

Caracterización de la curva de termoluminiscencia del circón a partir de su contenido radiactivo y del análisis térmico diferencial

V. CORRECHER¹, L.M. ROBREDO¹, F.J. VALLE-FUENTES², P. LÓPEZ-ARCE³, J. GARCIA-GUINEA⁴

¹CIEMAT. Madrid, España.

²Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Madrid, España.

³Centro Tecnológico de Toledo. AITEMIN. Toledo, España.

⁴Museo Nac. CC. Naturales (CSIC). Madrid, España.

El circón (ZrSiO_4) es un material que se utiliza habitualmente en la fabricación de refractarios, esmaltes para azulejos, pigmentos, etc. Este mineral tiene un alto contenido radiactivo debido a la presencia de emisores alfa naturales como U y Th. En este trabajo se ha determinado el contenido isotópico de estos radionucleidos (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , ^{228}Th , ^{230}Th y ^{232}Th) utilizando técnicas de separación radioquímicas y cuantificando la actividad mediante espectrometría alfa. Estos radioisótopos naturales producen una irradiación interna en el material cerámico que se manifiesta en sus propiedades luminiscentes lo que implica que pueda ser utilizado con fines dosimétricos. Se ha observado que la curva de termoluminiscencia (TL) del circón muestra una intensidad considerablemente mayor (más de un orden de magnitud) que la de otros silicatos medidos en idénticas condiciones. Los máximos que aparecen en la curva de TL se correlacionan con distintos puntos de inflexión que aparecen en la medida de análisis térmico diferencial (ATD), a 280, 360 y 445°C, lo que indica que estos picos de TL aparecerán como consecuencia de: (1) procesos parciales de transiciones de fase locales y (2) fenómenos de autodifusión iónica y deshidroxilación que se producen durante el calentamiento al realizar la medida.

Palabras clave: Circón, termoluminiscencia, contenido radiactivo, ATD

Characterization of the thermoluminescence curve of zircon by radioactive content and differential thermal analysis

Zircon (ZrSiO_4) is a mineral widely employed in the production of refractories, pigments, glazed tiles etc. The high radioactive content of this mineral stems from the presence of natural alpha emitters as U and Th. The radioactive activity of the ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U , ^{228}Th , ^{230}Th and ^{232}Th radionuclides was measured by alpha spectrometry after isolation by radiochemical techniques. The alpha-emitters uranium and thorium irradiates internally the ceramic modifying the luminescence properties, this involves a potential use for dosimetric purposes. The thermoluminescence (TL) glow curve intensity of zircon is higher than the observed in other aluminosilicates measured under the same conditions. The TL maxima appearing at 280, 360 and 445°C are fairly well correlated with the differential thermal analysis (DTA). It suggests that this TL peaks could be linked to: (1) partial processes of local phase transitions and (2) alkali self-diffusion dehydroxylation phenomena when the sample is heated during the analytical measurement routine.

Keywords: Zircon, thermoluminescence, radioactive content, DTA

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se emplea circón (ZrSiO_4) en la fabricación de diferentes materiales cerámicos como son: refractarios (1, 2), fritas y esmaltes como opacificante (3,4), pigmentos (5), etc. Además, se ha observado que este mineral está presente en diversos materiales cerámicos de origen arqueológico, proporcionándoles propiedades luminiscentes que hacen del circón un material susceptible de ser utilizado como dosímetro de radiación medioambiental especialmente interesante en el campo de la datación (6). En este sentido se ha observado que el circón contiene trazas de emisores alfa, principalmente U y Th que irradian internamente el material cerámico. Esta característica del circón es de gran utilidad para la datación por termoluminiscencia (TL) ya que la determinación de la edad de

una cerámica viene dada principalmente por la dosis interna recibida. La influencia de la dosis externa al material debido a los radioisótopos naturales del medioambiente, es del orden de dos órdenes de magnitud inferior a la dosis interna (7). Este hecho hace que la estimación de la dosis en materiales ricos en circón esté sujeta a menores incertidumbres. En este trabajo se describe: por una parte, un método para la determinación del contenido radiactivo de U y Th empleando espectrometría alfa y por otra, los procesos fisicoquímicos que tienen lugar durante el calentamiento efectuado para la obtención de las curvas de TL, que se han caracterizado por análisis térmico diferencial (ATD).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Caracterización química

