1 y 7,9, 11-14 especies Q_2 .) En el espectro tomado a las 2.3 horas han desaparecido totalmente las especies Q_0 , ha disminuido mucho las especies Q_1 y han aumentado las especies Q_2 y Q_3 . Está terminando el proceso de hidrólisis y ha aumentado enormemente el proceso de condensación. Aparece un ensanchamiento grande de las señales debido a que está aumentando el carácter sólido del sol, está gelificándose. En el último espectro se aprecian señales anchas y aparecen las especies Q_4 .

TABLA I
ESTUDIO MEDIANTE RMN DE LA HIDRÓLISIS Y POLICONDENSACIÓN DEL TEOS BAJO LA ACCIÓN DE ULTRASONIDOS

Nº	δ(ppm)	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
1	-72,6	Si(OH) ₄				
2	-74,7	Si(OH) ₃ (OEt)				
3	-76,9	Si(OH) ₂ (OEt) ₂				
4	-79,4	Si(OH)(OEt) ₃				
5	-82	Si(OEt) ₄				
6	-82,3		(=SiO)Si(OH) ₃			
7	-83,7			(=SiO) ₂ Si(OH) ₂ , ciclo-3?		
8	-84,2		(=SiO)Si(OH) ₂ (OEt)			
9	-85,7			(=SiO) ₂ Si(OH)(OEt), ciclo-3		
10	-86,5		(=SiO)Si(OH)(OEt) ₂			
11	-90,9			(=SiO) ₂ Si(OH) ₂ , ciclo-4		
12	-91,7			(=SiO) ₂ Si(OH) ₂ ?		
13	-93,1			(=SiO) ₂ Si(OH)(OEt), ciclo-4		
14	-94,0			(=SiO) ₂ Si(OH)(OEt)		
	-99...-104			(=SiO) ₃ Si(OR) R=H,Et.		
	-106...-113					(=SiO) ₄ Si

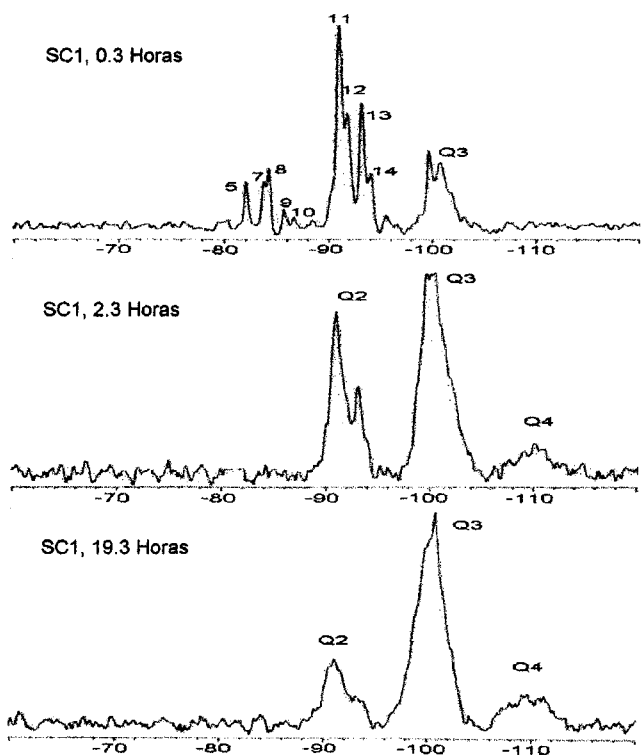


Fig. 2. RMN de ²⁹Si, de SC1 (sol sin ultrasonidos empleando agua deuterada a pH=1). En el espectro tomado a las 0.3 horas aparecen señales de especies Q₁, Q₂ y Q₃. En el tomado a las 2.3 horas solo aparecen especies Q₂, Q₃ y Q₄ y en el de 10.3 horas igual que en el anterior, solo que aumentan las especies Q₄ y disminuyen las Q₂. Globalmente se observa una cinética mas rápida que en el SC2, figura 1, mayor cantidad de especies condensadas y por ello mayor ensanchamiento de las señales. Se observa el efecto catalizador producido por la bajada del pH.

