

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA - E.G.

Departamento de Geología

**ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL
DE MULLITAS
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Memoria que presenta

F. JAVIER SERRRANO ESTEVE

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



Directores:

Dr. JOSÉ MARÍA AMIGÓ DESCARREGA
Dr. JOAQUÍN BASTIDA CUAIRÁN

Burjassot (València) 1995

Reporto Facultad 445

UMI Number: U607176

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607176

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 7746

DATA 1.VI.95

SIGNATURA
385.T.D

Nº LIBIS: R: 18645367

→ Químicas

29 cms.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

DEPARTAMENT DE GEOLOGIA

Dr. Moliner, 50
46100 BURJASSOT (València)

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE TESIS

Dr. D. *José María AMIGÓ DESCARREGA*,
como director de la Tesis Doctoral:

"ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X"

realizada en el Departamento de Geología de la Universitat de València (E.G.)
por el doctorando *D. F. Javier Serrano Esteve*.

AUTORIZO la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las
condiciones necesarias para su defensa.

En Valencia, a 4 Abril de 1995.

Fdo.: *José María Amigó*



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

DEPARTAMENT DE GEOLOGIA

Dr. Moliner, 50
46100 BURJASSOT (València)

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE TESIS

Dr. D. *Joaquín BASTIDA CUAIRÁN*,
como director de la Tesis Doctoral:

"ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X"

realizada en el Departamento de Geología de la Universitat de València (E.G.)
por el doctorando D. *F. Javier Serrano Esteve*.

AUTORIZO la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las
condiciones necesarias para su defensa.

En Valencia, a 4 Abril de 1995.

Fdo.: *Joaquín Bastida*

*A mi mujer, Carmen,
a Marina
y a la pequeña Elena.*

*"Quisiera concluir con dos observaciones:
hacer una tesis significa divertirse y
la tesis es como el cerdo, todo tiene provecho"*

Umberto Eco (*Cómo se hace una tesis*. Tascabeli Bompiani, 1977)

Agradecimientos

En el momento final de hacer balance de lo que han sido varios años de dedicación a este trabajo, es ineludible recordar a todas aquellas personas e instituciones que han contribuido a hacer realidad lo que comenzó siendo un estimulante proyecto.

Deseo expresar mi gratitud más sincera a los profesores Joaquín Bastida y José María Amigó, quienes me han dirigido con acierto en esta investigación. Sus consejos y sugerencias me han sido de gran ayuda. Su entusiasta colaboración y el interés que en todo momento han mostrado hacia el tema que aquí se trata, han sido para mí un valioso acicate en la consecución de los distintos objetivos que han ido sucediéndose en el transcurso de este trabajo.

Agradezco a Angel Caballero y María Antonia Sainz, del Instituto de Cerámica y Vidrio (Arganda del Rey, Madrid), su inestimable colaboración en este trabajo, que ha sido fundamental en la realización de algunas experiencias. En la discusión de los resultados experimentales ha sido muy importante contar con las opiniones y sugerencias del doctor Angel Caballero.

Quisiera también recordar aquí a Angel Sanz y Marcos Signes, compañeros de estudio, a quienes debo en gran parte el haberme embarcado en esta aventura, siguiendo un camino ya iniciado por ellos bajo la tutela de nuestro profesor Joaquín Bastida. Agradezco a Vicente Esteve, de la Universitat Jaume I (Castellón), sus consejos y el interés mostrado en prestarme cuanta ayuda le solicité.

No me olvido de mis compañeros, los geólogos, Angel López, Said Ratbi, T. Younis y Rosa Martínez, cuya cercana presencia ha contribuido a crear un inmejorable clima de trabajo.

Agradezco a la Conselleria de Educació i Ciència, la concesión de una licencia de estudios durante el curso 1994-95, que me ha permitido descansar de mi tarea docente habitual para dedicarme a la finalización del trabajo que se recoge en esta memoria.

Por último, quiero manifestar que este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de Carmen, mi mujer. Sin su constante apoyo y su actitud siempre generosa, todo hubiera sido más difícil. También agradezco a mi familia, especialmente a mis padres, todas las palabras de ánimo con las que desde el primer momento me han ayudado.



"Ley de Anderson: No he visto todavía un problema, por complicado que sea, que al ser enfocado en la forma correcta, no se vuelva todavía más complicado".

[en: Paul Dickson (1978). *The Official Rules*. Delacorte Press].

Introducción

Esta memoria recoge un trabajo de investigación que ha consistido en el estudio microestructural de mullita empleando métodos que analizan el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X. La aplicación de tales métodos a un conjunto de muestras obtenidas mediante varios procedimientos ha permitido obtener el tamaño promedio de los dominios de difracción coherente o *crystalitos*, estimado a lo largo de distintas direcciones cristalográficas.

Los resultados que se presentan tienen implicaciones en el conocimiento de los procesos de formación de mullita, principalmente en aspectos tales como la influencia de los materiales de partida, la nucleación y crecimiento de los cristales de mullita, su morfología y cómo ésta se encuentra afectada por distintos factores (como la estructura de la mullita o las condiciones de síntesis) etc. Estos aspectos y algunos otros son discutidos en esta memoria.

Organización

La memoria se encuentra dividida en 8 capítulos, dos de los cuales (I y V) son teóricos.

- En el capítulo I se presenta una revisión bibliográfica sobre aspectos esenciales relacionados con el conocimiento de la mullita, y que se han considerado de relevancia para nuestro estudio.
- El capítulo II explicita los objetivos que se han perseguido en este trabajo.
- En los capítulos III y IV se ofrecen detalles de índole experimental (muestras estudiadas, instrumentación, etc.).
- El capítulo V está dedicado íntegramente a comentar los métodos que se han empleado en el tratamiento de los datos obtenidos por difracción de rayos X, es decir, los métodos que analizan el ensanchamiento de los picos de difrac-



ción. En este capítulo se presenta un esquema del procedimiento seguido en la obtención de datos microestructurales.

- En el capítulo VI se recogen los resultados principales que se han obtenido en nuestro estudio.

- El capítulo VII ofrece la discusión de los datos presentados, y sus implicaciones con relación a la información recopilada previamente.

- Finalmente las conclusiones principales que se derivan de nuestro estudio pueden encontrarse en el capítulo VIII.

ÍNDICE

I.	MULLITA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	
A.	Introducción	3
B.	Composición y estructura de la mullita	6
C.	Métodos de síntesis de mullitas	19
C.1	Mezcla convencional de polvos	21
C.2	Técnicas coloidales	25
C.3	Mezcla de disoluciones	29
C.4	Otras técnicas	34
C.5	Influencia de los materiales de partida en los procesos de mullitización	35
D.	Transformación térmica de caolinitas. Procesos de mullitización	40
D.1	Introducción	40
D.2	Revisión bibliográfica	43
D.3	Mullita primaria y mullita secundaria	52
D.4	Influencia de la cristalinidad de la caolinita	54
D.5	Mullitización de arcillas illíticas	56
E.	Crecimiento cristalino en procesos de mullitización	59
E.1	Mecanismos de reacción	59
E.2	Morfología de los cristales de mullita	62
E.3	Efecto de las impurezas sobre los procesos de mullitización	67
E.4	Estudio del crecimiento cristalino mediante la estimación de los tamaños de cristalito por DRX	68
F.	Mullitas naturales	69

II.	OBJETIVOS	75
III.	MUESTRAS ESTUDIADAS	
A.	Muestras obtenidas por transformación térmica de caolines	82
B.	Mullitas de alta temperatura obtenidas por otros métodos	85
C.	Mullitas naturales	86
IV.	INSTRUMENTACIÓN Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	
A.	Obtención de muestras	89
B.	Difracción de rayos X	
B.1	Equipo de trabajo	91
B.2	Adquisición de datos	93
V.	TRATAMIENTO DE DATOS	
A.	Introducción	99
B.	Análisis microestructural por DRX	
B.1	Concepto de microestructura en DRX	101
B.2	Descripción de los perfiles experimentales de DRX	106
B.3	Consideraciones previas al análisis microestructural	113
C.	Métodos de análisis microestructural	
C.1	Clasificación general	116
C.2	Método de Williamson y Hall (1953)	118
C.3	Método de Warren y Averbach (1950)	120
C.4	Método de la función de Voigt (1982)	124
D.	<i>Modelado</i> de los perfiles de difracción	127

E.	Estimación de la cristalinidad de caolinitas	136
F.	Programas utilizados	
F.1	Tratamiento de los registros de DRX	139
F.2	Estimación de la morfología cristalina	143
VI.	RESULTADOS	
A.	Caracterización de las materias primas utilizadas	
A.1	Análisis mineralógicos por DRX	147
A.2	Análisis microestructural de caolinitas	150
A.3	Análisis térmico diferencial (ATD)	153
A.4	Granulometrías	153
B.	Análisis mineralógicos por DRX de las muestras estudiadas	
B.1	Análisis cualitativos	157
B.1.a	Muestras obtenidas mediante calcinación de caolines	157
B.1.b	Otras muestras	169
B.2	Estimación relativa de la cantidad de mullita presente en las muestras estudiadas	173
C.	Análisis microestructural de mullitas	
C.1	Consideraciones previas	179
C.2	Mullitas obtenidas por transformación térmica de caolines	185
C.2.a	Parámetros característicos de los perfiles	186
C.2.a.1	Reflexiones 110-220	186
C.2.a.2	Otras reflexiones	195
C.2.b	Evolución del parámetro FWHM según las condiciones de síntesis	211
C.2.c	Parámetros microestructurales	216
C.2.c.1	Dirección [110]	216
C.2.c.2	Otras direcciones	217
C.3	Otras mullitas	233
C.3.a	Parámetros característicos de los perfiles	233
C.3.a.1	Reflexiones 110-220	233
C.3.a.2	Otras reflexiones	236



C.3.b	Parámetros microestructurales	242
C.4	Comportamiento de los índices de acuerdo	246
D.	Composición química de las mullitas estudiadas	
D.1	Determinación de parámetros de celda y empleo de la ecuación de Cameron (1977)	253
D.2	Empleo del método de Ban y Okada (1992)	256
E.	Microscopía electrónica	261
VII.	DISCUSIÓN	
A.	Evaluación de los parámetros microestructurales obtenidos	269
B.	Estudio del crecimiento cristalino	
B.1	Consideraciones generales	272
B.2	Velocidades de crecimiento cristalino	283
B.3	Procesos simultáneos	296
C.	Análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210	302
D.	Aproximación a la morfología de los dominios	314
E.	Mullitas naturales	332
VIII.	CONCLUSIONES	339
	BIBLIOGRAFÍA	345
	ANEXOS	361

Principales abreviaturas utilizadas en el texto.

DRX	Difracción de rayos X
DDRX	Difracción dinámica de rayos X
DP	Difracción de polvo
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
FAP	Función analítica de perfil
FWHM	Anchura a media altura, en un pico de difracción (<i>Full-Width at Half-Maximum</i>)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
HREM	Microscopía electrónica de alta resolución (<i>High-Resolution Electron Microscopy</i>)
NMR	Resonancia magnética nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
BET	Método de medida del área superficial específica de partícula (iniciales de: <i>Brunauer, Emmet y Teller</i>)
ATD	Análisis térmico diferencial

-I-

**MULLITA:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

A. INTRODUCCIÓN.

Cronología de las investigaciones sobre mullita.

Las fases de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ juegan un importante papel en cerámica técnica y tradicional. Entre las fases anhidras, el grupo de los minerales de la sillimanita (sillimanita, andalucita y cianita) y la mullita son bien conocidos por su importancia en refractarios. Mientras que los primeros son fases de alta presión, la mullita es la única fase cristalina estable a presión normal en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este compuesto, la fase cristalina más común en los materiales cerámicos, ha recibido en los últimos años una particular atención debido a sus especiales propiedades físicas y químicas, que lo convierten en un importante material para muchos productos industriales (baja expansión térmica, buena estabilidad térmica y química ,etc). Sin embargo, la importancia de la mullita como componente de materiales cerámicos no fue reconocida hasta la publicación del trabajo de Bowen y Greig (1924) sobre el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este hecho pudo deberse a dos factores: (i) la mullita es un mineral muy raro en la naturaleza, (ii) aunque la mullita es un producto de reacción muy común para muchos silicatos de aluminio a altas temperaturas (> 1000 °C), se identificó inicialmente en los primeros trabajos como sillimanita, debido a la similitud de sus estructuras.

La mullita recibe su nombre de la isla de Mull, situada en los *highlands* del norte de Escocia (Reino Unido), donde se encuentra en estado natural como producto de reacción de arcillas en zonas de anterior actividad volcánica [Deer *et al.*, 1966].

El conocimiento científico-tecnológico de la mullita se ha desarrollado cronológicamente a lo largo de tres etapas. En un primer periodo, desde 1924 hasta 1950, el cuerpo principal de la actividad investigadora estuvo centrado en la caracterización estructural de la mullita con relación a los minerales del grupo de la sillimanita. Muchos de los principales estudios de este periodo pueden encontrarse en la extensa revisión bibliográfica de Grofcsik y Tamas (1961). En el segundo periodo, cuyo inicio se puede fijar en 1950, los trabajos de Bauer *et al.* (1950) sobre el crecimiento de los primeros monocristales de mullita mediante el método de Verneuil, arrojaron dudas acerca de la fusión incongruente de la mullita, establecida por Bowen y Greig en 1924. Esta circunstancia orientó los trabajos hacia una larga serie de estudios sobre equilibrios de fase en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los aspectos más relevantes de esta segunda etapa fueron revisados en el trabajo de Davis y Pask (1971). Aunque los estudios sobre equilibrios de fase, todavía hoy suscitan interés, en el tercer periodo que comienza a

mediados de la década de los setenta, el énfasis de la investigación se desvió claramente hacia el desarrollo de la mullita como cerámica avanzada destinada a aplicaciones ópticas, estructurales y electrónicas. El inicio de esta tercera etapa podría coincidir con el trabajo de Dokko *et al.* (1977) en el que se mostraba, utilizando monocristales a 1500 °C, que la mullita no se deformaba plásticamente con tensiones superiores a 876 MPa.

Muchos de los avances correspondientes a la tercera etapa de las investigaciones fueron analizados en la Primera Conferencia Internacional sobre Mullita, celebrada en Tokyo (Japón), en noviembre de 1987 [Somiya *et al.*, 1990].

Propiedades y aplicaciones de la mullita.

La importancia creciente que tienen la mullita en múltiples aplicaciones industriales está justificada por sus propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas [Aksay *et al.*, 1991].

La mullita no se considera un buen material para aplicaciones que requieran alta resistencia a bajas temperaturas; sin embargo, para aplicaciones de alta temperatura, las cualidades de la mullita han sido ampliamente reconocidas desde el trabajo de Dokko *et al.* (1977). En este sentido, estudios más recientes han puesto de manifiesto que la mullita puede retener su resistencia mecánica hasta temperaturas del orden de los 1500 °C [Mah y Mazdiyasi, 1983; Ismail *et al.*, 1987]. Además, la mullita presenta un elevado punto de fusión (1814 °C), bajo coeficiente de dilatación, pequeña conductividad térmica, gran resistencia al ataque por ácidos (estabilidad química), gran resistencia al choque térmico y elevada resistencia al *creep*.

Todas estas propiedades hacen de la mullita un material único para aplicaciones de alta temperatura, no sólo como material puro (monofase), sino también como material matriz en el desarrollo de composites de alta temperatura. El conocimiento del papel que juegan las características microestructurales en la resistencia mecánica a alta temperatura y en la propagación y crecimiento de defectos, es esencial en la investigación actual sobre las posibilidades tecnológicas de estos materiales.

Atendiendo a las características mencionadas, la mullita se utiliza de forma habitual -como es bien conocido- en refractarios (revestimiento de hornos, protección de tubos pirométricos, etc.) [Norton, 1968]. Otras aplicaciones se refieren a su empleo como material de *ingeniería cerámica* destinado a trabajos de alta temperatura (componentes aeroespaciales, motores, turbinas, etc.) en los que puede competir ventajosamente frente a superaleaciones metálicas o cerámicas nitrogenadas avanzadas.

Por lo que se refiere a las propiedades ópticas, mencionaremos la capacidad que presenta la mullita de ser transparente a la radiación infrarroja (IR) en una porción del espectro (λ entre 3 y 5 μm) que posibilita su empleo como material *ventana* en entornos químicamente agresivos o de altas temperaturas [Prochazka y Klug, 1983].

En cuanto a las propiedades electrónicas, la mullita presenta una constante dieléctrica relativamente baja. Esta propiedad unida a otras requeridas para tal fin, permite que materiales cerámicos basados en mullita sean empleados como sustrato para circuitos (chips) en la industria de componentes informáticos [Tummala, 1991].

Para finalizar, comentaremos las aplicaciones de materiales naturales de composición mullítica. Dadas sus características, similares a las chamotas (arcillas caoliníferas calcinadas), estos materiales pueden ser utilizados: a) en hormigones refractarios, b) como materiales filtrantes para separación líquido-líquido, c) como árido de trituración para carreteras y balasto, d) como catalizadores, e) como cargas para plásticos y en pinturas para carreteras [Geinaert, 1979; Skinner, 1971].

B. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LA MULLITA.

En el trabajo clásico de Bowen y Greig (1924) la mullita fue identificada por primera vez como una fase diferenciada en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, estableciéndose que su composición debía ser muy próxima a la que se deriva de la simple fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Sin embargo, a pesar de esta primera e importante aproximación, la cuestión de la composición de la mullita ha estado rodeada de un cierto grado de confusión durante varias décadas, como se verá a continuación.

Con posterioridad al trabajo de Bowen y Greig, algunos investigadores como Rooksby y Partridge (1939) obtuvieron mullitas sintéticas cuya composición variaba entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (72 y 78 % en peso de Al_2O_3 , respectivamente). En este trabajo y en otros como el de Neuhaus y Richartz (1958) se estableció la existencia de una solución sólida completa entre las variedades $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Rooksby y Partridge designaron como α -mullita y β -mullita a los términos extremos de esta serie continua, es decir a las mullitas de composición $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (abreviadamente 3:2 y 2:1). Estos mismos investigadores reservaron el nombre de γ -mullita para mullitas naturales conteniendo Fe_2O_3 y TiO_2 en solución sólida.

Bárta y Bárta (1956) empleando el método de fusión a la llama obtuvieron muestras de composición variable entre $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Estos investigadores introdujeron el término *praguíta* para designar la muestra de composición 2:1, a pesar de que ésta no mostraba propiedades diferentes a la β -mullita de Rooksby y Partridge.

Como se ha visto en los trabajos comentados, el empleo de términos específicos diferentes para designar las mullitas de diferente composición observada, denota en cierto modo el grado de confusión existente sobre este aspecto. No hay que olvidar, por otra parte, que los investigadores citados desconocían la estructura de la mullita, que fue resuelta por primera vez por Sadanaga *et al.* (1962). No obstante, la primera aproximación a la estructura de la mullita se debe a Taylor (1932), quien admitiendo la similitud de estructuras entre la sillimanita y la mullita, indicó que la mullita podría diferir de la sillimanita en la manera en que los iones Al^{3+} y Si^{4+} se distribuyen en posiciones tetraédricas enlazando columnas continuas de octaedros AlO_6 .

En trabajos posteriores a 1962, aún se aprecia una tendencia a distinguir dos tipos de mullitas:

- mullita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formada por reacción en estado sólido [Mazdiyasni y Brown, 1972]
- mullita 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), formada a partir de material fundido [Aksay y Pask, 1975]

Se estimó que la mullita 3:2 tenía como límite de composición de su solución sólida un 63 % molar en Al_2O_3 , mientras que la mullita 2:1 cristalizaba con un contenido ≤ 74 % molar en Al_2O_3 . La variedad 3:2 fue considerada por algunos investigadores estable con relación a la 2:1 (metastable), mientras que para otros cada una de estas *variedades* es simplemente un miembro de una serie continua formada por una solución sólida cuya composición varía con la temperatura de cristalización.

Por otra parte, la relación de los parámetros de celda de la mullita con su composición, ha sido también un tema controvertido. Algunos de los primeros trabajos sobre este aspecto [Trömel *et al.*, 1957; Gelsdorf *et al.*, 1961; Majumdar y Welch, 1963] sugerían la existencia de una relación directa entre los parámetros de celda y la composición. Según algunos investigadores [Aramaki y Roy, 1962; Aksay y Pask, 1975] las variaciones observadas en los valores de los parámetros de celda pueden ser explicadas en términos de variaciones en el grado de orden estructural Al-Si. Según este punto de vista, la variedad de mullita 2:1 sería desordenada, mientras que la 3:2 sería ordenada. Tal suposición, sin embargo, estaba en desacuerdo con los resultados obtenidos por Agrell y Smith (1960) quienes en un estudio de DRX sobre monocristal observaron en una mullita 2:1 agudas reflexiones subsidiarias de difracción de rayos X, cuya presencia denota la existencia de una *superestructura* en la mullita (en contraposición a las reflexiones extra de la mullita común, que eran difusas) lo cual indicaría un alto grado de orden (Agrell y Smith denominaron S-mullita a esta muestra).

Cameron (1977) abordó el problema de la composición de la mullita y la relación entre parámetros de celda y composición, basándose en los trabajos previos mencionados. Este autor llegó a la conclusión de que la mullita, independientemente del método de síntesis escogido, presenta las características de una simple solución sólida. Así, los parámetros de celda varían suavemente con el contenido en Al_2O_3 y no hay evidencias que indiquen diferencias fundamentales entre las mullitas 3:2 y 2:1, cuya distinción sería por tanto innecesaria. El trabajo de Cameron, referencia obligada en la bibliografía sobre mullita, presentaba además un método para determinar la composición de la mullita a partir del parámetro de celda a obtenido mediante datos de difracción de rayos X. Este método, bien conocido y frecuentemente utilizado por investigadores de este campo, consiste en el empleo de una función lineal obtenida a partir del ajuste de datos experimentales que representan a vs % Al_2O_3 . Esta ecuación, deducida de los datos presentados en el citado trabajo es la siguiente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (\% molar)} = 174,99 \cdot a(\text{\AA}) - 1259,8$$

Antes de pasar a comentar la estructura de la mullita, haremos una breve mención del diagrama de fases sílice-alúmina, y la posición que en él ocupa la mullita. El sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es uno de los sistemas binarios más importantes para el estudio de los materiales cerámicos, y todavía hoy sigue suscitando cierta controversia principalmente en torno a dos puntos:

- (1) comportamiento de la mullita en el punto de fusión
- (2) rango de solución sólida de la fase mullita

El primer diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue publicado por Shepherd, Rankin y Wright (1909). En él se contemplaba -incorrectamente- la formación de sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) con fusión congruente a 1816 °C. El trabajo ya mencionado de Bowen y Greig indicaba por primera vez la existencia de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) como único compuesto binario, atribuyéndole fusión incongruente (la mullita se disociaría a 1810 °C en corindón y en un líquido formado por un 55 % de alúmina y un 45 % de sílice). Los trabajos posteriores sobre este tema han sido muy numerosos y han dado lugar a resultados al parecer contradictorios. Así por ejemplo, se han publicado estudios indicando alternativamente fusión incongruente y fusión congruente para la mullita. Pueden consultarse en este sentido algunas de las revisiones bibliográficas publicadas sobre este aspecto [Pask, 1990; Aksay *et al.*, 1991]. Según el criterio de Pask (1990), lo más lógico sería considerar que prácticamente todos los diagramas de fase publicados son experimentalmente correctos, y las diferencias encontradas habría que atribuir las a que sólo un *juego* de datos es estable termodinámicamente, siendo los demás metastables.

En la Figura 1 se presentan dos de los diagramas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ más conocidos, el de Aramaki y Roy (1962) y el de Aksay y Pask (1975). Según el primero, la mullita funde congruentemente. El diagrama de Aksay y Pask muestra en cambio un buen acuerdo con los datos de Bowen y Greig y de él se deduce fusión incongruente para la mullita. En este sentido apuntan también los resultados obtenidos por Klug, Prochazka y Doremus (1987) quienes proponen un nuevo diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos autores obtienen además a partir de sus datos experimentales una representación de a vs $\% \text{Al}_2\text{O}_3$, de la que se deduce un buen acuerdo con la ecuación de Cameron (1977).

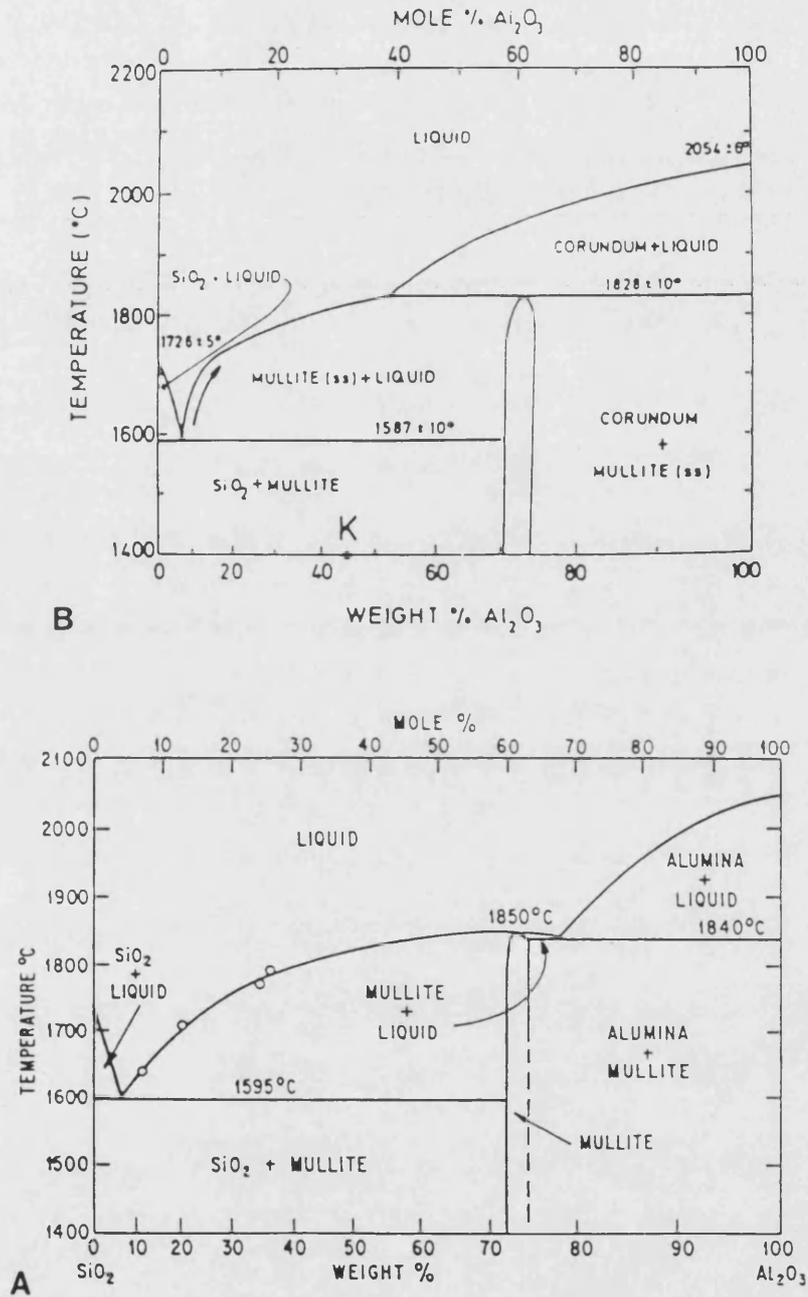


Figura 1. Diagramas del sistema SiO₂-Al₂O₃ propuestos por: a) Aramaki y Roy (1962); b) Aksay y Pask (1975) (el punto K corresponde a la composición de la metacaolinita).

Estructuralmente la mullita puede considerarse un mineral relacionado con la andalucita y la sillimanita, dos de los tres polimorfos de los silicatos de aluminio de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (cianita, andalucita y sillimanita). La mullita, a diferencia de la sillimanita y la andalucita, se caracteriza por tener una estructura cristalina algo desordenada y una composición variable entre $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Por otra parte, la mullita puede obtenerse mediante transformación térmica de cualquiera de los tres polimorfos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \Rightarrow \text{mullita} + \text{SiO}_2$).

La similitud de estructuras entre la mullita y la sillimanita produjo inicialmente confusión en la identificación de ambos minerales. Esta semejanza estructural hace que habitualmente, la estructura de la mullita se explique siempre como una derivación de la estructura de la sillimanita. Este criterio es el que se mantiene en la exposición que sigue.

La estructura de la sillimanita es similar, en muchos aspectos a la de la andalucita. Es también rómbica, pero cristaliza en el grupo espacial $Pbnm$. La mitad de los Al ocupan una cadena de octaedros compartiendo aristas que se extiende a lo largo del eje c . Los otros átomos de Al están coordinados tetraédricamente, como lo están los átomos de Si. Los tetraedros grandes están ocupados por Al y los pequeños por Si. El enlace lateral entre las cadenas de octaedros se hace mediante las dobles cadenas de tetraedros. La fórmula estructural de la sillimanita resulta ser así ${}^{vi}\text{Al}{}^{iv}\text{Al}{}^{iv}\text{SiO}_3$ (vi y iv indican coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente). En la Figura 2 se presenta la estructura de la sillimanita esquemáticamente.

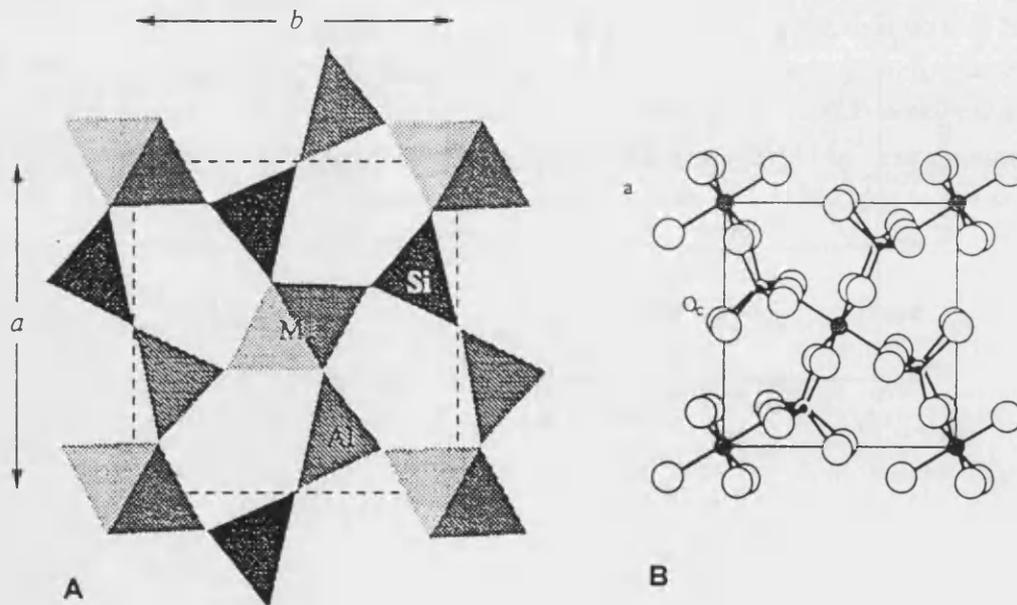


Figura 2. Estructura de la sillimanita vista a lo largo del eje c . a) mostrando poliedros de coordinación b) mostrando la disposición de los átomos.

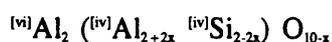
La disposición completamente ordenada de los átomos tetraédricos en la sillimanita requiere una alternancia perfecta de los tetraedros de Si y de Al (los tetraedros conteniendo Al no comparten vértices entre sí). Existen dos variedades morfológicas de la sillimanita: la *sillimanita* como tal, que aparece con una morfología de bloques, y la llamada *fibrolita* que es una variedad fibrosa de grano fino.

Para obtener la estructura de la mullita a partir de la disposición atómica de la sillimanita, primero imaginemos que la distribución Al-Si en la sillimanita se vuelve completamente desordenada. A continuación, algunos de los Si, en posiciones tetraédricas, son reemplazados aleatoriamente por Al, para poder obtener la proporción correcta $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (la proporción Al:Si es mayor en la mullita que en la sillimanita), y algunos átomos de oxígeno se deben perder para compensar la disminución de carga positiva. El proceso queda esquematizado como sigue:



Como resultado de este intercambio, en la estructura de la mullita existen vacantes (\square) de átomos de oxígeno. Los átomos que se eliminan parcialmente, O_c , son los que sirven de enlace (oxígeno *punte*) entre los tetraedros AlO_4 y SiO_4 (átomos O(3) en la celda unidad promedio de la mullita). La presencia de una vacante de O implica que las posiciones tetraédricas adyacentes, T, tendrán únicamente tres átomos de oxígeno coordinados, por lo que se produce un reajuste catiónico desde las posiciones T a las T^* (Figura 3). Con objeto de mantener una coordinación razonablemente tetraédrica en las posiciones T^* , los átomos de oxígeno *punte* de los grupos T-O-T contiguos se desplazan hacia las posiciones T^* para formar un grupo $\text{T}_2\text{T}^*\text{O}$. La nueva posición ocupada por estos átomos de oxígeno es O_c^* .

Teniendo en cuenta el intercambio iónico comentado, la composición de la mullita viene dada por esta fórmula:



donde x representa el número de átomos de oxígeno O_c perdidos por celda unidad promedio.

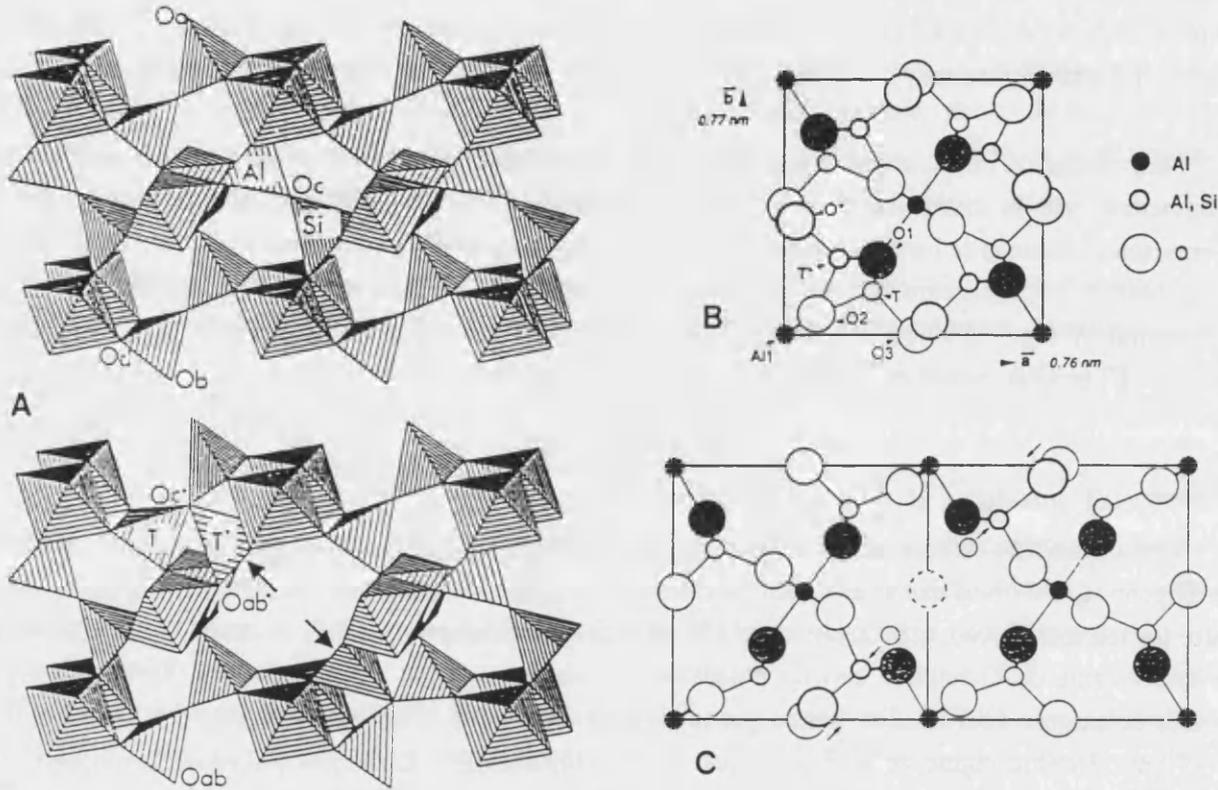


Figura 3. a) Estructura de la sillimanita proyectada a lo largo del eje c mostrando la posición de O_c y configuración local en la mullita alrededor de una vacante de oxígeno eliminado de la posición O_c . [según *Angel et al., 1991*]. Proyecciones [001] de la estructura de la mullita [según *Epicier et al., 1990*]: b) celda unidad promedio, c) modelo de desplazamientos atómicos (señalados con flechas) en torno a una vacante de oxígeno. [Los átomos sombreados corresponden a aquellos localizados a $z = 0$]

De acuerdo con la fórmula de la mullita, este aluminosilicato puede considerarse una solución sólida cuya composición se admite que varía, aproximadamente, desde $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ hasta $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. El cociente Al_2O_3/SiO_2 (designado aquí como A:S) puede relacionarse con el valor de x en la fórmula de la mullita mediante estas expresiones:

$$x = 2 \frac{[A:S] - 1}{2[A:S] + 1} \quad \text{y} \quad [A:S] = \frac{1+x/2}{1-x}$$

El valor de x puede oscilar, en principio, desde 0, correspondiente a la sillimanita Al_2SiO_5 , hasta 1, correspondiente al Al_2O_3 . Cuando $x = 0,25$ la composición A:S resultante es 3:2, para $x = 0,4$ el valor de A:S es 2:1, y para $x = 0,57$ se obtiene una composición A:S = 3:1. Por otra parte, la fracción de vacantes en la posición O_c es $x/2$ en términos de la fórmula general, es decir, en una mullita 3:2 con $x = 0,4$ deben haberse eliminado teóricamente un 20 % de átomos O_c .

En la Figura 4 se comparan las estructuras de la sillimanita y de la mullita mostrando la diferencia existente en las cadenas dobles de tetraedros SiO_4 y AlO_4 . Nótese cómo el orden Al,Si a lo largo de la cadena se ha perdido en la mullita y además aparecen átomos adicionales de Al junto a las vacantes de átomos de oxígeno puente.

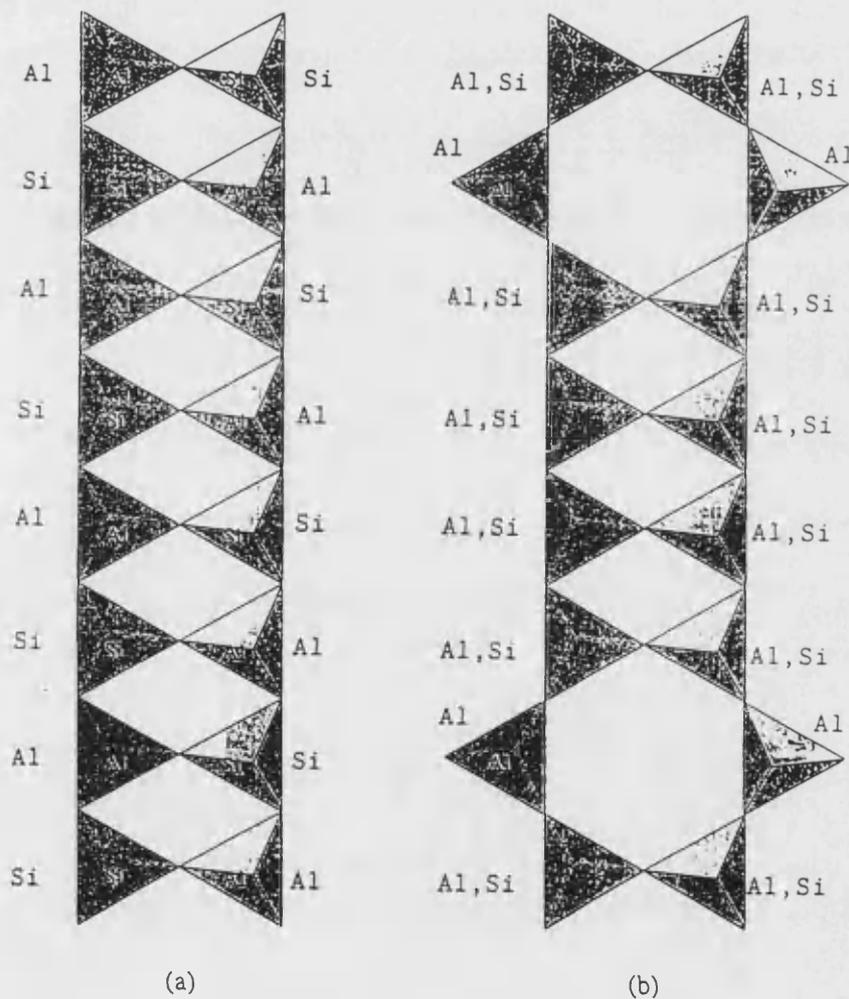


Figura 4. Comparación entre las estructuras de (a) sillimanita y (b) mullita. (Tomado de "Introduction to mineral sciences" Putnis, A. Cambridge, 1992).

La estructura cristalina comentada para la mullita es una estructura promedio o estadística, ya que debido a la existencia de un número indeterminado de vacantes de átomos de oxígeno en la posición O_c , no podemos hablar de una celda unidad *perfecta*. Esta estructura promedio es rómbica (grupo espacial $Pbam$, nº 55), siendo los parámetros a , b y c * :

$$a \approx 7.5 \text{ \AA} , b \approx 7.7 \text{ \AA} , c \approx 2.9 \text{ \AA}$$

(*): ficha 15-776 del fichero JCPDS [Ref.: National Bureau of Standards (U.S.) Monograph 25 Sec. 3, 3 (1964)].

La estructura de la mullita ha sido estudiada por muchos autores desde los primeros trabajos de Taylor (1928-32) y se encuentra bien documentada en la bibliografía [Angel y Prewitt, 1986; Burnham, 1963-1964; Cameron, 1977b; Saalfeld y Gusse, 1981; Sadanaga *et al.*, 1962; Tokonami *et al.*, 1980].

Por otra parte, se ha comprobado que las vacantes de átomos de oxígeno en las posiciones O_c se encuentran ordenadas en la mullita, estando el grado de orden relacionado con la composición. Esta circunstancia origina una estructura modulada, estructura inconmensurable o superestructura que da lugar a reflexiones extra en los registros de DRX (obtenidos en cámara de precesión) y de difracción de electrones [Angel y Prewitt, 1987]. Estas reflexiones no pueden ser explicadas mediante la estructura promedio descrita anteriormente.

El fenómeno del orden/desorden de las vacantes de oxígeno en la estructura de la mullita se ha estudiado examinando dichas reflexiones subsidiarias, dentro de las que se encuentran las denominadas reflexiones satélite [Morimoto *et al.*, 1990]. Las reflexiones satélite pueden ser *agudas* o *difusas* (lo que da lugar a la denominación empleada por Agrell y Smith (1960), quienes distinguieron entre S-mullita y D-mullita, según la presencia de reflexiones agudas o difusas respectivamente). Las reflexiones satélite cambian su posición y su aspecto (más o menos difuso), de acuerdo con el contenido en Al de la mullita [Nakajima y Ribbe, 1981]. Cuando el contenido en Al es elevado, las reflexiones satélite se hacen más fuertes y agudas, lo que indica un mayor grado de orden estructural. Esto ocurre generalmente cuando la mullita se sintetiza a partir de un fundido de elevado contenido en alúmina (hasta un 76 % molar) y se enfría bruscamente hasta la temperatura ambiente. Por otra parte, cuando los cristales de mullita se obtienen por reacción en estado sólido a partir de óxidos o caolinita (mullita 3:2), las vacantes se distribuyen de manera desordenada, siendo en este caso el registro de difracción el correspondiente a la D-mullita [Morimoto *et al.*, 1990].

Se constata, por consiguiente, una tendencia al incremento progresivo en el grado de orden de las vacantes al pasar de la composición 3:2 a la 2:1, ya sea en trabajos de difracción de rayos X o de difracción de electrones. Recientemente Angel *et al.* (1991) han confirmado la estructura modulada para una mullita 2:1 mediante la técnica de difracción de neutrones.

La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) ha sido utilizada en los últimos años para contrastar el modelo generalmente aceptado para la estructura de la mullita. Más concretamente, se ha utilizado la técnica para obtener una imagen detallada de los defectos locales en la mullita, como por ejemplo las vacantes de oxígeno [Epiciet *et al.*, 1990; Epiciet, 1991].

Así, Epiciet *et al.* (1990) examinan mullitas sintéticas policristalinas de composición aproximada 3:2 mediante HREM. En el trabajo de estos autores se presentan imágenes tomadas en la dirección [001] al ser ésta la que permite una mejor resolución (en torno a 1.9 Å). Las imágenes obtenidas permiten la representación directa de la red de cationes. Utilizando las condiciones de observación apropiadas se detectó la presencia de vacantes de oxígeno a lo largo de columnas atómicas defectuosas del tipo O_c . Según los autores, la detección de estos defectos fue posible debido a la existencia de al menos un 50 % de desplazamientos catiónicos $T \rightarrow T'$. Epiciet *et al.* concluyen afirmando que las vacantes de oxígeno se encuentran distribuidas al azar en los compuestos 3:2 examinados, lo que estaría de acuerdo con los datos de difracción.

El modelo estructural de la mullita (estructura promedio y superestructura) sigue siendo actualmente objeto de refinamientos, principalmente concernientes a los efectos de la no estequiometría del oxígeno estructural.

Para finalizar este apartado abordaremos de nuevo la relación existente entre los parámetros de celda de la mullita y su composición (% Al_2O_3) estudiada por Cameron (1977) y otros investigadores.

Los estudios efectuados sobre este aspecto revelan que el parámetro a de mullitas sintéticas y naturales se incrementa con el contenido en Al_2O_3 . Por otra parte, el parámetro b decrece simultáneamente. Expresado en términos de la fórmula general de la mullita, a crece con x mientras que b decrece. Este proceso viene acompañado por una disminución en la densidad de la mullita, debido al incremento en el número de vacantes de oxígeno.

La extrapolación de las curvas de a y b frente al contenido en Al_2O_3 , para valores altos de % Al_2O_3 , muestra que éstas se cruzan teóricamente en torno al valor de 79 % molar de Al_2O_3 (correspondiente a un valor de $x = 0.65$). Esto implica que las mullitas con alto contenido en Al_2O_3 pueden tener $a > b$ o incluso $a = b$, en cuyo caso estaríamos en presencia de una mullita denominada "tetragonal". Ossaka en 1961 publicó datos sobre la existencia de una mullita metastable tetragonal, obtenida mediante coprecipitación de geles amorfos de SiO_2 y Al_2O_3 , con una composición en % molar de Al_2O_3 entre 60 y 66 [Ossaka, 1961].

Schneider y Rymon-Lipinski (1988), presentan evidencias de la existencia de una mullita a la que se califica como "pseudotetragonal". El material investigado fue una mullita obtenida a partir de TEOS (tetraetilortosilicato) y butilato de aluminio entre 950 y 1000 °C, y con un contenido en torno al 60 % molar de Al_2O_3 . Estos autores concluyen que las principales diferencias entre la mullita pseudotetragonal y la mullita normal son:

- 1) La característica más significativa en los registros de DRX consiste en que la mullita pseudotetragonal no exhibe separación angular entre las reflexiones de las parejas 120/210, 240/420, 041/401 y 250/520. En cambio esta separación sí se produce en el caso de la mullita normal. La ausencia de separación angular entre estas reflexiones significa que las longitudes de los parámetros de celda a y b se han hecho iguales.
- 2) Con respecto a la mullita normal, la mullita pseudotetragonal muestra reflexiones débilmente ensanchadas, aunque simétricas. Esto puede atribuirse al desorden estructural de la mullita. Sin embargo la comparación de los picos de difracción muestran que la cristalinidad de la mullita pseudotetragonal es mucho mejor que la de mullitas preparadas a partir de geles muy reactivos a temperaturas relativamente bajas.
- 3) El cálculo de las constantes de celda de la mullita pseudotetragonal da valores de a entre 7.612 y 7.659 Å ($a = 7.543$ Å para la mullita rómbica).