2.1.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Los ensayos fueron realizados sobre una muestra de circón procedente de Brasil. La técnica empleada ha sido fluorescencia de rayos X habiéndose utilizado un espectrómetro Phillips modelo PW-2424 con tubo de rayos X de ventana ultrafina y ánodo de rodio (Rh) de alta potencia 2,4 kW. Incorpora el equipo dentro de la cámara espectrométrica un detector de flujo y de centelleo desdoblados. Dispone de tres colimadores de 150, 300 y 700 μm para alta resolución, análisis cuantitativo y análisis de elementos ligeros respectivamente. La reflexión de los rayos X de fluorescencia es llevada a cabo por cinco cristales analizadores de: LiF 220, LiF 200, Ge, PE y Px1, que permiten analizar desde el Oxígeno hasta el Uranio (Tabla I). Finalmente, el espectrómetro dispone de un software analítico muy versátil que permite: análisis cuantitativo corrigiendo las interferencias espectrales y los efectos interelementales con un programa de factores α y análisis cualitativo y semicuantitativo mediante un programa de corrección de dichos efectos por el procedimiento de los parámetros fundamentales (IQ+). Los análisis cualitativo y semicuantitativo de la muestra se realizan en un tiempo inferior a 10 minutos. La muestra normalmente se lleva al espectrómetro (i) pulverizada, compactada y prensada (pastilla), (ii) polvo fundido con un fundente, generalmente, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro (perla), (iii) muestra sin pulverizar y sometida a un proceso de pulido y (iv) eventualmente muestras líquidas.

TABLA I. CONDICIONES DE MEDIDA DE LOS ELEMENTOS ANALIZADOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Elemento	Línea	Cristal	Detector	Colimador (μm)	kV-mA
Si	K α	PE	Flujo	550	30-80
Zr	L α	Ge	Flujo	150	60-40
Hf	L β	LiF220	Flujo	150	60-40
Al	K α	PE	Flujo	550	30-80
Fe	K α	LiF220	Flujo/ Centelleo	150	50-48
Na	K α	Px1	Flujo	550	30-80
Mg	K α	Px1	Flujo	550	30-80
P	K α	Ge	Flujo	150	30-80
K	K α	LiF220	Flujo	150	30-80
Y	K α	LiF220	Centelleo	150	60-40
Th	L α	LiF220	Centelleo	150	60-40
U	L α	LiF220	Centelleo	150	60-40

2.1.2 ANÁLISIS ISOTÓPICO DE U Y Th

En los procedimientos de separación radioquímicos se emplean partes alícuotas de 0,25g de circón molido (tamaño de grano inferior a 90 μm). La muestra se pesa en cápsulas de teflón, añadiendo los trazadores radiactivos ^{229}Th y ^{232}U calibrados por la Unidad de Metrología del CIEMAT.

La puesta en solución del circón se efectúa a partir de un método estándar que se desarrolla en tres etapas: (i) ataque

de $\text{HF}+\text{HNO}_3$ para disolver el esqueleto silicatado, (ii) ataque con HCl para disolver los óxidos de hierro (8) y (iii) ataque con HNO_3 8M para redissolver la muestra y proceder a la separación de Th y U.

El aislamiento del Th se realiza por cromatografía de intercambio aniónico utilizando la resina AG1-X2 (50-100 mesh) de Bio-Rad. 20g de resina, se transfieren a una columna de vidrio y se acondiciona la resina con HNO_3 8M. Se introduce la muestra y se lava la resina con 3x40ml de HNO_3 8M, el eluido (solución A) se recoge ya que contiene el U. Finalmente, se eluye el Th con 4x30ml de HCl 10 M (solución B).