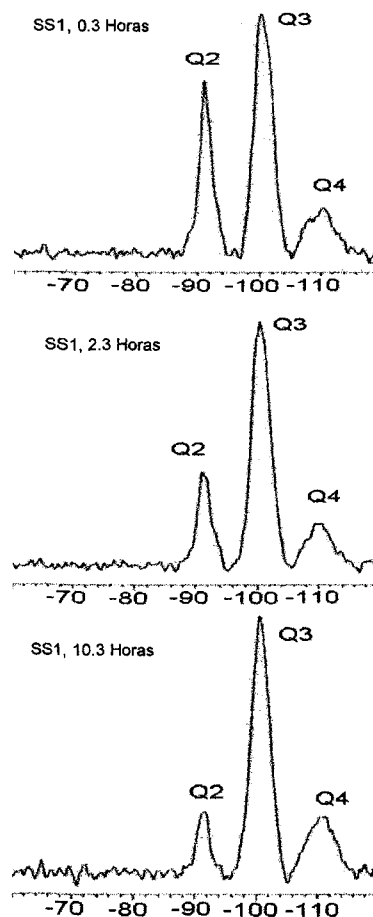


Fig. 3. RMN de ²⁹Si, de SS1 (sol con ultrasonidos empleando agua deuterada a pH=1). En los tres espectros (0.3, 2.3 y 10.3 horas) únicamente aparecen especies Q₂, Q₃ y Q₄. Las especies Q₂ disminuyen y aumentan las Q₄ al pasar del primero al último. Se tienen señales muy anchas, típicas de sólidos, en los tres espectros. Si comparamos con los espectros de los geles clásicos, figuras 1 y 2, se aprecia el aumento en las velocidades de las reacciones en presencia de ultrasonidos. (La reacciones tienen lugar por hidrólisis el TEOS y condensación de las especies formadas entre si, luego un alto grado de condensación indica una reacción (gelificación) muy avanzada).

ningún enlace Si-O-Si, Q₀{Si(OH)a(-OCH₂CH₃)b}, 6, 8 y 10 especies Q₁ {(=SiO)Si(OH)a(OEt)b} y de 7,9,11-14 especies Q₂ {(SiO)₂Si(OH)a(OEt)b}, ver tabla 1. En el espectro tomado a las 2.3 horas han desaparecido totalmente las especies Q₀, ha disminuido mucho las especies Q₁ y han aumentado las especies Q₂ y Q₃. Está terminando el proceso de hidrólisis y ha aumentado enormemente el proceso de condensación. Aparece un ensanchamiento grande de las señales debido a que está aumentando el carácter sólido del sol, está gelificándose. En el último espectro se aprecian las especies Q₄ (sílice).

En la figura 2 correspondiente al sol SC1, se observan mayor cantidad de especies condensadas y por ello mayor ensanchamiento de las señales. Se pone de manifiesto el efecto catalizador producido por la bajada del pH.

Si se comparan los dos espectros anteriores con los que aparecen en la figura 3, pertenecientes al sol con ultrasonidos SS1, se aprecian grandes diferencias. A las 0.3 horas del inicio de la reacción el espectro de dicho sol solo presenta 3 señales anchas asignadas a especies Q₂, Q₃ y Q₄, y se encuentra en un estadio de gelificación más avanzada que el alcanzado por cualquiera

