


ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS EXPUESTOS A UN CAMPO DE MICROONDAS

I. GÓMEZ*, J. AGUILAR**

 El desarrollo tecnológico se basa, entre otras cosas, en la implementación de nuevas técnicas de producción cuya función principal es la calidad del producto, acompañado con una disminución en costos energéticos de procesamiento. Partiendo de esta idea, se inicia, a principios de los setenta, una nueva era en el ámbito de fuentes energéticas para el procesamiento de materiales: el uso de las microondas.

Las microondas se definen como el intervalo de longitudes de onda que va desde 0.3 hasta 10^{-3} m, del espectro de radiaciones electromagnéticas. Con un intervalo de frecuencias que varía de 10^9 Hz a 3×10^{11} Hz. Estas ondas también son designadas como de ultraalta frecuencia (UHF) y se producen mediante dispositivos electrónicos. Se emplean en radares y otras formas de telecomunicación, y permiten el estudio del movimiento rotacional de las moléculas.

La ingeniería de microondas como fuente de calentamiento se ha desarrollado principalmente en el área de procesado de alimentos, debido al elemento de composición fundamental en éstos: el agua, en la que el efecto de calentamiento se atribuye a la histéresis producida entre la polarización de la molécula H_2O y el vector campo eléctrico.^{1,2}

Sin embargo, a través de los años se ha generalizado el interés en la utilización de energía de microondas para el procesamiento de otros materiales, integrándose grupos de investigación en diversas áreas como son polímeros, cerámicos y metales.¹⁻⁴

A saber, un criterio para la clasificación de los materiales, de acuerdo a su comportamiento frente

a un campo de microondas, es: reflejantes, absorbentes y transparentes.⁵ Entendiendo que la absorción se manifiesta como una generación de calor en el material, se han propuesto diversas tesis para la explicación física de la absorción de microondas: la rotación bipolar, calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Dependiendo de la sustancia, la respuesta puede ser exclusivamente de un mecanismo o una combinación de ellos.

La rotación bipolar trabaja sobre moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas positivas y negativas espacialmente separadas. Las moléculas expuestas al campo responden rotando sus respectivos polos en la dirección del incremento de la amplitud del campo de microondas. La fricción molecular resultante genera calor instantáneo y uniformemente a través del compuesto.

El calentamiento resistivo se provoca en conductores (o semiconductores) con resistividades relativamente altas. Dos subcategorías de materiales con alta resistividad pueden experimentar este tipo de calentamiento, cuando se exponen a energía de microondas:

1. Los materiales que tienen electrones libres o pares electrón-vacancia. Por ejemplo: el carbón, el carburo de silicio y el silicio grado conductor.

*Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Laboratorio de Vía Húmeda y Sol-Gel. E-mail: mgomez@fcq.uanl.mx

**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL. Programa Doctoral de Ingeniería de Materiales. E-mail: aaguilar@ccr.dsi.uanl.mx

2. Aquellos materiales que tienen un contenido iónico en el cual los iones tienen suficiente libertad de movimiento para generar corriente. Por ejemplo: átomos cargados o radicales en soluciones electrolíticas o en matrices sólidas.

El calentamiento electromagnético ocurre en los materiales con altas propiedades de susceptibilidad magnética y que son expuestos a la energía de microondas. Los polos magnéticos de estos materiales se hacen rotar de una manera análoga a las moléculas polares en campos eléctricos oscilantes. Los óxidos magnéticos son ejemplos de estos materiales.

El calentamiento dieléctrico es una función de rotación bipolar y calentamiento resistivo. Los efectos de relajación, con los voltajes cargados asociados con el campo de microondas, determinan las propiedades dieléctricas y el factor de pérdida dieléctrico (ϵ_r y $\tan\delta$, donde ϵ_r es la permitividad relativa y $\tan\delta$ es el factor de disipación, siendo el ángulo δ una medida de la pérdida de potencia del dieléctrico).