De acuerdo con experimentos de ATD realizados sobre los precursores empleados en la obtención de esta mullita, Schneider y Rymon-Lipinski (1988) concluyen que la formación de la mullita pseudotetragonal se produce directamente a partir de los precursores amorfos, sin pasar por la formación intermedia de una espinela $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La formación de esta mullita está ligada a los compuestos organometálicos altamente reactivos, que permiten su nucleación y crecimiento muy por debajo de las temperaturas de formación de las mullitas normales. Según estos autores la formación de mullita pseudotetragonal es muy sensible a las condiciones de cristalización.

En cuanto a la causa de esta aparente simetría tetragonal, se sugiere la posibilidad de un *maclado* de unidades estructurales rómbicas, de modo que las direcciones de a y b se intercambien a lo largo de la dirección de c . La formación de fases caracterizadas como mullita con ausencia de desdoblamiento en los pares de picos señalados (tetragonal) y de otras con una débil separación angular (rómbica) bajo las mismas condiciones experimentales, y la transición gradual que parece observarse entre la simetría tetragonal y rómbica con el incremento de la temperatura, parece apoyar esta idea. Por esta razón la mullita estudiada se denomina como "pseudotetragonal" en lugar de "tetragonal" [Schneider y Rymon-Lipinski, 1988].

Un nuevo método para determinar la composición química de la mullita, alternativo a la ecuación de Cameron (1977), ha sido propuesto recientemente por Ban y Okada (1992). Estos investigadores emplearon el análisis de Rietveld (aplicado a DRX) para refinar la estructura de distintas mullitas sintetizadas a varias temperaturas (entre 950 y 1650 °C) mediante los métodos de sol-gel y spray-pirólisis, utilizando como parámetros iniciales para el refinamiento, los aportados por Angel y Prewitt (1986) en un trabajo anterior. La aplicación del método de Rietveld permitió obtener la composición química de las mullitas (% molar de Al_2O_3) así como los parámetros de celda, observándose al relacionar estas magnitudes lo siguiente:

1) Las longitudes de a y b mostraron una buena correlación con la composición química. La longitud de a aumentó notablemente al incrementarse el contenido en Al_2O_3 , mientras que el valor de b disminuyó un poco en el mismo sentido. La relación entre la longitud de a y la composición química fue algo diferente a la obtenida por Cameron, aumentando las diferencias con el contenido en Al_2O_3 . Esta relación es :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (\% molar)} = 144,3 \cdot a(\text{\AA}) - 1028,06$$

(similar a la ecuación de Klug *et al.*, 1987)

En cambio, la relación (b - % Al_2O_3) coincidió plenamente con los datos de Cameron.

2) En cuanto a la variación de c , se obtuvo un aumento moderado de este parámetro al incrementarse el contenido en Al_2O_3 . Sin embargo, la relación hallada no fue lineal, encontrándose además que los datos de las mullitas rómbicas (sintetizadas por encima de 1200 °C) concordaban bien con la ecuación de Cameron, mientras que las mullitas consideradas pseudotetraedrales (sintetizadas a < 1200 °C) tenían valores de c ligeramente menores (en torno a 0.005 Å) que los correspondientes a la ecuación de Cameron.

Esta pequeña anomalía encontrada en la variación del eje c , causada al parecer por una diferencia en los valores de c entre mullitas pseudotetraedrales y rómbicas, (a igual valor de a para distintas mullitas, la pseudotetraedrales tiene aparentemente un valor de c menor que la rómbica) implica según Ban y Okada que la ecuación de Cameron no se puede aplicar con rigor a las mullitas pseudotetraedrales, ya que puede ocurrir que la longitud de a en estas mullitas no se corresponda exactamente con su composición química.

En consecuencia, estos autores proponen un nuevo método para determinar la composición química de las mullitas. Dado que existe una relación entre la intensidad integral de cada reflexión en un registro de DRX y la estructura (composición química y posiciones atómicas), Ban y Okada han analizado el cambio de intensidades de varias reflexiones de la mullita, que acompaña a cambios de composición. Su estudio les ha llevado a elegir las reflexiones 220 y 111 como las más apropiadas para obtener una relación entre composición química y razón de intensidades. El cociente I_{220}/I_{111} varía notablemente con

la composición. Por otra parte, las reflexiones 220 y 111 tienen intensidades moderadamente fuertes, no solapan con otras reflexiones y se dan en posiciones cercanas. La relación encontrada por Ban y Okada (1992) es la siguiente:

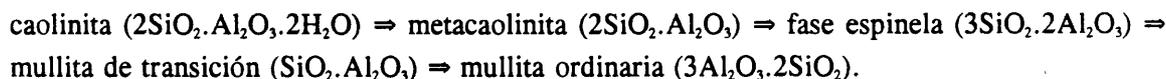
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (\% molar)} = 41,77 \cdot (I_{220}/I_{111}) + 27,6$$

C. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MULLITAS.

Existen muy escasas citas de yacimientos de mullita [Amigó y Bastida, 1984; Galán y Mirete, 1979; López-Aguayo *et al.*, 1974; Alastuey *et al.*, 1993] y corresponden a materiales de muy baja pureza, por lo que la disponibilidad de mullita depende de la síntesis industrial. Se han propuesto con este objeto gran cantidad de métodos de obtención, dada la necesidad de producir mullita de alta calidad para múltiples aplicaciones.

La mullita se ha venido obteniendo desde hace siglos mediante la descomposición térmica de las arcillas que tiene lugar en los procesos cerámicos. Los productos originados de esta forma no son puros, ya que como es bien sabido contienen vidrio e impurezas como óxidos metálicos.

Precisamente, los estudios sobre mullitización comenzaron con el examen de las reacciones de descomposición térmica que originan mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a partir de caolinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Son clásicos los trabajos de Brindley y Nakahira (1959) sobre este particular. Según estos autores, en las sucesivas reacciones que conducen a la formación de mullita se observa una relación topotáctica entre las distintas fases que intervienen. Las reacciones serían las siguientes:



A través de estas reacciones, el SiO_2 se libera gradualmente de las principales fases originándose de este modo la mullita cuyo contenido en este componente es inferior al de la caolinita.

La mayor parte de las muestras estudiadas en el presente trabajo se han obtenido mediante la calcinación de caolines a diversas temperaturas. Por ello, los procesos de mullitización de caolinitas adquieren, en nuestro caso, una gran significación y se examinan por separado en el apartado D de este capítulo.

Respecto a los demás métodos de síntesis (entendiendo como tales aquellos que buscan la obtención de mullita de gran pureza) el desarrollo que se ha producido en la última década ha sido considerable. Pueden encontrarse en la bibliografía excelentes trabajos de revisión sobre este aspecto [Aksay *et al.*, 1991; Okada *et al.*, 1991; Sacks *et al.*, 1990].

A continuación se exponen de forma resumida los principales métodos que son habitualmente empleados en la obtención de mullita. Esta revisión está basada fundamentalmente en el trabajo de Sacks *et al.* (1990).

Clasificación de materiales de partida y métodos.

En la preparación de cerámicas basadas en mullita se usan varios materiales de partida que se pueden clasificar en alguno de estos grupos:

- a) Mezcla de sólidos tales como óxidos, hidróxidos, sales y minerales de arcilla.
- b) Mezcla de sales.
- c) Mezcla de un sol y una sal.
- d) Mezcla de alcóxido de silicio y sales de aluminio.
- e) Mezcla de alcóxido de silicio y alcóxido de aluminio.
- f) Mezcla de otros materiales.

Existe una gran variedad de métodos de preparación, entre los que cabe citar: mezcla convencional, precipitación, hidrólisis, hidrotermal, spray-pirólisis y deposición de vapor (CVD). Estos métodos pueden clasificarse dentro de alguno de estos grupos principales:

- 1) Mezcla convencional de polvos
- 2) Técnicas coloidales
- 3) Mezcla de disoluciones
- 4) Otras técnicas.

Desarrollaremos a continuación cada uno de estos grupos generales.

C.1. Mezcla convencional de polvos.

La mullita es una fase común en cerámicas tradicionales (refractarios, porcelanas, etc.). Para estas aplicaciones la mullita se origina generalmente por tratamiento térmico de silicatos de aluminio naturales tales como minerales de arcillas y sillimanita. Dado que estos materiales tienen relaciones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mucho menores que en la mullita, el tratamiento de alta temperatura lleva consigo la aparición de una fase de SiO_2 junto a la mullita. Si se pretende obtener mullita como única fase, se precisa la mezcla del mineral aluminosilicato con un material rico en aluminio. Por ejemplo, la mullita se ha obtenido a partir de mezclas de :

- arcilla/bauxita [Hawkes, 1962]
- arcilla/hidróxido de aluminio [Rossini *et al.*, 1970]
- arcilla/fluoruro de aluminio [Locsei, 1968]
- arcilla/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Hawkes, 1962; Moya *et al.*, 1982; Moya y Aza, 1988; Liu *et al.*, 1991-1994]

En general, los materiales empleados en estos procesos son de tamaño de partícula relativamente grueso, por lo que los componentes de reacción están mezclados, en el mejor de los casos, a la escala de $1\ \mu\text{m}$. Así, se requieren altas temperaturas para conseguir coeficientes de interdifusión química lo suficientemente altos como para asegurar reacciones completas en un tiempo razonable. Incluso a temperaturas superiores a $1700\ ^\circ\text{C}$ la mullitización es a menudo incompleta según demuestra la presencia de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sílice vítrea en las mezclas de reacción [Hawkes, 1962].

Otro problema que surge al emplear minerales naturales para sintetizar mullita se refiere a la considerable cantidad de impurezas presentes en los materiales de partida (óxidos alcalinos, óxidos de hierro, de titanio, etc). Tales impurezas son por lo general no deseables en aplicaciones de cerámicas técnicas. Por consiguiente, otro camino que se ha seguido es la reacción de óxidos (o hidróxidos) de aluminio y silicio muy puros. Algunos de los compuestos de aluminio empleados con este objeto son por ejemplo:

- gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)
- diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$)
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

En cuanto a compuestos de silicio se han utilizado:

- cuarzo
- cristobalita
- sílice fundida
- ácido silícico

Con estos métodos se alcanzan grados de pureza elevados, aunque las temperaturas de reacción siguen siendo altas dado que los polvos de partida tienen tamaños de partícula del orden de $1 \mu\text{m}$ o mayores. La reacción completa requiere generalmente temperaturas en el rango de $\approx 1600\text{-}1750 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 5 se muestra esquemáticamente el proceso de mullitización que sigue una mezcla artificial de Al_2O_3 y SiO_2 .

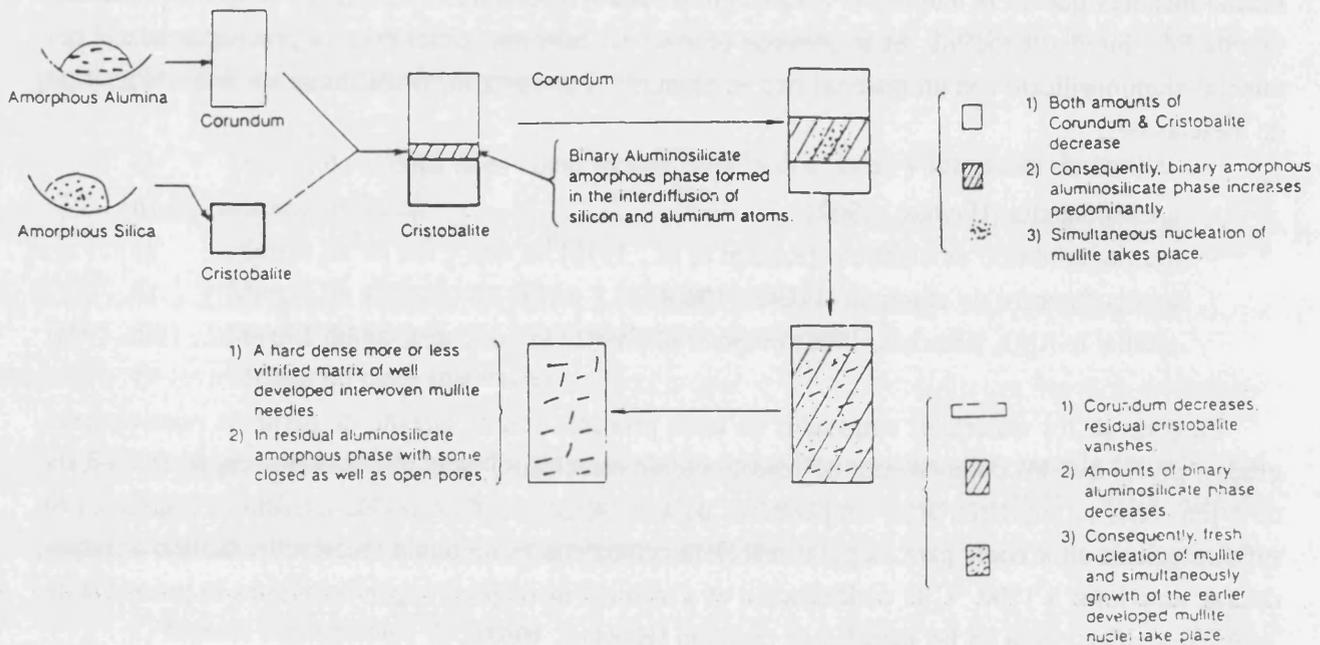


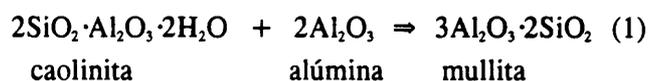
Figura 5. Esquema del proceso de mullitización en una mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Según Chakraborty y Ghosh, el proceso transcurre a través de una etapa intermedia consistente en la formación de una fase aluminosilicato amorfa [según Chakraborty y Ghosh, 1991].

Es preciso señalar que el grado de intimidad de la mezcla entre los compuestos de aluminio y de silicio no está determinado necesariamente por el tamaño de partícula de los componentes. Las partículas finas tienden a formar aglomerados por lo que la mezcla se hace a una escala determinada por el tamaño del aglomerado (los aglomerados de tamaño $< 1 \mu\text{m}$ resultan difíciles de romper, incluso mediante molienda prolongada). Esto origina la necesidad de mayores temperaturas para alcanzar la reacción completa [McAtee y Milligan, 1950].

Una de las ventajas que presentan estos métodos estriba en el relativo bajo costo de las materias primas empleadas, en comparación con otros métodos (sol-gel, spray-pirólisis, etc) que, por ejemplo, requieren grandes cantidades de disolventes orgánicos y son además técnicamente más complejos en su ejecución.

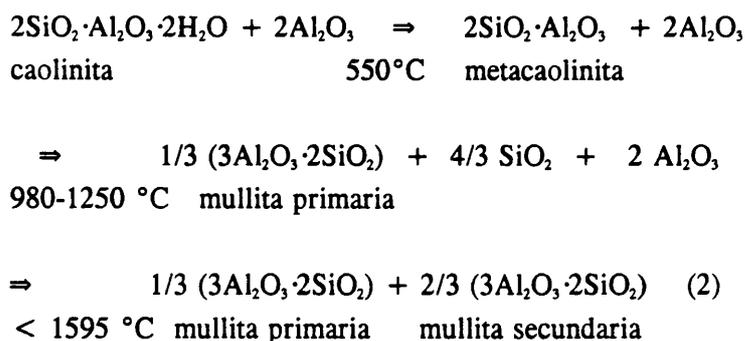
En este sentido cabe mencionar los trabajos de Moya y Aza (1988) y de Liu *et al.* (1991-1994), en los que se estudia el proceso de mullitización que tiene lugar en las mezclas de caolinita y alúmina muy puras, materiales de partida económicos que pueden emplearse en la producción de mullita a gran escala.

La reacción global que siguen las mezclas de caolinita y alúmina para dar mullita es la siguiente:



Liu *et al.* (1991) plantean para este proceso las siguientes etapas, basándose en la información suministrada por el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- A temperaturas de reacción inferiores a 1595 °C, temperatura del punto invariante sílice-mullita (Figura 1a, apartado B) el proceso transcurre a través de reacciones en estado sólido según:



La mullita *primaria* se forma directamente a partir de la descomposición de la metacaolinita (cuya posición en el diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ corresponde a una composición de ≈ 46 % en peso de Al_2O_3). La mullita *secundaria* se forma a partir de la reacción entre la alúmina y el SiO_2 expulsado de la red de la metacaolinita.

- A temperaturas de reacción ≥ 1595 °C, la metacaolinita se transformará en (mullita + fase líquida) según:



mullita primaria líquido eutéctico

El proceso (1) seguirá las etapas que se indican en (3) cuando exista fase líquida en el medio de reacción. En este caso el transporte de masas se ve favorecido (al contrario de lo que ocurre en (2)) y la alúmina se disuelve en la fase líquida, produciéndose la nucleación y crecimiento de mullita secundaria mediante un mecanismo de disolución-precipitación (Ostwald ripening). El proceso continua hasta la extinción de la fase líquida.

En un trabajo reciente acerca de los procesos de mullitización en mezclas de (caolinita + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Liu *et al.* (1994) proponen el proceso global de transformación que se ofrece en la Figura 6.

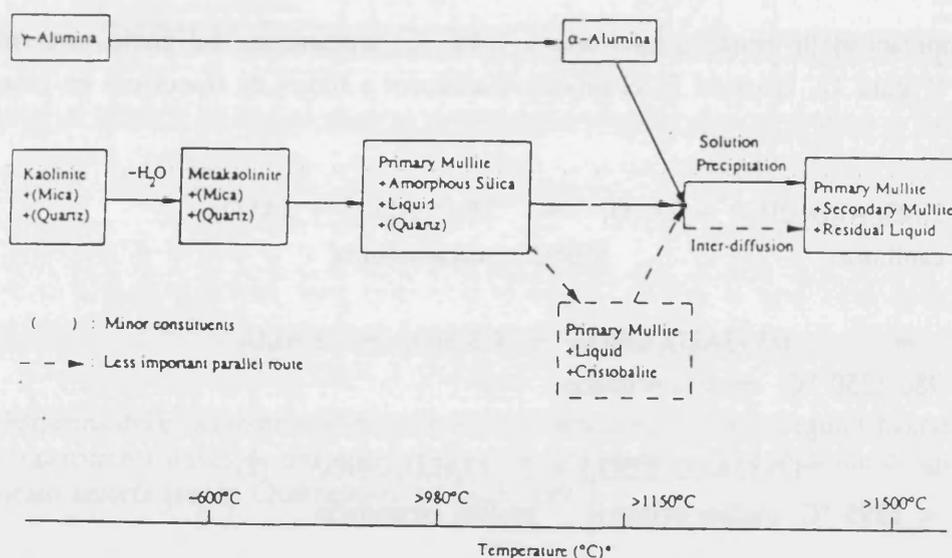


Figura 6. Esquema de las principales transformaciones en mezclas caolinita-alúmina [según Liu *et al.*, 1994]. (La escala de temperatura no está representada a escala. Pueden haber pequeñas variaciones en las temperaturas indicadas de acuerdo con la naturaleza y cantidad de impurezas, tamaño de partícula, etc.).

C.2. Técnicas coloidales.

En esta sección usaremos el término "técnicas coloidales" para referirnos a métodos de preparación de mullita en los que son utilizadas suspensiones de partículas finas (soles). Estas técnicas son, de hecho, muy similares a los procedimientos convencionales de mezcla por vía húmeda de polvos de óxidos/hidróxidos de aluminio y silicio, diferenciándose de éstos en que el tamaño de las partículas es mucho menor (5-10 nm). La ventaja de emplear partículas muy finas reside en que las distancias para la interdifusión química son generalmente mucho menores, lo que facilita la formación de mullita a temperaturas de reacción inferiores. Hay que señalar, sin embargo, que es fundamental una buena mezcla de los componentes de reacción con objeto de asegurar que las distancias de difusión sean comparables al tamaño de las partículas.

Dentro de las técnicas coloidales destacan los llamados procesos sol-gel, cuyos fundamentos generales exponemos a continuación [Turner, 1991].

Principios y aplicaciones de los procesos sol-gel.

Un sol es una dispersión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida. Las partículas son de un tamaño lo suficientemente pequeño como para permanecer suspendidas indefinidamente por movimiento Browniano. Para soles acuosos esto significa un tamaño de partícula menor de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Los soles se clasifican como liófilos cuando las interacciones solvente/partícula son débiles, mientras que si estas interacciones son relativamente intensas, se clasifican como liófilos.

Un gel puede describirse como un sólido que contiene un componente líquido y una estructura de red interna de tal forma que ambos, sólido y líquido, se encuentran en un estado altamente disperso. No todos los soles se pueden convertir en geles. Un criterio para indicar la formación de un gel es que exista una fuerte interacción partícula/solvente, de modo que al menos parte del solvente se encuentre enlazado.

Los materiales en un estado finamente dividido tienen una relación superficie/volumen relativamente alta. Un átomo que se encuentre en la superficie de una partícula tiene menos átomos vecinos que otro átomo del interior, por lo que posee una energía libre más alta. Por consiguiente, "hacer" una superficie es energéticamente costoso, lo que significa que los soles son termodinámicamente inestables. Como consecuencia, este tipo de sistemas tiende espontáneamente hacia un estado de menor relación superficie/volumen (a menos que sea obligado a lo contrario). Este proceso se denomina floculación cuando es reversible, mientras que en caso de ser irreversible recibe el nombre de coagulación.

Aunque los soles son inestables termodinámicamente, sin embargo pueden ser estables cinéticamente. Esto puede lograrse imponiendo a las partículas una barrera energética que debe ser superada para que se formen agregados. Las tres causas principales de esta barrera energética son:



- a) desarrollo de carga superficial en las partículas.
- b) impedimentos de tipo estérico.
- c) solvatación de las partículas.

La carga superficial se puede desarrollar por disociación preferencial de uno de los iones de la red de la partícula que forma el sol, o bien por adsorción preferencial de especies cargadas de la disolución. En el caso de soles acuosos de óxidos metálicos, la carga superficial tiene generalmente su origen en la adsorción preferencial de iones hidrógeno o iones hidróxido. El pH al que la superficie es neutra eléctricamente se denomina PZC ("point of zero charge"). A $\text{pH} > \text{PZC}$, la superficie se carga negativamente, y a $\text{pH} < \text{PZC}$ la carga superficial es positiva.

Los soles pueden estabilizarse también por impedimentos estéricos, por ejemplo en el caso de que polímeros de cadena corta queden adsorbidos en la superficie de las partículas.

La tercera causa que contribuye a la estabilización de los soles es la energía de hidratación, que puede definirse como la energía necesaria para deshacer las capas ordenadas de agua que rodean las partículas del sol, formando así partículas de superficie deshidratada. Tales partículas pueden contactar entre sí uniéndose. A causa de esta energía de hidratación, los soles liófilos tienden a ser más estables que los liófilos.

Los procesos sol-gel, pueden dividirse en dos categorías:

- I) procesos basados en agua que comienzan con la disolución de una sal metálica.
- II) procesos basados en alcohol que comienzan con un alcóxido metálico.

En el primer caso, la primera etapa es la formación del sol, que se consigue mediante hidrólisis de los cationes metálicos:



En muchos casos la reacción (1) se desplaza a la derecha añadiendo una base. La preparación del sol puede llevarse a cabo por condensación o por dispersión. En la preparación por condensación, las partículas de sol se forman mediante nucleación controlada y crecimiento de cristales a temperatura elevada. En el método por dispersión la sal metálica se hidroliza rápidamente a temperatura ambiente con un exceso de base para formar un precipitado gelatinoso. El exceso de electrolito se elimina por lavado del precipitado, tras lo que éste se dispersa o "peptiza" a temperatura elevada con la adición de un ácido fuerte. En cualquiera de los dos casos, se alcanza finalmente un sol estabilizado por una superficie positivamente cargada a $\text{pH} \approx 3$.

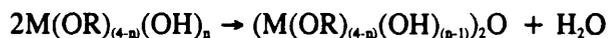
La segunda etapa en los procesos de tipo I es la gelificación. La gelificación del sol puede alcanzarse mediante eliminación de agua (gelificación por deshidratación) o mediante un aumento de pH

(gelificación alcalina). En ambos casos el efecto conseguido se traduce en una disminución de la barrera energética que impide el acercamiento de las partículas, con lo que el sol coagula espontáneamente para formar un gel.

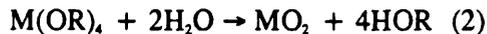
Los procesos de tipo II, basados en alcohol, implican reacciones con alcóxidos metálicos. Gran parte del trabajo realizado en este área ha sido enfocado hacia la preparación de vidrios partiendo de tetraetil o tetrametilortosilicato. Las reacciones que se producen son hidrólisis:



y condensación:



siendo la reacción global:



En este tipo de procesos no hay una etapa diferenciada que corresponda a la formación de un sol, sino que se producen simultáneamente reacciones de hidrólisis y condensación que, en última instancia, conducen a la formación de un gel. La hidrólisis de alcóxidos de silicio debe catalizarse mediante adiciones de ácido o base, utilizándose además con frecuencia un exceso de agua para la hidrólisis. Las propiedades del gel son sensibles a la relación molar agua/alcóxido, temperatura, solvente y naturaleza del catalizador. Para algunos alcóxidos metálicos (por ejemplo, los de Zr) la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación de forma que el producto se obtiene más como precipitado que como un gel. En estos casos la formación del gel puede llevarse a cabo disminuyendo la velocidad de hidrólisis mediante una complexona, como la acetilacetona.

Ventajas de los procesos sol-gel.

Los procesos sol-gel cuentan con una serie de ventajas frente a los procesos cerámicos convencionales, destacando entre éstas el hecho de que tales procesos incrementan la homogeneidad química en sistemas de varios componentes. Esta homogeneidad puede ser a escala molecular en el caso de los procesos de tipo II si los alcóxidos metálicos son líquidos con velocidades similares de hidrólisis y condensación. En el caso de los procesos acuosos (tipo I) en los que se forma un sol, la homogeneidad química puede mantenerse a escala atómica en un sistema de varios componentes si diferentes iones metálicos coprecipitan durante la hidrólisis.

Podemos ilustrar el empleo de esta técnica con el trabajo de Ghate *et al.* (1973). Estos investigadores emplean suspensiones coloidales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sílice para producir polvos de mullita de composición *estequiométrica* (mullita 3:2, 71,8 % en masa de Al_2O_3), siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se comienza con la preparación de una suspensión acuosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estabilizada con ácido clorhídrico para prevenir la floculación (a pH bajos, las partículas de alúmina desarrollan una carga superficial positiva). A continuación la suspensión de sílice (sol) se añade lentamente a la suspensión de alúmina, manteniendo un pH aproximadamente igual a 5. Las partículas de sílice tienen una débil carga negativa a este pH, de tal forma que al entrar en contacto con las partículas de alúmina, de carga opuesta, la atracción electrostática inicia un proceso de "heterofloculación" que promueve la mezcla íntima de ambos componentes. Esta mezcla se "gelifica" para prevenir la segregación de componentes ajustando el pH entre 6 y 7 mediante sucesivas adiciones de NH_4OH . El término "gelificación" se refiere al proceso mediante el que las partículas de especies finamente divididas se enlazan en un medio líquido para formar una red semirígida tridimensional. Por este motivo, esta técnica de preparación de polvos se conoce como método "sol-gel". Por último, el gel obtenido se seca, se muele y se calcina para obtener mullita. Debido al pequeño tamaño de partícula de los reactivos, la formación de mullita se observa (en registros de DRX) a temperaturas de unos 1200 °C, requiriendo la reacción completa tiempos de 20 h a temperaturas superiores o iguales a 1400 °C.

Otros investigadores han desarrollado técnicas similares a ésta para preparar polvos de mullita. Sacks y Pask (1978) emplearon también suspensiones acuosas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de sílice, aunque la gelificación de la mezcla de estas suspensiones se produjo evaporando disolvente, en lugar de ajustando el pH. Los resultados fueron similares a los de Ghate *et al.*, necesiéndose 24 h a 1450 °C para completar la reacción de mullitización. Metcalfe y Sant (1975) también emplearon una técnica coloidal, aunque la mezcla de soles fue secada (en lugar de gelificada químicamente). Los polvos obtenidos, de composición estequiométrica (71,8 % en masa de Al_2O_3) fueron calcinados a 1550 °C durante 3 h para formar mullita.

Ismail *et al.* (1987) modificaron la técnica coloidal mezclando soles acuosos de sílice y boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) bajo condiciones ácidas (pH = 1,8), produciendo la gelificación mediante evaporación de disolvente. El sol de boehmita se preparó mediante hidrólisis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en disolución de HNO_3 , consiguiendo de esta forma un tamaño de partícula para la *fente* de aluminio (boehmita) mucho mayor que el correspondiente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (277 m^2/g de área superficial específica para la boehmita frente a 68 m^2/g en el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este procedimiento favorece una íntima mezcla de los reactivos y como consecuencia la reacción se completa en tiempos mucho menores que los empleados por Ghate *et al.* (1 h a 1400 °C frente a 20 h).

Resultados similares presentan Hoffman *et al.* (1984) mediante el empleo de *xerogeles* (definidos como hidrogeles a los que se les ha extraído por desecación toda el agua no enlazada). Estos precursores se prepararon a partir de soles comerciales de sílice y boehmita.

Okada y Otsuka (1991) emplearon xerogeles para la síntesis de whiskers (fibras) de mullita de composición (3:2) destinados a la aplicación en composites.

Siguiendo otro procedimiento, Hamano *et al.* (1985) también utilizan soles de boehmita y sílice para preparar polvos de mullita de composición *estequiométrica*. Los registros de DRX indicaron la presencia de una fase espinela Al-Si poco cristalina en el rango $\approx 700-1250$ °C, siendo evidente la aparición de mullita a partir de ≈ 1250 °C.

C.3. Mezcla de disoluciones.

Los resultados descritos en el apartado anterior relativo a las técnicas coloidales, muestran que es posible obtener sustanciales reducciones en la temperatura de mullitización cuando la mezcla de reactivos sílice/alúmina tiene lugar a escala muy pequeña. En este sentido, las técnicas de obtención de mullita que minimicen las distancias necesarias para la interdifusión química, serán aquellas que partan de una mezcla homogénea al nivel molecular. Este es el objetivo de los investigadores que utilizan técnicas de disolución-precipitación.

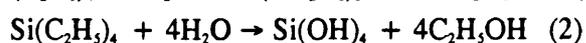
La mezcla a escala molecular se puede conseguir sin dificultad en disolución. Por ejemplo, pueden disolverse juntas en un disolvente apropiado las sales de aluminio y silicio. Sin embargo, la mezcla a escala molecular no se mantiene necesariamente durante las siguientes etapas del proceso, especialmente durante la etapa de precipitación. En el caso ideal, será posible la coprecipitación de un precursor monofásico multicatiónico (Al y Si). El término "precursor" se refiere a un compuesto que experimenta reacciones de descomposición y/o transformaciones de fase durante la calcinación, antes de dar el compuesto de fase única que se pretende obtener, como la mullita. En muchos casos, sin embargo, el polvo precipitado está compuesto de varias fases, de tal manera que las condiciones de calcinación deben escogerse no solo para completar las reacciones de descomposición y transformaciones de fase, sino también para asegurar que las fases reaccionan para formar el compuesto monofásico deseado. En algunos casos pueden formarse partículas precursoras de monocaciones por precipitación secuencial, de tal manera que el polvo precipitado final será una mezcla de estas partículas. Los polvos producidos bajo tales condiciones serán, por lo que respecta a la escala de la mezcla, similares a los producidos mediante técnicas coloidales. Por ello, deben de tomarse precauciones a fin de evitar esta segregación de partículas durante la etapa de eliminación de disolvente (evaporación, filtración, centrifugación, etc.).

Se han usado una gran número de técnicas de disolución-precipitación para preparar polvos de mullita. Es de particular interés identificar primero las condiciones de trabajo que aseguran una mezcla a nivel molecular de aluminio y silicio. En este sentido, hay algunos criterios que pueden seguirse para valorar el grado de intimidad de la mezcla. En primer lugar, la temperatura de mullitización disminuye según aumenta el grado de intimidad de la mezcla. Así, temperaturas del orden de $\approx 1600-1750$ °C son necesarias para alcanzar la formación completa de mullita si el tamaño inicial de las partículas de sílice y alúmina está en el rango del micrómetro. Para tamaños de partícula de los reactantes en el rango de varios cientos de Å (como en las técnicas coloidales), las temperaturas de mullitización se reducen a $\approx 1300-1450$ °C. Por consiguiente, se podrían conseguir temperaturas de mullitización del orden de $\approx 1000-1100$ °C si se produjera una íntima mezcla de reactantes a nivel molecular.

En algunos casos, se pueden emplear análisis de DRX sobre el polvo precipitado para determinar si se ha alcanzado la mezcla íntima mediante una técnica de disolución. Por ejemplo, la detección de boehmita en un precipitado precursor de mullita puede indicar que hubo segregación durante el proceso, es decir, que el precipitado no se formó por un verdadero proceso de coprecipitación. Por otra parte, dado que los precipitados obtenidos pueden ser amorfos, los efectos de la segregación no siempre pueden detectarse a partir de un registro de polvo de DRX. Sin embargo, la detección de fases cristalinas de alúmina o sílice durante el tratamiento térmico (es decir, anterior a la mullitización), podría indicar también que se ha producido precipitación secuencial o segregación. Por ejemplo, precursores amorfos de alúmina cristalizan a alúminas de transición (tales como γ - o δ - Al_2O_3) a temperaturas ≥ 500 °C. La sílice amorfa se transforma generalmente en cristobalita a temperaturas superiores a 1000 °C.

Se han empleado varios compuestos para preparar precursores de mullita mediante técnicas de disolución-precipitación, unos solubles en agua y otros en disolventes no acuosos. Como compuestos de aluminio se han usado tanto sales inorgánicas (cloruros, nitratos, sulfatos, cloratos) como compuestos organometálicos (alcóxidos). De forma similar, como compuestos de silicio se han empleado cloruros, acetatos y algunos alcóxidos.

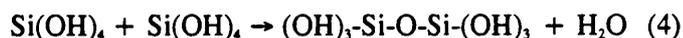
En muchas de las técnicas de disolución empleadas para preparar precursores de mullita, los compuestos de aluminio y silicio experimentan reacciones de hidrólisis y condensación. Consideremos, por ejemplo, el caso de un alcóxido de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS), que puede sufrir una hidrólisis parcial (ec. 1) o completa (ec. 2):



De forma similar, otro compuesto como el tetracloruro de silicio puede experimentar una reacción de hidrólisis:



Adicionalmente a la hidrólisis, también existe la tendencia a formar enlaces siloxano (-Si-O-Si-) por reacciones de condensación entre dos grupos hidroxilos:



Debe notarse que no es necesaria la hidrólisis completa (ec. 2 o 3) para que tenga lugar la condensación, de tal forma que especies parcialmente hidrolizadas (ec. 1) pueden sufrir reacciones de condensación. Las velocidades de hidrólisis y condensación dependen de varios factores: concentración de los reactivos, pH de la disolución, temperatura, etc. Si ambas reacciones se llevan a cabo completamente, puede obtenerse la sílice anhidra:



En realidad, las partículas de sílice preparadas mediante técnicas de disolución contienen generalmente una cantidad considerable de grupos silanol (Si-OH) en la superficie y en el interior del precipitado.

También los compuestos de aluminio empleados en la preparación de precursores de mullita pueden experimentar reacciones de hidrólisis y condensación. En el caso ideal, la mezcla molecular de aluminio y silicio se puede dar por medio de una reacción de condensación entre grupos Si-OH y Al-OH:



Un verdadero proceso de coprecipitación conllevaría un crecimiento mediante condensación continua de especies con enlaces -Si-O-Al-. Sin embargo, es evidente que también pueden darse en procesos de disolución-precipitación, otras reacciones conducentes a la formación de enlaces -Si-O-Si- y -Al-O-Al-. Las velocidades de estas reacciones paralelas deben de minimizarse para evitar efectos de segregación.

Por otra parte, hay que controlar la velocidad de hidrólisis cuidadosamente, ya que las velocidades de condensación dependen de la extensión de la hidrólisis. Los compuestos de aluminio y silicio empleados en procesos de disolución pueden tener velocidades de hidrólisis que varían ampliamente. Por ejemplo, un alcóxido de aluminio tiende a hidrolizar mucho antes que el correspondiente alcóxido de silicio. Con objeto de evitar los efectos de segregación, puede ser conveniente llevar a cabo una prehidrólisis para el compuesto con la velocidad de hidrólisis menor. Puede ser útil adicionalmente controlar las velocidades de hidrólisis evitando grandes excesos de agua (superior a la cantidad estequiométrica), al menos en las primeras etapas de la hidrólisis.

Las velocidades de hidrólisis y condensación pueden variarse también, aparte de controlando las concentraciones de reactivos, añadiendo catalizadores ácidos o básicos. Por ejemplo, la reacción de condensación entre grupos silanol (ec. 4 y 5) se acelera considerablemente al aumentar el pH. También puede darse, bajo condiciones moderadamente básicas, la precipitación y rápido crecimiento de

hidróxidos de aluminio (como boehmita). Por consiguiente, al preparar precursores de mullita con mezcla de silicio y aluminio a nivel molecular, es deseable evitar las adiciones de base durante las primeras etapas del proceso.

Las técnicas de disolución se han empleado a lo largo de 50 años para preparar aluminosilicatos precursores de mullita. Consideraremos ahora algunos ejemplos de su aplicación.

Inicialmente estas técnicas fueron desarrolladas para obtener materiales muy puros destinados al estudio de la secuencia de reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico de arcillas. Por ejemplo, Insley y Ewell (1935) disolvían sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, en agua, y a continuación añadían lentamente una disolución de silicato de sodio con agitación continua. En la disolución así obtenida, se provocaba la precipitación añadiendo NaOH. El análisis térmico diferencial (ATD) de una mezcla con proporción molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de 2:1, mostraba un pico exotérmico relativamente agudo alrededor de los 980 °C. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) mostraban que la formación de mullita se producía en este rango de temperatura, haciéndose más intensos los picos de difracción a mayores temperaturas.

Ossaka (1961), en la obtención de mullita "tetragonal" (cuyas características ya han sido comentadas en el apartado anterior), empleó un proceso similar basado en la disolución de silicato de sodio y sulfato de aluminio y potasio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, en una disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico. La mezcla era coprecipitada mediante un exceso de hexametilentetraamina - $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -. A continuación, el precipitado se filtraba, se lavaba (para eliminar potasio, sodio y amina) y se secaba. Una mezcla con una proporción molar 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, originaba por reacción térmica mullitización directa (a partir de 910-1100 °C) sin formación intermedia de fase espinela, detectándose mullita bien cristalizada en los registros de DRX correspondientes a polvos calcinados durante 5 horas a 1250 °C.

Crofts y Marshall (1967) usaron disoluciones de cloruros de aluminio y silicio para preparar precursores de aluminosilicatos con composiciones molares de Al_2O_3 en el rango 56,5-60,9 %. Con objeto de minimizar la hidrólisis selectiva, estos investigadores disolvieron inicialmente el AlCl_3 y el SiCl_4 en dietiléter (en lugar de agua). La hidrólisis/precipitación se producía inyectando la disolución de ambas sales en una disolución acuosa amoniacal, con agitación vigorosa, que previamente había sido calentada hasta 50 °C para eliminar el éter. El polvo precipitado se recogía por centrifugación, se filtraba, secaba y calcinaba. A pesar de las condiciones de turbulencia durante el proceso de hidrólisis, se producía segregación en alguna medida durante la precipitación. Los resultados de DRX mostraron que los polvos secos eran amorfos. En los polvos calcinados a 800 °C se detectó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y α -cristobalita en aquellos calcinados a 1200 °C. La formación de mullita se observó a temperaturas entre 1000 y 1200 °C.

McGee y Wirkus (1972) también emplearon cloruros para preparar mullita. Estos investigadores emplearon AlCl_3 y SiCl_4 , disolviendo ambas sales en metanol absoluto. En la disolución resultante se provocaba la coprecipitación mediante NH_4OH . Los polvos secos y calcinados con composición estequiométrica (en torno a 72 % en masa de Al_2O_3) resultaron amorfos hasta temperaturas de 1050 °C (40

horas). La cristalización de mullita se observó a 1100 °C (40 horas), aunque no se especificó la temperatura necesaria para la reacción completa.

Los compuestos organometálicos se han usado ampliamente en la preparación de mullita mediante técnicas de disolución-precipitación. Así, Mazdiyasi y Brown (1972) prepararon un precursor de mullita de composición estequiométrica (71,8 % en peso de Al_2O_3) a partir de isopropóxidos de aluminio y silicio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ y $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Estos alcóxidos se mezclaron en un exceso de alcohol isopropílico sometido a reflujo durante 16 horas para asegurar una mezcla completa. A continuación, la hidrólisis/condensación se llevó a cabo añadiendo muy lentamente una disolución amoniacal a la disolución de los alcóxidos. Los registros de DRX del precipitado calcinado mostraron que los polvos eran amorfos hasta una temperatura en torno a 1080 °C. Se detectó abundante formación de mullita a temperaturas superiores a los 1185 °C, aunque fueron necesarias temperaturas más altas para llegar a la reacción completa.

Prochazka y Klug (1983) también emplearon alcóxidos metálicos en la preparación de polvos de mullita con composiciones de 72,3 y 76 % en masa de Al_2O_3 . Los compuestos de partida fueron en este caso isopropóxido de aluminio y TEOS, que se disolvieron separadamente en ciclohexano, tras lo cual se mezclaron en las proporciones deseadas. Las reacciones de hidrólisis/condensación se llevaron a cabo mediante adición lenta de una disolución acuosa de alcohol butílico a la disolución de los alcóxidos. Los geles resultantes se filtraron, secaron y calcinaron a temperaturas entre 850 y 1200 °C. Los polvos obtenidos eran amorfos a temperaturas inferiores a los 850 °C, mientras que a temperaturas superiores se detectó una fase espinela. Se observó mullita bien cristalizada a 1150 °C.

Las técnicas de disolución discutidas hasta este punto se basan en la mezcla de dos compuestos inorgánicos o dos compuestos organometálicos. Sin embargo, algunos métodos descritos en la bibliografía utilizan la mezcla de una sal metálica y de un compuesto organometálico. Así, Roy y Osborn (1954) emplearon nitrato de aluminio y TEOS como materiales de partida para obtener silicatos de aluminio de diferente composición.

Kanzaki *et al.* (1985) prepararon también polvos de mullita empleando $\text{Si}(\text{OEt})_4$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como materiales *fuentes* de Si y Al. La mezcla de disoluciones (preparadas con alcohol + agua en proporción 1:1 como solvente) se roció en el interior de un tubo de reacción de cuarzo, precalentado entre 350 y 650 °C, procedimiento conocido como "spray-pirólisis". El material pulverulento obtenido tras esta operación era amorfo, mostrando el correspondiente registro de ATD un agudo pico exotérmico a ≈ 970 °C. Los registros de DRX mostraron la formación de mullita bien cristalizada a 980 °C. Estos resultados indican una excelente homogeneidad alcanzada en el proceso de precipitación. Al parecer la atomización de la disolución de reactivos y la eliminación rápida del solvente en el proceso de spray-pirólisis parece ser un factor importante que contribuye a evitar la segregación. Un procedimiento similar ha sido empleado por Hamano *et al.* (1985). Puede encontrarse una excelente revisión sobre los procedimientos de spray-pirólisis en Messing *et al.* (1993).

Hoffman *et al.* (1984) emplearon un nitrato de aluminio y TEOS, obteniendo resultados similares a los de Kanzaki *et al.* (1985) y Hamano *et al.* (1985). En este caso los componentes se disolvieron en alcohol absoluto y se gelificaron por calentamiento de la mezcla a 60 °C durante varios días. Una desecación adicional produjo un material amorfo a partir del cual se detectó por DRX la aparición de mullita mal cristalizada a 1015 °C (el registro de ATD mostró un pico exotérmico a \approx 960 °C). Estos resultados sugieren que un proceso lento de hidrólisis/condensación favorece la obtención de polvos precipitados con un grado de mezcla a nivel molecular. La importancia del empleo de condiciones controladas de hidrólisis para evitar la segregación se ha indicado también en los experimentos de Meng y Huggins (1983).

Parece obvio de la discusión precedente, que muchas de las técnicas de disolución para preparar precursores de mullita no son verdaderos procesos de co-precipitación. La precipitación secuencial o consecutiva aparentemente se produce en muchos casos, originando la segregación abundante de especies conteniendo Al y Si. En este sentido también se han desarrollado técnicas para preparar precursores de mullita en las que un proceso de disolución-precipitación para un componente se lleva a cabo en presencia de un sol coloidal previamente preparado del otro componente (este proceso puede describirse como técnica mixta "disolución/coloidal"). Los trabajos de Metcalfe y Sant (1975), Hoffman *et al.* (1984), o de Yoldas (1980) son algunos ejemplos del empleo de este procedimiento.

C.4. Otras Técnicas.

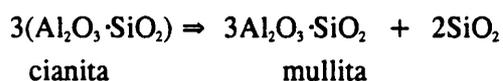
Hay algunos procedimientos para preparar precursores de mullita que no pueden incluirse en ninguno de los tres grupos descritos anteriormente (mezcla convencional de polvos, técnicas coloidales, disolución-precipitación). Por ejemplo, Moya *et al.* (1982) emplearon un procedimiento de disolución para formar un polvo de "pre-mullita" a partir de un mineral de arcilla, la halloysita. El material inicial fue desmenuzado y molido hasta un tamaño de partícula $< 60 \mu\text{m}$. El polvo se calentó hasta 1000 °C durante 10 minutos para extraer el agua estructural (en forma de grupos OH enlazados químicamente) y formar una mezcla de sílice y espinela Al-Si. La sílice se disolvió mezclando el polvo con una disolución de NaOH al 10 % a 90 °C durante 1 hora. A continuación, la suspensión se filtró y lavó con agua destilada y agua ligeramente ácida para eliminar impurezas iónicas. La composición final resultante, próxima a la estequiometría de la mullita, fue: 70,4 % Al_2O_3 , 29 % SiO_2 , 0,26 % CaO y 0,17 % Fe_2O_3 (en masa).

Gani y McPherson (1977) usaron un proceso combinado para producir polvos de aluminosilicato vítreo con proporción molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 3:2 (71,8 % en masa de Al_2O_3) y 1:1 (63 % en masa de

Al₂O₃). El proceso comenzaba con la preparación de mullita mediante una técnica convencional: alúmina y sílice se mezclan en acetona, se secan los polvos obtenidos, se compactan y se calientan hasta 1750 °C durante 30 minutos para formar mullita. A continuación, el producto obtenido se molía para dar un polvo que se rociaba en una llama oxiacetilénica. El resultado fue que partículas menores de unas 19 μm eran completamente amorfas, mientras que las partículas mayores eran parcialmente cristalinas. La fracción de polvo cristalino aumentaba con el tamaño de partícula. Los polvos amorfos cristalizaron para formar mullita a unos 990 °C.

Para finalizar, podríamos incluir en este apartado la obtención de mullita a partir de la transformación térmica de cianita (un procedimiento tradicional de obtención de mullita).

La transformación total *cianita* ⇒ *mullita* tiene lugar entre los 1300 y 1400 °C [Sainz y Caballero, 1993], y se produce a través de la reacción de descomposición característica de los polimorfos Al₂SiO₅:



C.5. Influencia de los materiales de partida en los procesos de mullitización.

La exposición precedente sobre los métodos de síntesis de mullita, pone de manifiesto que el proceso de formación de mullita se ve afectado por un gran número de factores. Así, para un mismo tipo de materias primas, pueden citarse: impurezas presentes, tamaño de las partículas reaccionantes, existencia o no de aglomerados, tratamiento previo (compactación, tratamiento con NaOH ...), atmósfera de calcinación, etc.

Por otra parte, es evidente que las materias primas han de jugar un importante papel en el proceso de formación de mullita y en este sentido pueden citarse algunos casos. Por ejemplo, Kanzaki *et al.* (1985), obtuvieron mullita directamente sin formación intermedia de fase espinela mediante el método de spray-pirólisis, empleando un compuesto organometálico de silicio y una sal de aluminio, contrariamente a la observación de esta fase en la mullitización de caolines.