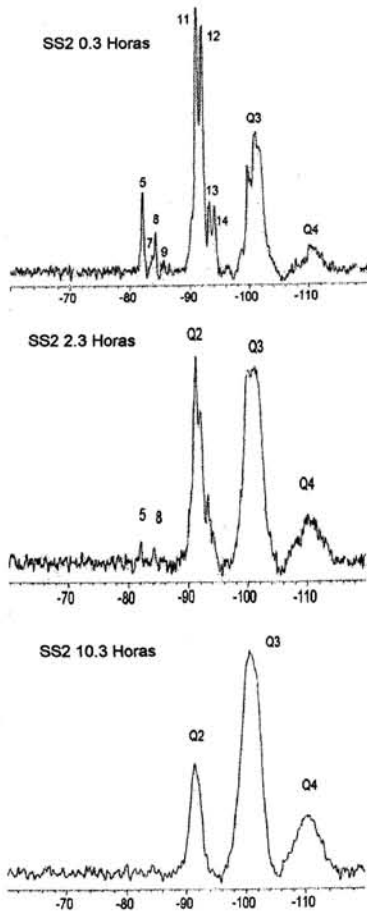


Fig. 4. RMN de ^{29}Si , de SS2 (sol con ultrasonidos empleando agua deuterada a $\text{pH}=2$). En el primer espectro tomado, 0.3 horas, aparecen especies Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 . Si comparamos con el espectro SC2 a 0.3 horas de la figura 1, observamos un mayor ensanchamiento de las señales en el sonogel, o lo que es lo mismo una gelificación más rápida. Si vemos el espectro del SS2 a las 2.3 horas y se compara con el SC2 tomado a idéntico tiempo de la figura 1 se sigue apreciando una mayor condensación. Se llega a la conclusión del aumento de las velocidades de reacción producido por los ultrasonidos.

de los dos gels clásicos en las 2.3 primeras horas. Por último si se ve la figura 4, aparecen especies Q_4 (sílice) desde el inicio de la reacción, aunque en el gel SS2 el grado de condensación es menor que en el SS1 (efecto del pH).

En las gráficas de la figura 5 se muestran como evolucionan las concentraciones (calculadas por el área de la señal y expresadas en tantos por ciento) de las especies Q_2 , Q_3 , y Q_4 en función del tiempo. Un estudio cualitativo de ellas nos muestra que el sol de cinética más rápida es el SS1, algo esperado ya que además de la acción catalizadora de los ultrasonidos, sufre una catálisis ácida muy fuerte (15). Los soles SC1 y SS2 muestran una velocidades más parecidas, indicándonos que la pérdida de velocidad de reacción debida a la subida del pH del agua de hidrólisis en el SS2 es compensada por la acción de los ultrasonidos, además éste muestra una mayor concentración de especies altamente condensadas. Concretamente el sol SS2 a los 20 minutos de la aplicación de ultrasonidos muestra un 42% de especies Q_3+Q_4 y el sol SC1 solo muestra especies Q_3 en un 18%.

Con un examen más detallado de los espectros, si comparamos los sonogeles con los gels clásicos, observamos que estos últimos presentan una hidrólisis más incompleta, apareciendo a lo largo del proceso mayor concentración de especies con restos orgánicos, concretamente en el sol SC2 veinte minutos después de su preparación, mas de un 65% de sus especies presentan restos orgánicos (presentan restos etoxi las señales 2-5, 8-10, 13 y 14). En contraposición el SS2 en el mismo tiempo tiene menos del 20% de sus especies con restos orgánicos (las señales 5, 8, 9, muy pequeñas y 13 y 14 también pequeñas). Por otro lado conviene resaltar que tanto en los gels clásicos como en los sonogeles las especies $Q_2(2,0)$, una lineal (señal 12) y otra