El mecanismo de calentamiento más común en un material sometido a un campo de microondas es la polarización,⁵⁻⁷ matemáticamente este proceso se puede estudiar haciendo una analogía del átomo y sus electrones con una masa y un resorte, de tal forma que para inducirle el máximo de energía es necesario ponerlo 90° fuera de fase, así, si la fuerza motriz es una función coseno, la oscilación tendrá una funcionalidad seno en resonancia, y una funcionalidad adicional coseno a frecuencias mayores o menores de la resonancia.

Ahora bien, se sabe que las propiedades dieléctricas de los materiales son función de la temperatura, y se ha encontrado que, en general, el incremento en constantes dieléctricas con la temperatura se debe principalmente a un incremento en polarizabilidad debido a la expansión volumétrica. El bajo valor del factor de pérdida, a temperatura ambiente en los cerámicos con bajo nivel de absorción, probablemente es provocado por impurezas de las fases cristalinas primarias y secundarias en las uniones de grano y a lo largo de las fronteras de grano, donde el rápido incremento en $\tan\delta$, con el incremento en temperatura comúnmente observado en cerámicos policristalinos, se asocia con una suavización de fases amorfas intergranulares, resultando en un incremento localizado en conductividad eléctrica.⁸

En el área de los materiales cerámicos, los procesos estudiados son dos básicamente: el sinterizado y el secado; el primero debido a la baja profundidad de penetración de la onda en el material^{5,6} y el segundo a la polarización de la molécula del agua con el campo eléctrico.⁷

Uno de los materiales cerámicos estudiados bajo irradiación de microondas es el ZrO_2 , identificándolo como absorbente de microondas.⁹ La obtención de $CaZrO_3$ mediante el calentamiento por microondas de mezclas de $CaCO_3$ y ZrO_2 en polvo se reportó en un trabajo anterior.¹⁰ Para realizar dichos estudios se ha requerido el empleo de un lecho de carbón grafito, con un tiempo aproximado de veinte minutos de exposición en microondas.

Los óxidos de estructura perovskita, como los circonatos, son de considerable interés debido a sus propiedades de conductividad a alta temperatura,¹¹ uno de éstos es el $CaZrO_3$.^{12,13}

Debido al arreglo estructural del $CaZrO_3$, se le puede definir como un material ferroeléctrico, con características de alta permeabilidad dieléctrica, histéresis ferroeléctrica y saturación de polarización,¹⁴ convirtiéndolo en un candidato ideal para absorber microondas.

Ahora bien, cuando una muestra de moléculas se expone a la radiación electromagnética, el campo eléctrico de la radiación ejerce una fuerza variable con el tiempo sobre las cargas eléctricas (electrones y núcleos) de cada molécula. Para tratar la interacción entre la radiación y la materia se utiliza la teoría de la mecánica cuántica, en particular la ecuación de Shrödinger dependiente del tiempo.¹⁵

El tratamiento mecánico cuántico muestra que una molécula en el estado estacionario m , expuesta a la radiación electromagnética, puede absorber un fotón de frecuencia ν y originar una transición a un estado de energía superior n , si la frecuencia de radiación cumple $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$, donde h es la constante de Planck. Esto es la emisión espontánea de radiación.

Exponiendo una molécula en el estado n a radiación electromagnética, cuya frecuencia cumpla $E_n - E_m = h\nu$, aumentará la probabilidad de que la molécula experimente una transición al estado inferior m , con emisión de un fotón de frecuencia ν . La emisión, resultado de la exposición a la radiación electromagnética, se denomina emisión estimulada.

Los estados electrónicos de una molécula están más ampliamente espaciados que los estados vibracionales, los cuales, a su vez, están más am-

pliamente espaciados que los rotacionales. Las transiciones entre estados electrónicos moleculares corresponden a la absorción en la región de infrarrojo; las transiciones rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas.

La energía de la radiación absorbida se disipa en forma de energía traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas, por colisiones intermoleculares, aumentando, por tanto, la temperatura de la muestra.