Las diferencias, a veces importantes, en los procesos de mullitización que producen distintos materiales de partida, se han intentado explicar en algunos estudios comparativos en los que se ha sistematizado la abundante información existente al respecto [Okada y Otsuka, 1990; Aksay *et al.*, 1991; Pask y Tomsia, 1991; Rodrigo y Boch, 1985].

En el trabajo de Okada y Otsuka (1990), las diferencias encontradas en las fases cristalinas que se producen en el proceso de formación de mullita, son interpretadas en función del grado de mezcla de los componentes SiO_2 y Al_2O_3 en los materiales iniciales. Estos autores, distinguen tres grupos de materiales:

1) *Materiales cuyo grado de mezcla homogénea se da a escala atómica:* La mullita cristaliza directamente a partir del estado amorfo. Este es el caso, por ejemplo, de los precursores monofásicos en los que la formación de mullita se observa típicamente a unos $980\text{ }^\circ\text{C}$ a través de una reacción exotérmica (polvos amorfos producidos por CVD -Chemical Vapor Deposition- o spray-pirólisis; precursores producidos por hidrólisis lenta de mezclas de alcóxidos o disoluciones de sales, etc.).

2) *Materiales con un grado menor de homogeneidad en la mezcla de reacción:* La cristalización de mullita se ve precedida por la formación transitoria de una fase espinela (alúmina cúbica). Este es el caso de materiales cuya escala de homogeneidad es del orden del nanómetro -de 1 a 100 nm-, como por ejemplo los precursores difásicos [Yoldas, 1980; Komarnemi *et al.*, 1986; Huling y Messing, 1989; Pask y Tomsia, 1991].

3) *Materiales que presentan una escala de homogeneidad intermedia:* La formación de mullita y espinela se produce casi simultáneamente a partir del estado amorfo, para transformarse completamente en mullita a mayores temperaturas.

Como ejemplo de los materiales del grupo (3), pueden citarse los minerales del grupo de la caolinita, aunque éstos también pueden encuadrarse en el grupo (2). Por ejemplo, teniendo en cuenta los resultados encontrados en la transformación térmica de la caolinita (apartado D de este capítulo), el proceso de mullitización sigue en unos casos el esquema propuesto en (2) y en otros el que se indica en (3).

En los sistemas difásicos (grupo 2), la alúmina cúbica (espinela) que se observa usualmente como la alúmina transitoria cristaliza a través de una reacción exotérmica a $\approx 980\text{ }^\circ\text{C}$, al igual que ocurre con la mullita en los sistemas del grupo (1). Aksay *et al.* (1991) consideran que la causa de la confusión acerca de qué fase es la responsable de la reacción a $980\text{ }^\circ\text{C}$, se debe al hecho de que se produzcan mullita y/o espinela casi a la misma temperatura. Por otra parte, según los mismos autores, existe una clara similitud entre el comportamiento de los precursores difásicos y la serie de reacciones que origina la caolinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), considerando este hecho importante en el sentido de que permite establecer un patrón claro acerca del tipo de mezcla que se requiere para convertir un precursor directamente en mullita. Aunque la caolinita posee una estructura laminar, con grupos $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ y $(\text{Al}_2(\text{OH})_4)^{2+}$, este nivel de mezcla no es suficiente para prevenir la segregación de alúmina y sílice. De hecho, hay evidencias de que se produce segregación cuando la metacaolinita sufre una transformación espinoidal antes de la cristalización a $980\text{ }^\circ\text{C}$ [Sonuparlak *et al.*, 1987].

Okada y Otsuka (1990) proponen, a partir de la información estudiada, cuatro *rutas de mullitización* para varios materiales de partida:

A) **Mezclas de soles y/o óxidos:** materiales de partida $\Rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ amorfo $\Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 +$ cristobalita \Rightarrow mullita + ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) + (cristobalita).

B) **Precipitados (*):** materiales de partida \Rightarrow fase espinela (con 7-8 % en peso de SiO_2) + SiO_2 amorfo \Rightarrow mullita.

C) **Minerales de la arcilla:** materiales de partida \Rightarrow fase espinela (con 7-8 % en peso de SiO_2) + SiO_2 amorfo + mullita primaria (de alto contenido en Al_2O_3) \Rightarrow mullita.

D) **Materiales vítreos:** materiales de partida \Rightarrow mullita primaria (de alto contenido en Al_2O_3) + SiO_2 amorfo \Rightarrow mullita.

(*) El proceso descrito en el trabajo de Otsuka (1961), a partir de geles amorfos coprecipitados sería una excepción.

Estas cuatro rutas de mullitización se encuentran esquematizadas en la Figura 7, sobre el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, propuesto por Aksay y Pask (1975). En la Figura 8 se representan modelos esquemáticos de los distintos materiales de partida sobre los que se proponen las rutas de mullitización.

Según Okada y Otsuka, el grado de mezcla de los componentes iniciales que justifica la división en grupos anteriormente comentada, se encuentra relacionado con el número de enlaces previos Si-O-Al. En este sentido, estos autores concluyen que este factor puede determinar la fase que cristaliza primero en el proceso de mullitización: un grado bajo de mezcla (esto es, pocos o ningún enlace Si-O-Al) favorece la segregación de una fase espinela. En el caso de la caolinita, puede considerarse que existe homogeneidad química a lo largo del eje *c*, mientras que hay segregación dentro de las láminas. Este nivel de homogeneidad (es decir, número de enlaces Si-O-Al) se considera intermedio entre el de los materiales vítreos y el de las mezclas de soles, por lo que la caolinita genera espinela y mullita casi simultáneamente. Chakraborty y Ghosh (1991) han aplicado un enfoque similar a este tema que se comenta en el apartado D.

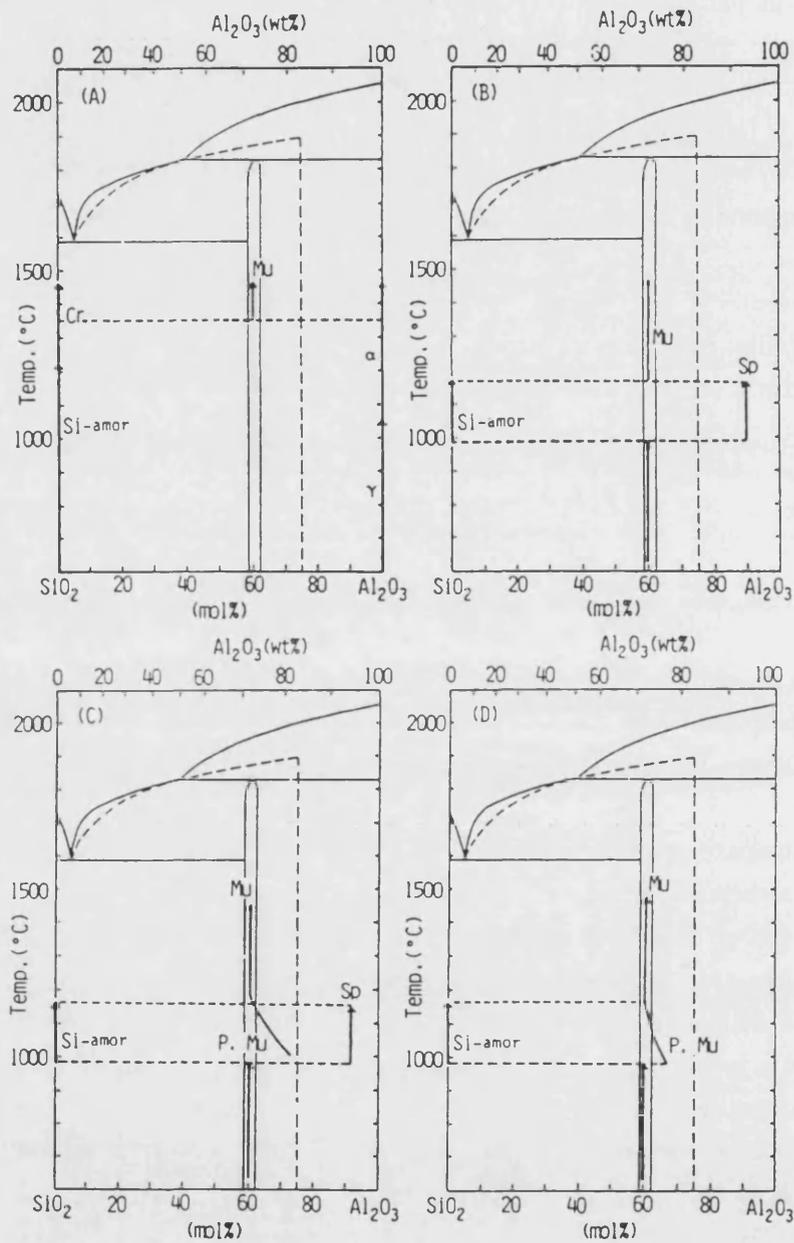


Figura 7. Rutas de mullitización propuestas por Okada y Otsuka. (P. Mu: mullita primaria, Mu: mullita, Sp: fase espinela, γ : γ -Al₂O₃, α : α -Al₂O₃, Si-amor: SiO₂ amorfo, Cr: cristobalita).

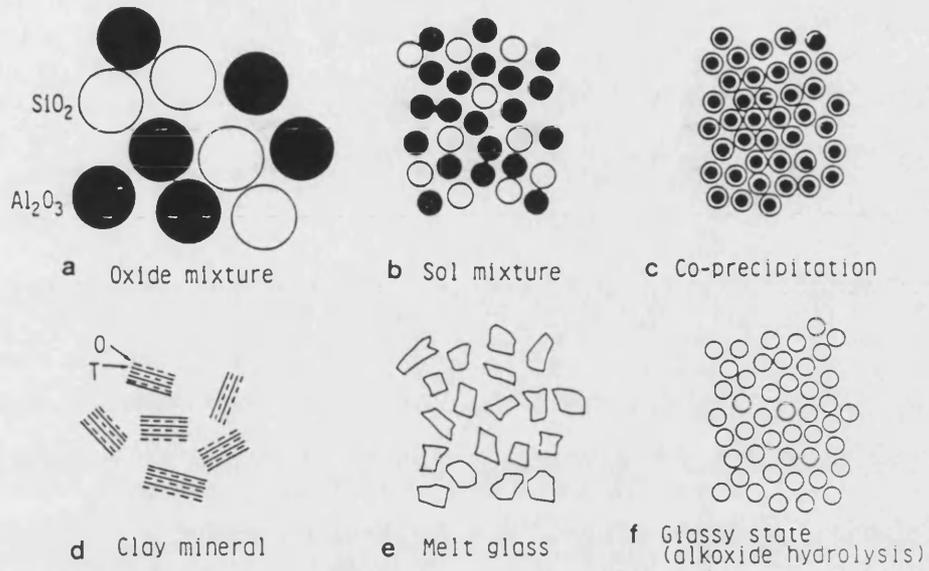


Figura 8. Modelos esquemáticos de distintos materiales de partida. a) mezcla de óxidos b) mezcla de soles c) co-precipitados d) mineral de la arcilla (T: capa tetraédrica SiO_2 , O: capa octaédrica $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$) e) vidrio fundido f) estado vítreo (hidrólisis de alcóxidos).

D. TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DE CAOLINITAS: PROCESOS DE MULLITIZACIÓN.

La formación de mullita a partir de la transformación térmica de caolinitas se conoce desde hace varias décadas y en cierto modo puede considerarse como un método convencional de síntesis de mullita. El conocimiento de las reacciones que se producen en la transformación caolinita-mullita tiene gran importancia en el campo de la tecnología cerámica. Por tal motivo, este tema ha sido extensamente estudiado y existe al respecto una bibliografía muy abundante. En este apartado revisaremos algunos de los principales trabajos que han sido publicados acerca de este tema. Previamente, y a modo de introducción, expondremos algunos conceptos básicos.

D.1. Introducción.

La caolinita es uno de los principales minerales que constituyen las arcillas. La estructura de la caolinita, como la de otros filosilicatos, puede considerarse formada básicamente por dos tipos de capas:

- (i) una capa tetraédrica (T) formada por átomos de silicio coordinados tetraédricamente a átomos de oxígeno.
- (ii) una capa octaédrica (O) consistente en átomos de aluminio coordinados octaédricamente a átomos de oxígeno y grupos hidroxilo.

En la caolinita y los minerales de su grupo, estas dos capas se encuentran asociadas dando lugar a la lámina prototipo OT, unidad de repetición en la estructura laminar. Las láminas, a su vez, se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals. La Figura 9 representa esquemáticamente la estructura comentada. La composición química ideal para la caolinita es $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El grupo de los minerales de la caolinita comprende básicamente la propia caolinita, la halloysita, la dickita y la nacrita. Los dos últimos son politipos de la caolinita, mientras que la halloysita es una especie hidratada que presenta entre las láminas OT cantidades variables de agua intercalada.

La caolinita cristaliza habitualmente como agregados laminares microscópicos de forma hexagonal, siendo esta morfología un reflejo de la estructura atómica. Es importante resaltar que, a diferencia de otros materiales de partida empleados en la obtención de mullita, la caolinita presenta una distribución atómica que no es tridimensionalmente homogénea. Este hecho condiciona la serie de reacciones que experimenta este mineral.

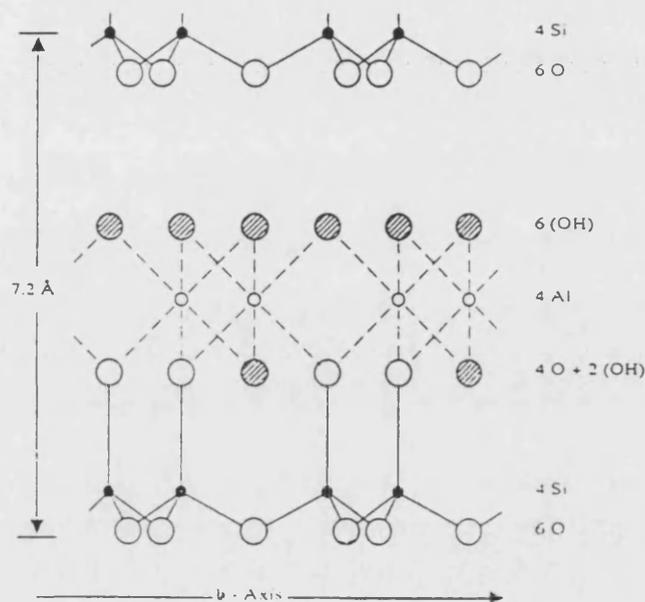


Figura 9. Esquema de la estructura de la caolinita.

En el estudio de las transformaciones térmicas de la caolinita, las técnicas que se han empleado principalmente de forma habitual son el análisis térmico diferencial (ATD) y la difracción de rayos X (DRX). Ambos procedimientos de análisis son complementarios, y así, mientras la difracción de rayos X basa sus resultados en la naturaleza absoluta de las medidas, que reflejan directamente el tipo de mineral y su estructura; en el análisis térmico muchos factores físicos, químicos y estructurales pueden contribuir al resultado final. Por consiguiente no existe una relación directa entre las propiedades termoanalíticas de un mineral y una única propiedad física o química. Esto dificulta la interpretación de los datos obtenidos mediante ATD. Por la misma razón, la aplicación del ATD a una serie de muestras (de similar composición mineralógica) permite recalcar las diferencias existentes entre ellas. Tanto el análisis térmico diferencial como la difracción de rayos X han sido empleados prácticamente desde el principio de las investigaciones sobre las transformaciones de la caolinita.

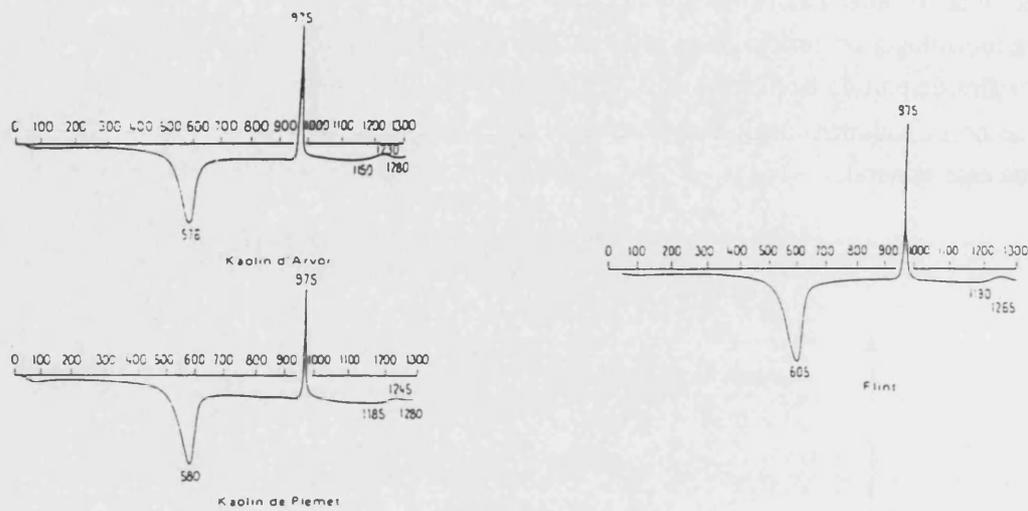
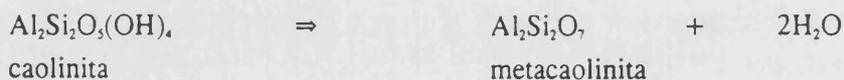


Figura 10. Curvas de ATD típicas de algunas caolinitas [según Jouenne, 1975].

Los datos que se pueden obtener de una curva de ATD son la altura, forma, temperatura máxima y área de los picos, así como el tipo de intercambio térmico (ENDotérmico o EXOtérmico). Estos datos dependen de la naturaleza de la muestra, pero también de factores experimentales como velocidad de calentamiento y atmósfera empleada. En el caso de las caolinitas, los principales factores relativos a la muestra que afectan a la forma de los termogramas son la presencia de impurezas y propiedades físicas como el tamaño de partícula y el grado de cristalinidad [Grim, 1968; Glass, 1954].

El termograma típico de una caolinita presenta una serie de picos endotérmicos y exotérmicos característicos, como puede apreciarse en la Figura 10. El primer pico endotérmico se da entre 100 y 230 °C. Este pico corresponde a la eliminación de agua libre no constitucional (agua adsorbida sobre la superficie de partículas finas y agua absorbida) y por tanto no aparece en muestras que han sido precalentadas. El segundo y principal pico endotérmico se da entre 500 y 600 °C y se encuentra asociado con la expulsión del agua de la red del mineral (deshidroxilación). La reacción que tiene lugar comienza en torno a los 400 °C, originando la caolinita deshidratada, llamada metacaolinita :



La temperatura precisa a la que se produce la deshidroxilación varía según la caolinita. Esta variación se puede explicar en función del tamaño de partícula y la cristalinidad, encontrándose que la temperatura del pico correspondiente en el termograma desciende según disminuye el tamaño de partícula de la caolinita y/o la cristalinidad de ésta. Al parecer la temperatura del pico resulta ser entre 20 °C y 30 °C menor para caolinitas poco cristalinas que para las variedades bien cristalizadas.

En algunos casos puede encontrarse un tercer pico endotérmico en torno a los 930 °C [Grim y Bradley, 1948]. Este pico, muy débil, precede al fuerte pico exotérmico que se observa alrededor de 980 °C, y lo pueden dar algunas caolinitas bien cristalizadas que al tener una deshidroxilación incompleta, retienen inalterada parte de su estructura. Esta situación persiste al menos hasta los 930 °C, temperatura a la cual la estructura se rompe eliminando las últimas trazas de agua. Para Glass (1954), la existencia de este pico indica un material muy puro -independientemente de su cristalinidad-, mientras que muestras con impurezas (mica) no dan este pico.

El primer pico exotérmico se produce entre los 900 y 1000 °C (habitualmente en torno a los 980 °C). Se trata de un pico generalmente fuerte y agudo. En caolinitas bien cristalizadas, este pico es más intenso y se da a mayor temperatura (en el rango entre 950 y 980 °C) que en las caolinitas desordenadas. El tamaño de partícula también parece influir en la forma del pico, observándose que a menor tamaño de partícula, menor es el pico. La interpretación de este primer pico exotérmico ha sido objeto de una considerable controversia, por lo que este asunto ha generado una gran cantidad de trabajos, algunos de los cuales se comentan más adelante. El pico ha sido atribuido a la formación de núcleos de mullita y/o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que parece estar de acuerdo con la temperatura del proceso, su carácter exotérmico y la forma del pico.

El segundo pico exotérmico se observa alrededor de los 1250-1275 °C. Este pico ha sido atribuido a la formación de mullita a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (o espinela) que reacciona con exceso de SiO_2 , o a la recristalización de la mullita generada en torno a 980 °C. Por último, más allá de los 1300 °C puede darse un tercer pico exotérmico debido a la formación de cristobalita a partir de sílice amorfa.

Revisaremos a continuación, sin pretender ser exhaustivos, algunos de los trabajos más importantes que se han aproximado al problema de las transformaciones térmicas de la caolinita (o de algunos minerales similares como la halloysita).

D.2. Revisión bibliográfica.

El trabajo de Hyslop y Rooksby (1928) constituye una de las primeras aplicaciones de la técnica de DRX al problema en cuestión. Este trabajo, y algunos otros correspondientes al inicio de las investigaciones, contaba con el inconveniente de emplear muestras impuras de caolinita, lo que condujo a errores importantes. Por ejemplo, Hyslop y Rooksby confundieron la mica presente en su muestra con la metacaolinita.

Las primeras investigaciones sobre las transformaciones térmicas de la caolinita pronto abordaron el problema de la naturaleza, composición y estructura de la metacaolinita, siendo numerosos los investigadores que han debatido este tema.

La metacaolinita origina registros de DRX muy pobres, por lo que en un principio se consideró que la deshidroxilación de la caolinita daba lugar a sílice y alúmina amorfas. Sin embargo, en estudios posteriores se vio que las bandas de difracción de la caolinita deshidratada eran muy distintas de las correspondientes a sólidos estrictamente amorfos. En el mismo sentido, la observación de que la caolinita deshidratada no tenía las mismas propiedades físico-químicas que las mezclas de Al_2O_3 y SiO_2 amorfos calentadas a temperaturas similares, condujo a admitir que la metacaolinita debía de ser un material con un cierto grado de orden. En consecuencia se han propuesto distintas estructuras para la metacaolinita.

La primera de estas estructuras se debió a Tscheischwili *et al.* (1939). En esta estructura la red Si-O de la caolinita permanece en gran medida intacta, mientras que la red Al-O se reorganiza para dar cadenas de octaedros Al-O que comparten aristas. Esta estructura se basaba en la suposición (errónea) de una celda monoclinica para la caolinita.

Dado que la deshidroxilación de la caolinita transcurre con la eliminación de dos moléculas de agua por unidad fórmula, la coordinación tetraédrica para el Al parece estar favorecida:



El modelo estructural de Brindley y Nakahira (1959), basado en una investigación sobre monocristales de caolinitas calentadas a diferentes temperaturas, apoya esta idea. Los datos de DRX (en diagramas de rotación y oscilación) para muestras calcinadas entre 490 °C y 850 °C indicaron, según las observaciones de estos investigadores, que la metacaolinita tiene una estructura bidimensionalmente regular en el plano a-b, no existiendo periodicidad en la tercera dimensión. Esto implica, siempre según dichos autores, que la estructura laminar de la caolinita persiste, modificada de algún modo, en la metacaolinita, aunque el colapso de las láminas destruye la periodicidad de la estructura en la dirección normal a éstas. Estos datos se apoyan en otras observaciones que se refieren a la densidad de la metacaolinita. Medidas cuidadosas sobre esta propiedad, publicadas previamente por otros autores, indican que la densidad de la metacaolinita desciende inicialmente hasta un 6 % con relación a la caolinita, pero a los 800 °C esta densidad es sólo 1,52 % menor que la de la caolinita. De no existir colapso en la estructura de la caolinita, la densidad debería disminuir en un 13,95 % (valor teórico para la pérdida de peso en la transformación caolinita-metacaolinita). En la estructura propuesta por Brindley y Nakahira, de acuerdo con las observaciones comentadas, la red Si-O permanece básicamente inalterada, quedando el Al con una coordinación tetraédrica. Cada Al se coordina a un oxígeno en el plano interlaminar y a tres oxígenos en el plano central de la celda unidad (Figura 11).

El citado modelo de Brindley y Nakahira no tiene en cuenta el 12 % en peso de hidroxilos residuales presentes en la metacaolinita en la mayor parte de su rango de estabilidad. La necesidad de acomodar estos hidroxilos en la estructura ha llevado a otros investigadores a proponer otros modelos. Este es el caso de Pampuch (1965) quien propuso una estructura conteniendo tetraedros Al-O y Al-OH.

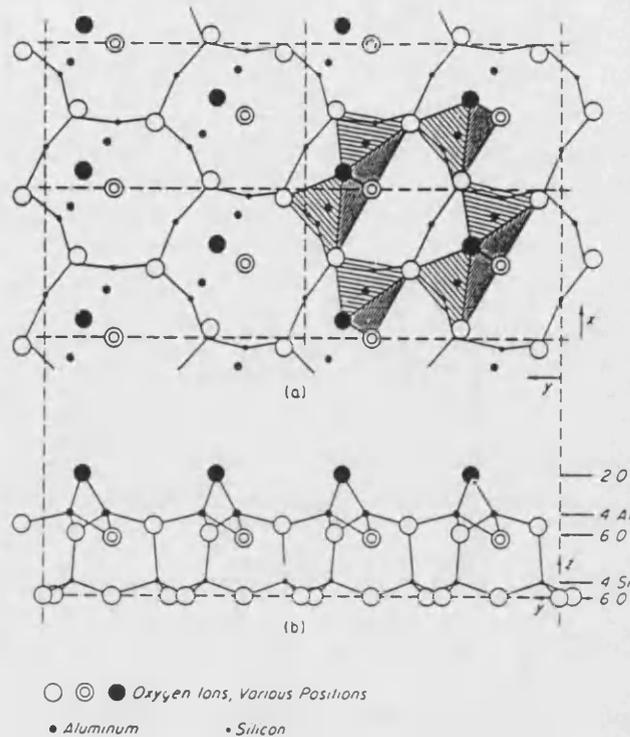


Figura 11. Modelo estructural de Brindley y Nakahira (1959) para la metacaolinita.

Iwai *et al.* (1971) propusieron otra estructura esencialmente anhidra, basada en un estudio de DRX sobre dickita deshidroxilada (metadickita). El modelo de Iwai *et al.* (1971) difiere del propuesto por Brindley y Nakahira (1959) al presentar una configuración Al-O muy distorsionada con relación a la simetría tetraédrica regular. Por otra parte, Leonard (1977) concluye, en un estudio empleando la técnica de distribución electrónica radial (RED), que las distancias Al-O son mayores que las que predice el modelo de Brindley y Nakahira.

MacKenzie *et al.* (1985) han propuesto un modelo estructural para la metacaolinita basado en datos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear para ^{29}Si y ^{27}Al . La estructura propuesta consiste en regiones anhidras de tetraedros distorsionados Al-O que contienen, distribuidos al azar, hidroxilos residuales aislados, asociados con configuraciones Al-O de simetría octaédrica y tetraédrica regular. Según los autores del modelo, tal estructura puede originarse a partir de la caolinita mediante la eliminación de hidroxilos en ciertas secuencias, lo que da cuenta de la ausencia de un registro de DRX bien definido para la metacaolinita y de la persistencia de $\approx 10\%$ de hidroxilos residuales en la metacaolinita.

Por último, Sanz *et al.* (1988) proponen un nuevo modelo para la estructura de la metacaolinita en un trabajo basado en el empleo de la técnica MAS-NMR ("magic angle spinning nuclear magnetic resonance") aplicada a ^{29}Si y ^{27}Al . Lo más característico de este modelo es que, según la interpretación de los datos obtenidos, los autores deducen la existencia de Al tetra- y pentacoordinado en la metacaolinita.

El primer pico exotérmico en el diagrama de ATD de la caolinita ha sido objeto de discusión a lo largo de muchos años. Se han sugerido diversas interpretaciones, al parecer contradictorias, para explicar este pico. Así, la causa del mismo ha sido atribuida principalmente a la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o una fase espinela (Si-Al), o mullita. Básicamente se han venido considerando dos hipótesis:

Hipótesis de la mullita: La metacaolinita, formada por expulsión de los hidroxilos de la caolinita, posee una cierta estructura residual. Al proseguir el calentamiento, este compuesto colapsa en núcleos cristalinos de mullita, que entonces crecen libremente. La formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se considera incidental, y no una etapa en las reacciones principales del proceso de calcinación.

Hipótesis de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: La formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una etapa intermedia en el proceso de mullitización a partir de la metacaolinita, que se concibe como una mezcla íntima de sílice y alúmina amorfas.

Dada la relación que tiene el proceso implicado en este accidente térmico con la formación de los primeros cristales de mullita en una caolinita calcinada, consideramos conveniente comentar con cierta extensión los trabajos más importantes publicados al respecto.

Insley y Ewell (1935) atribuyeron el primer pico exotérmico de la caolinita a la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Según estos investigadores, la estructura relativamente ordenada de la metacaolinita, así como la presencia de SiO_2 , retrasa la cristalización de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que se produce a temperaturas inferiores si se parte de alúmina amorfa) hasta la temperatura de este pico. Esta cristalización se produce súbita e intensamente, originando así un pico fuerte y estrecho. Otros investigadores como Richardson (1951) confirmaron esta interpretación.

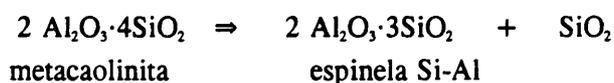
Comeforo, Fischer y Bradley (1948) presentaron argumentos para atribuir esta reacción exotérmica a la formación de mullita en una muestra de caolinita bien cristalizada. Estos investigadores, empleando DRX y microscopía electrónica de forma combinada, encontraron agujas de mullita desarrolladas inicialmente, coexistiendo con la silueta hexagonal de la caolinita. Otro resultado obtenido indica que las caolinitas bien cristalizadas forman mullita más rápidamente que las desordenadas. Según este trabajo, la transición caolinita-mullita se produce de forma orientada y esta dependencia direccional elimina la posibilidad de que ocurra una cristalización (de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) intermedia. Por consiguiente, se atribuye la observación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a casos aislados o accidentales. Para estos investigadores la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no constituye una etapa en la serie principal de reacciones.

Johns (1953) suscribió también ese punto de vista indicando que la reacción exotérmica puede corresponder a la nucleación de mullita, tal y como indican los datos de DRX. Por otra parte, de acuerdo con este autor, esta nucleación puede verse afectada por la cristalinidad de la caolinita, desarrollándose más rápidamente la mullita a partir de caolinitas bien cristalizadas.

Roy *et al.* (1955) analizaron el problema partiendo de monocristales de caolinita, mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) y difracción de electrones. Estos autores confirman que el primer pico exotérmico de la caolinita se debe a la nucleación de mullita, si bien entienden que el primer producto que se forma tras el colapso de la metacaolinita es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Glass (1954) sugirió -al igual que Comeforo *et al.* (1948) y Johns (1953)- que las discrepancias encontradas en la interpretación de este pico pueden tener su origen en variaciones en la cristalinidad del material investigado y en las condiciones experimentales. La relación que tiene la cristalinidad de la caolinita con el proceso de transformación térmica ha sido tratado por otros autores [Comer, 1960; Wahl y Grim, 1964; Okada *et al.*, 1986] y se considera más adelante (apartado D.4)

Los trabajos de Brindley y Nakahira (1959) ya comentados, son estudios clásicos sobre la serie de reacciones caolinita-mullita. Estos autores utilizaron monocristales de caolinita como material de partida, cuya evolución térmica se estudió mediante DRX. De acuerdo con sus resultados, en torno a los 950 °C la metacaolinita se transforma en una fase tipo espinela Al-Si con presencia de vacantes catiónicas (llamada por otros $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) de composición aproximada $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$. Este proceso conlleva pérdida de SiO_2 :



Según Brindley y Nakahira (1959), el primer pico exotérmico en el ATD de la caolinita se debe a la reacción anterior. A temperaturas superiores estos autores sugirieron los siguientes procesos:

- * En torno a los 1050 °C la estructura tipo espinela se transforma en mullita 3:2, con total pérdida de sílice que aparece como cristobalita, en los registros de DRX, por encima de los 1000 °C.
- * Entre los 1200 °C y los 1400 °C continua el desarrollo de cristobalita y mullita, ésta última con parámetros de red consistentes con la composición $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Slaughter y Keller (1959) estudiaron la formación de mullita y otras fases de alta temperatura a partir de arcillas caoliníticas que contenían una proporción variable de illita y/o clorita. En las muestras de arcilla con un porcentaje mayor de caolinita (>90 %) se encontró mediante DRX que la cocción a 900 °C (12 horas) no produjo una fase tipo espinela, mientras que esta fase sí se detectó abundantemente a una temperatura de 950 °C (12 horas). Los registros posteriores de ATD sobre las muestras calcinadas a dichas temperaturas revelaron que las muestras precalentadas a 900 °C desarrollaron un fuerte pico exotérmico a 980 °C, detectándose la formación de espinela y mullita, mientras que las muestras precalentadas a 950 °C (con abundante contenido de fase espinela) no dieron este pico, ni se detectó posteriormente incremento en el contenido de espinela ni presencia de mullita. En consecuencia,

Slaughter y Keller proponen que la formación de una fase tipo espinela es la responsable de la mayor parte del pico a 980 °C. No obstante, teniendo en cuenta que la mullita se detectó en casi todas las muestras calcinadas en un horno de ATD por encima de los 980 °C, estos autores admiten que al menos parte del accidente térmico a 980 °C debe ser atribuido a la formación de mullita.

Comer (1960, 1961) estudió mediante microscopía electrónica y difracción de electrones el desarrollo de mullita en caolinitas calcinadas a temperaturas entre 850 °C y 1200 °C. Según este trabajo, las caolinitas bien cristalizadas originan agujas de mullita que se disponen con una orientación preferente, mientras que esta disposición es al azar para el caso de caolinitas desordenadas. Estos resultados, que se comentan más adelante (apartado E de este capítulo) parecen apoyar la idea, ya expuesta por Brindley y Nakahira, de una transformación epitaxial caolinita-metacaolinita-espinela-mullita.

Brown *et al.* (1985) mediante el empleo de la técnica MAS-NMR (aplicada a ^{27}Al y ^{29}Si), detectaron pequeñas cantidades de mullita poco cristalina y una fase cúbica al calentar una caolinita hasta los 980 °C. Los datos de resonancia magnética nuclear y la evaluación de parámetros de celda (mediante DRX) de esta mullita obtenida inicialmente indicaron una composición con bajo contenido en SiO_2 (tendiendo a la proporción 3:2 a mayores temperaturas). Según estos resultados, los autores concluyeron su estudio afirmando que la mullita y la espinela se forman en reacciones paralelas alrededor de los 980 °C, siendo variable la eficacia relativa de estas reacciones que al parecer depende del tipo de caolinita.

Moya *et al.* (1985) han investigado la formación de mullita a partir de minerales del grupo de la caolinita, tratando térmicamente polvos de halloysita entre 900 y 1000 °C. En su trabajo concluyen que el pico exotérmico a ≈ 980 °C se debe a la formación de una mullita de transición que es denominada *pre-mullita*, con una composición correspondiente a la proporción molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 1.5.

El trabajo de Sonuparlak *et al.* (1987) aporta datos adicionales sobre el primer pico exotérmico de la caolinita. Estos investigadores utilizaron muestras de caolinita bien cristalizada (caolinita de Georgia KGa-1, también utilizada en el presente trabajo) cuya evolución fue estudiada mediante ATD, DRX y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El material de partida fue precalentado a 850 °C durante tiempos variables y posteriormente el producto resultante se sometió a análisis térmico (ATD). En las muestras precalentadas a 850 °C durante 1 día no se detectó espinela ni mullita mediante DRX. El ATD de estas muestras reveló picos exotérmicos a 980 °C y 1200 °C. Por el contrario, las muestras precalentadas a 850 °C durante 7 días desarrollaron una fase espinela de Al_2O_3 , casi puro (con menos del 10 % en peso de SiO_2). Los termogramas de estas muestras no dieron ningún pico exotérmico a 980 °C. En ambos casos, y tras calentar a temperaturas superiores a 980 °C, se detectó la formación de mullita en el mismo grado (y en poca cantidad) a pesar de las diferencias encontradas en los diagramas de ATD.

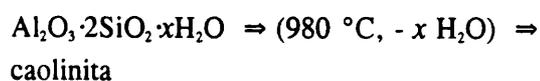
De acuerdo con estos resultados, corroborados mediante TEM, Sonuparlak *et al.* (1987) concluyen que la fase espinela es la única responsable de la reacción exotérmica a 980 °C, descartando la posibilidad de que en esta reacción se produzca simultáneamente la formación de mullita y espinela, como ha sido sostenido por otros investigadores [Percival *et al.*, 1974; Chakraborty y Ghosh, 1978].

Según los resultados obtenidos por Sanz *et al.* (1988) en el trabajo anteriormente mencionado, el pico a ≈ 980 °C en el ATD de una caolinita se asocia con la modificación en la coordinación del Al, que pasa de tetra- o pentacoordinación (en la metacaolinita) a la más estable coordinación octaédrica. Al calentar la caolinita estudiada a 880 °C durante 36 horas se produjo la misma transformación en la coordinación del Al y no se observó el pico de 980 °C en el ATD. Por otra parte, al superar los 980 °C, los espectros correspondientes de NMR para ^{27}Al mostraron la presencia de señales características de mullita. Según los autores del estudio esto se debe a la formación, durante el proceso exotérmico, de núcleos de mullita poco cristalinos que no pueden ser detectados por DRX.

Srikrishna *et al.* (1990) han estudiado el problema empleando monocristales de caolinita y analizando su evolución mediante TEM. De acuerdo con los resultados obtenidos, estos investigadores atribuyen el pico de 980 °C a la formación de una fase espinela de composición muy próxima a la de la mullita 3:2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Por otra parte, se observa más allá del segundo pico exotérmico la formación de cristales de mullita aciculares con el eje *c* perpendicular a las capas de metacaolinita originales.

Chakraborty y Ghosh han investigado las transformaciones térmicas caolinita-mullita en varios trabajos. Según estos autores, la fase intermedia que se genera a ≈ 980 °C es una espinela Si-Al (γ - Al_2O_3 con algo de Si). Chakraborty y Ghosh (1978) denominan mullita "cúbica" a esta fase, puesto que su composición se estimó análoga a la de la mullita. Esta fase cúbica se reestructura directamente para dar mullita rómbica, sin pérdida de SiO_2 , en el segundo pico exotérmico (≈ 1250 °C), lo que indica que los enlaces Si-O-Al persisten a lo largo del proceso caolinita-metacaolinita-espinela Al/Si-mullita. Esta observación enlaza con el punto de vista de Brindley y Nakahira (1959), quienes sugirieron una continuidad estructural en el proceso de transformación caolinita-mullita.

En un trabajo posterior [Chakraborty, 1979] estos mismos autores consideran que en el proceso que tiene lugar a ≈ 980 °C, se produce la formación adicional de un aluminosilicato de carácter amorfo como producto de descomposición de la caolinita. El proceso que se sugiere tiene lugar según este esquema:



- (i) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 mullita "cúbica" (espinela Al-Si)
 fase mayoritaria

- (ii) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
mullita rómbica (poco cristalina)
fase minoritaria
- (iii) fase binaria Al-Si
(aluminosilicato amorfo)
- (iv) SiO_2 (amorfo), $\approx 36\%$ del peso total de la metacaolinita.

Las fases i, ii y iii de este esquema dan cuenta del SiO_2 que no es expulsado de la red de la metacaolinita como SiO_2 amorfo (estimado en $\approx 18\%$ en peso con relación a la metacaolinita). Chakraborty y Ghosh (1991) han comparado la formación de la fase iii con el proceso que tiene lugar en mezclas sintéticas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, en las que también se aprecia la formación de una fase similar transitoria durante la mullitización. En la Figura 12 se da el esquema que proponen para el proceso global de transformación caolinita-mullita.

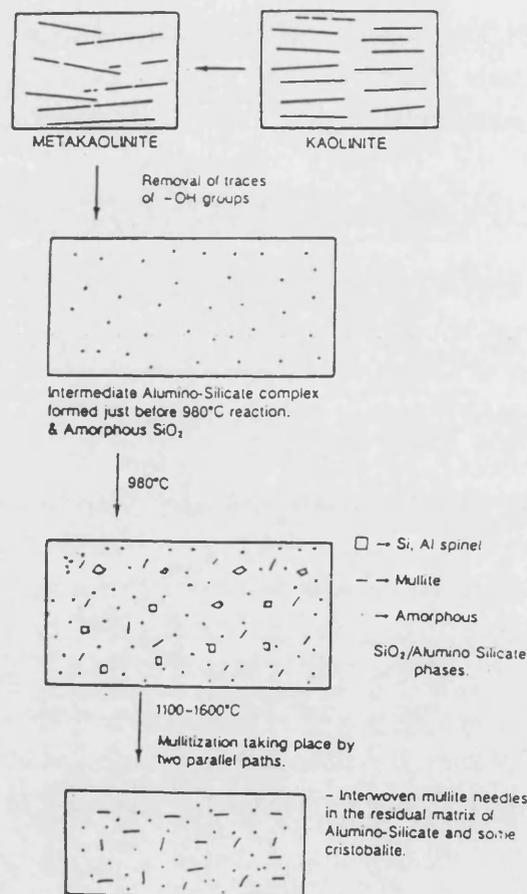


Figura 12. Esquema de la reacción de mullitización para la caolinita (compárese con la Figura 5 de este capítulo) [según Chakraborty y Ghosh, 1991].

Según Chakraborty y Ghosh (1991), la caolinita forma mullita mediante dos procesos paralelos:

- a) Transformación polimórfica de mullita "cúbica" entre 1150 y 1250 °C.
- b) Nucleación de mullita en la fase Al-Si amorfa, y crecimiento a partir de 1250 °C.

Respecto a la comparación entre el proceso de mullitización seguido por la caolinita y el que siguen otros materiales de partida, estos autores explican las diferencias encontradas teniendo en cuenta como factor principal la presencia/ausencia de enlaces previos Si-O-Al:

- * En la caolinita, los enlaces Si-O-Al se mantienen en el curso del proceso. En la reacción a 980 °C, sólo el exceso de SiO₂ es expulsado, mientras que el resto entra a formar parte de fases binarias en las que se mantienen los enlaces Si-O-Al. Al aumentar la temperatura, estas fases se transforman en mullita.
- * En ausencia de enlaces previos Si-O-Al (por ejemplo, mezclas artificiales de óxidos de Al y Si) es preciso alcanzar elevadas temperaturas para favorecer la formación de un entramado Si-O-Al que pueda dar lugar a la nucleación de mullita.

El examen de la revisión bibliográfica precedente aporta datos experimentales que pueden emplearse convincentemente para apoyar como causa del pico de 980 °C, ya sea la formación de espinela, o la formación de mullita o ambas simultáneamente. Como ya se ha visto (apartado C.5) estas interpretaciones contradictorias han llevado a algunos autores como Chakraborty y Ghosh a enfocar el problema analizando la influencia que puede tener la escala de homogeneidad química.

Por otra parte, el efecto que puede tener la cinética de las reacciones en el resultado final observado ha sido examinado por Pask y Tomsia (1991). Según estos autores, a velocidades de calentamiento muy lentas (por ejemplo, días de cocción) la espinela aparece antes que la mullita, que se forma por un mecanismo de nucleación-difusión a partir de espinela y SiO₂. Por otro lado, a velocidades rápidas es la mullita la fase que se genera primero. En el caso de velocidades normales (ATD) ambas reacciones de formación interaccionan y pueden ocurrir a la vez. La incapacidad de crecimiento de los núcleos de mullita a causa de su dispersión puede ser la causa de que los registros de DRX sólo muestren indicios de trazas.

Según Pask y Tomsia (1991), el proceso de transformación que sigue la caolinita -en condiciones normales de calentamiento- es similar al de los precursores con una homogeneidad química intermedia entre el nivel atómico (precursores monofásicos) y el coloidal (precursores coloidales). Estos materiales, al igual que la caolinita, siguen dos rutas de reacción concurrentes:

- 1) formación de mullita "tetragonal" (proceso que se observa en los precursores monofásicos que originan un pico de ATD a unos 980 °C por esta causa).
- 2) formación de espinela que reacciona por nucleación- difusión con SiO₂ para dar mullita rómbica -o secundaria-(proceso que se observa en los precursores coloidales).

Es importante significar la influencia que puede tener en los procesos seguidos por la caolinita y en la secuencia de cristalización de los productos formados la cristalinidad del mineral de partida y la presencia de impurezas. Esto implica la dificultad de presentar una secuencia de reacción concisa teniendo en cuenta además la falta de conocimiento que se tiene acerca de aspectos como mecanismos y cinética de las reacciones implicadas [Pask y Tomsia, 1991].

D.3. Mullita primaria y mullita secundaria.

Como se ha visto en el apartado anterior, entre los investigadores de este campo es habitual distinguir entre mullita primaria y mullita secundaria. En principio, estos términos hacen referencia al orden de aparición de la mullita en el proceso de mullitización a partir de la caolinita. Es decir, se entiende por mullita primaria aquella que se forma a *baja* temperatura (en torno al primer exotérmico en el ATD), mientras que el término mullita secundaria designa aquella que aparece a *alta* temperatura (en torno al segundo exotérmico). En la reacción de mezclas (caolín + alúmina), se llama mullita secundaria a la que se forma a partir del SiO₂ expulsado de la caolinita con las partículas de alúmina. Esta mullita presenta contenidos en Al₂O₃ superiores a los de la mullita primaria, obtenida por transformación directa de la caolinita [Liu *et al.*, 1991].

Por otra parte, según Okada y Otsuka (1988), la mullita formada en torno a los ≈ 1000 °C presenta siempre un contenido en Al₂O₃ superior a la composición 3Al₂O₃·2SiO₂, con independencia de los materiales de partida empleados en la síntesis. El incremento en la temperatura de calcinación produce un cambio gradual de la composición de la mullita hacia la proporción *estequiométrica* 3:2. La situación descrita queda reflejada en la Figura 13, en la que se representa la variación experimentada en la composición (% Al₂O₃) y en la longitud de *a* para una serie de mullitas obtenidas por distintos procedimientos. Todas las curvas muestran un tendencia similar: el valor de *a* desciende con la temperatura hasta los ≈ 1200 -1300 °C, permaneciendo casi constante a temperaturas superiores. De acuerdo con estos resultados, Okada y Otsuka denominan mullita primaria a la que se forma a baja temperatura (≈ 1000 °C) con un contenido elevado de Al₂O₃, -con independencia del material inicial empleado- siendo la mullita secundaria la que se forma a partir de los 1200-1300 °C con una composición cercana al 60 % molar de Al₂O₃.

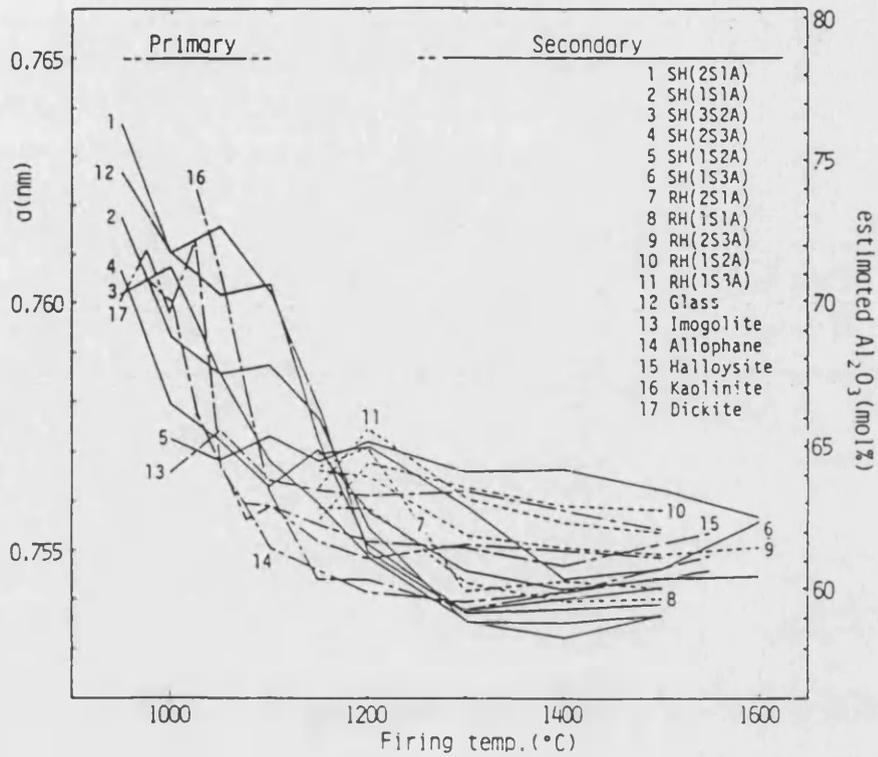


Figura 13. Relación entre la longitud de a , la composición y la temperatura de calcinación para mullitas obtenidas a partir de distintos materiales (SH,RH: xerogeles, S: SiO_2 , A: Al_2O_3). [según *Okada y Otsuka, 1990*].