El aislamiento del U se lleva a cabo por cromatografía de intercambio aniónico utilizando la resina AG1-X8 (100-200 mesh) de Bio-Rad y por cromatografía de extracción en fase sólida con la columna preempaquetada UTEVA (100-150 μm) suministrada por Eichrom Industries (9). 20g de la resina AG1-X8, se transfieren a una columna de vidrio y se acondiciona la resina con HCl 10M. La solución A, procedente del paso de columna anterior, se lleva a sequedad y se redissuelve en 50ml de HCl 10M. A continuación se pasa por la columna de resina AG1-X8 y se lava con 3x40ml de HCl 10M. El U se eluye con 4x25ml de HCl 0,5M. Esta disolución se lleva a sequedad y se redissuelve en 15ml de HNO_3 3M (solución C). A continuación se efectúa una purificación final para separar los metales de transición, principalmente Fe, en la columna UTEVA. Esta columna se acondiciona con HNO_3 3M. La solución C se introduce en la columna y se lava con 20ml de HNO_3 3M. Finalmente, el U se eluye con 20ml de HNO_3 0,05M (solución D).

A partir de la solución B, que contiene el Th, y la solución D, que contiene el U, se preparan dos fuentes radiactivas, que permitan la medida por espectrometría alfa, por medio de la técnica de electrodeposición en planchetas de acero inoxidable de 25mm de diámetro (10). La determinación del contenido radiactivo de Th y U se realiza por Espectrometría Alfa, utilizando el equipo integrado Canberra Alpha Analyst (Modelo 7200) con detectores de silicio de Canberra (Modelo A-450-18-AM) con un área activa de 450mm² y resolución expresada como FWHM de 18keV a 5,48MeV.

2.2 Estudio del comportamiento térmico por ATD y TL

Para determinar las transformaciones físico-químicas que se producen en el circón cuando éste es sometido a calentamiento (análisis térmico diferencial, ATD), se empleó un analizador Setaram, Labsys CS 32-CS 332 Controller. Las medidas se obtuvieron en presencia de atmósfera de N_2 empleando una velocidad de calentamiento de 50°C·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500°C.

Las medidas de termoluminiscencia (TL) se efectuaron en un equipo de TL/OSL automatizado modelo TL-DA-12 desarrollado por el Risø National Laboratory de Roskilde, Dinamarca (11). Este lector consta de una unidad principal con portamuestras, horno, irradiador provisto de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ cuya tasa de dosis es 0.021Gy/s calibrada con una fuente gamma de ^{60}Co en un laboratorio de calibración de patrones secundarios (12) y un tubo fotomultiplicador EMI modelo THORN 9635QA. La emisión del circón fue registrada utilizando un filtro azul fabricado por Melles-Griot (FIB002) donde el máximo de emisión está situado en 400 +25 -0 nm, su FWHM es 80±16 y el mínimo de transmitancia es del 60%. Todas las medidas se efectuaron en presencia de nitrógeno y a

una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta una temperatura máxima de 500°C . La muestra fué molida cuidadosamente para evitar triboluminiscencia (13) en un mortero de ágata seleccionando un tamaño de grano inferior a $90\mu\text{m}$. Las partes alícuotas se dispusieron en cantidades de $5,0\pm 0,1$ mg sobre planchas de acero inoxidable para llevar a cabo las medidas de termoluminiscencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización química del circón

El análisis por difracción de rayos X indica que se trata de un circón muy puro, aunque se ha observado la presencia de un pico de poca intensidad a $24,5^{\circ} 2\theta$, que corresponde al más intenso de la circona (Figura 1). El análisis químico corrobora esta apreciación con una concentración de ZrO_2 ligeramente superior a la concentración teórica. Se han analizado los componentes mayoritarios en muestra preparada en forma de perla y los minoritarios en muestra preparada en forma de pastilla con un lecho de ácido bórico debido a la pequeña cantidad de muestra disponible. El material preparado en forma de pastilla se ha utilizado también para practicar el análisis cualitativo; los resultados se muestran en la Tabla II.