Así, se tiene que la densidad de potencia (P), donde σ representa la conductividad y E la intensidad del campo eléctrico), la cual se libera sobre una unidad de volumen del material debida a la absorción de la energía electromagnética, es una de las características más generales de la interacción campo-materia. Sin embargo, esta característica está lejos de ser completa y los resultados de la interacción dependen, entre otras cosas, de la partición de energía absorbida entre varios subsistemas que conforman la materia. Cada subsistema se especifica por su propia capacidad de excitarse por el campo electromagnético y por llegar al estado de equilibrio.

Una consecuencia directa de la acción del campo electromagnético sobre el material es la excitación de un estado de desequilibrio, relacionado con el movimiento ordenado de partículas cargadas libres o de enlace. Generalmente, la relajación de este estado, al de equilibrio termodinámico, es un complejo proceso de multifases.

Usualmente, la relajación más rápida se relaciona con el movimiento de cargas (es decir, la extinción de la corriente eléctrica si hay un subsistema de cargas libres en la materia) o la relajación de polarización en el subsistema de cargas de enlace.

El segundo proceso, más lento, es la transición al equilibrio termodinámico local, debido a la relajación de las perturbaciones de la distribución de la energía de Boltzmann.

Finalmente, el proceso más lento es el intercambio térmico que restaura el equilibrio en todo el volumen de la muestra. De acuerdo a los conocimientos de cinética química, este proceso sería el gobernante de la reacción.

Bajo la acción continua de radiación electromagnética, un cierto nivel de excitaciones de desequilibrio se desencadena en la materia y la energía almacenada en cada tipo de excitación de desequilibrio es proporcional a su tiempo de relajación. Los procesos térmicamente activados son gobernados

por la dinámica del espacio-tiempo de un campo de temperaturas, el cual depende a su vez de la distribución de fuentes de calor. En este sentido, el calentamiento con fuentes dispersas en todo el volumen (calentamiento volumétrico) es notablemente diferente al calentamiento convencional.

Según Andrei Gaponov,⁷ se deben cumplir ciertas condiciones para tener un calentamiento volumétrico efectivo:

1. Calentamiento intensivo. De acuerdo a la relación para la densidad de potencia absorbida, la conductividad del material no debe ser nula.
2. Calentamiento interno. Las dimensiones de la muestra (tamaño, masa y densidad) no deben exceder la profundidad de penetración de la onda electromagnética, ya que ésta depende de las propiedades del material.
3. Calentamiento efectivo. Es deseable tener una fracción importante del total de la potencia absorbida en la muestra que será calentada.

Objetivo

Estudiar el comportamiento de los parámetros de cantidad de masa, grado de compactación y nivel de potencia involucrados en el procesamiento de CaZrO_3 bajo un campo de microondas en la frecuencia de 2.45 GHz, y discutir las relaciones entre estos parámetros y la rapidez de calentamiento en función del análisis en cambios de potencia y temperatura.

Procedimiento experimental

La experiencia acumulada en trabajos anteriores^{9,10} permite plantear el diseño de experimentos que aquí se emplea.

Para procesar el circonio (ZrO_2) y el óxido de calcio (CaO) inicialmente se planeó un diseño de experimentos de diagnóstico del tipo 2^i , cuyas variables a considerar se presentan en la tabla I. Las proporciones de mezcla preparadas en todos los experimentos fue la estequiométrica 1:1 molar, con un lecho de grafito de 0.5 g, debido a la necesidad de llevar los reactivos a una temperatura a la cual cambien su comportamiento bajo el campo de microondas y mejoren sus características de absorción. El tiempo de procesado en todos los experimentos fue de diez minutos.

Para el proceso de compactación se empleó una

Tabla I. Variables del diseño de experimentos.