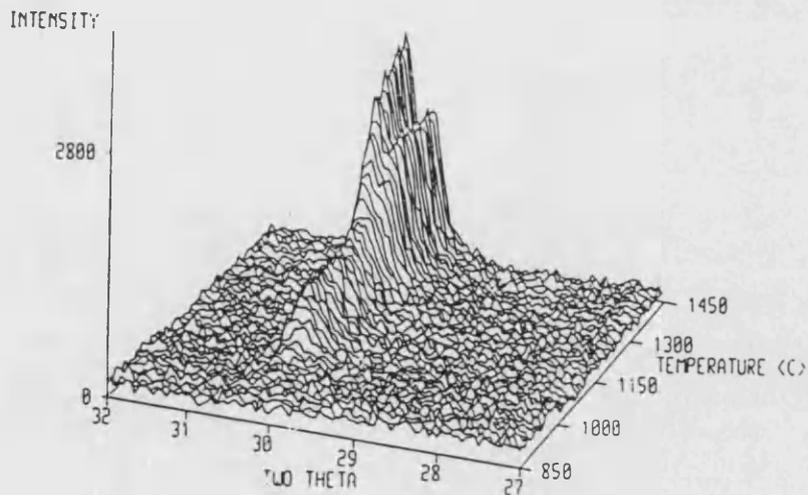


Figura 14. Registro dinámico de DRX (radiación $\text{CoK}\alpha$) sobre un gel monofásico mostrando la aparición de las reflexiones 120 y 210 en torno a los 1300 °C [según *Li y Thomson, 1991*].

En experimentos de calcinación isotérmica efectuados por estos autores, se ha comprobado que la mullita primaria tiende a disminuir su contenido en Al_2O_3 con el tiempo de calcinación, aunque mantiene una composición superior a 3:2 después incluso de 1000 horas de permanencia en el horno a 1000 °C. Este resultado parece indicar que la mullita primaria es una fase de transición metastable [Okada y Otsuka, 1990].

La variación que se observa en la longitud del parámetro de celda a al pasar de la mullita primaria a la secundaria, ha llevado a identificar estos términos con los de *mullita "tetragonal"* y *mullita rómbica* respectivamente. Esta designación, basada en las ideas expuestas en el apartado B de este capítulo, es bastante frecuente en publicaciones recientes. El paso de una mullita a otra se considera que viene indicado por el desdoblamiento de las reflexiones 120 y 210 en los registros de DRX (Figura 14).

D.4. Influencia de la cristalinidad de la caolinita.

Como ha sido apuntado en la introducción (apartado D.1), la cristalinidad de la caolinita tiene un efecto directo sobre el registro de ATD obtenido. Las principales diferencias encontradas al calentar caolinitas de distinta cristalinidad se refieren a la posición, intensidad y anchura de los picos del registro de ATD: las caolinitas poco cristalinas originan *picos anchos, poco intensos y a menor temperatura*, mientras que las caolinitas bien cristalizadas presentan *picos estrechos, intensos y a mayor temperatura*.

Por otra parte, se ha comprobado que este factor determina la secuencia de fases generadas en la calcinación. Por consiguiente, los distintos resultados encontrados se han intentado explicar teniendo en cuenta el efecto causado por las diferencias en el grado de cristalinidad de la caolinita de partida, como se verá a continuación.

Glass (1954) estudió, mediante ATD y DRX, las fases de alta temperatura -hasta 1350 °C - que se obtienen a partir de caolinitas de distinta cristalinidad. Respecto a los registros de ATD obtenidos, según este autor las diferencias encontradas a bajas temperaturas -hasta el primer exotérmico- pueden explicarse atendiendo al pequeño tamaño de partícula que es característico de las caolinitas mal cristalizadas.

En cuanto a la secuencia de fases, los resultados encontrados por Glass (1954) en muestras puras de caolinita -sin mica- fueron:

- a) A la temperatura correspondiente al *primer pico exotérmico*, se detectó la presencia de mullita, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 amorfo. La cantidad de mullita fue mayor que la de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, encontrándose más mullita en la caolinita bien cristalizada.

- b) El *segundo pico exotérmico*, asumiendo que se debe a la generación de mullita a partir de la reacción entre SiO_2 amorfo y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se detectó a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ en la caolinita bien cristalizada, y a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de la variedad poco cristalina.
- c) El *tercer pico exotérmico* estaría relacionado con la formación de cristobalita. En la variedad poco cristalina se detectó el pico a $1240\text{ }^\circ\text{C}$. No se observó en la variedad cristalina en el rango de temperaturas estudiado.

Según Glass (1954), el primer pico exotérmico se debe fundamentalmente a la formación de mullita, siendo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ una fase acompañante. En cuanto a las diferencias encontradas a esta temperatura según la cristalinidad de la caolinita, se explicarían asumiendo -de acuerdo con Comeforo *et al.* (1948)- una continuidad estructural al pasar de la caolinita a la mullita (esta idea supone que largas cadenas de octaedros Al-O pueden pasar directamente de una estructura a otra). En este sentido, Glass considera que los desplazamientos $b_0/3$ presentes en las caolinitas mal cristalizadas (una de las causas de desorden cristalino) son los causantes de núcleos muy pequeños de mullita, con el resultado de un descenso en la intensidad del pico.

En cuanto a las fases generadas a temperaturas superiores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, según este autor, su desarrollo estaría determinado principalmente por impurezas vitrificantes, que tendrían el efecto de hacer descender la temperatura de los picos de la mullita secundaria y de la cristobalita. Por otra parte, la mullita secundaria desarrollada a partir de caolinita mal cristalizada, se forma bruscamente, lo que se interpreta como un proceso de crecimiento rápido de los cristales de mullita primaria añadido a la cristalización de mullita a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 .

En un trabajo posterior, Wahl y Grim (1964) obtuvieron -mediante difracción continua de rayos X y ATD- resultados comparables a los obtenidos por Glass. Según estos autores, la mullita primaria se forma considerablemente a partir de caolinitas bien cristalizadas, mientras que las caolinitas desordenadas desarrollan poca mullita primaria. Además se observó que la mullita secundaria se forma bruscamente a partir de caolinitas mal cristalizadas, dándose un desarrollo gradual, que comienza a temperaturas superiores, para caolinitas bien cristalizadas.

Wahl y Grim (1964) sugieren la siguiente explicación para los resultados observados:

"La reacción que causa el agudo pico exotérmico, posterior al colapso estructural de la caolinita, probablemente representa un cambio en el enlace desde unidades de octaedros compartiendo caras a la situación más estable de octaedros compartiendo aristas que normalmente existe en las estructuras de alta temperatura. Acompañando a este cambio en el enlace en la caolinita cristalina, los cristalitos de mullita primaria se producen en muy poca cantidad, sin embargo la mullita se hace más abundante con un calentamiento prolongado, un factor que parece necesario

para facilitar la reorganización completa de la estructura. En la caolinita desordenada, una menor cantidad de mullita primaria acompaña a esta reorganización estructural. Consecuentemente, más alúmina desordenada no combinada, que permanecía en el sistema, pasa a originar mullita secundaria al combinarse con la sílice libre. Sobre la base de los datos observados, se sugiere que la abundancia de material desordenado facilita una recombinación más rápida con la sílice al proseguir el calentamiento".

Más recientemente, Okada *et al.* (1986) consideran que la cristalinidad del mineral de arcilla empleado como material de partida puede ser un factor que determina si la formación de espinela precede a la aparición de mullita. En su estudio, esta circunstancia se observó en el caso de materiales poco cristalinos, mientras que la formación simultánea de mullita y espinela se encontró en caolinitas bien cristalizadas. Estos resultados parecen estar de acuerdo con los anteriormente comentados.

Otros autores [Comer, 1960-1961; Comeforo *et al.*, 1948] han estudiado las diferencias que se producen en la transformación térmica de caolinitas con distinta cristalinidad, empleando técnicas directas de observación microscópica. Los resultados más relevantes de estos trabajos se comentan en el apartado E.2.

D.5. Mullitización de arcillas illíticas.

Es bastante frecuente la presencia de minerales micáceos acompañando a la caolinita en muchas arcillas cerámicas. Este es el caso de dos de los caolines que se han utilizado en este trabajo (CA y TE), que contienen illita. Por consiguiente consideraremos en este apartado las transformaciones térmicas que experimentan las arcillas illíticas, y a tal efecto comentaremos con cierto detalle el trabajo ya citado de Slaughter y Keller (1959).

Estos autores estudiaron la formación de mullita y otras fases de alta temperatura a partir de caolines conteniendo proporciones variables de illita (entre 5 y 70 %) y/o clorita. Sus resultados indicaron que los caolines con elevado contenido en illita originan mullita entre 900 y 950 °C. Los caolines con los menores porcentajes de illita originan mullita en torno a \approx 1000 °C. En el grupo de muestras con un contenido elevado de illita, no se detectó cristobalita como fase de alta temperatura. En la Figura 15 se resumen gráficamente los resultados comentados de acuerdo con las observaciones efectuadas mediante DRX. En todas las muestras calcinadas por encima de 900 °C se detectaron cantidades más o menos significativas de material amorfo y fase vítrea (no representado en la Figura 15)

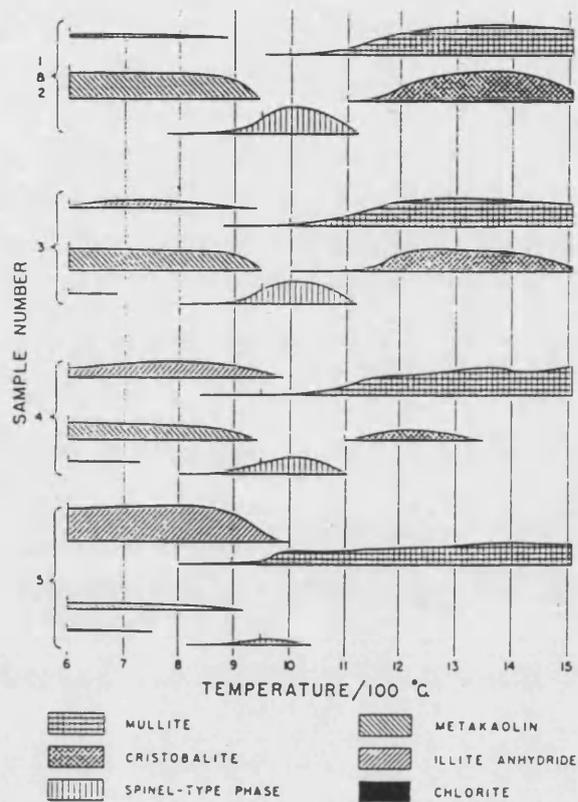


Figura 15. Representación esquemática de las fases obtenidas en las arcillas calcinadas [según *Slaughter y Keller, 1959*]. El contenido en illita aumenta de arriba a abajo según: 5-7 % (muestras 1-2), 15-20 % (muestra 3), 30 % (muestra 4) y 60-70 % (muestra 5).

Por otra parte, por encima de los 1200 °C, las cantidades de cristobalita y mullita en las fases de alta temperatura disminuyeron según aumentó el contenido en illita del material inicial.

Según *Slaughter y Keller* no hay interacción entre las partículas de caolinita e illita de las arcillas calcinadas por debajo de los 1000 °C. Esta ausencia de interacción sería la causa de que la temperatura de formación de la fase espinela sea independiente del contenido en illita. Por tanto, se puede explicar el proceso de mullitización de manera independiente.

Respecto a la caolinita, la secuencia de reacción por debajo de los 1000 °C, sería:



En cuanto a las fases que origina la illita, hasta los ≈ 1000 °C, tras la deshidratación por debajo de los 600 °C, se desarrolla una estructura de illita anhídrido que puede ser la propuesta por *Bradley y Grim (1951)*. A una temperatura en torno a los 800 °C se ha perdido casi toda el agua y entre los 800 y 900 °C la illita anhídrido comienza a transformarse gradualmente en mullita.

La formación de mullita a partir de illita a una temperatura inferior a la que corresponde a la transformación de la caolinita, debe ser atribuida según estos autores al efecto del potasio y otros cationes alcalino o alcalino-terreos presentes en (o cerca de) los huecos de la red hexagonal de las capas tetraédricas (conteniendo Si) de la illita. El efecto del K en estas posiciones es similar al papel que ejerce este elemento en la formación de vidrio. Según los enlaces Si-O se rompen, los iones potasio se mueven manteniendo la estructura abierta y no permitiendo el reenlace de los átomos. Como resultado de ello, la estabilidad de la capa tetraédrica, se ve reducida considerablemente con relación a la estabilidad normal, facilitando esto la transformación estructural a mullita a baja temperatura. El potasio reduce por tanto la energía de activación necesaria para la formación de mullita.

Por otra parte, la formación de mullita a partir de illita, a temperaturas inferiores a los 1000 °C en mezclas naturales illita-caolinita, es distinta de la que se da a partir de illita pura. La illita pura origina espinela a 850 °C, incrementándose esta cantidad al aumentar la temperatura hasta los 1200 °C. La mullita se detecta en torno a los 1100 °C. Esto se atribuye a que las illitas puras tienen en su composición contenidos elevados de hierro y magnesio (formadores de espinela).

Por encima de los 1000 °C, al aumentar el contenido en illita de las muestras, la cantidad de mullita y cristobalita disminuye, aumentando por otra parte la cantidad de vidrio. La composición química de los minerales de arcilla y la posición estructural de los iones son los factores que afectan al desarrollo de las fases a temperaturas muy elevadas. La cantidad relativa de alúmina presente en la illita, disponible para la formación de mullita, a temperaturas elevadas, es menor que en la caolinita. Así, mientras que el contenido en Al_2O_3 de una caolinita deshidratada está en torno al 40 %, para la illita este contenido es sólo del 25 %. En consecuencia, en una arcilla con una elevada proporción illita/caolinita, la cantidad de mullita que se puede formar en el producto calcinado es considerablemente menor que en una caolinita pura.

La supresión de la cristobalita en arcillas ricas en illita, puede explicarse teniendo en cuenta la composición química de la illita. Al aumentar el contenido en illita, cuando se pasa desde caolinitas puras a mezclas y a illita pura, el contenido en sílice disponible para la formación de cristobalita se incrementa también débilmente, pero el contenido en metales alcalinos formadores de vidrio se incrementa mucho más. En consecuencia, la reducción en el contenido de cristobalita, se atribuye a la presencia de cationes formadores de vidrio aportados por la illita.

Otros autores, como Bohor (1964), han estudiado la transformación térmica de las arcillas illíticas. Según este autor, la transformación de la illita anhidra a partir de los ≈ 850 °C genera: SiO_2 amorfo, β -cuarzo (1000-1300 °C), espinela (1000-1400 °C) y mullita (1150-1400 °C). La cantidad de β -cuarzo es al parecer pequeña, siendo además poco cristalino.

E. CRECIMIENTO CRISTALINO EN PROCESOS DE MULLITIZACIÓN

El conocimiento de los procesos de formación y crecimiento de los cristales de mullita -a partir de distintos materiales iniciales- tiene gran importancia, ya que estos procesos determinan la microestructura de los productos, lo que a su vez tiene un reflejo en sus propiedades físicas.

Por tal motivo, este aspecto ha venido ocupando una parte importante de las investigaciones sobre la mullita. A continuación, revisaremos algunos de los principales trabajos que se han ocupado del estudio de estos procesos. Nos centraremos en: a) aproximación a los mecanismos de reacción propuestos, b) morfologías observadas en los cristales de mullita formados en diversas condiciones experimentales, y c) efecto causado por algunas impurezas (mineralizadores) en estos procesos. Por último, comentaremos los trabajos en los que se ha estudiado el crecimiento cristalino de mullita mediante métodos de análisis microestructural por DRX.

E.1. Mecanismos de reacción.

Mullitización de caolinita

El mecanismo de reacción y la cinética para la formación de mullita a partir de caolinita ha sido estudiado por Duncan y Mackenzie (1969), entre otros. Estos autores utilizaron como materiales de partida una caolinita y una halloysita. La mullita formada en cocciones isotérmicas a temperaturas entre 1050 °C y 1220 °C se analizó cuantitativamente mediante DRX utilizando las reflexiones 120 y 210 de la mullita (las dos más intensas y características). Los resultados permitieron obtener curvas isotérmicas de crecimiento.

Asumiendo que los principales procesos que se dan en una reacción de estado sólido son: (i) crecimiento interfacial de producto a partir de núcleos previamente formados, (ii) transporte de material en el sistema, y (iii) reordenamiento reticular en los reactivos que conduce a una nucleación, Duncan y Mackenzie (1969) concluyen que los datos experimentales sugieren, tanto para la caolinita como para la halloysita, una cinética de formación de mullita controlada por la etapa de nucleación (iii).

Según estos investigadores, esta hipótesis está sustentada por el hecho de que en estudios de microscopía electrónica sobre la formación de mullita [Comer, 1960] se ha mostrado que la mullita cristaliza a partir de la caolinita en forma de numerosos cristalitos orientados respecto del cristal original. Por otra parte, un mecanismo controlado por el proceso (ii) quedaría descartado, teniendo en cuenta que la curva de crecimiento obtenida experimentalmente no es parabólica. Duncan y Mackenzie indican además que el hecho de que la nucleación sea una reacción superficial, sugiere una dependencia clara entre el tamaño de partícula del caolín y las velocidades de reacción.

En este trabajo se determinaron también las energías de activación para el proceso de mullitización, que no resultaron muy diferentes de las obtenidas por Budnikov (1953).

Mullitización de otros materiales

En el caso de la obtención de mullita mediante reacción directa entre alúmina y sílice, a temperaturas por encima de 1650 °C, la nucleación y crecimiento de mullita se da como un producto de una reacción interfacial entre las partículas reaccionantes [Aksay y Pask, 1974-1975]. El ritmo de crecimiento es controlado por la difusión de alúmina y sílice a través de la capa de mullita. La curva de crecimiento resultante es parabólica. Según Keyser (1965), en estos sistemas los cristales de mullita crecen con el eje *c* paralelo a la dirección de difusión de sílice hacia la alúmina.

Otros materiales, como geles obtenidos por técnicas coloidales o a partir de mezclas de disoluciones, requieren temperaturas menores para la mullitización. El mecanismo seguido en estos casos es diferente, según se trate de geles *monofásicos* o *difásicos*. (Se entiende por gel difásico el que se obtiene mediante una técnica coloidal, dispersando una fase cristalina de Al_2O_3 finamente dividida en una matriz amorfa de SiO_2 . En cambio, los llamados geles monofásicos se obtienen a partir de mezclas de disoluciones, consiguiendo una homogeneidad mucho mayor.)

La cinética de transformación de geles difásicos ha sido estudiada por Wei y Halloran (1988). Según estos autores, la mullitización en estos sistemas transcurre mediante un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado en la interfase por difusión de corto alcance. La mezcla íntima de SiO_2 amorfo (matriz) y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, extremadamente fino permite que la transformación ocurre sin difusión de largo alcance, con transporte de masas, a una escala de distancias similar al tamaño de los granos de mullita. La cinética de la transformación puede describirse, según Wei y Halloran, mediante una ecuación de Avrami (1940) con un exponente de tiempo (*n*) próximo a 1.3. Por otra parte, la nucleación se ve precedida por un período de incubación que depende de la temperatura.

Sundaresan y Aksay (1991) interpretan los datos de Wei y Halloran teniendo en cuenta las ideas sobre nucleación y crecimiento expuestas por LaMer y Dinegar (1950) las cuales apoyan que el crecimiento de los núcleos de mullita está controlado por la disolución de la alúmina en la matriz amorfa. Se postula la siguiente secuencia en el proceso de mullitización de mezclas difásicas:

- En primer lugar, dentro del gel difásico nos encontramos con alúmina de transición y sílice amorfa. Al calentar la muestra (o al mantenerla isotérmicamente a temperaturas de mullitización) las partículas de alúmina se disuelven en la fase amorfa de sílice. Cuando la concentración de alúmina en esta fase excede a la concentración de nucleación crítica (CNC), los núcleos de mullita se forman y crecen, con lo que la concentración de alúmina desciende a un nivel inferior a CNC. Estos núcleos de mullita crecen a una velocidad gobernada por la velocidad de disolución de alúmina en la fase de sílice y por otros procesos tales como Ostwald ripening. La subsiguiente formación de nuevos núcleos de mullita no ocurre simplemente porque la concentración de alúmina en la fase de sílice nunca vuelve a exceder el valor de CNC.

En cuanto a los precursores monofásicos, parece haber un consenso en el sentido de que cuando un precursor amorfo exhibe una disposición atómica de tal modo que existan enlaces Al-O-Si, el proceso de cristalización de mullita se produce por un proceso controlado por nucleación. La mezcla íntima existente en los geles monofásicos minimiza la resistencia a la difusión de los reactantes, y las energías de activación para la nucleación resultan ser menores que las correspondientes a los geles difásicos.

La cinética de transformación en estos sistemas ha sido estudiada por Li y Thomson (1990) empleando difracción dinámica de rayos X (DDRX). La temperatura de formación de mullita encontrada para estos precursores es de ≈ 940 °C y corresponde a la reacción:



Los datos son consistentes con un mecanismo cuya velocidad está controlada por la nucleación. A temperaturas superiores a 1400 °C hay evidencias de que la etapa limitante es la difusión.

El trabajo de Li y Thomson (1990) presenta datos de tamaños de cristalito de la mullita estimados a partir de las medidas obtenidas con DDRX, aunque no se especifica el modo en que estos datos fueron obtenidos. Según estos autores, el tamaño de cristalito promedio no varía durante el proceso de mullitización. Este resultado constituye un dato diferenciador con relación al proceso que siguen los geles difásicos, en los que de acuerdo con datos obtenidos por Li y Thomson, el tamaño de cristalito se incrementa constantemente con el grado de conversión (esto es, con la cantidad de mullita formada).

Puesto que el proceso de nucleación es la etapa que controla la transformación en los geles monofásicos, la velocidad de mullitización puede acelerarse *sembrando* el gel monofásico con microcristales (de tamaño próximo al nm) [Suwa *et al.*, 1985].

E.2. Morfología de los cristales de mullita.

Respecto a la morfología de los cristales de mullita, puede citarse un gran número de trabajos en los que se ha estudiado este aspecto. Generalmente, en la bibliografía consultada se aborda esta cuestión en el estudio microestructural que suele acompañar a los trabajos, más centrados en otros aspectos como el procedimiento de síntesis.

A continuación se exponen las observaciones presentadas en algunos de estos trabajos, así como los intentos de explicación que se han dado para las diferentes morfologías encontradas.

Básicamente, en la bibliografía se describen tres morfologías características: acicular (también prismática o alargada), tabular (aplanada, escamosa, etc.) y equiaxial o granular.

Se admite generalmente que la morfología acicular está promovida por la presencia de fase líquida: según Lohre y Urban (1960) los agregados esféricos o globulares de mullita se producen en reacciones en estado sólido, mientras que la menor presencia de fase líquida promueve una morfología acicular. Esta morfología en agujas es por otra parte la que se observa comúnmente en el caso de materiales como porcelanas o ladrillos. En el mismo sentido, Schüller y Kromer (1976), indican que la mullita obtenida por reacción en estado sólido tiene apariencia escamosa, mientras que la mullita cristalizada a partir de un fundido tiene una morfología acicular. Ghate *et al.* (1973) en un trabajo ya comentado (apartado C.2), encontraron - por observación directa mediante SEM- que la morfología de las partículas de mullita era globular, siendo una característica llamativa para los autores la ausencia total de formas aciculares, lo que atribuyeron a la inexistencia de fase vítrea.

Se ha comprobado que la microestructura con presencia de cristales aciculares aumenta la resistencia mecánica de la mullita. Mazdiyasi y Brown (1972), en un trabajo al que ya nos hemos referido (apartado C.3) sintetizaron mullita con una microestructura tipo *mosaico*, compuesta por cristales aciculares y poligonales interpenetrados. Esta mullita mostró una excelente resistencia al choque térmico, cualidad ausente en mullitas de microestructura exclusivamente poligonal. Resultados similares han sido comunicados por otros autores como Metcalfe y Sant (1975).

Pask *et al.* (1987) han examinado las diferentes microestructuras en mullitas obtenidas a partir de polvos estequiométricos preparados mediante la técnica sol-gel por dos procedimientos: a) siguiendo un método coloidal y b) siguiendo un método polimérico que proporciona homogeneidad molecular. Los resultados obtenidos fueron:

- método coloidal \Rightarrow cristales de mullita de forma prismática en presencia de fase vítrea. Composición de la mullita (74 % de Al_2O_3 , en peso) superior a la estequiométrica inicial.
- método polimérico \Rightarrow cristales de mullita granulares, no se detectó la presencia de fase vítrea. Composición de la mullita igual a la estequiométrica inicial (72 % de Al_2O_3 , en peso).

Según los autores, el diferente grado de homogeneidad química puede explicar los diferentes resultados. La homogeneidad molecular (caso b) permite la formación directa de mullita con la composición inicial de los polvos de partida. En cambio, en el método coloidal (partículas de $\text{AlO}(\text{OH})$ en un gel matriz de SiO_2) los cristales de mullita, formados a partir de las partículas portadoras de Al, pueden retener una composición superior al 72 % a causa de la cinética lenta del proceso de difusión. El exceso de SiO_2 forma entonces la fase líquida, cuya presencia favorece el desarrollo de una morfología prismática.

En el mismo sentido Somiya *et al.* (1985), siguiendo técnicas coloidales de síntesis, observaron morfologías aciculares en el caso de partículas de mullita con una proporción alta $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, mientras que morfologías más equidimensionales eran características de partículas cuya composición se correspondía con proporciones bajas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

El desarrollo de morfologías aciculares en presencia de vidrio puede explicarse teniendo en cuenta que la existencia de una fase líquida favorece los fenómenos de transporte de masas. En estas condiciones los cristales de mullita tienden a crecer *libremente*, lo que induce a pensar que el hábito prismático está condicionado por factores de tipo estructural o energético.

La obtención de mullita por otros procedimientos, en los que la movilidad atómica es muy superior a la existente en las reacciones de estado sólido, también da lugar a formas aciculares. Este es el caso de la síntesis de fibras o whiskers -utilizados en el reforzamiento de composites- mediante una reacción sólido-vapor. Por ejemplo, Okada y Otsuka (1991) obtienen whiskers de mullita a partir de xerogeles calentados entre 900 y 1600 °C dentro de un contenedor hermético junto con AlF_3 . Según las observaciones de estos autores - mediante HREM- el crecimiento longitudinal de los whiskers se produce a lo largo de la dirección [001], correspondiendo los planos observados a las caras (110) al observarse un espaciado de 0.54 nm. Los whiskers obtenidos presentaban un contenido en Al_2O_3 superior al 3:2 considerado estequiométrico para la mullita. Los whiskers crecieron en longitud con la temperatura de síntesis (en promedio, desde 7 μm a 1100 °C hasta 10 μm a 1600 °C).

Se proponen las siguientes reacciones para el crecimiento de los whiskers [Okada y Otsuka, 1989]:

- a) $6\text{AlF}_3 + 3\text{O}_2 \Rightarrow 6\text{AlOF} + 12\text{F}$
- b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{F} \Rightarrow 2\text{AlOF} + 1/2\text{O}_2$
- c) $2\text{SiO}_2 + 8\text{F} \Rightarrow 2\text{SiF}_4 + 2\text{O}_2$
- d) $6\text{AlOF} + 2\text{SiF}_4 + 7/2\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 14\text{F}$

La observación de que la dirección longitudinal de los cristales prismáticos de mullita corresponde al eje *c* se encuentra con frecuencia en la bibliografía consultada. Por ejemplo, según Mizuno (1991), la microestructura de la mullita obtenida a partir de polvos de composición estequiométrica prensados en caliente (1575 °C, 1 hora) presenta cristales alargados en la dirección [001] -observados mediante TEM-.

Según observan Liu *et al.* (1991) en un trabajo ya comentado, en la obtención de mullita a partir de mezclas de (caolín + α -Al₂O₃) en presencia de fase líquida se observan dos morfologías: la mullita primaria muestra un aspecto alargado, mientras que la mullita secundaria (formada a partir de la reacción entre α -Al₂O₃ y el SiO₂ expulsado de la metacaolinita) se origina como granos equidimensionales. La formación de mullita secundaria es un proceso simultáneo a la eliminación de vidrio del sistema de reacción, lo que en principio explicaría la morfología granular observada. Por otra parte, la mullita secundaria presenta un contenido en Al₂O₃ superior al de la mullita primaria.

La morfología de la mullita obtenida directamente por transformación térmica de la caolinita ha sido investigada entre otros por Comer (1960-1961), mediante microscopía electrónica y difracción de electrones. En sus trabajos, este autor empleó como materiales de partida caolinitas bien cristalizadas y caolinitas desordenadas (basando esta distinción en la apariencia de los registros de DRX y el índice de Hinckley). Estas muestras se calcinaron a varias temperaturas entre 850 °C y 1200 °C (20 horas), siendo evidente la presencia de mullita a partir de los 1000 °C (para caolinitas bien cristalizadas) en forma de agujas y barras. Se encontró que en las muestras de caolinitas desordenadas las agujas de mullita se disponían al azar, mientras que en las muestras de caolinita bien cristalizada se observó una orientación preferente de estas agujas de mullita. En todas las muestras calcinadas los cristales de mullita aumentaron de tamaño con la temperatura de cocción.

Según Comer (1960), las pequeñas partículas de caolinita desordenada pierden sus contornos al ser calentadas por encima de los 850 °C, antes de que se detecte la presencia de mullita en estas muestras. Sin embargo, esto no ocurre en las muestras de caolinitas bien cristalizadas cuyos cristales retienen sus características formas hexagonales a temperaturas mucho mayores (en torno a 1000 °C e incluso más) observándose simultáneamente la presencia de agujas de mullita dispuestas con orientación preferente.

La pérdida de contornos que se da en los monocristales de caolinita desordenada podría explicarse -según el citado autor- asumiendo un *flujo* de los productos de reacción (que supone una desintegración parcial de los límites del cristal) que se da en mucha menor extensión en el caso de las caolinitas bien cristalizadas. Este hecho implicaría que las agujas de mullita (inicialmente formadas con orientación preferente en relación a la metacaolinita) terminasen disponiéndose al azar en estas muestras.

Los resultados obtenidos por Comer (1960-1961) apoyan la idea propuesta por otros autores [Comeforo *et al.*, 1948; Brindley y Nakahira, 1959] en el sentido de suponer la existencia de una continuidad estructural en la transformación caolinita-mullita. La orientación preferente de la mullita sugiere que los núcleos cristalinos se forman a partir de largas cadenas de octaedros Al-O que provienen de la caolinita inicial. Según Brindley y Nakahira, el eje *c* de la mullita originada se dispondría paralelamente al eje *b* de la caolinita inicial.

Otra investigación similar a la anterior se debe a McConnell y Fleet (1970). Estos autores, en un estudio de microscopía electrónica sobre la descomposición térmica de la caolinita, encontraron diferencias morfológicas -asociadas a la temperatura de calcinación- en la mullita observada. En este trabajo se empleó una caolinita bien cristalizada que fue calentada a diferentes temperaturas entre 550 y 1250 °C, con un tiempo de calcinación a cada temperatura de 6 horas. En la muestra obtenida a 1200 °C, se observaron cristales de mullita alargados, mientras que esta morfología cambió hacia cristales aplanados de bordes ligeramente redondeados, en la muestra obtenida a 1250 °C. Según McConnell y Fleet, el acusado cambio morfológico puede ser atribuido a un mecanismo de choque entre cristales (*clinkering*) en presencia de fase líquida que se daría por encima de los 1200 °C. Los datos referidos a medidas del área superficial específica - método BET- de las muestras calcinadas, muestran una brusca reducción a temperaturas superiores a los 1200 °C, lo que parece apoyar la hipótesis anterior. (Estos resultados parecen concordar con los encontrados por Comeforo *et al.* (1948), quienes informaron de que los núcleos de mullita de baja temperatura se presentan alargados en la dirección del eje *c*, mientras que los cristales de alta temperatura no exhiben estas formas alargadas).

Un resultado similar ha sido encontrado en la transformación (cianita \Rightarrow mullita) por Sainz y Caballero (1993). Según estos autores a temperaturas de reacción inferiores a 1350 °C, la morfología de los cristales de mullita es acicular, mientras que a altas temperaturas los cristales obtenidos muestran una morfología de tipo tabular. De acuerdo con sus observaciones, al principio de la reacción y hasta 1350 °C, se forman pequeños cristales de mullita, que se disponen en agregados fibrosos con los cristales orientados en la dirección *c*. A temperaturas superiores a los 1350 °C, la sílice expulsada de la cianita, entra a formar parte de una fase líquida generada por la presencia de impurezas, lo que permite el crecimiento de los cristales de mullita que incrementan sus dimensiones en las direcciones *a* y *b*, sin que ocurra un significativo incremento de la longitud (dirección *c*).

Algunos autores, como Johnson y Pask (1982), han relacionado la morfología observada en la mullita con la presencia de determinadas impurezas que pueden influir en los mecanismos de crecimiento cristalino. Según estos autores, la mullita formada a partir de caolinita y a partir de mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ muestra diferente morfología: acicular en el primer caso y rectangular con bordes redondeados en el segundo.

En el trabajo mencionado, Johnson y Pask emplearon muestras calcinadas a 1650 ° y 1700 °C - tanto a partir de caolinita como de mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - cuya microestructura se examinó mediante SEM. En el caso de las muestras procedentes de mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la forma de los cristales de mullita se hizo algo más alargada con el tiempo de calcinación, lo que se atribuye a un mecanismo de disolución-precipitación (Ostwald ripening) en presencia de fase líquida. En el caso de las muestras procedentes de caolinita, la morfología era claramente distinta, con presencia de formas aciculares de extremos puntiagudos. En ambos casos, el crecimiento de las agujas de mullita a lo largo del eje *c* indicaría que las caras paralelas a esta dirección tienen una baja energía interfacial sólido-líquido.

De acuerdo con estos autores, las distintas morfologías pueden tener su causa en diferencias estructurales en los materiales de partida, o en diferencias en la distribución de las impurezas. Esta última posibilidad se investigó añadiendo impurezas a las mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Se observó que la adición de Fe_2O_3 , producía una morfología acicular, aunque en menor extensión a la que se observa en el caso de la mullita procedente de caolinita calcinada. Según Johnson y Pask (1982), esto lleva a pensar en la existencia de otros factores adicionales que controlan la morfología.

En cuanto al efecto causado por las impurezas, los citados autores sugieren la siguiente explicación: las impurezas asociadas con la caolinita pueden ser incorporadas en solución sólida a la estructura de la mullita -principalmente el Fe_2O_3 - lo que podría originar anisotropía en las energías superficiales, y por consiguiente el desarrollo preferente de las caras de menor energía superficial (morfología acicular).

Li y Thomson (1991b) han estudiado el efecto que tiene sobre la microestructura de la mullita la composición inicial de geles difásicos empleados como precursores. Según sus observaciones, la morfología de los cristales de mullita pasó de ser equiaxial (72.5 % de Al_2O_3 en peso) a alargada (71.8 % de Al_2O_3) en un estrecho margen de variación de la composición. En el caso de otras muestras, procedentes de precursores de distinta composición (45.9, 63.0 y 83 % de Al_2O_3) la morfología observada siempre fue equiaxial, a pesar de la presencia de fase vítrea, un factor que debería promover un crecimiento anisotrópico de los cristales. Estos autores sugieren como posible explicación el hecho de que las velocidades de crecimiento a lo largo de las distintas direcciones, estén influidas por la composición. Es decir, una composición cercana a la estequiométrica podría promover el crecimiento a lo largo del eje *c* y/o suprimir el crecimiento a lo largo de los ejes *a* y *b*. No obstante, existen evidencias -de otros autores- acerca de morfologías de ambos tipos obtenidas a partir de composiciones estequiométricas, por lo que Li y Thomson reconocen que otros parámetros no determinados pueden afectar a la morfología.

Un resultado similar al observado por Li y Thomson (1991b) se debe a Perry (1973). Este autor examinó la variación que se produce en la microestructura de la mullita -obtenida por calcinación de polvos comerciales- al modificar el contenido en SiO_2 . Según sus resultados, la mullita con el contenido más bajo de SiO_2 (23.3 % en peso) presentaba una microestructura formada por pequeños granos redondeados. En cambio, la muestra con un mayor porcentaje de SiO_2 (26.9 %) mostraba la presencia de agujas muy pequeñas de mullita.

E.3. Efecto de las impurezas sobre los procesos de mullitización.

El efecto que tienen las impurezas sobre la formación de mullita, tanto a partir de caolinita como por otros procedimientos, ha sido ampliamente estudiado. Entre estas impurezas los óxidos Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , Na_2O y K_2O han sido los que más se han investigado, analizando de qué forma influyen sobre la cantidad de mullita formada, sus propiedades físicas y su microestructura.

La presencia de Fe_2O_3 en el medio de reacción favorece el proceso de mullitización, como ha sido confirmado en varios trabajos. Chaudhuri (1974), en un estudio sobre el efecto de los mineralizadores en las porcelanas, concluye que el Fe_2O_3 promueve la formación de mullita, encontrando que el contenido máximo de mullita se da para un 2 % de Fe_2O_3 añadido a mezcla de reacción. Se ha comprobado además que la adición de Fe_2O_3 a la caolinita favorece el crecimiento de los cristales de mullita [Johnson y Pask, 1982; Chaudhuri, 1977].

En el caso de otros materiales de partida, el Fe_2O_3 también se muestra como un agente promotor de la formación de mullita, favoreciendo el crecimiento cristalino. Este es el caso, por ejemplo, de geles coprecipitados [McGee y Wirkus, 1972] o de mezclas Al_2O_3 - SiO_2 [Johnson y Pask, 1982].

Por otra parte el Fe_2O_3 puede entrar a formar parte de una solución sólida con la mullita en cantidades apreciables (los iones Fe^{3+} pueden sustituir a los iones Al^{3+} debido a la igualdad de carga y la similitud de tamaños). Los datos obtenidos por diferentes autores indican que a temperaturas entre 1300 y 1400 °C la solubilidad del Fe_2O_3 en la mullita puede oscilar entre un 6 y un 12 % en peso. Esta solubilidad al parecer disminuye con la temperatura, y puede pasar desde ≈ 10 % a 1300 °C hasta ≈ 2.5 % a 1670 °C [Schneider, 1987].

El dióxido de titanio, TiO_2 , es otra impureza bastante frecuente en la caolinita. Según Chaudhuri (1974) el TiO_2 promueve el desarrollo de mullita en porcelanas, aunque su efecto es menor que el producido por el óxido férrico. Para Johnson y Pask (1982), la adición de TiO_2 a mezclas Al_2O_3 - SiO_2 tiene un efecto positivo, incrementando la velocidad de formación de mullita. Sin embargo, según McGee y Wirkus (1972), el TiO_2 tiene un papel inhibitor en el crecimiento de los cristales de mullita a partir de geles coprecipitados. Por otra parte, según estos mismos autores la cantidad de TiO_2 que puede entrar a formar una solución sólida con la mullita es considerablemente inferior a la de Fe_2O_3 , encontrándose dentro del rango 2-4 % en peso.

El óxido de calcio tiene una solubilidad limitada en la mullita (no llega al 1 %) aunque parece incrementar el tamaño de partícula al ser añadido a la caolinita o a mezclas Al_2O_3 - SiO_2 [Chaudhuri, 1977; Johnson y Pask, 1982]. En cuanto a los óxidos Na_2O y K_2O sus efectos son poco importantes y tienden a obstaculizar el crecimiento de mullita a partir de caolinita [Parmelee y Rodríguez, 1942].

Según concluye Wahl (1962), en un estudio sobre el efecto de las impurezas en la transformación caolinita-mullita, la presencia de pequeñas cantidades de Mg, Fe, Pb, B y Ca en la caolinita, favorece la formación de mullita. Al parecer estos elementos influyen particularmente en el desarrollo de la mullita secundaria, teniendo poco efecto sobre la mullita primaria.

E.4. Estudio del crecimiento cristalino mediante la estimación de los tamaños de *crystalito* por DRX.

En un material policristalino, los tamaños promedio de los *crystalitos* -o dominios de difracción coherente- se pueden evaluar analizando el ensanchamiento de los picos de difracción que corresponden a la fase cristalina que se desea estudiar. Se han desarrollado al respecto una serie de métodos -cuyos fundamentos se exponen en el capítulo V- que permiten realizar un análisis microestructural del material.

Los métodos mencionados se han aplicado al estudio del crecimiento cristalino de la mullita en muy pocas ocasiones, siendo la microscopía óptica o electrónica -TEM, SEM- la técnica normalmente empleada para este fin. Comentaremos algunos de los trabajos en los que se han aplicado métodos de análisis microestructural por DRX.

Además de los trabajos recientes de Li y Thomson, comentados anteriormente, McGee y Wirkus (1972) también obtuvieron tamaños de *crystalito* de mullita por DRX. Estos autores examinan el crecimiento cristalino de mullita a partir de la evolución de los tamaños de *crystalito*, deducidos de los datos de FWHM -anchura de pico a media altura- correspondientes a la reflexión 111 de la mullita.

En un trabajo más reciente, Gerardin *et al.* (1994) utilizan la ecuación de Scherrer para determinar tamaños de *crystalito* en mullitas formadas a partir de precursores obtenidos mediante la técnica sol-gel. El precursor más homogéneo comenzó a formar mullita a 980 °C, frente a los 1250 °C necesarios para el de menor homogeneidad. Los datos relativos a los tamaños de *crystalito* indican que la mullita originada por el precursor más homogéneo fue menos cristalina que la formada por precursores de menor homogeneidad.

En otras áreas de investigación dentro del campo de la cerámica, la evaluación de los tamaños de *crystalito* es también una técnica muy poco habitual, aunque con relación a este aspecto, en los últimos años pueden encontrarse algunos trabajos [Sánchez-Soto *et al.*, 1993; Saegusa *et al.*, 1993].

F. MULLITAS NATURALES.

Como mineral natural, la mullita se encuentra circunstancialmente allí donde rocas abundantes en aluminio se han visto sometidas a temperaturas muy elevadas. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en los fragmentos de pizarra arrancados por corrientes de lava.

Las rocas mejor conocidas que presentan mullita son las que se encuentran en la isla de Mull -que da nombre al mineral-, en Escocia (Reino Unido). En estos yacimientos la mullita se encuentra típicamente en xenolitos pelíticos (*buchites*, en inglés) en rocas ígneas básicas. Para estas mullitas se ha confirmado la composición ideal $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. También se ha descrito la presencia de mullitas en litomargas lateríticas metamorfozadas (facies de las sanidinitas) en el norte de Irlanda.

Mullitas naturales como las mencionadas han sido estudiadas por Agrell y Smith (1960), y por Cameron (1976, 1976b, 1977) entre otros.

Por otra parte, las mullitas naturales pueden originarse también por la calcinación de arcillas producida por la combustión espontánea de carbones. Este es el caso de las mullitas naturales estudiadas en el Distrito Minero de carbón de la provincia de Teruel [López-Aguayo *et al.*, 1974; Galán y Mirete, 1979; Amigó y Bastida, 1984; Alastuey *et al.*, 1993]. En esta cuenca minera se da la circunstancia de que concurren dos características esenciales que favorecen la combustión espontánea de carbones -por otra parte, un importante problema minero-. Estas son, referidas a la composición de los carbones: (i) alto contenido en volátiles y (ii) alto contenido en azufre.

El elevado contenido en volátiles de un carbón rebaja su temperatura de ignición, mientras que la presencia de altos porcentajes de azufre puede contribuir a favorecer procesos (como la oxidación de sulfuros) que aumenten la temperatura hasta el umbral de ignición [Chandra y Prasad, 1990].

Alastuey *et al.* (1993) han estudiado las arcillas calcinadas del área de Foz-Calanda, sobre muestras obtenidas en un cuerpo estratiforme situado en el Barranco de Valdelapiedra, en la base de la Fm. Escucha. En la Figura 16 se indica la situación geográfica de la zona.

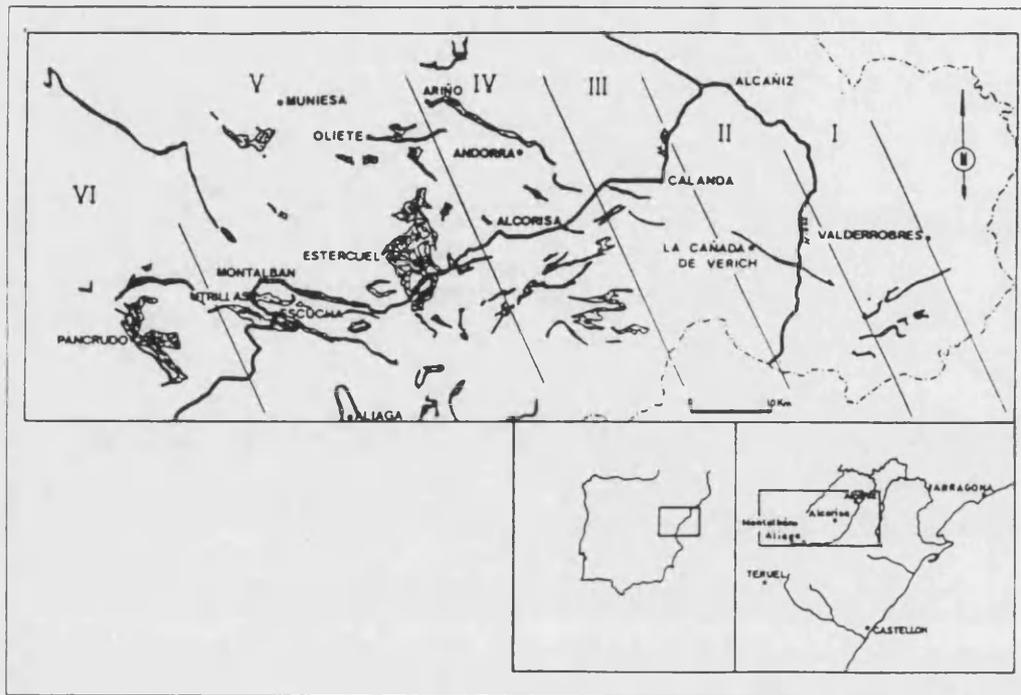


Figura 16. Situación geográfica de la zona estudiada -banda III de la Figura- [en Bastida *et al.*, 1993].

Estos autores encuentran las siguientes litofacies y asociaciones minerales:

- 1) *Escorias rojas-grises*: mullita + cristobalita \pm tridimita \pm cuarzo (\pm) hematites (\pm) espinela.
- 2) *Escorias amarillas*: mullita + tridimita \pm cristobalita \pm cordierita (\pm) hematites.
- 3) *Escoria negra*: hematites \pm tridimita \pm mullita \pm cristobalita \pm hercynita.
- 4) *Arcillas, nódulos y productos de alteración*: \pm anhidrita \pm alunita \pm halloysita \pm caolinita \pm illita \pm jarosita.

Alastuey *et al.* (1993) sugieren como origen del cuerpo estratiforme de brechas de composición mullítica, la calcinación de arcillas -fundamentalmente caoliníticas, carbonosas o no-; episodio considerado coetáneo y epicoetáneo a la combustión de carbones subbituminosos incluidos en la sucesión litológica, subsecuentemente a un período erosivo que originara la exposición de los materiales de la Fm. Escucha. La temperatura mínima para la ignición de estos carbones se estima en unos 130 °C.