TABLA II. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN ÓXIDOS EN % DE LA MUESTRA DE CIRCÓN.

Óxido	%	Óxido	%
SiO_2	32,6	Y_2O_3	0,13
ZrO_2	65,5	ThO_2	0,03
HfO_2	0,74	U_3O_8	0,04
Al_2O_3	0,39	Er_2O_3	0,04
Fe_2O_3	0,47	NiO	Trazas
Na_2O	0,05	ZnO	Trazas
MgO	0,02	Nb_2O_5	Trazas
P_2O_5	0,03	Cr_2O_3	Trazas
K_2O	0,04	Ac_2O_3	Trazas

El procedimiento analítico empleado en la determinación de los diversos isótopos naturales emisores alfa del Th y del U, permite una adecuada separación de estos isótopos, sin interferencias de otros emisores alfa presentes en las cadenas radiactivas de estos radionucleidos. El rendimiento químico, calculado a partir de la actividad del trazador añadida al inicio del proceso y de la actividad medida por espectrometría alfa, indica una correcta separación de la matriz (83 ± 5 % para el ^{229}Th y de 75 ± 7 % para el ^{232}U). Por otra parte, la resolución energética de la espectrometría alfa expresada como FWHM, que es indicativa de la separación entre los picos de los isótopos en el espectro, es muy buena para este tipo de matriz, variando entre 39-65 keV (8)

El contenido radiactivo en los diferentes isótopos estudiados se presenta en la Tabla III. La determinación isotópica permite el estudio del equilibrio radiactivo en las cadenas naturales. En primer lugar se observa a partir de la relación $^{238}\text{U}: ^{235}\text{U} = 22,17$ una composición típica de U de procedencia natural. La relación $^{234}\text{U}: ^{238}\text{U}$ que en muestras con U de procedencia natural y en equilibrio secular presenta un valor de 1, puede variar considerablemente en muestras naturales debido

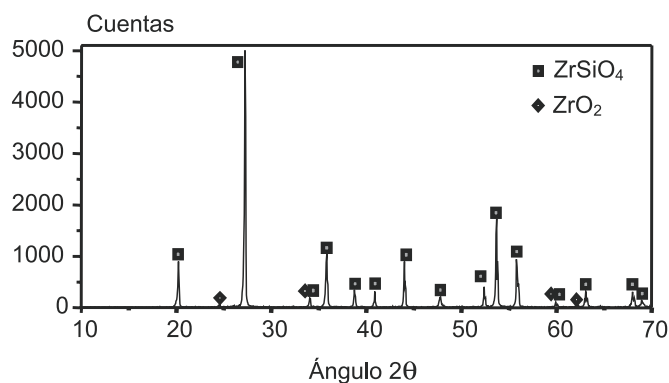


Figura 1. Difractograma de la muestra de circón donde se muestran los picos correspondientes al circón (□) y circona libre (◇).

a efectos de fraccionamiento isotópico por lixiviación, difusión o debido al desplazamiento de los núcleos de retroceso en la desintegración alfa (8 y 14). La relación $^{234}\text{U}: ^{238}\text{U} = 1,27$ y la relación $^{230}\text{Th}: ^{238}\text{U} = 1,24$ indican que la muestra se encuentra en desequilibrio radiactivo. Este tipo de desequilibrio puede atribuirse a un aporte de ^{234}U o de ^{226}Ra (15)

TABLA III. ACTIVIDAD EXPRESADA EN $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ DE MUESTRA DE LOS ISÓTOPOS NATURALES EMISORES ALFA DEL TORIO Y URANIO.