Variable/nivel	Bajo (-)	Alto (+)
A: compactación (Ton/cm ²)	0	1.5
B:Potencia (kW)	1	2
C:masa (g)	8	16

prensa hidráulica, y la aplicación de carga fue uniaxial, dándose un tiempo de diez minutos de aplicación de la fuerza. Las muestras obtenidas tenían forma de disco cuyas dimensiones se presentan en la tabla II. En el caso de las muestras sin compactar, el tamaño corresponde al volumen del crisol utilizado, el cual está fabricado de alta alúmina y cuyas dimensiones son: 3.5 cm de diámetro interno, 5.1 cm de diámetro externo, 3.56 cm de altura, aislado con fibra cerámica para disminuir las pérdidas de calor.

Tabla II. Dimensiones de las muestras compactadas.

Muestra	Diámetro (cm)	Altura(cm)
8 g	2.9	0.45
16 g	2.9	0.89

La medición de temperatura se llevó a cabo mediante pirometría óptica, y las muestras se colocaron dentro de una cavidad resonante, en la posición de $\frac{1}{4} \lambda_g$ (donde λ_g es la longitud de onda en la guía), para asegurar que éstas estuvieran en un máximo del campo eléctrico.

Se utilizó una fuente de microondas de 2.45 GHz de potencia variable hasta de 3 KW, guía de ondas WR284 (7.2 cm x 3.4 cm) con una cavidad multimodo de 25.4 cm x 25.4 cm x 25.4 cm y dispositivos periféricos para monitorear temperatura y potencia reflejada.

La estimación de impedancias del sistema carga-fuente se determinó mediante pruebas iniciales de monitoreo de potencia reflejada y transmitida, dejando la sintonización en un mínimo de potencia reflejada y un máximo de absorción en cada prueba.

Posteriormente se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y de difracción de rayos X para la determinación de fases presentes, tamaño y morfología de grano en cada uno de los experimentos. Asimismo, se determinaron las densidades aparentes de los materiales obtenidos por medio de la técnica de densidad por picnometría, en la cual se utilizó agua destilada como solvente, la temperatura del agua y del ambiente se mantuvo en 25°C. La ecuación que se aplicó es la siguiente:

$$\rho = \left(\frac{W_1 - W_0}{(W_3 - W_0) - (W_2 - W_1)} \right)$$

donde:

W_0 = peso del picnómetro

W_1 = peso de la muestra

W_2 = peso del agua + muestra

W_3 = peso del agua

El análisis por difracción de rayos X de las muestras se llevó a cabo en un difractor modelo D5000, con radiación de cobre y longitud de onda de 1.5418 Å.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las muestras se llevó a cabo después de ser recubiertas con una capa de oro en una cámara de vacío. Para esta caracterización se utilizó un MEB marca LEICA S440, operando a 20kV en el modo de electrones secundarios.

Con los gráficos de datos de potencia reflejada y los fenómenos de absorción se determinó la cantidad de energía absorbida por las muestras y se compararon con los datos térmicos obtenidos.

Resultados y discusión

Después de que se realizaron las corridas experimentales, las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X para confirmar la formación de CaZrO_3 , el cual prácticamente se presentó en todas las muestras, así como la formación de $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$. Los experimentos sobre muestras compactadas presentaron sinterización en el borde y fusión en el centro de las mismas, por otro lado, las muestras sin compactar mostraron fusión total, aun cuando la temperatura alcanzada fue similar en ambos tipos de experimento, indicando esto la

importancia del área superficial expuesta al campo de microondas para la generación de calor, así como un efecto de calentamiento volumétrico.

En la tabla III se presentan los resultados obtenidos en función de la temperatura máxima alcanzada (T_{max}), y se puede observar que las temperaturas más altas se dieron en las muestras tratadas al nivel de potencia alto. En la figura 1 se muestra el gráfico de probabilidad normal de los efectos de los parámetros en la temperatura máxima, y se observa el nivel de potencia como un punto sobresaliente que indica que el nivel de potencia es la variable de mayor efecto.