En base a medidas de la anchura de los picos de difracción de mullita (FWHM de las reflexiones 110 y 220) de las muestras estudiadas, y comparando estos datos con otros obtenidos en el laboratorio en condiciones de calcinación controladas, los citados autores sugieren que las temperaturas de calcinación de las arcillas que han originado las mullitas naturales podrían encontrarse entre 1050 y 1250 °C. Este rango de temperaturas se apoya además en las asociaciones minerales encontradas.

La edad de la ignición de estos carbones no se ha determinado, si bien Alastuey *et al.* (1993) la consideran anterior a los depósitos aluviales cuaternarios, que contienen cantos de composición mullítica.

Se han documentado materiales similares a los comentados en los yacimientos de antracita de Pennsylvania [Lapham *et al.*, 1980].

En relación con este tema, Kühnel *et al.* (1993) han comparado con productos cerámicos, los materiales producidos mediante pirometamorfismo inducido por UCG (Underground Coal Gasification), una técnica no convencional de utilización de carbón. En el proceso denominado UCG se provoca la combustión de carbón *in situ*, de tal modo que a elevadas temperaturas (> 1000 °C) resultan afectadas las rocas arcillosas que cubren la capa de carbón. Los materiales así obtenidos resultan ser similares a los productos cerámicos tradicionales. Basándose en la información acumulada sobre las transformaciones cerámicas, las fases minerales de alta temperatura que se forman en el proceso UCG pueden emplearse como *geotermómetros*, de tal modo que el análisis de su distribución espacial permite reconstruir el régimen térmico durante el proceso. Según Kühnel *et al.* (1993), las principales diferencias entre los materiales originados por UCG y los productos cerámicos obtenidos en condiciones controladas, estriban en: (i) heterogeneidad y complejidad de los materiales naturales, frente a las materias primas utilizadas en cerámica, (ii) existencia de procesos hidrotermales asociados con UCG y (iii) mecanismos de transporte de calor. Todo ello hace que las asociaciones minerales observadas en productos obtenidos por UCG sean más complejas que las que se producen típicamente en la fabricación cerámica.

-II-

OBJETIVOS

OBJETIVOS.

Contexto de la investigación.

La difracción de rayos X ha experimentado en los últimos años un importante resurgimiento. Significativos avances tales como el empleo de detectores más sensibles y nuevas fuentes de radiación, o la automatización de la toma de datos y la informatización de éstos, han venido a reforzar la potencia y eficacia de esta técnica como instrumento de análisis. En este sentido, los avances comentados permiten en la actualidad extraer y procesar la información suministrada por los experimentos de DRX de una forma más sencilla y rápida.

Estas circunstancias han favorecido que en la investigación de materiales mediante DRX se incida actualmente en aspectos hasta ahora poco atendidos, como el análisis microestructural. Los métodos que permiten llevar a cabo este tipo de análisis -a partir de los perfiles de los picos de DRX- son bien conocidos desde hace décadas. Sin embargo, gracias a los procedimientos de *modelado* de los perfiles de difracción (ajuste o *fitting*), la aplicación de tales métodos puede hacerse ahora sobre un mayor número de casos y de un modo más rápido. Los procedimientos de análisis microestructural por DRX se examinan más adelante en el capítulo V.

Por otra parte, el examen de la bibliografía existente sobre las reacciones de formación de mullita, sea a partir de caolinita o por otros métodos, pone de manifiesto que la difracción de rayos X ha sido empleada en la mayoría de los casos únicamente en su vertiente de técnica de identificación y de análisis cuantitativo. En pocos casos se ha utilizado la técnica para obtener datos *microestructurales*, como el tamaño de cristalito o las microdistorsiones de red, y cuando se ha hecho se ha recurrido a métodos muy aproximados, como la ecuación de Scherrer (capítulo I, E.4).



Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se ha considerado conveniente realizar una investigación detallada de la aplicación de los métodos de análisis microestructural por DRX -empleando procedimientos actuales- a un material de indudable relevancia como es la mullita.

Esta investigación presenta varios aspectos de interés. Por una parte, el escaso número de trabajos previos sobre el particular justifican nuestro estudio, desde un punto de vista fundamentalmente teórico. Por otra parte, pueden aducirse razones prácticas como las que se exponen a continuación.

Es conocido que en la investigación de materiales (cerámica, mineralogía, etc.), el estudio de las microestructuras se realiza de forma habitual mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM, HREM). Estas técnicas requieren el empleo de equipos costosos, además de un tratamiento previo de las muestras relativamente complicado. Por el contrario, los datos microestructurales por DRX pueden obtenerse con equipos mucho más económicos, y se necesita una mínima preparación de las muestras. Además, la aplicación de los métodos de análisis microestructural por DRX a varias direcciones cristalográficas, permite obtener una estimación *real* de la morfología de los cristalitos. Esto representa, frente a los métodos microscópicos, ventajas no desdeñables: los rayos X *ven* los cristalitos en varias direcciones espaciales, y por otra parte los datos obtenidos (tamaños promedio de los cristalitos) tienen un valor estadístico.

Por consiguiente, este trabajo puede servir para comprobar la aplicabilidad práctica de los métodos mencionados a casos concretos dentro del campo de la investigación de materiales.

Objetivos.

Los objetivos de esta investigación pueden concretarse en los siguientes apartados:

1) Estudio de la evolución que siguen distintos caolines (diferentes en la cristalinidad de la caolinita, composición mineralógica e impurezas presentes) al ser calcinados a distintas temperaturas y con tiempos de permanencia diversos. Este estudio pretende:

a.- Analizar la posible influencia de la cristalinidad de la caolinita de partida en la cuantía de mullita formada y en los parámetros microestructurales de ésta.

b.- Investigar el proceso de formación de mullita a partir del conjunto de datos obtenidos (análisis mineralógicos, parámetros microestructurales, etc.). Esto implica:

- investigar la secuencia de aparición de fases en los distintos caolines estudiados.
- estudio de la influencia de la temperatura sobre los tamaños estimados de los cristalitas de mullita y sobre la composición calculada de la mullita (mullitas primaria y secundaria).
- justificación de los resultados en función de factores como composición de los caolines, impurezas presentes y cristalinidad de la caolinita.

c.- Analizar la evolución isotérmica de las mullitas formadas mediante la medida del tamaño de cristalito. Estimar velocidades de crecimiento de cristalito en varias direcciones e investigar la posible relación de los resultados con la morfología de los cristales de mullita.

2) Estudio de la cristalinidad de mullitas obtenidas a altas temperaturas por métodos diferentes a la mullitización directa de caolinitas. Con este objetivo se pretende analizar las diferencias existentes, si las hay, entre mullitas obtenidas por transformación térmica de caolines y mullitas obtenidas por otros métodos (a partir de mezclas de polvos, por ejemplo).

3) Estudio de la cristalinidad de mullitas naturales. Se pretende investigar este aspecto examinando posibles implicaciones en las condiciones de formación de sus yacimientos.

4) Comparación de los resultados obtenidos mediante DRX con los obtenidos mediante microscopía electrónica.

5) Comparación entre los datos microestructurales que proporcionan los métodos utilizados.

-III-

MUESTRAS ESTUDIADAS

Las muestras analizadas en este trabajo pueden clasificarse en tres grupos:

- A) muestras obtenidas mediante calcinación de caolines
- B) muestras obtenidas por otros métodos:
 - calcinación de mezclas de alúmina y caolinita
 - calcinación de cianita
- C) muestras de mullitas naturales

Las muestras que constituyen el primero de estos grupos han sido el principal objeto de estudio en esta investigación, tal y como se ha explicitado en el capítulo II. Los dos grupos de muestras restantes han sido estudiados con el fin de complementar las observaciones efectuadas sobre las mullitas del primer grupo. Así, las mullitas del grupo B se han obtenido a temperaturas superiores a 1500 °C (máxima temperatura de cocción en el grupo A), siguiendo además otros procesos de mullitización. En cuanto a las mullitas naturales del grupo C, su estudio ha permitido comparar sus características microestructurales con las de las mullitas obtenidas en el laboratorio con largos tiempos de cocción y temperaturas bajas.

A continuación se describe cada uno de los grupos de muestras, indicando las referencias que se han utilizado a lo largo de esta memoria.

A. MUESTRAS OBTENIDAS POR TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DE CAOLINES.

Para la obtención de este grupo de muestras, se han escogido cuatro caolines. En la Tabla I se refleja su procedencia, así como el nombre abreviado que se les ha asignado.

Dos de estos caolines, GW y GP, son materiales estándar, bien conocidos y frecuentemente empleados en trabajos de investigación. La diferencia básica entre GW y GP estriba en la cristalinidad de la caolinita que contienen, como se deduce de la indicación de su procedencia. Como ya se ha indicado (capítulo I, D.4), el carácter más o menos cristalino de la caolinita que da origen a la mullita, constituye un factor a tener en cuenta en estos procesos de transformación. En cuanto a los dos caolines TE y CA, difieren también en la misma característica apuntada, la cristalinidad de la caolinita, aunque no son directamente comparables por cuanto que su composición mineralógica es distinta.

La composición química de estos caolines se da en Tabla II. Una información más detallada de estas materias primas se da en el capítulo VI.

Tabla I. Caolines empleados como material de partida para la síntesis de mullitas del grupo A

<i>REFERENCIA</i>	<i>PROCEDENCIA</i>
TE	La Cañada de Verich (Teruel)
GP	Clay Minerals Society. Source Clay Minerals Repository. KGa-2, kaolin poorly crystallized (Georgia, USA)
GW	Clay Minerals Society. Source Clay Minerals Repository. KGa-1, kaolin well crystallized (Georgia, USA)
CA	Suministrado por CAOBAR, S.A. (Guadalajara)

Tabla II. Composición química de los caolines de partida.

ANÁLISIS QUÍMICOS (%)	MUESTRA			
	TE ⁽¹⁾	GP ⁽²⁾	GW ⁽²⁾	CA ⁽³⁾
SiO ₂	53,9	43,9	44,2	47,62
Al ₂ O ₃	29,3	38,5	39,7	38,20
Fe ₂ O ₃	2,01	0,98	0,13	0,50
FeO	-	0,15	0,08	-
CaO	0,01	-	-	0,07
MgO	0,69	0,03	0,03	0,06
Na ₂ O	0,08	< 0,005	0,013	0,04
K ₂ O	2,36	0,065	0,050	0,60
TiO ₂	1,15	2,08	1,39	0,11
MnO	0,01	-	0,002	-
P.F.	10	12,60	12,60	12,80

(1): datos de la muestra 4161 de Bastida *et al* (1994); (2) datos de Van Olphen y Fripiat (1975);

(3) Datos suministrados por Caobar S.A. en información comercial.

Pueden encontrarse detalles acerca de la localización geológica de los yacimientos en Bastida *et al.* (1994) -muestra TE-; y en Van Olphen y Fripiat (1975) -muestras GW y GP-.

La cocción de los caolines de la Tabla I a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia en el horno, ha originado las muestras de este grupo. El procedimiento seguido se describe en el capítulo IV. Aquí nos referiremos al criterio convencional que se ha seguido para asignar un nombre o referencia a cada una de las muestras obtenidas, de tal forma que recuerde las condiciones de síntesis y el caolín de procedencia.

Dado que se han empleado cuatro caolines, podemos hablar de cuatro subgrupos de muestras. Las muestras de cada uno de estos subgrupos se designan en primer lugar con las dos letras que forman el nombre de su caolín de partida, TE, GP, GW o CA. El resto de la referencia es un código de otros dos caracteres que indica las condiciones de síntesis: temperatura y tiempo.

Para especificar el código de temperatura-tiempo, se ha asignado a cada una de las temperaturas de síntesis una letra (convencional) y a cada uno de los tiempos empleados un número correlativo. Al unir ambos caracteres se obtiene el código correspondiente, tal y como queda reflejado en la Tabla III.

El empleo de las tres primeras letras del alfabeto para las temperaturas de 1050, 1100 y 1150 °C, se debe simplemente a que fueron las primeras cocciones que se realizaron. Como puede verse, para algunas temperaturas el tiempo alcanzado es muy grande: por ejemplo, 1500 horas para 995 °C representan 62,5 días de cocción ininterrumpida. Esto se ha hecho en el caso de temperaturas bajas, buscando el crecimiento isotérmico de los cristales de mullita con el fin de obtener difractogramas aceptables para ser empleados en los análisis microestructurales, lo que no ha sido siempre posible ya que, por otra parte, no todas las muestras obtenidas han originado mullita. En el capítulo VI se dan más detalles al respecto.

Tabla III. Códigos convencionales empleados en las referencias de las muestras de mullita del grupo A para indicar las condiciones de síntesis.

<i>tiempo (horas)</i>	<i>temperatura (°C)</i>					
	995 (M)	1050 (A)	1100 (B)	1150 (C)	1300 (F)	1500 (P)
2 (1)	M1	A1	B1	C1	F1	P1
50 (2)	M2	A2	B2	C2	F2	P2
100 (3)	M3	A3	B3	C3	F3*	P3*
160 (4)	M4	A4	-	-	-	-
600 (5)	M5	A5	-	-	-	-
1000 (6)	M6	A6	-	-	-	-
1500 (7)	M7	-	-	-	-	-

Entre paréntesis se indican las referencias de temperatura y tiempo. (): en estos dos casos, por imposibilidad de llegar a las 100 horas, el 3 indica 90 horas de cocción.*

Como ejemplo de aplicación del criterio descrito, se indican a continuación las referencias de algunas muestras y su significado:

TEB1	caolín TE cocido a 1100 °C durante 2 horas
CAP2	caolín CA cocido a 1500 °C durante 50 horas
GWF3	caolín GW cocido a 1300 °C durante 100 horas
GPA6	caolín GP cocido a 1050 °C durante 1000 horas

Adicionalmente a las temperaturas que se indican en la Tabla III, se han obtenido algunas muestras empleando otras temperaturas, que se han escogido con el fin de completar con valores intermedios el abanico de temperaturas empleado, o bien por ser especialmente significativas en el proceso de mullitización térmica de las caolinitas. En conjunto, el número de muestras procesadas en este grupo sobrepasa el centenar.

B. MULLITAS DE ALTA TEMPERATURA OBTENIDAS POR OTROS MÉTODOS.

Se incluyen en este grupo muestras de mullita de alta temperatura suministradas por el Instituto de Cerámica y Vidrio (Arganda del Rey, Madrid). Estas mullitas se han obtenido siguiendo dos procedimientos:

1. Mediante calcinación de mezclas convencionales de polvos de caolinita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente homogeneizados y prensados isostáticamente, que han dado lugar a productos de sinterización reactiva.
2. Mediante calcinación de cianitas.

En ambos casos se han empleado diversas temperaturas de síntesis (superiores a los 1500 °C) y un tiempo de permanencia en el horno a dichas temperaturas siempre igual a 4 horas. En la Tabla IV se dan las referencias que se han utilizado para designar las muestras de este grupo, siguiendo un criterio similar al empleado en las muestras del grupo A.

Tabla IV. Referencias de las muestras de mullita del grupo B.

<i>material de partida: caolinita + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>	
REFERENCIA	TEMPERATURA DE SÍNTESIS
AL-Q	1550 °C
AL-R	1600 °C
AL-S	1650 °C
<i>material de partida: cianita</i>	
REFERENCIA	TEMPERATURA DE SÍNTESIS
CI-G	1350 °C
CI-R	1600 °C

C. MULLITAS NATURALES.

Finalmente, se ha estudiado una selección de muestras de mullitas naturales procedentes de Teruel. La situación geográfica de la zona de origen de estas muestras se puede apreciar en la Figura 16 (capítulo I). Las referencias que se han utilizado para designar las muestras, así como los detalles acerca de la localización de cada una de ellas, se dan en la Tabla V.

Tabla V. Muestras analizadas de mullitas naturales.

<i>MUESTRA</i>	<i>PROCEDENCIA</i>	<i>LOCALIZACIÓN *</i>
MN1	Castel de Cabra	951200
MN2	Castel de Cabra	951200
MN3	Oliete	954377
MN4	Castel de Cabra	951200
MN5	Castel de Cabra	951200
MN6	Castel de Cabra	951200
MN7	Oliete	954377
MN8	Oliete	954377
MN9	Oliete	954377
MN10	Oliete	954377
AFTT	Andorra	-

(*) *Coordenadas UTM, Hoja 1:50.000*

Se ha incluido en este grupo una muestra de cenizas volantes (*ashfly*) procedentes de la Central Térmica de Andorra, AFTT. Esta muestra no puede considerarse estrictamente una mullita natural, aunque teniendo en cuenta que el proceso de formación de las mullitas naturales está asociado a la combustión de carbón, se ha considerado apropiado encuadrarla en este grupo.

-IV-

**INSTRUMENTACIÓN Y
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**

A. OBTENCIÓN DE MUESTRAS.

Se indica a continuación el procedimiento de obtención de las muestras del grupo A descritas en el capítulo anterior. Para conseguir la serie de muestras de este grupo, cada uno de los caolines TE, GP, GW y CA se moldearon en forma de cilindros de unos 5 mm de diámetro y 4-5 cm de longitud, con un contenido en agua cercano al límite plástico.

Estos cilindros o barras, una vez secos a temperatura ambiente, se introdujeron en crisoles de porcelana en el interior del horno para realizar las diferentes cocciones. Los crisoles se dispusieron según se indica en la Figura 1, es decir, formando filas sucesivas de caolín crudo CA, GW, GP y TE, siempre en el mismo orden. De esta forma se pudieron realizar las extracciones de series de muestras de caolín cocido a diferentes tiempos de permanencia en el horno. Para ello, en cada extracción se sacaba una fila de crisoles de la mufla. Se ha seguido por tanto, un procedimiento de enfriamiento brusco (o *quenching*) desde la temperatura del horno hasta la temperatura ambiente para obtener las muestras de material cocido.



Figura 1. Esquema de la vista superior del horno.

Para llevar a cabo las cocciones se ha utilizado un horno eléctrico programable que mantiene la temperatura deseada con una oscilación de ± 1 °C. [temperatura máxima: 1300 °C, capacidad: 4 litros]. Dadas las características técnicas del horno del que se disponía, las muestras cocidas a 1300 y 1500 °C se obtuvieron en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio (Arganda del Rey, Madrid). El programa de trabajo empleado, que ha sido siempre el mismo, consta de cuatro etapas o pasos:

Paso 1: subida desde la temperatura ambiente hasta 350 °C

duración: 120 minutos

Paso 2: subida desde 350 °C hasta 750 °C

duración: 60 minutos

Paso 3: subida desde 750 ° hasta la temperatura final (*)

duración: variable según la temperatura final, siempre con una velocidad de subida de 5 °C / minuto.

Paso 4: mantenimiento constante de la temperatura final

duración: indefinida

(*) Temperatura final: son las temperaturas que se indican en el capítulo III.

B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

B.1. Equipo de trabajo.

Todas las medidas de DRX se han hecho con un difractómetro convencional SIEMENS (modelo D-500), con geometría Bragg-Brentano.

Se ha utilizado radiación de Cu ($K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador secundario (filtro de Niquel) que elimina la radiación $K\beta$ del Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se han ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40 KV respectivamente.

El difractómetro empleado se encuentra conectado a un ordenador IBM-AT, a través del cual se accede al control del aparato mediante el sistema informático DIFFRAC-AT.

El sistema DIFFRAC-AT de la firma Socabim (París, Francia) es un paquete informático integrado por un conjunto de programas que permiten gestionar el manejo del difractómetro así como los datos obtenidos en las medidas de DRX. Las variadas prestaciones de este sistema, son un ejemplo del avance instrumental y metodológico que se ha producido en el área de la caracterización de materiales por DRX.

La ventaja más evidente que ofrecen sistemas como DIFFRAC-AT, actualmente de uso generalizado, es la digitalización de datos de DRX. Esto permite, por ejemplo, que la identificación mineralógica sea hoy una tarea de rutina que puede llevarse a cabo con gran rapidez, gracias a procedimientos de búsqueda automática en los datos informatizados del fichero JCPDS. Las técnicas de ajuste de perfil de DRX, fundamentales en este trabajo, utilizan también los datos digitalizados. Por otra parte, el control del aparato de difracción a través del sistema permite programar las medidas, operando en modo discontinuo sobre los rangos de 2θ considerados de interés.

En la realización de las medidas se ha utilizado la versión inicial (1986) del sistema DIFFRAC-AT, mientras que el tratamiento de los datos obtenidos se ha llevado a cabo mediante la versión 3.1 (1992). Comentaremos brevemente las características de este sistema informático.

Los principales programas que integran DIFFRAC-AT son:

EVA (*evaluation program*). Se trata del programa básico del sistema. Permite la visualización gráfica de los registros de DRX y su manipulación mediante otros programas.

SEARCH. Este programa permite la identificación de fases en un registro de difracción de polvo. Para ello utiliza criterios de búsqueda que seleccionan la base de datos a examinar, el número de fases que se solicitan como soluciones probables, etc. [Caussin *et al.*, 1988-1989].

MAINT (*maintenance program*). Es un programa de gestión (mantenimiento) de la base de datos PDF. En esta base de datos se incluye el fichero JCP.CAT que contiene la información básica de las fichas JCPDS.

EDM. Permite editar las condiciones de medida (rango de 2θ , modo de trabajo, etc.) a utilizar en el difractómetro para un conjunto de muestras.

DCM. Mediante este programa se controla el funcionamiento del difractómetro y la realización de las medidas previamente programadas por EDM.

EDQ. Es un programa de análisis cuantitativo basado en el método de Chung (1974-1975).

Cada uno de estos programas utiliza una serie de ficheros, cuyas extensiones permiten su diferenciación. Los más importantes son los ficheros *.RAW y *.DIF.

Los primeros almacenan la información recogida en las medidas de DRX, es decir, son los registros de difracción que antaño se obtenían en forma de registros gráficos en papel, o sobre película fotográfica. Estos ficheros son los que se manejan básicamente con EVA. Los gráficos visualizados en pantalla pueden obtenerse en papel fácilmente en el momento que se desee.

En cuanto a los ficheros *.DIF, éstos almacenan la información relativa a una lista de picos (posición, intensidad). Esta lista de picos se puede generar con EVA sobre un fichero *.RAW y ser guardada como un fichero *.DIF. El programa de ajuste de perfil FIT (capítulo V, F.1) también emplea ficheros *.DIF. Tanto los ficheros *.RAW como los *.DIF pueden convertirse al formato ASCII.

En la Figura 2 se presenta un esquema de la configuración del bloque difractómetro-entorno informático que ha constituido nuestro centro de trabajo.

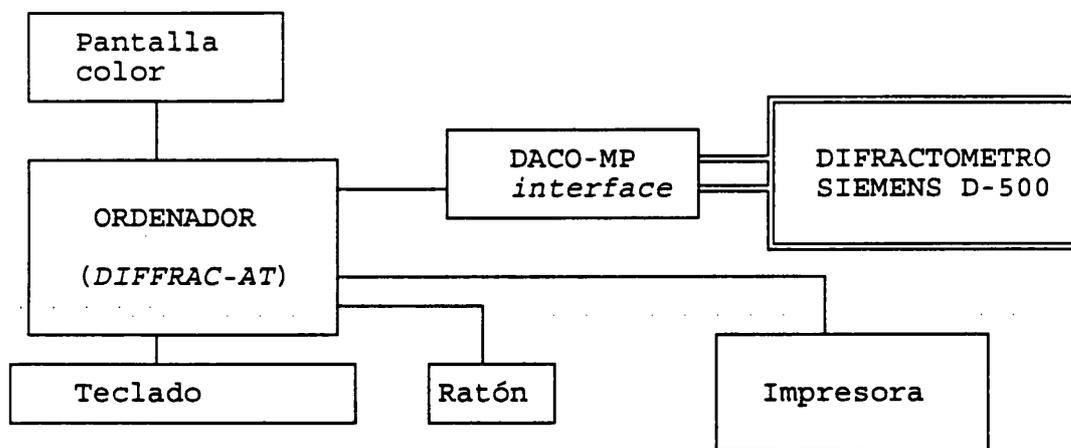


Figura 2. Diagrama del equipo instrumental empleado en la obtención de datos de DRX.

B.2. Adquisición de datos.

Sobre las muestras estudiadas, descritas en el capítulo anterior, se han efectuado dos tipos de registros de difracción de rayos X sobre polvo desorientado:

- a) Registros rápidos, destinados principalmente a la identificación mineralógica de todas las muestras y a la determinación de los parámetros de celda de la mullita.
- b) Registros lentos, destinados a la obtención de parámetros microestructurales de la mullita mediante los métodos que se describen en el capítulo V.

Para obtener el material en polvo sobre el que se han realizado los correspondientes difractogramas, las muestras fueron trituradas y molidas, manualmente en un mortero de carburo de wolframio (muestras de los grupos A y C) y mecánicamente con un molino de aros del mismo material (muestras del grupo B), hasta obtener un polvo pasante por un tamiz de 50 μm .

En la preparación de las muestras de polvo destinadas a las medidas de DRX se ha seguido el procedimiento de Niskanen (1964) con el fin de evitar en lo posible la orientación preferencial del material.

Tanto en los registros rápidos como en los lentos, se ha empleado el modo discontinuo de medida del sistema DIFFRAC-AT. En el caso de los registros rápidos, las condiciones de medida han sido:

Rango: entre 2 y 72 $^{\circ}2\theta$

Paso: 0.025 $^{\circ}\theta$

Tiempo de paso: 4 segundos

Con relación a los registros lentos, en primer lugar fueron seleccionadas las reflexiones de la mullita de interés para el análisis de los perfiles de DRX. A continuación, y tras una serie de ensayos, se determinaron las condiciones de medida a emplear en la obtención de estos registros. En la Tabla I se dan los datos correspondientes a estas condiciones.

Tabla I. Condiciones generales de medida utilizadas para obtener los registros lentos de DRX sobre polvo desorientado de las mullitas.

Reflexiones de mullita (<i>hkl</i>)	Rango aproximado registrado ($^{\circ} 2\theta$)	Paso ($^{\circ} 2\theta$)	Tiempo de paso (segundos)	Velocidad registro ($^{\circ} 2\theta$ / hora)
110	15-18	0.005	36 (*)	0.5
120,210	24-28			
001,220,111	30-36			
121	40-42			

(*): En el caso de las mullitas de alta temperatura ($> 1300^{\circ}\text{C}$) el tiempo fue de 25 s.

Las razones que justifican haber escogido las reflexiones de la Tabla I para efectuar los análisis microestructurales, se dan en el capítulo VI (C.1). También pueden encontrarse en este apartado más detalles acerca de la elección de las condiciones de medida finalmente empleadas.

Todas las reflexiones de la Tabla I fueron analizadas mediante el método de la función de Voigt. Las reflexiones 110 y 220 fueron además analizadas mediante el método de Warren y Averbach. Los perfiles de difracción empleados en el análisis fueron corregidos para la aplicación de estos métodos según se indica en el capítulo V (F.1).

Respecto al juego de rendijas utilizado, tanto en los registros rápidos como en los lentos, ha sido el siguiente: I, II, III = 1° ; IV = 0.15°

Por otra parte, los caolines de partida (TE, GP, GW y CA) empleados en la obtención de las muestras del grupo A, han sido igualmente estudiados mediante DRX. En este caso se han realizado medidas sobre polvo y sobre agregados orientados. Estas últimas, destinadas al análisis microestructural de la caolinita según el procedimiento descrito en Amigó *et al.* (1994), se han obtenido de acuerdo con las condiciones indicadas en la Tabla II. Sobre los perfiles de DRX correspondientes a estas medidas, se han aplicado los métodos de análisis microestructural de Warren y Averbach y de la función de Voigt.

Tabla II. Condiciones generales de medida utilizadas para obtener los registros lentos de DRX sobre agregados orientados en las muestras de caolines TE, GP, GW y CA.

Reflexiones de caolinita (<i>hkl</i>)	Rango aproximado registrado ($^\circ 2\theta$)	Paso ($^\circ 2\theta$)	Tiempo de paso (segundos)	Velocidad registro ($^\circ 2\theta$ / hora)
001	11-14 (*)	0.005	36	0.5
002	23.5-26.5 (*)			

(*) En el caso de TE, la baja cristalinidad de la caolinita y la presencia de illita hacen necesario ampliar estos rangos a $5-14.5^\circ 2\theta$ (para 001) y $22.5-31^\circ 2\theta$ (para 002).

En estas medidas, el juego de rendijas utilizado, ha sido: I, II, III = 0.3° ; IV = 0.15° .

- V -

TRATAMIENTO DE DATOS

A. INTRODUCCIÓN.

Los estudios sobre difracción de polvo (DP) han experimentado un progresivo incremento durante los últimos 25 años. Los principales avances que han contribuido al interés suscitado por las técnicas de DP en el análisis de materiales, se refieren al empleo de nuevas fuentes de radiación (neutrones, sincrotrón, etc.), a la utilización de procedimientos de cálculo y procesamiento de datos -facilitados por la disponibilidad, hoy habitual, de ordenadores-, y a la innovación instrumental [Louër, 1989-1993].

El inicio de este notable desarrollo en los estudios sobre DP puede establecerse en la publicación de los ya clásicos trabajos de Rietveld (1967, 1969), en los que se describía un método para el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de DP. En cierto modo, el método de Rietveld ha supuesto una auténtica revolución en la utilización de las técnicas de DP, aumentando enormemente sus posibilidades, más allá de los habituales usos rutinarios [Rodríguez-Carvajal, 1989].

Inicialmente este método fue concebido para su empleo en datos de polvo obtenidos con difracción de neutrones, habiéndose generalizado su uso a datos de DRX durante la última década.

El método de Rietveld se basa en procedimientos de ajuste de los perfiles de difracción -correspondientes a registros completos- a perfiles calculados mediante el empleo de funciones analíticas. El desarrollo de estos procedimientos, de los que se habla más adelante, ha constituido una importante contribución al avance de las técnicas de DP. En particular, la aplicación de los métodos de análisis microestructural de materiales a partir de datos de DRX, se ha visto enormemente facilitada con el advenimiento de estos procedimientos analíticos.

El empleo de las técnicas de ajuste o modelado de los perfiles de difracción (*profile fitting*, en inglés), ha facilitado la interpretación de los diagramas de polvo, al permitir abordar con éxito el problema que supone el solapamiento de los picos. En este sentido, estas técnicas posibilitan la *restitución* de la información sustancial contenida en un diagrama de polvo, concerniente básicamente a la estructura cristalina y a la microestructura del sólido -aspecto este último sobre el que se centra esta investigación-.

Como se verá a lo largo de este capítulo, las características microestructurales de una muestra difractante -derivadas de su mayor o menor grado de perfección cristalina- afectan directamente a la anchura y la forma de los perfiles de difracción. Por consiguiente del *análisis de estos perfiles* puede inferirse una estimación de la microestructura presente en la muestra estudiada. Los procedimientos que permiten llevar a cabo este tipo de análisis son conocidos como *métodos de análisis microestructural*. En ocasiones son también denominados *métodos de análisis de perfil*. No obstante, en un sentido amplio, los procedimientos de análisis de los perfiles de difracción no han de tener necesariamente como finalidad, la determinación de parámetros microestructurales.

Dado que la *fente* de datos que permite la caracterización microestructural de un sólido cristalino, procede de los perfiles de DRX, la posibilidad de describir éstos mediante funciones matemáticas - técnicas de ajuste de perfil- se ha revelado particularmente útil en la aplicación de los métodos de análisis microestructural.

Estos y otros aspectos se abordan en este capítulo. Por otra parte, se consideran brevemente los métodos de estimación de la cristalinidad en caolinitas, comentándose por último, los procedimientos y programas empleados en las distintas fases del tratamiento de datos.

B. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR DRX.

B.1. Concepto de microestructura en DRX.

La base de los procedimientos de análisis microestructural por DRX se fundamenta en que la forma de los perfiles de difracción de un sólido policristalino se encuentra determinada -entre otros factores- por las imperfecciones cristalinas del material. Estas imperfecciones se refieren básicamente a la existencia de *cristalitos* y *microdeformaciones*, y reflejan la microestructura cristalina que es posible analizar a partir de los datos de DRX. Examinaremos este concepto con más detalle.

Una característica común a casi todos los cristales *reales* es su imperfección cristalina. Esta circunstancia está originada por varios tipos de defectos cristalinos, siendo las dislocaciones uno de los más importantes. La consecuencia principal de este defecto, por lo que a la DRX se refiere, consiste en dividir el cristal en un *mosaico* de cristalitos ligeramente desorientados entre sí (Figura 1).

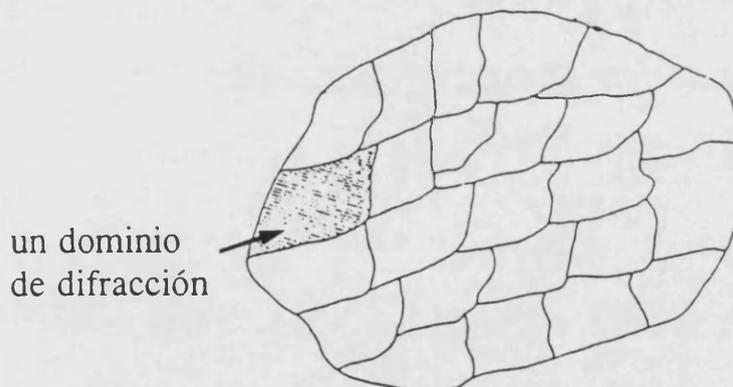


Figura 1. Ilustración esquemática del *cristal mosaico*.

La noción de cristalito es equivalente a la de dominio de difracción coherente. Este concepto se deriva de que, en un cristal real, la periodicidad geométrica perfecta no se extiende a todo el volumen del cristal. En realidad, sólo en el interior de pequeños volúmenes -cristalitos- puede considerarse que existe un orden perfecto. Estos pequeños volúmenes se disponen muy próximos entre sí -separados por material más o menos cristalino-, pero no en un perfecto y completo alineamiento. La desorientación

entre estas piezas mosaico o subgranos adyacentes es pequeña, tan solo de unos segundos o minutos de arco.

Como consecuencia de esta desorientación entre cristalitos, la ley de Bragg no se satisface para cada uno de ellos al mismo valor de θ , lo que origina el ensanchamiento de los picos de DRX (principalmente cuando los cristalitos tienen un tamaño muy pequeño, $< 1 \mu\text{m}$). En efecto, si imaginamos el cristal mosaico dispuesto de forma que una parte de él esté exactamente en la posición correcta para la difracción, otra parte no estará colocada adecuadamente a menos que se gire un ángulo pequeño. En otras palabras, los cristalitos representan pequeñas unidades cristalinas -o dominios- en las que la DRX se produce de modo coherente. El tamaño típico de los cristalitos puede ser de alrededor de 1000 \AA , o incluso menor (caso de los minerales de la arcilla).

Por otra parte, la existencia de microdeformaciones -o distorsiones- de la red cristalina en el interior de los dominios, origina también el ensanchamiento de los picos de difracción y afecta a la forma de los perfiles. Estas microdeformaciones consisten en el desplazamiento aleatorio de celdas unidad o grupos de celdas unidad de sus posiciones ideales. Adicionalmente a éstas, pueden existir otras imperfecciones, como irregularidades en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la red cristalina (*stacking faults*). Tales defectos se denominan en ocasiones *macrodeformaciones*, y pueden conducir a cambios en la forma y/o la posición de los picos de difracción.

Como se verá más adelante, es posible separar la contribución que ambos efectos -tamaño de los cristalitos y distorsiones de red- producen en los picos de difracción. Así, los métodos de análisis microestructural que utilizan dos o más órdenes de una misma reflexión se basan en que los picos de menor espaciado d_{m} (ángulos mayores) son más sensibles al efecto de las distorsiones que los de mayor d_{m} .

En la caracterización microestructural de un material, los picos de difracción analizados determinan los parámetros obtenidos y su significado. Si se considera, por ejemplo, la reflexión hkl , sólo los cristalitos cuyos planos (hkl) sean paralelos a la superficie de la muestra difractante, contribuirán al perfil de este pico. Por tanto, los parámetros que se extraigan del análisis de la reflexión hkl sólo conciernen a esos cristalitos.

Además, una reflexión dada hkl informa sólo acerca de la microestructura en la dirección perpendicular a los planos (hkl) [Bertaut, 1950]. Por consiguiente, si el material a examinar es anisótropo (en el sentido de que el ensanchamiento de sus perfiles depende de la reflexión), se requiere el análisis de varias reflexiones para una caracterización microestructural más completa.

Se debe a Scherrer (1918) la primera aproximación al problema de extraer del perfil de los picos de difracción información acerca del tamaño de los cristalitos de una muestra. La relación propuesta por Scherrer, que utiliza un solo pico de difracción, es la siguiente:

$$\langle D \rangle = \frac{K \lambda}{\beta_f \cos \theta}$$

donde:

- $\langle D \rangle$ = tamaño medio de cristalito en la dirección normal al plano (hkl) que difracta
 λ = longitud de onda de la radiación (Å)
 β_f = anchura integral del pico de difracción corregido del ensanchamiento instrumental (expresado en radianes de 2θ)
 θ = ángulo de la reflexión considerada
 K = constante cuyo valor depende de : a) la forma de los cristales, b) la distribución de tamaños, c) los índices hkl del plano de difracción

Normalmente se toma $K = 1$ y se habla entonces de tamaño aparente. El valor de β_f se obtiene a partir de un procedimiento de *deconvolución* que se aplica a la anchura integral experimental y del que se habla más adelante.

La principal limitación de la ecuación de Scherrer consiste en su incapacidad para distinguir el ensanchamiento debido al tamaño de los cristalitos del que es causado por otros factores microestructurales (microdeformaciones, defectos de apilamiento -*stacking faults*-, etc.). Se trata, por tanto, de un procedimiento muy aproximado de estimación de los tamaños promedio de los cristalitos.

Posteriormente, Stokes y Wilson (1944) conectaron el ensanchamiento de los picos de difracción con las distorsiones de red, dando paso al desarrollo de los distintos métodos de análisis microestructural, descritos en el apartado C de este capítulo.

El parámetro de tamaño que se determina en estos métodos se denota generalmente con el símbolo $\langle D \rangle$, y representa el valor medio de D -longitud de una columna de celdas unidad- medido en la dirección perpendicular al plano de difracción, promediado en cada dominio y en la muestra difractante. Usualmente se diferencia entre a) $\langle D_v \rangle$ y b) $\langle D_s \rangle$, siendo ambos parámetros característicos de la distribución de D en la muestra [Wilson, 1963]:

a) $\langle D_s \rangle$, valor medio de área o *superficie*, puede ser definido como la altura media de las columnas de celdas normales a los planos de reflexión de los cristalitos. Es el parámetro que se determina en el método de Warren y Averbach (1950-1952).

b) $\langle D_v \rangle$, valor medio de *volumen*, representa el valor medio de los espesores *aparentes* de los dominios en la dirección normal al plano de reflexión, promediado al volumen total de la muestra difractante. Como espesor aparente se considera la longitud de la columna más larga. Este es el parámetro que se determina en los métodos simplificados de análisis microestructural.

Para una muestra determinada los valores de $\langle D_v \rangle$ deben ser, en principio, mayores que los de $\langle D_s \rangle$.

La morfología de los dominios de difracción ha sido investigada por varios autores. Los tamaños de cristalito calculados para varias direcciones cristalográficas constituyen la base de estos estudios. Para obtener la descripción morfológica de los dominios, se han propuesto modelos ideales sobre los que se han ajustado las observaciones realizadas en cada caso.

Wilson (1962) utiliza un modelo esférico, relacionando el diámetro (D) de una esfera con el valor de $\langle D_v \rangle$ (para cualquier valor de hkl) según esta expresión:

$$\langle D_v \rangle = 3 \frac{D}{4}$$

En el caso de materiales que presenten dominios de formas no asimilables a esferas, los tamaños de cristalito dependerán de la dirección $[hkl]$ sobre la que se calculan éstos. Langford y Louër (1982) proponen un modelo cilíndrico, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\langle D_s \rangle = \frac{DH}{D \cos \phi + \frac{4}{\pi} H \sin \phi}$$

siendo D y H el diámetro y la altura del cilindro respectivamente, y ϕ el ángulo entre el vector de difracción y el eje del cilindro.

En la Figura 2 puede verse una aplicación del modelo cilíndrico para el caso de polvo de ZnO (simetría hexagonal), cuyos dominios pueden ser asimilados a cilindros [Langford *et al.*, 1986]. En este caso se han utilizado los valores de $\langle D_v \rangle$ calculados a partir de anchuras integrales, indicados por las longitudes de los segmentos. La curva de la Figura 2 que define las dimensiones del cilindro modelo se ha obtenido por un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados.

En el caso del ZnO, cuyas características microestructurales han sido ampliamente estudiadas por los autores antes citados [Louër *et al.*, 1984; Langford *et al.*, 1993; Louër *et al.*, 1983], la morfología de los cristalitos también podría ajustarse a prismas hexagonales. Consecuentemente se han propuesto expresiones similares a las anteriores basadas en el modelo de prisma hexagonal [Vargas *et al.*, 1983].

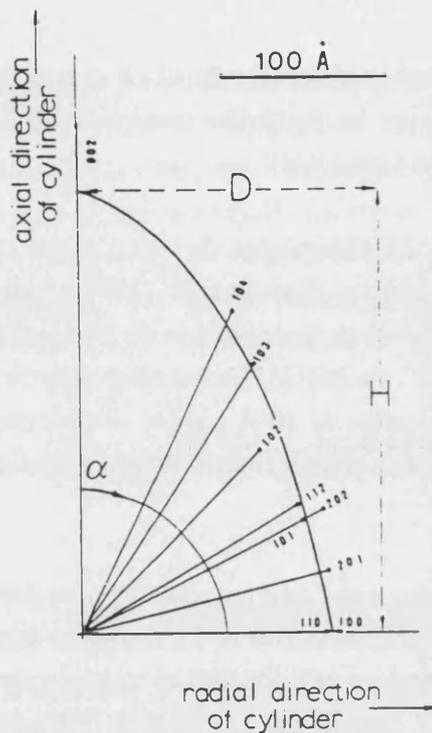


Figura 2. Diagrama polar de tamaños de cristalito $\langle D_v \rangle$ vs α (ángulo entre el eje del cilindro y el vector de difracción) [según Langford *et al.*, 1993].

En este punto, es conveniente insistir en la noción de cristalito que se ha expuesto más arriba, y su significado en relación con términos como grano o partícula. En este sentido, podría decirse que los cristalitos son las partículas que *ven* los rayos X. El empleo de otras técnicas de caracterización (TEM, BET, etc) puede -aunque no necesariamente- conducir a dimensiones de partícula diferentes a las que puedan calcularse a partir de medidas de DRX. Esto implica que el significado del término partícula difiere según la técnica empleada.

La comparación de los resultados obtenidos por observación directa, mediante TEM o HREM, con los que ofrecen los métodos de análisis microestructural por DRX aparece con alguna frecuencia en la bibliografía consultada. En general se constata que las medidas obtenidas por DRX resultan ser a menudo inferiores que las que ofrecen técnicas microscópicas. Esto puede deberse, en el caso de materiales que presenten cristalitos aislados [*e.g.* Auffrédic *et al.*, 1982, Fig. 1] al hecho de que las medidas por DRX representan valores medios, o bien a la existencia de partículas divididas en cristalitos.

Por ejemplo, Louër *et al.* (1984), en un estudio sobre el ZnO formado por transformación térmica de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, deducen la existencia de cristalitos agregados en forma de racimos (*clusters*). Las dimensiones de estas partículas, observadas mediante TEM, resultaron ser consecuentemente mayores que las de los cristalitos. Por otra parte, según estos autores, parecen coexistir dos procesos paralelos durante la formación del ZnO: por un lado el crecimiento de partícula, y por otro el crecimiento de

crystalito. Las diferentes velocidades de ambos procesos pueden ser comparadas examinando los valores del área superficial específica medidos para las partículas (mediante BET) y los calculados para los cristalitos (mediante un modelo de prisma hexagonal).

No obstante, en algún caso particular las dimensiones de los cristalitos calculadas por DRX superan a las observadas mediante técnicas microscópicas. Nadeau *et al.* (1984), midieron partículas individuales de esmectita en fotografías de HREM, resultando de un espesor de 10 Å, mientras que el valor calculado por DRX era de unos 90 Å (en agregados orientados). Esta discrepancia se explicó suponiendo que en la preparación de los agregados, las partículas de 10 Å pueden disponerse apiladas de tal forma que puedan originar una difracción coherente. Los citados autores llaman a este efecto *difracción de interpartícula*.

En otros casos, se ha podido comprobar una buena correlación entre datos de DRX y datos de TEM [Ji *et al.*, 1993]. Sin embargo, las observaciones mediante TEM ofrecen una descripción bidimensional de los cristalitos -y a una escala muy local en relación con el volumen de muestra-, mientras que la caracterización microestructural por DRX permite una descripción tridimensional.

B.2. Descripción de los perfiles experimentales de DRX.

Origen del perfil de los picos de difracción.

La condición de difracción por una familia de planos reticulares (hkl) viene expresada por la ley de Bragg, $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$. Un haz estrictamente monocromático al incidir sobre una familia de planos reticulares separados una distancia d_{hkl} origina un haz difractado siempre que se cumpla la ecuación anterior. Esta ecuación implica el cumplimiento de tres condiciones:

- (1) Dimensiones del cristal consideradas infinitas con relación a la distancia entre dos centros de difracción adyacentes.
- (2) Estructura del cristal con un orden tridimensional perfecto.
- (3) La fuente puntual emite rayos X monocromáticos de longitud de onda λ , la muestra tiene dimensiones despreciables y el detector es puntual.

En el supuesto de que las tres condiciones se cumplieren, la intensidad del haz difractado originaría una distribución de Dirac. Por el contrario, el incumplimiento de alguna de las tres condiciones producirá el ensanchamiento de los picos de difracción.

En condiciones experimentales reales, las tres condiciones anteriores no se cumplen. Ya hemos visto más arriba que la existencia de cristalitas -de dimensiones muy pequeñas, inferiores a $1 \mu\text{m}$ en la mayor parte de los casos- y de microdeformaciones implica el no cumplimiento de las dos primeras condiciones. En cuanto a la condición (3) tampoco se cumple. En efecto, sea cual sea el sistema de monocromatización y colimación de los rayos X que se emplee, ningún haz de rayos X incidente sobre un cristal es perfectamente monocromático, sino que se tendrá un pequeño intervalo de longitudes de onda formando parte del haz. Diferenciando la ecuación de Bragg, tenemos dicho intervalo de magnitud infinitesimal:

$$d\lambda = 2 d_{hkl} \cos \theta d\theta$$

de aquí se tiene:

$$d\theta = \frac{d\lambda}{2 d_{hkl} \cos \theta}$$

Esto significa que asociado a $d\lambda$ tenemos un pequeño intervalo en torno a θ , $d\theta$, para el que se verifica la ecuación de Bragg. Así, el total de la energía difractada por un cristal no queda concentrado en un máximo, sino distribuido en torno a θ , lo que evidentemente origina un ensanchamiento del perfil del pico. Unido a este efecto, otros factores relacionados con la disposición geométrica del difractómetro causan también el ensanchamiento de los picos de difracción.

En resumen, el perfil experimental de un pico de DRX, viene determinado por tres componentes:

- a) el perfil intrínseco del material, originado por sus características microestructurales.
- b) el perfil originado por la distribución espectral de la radiación emitida por el anticátodo.
- c) el perfil causado por las aberraciones geométricas del aparato de difracción.

Es habitual recoger las contribuciones de las componentes b) y c) en una *función de forma instrumental* denotada como $g(x)$, siendo $x = 2\theta$. De la misma forma, la función que recoge la contribución intrínseca del material, esto es, el perfil *real* de la muestra se denomina $f(x)$, mientras que el perfil *observado*, queda representado por la función $h(x)$. En términos matemáticos, estas tres funciones están relacionadas por un *producto de convolución* [Wilson, 1963; Warren, 1969]:

$$h(x) = g(x) * f(x)$$

(el símbolo * representa la operación de convolución)

Taupin (1973) y Parrish *et al.* (1976) expresan la función $g(x)$ como el producto de convolución de la contribución de dispersión espectral (W) con la originada por las aberraciones instrumentales (G). La función $h(x)$ que define el perfil experimental de un pico de difracción es entonces:

$$h(x) = (W * G) * f(x) + \text{fondo}$$

Parámetros fundamentales de los perfiles de difracción.