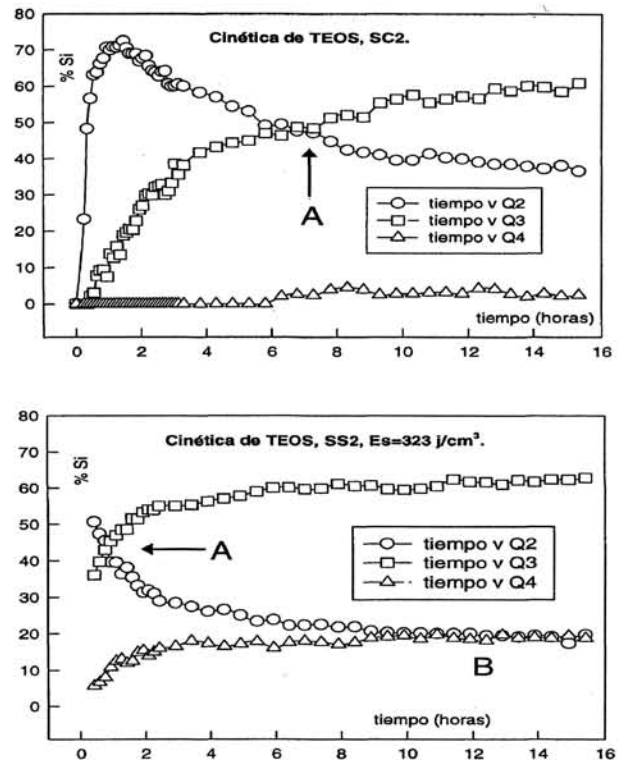
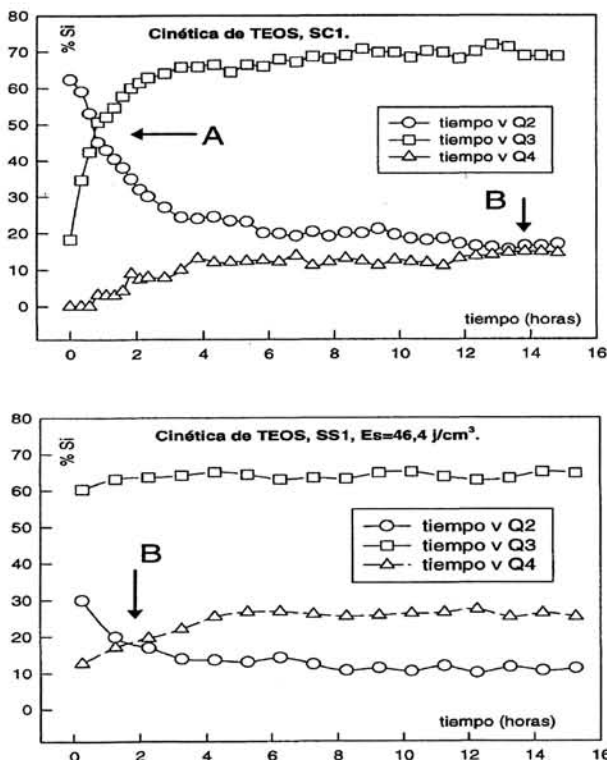


Figura 5. Gráficas correspondientes a la variación de las concentraciones de las especies Q_2 , Q_3 y Q_4 (calculadas por el área encerrada bajo la señal) para los distintos soles SC1, SC2, SS1 y SS2 frente al tiempo. Se definen dos puntos, A (momento en el cual las concentraciones de las especies Q_2 y Q_3 se igualan) y B (cuando el porcentaje de especies Q_2 es igual al de las Q_4).

formando un ciclo de 4 miembros (señal 11) aparecen en una concentración alta y perduran largo tiempo.

Para el estudio cuantitativo de estos soles vamos a fijarnos en dos puntos concretos, el primero es aquel donde la concentración de las especies Q_2 es igual a la de las especies Q_3 , lo denominaremos como punto A, y el segundo donde se igualan las concentraciones de las especies Q_2 y Q_4 , punto B, ver figura 5.

El punto A se alcanza en el sol SC2 7 horas después de su preparación, en el SS2 y SC1 a las 0,66 horas y en el SS1 no aparece debido a la rapidez con que tienen lugar todas las reacciones; este punto se sobrepasa durante la aplicación de los ultrasonidos (hay que resaltar que la cantidad de energía comunicada a este sol es muy pequeña, una dosis mínima). El punto B no aparece en el sol SC2, debido a que las reacciones en este sol tienen lugar tan lentamente que dicho punto no se alcanza ni siquiera después de 20 horas de su preparación. En los soles SS2 y SC1 se llega a las 13 horas y por último en el SS1 en 1,8 horas. Con estos datos se calcula que la cinética de los sonogel es 10 veces más rápida que sus homólogos preparados con idénticas proporciones de los precursores pero sin la aplicación de ultrasonidos.