Aunque el proceso de compactación introduce energía en las muestras,¹⁶ en el presente estudio se observó que el efecto de la compactación no afecta a la densidad aparente. Por otro lado, al analizar los gráficos de tiempo contra temperatura, en las

pruebas de 8 gr tratadas a 2 kW (figura 2) se observa un retraso térmico en la muestra compactada (A4), esto se explica cuando se observa el gráfico de tiempo contra potencia reflejada (figura 3), encontrándose que la muestra compactada (A4) refleja más energía que la no compactada (A3), observándose así un "retraso térmico". Se podría proponer que los tiempos para la activación son más cortos para las muestras no compactadas que para las compactadas, y también para las razones más altas de potencia/masa que para las razones más bajas (2000/8 contra 2000/16). Para interpretar estas diferencias es necesario describir el sistema CaO-ZrO₂ y proponer una fase de reacción. En el diagrama de fases de este sistema¹⁶ se encuentra la existencia de tres compuestos bien definidos: CaZrO₃, CaZr₄O₉ y Ca₆Zr₁₉O₄₄. Las proporciones molares son CaO:ZrO₂ de 1:1, 1:4 y 6:19. La solución sólida incluye proporciones molares tales como 20/80, 15/85 y 134/866. La actividad de CaO en el sistema CaO-ZrO₂, reportado por Tanabe y Nagata,¹⁷ muestra valores bajos comparados con la concentración de CaO. De ahí que se puede inferir el hecho de que el Ca puede entrar en la red del ZrO₂ para formar la solución sólida en las proporciones mencionadas anteriormente. La proporción 15/85 corresponde a la fase (CaO)_{0.15}(ZrO₂)_{0.85}, compuesto obtenido en todos los experimentos.

Este comportamiento está de acuerdo con el calentamiento volumétrico sugerido y se pudo demostrar al observar la formación de grietas, advirtiéndose claramente el inicio de la sinterización en la parte interna, lo cual permite concluir que el centro de las muestras estaba a mayores temperaturas que el borde, lo cual corrobora el calentamiento volumétrico.

Experimento	Presión (kg/cm ²)	Potencia aplicada (W)	Masa (gr)	T _{max} (°C)
1	0	1000	8	430
2	1500	1000	8	400
3	0	2000	8	2210
4	1500	2000	8	2015
5	0	1000	16	610
6	1500	1000	16	220
7	0	2000	16	960
8	1500	2000	16	1280

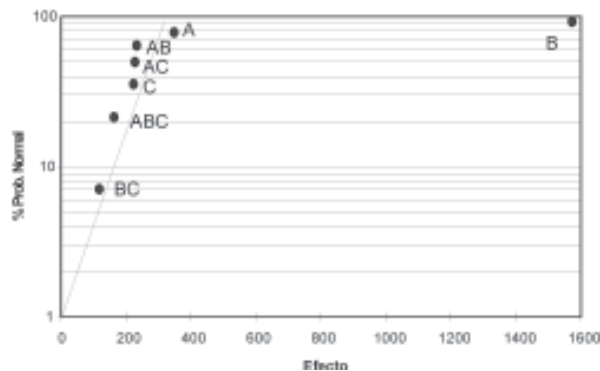


Fig. 1. Gráfico de probabilidad normal de acuerdo a los efectos de las variables e interacciones (A: compactación, B: potencia, C: masa).

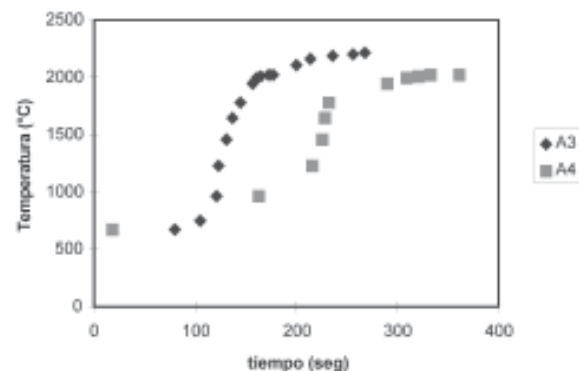


Fig. 2. Gráficos de tiempo contra temperatura de los experimentos a 2 KW de potencia aplicada en muestras de 8 gr compactada (A4) y sin compactar (A3).