Radioisótopo	Actividad $\pm 2\sigma$ ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
^{232}Th	$281,64 \pm 21,17$
^{230}Th	$359,18 \pm 30,80$
^{228}Th	$313,99 \pm 25,13$
^{238}U	$288,48 \pm 26,68$
^{235}U	$13,01 \pm 2,87$
^{234}U	$366,46 \pm 36,47$

3.2 Estudio del comportamiento térmico del circón por ATD y TL

En la figura 2 se muestra una curva típica de TL natural del circón donde la señal es debida principalmente a la dosis interna del material y a la dosis geológica. En la curva se distinguen 5 máximos que aparecen a 130, 230, 280, 360 y 445°C . El primero de ellos es un máximo típico que aparece en la mayoría de los aluminosilicatos que previamente han sido irradiados con dosis artificiales recientes p.ej. albita, (16) y plagioclasa, (17). En el circón, la aparición de este pico, aislado de los restantes, se debe a la irradiación interna y constante que se produce como consecuencia de la presencia de emisores alfa U y Th (elementos radiactivos naturales) y de los elementos que se forman en la cadena de desintegración que suelen tener una vida media muy corta y no son estables químicamente, lo que dificulta enormemente su detección, y que a su vez son emisores beta o gamma. Esta radiación interna produce un movimiento de álcalis que generan un alto número de pares electrón-hueco en la red; algunos de estos huecos pueden ser capturados formándose centros $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$. Cuando la energía suministrada es suficiente, se produce una recombinación de electrones con los huecos atrapados en posiciones adyacentes a Al/M^+ que reduce el número de compensadores de carga

induciendo la emisión luminiscente de 380nm en los centros $[\text{AlO}_4]^\circ$. Los otros máximos, que aparecen solapados, son componentes que forman la emisión continua que aparece a alta temperatura (a partir de 200°C) donde difícilmente se podrían diferenciar unos de otros si no es recurriendo a un análisis matemático para deconvolucionar la curva utilizando gaussianas. Los resultados obtenidos para la curva representada en la figura 2 se muestran en la Tabla IV. Se aprecia que los máximos que aparecen a 280, 360 y 445°C se correlacionan perfectamente con alteraciones de la red cristalina detectadas por ATD (Figura 3). Estas variaciones podrían estar asociadas a procesos tales como transiciones de fases parciales microestructurales y a reacciones redox que tienen lugar como consecuencia de: (i) el tratamiento térmico a que es sometida la muestra al realizar los análisis térmicos y (ii) a las reacciones de oxidación (p.ej $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) que se produce debido a la irradiación que constantemente se está produciendo internamente por la presencia de U y Th (18). La aparición del otro máximo de TL (a 230°C) podría estar íntimamente ligado a los procesos característicos que se observan en una distribución continua de trampas y que estarían relacionados con: (i) la formación-aniquilación de centros de emisión $[\text{AlO}_4/\text{Metal}]^+$ y $[\text{AlO}_4]$ debido a procesos de autodifusión iónica de álcalis (inducidos térmicamente) a lo largo de diferentes interfases cristalinas y (ii) procesos de deshidroxilación que se produce como consecuencia de una reacción de sustitución del Zr^{4+} en la estructura cristalina: $\text{Zr}^{4+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + (4-n) \text{H}^+ (\text{SiO}_4)^{4-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$. Estableciéndose el equilibrio siguiente(19): $\text{Zr}^{4+} + (\text{SiO}_4)^{4-} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n \text{OH}^- + (4-n) \text{H}_2\text{O}$. Este máximo de TL a 230°C no se correlaciona bien con el análisis de ATD, ya que los picos de ATD están muy solapados con la curva base y son de muy baja intensidad por lo que es probable que la relación entre el máximo de TL a 230°C se deba a la falta de sensibilidad del registro de la curva de ATD donde se observa un mínimo endotérmico a esta temperatura. Además de los cinco picos de TL aquí definidos, es muy probable que parte de la luminiscencia producida podría ser parcialmente debida a la presencia de ZrO_2 libre (20).