CONCLUSIÓN

Hemos observado que las reacciones que tienen lugar en los sonogel aumentan por diez su velocidad en comparación con los geles clásicos y que en un sonogel a pH=1, una pequeña dosis de ultrasonidos provoca la hidrólisis completa del TEOS. Estas diferencias son mayores cuando aumentamos el pH, ya que disminuimos las velocidades de reacción al disminuir la concentración del catalizador. En los sonogel compensamos esta pérdida de velocidad con la aplicación de ultrasonidos, de forma que un sonogel a pH=2 sigue una cinética parecida a un

gel clásico a pH=1. Lógicamente el sonogel presenta mayor concentración de especies altamente condensadas ya que el aumento del pH favorece la aparición de ellas. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. C.J. Brinker, G.W. Scherer. "Sol-Gel Science", pp. 2-228 en "Hydrolysis and Condensation II: Silicates". Academic Press San Diego, C.A. 1990.
2. M. Tarasevich, Cer. Bull. 63, pp. 500-502. (1984)
3. M. Tarasevich, 3rd Intern. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites. Palm Coast (Fla), Feb. 1985.
4. J. Zarzycki, "Sonogels", Heterogeneous Chemistry reviews, 1, 243-253 (1994).
5. P. De Lima Neto, M. Attic, L. Avaca, M. Aegerter. "Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel" J. Of Sol -Gel Science & Technology, 2, 529-534, (1994).
6. T. Nishide, F. Mizukami, H. Yamagushi. J. Of Sol-Gel Science & Technology. 1, 113-121 (1994).
7. S. Barboux-Doeuff and C. Sanchez. "Synthesis and characterization of titanium oxide- based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors" Mat. Res. Bull. 29, 1-13, (1994).
8. B.E. Yoldas, "Hydrolytic polycondensation of TEOS and effect of reaction parameters". J. Non-Cryst. Solids 83, 375-390 (1986).
9. T.W. Zerda, Y. Artaki and J. Jonas, "Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica Sol-Gel", J. Non-Cryst. Solids 81, 365-379 (1986).
10. E. Blanco Ollero, Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, 59-65 (1993).
11. H. Yang, Z. Ding, Z. Jiang and X. Xu, "Sol-Gel process kinetics for TEOS", J. Non-Cryst. Solids 112, 449-453 (1989).
12. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay and C.S. Ashley, "Sol-Gel transition in simple silicates", J. Non-Cryst. Solids 63, 45-50 (1984).
13. J.C. Pouxviel and J.P. Boilot. "NMR study of the Sol-Gel polymerization". J. Non-Cryst. Solids 89, 345-360 (1987).
14. J.C. Pouxviel. Tesis Doctoral. capítulo 2. Universidad Pierre et Marie CURIE- Paris 6- (1987).
15. B. Unger, H. Jancke, M. Hännert, "The early stages of the Sol-Gel processing of TEOS". J. Sol-Gel Science Technology 2, 51-56, (1994).

Recibido: 20-4-97

Aceptado: 15-8-97



Jornadas de Caracterización y Datación Cerámica: Arqueometría e Historia de la Cerámica de Talavera y Puente

Talavera de la Reina
11 y 12 de mayo 1998

ORGANIZAN:

Asociación Provincial de Artesanía y Cerámica de FEPEMTA
Sociedad Española de Cerámica y 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
Metallorschung 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 Jaume I
Castellón, España

G. FANTOZZI

Institut National des Sciences Appliquées
de Lyon
Villeurbanne, Francia

J. M.^a FERNÁNDEZ NAVARRO

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

A. GARCÍA VERDUCH

A.I.C.E.
Castellón, 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 Ciencia de Materiales
Cantoblanco, 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

IAC = International Academy of Ceramics