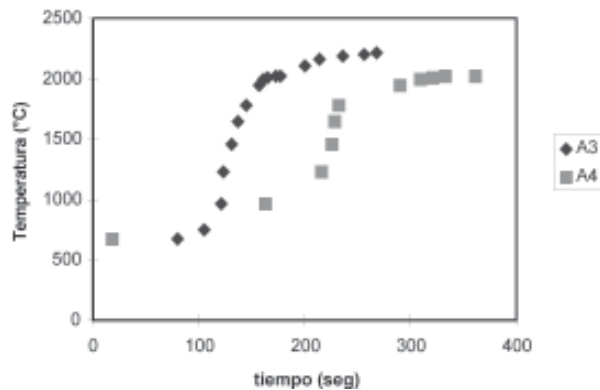


Fig. 3. Gráficos de tiempo contra potencia reflejada de los experimentos a 2 KW de potencia aplicada en muestras de 8 gr compactada (A4) y sin compactar (A3).

Por otra parte, las muestras expuestas a 1 kW no mostraron calentamiento significativo, lo cual no evidenció alguna "temperatura de activación".

Al analizar los difractogramas obtenidos se encontró siempre una fase con quince por ciento molar de óxido de calcio, como se muestra en la figura 4, donde se presenta uno de ellos, obtenido de una de las muestras; Tien¹⁸ reporta que esta fase tiene el mayor nivel de conductividad en todo el rango de temperaturas. Este efecto permite pensar que el mecanismo físico de incremento en conductividad es el responsable de la absorción de microondas en el material, ya que, de acuerdo a la relación de potencia absorbida con la conductividad eléctrica ($P_v = \sigma E^2$), mencionada en la introducción de este trabajo, se puede establecer de manera contundente que el aumento en conductividad de la solución sólida CaO-ZrO₂ cumple con esta relación y permite el calentamiento volumétrico. Es decir, una conductividad efectiva mayor conlleva a una absorción mayor de energía de microondas en la muestra, así, el material no es un buen absorbente de microondas, sino hasta que la solución sólida empieza a aparecer en el sistema de reacción, dando así una contribución de calor por efecto Joule, que calienta la mezcla y promueve una mayor reacción, hasta que se alcanza la fusión. En la muestra no compactada esta solución sólida también se forma, pero de manera más discontinua.

De acuerdo a las figuras 2 y 3, en las que se observa que aun cuando el valor de la potencia reflejada se encuentra en un mínimo, la temperatura se estabiliza en un máximo, lo cual se relaciona con las pérdidas térmicas. Así, debe haber un valor

de potencia aplicada menor a 2 kW a partir de la cual la temperatura máxima sea similar.

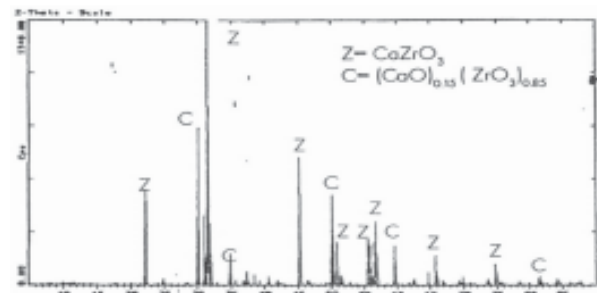


Fig. 4. Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO₃.

Por otro lado, aunque los resultados del análisis del diseño de experimentos muestran que a mayor potencia se logran temperaturas mayores, se realizaron experimentos adicionales a 1.5 kW de potencia, obteniendo resultados en magnífico acuerdo con lo anterior, ya que se alcanzaron las mismas altas temperaturas y se obtuvieron las mismas características morfológicas, así como densidades aparentes (ver tabla IV). La figura 5 presenta los gráficos de temperatura contra potencia reflejada de las pruebas A3 y z7 (2 kW y 1.5 kW, respectivamente) y se observa la curva típica de corrimiento térmico, ya que es clara la necesidad de aplicar un intenso campo eléctrico para iniciar la rampa de calentamiento, este efecto señala la generación de un mecanismo de pérdidas por conducción a altas temperaturas, como lo reportan algunos investigadores,^{5,19} identificándose tres fases: la I y III estables a temperaturas extremas y la II en la que ocurre el corrimiento térmico.