TABLA IV. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LOS PICOS DE TL UNA VEZ DECONVULCIONADOS CON GAUSSIANAS

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
Temperatura del máximo (°C)	128,9	230,2	279,6	359,9	445,3
Intensidad del máximo (u.a)	110	2534	2096	2648	614
Área del pico	2592	86068	67521	158640	16974

4. CONCLUSIONES

El análisis químico y la determinación del contenido radiactivo realizados sobre la muestra de circón indican la presencia de una cantidad apreciable de emisores alfa U y Th que son, junto a los elementos que se forman en la cadena de desintegración, los responsables de la aparición del pico de TL que aparece a 130°C. El máximo centrado a 230°C podría relacionarse con los procesos característicos que se observan en una distribución continua de trampas de formación-aniquilación de centros de emisión $[\text{AlO}_4/\text{Metal}]^+$ y $[\text{AlO}_4]$ debido

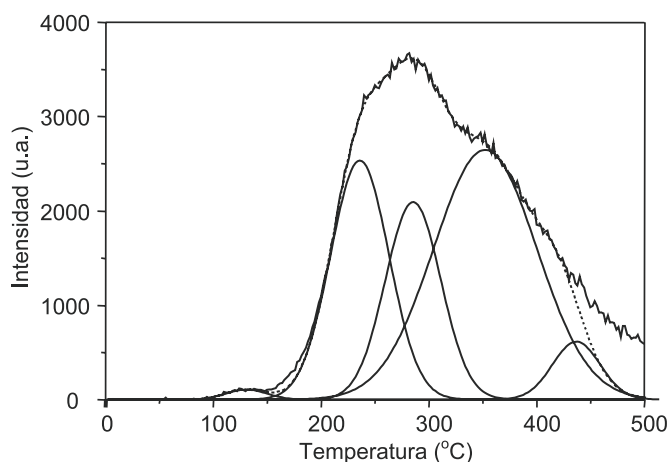


Figura 2. Deconvolución con gaussianas de una curva de termoluminiscencia natural procedente de un circón de Brasil.

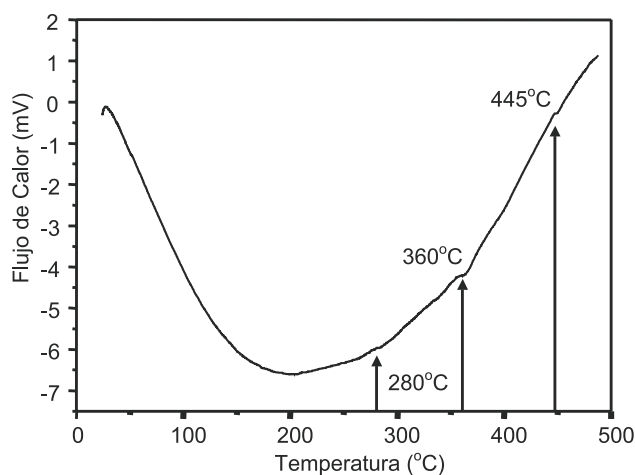


Figura 3. Análisis de ATD de una muestra de circón donde se señalan las temperaturas más significativas.

a la autodifusión iónica de álcalis (inducidos térmicamente) a lo largo de diferentes interfases cristalinas. Los otros máximos de TL que aparecen a 280, 360 y 445°C podrían estar asociados a procesos tales como transiciones de fases parciales microestructurales y a reacciones redox. Estos se correlacionan razonablemente bien con los resultados obtenidos por ATD.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de Ana María González Luján en la determinación isotópica realizada en este trabajo. Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (proyecto BFM2002-00048)

BIBLIOGRAFÍA

1. V.H. Stolt y A. Hilliard. «Zircon refractories». Trans. Brit. Ceram. Soc. 48 [4] 133-143 (1949).
2. W.E. Lee y R.E. Moore. «Evolution of in situ refractories in the 20th century». J. Am. Ceram. Soc. 81 [6] 1385-1410 (1998).
3. L. Taylor. «Zircon in ceramics. A price perspective». Ind. Min. 409 73 (2001).