El objetivo primordial en las medidas de DP es determinar con precisión las posiciones de los picos y sus intensidades, así como el ensanchamiento y la forma que presentan. Esta información queda recogida en los parámetros básicos de medida utilizados en la descripción de los perfiles de difracción, y que pueden clasificarse como: parámetros de **posición**, de **área** y de **dispersión**.

- Parámetros de posición y de área.

Los dos parámetros de posición más empleados son el ángulo $2\theta_p$, para el que la intensidad del perfil es máxima, y el centro de gravedad (o centroide), cuya expresión es:

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

Las medidas precisas de $2\theta_p$ son utilizadas en la identificación de fases, indexación del registro de DRX, etc.

El parámetro de área está representado por la intensidad integrada del pico, que representa la superficie que delimita el perfil de difracción con relación a la línea de fondo, siendo su expresión:

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

Sus valores relativos están relacionados con la naturaleza de los átomos y sus posiciones en la red, y se utiliza en análisis estructural.

- Parámetros de dispersión.

Estos parámetros caracterizan el ensanchamiento de los picos de difracción, y por consiguiente se emplean en la detección de los efectos microestructurales. Los más empleados son la *anchura a media altura* y la *anchura integral*.

La anchura a media altura -introducida por Scherrer- se determina midiendo directamente la anchura del perfil en la posición correspondiente a la mitad de la altura del pico (estimada en relación con la línea de fondo). Se simboliza habitualmente por FWHM (iniciales de Full-Width at Half-Maximum), aunque se utiliza también la notación 2ω , H , o Γ para referirse a este parámetro.

La anchura integral -introducida por Laue- se denota por β , y se define como:

$$\beta = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta)$$

(siendo I_p la intensidad máxima del pico)

El valor de β para un pico equivale a la anchura de un rectángulo que tuviese la misma área y altura que el perfil de difracción. Como se verá más adelante, el empleo de β es más adecuado en la caracterización microestructural, y su análisis es la base de varios métodos ideados para este fin. Existen otros parámetros de dispersión -como la varianza del perfil [Wilson, 1962]- aunque son mucho menos empleados.

La forma de los perfiles de difracción puede también describirse mediante parámetros. Estos son los llamados parámetros de forma -especialmente útiles en las técnicas de ajuste de perfil- de los que se hablará más adelante (apartado D). A continuación introduciremos algunas consideraciones básicas sobre este aspecto

Forma de los perfiles de difracción.

Desde los primeros estudios sobre análisis de perfil en DRX, se puso de manifiesto la necesidad de describir adecuadamente la forma de los perfiles de difracción. En particular, algunos procedimientos de análisis microestructural como el método de Williamson y Hall (1953) basan sus ecuaciones en suposiciones acerca de la forma de los perfiles.

En este sentido los perfiles de difracción se han intentado describir mediante dos funciones: la función de Cauchy (o de Lorentz) y la función de Gauss (Figura 3). Las curvas simétricas que generan estas dos funciones se ajustan notablemente a los perfiles de DRX, por lo que se han utilizado ampliamente [Klug y Alexander, 1974].

Si tenemos en cuenta los perfiles reales $f(x)$, estas dos curvas representan las formas características del ensanchamiento producido por efectos microestructurales extremos. Según Langford (1978) -entre otros- la función de Cauchy describe adecuadamente un perfil $f(x)$ cuando su ensanchamiento se debe al efecto de los tamaños de cristalito. Por otra parte, si el ensanchamiento está causado por las distorsiones, el perfil $f(x)$ ajusta a una curva de Gauss. En el caso de que ambos efectos concurren, el perfil de

difracción definirá una curva que podrá describirse mediante la composición de las dos funciones citadas. Por ello, las funciones de Gauss y de Cauchy se conocen como *funciones base* en el ámbito de los procedimientos de ajuste de perfil.

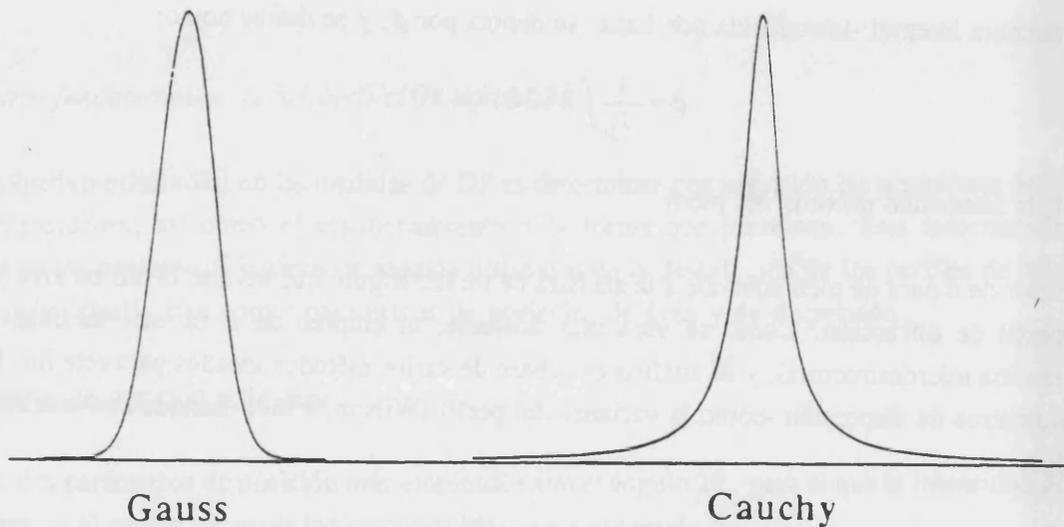


Figura 3. Forma de las curvas de Gauss y de Cauchy, trazadas con el mismo valor de β .

En cuanto a los perfiles $g(x)$, la experiencia acumulada en difracción de polvo de rayos X, muestra que a bajos ángulos ($2\theta < 90^\circ$) éstos ajustan a funciones de Gauss. Para ángulos mayores, el perfil $g(x)$ es de tipo lorentziano (debido a que el efecto de la dispersión de λ predomina sobre otros factores instrumentales y geométricos).

Los perfiles de difracción experimentales presentan frecuentemente formas asimétricas. En estos casos pueden emplearse para describir los perfiles determinadas funciones capaces de generar curvas asimétricas (véase el apartado D). La asimetría de los picos está causada principalmente por efectos instrumentales, que abordaremos a continuación.

Perfiles $g(x)$.

El perfil instrumental, $g(x)$, se determina en la práctica mediante el empleo de muestras patrones bien cristalizadas. Los registros de difracción originados por estas muestras presentan un ensanchamiento debido a las características microestructurales del material, que puede considerarse despreciable. Como veremos más adelante, es ineludible cuantificar la contribución instrumental que afecta a los perfiles experimentales de una muestra sobre la que se pretende realizar un análisis microestructural.

Los materiales que pueden emplearse con este fin deben de reunir una serie de requisitos como son:

1. Tamaño de cristalito grande, superior a $1\mu\text{m}$. De acuerdo con la teoría cinemática de la difracción, para dominios de difracción de este tamaño, la anchura de los máximos de difracción es mucho menor (del orden de las milésimas de grado en 2θ) que la anchura instrumental.
2. Amplia distribución angular de los picos intensos.
3. Elevada cristalinidad. Picos intensos y sin superposición.
4. Homogeneidad y pureza química.
5. Fácilmente disponible, no tóxico, estable.
6. Estructuralmente libre de tensiones y microdeformaciones.

Algunos de los materiales usados como patrones son: SiO_2 , Si, Al_2O_3 , Y_2O_3 , BaF_2 , LaB_6 y ZnO . También puede emplearse como patrón una muestra perfectamente cristalizada de la misma composición química que el producto a analizar.

Como se ha dicho, el perfil $g(x)$ viene determinado por la distribución espectral de la radiación empleada (W) y por las contribuciones instrumentales (G). El efecto que tiene sobre el perfil la distribución espectral depende lógicamente del grado de monocromatización de la radiación. Si se utiliza radiación $K\alpha$ no monocromática, la presencia de la componente $K\alpha_2$ produce un ensanchamiento asimétrico de los perfiles.

En cuanto a las contribuciones instrumentales, pueden considerarse básicamente las siguientes [Snyder, 1993]:

1. Anchura de la fuente de rayos X. En un difractómetro convencional, la fuente de radiación es el foco lineal de un tubo de rayos X. Se entiende por anchura efectiva de la fuente, las dimensiones de la proyección de este foco lineal en el plano normal al eje de rotación del goniómetro. Este factor produce un ensanchamiento de los perfiles simétrico e independiente del ángulo. Sus efectos pueden reducirse utilizando rendijas de divergencia más estrechas.

2. Muestra plana. Para mantener estrictamente la condición de focalización de Bragg-Brentano, la muestra debería curvarse progresivamente para seguir al círculo de focalización. Como la muestra es plana, esta condición no se cumple, y la imperfecta focalización origina un ensanchamiento asimétrico de los perfiles, principalmente a bajos ángulos

3. Divergencia axial del haz incidente. El haz primario de rayos X tiene una considerable divergencia lateral, en la dirección del eje de rotación del goniómetro. Esta divergencia tiende a ensanchar el haz en el plano de focalización, produciendo una sustancial asimetría en el perfil, particularmente para valores angulares extremos ($< 20^\circ 2\theta$ y $> 160^\circ 2\theta$). Este efecto puede corregirse mediante el empleo de rendijas de Soller.

4. Penetración de los rayos X en la muestra. Según disminuye el coeficiente de absorción, μ , de una muestra, el haz de rayos X penetra más profundamente, de manera que la superficie de difracción efectiva se aleja del círculo de focalización. Este factor introduce una asimetría en los perfiles para materiales con bajo coeficiente de absorción.

5. Rendija receptora. La anchura de la rendija de recepción del haz difractado determina la intensidad de la reflexión, de tal forma que cuanto más ancha sea la rendija mayor será la intensidad del pico. Sin embargo, el incremento en la apertura de la rendija provoca un ensanchamiento en los perfiles que se traduce en una pérdida de poder resolutivo. Este ensanchamiento es simétrico e independiente del ángulo de difracción.

La anchura y los parámetros de forma de los perfiles $g(x)$ varían suavemente con 2θ o d^* . Para un difractómetro convencional, la variación típica en el valor de FWHM -que puede obtenerse a partir de un material estándar- es la que muestra la Figura 4. La curva presenta un mínimo poco acusado en torno a los $40^\circ 2\theta$, y a partir de este valor las anchuras se incrementan, gradualmente para valores angulares intermedios, y de forma rápida para ángulos altos.

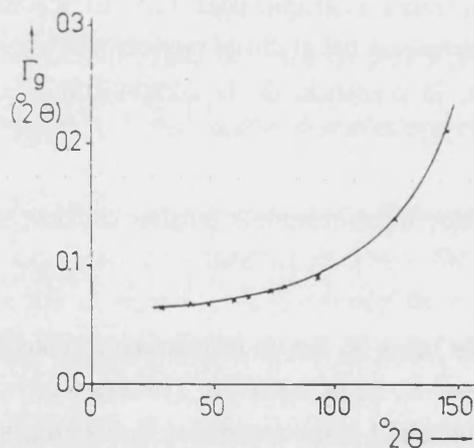


Figura 4. Función de resolución instrumental para un difractómetro convencional con radiación estrictamente monocromática ($\text{Cu K}\alpha_1$) obtenida a partir de una muestra estándar de BaF_2 . [según Louër y Langford, 1988].

Esta variación es indicativa de la resolución instrumental, y se describe habitualmente utilizando la ecuación de Caglioti *et al.* (1958), inicialmente empleada en el ámbito de la difracción de neutrones:

$$(\text{FWHM})^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W$$

Los parámetros U, V y W son característicos del dispositivo instrumental empleado y de la fuente de radiación.

Perfiles $f(x)$.

El perfil real del pico de difracción $f(x)$, correspondiente a la muestra difractante y representativo de las imperfecciones estructurales de ésta, no puede obtenerse directamente mediante la experiencia. Como ya se ha dicho, este perfil se encuentra deformado por las condiciones instrumentales (aberraciones físicas y geométricas del difractómetro), cuyos efectos se representan por $g(x)$.

Por consiguiente, el análisis del perfil real de un pico de difracción no puede realizarse sin efectuar previamente una separación de las contribuciones microestructurales e instrumentales, que permita restituir el perfil $f(x)$ a partir de $h(x)$ y $g(x)$. La operación que permite efectuar esta separación se conoce con el nombre de deconvolución. Se han descrito distintos procedimientos de deconvolución que son comentados en el siguiente apartado.

B.3. Consideraciones previas al análisis microestructural.

Un análisis microestructural completo consta de tres etapas:

- a) obtención de los registros de DRX
- b) corrección de los perfiles experimentales
- c) cálculo de parámetros microestructurales

En este apartado comentaremos aspectos de interés relativos a los procedimientos implicados en las etapas a) y b).

Las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los registros de DRX son de gran importancia, y conciernen principalmente a la preparación de la muestra y a las condiciones de medida. Si nos centramos en el segundo aspecto, hay que indicar que el análisis de perfil en difracción de polvo requiere sobre todo obtener registros de calidad.

La calidad de un registro implica precisión en las medidas, tanto de la posición de los picos como de las intensidades. Estas últimas son fundamentales ya que definen el perfil de difracción. Si, como es habitual, se utiliza un difractómetro trabajando en modo discontinuo, la precisión en la medida de la intensidad se mejora aumentando el número de cuentas acumuladas en cada paso y/o el número de pasos medidos en el rango angular considerado, hasta el punto en que la varianza estadística del registro de cuentas sea despreciable en relación con otras fuentes de error [Hill, 1993]. Como norma práctica para conseguir un nivel adecuado de precisión, puede considerarse que las condiciones de medida (principalmente el tiempo por paso) han de ajustarse de tal modo que el máximo del pico sobrepase, en la medida de lo posible, las 10^4 cuentas [Plevert, 1990]. Las condiciones necesarias para el cumplimiento de esta norma dependerán, lógicamente, del material a estudiar.

Respecto a las correcciones que hay que aplicar a los perfiles, tanto a $h(x)$ como a $g(x)$, las principales son: 1) eliminación de $K\alpha_2$, 2) corrección de Lorentz-polarización, y 3) eliminación del fondo. La deconvolución sería también una corrección de perfil, aunque aplicada sólo a $h(x)$.

La contribución de $K\alpha_2$ al perfil de difracción experimental puede evitarse si se emplea un monocromador en el difractómetro. Cuando esto no es posible, circunstancia bastante común, entonces hay que trabajar con el característico doblete $K\alpha(1+2)$. En estas condiciones, la eliminación del ensanchamiento producido por $K\alpha_2$ puede hacerse mediante procedimientos de cálculo ideados con esta finalidad [Delhez y Mittemeijer, 1975]. La utilización de técnicas de ajuste de perfil ofrece otro modo de eliminar la contribución de $K\alpha_2$. En este caso, el perfil a estudiar se ajusta a dos picos, el originado por $K\alpha_1$ (que aparece a un valor de 2θ inferior) y el originado por $K\alpha_2$.

La corrección de factores dependientes de θ , como el factor de Lorentz-polarización, también ha de ser considerada. El ensanchamiento producido por este factor es relativamente pequeño para valores de $2\theta < 30^\circ$, siendo en cambio más importante para reflexiones correspondientes a valores angulares elevados [Delhez *et al.*, 1977].

La correcta estimación de la línea de fondo del registro es determinante en la calidad de los datos obtenidos. Generalmente la línea de fondo se elimina suponiendo una variación lineal de ésta con 2θ . La sobreestimación del fondo puede conducir al truncamiento del perfil, originando errores importantes. En el análisis de Fourier de los perfiles, uno de estos errores es el llamado "efecto gancho" (*hook effect*) [Young *et al.*, 1967]. Los métodos de ajuste de perfil obvian este problema en gran medida, ya que el análisis se hace sobre el perfil modelado, esto es, sobre la función analítica que sustituye al perfil experimental.

Procedimientos de deconvolución.

En cuanto a los procedimientos de deconvolución, cuya finalidad ya ha sido comentado, hay que indicar que constituyen un paso previo ineludible en todos los métodos de análisis microestructural.

Existen varios procedimientos de deconvolución, entre los que pueden citarse: métodos que utilizan las transformadas de Fourier [Smith, 1934; Stokes, 1948], método iterativo de Ergun (1968), método de Louër, Weigel y Louboutin (1969) -o método LWL-, y métodos que utilizan las anchuras integrales, β , de los perfiles de difracción.

Los tres primeros, que comentaremos brevemente, son conocidos como métodos de *deconvolución rigurosa*, en el sentido de que en su aplicación se emplea el conjunto de intensidades registradas del perfil.

a) Método de Stokes.

El método de Stokes, permite obtener los coeficientes del desarrollo de Fourier de $f(x)$ para de esta forma sintetizar el perfil de difracción real. Para ello emplea relaciones derivadas de las propiedades de las transformadas de Fourier, siendo los datos de partida:

Hr, Hi = coeficientes de Fourier del coseno y del seno correspondientes al perfil experimental $h(x)$.
 Gr, Gi = coeficientes de Fourier del coseno y del seno correspondientes al perfil instrumental $g(x)$.

b) Método iterativo de Ergun.

Este método procede por convoluciones sucesivas. Teniendo en cuenta que el producto de convolución es $h = g * f$, Ergun define un incremento u_n tal que: $u_n = h - (g * f_n)$, donde h se toma como valor inicial de f .

La iteración termina con la relación $f_{n+1} = f_n + u_n$, que se aproxima al perfil real tras el cumplimiento de un criterio de convergencia.

c) Método LWL.

Este método se fundamenta en la manipulación del producto de convolución, $h(x) = g(x) * f(x)$, tratándolo como un sistema de ecuaciones lineales cuya solución se alcanza con la *estabilización* del operador de convolución.

Por último, los procedimientos de deconvolución que utilizan anchuras integrales son característicos de los llamados métodos simplificados de análisis microestructural. El fundamento de tales métodos se describe más adelante en este capítulo (C.2 y C.4).

C. MÉTODOS DE ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

C.1. Clasificación general.

Básicamente los métodos de análisis microestructural pueden clasificarse en dos grupos: I) métodos de Fourier y II) métodos simplificados.

Describiremos a continuación las características generales de los métodos encuadrados en estos grupos.

I) Métodos de Fourier.

Estos métodos se basan en la representación de los perfiles de difracción mediante series de Fourier. El método de Warren y Averbach (1950-1952), surgido originalmente en el estudio de los defectos cristalinos de metales trabajados en frío, es el más conocido de estos procedimientos. El análisis microestructural que lleva a cabo el método de Warren y Averbach *no presupone* una forma determinada para los perfiles de difracción, al contrario de los requisitos que, en este sentido, caracterizan otros métodos. Para separar los efectos microestructurales de tamaño de cristalito y de distorsión reticular, el método de Warren y Averbach utiliza dos órdenes de una misma reflexión. La aplicación de este método permite obtener distribuciones de los tamaños de cristalito y de las distorsiones de red en la muestra. Generalmente se considera que este método, combinado con el procedimiento de deconvolución de Stokes (1948), es el que ofrece resultados más precisos, siempre y cuando se realicen las oportunas correcciones. Recientemente, Van Berkum *et al.* (1993) han revisado el campo de aplicabilidad del método de Warren y Averbach. Según estos autores este método es aplicable sólo en aquellas muestras que presentan una distribución de distorsiones aproximadamente gaussiana.

Por otra parte, se han desarrollado también métodos de Fourier que emplean únicamente un pico para el análisis [Gangulee, 1974; Mignot y Rondot, 1975-1977]. Esto supone una ventaja, ya que en ocasiones la utilización de dos picos no es posible. Sin embargo, en contrapartida, la separación de los efectos microestructurales mediante estos métodos exige asumir hipótesis *a priori* acerca de la forma de los perfiles de difracción, postulándose que los perfiles reales se ajustan a funciones de **Gauss** para los efectos de distorsión, y a funciones de **Cauchy** para los efectos de tamaño.

II) Métodos simplificados.

Estos métodos se caracterizan por la facilidad de su ejecución, ya que se basan en la manipulación directa de los parámetros que definen la anchura de los picos (FWHM, β) para acceder a la información microestructural. Ninguno de estos métodos, también llamados métodos de *anchura de pico*, permiten obtener una distribución de tamaños de cristalito y distorsiones de red. El parámetro de tamaño que se obtiene es $\langle D_v \rangle$, mientras que el correspondiente a las distorsiones, e , representa el límite superior de éstas.

Dentro de estos procedimientos, los más conocidos son los métodos de Williamson y Hall (1953) y de la función de Voigt [Delhez *et al.*, 1982; de Keijser *et al.*, 1982-1983]. El primero de ellos -que puede considerarse una simplificación del método de Warren y Averbach- utiliza al menos dos órdenes de una misma reflexión para el análisis, mientras que el segundo, sólo precisa de un pico.

Se han descrito otros procedimientos de análisis microestructural, aparte de los que hemos clasificado en los grupos I y II. Huang y Parrish (1975), entre otros, han propuesto un procedimiento basado en técnicas de ajuste de perfil. Los datos experimentales se ajustan a funciones analíticas hasta obtener errores residuales mínimos. Este ajuste se hace considerando al perfil experimental como la convolución de efectos instrumentales y efectos microestructurales:

$$h(x) = (W * G) * f(x) + \text{fondo}$$

La función instrumental $W * G$, se modela previamente a partir de distintos patrones cuyas reflexiones abarcan un amplio rango de $^{\circ} 2\theta$. El perfil real de la muestra, se obtiene por convolución con $W * G$ de la función, $f(x)$, que ofrece un mejor ajuste del perfil experimental observado con el calculado.

Un procedimiento similar al descrito ha sido aplicado por Enzo *et al.* (1988) y por Benedetti *et al.* (1988). Estos últimos autores han comparado los resultados obtenidos por el método tradicional de Warren y Averbach con los que ofrece el empleo de anchuras integrales, encontrando una buena correlación entre ambos.

Pasamos a describir ahora, con cierto detalle, las bases teóricas y los procedimientos de aplicación de tres de estos métodos: el método de Williamson-Hall, el método de Warren-Averbach y el método de la función de Voigt.

C.2. Método de Williamson y Hall.

Este método es un procedimiento de análisis que permite una apreciación rápida del efecto ejercido por la microestructura del material sobre la anchura de los picos de difracción. Inicialmente fue introducido como un medio de separar los efectos de tamaño y distorsión en el ensanchamiento de los picos.

En la aplicación del método de Williamson y Hall (1953) se asume que los perfiles de difracción se ajustan a curvas de Cauchy o de Gauss. Esto se refiere a los perfiles, tanto del material a investigar, como del estándar utilizado para la estimación del ensanchamiento debido a efectos instrumentales. Los dos casos más comunes consisten en suponer: a) perfiles de Cauchy, y b) perfiles de Gauss.

En el primer caso, el perfil experimental se obtiene por asociación de dos curvas de Cauchy, por consiguiente las anchuras integrales de los picos son aditivas, y podemos escribir:

$$\beta_h = \beta_f + \beta_g \quad (\text{Cauchy-Cauchy})$$

En el segundo caso, análogamente, son aditivos los cuadrados de las anchuras integrales, por lo que se tiene:

$$\beta_h^2 = \beta_f^2 + \beta_g^2 \quad (\text{Gauss-Gauss})$$

(los subíndices h , f y g tienen el significado habitual, ya comentado en un apartado anterior)

Estas dos expresiones son la base del procedimiento de deconvolución que es preciso ejecutar antes del análisis de la microestructura, ya que nos permiten obtener los valores de β_f (correspondientes al perfil real del material).

En el caso de que el ensanchamiento se deba únicamente a efectos de tamaño, la expresión de β_f sería:

$$\beta_f = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} \quad (\text{ecuación de Scherrer})$$

En caso de que el ensanchamiento se atribuya exclusivamente al efecto de las microdeformaciones, se tendría [Stokes y Wilson, 1944]:

$$\beta_f = 4\epsilon \tan\theta$$

(siendo ϵ el parámetro de distorsión).

Si consideramos el caso general en el que β_r puede verse afectada de ambos aspectos, y asumimos de nuevo que a éstos se les puede asociar, bien perfiles de Cauchy, bien perfiles de Gauss; podemos escribir:

$$\beta_{fc} = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} + 4e \tan\theta \quad [a] \text{ Cauchy-Cauchy}$$

$$\beta_{fg}^2 = \left(\frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} \right)^2 + (4e \tan\theta)^2 \quad [b] \text{ Gauss-Gauss}$$

(Los subíndices C y G se refieren a Cauchy y Gauss respectivamente).

Pueden emplearse otras ecuaciones basadas en la asociación de perfiles de Cauchy con perfiles de Gauss, que si bien representan una mejor aproximación, tienen la desventaja de que se trata de expresiones más complejas [Schoening, 1965; Wagner y Aqua, 1964; Klug y Alexander, 1974].

Las ecuaciones [a] y [b] suelen expresarse mediante variables recíprocas, y entonces se transforman en:

$$\beta^* = \frac{K}{\langle D \rangle} + 2ed^* \quad [c]$$

$$(\beta^*)^2 = \frac{K^2}{\langle D \rangle^2} + 4e^2 (d^*)^2 \quad [d]$$

$$(\beta^* = \beta \cos\theta/\lambda, \quad d^* = 2 \sin\theta/\lambda)$$

Las ecuaciones [a] y [b] (o bien [c] y [d]) son la base para la obtención de los parámetros microestructurales de tamaño y distorsión. Si consideramos la ecuación [a], la ordenada en el origen y la pendiente de la recta obtenida al representar $\beta_{fc} \cos\theta$ vs $\tan\theta$ (diagrama de Williamson y Hall), nos da respectivamente $\langle D \rangle$ y e . Con las demás ecuaciones se procedería de forma análoga.

Cuando se emplean las expresiones [a] y [b], pueden sustituirse las anchuras integrales, β , por los respectivos valores de FWHM [Langford *et al.*, 1986].

El método de Williamson y Hall ha de considerarse como un procedimiento aproximado de estimación de parámetros microestructurales. Si se emplean varios órdenes de una misma reflexión para obtener el diagrama de Williamson y Hall, los resultados obtenidos se refieren a la dirección cristalográfica considerada. Por otra parte, pueden utilizarse diferentes reflexiones, y en este caso los valores obtenidos de $\langle D \rangle$ y e representan el promedio sobre varias direcciones cristalográficas.

C.3. Método de Warren y Averbach.

Para ilustrar el sentido físico del procedimiento que vamos a describir, considérese la Figura 5 en la que se representa esquemáticamente una columna de celdas en un dominio de difracción. Como ya se ha indicado, el ensanchamiento de los picos de difracción sólo puede ser originado por la longitud del dominio en la dirección perpendicular a los planos difractantes. Esta longitud o espesor puede describirse como la longitud promedio de las columnas de celdas perpendiculares al plano de difracción, que por conveniencia matemática se toma en todos los casos como el plano (00 l). De este modo, cada reflexión de un cristal de cualquier simetría puede ser considerada del tipo 00 l . Esta condición, que puede conseguirse con una transformación apropiada de los ejes cristalográficos, no afecta a la aplicación general del método.

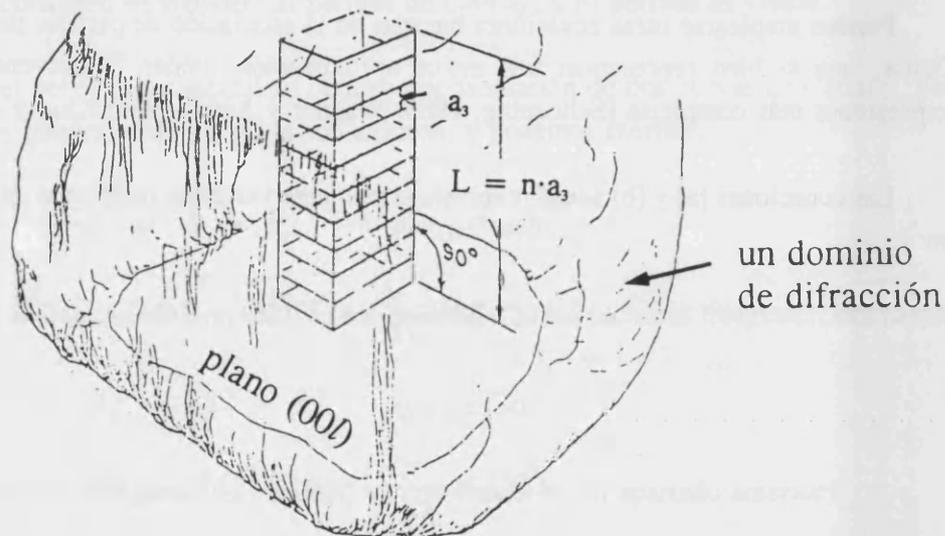


Figura 5. Esquema de una columna de celdas unidad perpendiculares al plano (00 l) en un dominio de difracción.

Expresión del pico de difracción como serie de Fourier.

Warren y Averbach representan el perfil de un pico de difracción mediante una serie de Fourier:

$$f(h_3) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sen 2\pi n h_3)$$

siendo:

$f(h_3)$ = distribución de intensidades correspondiente a la reflexión (00 l)

$h_3 = 2a_3 \sen \theta / \lambda$

a_3 = longitud de celda en la dirección cristalográfica (00 l)

En esta expresión, n es el número armónico de los coeficientes de Fourier y representa el número de celdas existentes en una columna, de forma que la longitud de ésta será $L = na_3$ (Å).

Coeficientes de Fourier

El desarrollo teórico del método muestra que los coeficientes de Fourier A_n contienen información relativa al tamaño de los cristalitos y a las distorsiones reticulares. En efecto, se encuentra que estos coeficientes son el producto de dos términos; un coeficiente de tamaño A_n^S , y un coeficiente de distorsión A_n^D :

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D$$

El coeficiente A_n^S es independiente del orden l de la reflexión, al contrario de lo que ocurre con el coeficiente de distorsión A_n^D :

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3}$$

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

En estas expresiones:

N_n = número promedio de pares de celdas, en la dirección a_3 , separadas por n celdas en la misma columna.

N_3 = número promedio de celdas por columna en la dirección a_3 . Si N es el número total de celdas en la muestra, y N_{col} es el número de columnas, $N_3 = N/N_{col}$. (Representa la dimensión media del dominio en celdas unitarias.)

En cuanto a Z_n , se trata de una magnitud asociada a los desplazamientos, en la dirección perpendicular al plano (00 l), que pueden afectar a las posiciones de las celdas en una columna. Así, el producto $Z_n a_3$ es la diferencia entre los desplazamientos de dos celdas separadas por n celdas, o expresado en otros términos, es el cambio en la longitud de una columna de longitud original na_3 . Habitualmente Z_n se reemplaza en los cálculos por la distorsión, ϵ_L ($Z_n = \epsilon_L n$), que se define como:

$$\epsilon_L = \frac{\Delta L}{L}$$

siendo $\Delta L = a_3 Z_n$.

Si expresamos A_n^D en función de ϵ_L , nos queda:

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l n \epsilon_L \rangle$$

Nótese que A_n^S sólo contiene información relativa al tamaño de los dominios, mientras que A_n^D contiene únicamente información acerca de la distorsión reticular.

Respecto a los coeficientes B_n de la serie de Fourier, si los valores positivos y negativos de Z igualmente probables para un valor de n dado (pico simétrico), estos desaparecen en el cómputo por lo que no se tienen en cuenta en el tratamiento que sigue.

Separación de los efectos de tamaño y distorsión.

Para separar los efectos de tamaño de los efectos de distorsión tomamos logaritmos en A_n :

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln A_n^D$$

Si en A_n^D desarrollamos en serie la función coseno desechando los términos de orden superior (para l y n pequeños) se obtiene:

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln (1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle)$$

Teniendo en cuenta que para x pequeños se cumple que $\ln(1-x) \approx -x$, de la anterior expresión se llega a:

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle$$

Esta ecuación es la base para el cálculo del tamaño de los dominios y de las distorsiones. Dado $\ln A_n$ es función del orden de reflexión l , si se dispone al menos de dos órdenes de una reflexión (ejemplo: 002 y 004, 111 y 222...) los valores de A_n^S y de $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ pueden determinarse a partir de la representación gráfica de $\ln A_n$ vs l^2 . Esta representación nos da una serie de rectas, una para cada n conocido. De la ordenada en el origen de estas rectas se obtiene $\ln A_n^S$, mientras que de la pendiente se puede calcular $\langle \epsilon_L^2 \rangle$.

La magnitud $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ es la media cuadrática de la distorsión calculada sobre todas las columnas de celdas en los cristalitas de la muestra (los valores de ϵ_L pueden ser tanto positivos como negativos, lo que se toma ϵ_L^2). En la práctica se utiliza la raíz cuadrada de esta expresión como el parámetro que nos indica la distorsión reticular media: $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$, abreviadamente **RMS** (*Root Mean Square Strain*). Dado que a partir de la representación de $\ln A_n$ vs l^2 puede obtenerse una distribución de los valores de RMS, para distintos valores de n (o de L), se suele tomar como parámetro característico de la distorsión en la muestra el valor de RMS para $L = 50 \text{ \AA}$.

La dimensión media de los dominios se obtiene a partir de los coeficientes A_n^S previamente calculados. De acuerdo con Warren y Averbach, la primera derivada de A_n^S respecto a n , para n grandes es:

$$\left[\frac{dA_n^S}{dn} \right]_{n \rightarrow 0} = -\frac{1}{N_3}$$

Consigniente N_s , se puede calcular a partir de la pendiente en el origen de la curva A_L^s vs n . En la práctica, n se reemplaza por la longitud L , es decir, se representa A_L^s vs L , de manera que la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\left[\frac{dA_L^s}{dL} \right]_{L=0} = -\frac{1}{\bar{D}_{\text{eff}}}$$

$\bar{D}_{\text{eff}} = N_s a_s$, es el parámetro de tamaño que se obtiene.

Este parámetro representa la longitud de las columnas de celdas en la dirección perpendicular a los difractantes, promediada a toda la muestra (dentro de cada dominio y entre todos ellos). Se trata del valor medio de superficie ($\langle D_s \rangle$). El subíndice "eff" -efectivo o aparente- indica la posibilidad de que este parámetro incluya los efectos de macrodeformaciones de red, ya comentados en un apartado anterior.

Para finalizar, la segunda derivada de los coeficientes A_L^s es proporcional a la función de distribución de la longitud de las columnas de celdas en la muestra, $P(L)$:

$$\left[\frac{d^2 A_L^s}{dL^2} \right] \propto P(L)$$

La función $P(L)$ es una medida de la frecuencia relativa con la que aparecen las columnas de celdas en la muestra:

$$P_L = \frac{N_L}{\sum_{L=0}^{\infty} N_L}$$

N_L es el número de columnas de longitud L en la muestra.

La representación gráfica que suele emplearse para visualizar la distribución de tamaños es la curva de frecuencias relativas $P(L)$ vs L .

Cuando el perfil $f(x)$ está afectado únicamente por efectos de tamaño, la distribución de las longitudes L puede obtenerse mediante el método de LeBail y Louër (1978).

C.4. Método de la función de Voigt.

Fundamentos del método

Este método se basa en el hecho de que el perfil de un pico de difracción puede describirse en primera aproximación por la convolución de una curva de Cauchy (Lorentz) y una curva de Gauss. El resultado de esta convolución es la llamada función de Voigt, introducida por Langford (1978) en el análisis de los perfiles de difracción (véase el apartado siguiente de este capítulo, en el que se comentan con más detalle las características de ésta y otras funciones analíticas).

Las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción, tamaño de los cristalitos y distorsiones, originan perfiles distintos. Así, los efectos de tamaño producen una distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las distorsiones dan lugar a una distribución gaussiana [Halder y Wagner, 1966; Nandi y Sen Gupta, 1978; Langford, 1978]. Por lo tanto, el perfil de difracción puro $f(x)$, deformado por estas dos contribuciones, se puede describir como el producto de convolución:

$$f(x) = f_c(x) * f_g(x) \quad (\text{función de Voigt})$$

donde los símbolos C y G caracterizan las componentes de Cauchy y de Gauss.

Por otra parte, se ha encontrado experimentalmente que la función instrumental $g(x)$ también puede describirse adecuadamente como una función de Voigt, predominando a bajos ángulos ($2\theta < 90^\circ$) un perfil de tipo gaussiano y un perfil de Cauchy para ángulos superiores:

$$g(x) = g_c(x) * g_g(x)$$

Por consiguiente, podemos escribir la función $h(x)$ que describe al perfil experimental como:

$$h(x) = \underbrace{[f_c(x) * f_g(x)]}_{\text{Voigt}} * \underbrace{[g_c(x) * g_g(x)]}_{\text{Voigt}}$$

Dado que el operador de convolución $*$ es conmutativo y asociativo, obtenemos:

$$h(x) = \underbrace{[f_g(x) * g_g(x)]}_{\text{Gauss}} * \underbrace{[f_c(x) * g_c(x)]}_{\text{Cauchy}} \\ \text{Voigt}$$

o de forma más abreviada:

$$h = h_G * h_C \quad (h_G = f_G * g_G, h_C = f_C * g_C)$$

La función de Voigt $h(x)$ tiene una forma variable, ya que su perfil se modifica según la proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy. Para describir de manera unívoca el perfil de una función de Voigt se emplea el llamado factor de forma Φ , siendo $\Phi = 2\omega/\beta$. El valor de Φ oscila desde $\Phi_c = 0.63662$ para un perfil lorentziano, hasta $\Phi_g = 0.93949$ para un perfil gaussiano. El factor de forma nos da una indicación del peso relativo de las componentes de Gauss y de Cauchy en el perfil.

La proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy al perfil de Voigt puede expresarse empleando la anchura integral β de los picos de difracción, con lo que obtenemos:

$$\frac{\beta_G}{\beta} \quad (\text{Gauss}), \quad \frac{\beta_C}{\beta} \quad (\text{Cauchy})$$

siendo β_G y β_C las anchuras integrales del perfil gaussiano y lorentziano respectivamente. Para determinar en el perfil de difracción el valor de cada contribución se utilizan las *relaciones del análisis de Voigt*, obtenidas empíricamente por de Keijsers *et al.* (1982):

$$\beta_C = \beta [2.0207 - 0.4803 \Phi - 1.7756 \Phi^2]$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187 \cdot (\Phi - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043 \Phi + 1.8706 \Phi^2]$$

(a la inversa, también es posible obtener β y Φ a partir de β_C y β_G mediante expresiones análogas)

Estas relaciones se aplican al perfil experimental $h(x)$ y al perfil instrumental $g(x)$. Asumiendo que $h(x)$, $g(x)$ y $f(x)$ son funciones de Voigt, si conocemos para cada perfil el factor de forma Φ y la anchura integral β , pueden calcularse β_C y β_G (β_C^h , β_C^g , β_G^h y β_G^g).

Una vez conocidos β_C y β_G , se procede a obtener por deconvolución las componentes de Gauss y de Cauchy del perfil de difracción de $f(x)$. Para ello se emplean las conocidas fórmulas de corrección:

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad (\text{para un perfil de Gauss})$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (\text{para un perfil de Cauchy})$$



Separación de los efectos de tamaño y distorsión.

Se considera que el efecto del tamaño de los cristalitos en el ensanchamiento se encuentra enteramente representado por la componente de Cauchy del perfil real, mientras que la contribución de las distorsiones queda recogida en la componente de Gauss. El tamaño aparente de los cristalitos se obtiene entonces por:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \theta}$$

y el parámetro de distorsión es:

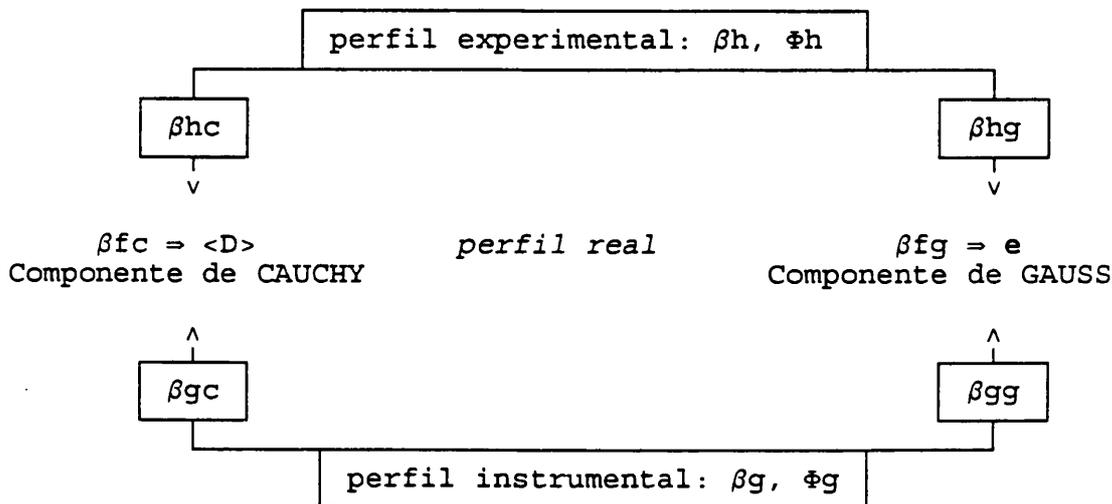
$$e = \frac{\beta_g^f}{4 \operatorname{tg} \theta}$$

siendo λ la longitud de onda empleada (Å) y θ el ángulo de Bragg en radianes. En ambos casos β se expresa en la escala 2θ .

Hay que hacer notar que e tiene un significado diferente de $\langle \epsilon_l^2 \rangle$ (método de Warren y Averbach). El valor de e puede considerarse proporcional a la anchura integral de la distribución de las distorsiones reticulares, considerando la hipótesis de una curva de reparto gaussiana.

La relación entre este parámetro de distorsión y el que proporciona el método de Warren y Averbach, admitiendo la hipótesis anterior, es aproximadamente $e = 1.25 \cdot \text{RMS}$ [Stokes y Wilson, 1944; Wagner y Aqua, 1964].

Por último, los procedimientos de corrección de los efectos instrumentales y de análisis microestructural en este método, pueden resumirse en el siguiente esquema:



D. MODELADO DE LOS PERFILES DE DIFRACCIÓN.

Como ya se ha indicado, el solapamiento de los picos de difracción de un registro constituye un problema notable en el análisis de materiales por DP. Básicamente, este solapamiento de picos está determinado por dos factores: a) la densidad de las reflexiones generadas -que depende de la simetría del material-, y b) el ensanchamiento de los picos que se produce por la contribución de efectos instrumentales y microestructurales.

Si consideramos el segundo de estos factores, podemos decir en cierto modo que en la calidad de los registros obtenidos y en el número de datos accesibles inciden directamente los efectos instrumentales y microestructurales. El ensanchamiento instrumental puede ser reducido, por ejemplo, mediante el empleo de instrumentos de alta resolución (radiación sincrotrónica). Sin embargo, obviamente, los efectos microestructurales de la muestra difractante son inevitables (¡son la base del análisis microestructural!).

En estas circunstancias, con el fin de recuperar la información perdida como consecuencia del ensanchamiento y solapamiento de los picos de un registro, se han desarrollado procedimientos para *modelar* el perfil de los picos de difracción en base al empleo de funciones matemáticas, o funciones analíticas de perfil (FAP). Estos procedimientos también reciben el nombre de técnicas de *ajuste de perfil* ya que su finalidad es conseguir que los perfiles modelados se ajusten a los perfiles experimentales observados.

La descripción matemática de los perfiles permite considerar a éstos como la suma de varias FAPs. Esto significa que mediante el uso de las técnicas de ajuste podemos -en principio- descomponer un perfil de difracción formado por picos solapados.

El empleo rutinario de las FAPs se inició con la aplicación del método de Rietveld (1967, 1969), y muchos de los algoritmos numéricos desarrollados y empleados por Rietveld se utilizan en la actualidad en muchas técnicas de ajuste de perfil en DRX.

La base de los procedimientos de ajuste estriba en que las FAPs utilizadas se definen por una serie de parámetros variables, mediante cuya modificación o refinamiento se consigue hacer compatible el perfil modelado con el registro de difracción observado. El grado de avance de este ajuste se controla habitualmente con ayuda del criterio de mínimos cuadrados aplicado al residuo χ^2 definido como:

$$\chi^2 = \sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

donde y_{io} e y_{ic} son respectivamente las intensidades observada y calculada del punto experimental i . El factor de ponderación ω_i corresponde a $1/\sigma_i^2$, es decir, es la inversa de la varianza estadística de la intensidad en el punto i . El perfil de difracción calculado se obtiene minimizando el valor de χ^2 .

Indices de acuerdo.

Para evaluar la bondad del ajuste del perfil calculado al experimental, se emplean los llamados índices de acuerdo R (*profile fitting Reliability*). En la Tabla 1 se recogen los índices más utilizados.

Tabla I. Índices de acuerdo del perfil calculado.

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum \omega_i (y_{io})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_E = \left[\frac{(N-P)}{\sum \omega_i (y_{io})^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Gof} = \frac{\sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2}{(N-P)} = \left[\frac{R_{wp}}{R_E} \right]^2$$

$$R_{pf} = \left[\frac{\sum (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum (y_{io})^2} \right]^{1/2}$$

(N = número de observaciones, P = número de parámetros ajustables)

Los índices R_{wp} y GoF (*Goodness-of-Fit*) incorporan en su expresión el residuo χ^2 , por lo que son especialmente apropiados para controlar el avance del refinamiento, generalmente basado en algoritmos como el de Marquardt (1963).

El índice GoF debe aproximarse a la unidad cuando el ajuste es correcto. No obstante, en ocasiones un buen ajuste no conduce a este resultado. En estos casos la causa puede atribuirse a que las desviaciones, reflejadas en el valor de χ^2 , no son puramente estadísticas, lo que implica la existencia de errores sistemáticos.

En cuanto a los demás índices de acuerdo, la bondad de un ajuste es tanto mayor cuanto menores sean los valores de estos índices. Además del criterio cuantitativo que proporcionan los factores R, se puede obtener una estimación gráfica del ajuste mediante las curvas que representan las diferencias entre el perfil calculado y el observado. Se suele emplear con este propósito la *curva diferencia*, Δ_i ($\Delta_i = y_{oi} - y_{ci}$), o la *curva de diferencias ponderadas* [Hastings *et al.*, 1984] en la que se representa $(\chi^2)^{1/2}$. Esta última se manifiesta preferentemente sobre la línea de fondo, de tal manera que las desviaciones que detecta Δ_i en las proximidades del máximo de los picos, tienden a desaparecer confundidas en las fluctuaciones que describe $(\chi^2)^{1/2}$.

En la Figura 6 puede verse un ejemplo de un ajuste de perfil realizado conjuntamente sobre un grupo de reflexiones (o *cluster*) del ZnO y empleando dos FAPs diferentes.