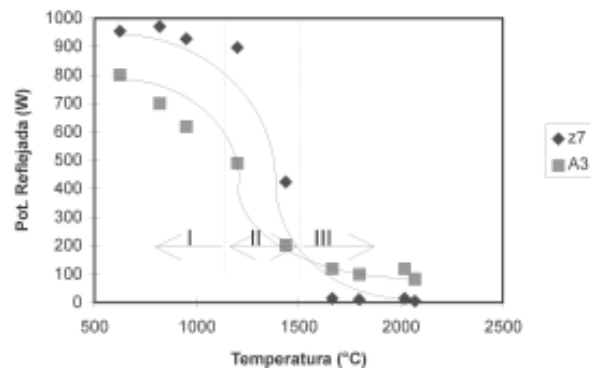


Fig. 5. Gráficos de temperatura contra potencia reflejada en los experimentos 8 gr de masa con potencia aplicada de 2 y 1.5 KW (A3 y z7, respectivamente).

Tabla IV. Densidades aparentes.

Muestra	Densidad
A3	3.56
z7	3.48

En la figura 6 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, donde se puede apreciar una morfología altamente sinterizada con tamaños de grano de 5 a 10 μm , fronteras de grano bien definidos, así como una homogeneidad de morfología.

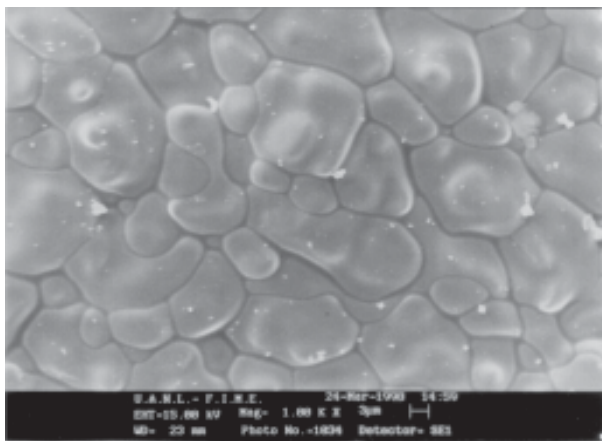


Fig. 6. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra obtenida a 1.5 kW.

Conclusiones

- Se logró sintetizar CaZrO_3 empleando microondas como fuente de energía.
- El parámetro más importante fue el nivel de potencia utilizado.
- El parámetro de compactación no influye en el producto final, pero sí en la evolución térmica.
- La fase $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$, cuya composición está cercana a aquellas en las que la conductividad de una solución CaO-ZrO_2 es máxima en el rango de temperaturas alcanzado, por lo que se concluye que esta fase es la responsable del calentamiento.
- El calentamiento es volumétrico en las condiciones experimentales aquí utilizadas.

Resumen

Este trabajo presenta los resultados acerca de la producción de CaZrO_3 , empleando microondas como fuente de energía. Las muestras se obtuvieron mediante la mezcla de CaO y ZrO_2 , en una razón molar 1:1, variando los parámetros de compactación, nivel de energía y masa. Las muestras obtenidas se analizaron por medio de difracción de rayos X, y se observaron por microscopía electrónica de barrido. El CaZrO_3 se encontró en todas las muestras. Los resultados de temperatura contra potencia reflejada y evolución térmica sugieren un incremento en la conductividad eléctrica de la muestra. Una fase que siempre se encontró en éstas fue el $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$ responsable de este comportamiento. Debido a la naturaleza conductora de la muestra, se obtiene evidencia de un calentamiento volumétrico.

Palabras clave: Microondas, Circonato, CaZrO_3 , $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$.