4. J.L. Amoros, A. Escardino, M.J. Orts y A. Moreno. «Zirconium glazes used in single fired wall tile manufacture». *Brit. Ceram. Trans.* 93 [6] 224-228 (1994).
5. P. Escribano, J. Carda y E. Cordoncillo. «Esmaltes y pigmentos cerámicos». Faenza Editrice Ibérica, S.L. Castellón (España) 2001.
6. A.A. Turkin, H.J. van Es, D.I. Vainshtein y H.W. den Hartog. «Thermoluminescence of zircon: a kinetic model». *J. Phys-Condens. Mat.* 15 [17] 2875-2897 (2003).
7. H.J. Van Es, D.I. Vainshtein, R.J. De Meijer, H.W. Den Hartog, J.F. Donoghue y A. Rozendaal «Mineral zircon: A novel thermoluminescence geochronometer». *Radiat. Eff. Defect. S.* 157 [6-12] 1063-1070 (2002).
8. S.J. Goldstein, J.M. Rodriguez y N. Lujan. «Measurement and application of uranium isotopes for human and environmental monitoring». *Health Phys.* 72 10-18 (1997).
9. E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A.M. Essling, y D. Graczyk. «Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography». *Anal. Chim. Acta* 266 25-37 (1992).
10. L.A. Hallstadius. «A method for the electrodeposition of actinides». *Nucl. Instr. Meth.* 223 266-267 (1984).
11. L. Bøtter-Jensen y G.A.T. Duller. «A new system for measuring OSL from quartz samples». *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 20 549-553 (1992).
12. V. Correcher y A. Delgado. «On the use of natural quartz as transfer dosimeter in retrospective dosimetry». *Radiat. Meas.* 29 411-414 (1998).
13. J. Garcia-Guinea y V. Correcher. «Luminescence spectra of alkali feldspars: Influence of crushing on the ultraviolet emission band». *Spectrosc. Lett.* 33 103-113 (2000).
14. M.R. Krbetschek, U. Rieser, L. Zöller, y J. Heinicke. «Radioactive disequilibria in palaeodosimetric dating of sediments». *Radiat. Meas.* 23 485-489 (1994).
15. M. Fuchs y A. Lang. «OSL dating of coarse-grain fluvial quartz using single-aliquot protocols on sediments from NE Peloponnese, Greece». *Quat. Sci. Rev.* 20 783-787 (2001).
16. V. Correcher, J.M. Gomez-Ros y A. Delgado. «The use of albite as a dosimeter in accident dose reconstruction». *Radiat. Prot. Dosim.* 84 [1-4] 547-549 (1999).
17. V. Correcher, D. Molina y J. Garcia-Guinea. «Effect of radiation on thermoluminescent properties of lava». *Rev. Mex. Fis.* 49 [3] 235-241 (2003).
18. J.A. LaVerne y R.H. Schuler. «Radiolysis of the Fricke dosimeter with Ni-58 and U-238 ions: Response for particles of high linear energy transfer». *J. Phys. Chem.* 100 [39] 16034-16040 (1996).
19. R. Caruba y P. Iacconi. «Les zircons des pegmatites de Narssârssuk (Groënland)-L'eau et les groupements OH dans les zircons métamictes». *Chem. Geol.* 38 [1-2] 75-92 (1983).
20. J.M. Rincon, P. Fernandez y Llopis J. «Characterization of zirconia mullite ceramics by cathodoluminescence technique». *Appl. Phys. A-Mater.* 44 [4] 299-303 (1987).

Recibido: 01.10.03

Aceptado: 27.10.03