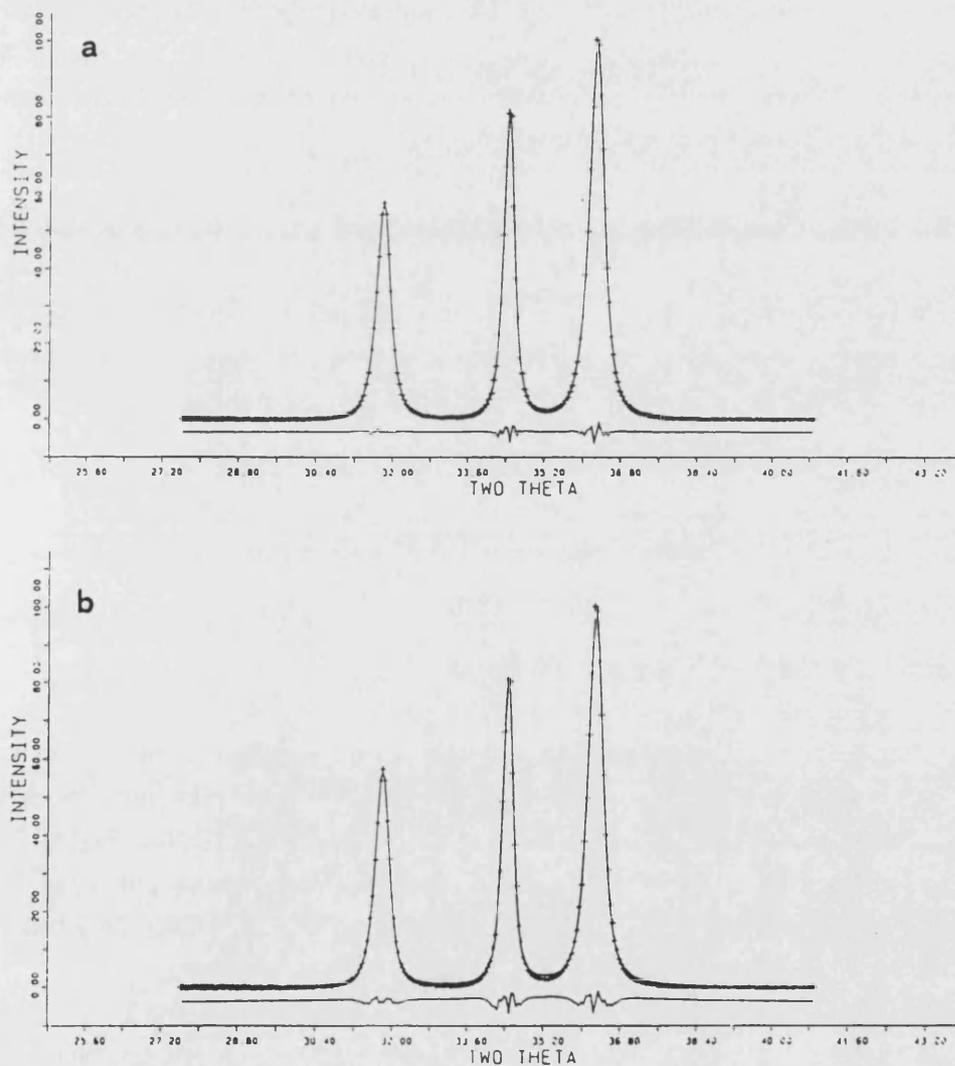


Figura 6. Ajuste de perfil de las reflexiones 100, 002 y 101 del ZnO: a) utilizando una función Pearson VII ($R_p = 2.6 \%$, $R_{wp} = 3.3 \%$), b) utilizando un función pseudo-Voigt ($R_p = 6.4 \%$, $R_{wp} = 13.3 \%$). El perfil modelado ajusta sobre los puntos experimentales (+). Obsérvese la curva diferencia, Δ_i . [según Langford *et al.*, 1986].

Funciones analíticas de perfil.

Ya se ha mencionado que existen dos funciones base para describir los perfiles de difracción de un sólido, la función de Gauss y la función de Cauchy (o de Lorentz). Ambas representan las formas extremas que se derivan de los efectos microestructurales. Precisamente por ello, generalmente los perfiles de difracción experimentales no suelen describirse adecuadamente con ninguna de estas funciones [Khattak y Cox, 1977; Malmros y Thomas, 1977].

Esta circunstancia ha mejorado con el desarrollo de las técnicas de modelado de los perfiles. En este sentido, se han propuesto un gran número de funciones analíticas, buscando siempre una descripción de los perfiles experimentales, lo más ajustada posible a la realidad. Actualmente nos encontramos en la bibliografía pertinente con una profusión de funciones modelo. Muchas de ellas toman como base las funciones de Gauss y de Cauchy [Young y Wiles, 1982].

En la Tabla II se encuentran las expresiones de las funciones base de Cauchy y de Gauss, así como algunas de las más utilizadas en el ajuste de perfiles, todas ellas simétricas. Se especifican en esa tabla los parámetros ajustables para cada una de las FAPs. Hay que indicar que en el caso de funciones normalizadas, I_p puede expresarse como $1/\beta$, estando β y Γ relacionados para las dos funciones base según estas ecuaciones:

$$\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \quad \beta_C = \frac{\Gamma_C \pi}{2}$$

donde los subíndices G y C tienen el significado habitual.

La diferencia entre las distribuciones que proporcionan las funciones de Cauchy y de Gauss, consiste básicamente en que la disminución de la intensidad desde el máximo del pico hacia los extremos, se produce más lentamente en los perfiles de Cauchy que en los perfiles de Gauss (Figura 7a). Consecuentemente, si consideramos un perfil de Cauchy y otro de Gauss, ambos con igual FWHM, la proporción entre las anchuras integrales, β , de estos perfiles será $\beta_C \approx \beta_G (1.48)$, tal y como se puede comprobar por las relaciones anteriores.

La función de Voigt, el producto de convolución de una función de Cauchy y una función de Gauss, es especialmente interesante, puesto que: a) da cuenta simultáneamente de las contribuciones de tamaño y distorsión al perfil de difracción, y b) permite separar la contribución instrumental de la microestructural, como se ha expuesto en el apartado anterior.

Tabla II. Expresiones de las principales funciones analíticas empleadas en el modelado de los perfiles de difracción, normalizadas para un perfil de pico de intensidad integrada unidad.

FUNCIONES		PARÁMETROS
Gauss (G):	$I(x) = I_p e^{-\ln 2 \left[\frac{2x}{\Gamma} \right]^2}$	Γ
Cauchy (C):	$I(x) = \frac{I_p}{\left[1 + \left(\frac{2x}{\Gamma} \right)^2 \right]}$	Γ
Voigt (V):	$I(x) = G * C$	β_c, β_o
Pseudo-Voigt (pV):	$I(x) = \eta C + (1 - \eta) G$	β_c, β_o, η
Pearson VII (P7):	$I(x) = \frac{I_p}{\left[1 + C_{P7} \left(\frac{2x}{\Gamma} \right)^2 \right]^m}$ $C_{P7} = 2^{1/m} - 1$	Γ, m

Clave: $x = \Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_p$; $2\theta_p$ = posición del pico en el máximo; I_p = intensidad en el máximo del pico; Γ = FWHM; G, C = intensidades de las funciones de Gauss y Cauchy respectivamente; η = factor de forma de la función pV; m = factor de forma de la función P7.

La convolución de las funciones de Gauss y de Cauchy se obtiene resolviendo la ecuación:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(u)G(x-u)du$$

La solución de interés es la parte real de una expresión compleja. En Howard y Preston (1989) pueden consultarse las principales expresiones que se derivan de la ecuación anterior, y que son aplicables a los procedimientos de ajuste de perfil. También puede encontrarse una extensa revisión acerca de las propiedades matemáticas de la función de Voigt en Armstrong (1967).

El perfil de una función de Voigt se describe mediante el factor de forma Φ ($\Phi = 2\omega/\beta$), que varía desde $\Phi = 0.63662$ para un perfil totalmente lorentziano hasta $\Phi = 0.93949$ para un perfil totalmente gaussiano.

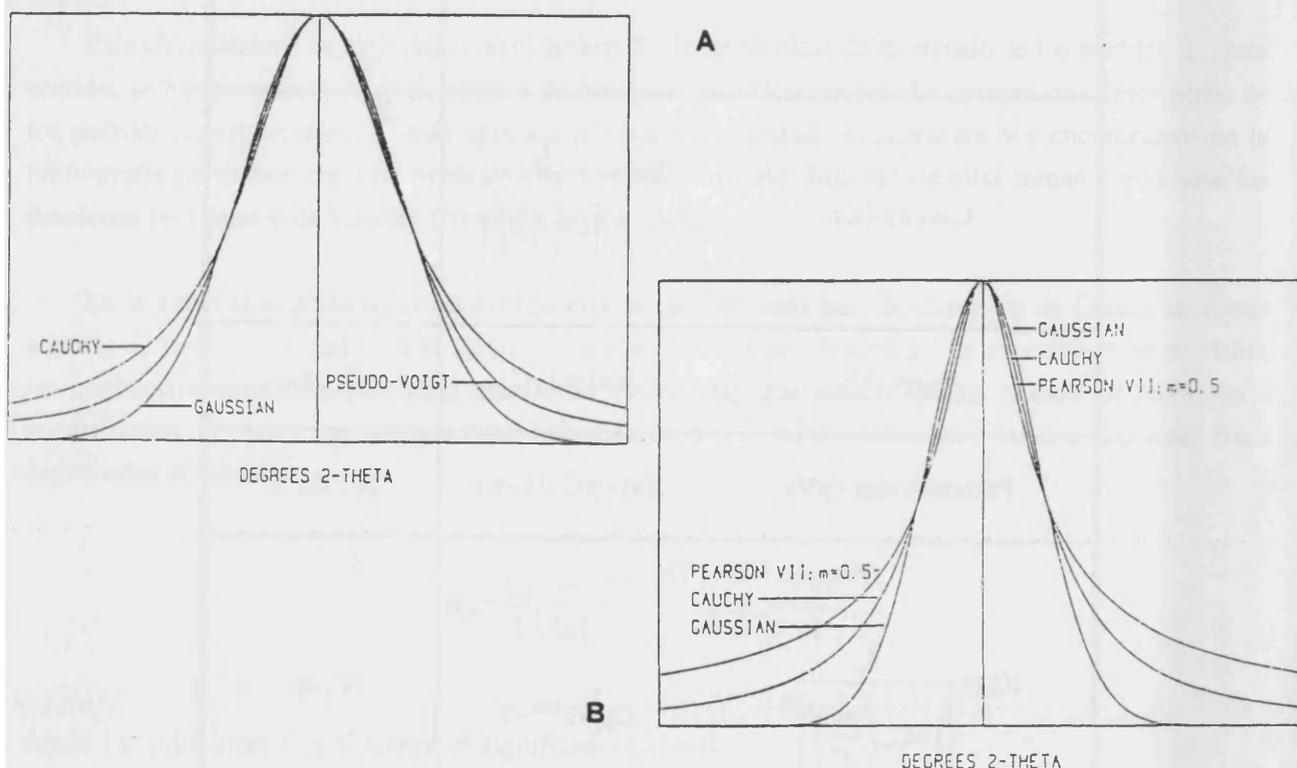


Figura 7. a) Comparación entre las distribuciones de Cauchy, Gauss y pseudo-Voigt. Nótese como el perfil que define la función pseudo-Voigt ($\eta = 0.5$) transcurre entre los perfiles de Cauchy y de Gauss. b) Comparación entre las distribuciones de Cauchy, Gauss y Pearson VII. [según Jones, 1989].

El empleo de la función de Voigt precisa tiempos de cálculo prolongados, lo que ha llevado a simplificar la expresión $V = G * C$, proponiéndose en su lugar la llamada función pseudo-Voigt, pV [Wertheim *et al.*, 1974]. Esta función es la combinación lineal de una gaussiana y de una lorentziana normalizadas que conduce a la expresión: $pV = \eta C + (1-\eta)G$. Los valores de FWHM correspondientes a pV y a las componentes C y G son idénticos. En la aplicación del método de la función de Voigt, los perfiles de difracción pueden modelarse con esta función, en sustitución de la propia función de Voigt.

El parámetro η es el factor de forma de la función pseudo-Voigt, también llamado *factor de mezcla*. Varía desde cero para una curva de Gauss hasta la unidad para una curva de Cauchy. Existen otras definiciones de funciones pseudo-Voigt, y en algunas de ellas se introducen parámetros de asimetría [Langford, 1989; Thompson *et al.*, 1987].

La función Pearson VII [Hall *et al.*, 1977] también permite, al igual que la anterior, una variación en la forma del perfil desde una lorentziana a una gaussiana, si bien puede considerarse similar a una lorentziana variable teniendo como factor de forma el índice m . Este factor determina la rapidez con la que los extremos del pico se aproximan a una intensidad nula, ajustando por consiguiente la forma del perfil.

La variación de m oscila desde al menos $m > 0.5$ hasta $m = \infty$ (en la práctica, basta con $m > 5$). El valor $m = 1$ corresponde a un perfil de Cauchy, mientras que para $m \geq 5$ la función Pearson VII origina una distribución muy aproximada a un perfil de Gauss [Langford *et al.*, 1986]. Según Jones (1989), un valor de $m = 5$ es aproximadamente equivalente a una función pseudo-Voigt con $\eta = 0.25$. Los valores particulares de $m = 1.5$ y $m = 2$ se refieren respectivamente a las funciones lorentziana intermedia (IL) y lorentziana modificada (ML) [Young y Wiles, 1982].

La forma de la distribución que origina la función Pearson VII cuando $m < 1$, es particularmente útil en el ajuste de aquellos picos cuyos extremos decaen más lentamente que en un perfil de Cauchy, y cuya anchura es menor a una altura del 75 % del máximo (Figura 7b).

Muchos picos de DRX no son simétricos, como ya ha sido indicado en otro apartado anterior (B.2). La fuerte asimetría de los picos y la dependencia angular de la forma de los perfiles es un problema particularmente importante en difracción de rayos X. Este hecho ha constituido un obstáculo en el desarrollo de las técnicas de ajuste de perfil, que no se ha dado en el ámbito de la difracción de neutrones a causa de la menor resolución instrumental de esta técnica.

Es posible tener en cuenta la asimetría de los picos mediante funciones tipo *split* (funciones "divididas"). Una de las más utilizadas es la función split-Pearson VII [Brown y Edmonds, 1980]. Según Snyder (1993), el empleo de esta función combinado con un algoritmo de optimización de mínimos cuadrados de Marquardt (1963) da excelentes resultados en el ajuste de picos asimétricos obtenidos bajo una amplia variedad de condiciones. El procedimiento de ajuste divide al pico en dos partes, una a cada lado del máximo, y las trata de forma separada ajustando una función Pearson VII para cada una de ellas (Figura 8).

Las FAPs también pueden ser utilizadas para modelar el perfil de la línea de fondo de los registros de difracción. Esta posibilidad es especialmente útil cuando la muestra contiene material amorfo, ya que su presencia afecta al perfil del fondo. El ajuste de esta línea mediante una FAP permite obtener información sobre la naturaleza y abundancia del material no cristalino. No obstante, muchos de los programas de ajuste de perfil disponibles comercialmente no permiten esta acción, ya que eliminan el fondo antes del ajuste de perfil [Jones, 1989].

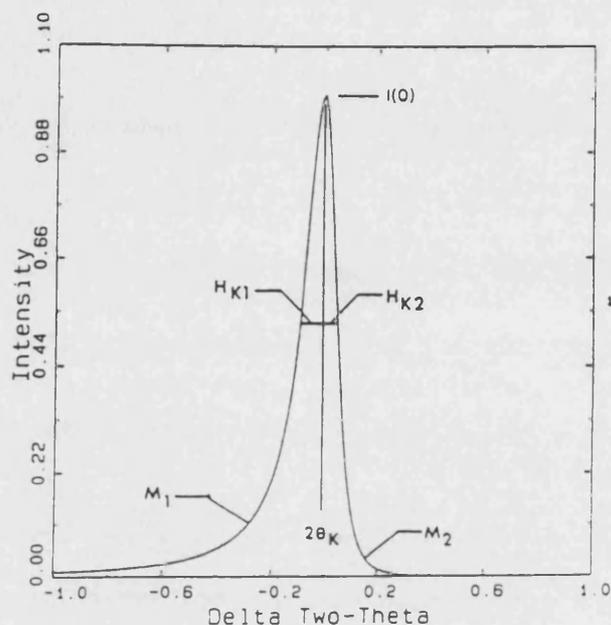


Figura 8. Ejemplo de una distribución generada por una función split-Pearson VII. Los valores de Γ (H_{K1} , H_{K2}) y de m (M_1 , M_2) se modifican independientemente para cada una de las mitades del pico.

Los procedimientos de ajuste de perfil suponen una valiosa ayuda en la interpretación de los registros de difracción. No obstante, a las ventajas indiscutibles que aporta su utilización hay que añadir también ciertas limitaciones.

En este sentido, la separación de los picos que solapan en los registros de difracción de las muestras de interés puede llegar a convertirse en un problema notable, si lo comparamos con la tarea, mucho más sencilla, de ajustar una FAP a un perfil observado. En concreto, pueden encontrarse dificultades considerables si las formas de los picos de un grupo son diferentes, debido por ejemplo a que las reflexiones son de diferentes fases. En estos casos hay que asumir algunas restricciones en el procedimiento de ajuste, como suponer que en el grupo de picos que solapan, la forma de todos los perfiles es la misma (y por tanto la FAP a utilizar).

Por otra parte, el empleo de las FAPs permite obtener parámetros refinados (posición del pico, intensidad, forma del perfil, etc.). En algunos casos, puede alcanzarse un incremento en la precisión de los parámetros del pico (por ejemplo, posiciones), aunque hay que indicar que los errores sistemáticos no se reducen necesariamente ya que la precisión de las medidas está determinada por otros aspectos.

tales como el alineamiento del aparato de difracción y la preparación de la muestra. En este sentido, quizá uno de los errores más frecuentes consiste en sobreestimar la precisión de las intensidades refinadas.

Como resumen de la exposición precedente indicaremos que las FAPs han de cumplir, en la medida de lo posible, una serie de requisitos, con independencia del algoritmo empleado en el ajuste [Howard y Preston, 1989]:

- 1) Deben ajustar con precisión a los perfiles de difracción medidos, acomodando perfiles asimétricos.
- 2) Debe ser posible la convolución con una función de Cauchy o de Gauss.
- 3) Han de poderse aplicar sobre el rango angular completo del difractómetro.
- 4) Deben emplear parámetros relacionados con la forma, que varíen débilmente en función del ángulo, y estos parámetros deben reflejar las características del instrumento y/o de la muestra.
- 5) Los parámetros de forma deben permitir que la anchura de perfil se exprese en términos de FWHM.
- 6) Por último, una consideración de menor importancia (dada la velocidad de proceso que ofrecen los ordenadores actuales) se refiere a que la FAP sea numéricamente simple de generar.

E. ESTIMACIÓN DE LA CRISTALINIDAD DE CAOLINITAS.

Es bien conocido que los filosilicatos, y particularmente aquellos que tienen baja o nula carga laminar, contienen una gran variedad de defectos estructurales relacionados con distintos tipos de desorden reticular, que han sido objeto de particular atención en la caolinita [Brindley y Brown, 1980, Nemezc, 1981]. Este interés se debe a la relativa simplicidad de las caolinitas, tanto química como estructuralmente, a la noción -comúnmente aceptada- de que la perfección estructural afecta a muchas de las propiedades de las caolinitas que se explotan industrialmente, y a la relativa facilidad con que la presencia de defectos se manifiesta en los registros de difracción de rayos X.

En el estudio de los defectos estructurales de los filosilicatos, se utiliza habitualmente el término *cristalinidad*, para referirse al grado de perfección cristalina de un mineral, generalmente según se puede observar mediante DRX. Evidentemente, la cristalinidad debe reflejar el efecto de los distintos factores, como el tamaño de los dominios de difracción y el desorden reticular, que determinan el grado de perfección cristalina.

El concepto de cristalinidad ha sido empleado para clasificar los minerales del grupo de la caolinita, llegándose a constatar que puede existir un rango continuo de estructuras entre caolinita, fireclay y halloysita. DeLuca y Slaughter (1985) consideran incluso la existencia de diferentes fases en la misma caolinita, caracterizadas por diferentes valores de d_{001} , estando la cristalinidad determinada por la proporción de estas fases en la caolinita.

Durante los últimos 40 años se han empleado diferentes índices de cristalinidad para caracterizar las diferentes clases de caolinitas y de minerales del grupo de la caolinita. Brindley y Robinson (1946), Murray y Lyons (1956) y Brindley *et al.* (1963) ofrecen distintas clasificaciones de cristalinidad, básicamente cualitativas, de muestras de caolinita basándose en la intensidad y la forma de los picos que forman las bandas *hk*, mostrando que se produce un ensanchamiento y una disminución de intensidad de los picos según disminuye la cristalinidad, llegándose finalmente a una banda bidimensional sin picos.

Por otra parte, con el fin de plasmar los cambios observados en la perfección cristalina en una descripción cuantitativa y coherente de los defectos estructurales, se han propuesto otros índices de cristalinidad, siendo el de Hinckley (1963) uno de los más conocidos [Range *et al.*, 1969, Lietard, 1977]. Plançon y Zacharie (1990) proponen un método numérico para llevar a cabo la evaluación de la cristalinidad en registros de polvo de DRX empleando las bandas *hk* de la caolinita. Una aproximación

más sencilla al problema de estimar la cristalinidad mediante un índice cuantitativo se debe a Amigó *et al.* (1987), quienes sugieren el valor de FWHM para la reflexión 001 como un buen parámetro de cristalinidad para caolinitas de depósitos residuales y/o sedimentarios.

La cristalinidad de las caolinitas ha sido relacionada con otras variables por distintos autores. Cabrera y Eddleston (1983) muestran que los parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de deshidroxilación de las caolinitas pueden ser empleados para evaluar el grado de cristalinidad. Según estos autores, las caolinitas de elevada cristalinidad presentan energías de activación para esta reacción superiores a las caolinitas desordenadas o poco cristalinas. La relación entre la morfología el tamaño de partícula y la cristalinidad de las caolinitas ha sido estudiada en algunos trabajos [Murray y Lyons, 1956, Keller y Haenni, 1978, Cases *et al.*, 1982], mostrando que a mayor cristalinidad, mayor apilamiento laminar y mayor tamaño de partícula. Es muy posible que la dificultad que presentan los caolines poco cristalinos para formar apilamientos laminares bien constituidos sea una manifestación de su dificultad para formar plaquetas bien cristalizadas y ordenadas. Otro aspecto relacionado con la cristalinidad de las caolinitas, y de otros minerales de su grupo, se refiere a la capacidad de intercalación de varias clases de moléculas entre las láminas estructurales [Alietti, 1970, Tchoubar *et al.*, 1982]. Esta capacidad es mayor en el caso de caolinitas de elevada cristalinidad.

La determinación de parámetros microestructurales característicos de la caolinita se ha utilizado como un medio para evaluar la cristalinidad. Mitra (1963) empleó el método de deconvolución de Stokes (1948) para corregir el efecto instrumental sobre los picos de DRX de la caolinita y separar las contribuciones de tamaño y de desorden estructural. Recientemente, Amigó *et al.* (1994) han aplicado procedimientos de análisis microestructural a muestras de agregados orientados de caolinitas. Estas muestras se preparan por desecación de una fina capa de suspensión acuosa de arcilla depositada sobre una lámina de vidrio. En los agregados orientados, las reflexiones basales de DRX de la caolinita se ven realizadas. Esto hace que la utilización de agregados orientados frente a material en polvo sea especialmente ventajosa en el caso de muestras poliminerale, en las que los habituales criterios de cristalinidad, basados en datos de difracción de polvo, son difíciles de aplicar a causa del solapamiento de picos.

Amigó *et al.* (1994) han utilizado en el trabajo mencionado dos procedimientos de análisis: los métodos de Williamson y Hall y de Warren y Avervach, cuyos fundamentos han sido expuestos en un apartado anterior. Mediante estos métodos aplicados a los perfiles de DRX obtenidos sobre agregados orientados (Figura 9), estos autores determinan los parámetros microestructurales de la caolinita a lo largo de la dirección [001], que corresponde a la dirección de apilamiento de las características plaquetas hexagonales de este mineral.

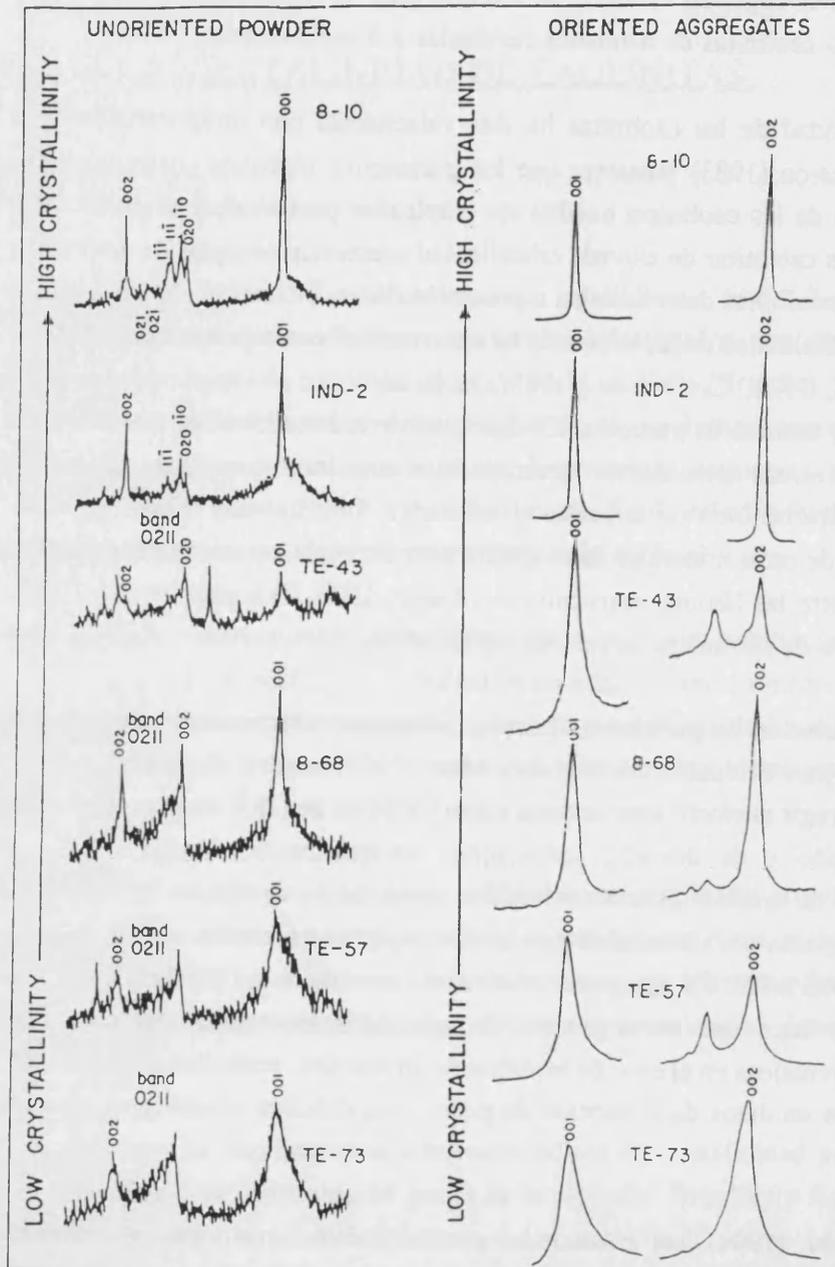


Figura 9. Selección de registros de DRX utilizados en el trabajo de Amigó *et al.* (1994). *Izquierda:* registros sobre polvo desorientado, *derecha:* registros sobre agregados orientados. La cristalinidad de las muestras aumenta de abajo hacia arriba.

F. PROGRAMAS UTILIZADOS.

F.1. Tratamiento de los registros de DRX.

Registros lentos

En el tratamiento de los registros lentos de difracción se han utilizado básicamente dos programas:

- el programa FIT (integrado en el sistema DIFFRAC-AT), mediante el cual se han realizado los ajustes de perfil empleando una serie de funciones analíticas.
- el programa WIN-CRYSIZE (suministrado por SIEMENS), utilizado para la aplicación del método de Warren y Averbach.

En los Anexos de esta memoria pueden encontrarse ejemplos de la salida de datos gráfica y numérica proporcionada por ambos programas.

En todos los perfiles tratados con FIT (correspondientes a picos aislados o a grupos de picos solapados) se ha separado la contribución de la componente $K\alpha_2$ de la radiación, y se ha eliminado el fondo del registro. Ambas correcciones son realizadas por el programa de forma automática. Cuando ha sido necesario seleccionar una porción del registro de DRX (acción que se lleva a cabo con el comando de *zoom*), para efectuar sobre ella el ajuste de perfil, la longitud de línea base necesaria para la corrección del fondo se ha estimado visualmente.

El programa FIT permite el empleo de las siguientes funciones analíticas: Gauss, Lorentz (Cauchy), pseudo-Voigt (3 ecuaciones distintas), Pearson VII y split-Pearson VII.

Los índices de acuerdo utilizados son [Will *et al.*, 1983]:

a) Normal. Mean Error (cps) = $[\sum (I_{obs} - I_{calc})^2 / n]^{1/2}$
(*error normalizado*)

b) Reliability (%) = $[\sum (I_{obs} - I_{calc})^2 / \sum I_{obs}^2]^{1/2} \cdot 100$

c) RI (%) = $[\sum (I_{obs} - I_{calc}) / \sum I_{obs}] \cdot 100$

(siendo I_{obs} e I_{calc} , las intensidades observada y calculada respectivamente, y n el número de puntos considerados en el ajuste)

Los índices **Reliability** y **RI** equivalen respectivamente a los índices R_p y R_r de la Tabla I, expresados en % (RI es una estimación del ajuste de las *intensidades integradas* calculada y observada).

La información correspondiente a los perfiles modelados que se obtienen mediante FIT, queda almacenada en ficheros *.DIF, que pueden ser empleados como entrada de datos del programa WIN-CRYSIZE. Esta posibilidad se ha utilizado en aquellos picos sobre los que se ha aplicado el análisis de Warren y Averbach.

Pueden encontrarse referencias a la utilización de este programa en Bénard *et al.* (1991) y en Balasingh *et al.* (1991), entre otros trabajos recientes de difracción de polvo.

En cuanto a WIN-CRYSIZE, este programa forma parte del paquete de *software* cristalográfico WIN-POWDER (marca reg. de Sigma-C, GmbH). Una característica interesante de WIN-CRYSIZE es que está diseñado para trabajar en el entorno de WINDOWS (marca reg. de Microsoft). Este programa permite evaluar, mediante el método de Warren y Averbach (1950), los parámetros microestructurales de la muestra problema a partir de los perfiles modelados de DRX correspondientes a ésta y al estándar escogido para determinar el ensanchamiento instrumental.

En el análisis estadístico de los datos microestructurales obtenidos a partir de los registros lentos de DRX, se ha utilizado el programa STATGRAPHICS (versión 5.1).

Registros rápidos

En el tratamiento de los registros rápidos de DRX se han utilizado los programas del sistema DIFFRAC-AT, comentados en el capítulo IV, básicamente con el fin de efectuar la identificación de fases en cada una de las muestras estudiadas.

Por otra parte, en aquellas muestras que presentan mullita en cantidad suficiente para permitir la obtención de registros con picos bien definidos, se ha utilizado el programa CELREF para calcular los parámetros de celda refinados de la mullita. Este programa emplea un método de cálculo de mínimos cuadrados no lineales, a partir de las posiciones angulares observadas y de los índices hkl de las reflexiones consideradas.

Las posiciones de los picos de mullita se han leído sobre los registros de polvo de DRX, corregidos previamente del efecto de la componente $K\alpha_2$ de la radiación empleada. Como valores iniciales de los parámetros de celda se han empleado los de la ficha JCPDS (15-776) de la mullita. En los Anexos puede verse algún ejemplo de la salida de datos de este programa.

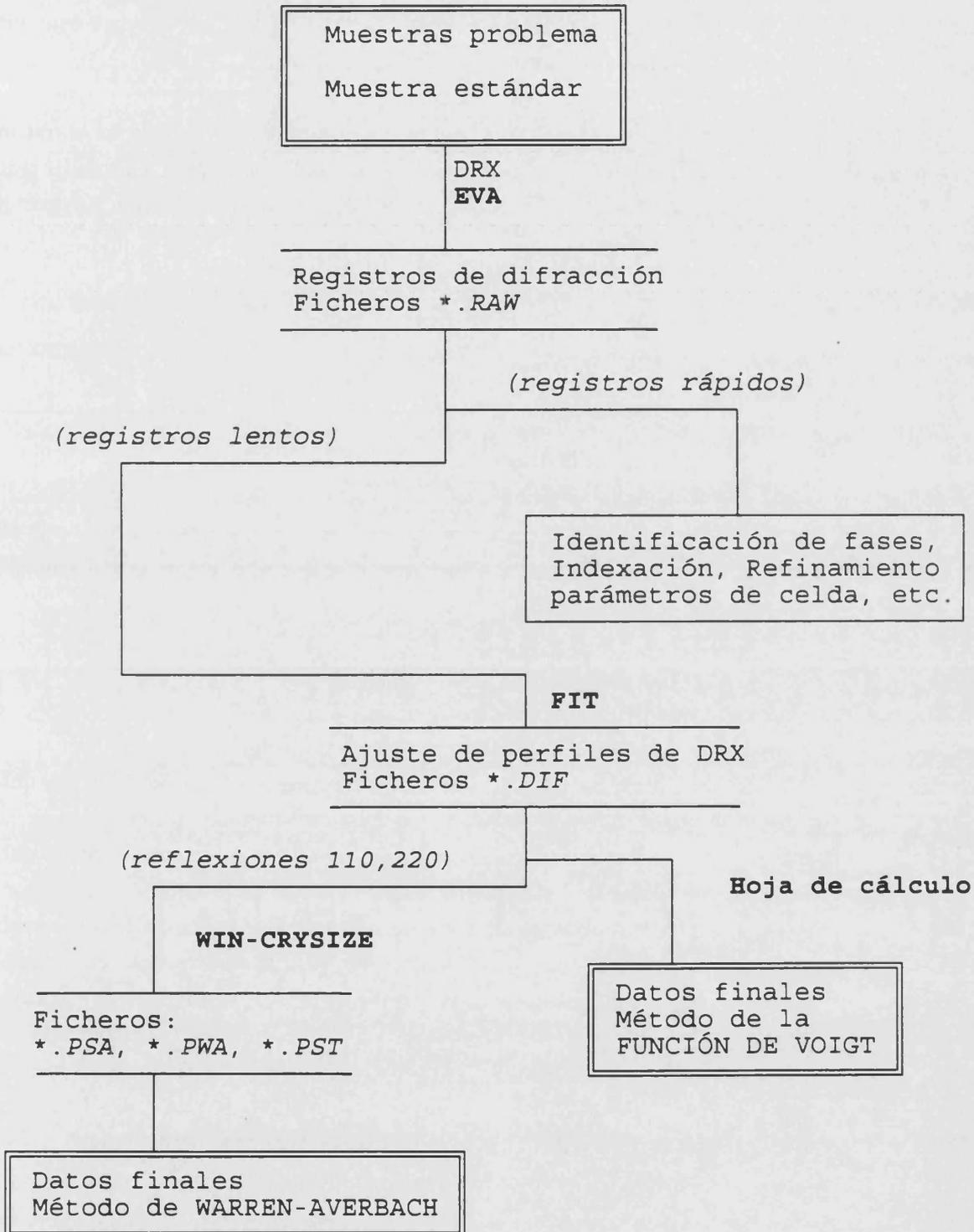


Figura 10. Esquema del procedimiento seguido en la obtención de los datos microestructurales.

Los parámetros de celda de la mullita calculados mediante CELREF, para una selección de las muestras estudiadas, han sido utilizados en la aplicación de la ecuación de Cameron para determinar la composición (% Al₂O₃) aproximada de las mullitas (capítulo VI, D.1).

Por último, en la Figura 10 puede verse un esquema del procedimiento seguido en el tratamiento de los registros de DRX y en la obtención de los parámetros microestructurales. La Tabla III recoge la lista de los símbolos utilizados en las tablas de datos correspondientes a los análisis microestructurales, que se presentan en el siguiente capítulo.

Tabla III. Símbolos y abreviaturas utilizados en las tablas de datos de los análisis microestructurales.

Ref.	referencia de la muestra considerada.
hkl	índices de Miller de la reflexión.
R _{pr} (%)	índice de acuerdo del ajuste efectuado con una función analítica (Reliability profile fitting). Entre corchetes figura el número de picos sobre los que se ha realizado el ajuste en cada caso.
2θ _{obs}	posición observada del pico de difracción.
β _h	anchura integral observada del pico de difracción.
FWHM _b	anchura a media altura del pico de difracción.
Φ	factor de forma del perfil de difracción (método de Voigt).
β _{fc} , β _{fg}	contribuciones lorentziana y gaussiana, respectivamente, a la anchura integral del perfil de difracción real obtenidas mediante el método de Voigt.
β _{hc} , β _{hg}	contribuciones lorentziana y gaussiana, respectivamente, a la anchura integral del perfil de difracción observado obtenidas mediante el método de Voigt.
<D _s >	tamaño de cristalito (efectivo) estimado mediante el método de Warren-Averbach.
MRF	valor de L (longitud de una columna de celdas) para el cual se tiene el máximo en la curva de frecuencias relativas correspondiente a la distribución de tamaños que proporciona el método de Warren y Averbach (Maximum relative frequency).
RMS	parámetro de distorsión estimado en el método de Warren-Averbach (Root mean square strain).
<D _v >	tamaño de cristalito estimado mediante el método de la función de Voigt
e	parámetro de distorsión estimado mediante el método de la función de Voigt
**	indica que el cálculo no es posible por incompatibilidad entre los datos de la muestra problema y los del estándar (debido a que el ensanchamiento de ambos perfiles es similar).

Los valores de 2θ_{obs}, FWHM y β se expresan en ° 2θ y corresponden a los perfiles modelados mediante el programa FIT.

F.2. Estimación de la morfología cristalina.

Los datos obtenidos para los tamaños promedio de los dominios de difracción en las muestras estudiadas -capítulo VI, apartado C- permiten apreciar que la velocidad de crecimiento de cristalito de la mullita difiere según la dirección cristalográfica considerada. Obviamente, esta circunstancia debe de reflejarse en la morfología del cristal (y de los dominios de difracción).

Ya se ha indicado (capítulo I, E.2) que la morfología de los cristales de mullita puede variar según las condiciones de formación de estos cristales, los materiales iniciales, etc. Este hecho conlleva diferencias microestructurales, y por consiguiente materiales con diferentes propiedades.

Resulta evidente, en consecuencia, que el conocimiento de la morfología tiene un interés no desdeñable, en el estudio de materiales cerámicos en general, y en particular también en muestras como las estudiadas en este trabajo.

Con objeto de poder obtener, a partir de los tamaños de cristalito, una aproximación a la morfología de los cristales, se ha utilizado el programa SHAPE, capaz de generar formas cristalográficas [J. Appl. Cryst., 1988, 21, 211].

Como datos iniciales para el funcionamiento del programa, se requiere la simetría del cristal (clase cristalina), los parámetros de celda (a , b , c , α , β , γ) e información acerca de las caras del cristal que se pretende representar. Esta información debe indicar los índices de Miller de las caras y la distancia de éstas al centro del cristal.

Para aplicar SHAPE al caso particular de las mullitas estudiadas en este trabajo, se han utilizado los valores de $\langle D_v \rangle$ -obtenidos mediante el método de la función de Voigt- como datos iniciales en la definición de las caras cristalinas. Teniendo en cuenta las reflexiones de la mullita estudiadas para la obtención de los valores de $\langle D_v \rangle$, las caras que se han empleado en la obtención de las formas compuestas han sido: (110), (120), (210), (001), (111) y (121). Si ahora consideramos un dominio de difracción coherente, la distancia de una de estas caras, (hkl), al centro del cristal, puede expresarse como $\langle D_v \rangle_{hkl}/2$. Como el valor numérico de las distancias centrales que admite SHAPE está limitado, hemos considerado $\langle D_v \rangle_{hkl}/100$ en todos los casos, lo que no afecta a las proporciones de las formas cristalográficas generadas.

Por otra parte, con el fin de analizar la influencia de la estructura cristalina de la mullita sobre la morfología de los cristales -en base a la teoría de Hartman y Perdok (1952)- se ha utilizado el programa ATOMS [J. Appl. Cryst., 1991, 24, 369-402], que permite la representación de estructuras cristalinas

y moleculares. Por lo que respecta a la mullita, su empleo ofrece la posibilidad de visualizar la disposición de los poliedros de coordinación o de los átomos en la estructura de la mullita, y dentro de ésta, comparar los distintos planos atómicos paralelos a las caras que tienen expresión morfológica.

La aplicación de este programa requiere indicar, como datos iniciales: grupo espacial del cristal, parámetros y posiciones atómicas de la celda unidad, entre otros.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de estos programas se discuten en el capítulo VII. En los Anexos de esta memoria se ofrecen ejemplos de la entrada de datos de los programas SHAPE y ATOMS.

-VI-

RESULTADOS

A. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

Se incluyen en este apartado datos adicionales sobre los caolines denominados TE, GP, GW y CA (ver Capítulo III) que han sido utilizados en la obtención de las muestras de mullitas del grupo A mediante transformación térmica.

A.1. Análisis mineralógicos por DRX.

En las Figuras 1 y 2 se recogen los difractogramas de polvo y de agregados orientados, sobre los cuales se han identificado las distintas fases minerales presentes en los caolines de partida. Las condiciones de medida se describen en el capítulo IV.

Según el análisis cualitativo realizado, basado en los criterios identificativos expuestos en Brindley y Brown (1980), la composición mineralógica de los caolines queda resumida en la Tabla I. Se indica además el análisis racional que puede deducirse de los análisis químicos presentados en el Capítulo III (en los Anexos figuran las referencias de las fichas JCPDS que se han utilizado en la identificación mineralógica).

Tabla I. Composición mineralógica de los caolines TE, GP, GW y CA.

CAOLÍN	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA	ANÁLISIS RACIONAL (% en peso)
TE	K, Q, I, C, R, A	K: 54.04; Q: 19.37; I: 19.96; C:1.57
GP	K, A	K: 97.47
CA	K, Q, I, R	K: 91.78; Q: 2.60; I: 5.07
GW	K, A, R	K: 100

K: caolinita, Q: cuarzo, I: illita, A: anatasa, R: rutilo, C: clorita

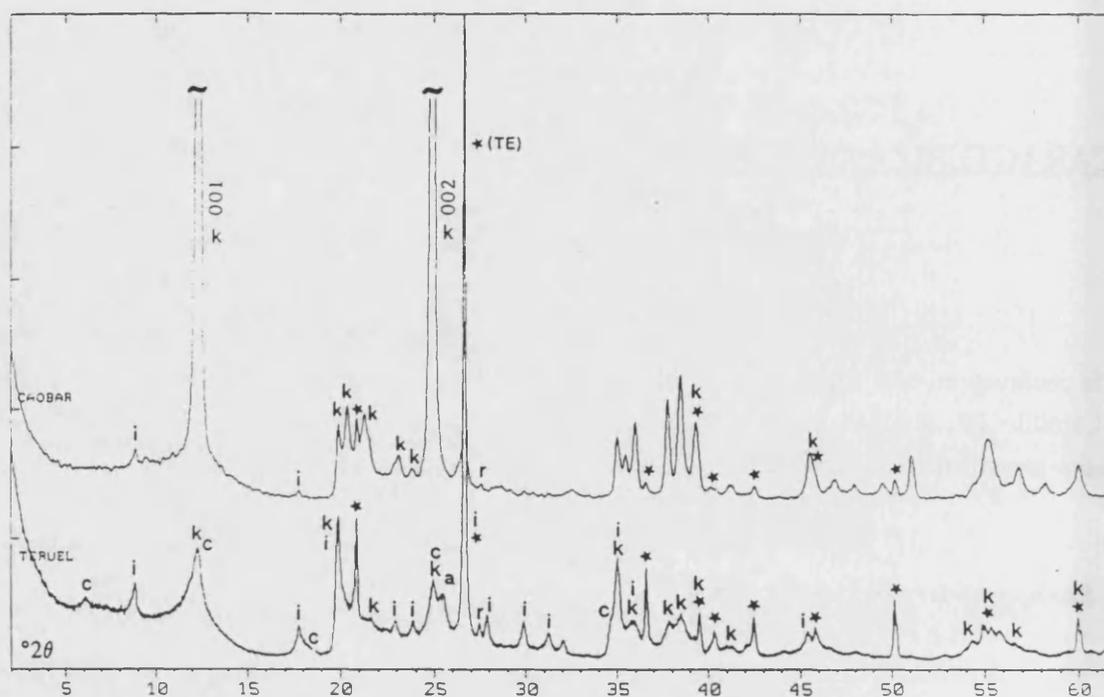


Figura 1a. Difractogramas de polvo de los caolines TE y CA. *Identificación de fases:* (k) caolinita, (a) anatasa, (r) rutilo, (i) illita, (★) cuarzo, (c) clorita.

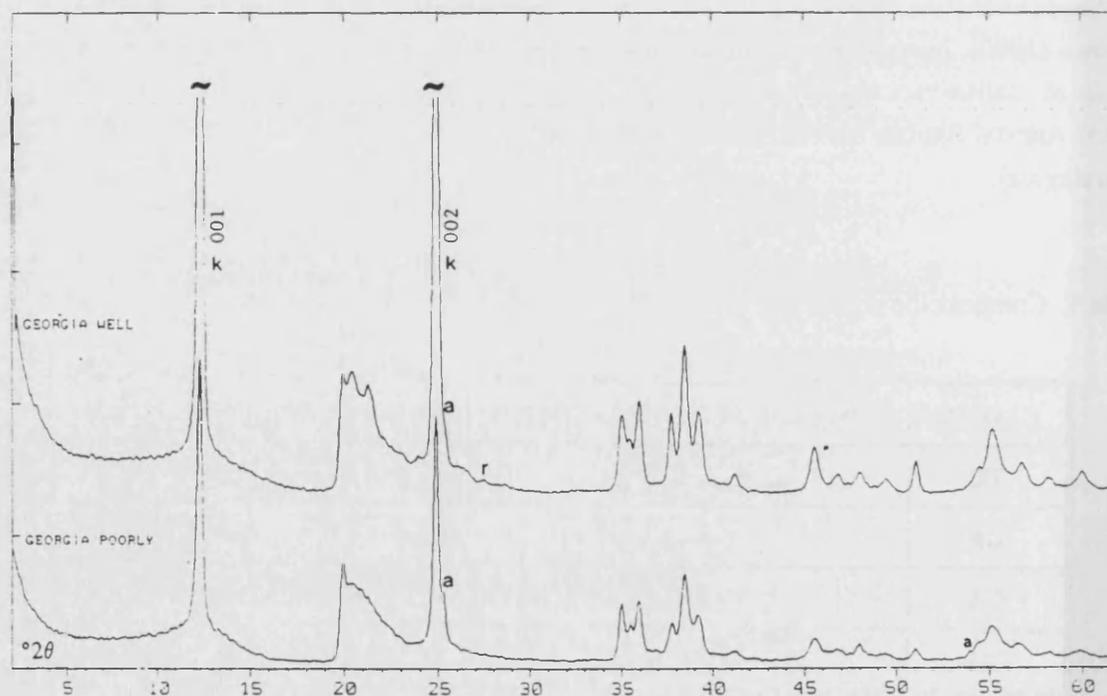


Figura 1b. Difractogramas de polvo de los caolines GP y GW. *Identificación de fases:* (k) caolinita, (a) anatasa, (r) rutilo. (se indican sólo las reflexiones 001 y 002 de la caolinita).

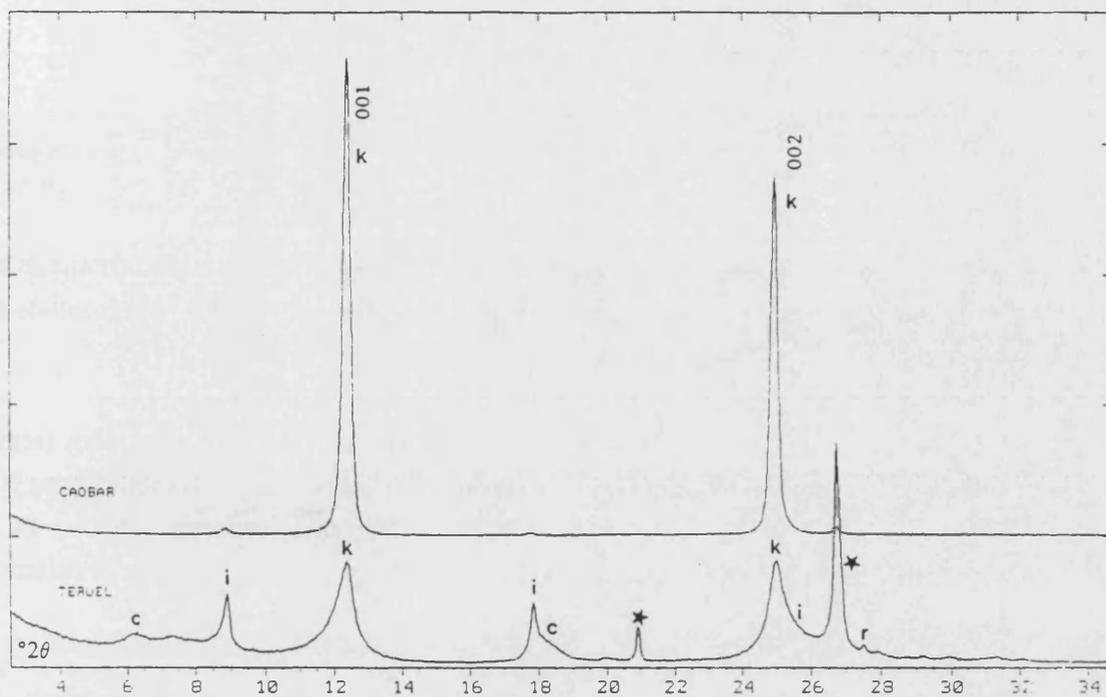


Figura 2a. Difractogramas sobre agregados orientados de los caolines TE y CA.
 Identificación de fases: (k) caolinita, (r) rutilo, (i) illita, (★) cuarzo, (c) clorita.