Abstract

This paper presents the results about the production of CaZrO_3 , using microwaves as an energy source. The samples were obtained by mixing CaO and ZrO_2 powders in the molar ratio 1:1 and varying the pressing pressure, power level, and mass parameters. The samples obtained were analyzed by means of X-ray diffraction, and observed by optical and scanning electron microscopy. CaZrO_3 was found in all the samples. The results of temperature versus reflected power and the thermal evolution suggest an increase in the electric conductivity of the sample. One phase that was always found in the samples was $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$, responsible for this behavior. Despite the conductive nature of the sample, there is evidence of volumetric heating.

Keywords: Microwave processing, Zirconate, CaZrO_3 , $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$.

Referencias

1. Laurel M. Sheppard, Manufacturing Ceramics with Microwaves: The potential for Economical Production, Ceramic Bulletin, Vol 67, No. 10, 1988, pp. 1656-61.
2. Synthesis and Properties of Advanced Materials,

- Edited by Carl McHargue, J.B. Darby, Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga, Kluwer Academic Publishers, 1997.
3. Joseph E. Godwill, Robert J. Schmitt, David A. Purta, New Developments in microwave treatment of steel mill sludges, *Iron and Steel Engineer*, February, 1996, pp. 34-8.
 4. Jacques Thuery, *Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications*, Edited by Edward H. Grant, King's College London, 1992.
 5. Metaxas, R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd, 1993.
 6. G.Roussy, J.A. Pearce, *Foundations and Industrial Applications of microwaves and radio frequency fields*, John Wiley and Sons, 1995.
 7. Andrei V. Gaponov, Grekhov Victor L. Granatshtein, *Applications of High Power Microwaves*, Artech House, 1994.
 8. Robert M. Rose, Lawrence A. Sheppard, John Wulff, *Ciencia de los Materiales IV propiedades electrónicas*, Edit. LIMUSA, 1978.
 9. J. Aguilar, I. Gómez, M. González and J. Morales, Description of the Heating Behavior of Some Ceramic Materials in a Microwave Field, 32nd Microwave Power Symposium, International Microwave Power Institute Ottawa, Canada (Jul. 1997) 38-41.
 10. J. Aguilar, I. Gómez and M. González, Fabrication of Calcium Zirconium Oxide Ceramics by Microwave Processing, 31st Microwave Power Symposium, (Jul. 1996) 100-103.
 11. M. Islam, R. Davies, C. Fisher and A. Chadwick, Defects and Protons in the CaZrO_3 perovskite and $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ Brownmillerite: Computer Modelling and EXAFS Studies, *Solid State Ionics*, 145, 2001, 333-338.
 12. K. Jacob, Discussion of Use of Solid Electrolyte Galvanic Cells to Determine the Activity of CaO in the CaO-ZrO₂ system and Standard Gibbs Free Energies of formation and CaZrO_3 , from CaO and ZrO₂, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B, 1997, 723-725.
 13. S. Yamaguchi, K. Kobashi, T. Higuchi, S. Shin and Y. Iguchi, Electronic Transport Properties and Electronic Structure of InO_{1.5} doped CaZrO_3 , *Solid State Ionics*, 136-137, 2000, 305-311.
 14. A. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Artech House, 1995, 40-46.
 15. Reitz Milford. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. 1^o. Edición, UTEHA, 1981.
 16. *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*, ASM International, 1991.
 17. J. Tanabe and K. Nagata, Use of solid Electrolyte Galvanic Cells to determine the Activity of CaO in the CaO-ZrO₂ system and Standard Gibbs Free Energies of formation and CaZrO_3 from CaO and zrO₂, *metallurgical Transactions B*, 27B, 1996, 658-662.
 18. Tien, Electrical Conductivity in the system ZrO₂- CaZrO_3 , *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 47, No. 9, Sep 1993.
 19. James M. Hill and Timothy R. Marchant, Modelling Microwave Heating, *Appl. Math Modelling*, Vol. 20, January, 1996, pp. 3-15.