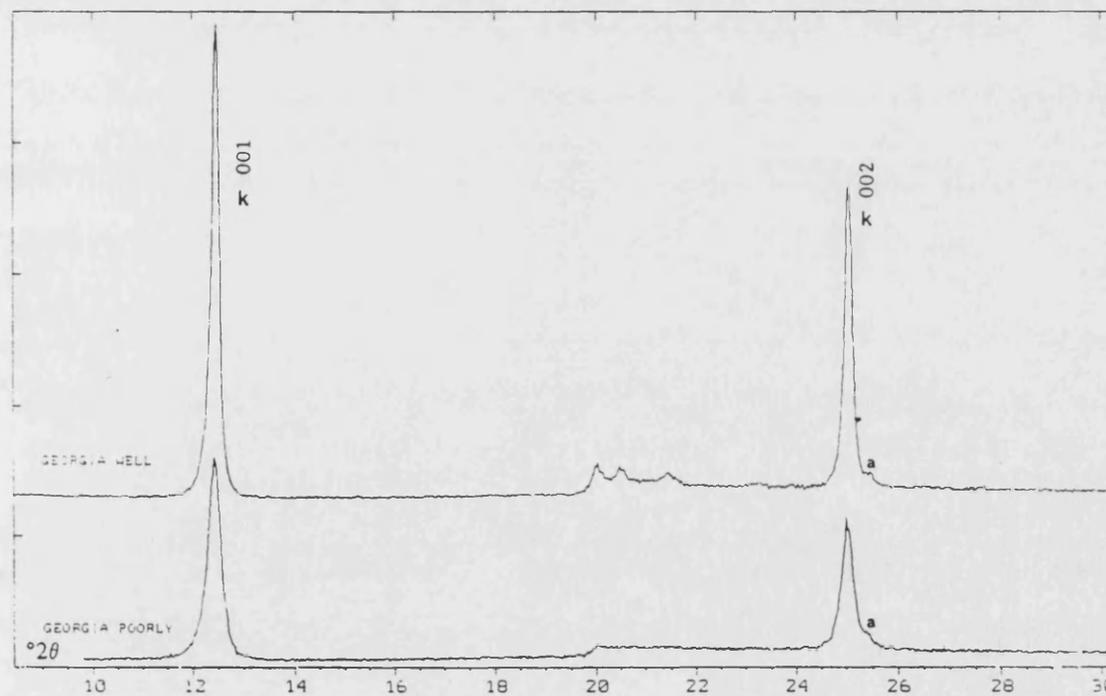


Figura 2b. Difractogramas sobre agregados orientados de los caolines GP y GW.
 Identificación de fases: (k) caolinita, (a) anatasa (se indican sólo las reflexiones 001 y 002 de la caolinita).

A.2. Análisis microestructural de caolinitas.

Para determinar los parámetros microestructurales correspondientes a las caolinitas contenidas en TE, CA, GP y GW, se ha seguido el procedimiento descrito en Amigó *et al.* (1994), ya comentado en el capítulo anterior.

En consecuencia, se han obtenido registros lentos de DRX sobre los agregados orientados (según las condiciones reseñadas en el capítulo IV) con el fin de aplicar sobre los perfiles de las reflexiones 001 y 002 de la caolinita los métodos de análisis microestructural de Warren y Averbach (1950) y de la función de Voigt. En la Figura 3 se puede apreciar, sobre el perfil de la reflexión 001, la diferente cristalinidad de las caolinitas contenidas en los caolines de partida.

En las Tablas II, III y IV se recogen los resultados del análisis microestructural realizado. El significado de los símbolos y abreviaturas utilizados en las cabeceras de las tablas puede consultarse en el capítulo anterior (F.1).

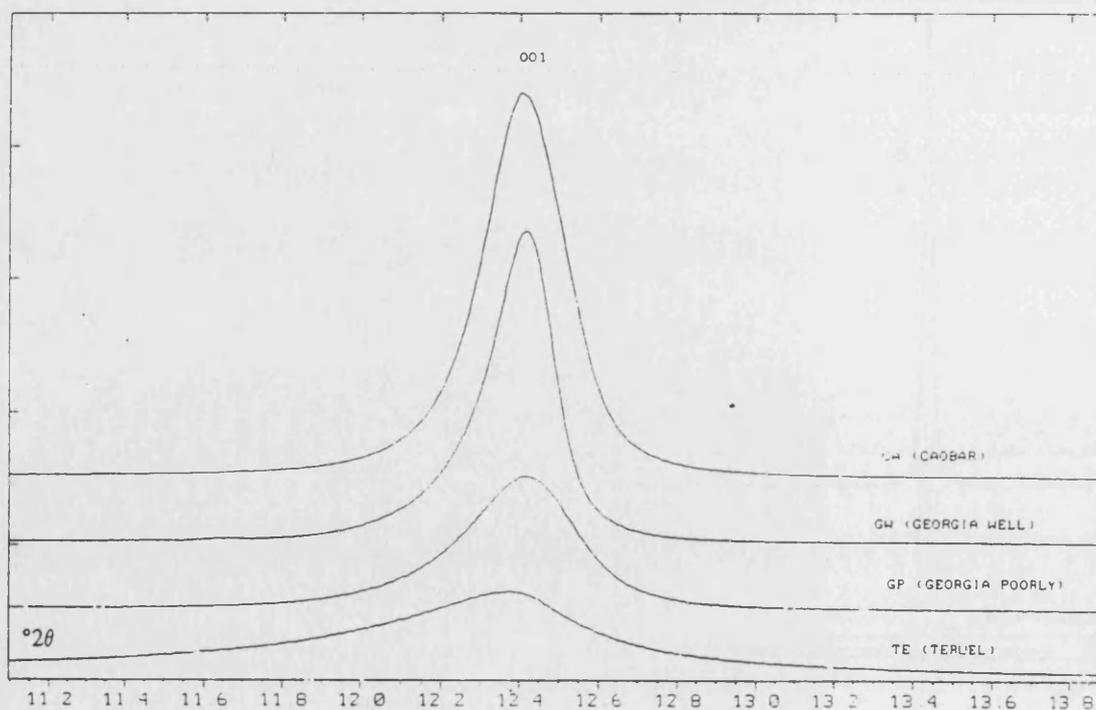


Figura 3. Registros lentos sobre agregados orientados de la reflexión 001 de la caolinita contenida en TE, CA, GP y GW.

Tabla II. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001 y 002 de las caolinitas contenidas en TE, CA, GP y GW.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)*$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TE	001	14.28	12.242	0.9918	0.7546	0.7608	0.5063	0.5387
	002	12.31[3]	25.003	1.0551	0.7953	0.7538	0.6151	0.5558
GP	001	6.70	12.391	0.4584	0.3357	0.7323	0.2125	0.2036
	002	3.90[2]	24.965	0.3898	0.2912	0.7472	0.1908	0.1929
GW	001	11.04	12.391	0.2761	0.1974	0.7149	0.0965	0.0922
	002	5.01	24.929	0.2446	0.1741	0.7119	0.1199	0.0873
CA	001	4.02	12.360	0.3343	0.2408	0.7204	0.1357	0.1276
	002	5.62	24.911	0.2934	0.2102	0.7165	0.1539	0.1141
MSTD**	110	3.78	16.443	0.1566	0.1134	0.7242	-	-
QSTD**	100	5.08	20.874	0.1013	0.0748	0.7387	-	-

(*) Todos los perfiles han sido ajustados mediante un función pseudo-Voigt, excepto los correspondientes a MSTD y QSTD para los que se ha utilizado una función split-Pearson VII.

(**) MSTD y QSTD son los patrones utilizados para cuantificar el ensanchamiento instrumental de los perfiles de difracción analizados. MSTD es una mullita de alta temperatura, utilizada como patrón en los análisis efectuados sobre mullitas (véase más adelante la Tabla VIII), mientras que QSTD es una muestra de cuarzo de elevada cristalinidad. No se ha podido emplear una caolinita como patrón debido a la dificultad que supone encontrar caolinitas más cristalinas que las de las muestras GW y CA.

Según los datos reseñados en las Tablas III y IV, el orden de cristalinidad que se deduce para las caolinitas analizadas es: **GW > CA > GP > TE**. Los dos métodos de análisis microestructural ofrecen resultados similares en este sentido. No obstante, hay que considerar que en el caso de TE, la presencia de illita y clorita en este caolín puede afectar a las reflexiones 001 y 002 de la caolinita sobre el correspondiente agregado orientado. Junto a la primera de estas reflexiones, la clorita presenta un pico a $12.50^\circ 2\theta$ ($d = 7.07 \text{ \AA}$), mientras que en posiciones angulares muy próximas a la segunda reflexión, clorita e illita presentan picos a 25.13 y $25.73^\circ 2\theta$ ($d = 3.54$ y 3.46 \AA) respectivamente. Esta circunstancia dificulta el análisis microestructural de la caolinita contenida en TE.

Tabla III. Parámetros microestructurales de la caolinita obtenidos a lo largo de la dirección [001] mediante el método de Warren y Averbach.

Muestra	$\langle D_s \rangle$ (Å)	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å)·10 ²
TE	130	62	0.439
GP	354	198	0.119
GW	811	253	0.203
CA	574	262	0.174

Tabla IV. Parámetros microestructurales de la caolinita para las reflexiones 001 y 002 obtenidos mediante el método de la función de Voigt.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 002	
	$\langle D_v \rangle$ (Å)	e·10 ²	$\langle D_v \rangle$ (Å)	e·10 ²
TE	175	2.192	147	1.094
GP	418	0.819	474	0.380
GW	920	0.370	754	0.172
CA	654	0.514	588	0.225

A.3. Análisis térmico diferencial.

Las Figuras 4a y 4b recogen las curvas de los análisis térmicos correspondientes a los cuatro caolines utilizados como materiales de partida. Se ha utilizado un equipo METTLER, modelo TA-200. Las medidas se han realizado en atmósfera de aire empleando Al_2O_3 como referencia y crisoles de platino, siendo la velocidad de registro de 10 °C/minuto.

Las curvas de ATD muestran con claridad el primer pico exotérmico -en torno a los 1000 °C- característico del proceso de transformación térmica de las caolinitas, a continuación del principal accidente endotérmico que se produce antes de los 600 °C. La posición, anchura e intensidad de este primer pico exotérmico difiere de un material a otro, de acuerdo con características tales como el tamaño de partícula y la cristalinidad de las caolinitas implicadas. El orden en que se detecta este pico, de menor a mayor temperatura, es el siguiente: TE (≈ 950 °C) < GP (≈ 980 °C) < CA, GW (≈ 1000 °C). Los picos más intensos corresponden a las caolinitas CA y GW, claramente superiores a los de TE y GP. Hay que tener en cuenta además, que la curva de ATD para TE es típica de una arcilla illítica, y refleja las transformaciones térmicas experimentadas por la illita y la caolinita [Grim, 1968].

Estos resultados concuerdan razonablemente con la distinta cristalinidad de las caolinitas que ha sido comentada en el apartado anterior. Respecto al segundo pico exotérmico, aunque éste se distingue con dificultad, puede apreciarse entre 1200 y 1300 °C en las gráficas de CA, GW y GP (≈ 1250 °C para GP, ≈ 1280 °C para CA y GW), mientras que en el caso de TE este accidente térmico es muy débil (≈ 1200 °C).

A.4. Granulometrías.

Los resultados gráficos del análisis granulométrico realizados sobre los caolines de partida se presentan en la Figura 5. Se ha utilizado un analizador de tamaño de partícula mediante difracción láser SYMPATEC HELOS.

Las curvas de densidad de distribución son muy similares para los caolines GW y GP, exhibiendo en ambos casos dos máximos relativos, correspondientes a valores de x_m de 3.37 y 16.50 μm respectivamente. Sin embargo, si consideramos el tamaño de partícula máximo detectado (correspondiente a $Q = 100$ %), tenemos: GP $\Rightarrow x_{\text{máximo}}: 61.5$ μm , GW $\Rightarrow x_{\text{máximo}}: 87.5$ μm . Este resultado está de acuerdo con las diferencias observadas en la cristalinidad de las caolinitas de GW y GP.

A su vez, los caolines TE y CA presentan también distribuciones relativamente similares, con máximos en valores de x_m de 4.87 y 6.87 μm respectivamente. El tamaño de partícula máximo, detectado en el análisis granulométrico, resulta ser idéntico para los dos caolines e igual a 30.5 μm . En este caso, las diferencias de cristalinidad entre las caolinitas de CA y TE no tienen un reflejo claro sobre los tamaños de partícula.

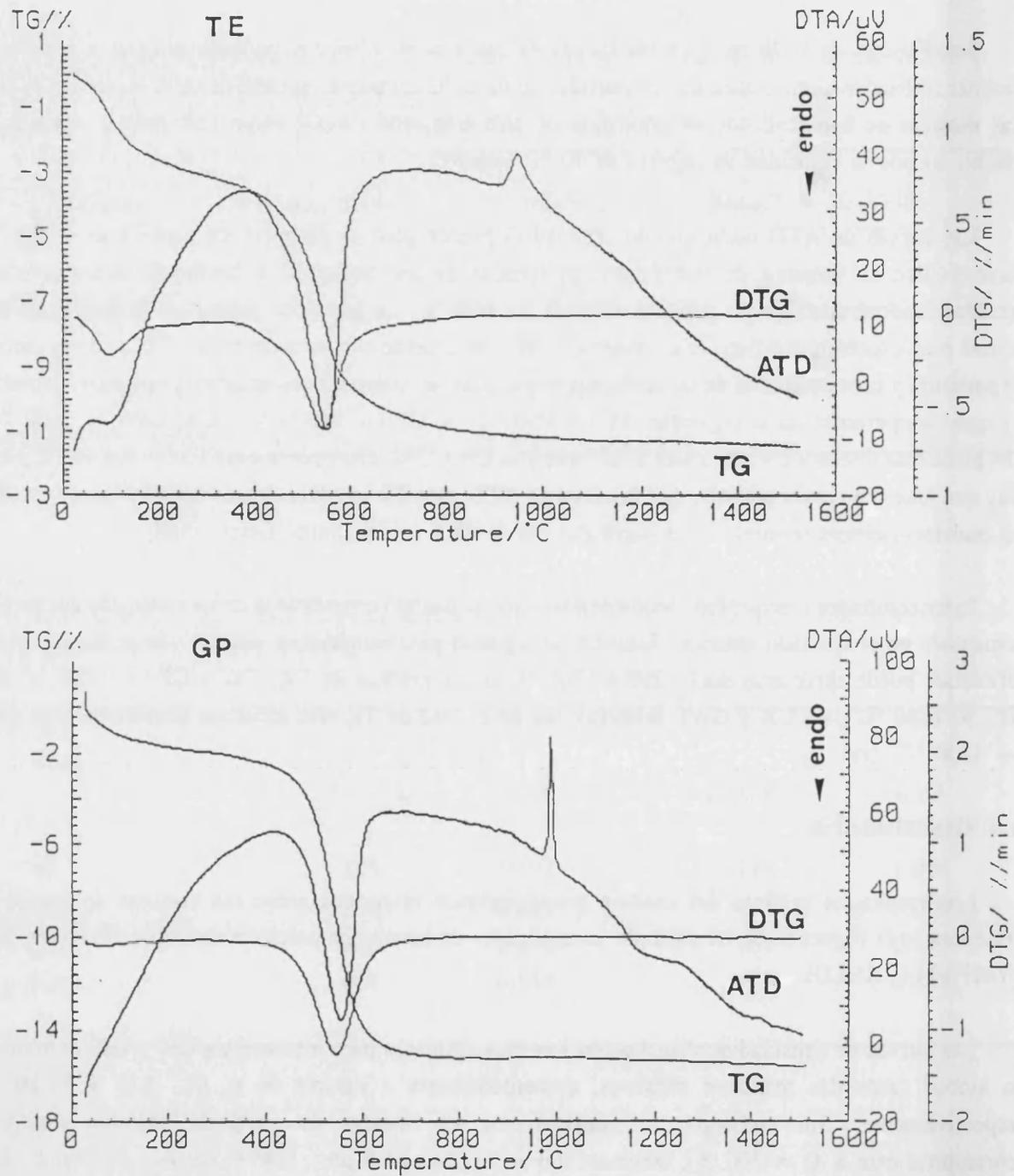


Figura 4a. Análisis térmicos de TE y GP. (ATD: análisis térmico diferencial, TG: análisis termogravimétrico, DTG: análisis termogravimétrico diferencial.)

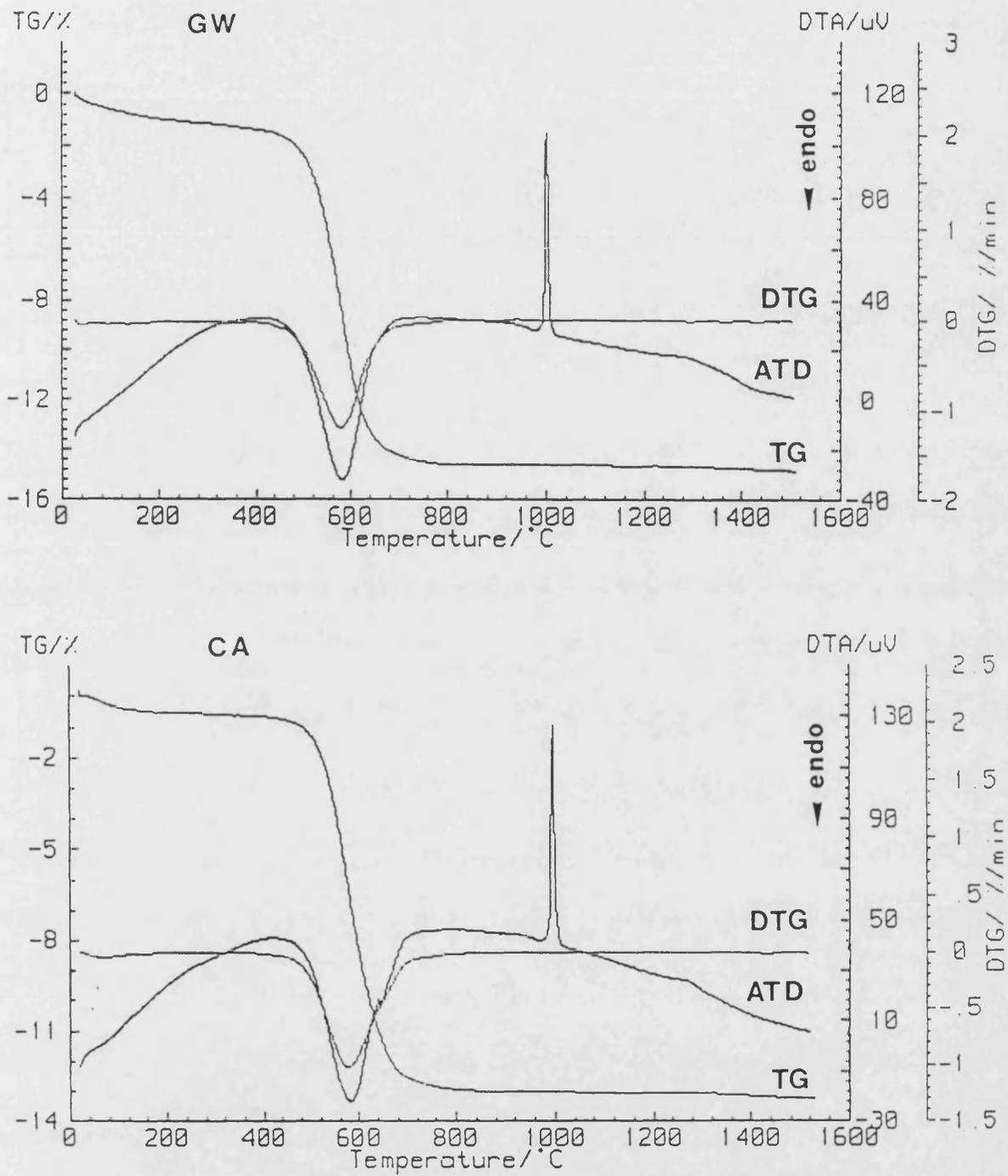


Figura 4b. Análisis térmicos de GW y CA. (ATD: análisis térmico diferencial, TG: análisis termogravimétrico, DTG: análisis termogravimétrico diferencial.)

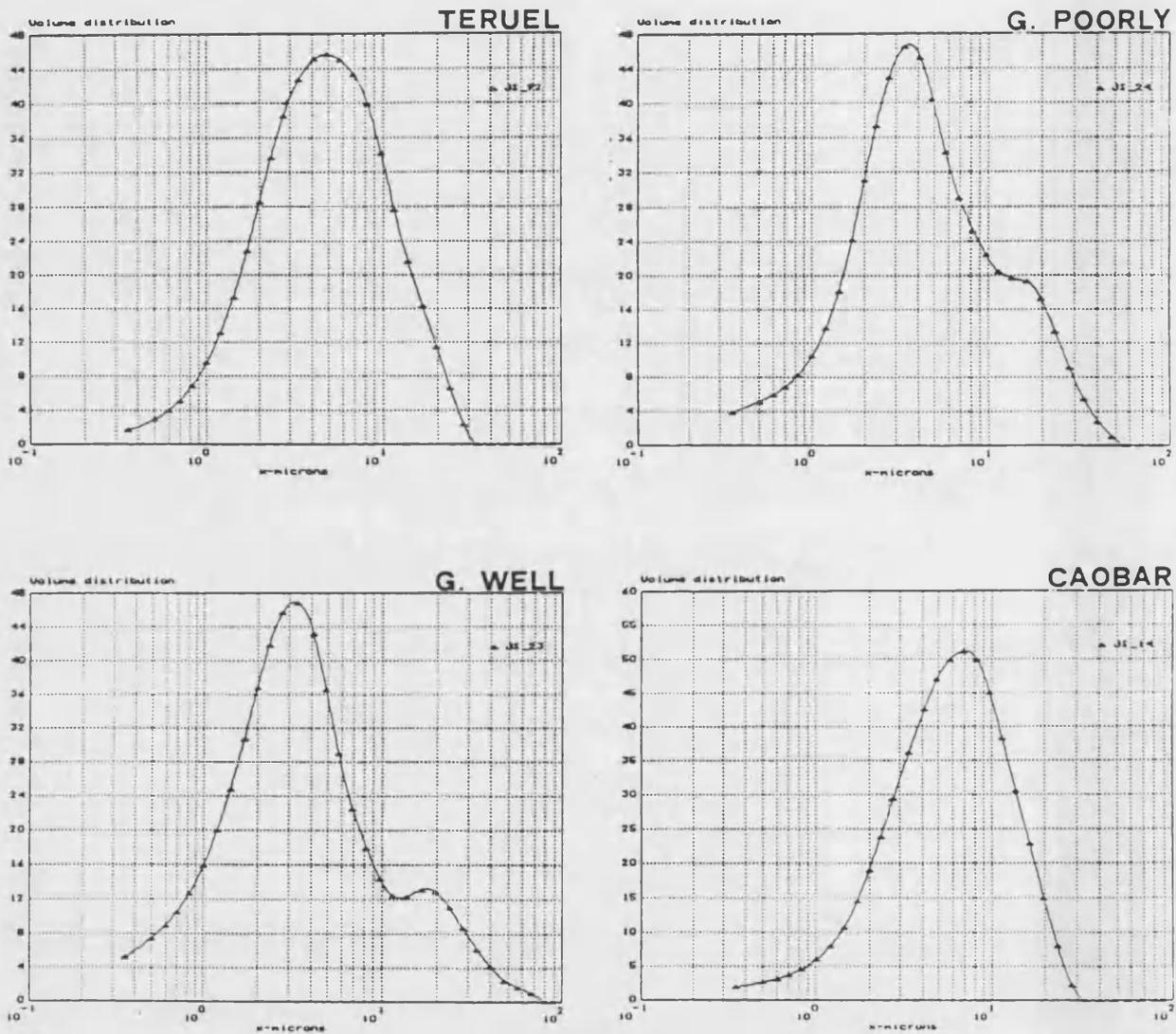


Figura 5. Gráficos de distribución granulométrica para TE, GP, CA y GW.

Se muestran las curvas de *densidad de distribución logarítmica*: en ordenadas se representa la cantidad adimensional $q \cdot x_m$, y en abscisas -en escala logarítmica- los valores de x_m (μm), siendo:

- Q = porcentaje de partículas menores que el límite superior del intervalo de tamaños considerado (Δx).
- $q = dQ/dx \approx \Delta Q/\Delta x$
- x_m = tamaño medio (μm) correspondiente al intervalo de tamaños Δx .

Esta representación permite visualizar la distribución de tamaños de partícula de la muestra.

B. ANÁLISIS MINERALÓGICOS POR DRX DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

B.1 Análisis cualitativos.

A continuación se presenta una selección de los difractogramas de polvo (registros rápidos) que se han obtenido para cada una de las muestras investigadas. El examen de estos difractogramas, que se ha llevado a cabo con ayuda de los programas integrados en el sistema DIFFRAC-AT, ha permitido identificar las principales fases cristalinas presentes en los tres grupos de muestras. En los Anexos figura una lista de las fichas JCPDS que se han empleado en la identificación de fases. Las condiciones de medida empleadas en la obtención de los registros se describen en el capítulo IV.

B.1.a. Muestras obtenidas mediante calcinación de caolines.

En las muestras correspondientes al grupo A, los análisis cualitativos realizados han posibilitado el seguimiento de las transformaciones experimentadas por los caolines de partida en el curso de las distintas cocciones realizadas. La selección de difractogramas presentada para ilustrar estas transformaciones ha pretendido recoger ejemplos que muestren la influencia de los distintos factores sobre los procesos de formación de mullita. Con esta finalidad, las figuras se han ordenado de acuerdo con las distintas temperaturas máximas empleadas en las cocciones. Para cada una de estas temperaturas se presentan ejemplos de evolución isotérmica para un caolín determinado, así como otros correspondientes a distintos caolines calcinados en las mismas condiciones. Por último se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas con el menor tiempo de calcinación (2 horas), agrupados según el material de partida (TE, CA, GP, GW) de tal forma que se pueda apreciar el efecto de la temperatura sobre la formación de mullita.

Comentaremos para cada una de las temperaturas de síntesis, las principales observaciones que pueden hacerse sobre los procesos de transformación térmica de los caolines de partida.

Temperatura de calcinación: **995 °C**

A esta temperatura, el único caolín que desarrolla mullita en cantidad apreciable es TE. Este hecho cabe atribuirlo al alto contenido en illita que presenta esta arcilla. Aún así, se precisan tiempos de cocción largos para poder observar en el difractograma las reflexiones de la mullita claramente definidas. Compárese, por ejemplo, TEM1 (2 h) -en la que todavía se aprecian restos de illita- con TEM4 (160 h) en la Figura 6, que se presenta como ejemplo de evolución isotérmica a 995 °C. Puede verse en esta figura cómo la intensidad de las reflexiones de la mullita va creciendo con el tiempo de permanencia en el horno.

Respecto a los demás caolines, CA, GW y GP, puede decirse que no desarrollan mullita. En todo caso se detectan con tiempos de cocción extremadamente largos pequeños indicios de la presencia de mullita (pico ancho a $26^\circ 2\theta$, que correspondería a las reflexiones 120 y 210) como puede verse en la Figura 7. Al pasar de 1000 a 1500 horas de cocción, las reflexiones principales de la mullita se desarrollan algo más, como puede verse para el caso del caolín GP, aunque siguen siendo muy débiles.

A partir de esta temperatura, en los difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas a partir de TE y GP -los dos caolines que presentan un mayor contenido en Fe_2O_3 - es posible observar la presencia de un pico situado en torno a $32.5^\circ 2\theta$ (solapando con la reflexión 220 de la mullita), que ha sido atribuido a la formación de pseudobrookita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$). De igual forma, los registros de DRX indican, para el conjunto de caolines estudiado, que se ha producido la transformación (anatasa \Rightarrow rutilo). Esta transformación polimórfica tiene lugar calentando anatasa por encima de los 730 °C, y se observa de forma más o menos acusada según las condiciones de calcinación de las muestras.

Temperatura de calcinación: **1050 °C**

El incremento en 55 °C de la temperatura de cocción, provoca el desarrollo de mullita en todos los caolines de partida. No obstante, el caso de TE es diferente debido a su composición, y la formación de mullita es para este caolín mucho más intensa que para los tres restantes. Puede verse en la Figura 8 un ejemplo de la evolución isotérmica que se produce a esta temperatura. Obsérvese como para 2 horas de cocción los picos de la mullita ya son evidentes.

En el resto de los caolines, en general se comienzan a detectar claramente indicios de mullita (pico a $26^\circ 2\theta$) a partir de 50 horas de cocción, aunque las reflexiones de esta fase sólo se exhiben de forma ostensible en los difractogramas de las muestras obtenidas con 600 y 1000 horas de cocción (Figura 9). Pueden apreciarse además diferencias respecto a las intensidades de las principales reflexiones de mullita si comparamos los difractogramas de la Figura 9: las muestras correspondientes a GP presentan las reflexiones más intensas y estrechas, mientras que las muestras obtenidas a partir de GW dan los picos menos intensos y más anchos.

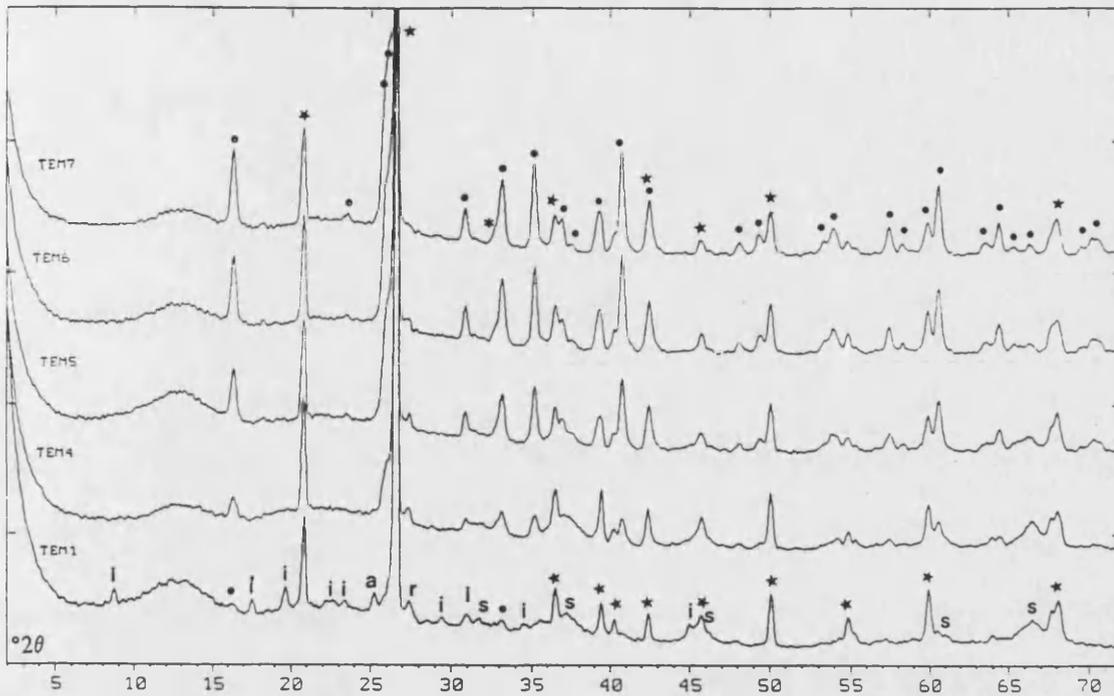


Figura 6. Difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas por calcinación de TE a 995 °C, entre 2 horas (TEM1) y 1500 horas (TEM7) de permanencia en el horno. *Identificación de fases:* (•) mullita, (★) cuarzo, (a) anatasa, (r) rutilo, (i) illita, (s) γ -Al₂O₃, (*) pseudobrookita.

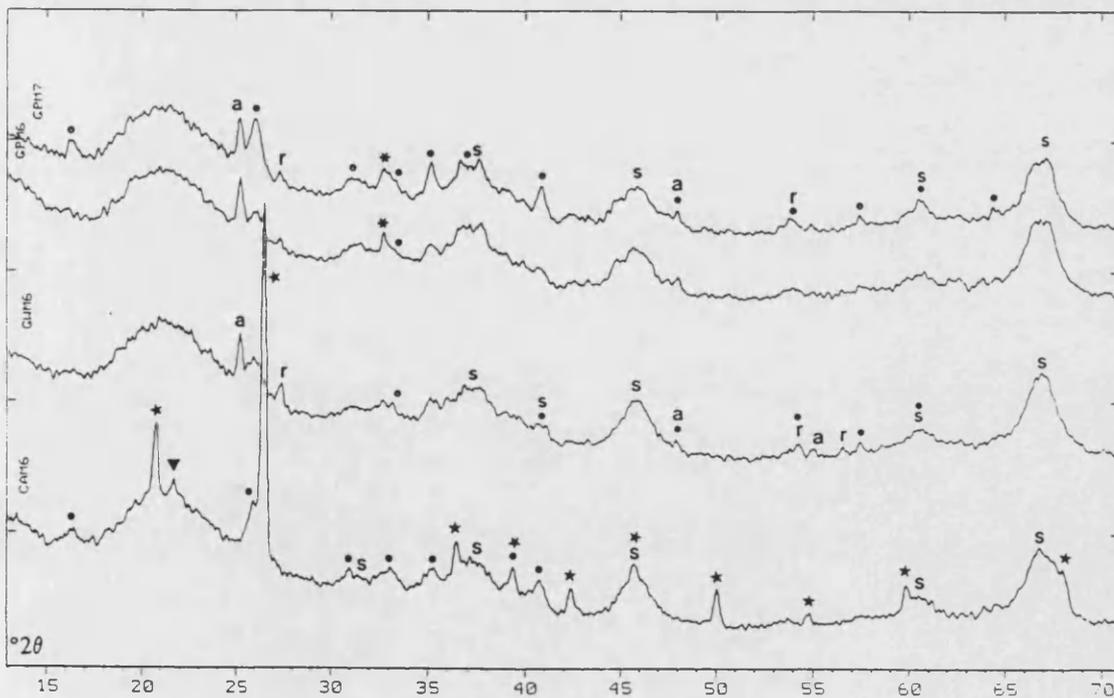


Figura 7. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de CA, GW y GP a 995 °C. Los ejemplos presentados corresponden a las últimas series extraídas a dicha temperatura, M6 y M7 (1000 y 1500 horas de cocción respectivamente). *Identificación de fases:* (•) mullita, (★) cuarzo, (▼) cristobalita, (s) γ -Al₂O₃, (a) anatasa, (r) rutilo, (*) pseudobrookita.

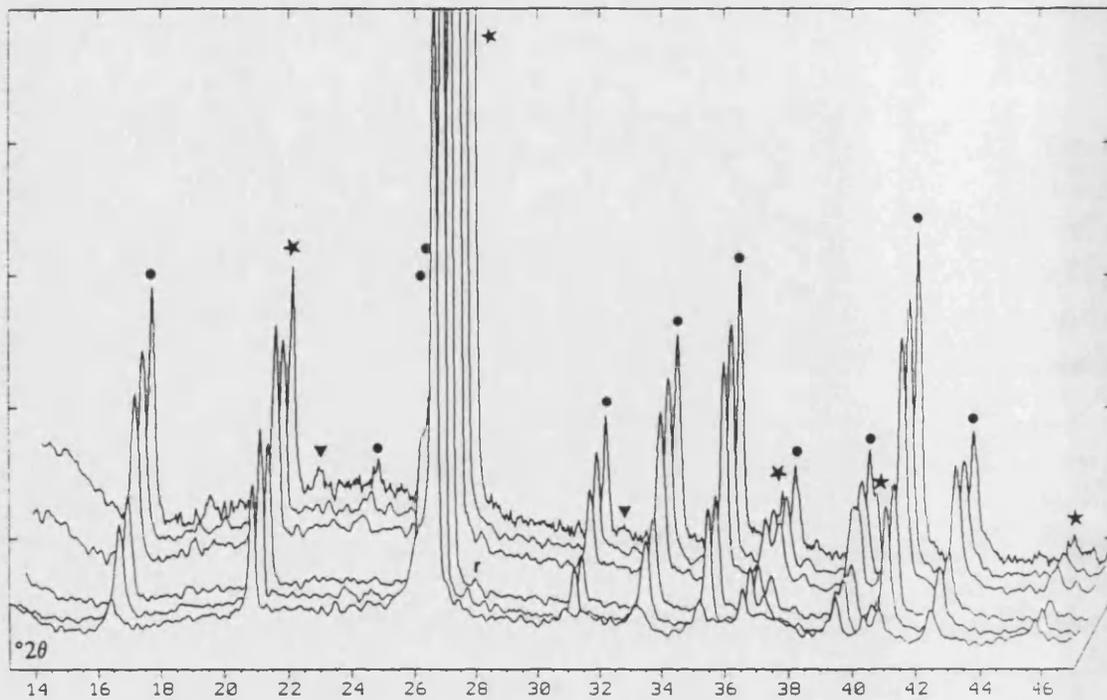


Figura 8. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de TE a 1050 °C, entre 2 y 1000 horas de calcinación (primer y último gráfico respectivamente). Se presenta en perspectiva la evolución de las principales reflexiones de la mullita. Identificación de fases: (•) mullita, (★) cuarzo, (▼) cristobalita, (r) rutilo.

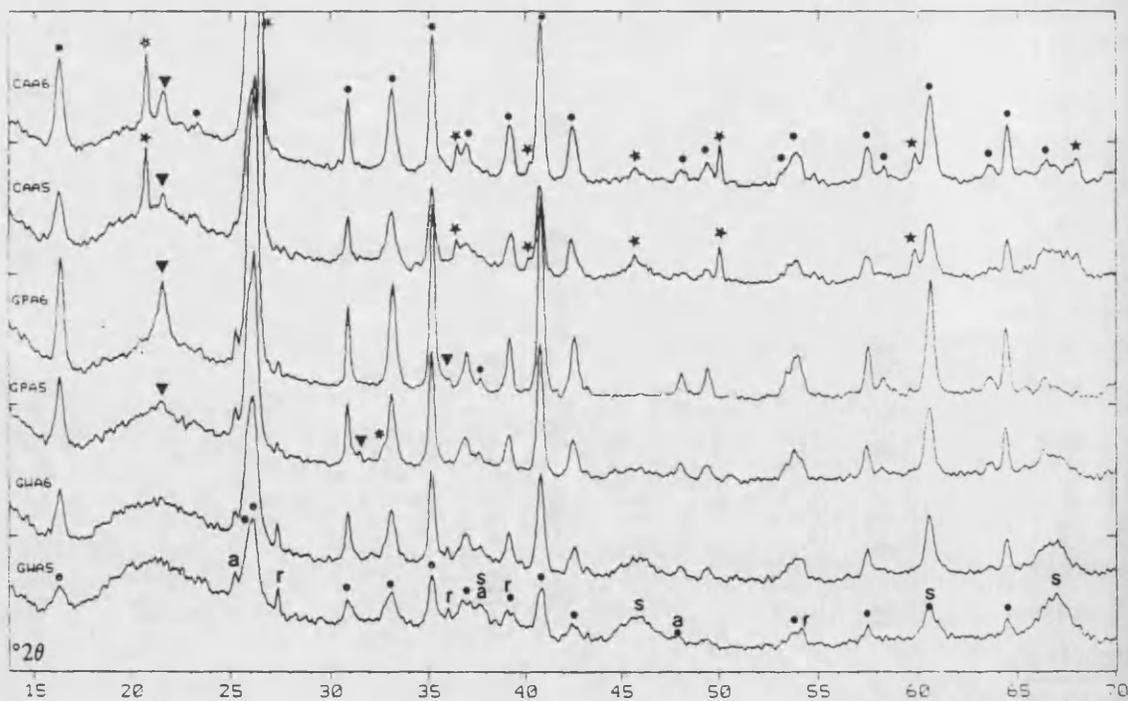


Figura 9. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GW, GP y CA a 1050 °C. Los ejemplos corresponden a las series A5 y A6 (600 y 1000 horas de calcinación respectivamente). Identificación de fases: (•) mullita, (★) cuarzo, (▼) cristobalita, (★•) pseudobrookita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ -Al₂O₃.

temperatura de calcinación: **1100 °C**

A esta temperatura, los caolines CA, GW, y GP generan mullita en cantidad significativa antes que 1050 °C, y de esta forma las muestras calentadas durante 50 horas exhiben ya en sus difractogramas las principales reflexiones de esta fase (con 2 horas de cocción, únicamente es apreciable el pico a $26^\circ 2\theta$). Por otra parte, el desarrollo de mullita entre las 50 y las 100 horas de cocción es muy considerable, como puede verse en la Figura 10 que se presenta como ejemplo de evolución isotérmica.

En cuanto a las muestras procedentes de TE siguen diferenciándose claramente del resto, y muestran difractogramas con picos de mullita muy intensos y bien definidos. En la Figura 11 se pueden apreciar estas diferencias. Obsérvese cómo las dos reflexiones más intensas de la mullita, 120 y 210 (en torno a los $26^\circ 2\theta$), aparecen claramente separadas en TEB3.

temperatura de calcinación: **1150 °C**

A esta temperatura, y con sólo 2 horas de cocción, el desarrollo de mullita es evidente en todas las muestras. En la Figura 12 puede verse un ejemplo de evolución isotérmica para el caolín GP. Obsérvese el aumento brusco en la intensidad de los picos de mullita entre GPC1 (2 h) y GPC2 (50 h), así como la desaparición de los picos correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La cristobalita cristaliza abundantemente entre las 50 y las 100 horas de calcinación (GPC3).

En la Figura 13 se presentan los difractogramas correspondientes a la serie C3 procedente del resto de caolines. Destaca la elevada cristalinidad de la mullita contenida en TEC3 frente a las muestras CAC3 y GWC3.

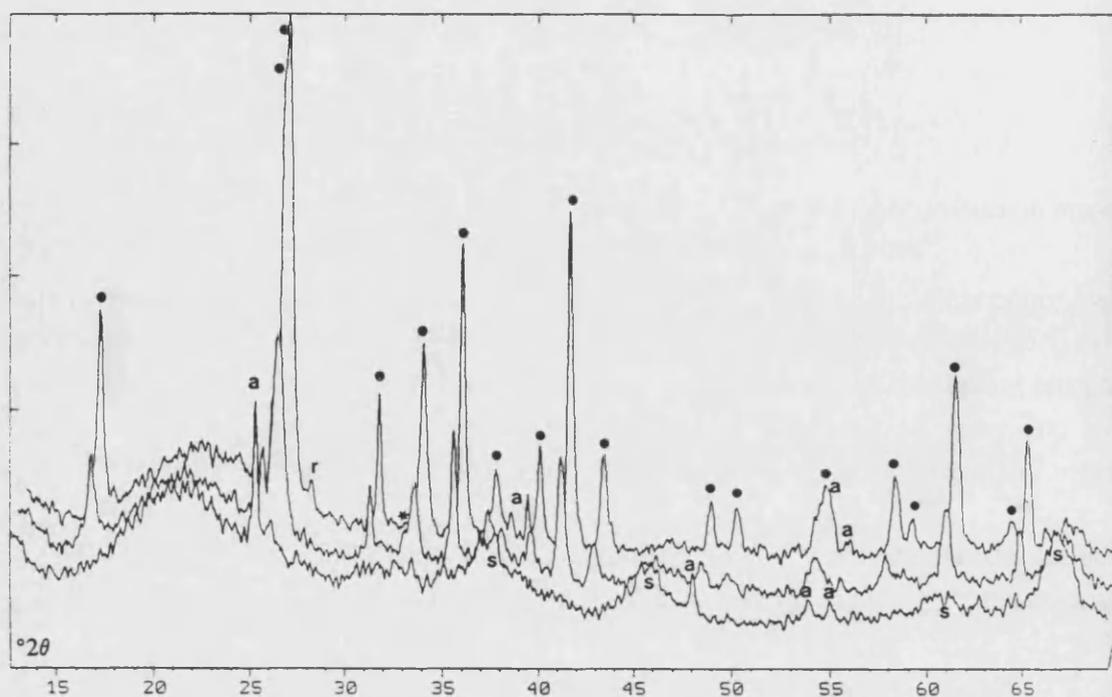


Figura 10. Composición en perspectiva de los difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GP a 1100 °C, entre 2 horas (primer gráfico) y 100 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (a) anatasa, (r) rutilo, (*) pseudobrookita, (s) γ - Al_2O_3 .

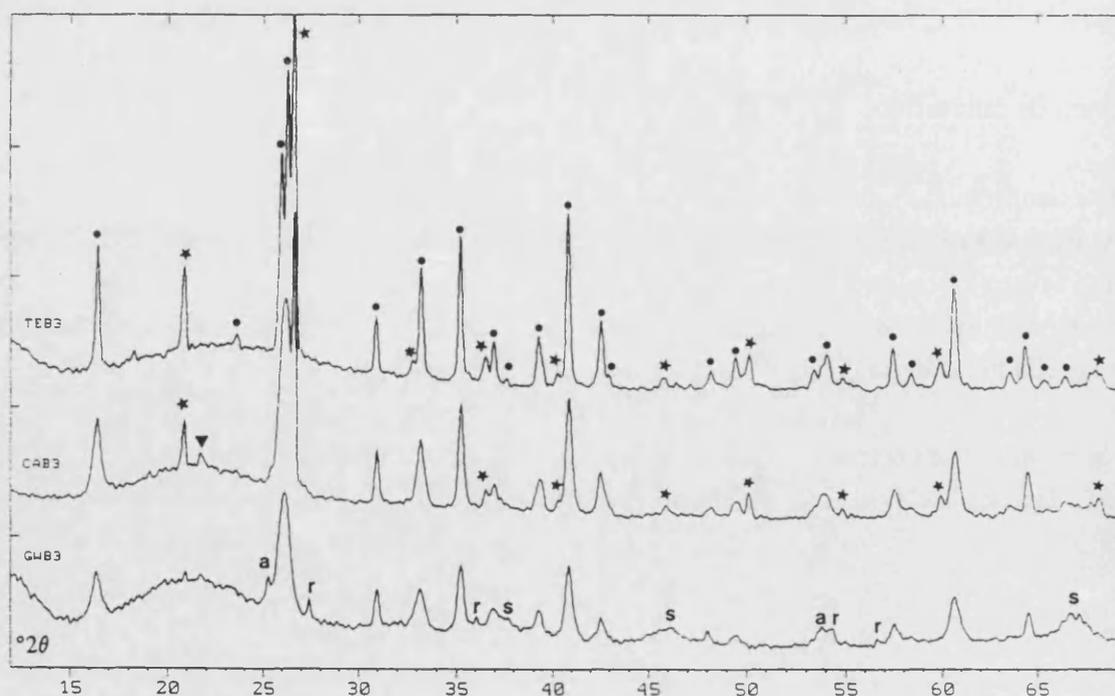


Figura 11. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GW, CA y TE a 1100 °C y con 100 horas de permanencia en el horno. *Identificación de fases:* (●) mullita, (★) cuarzo, (*) pseudobrookita, (▼) cristobalita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ - Al_2O_3 .

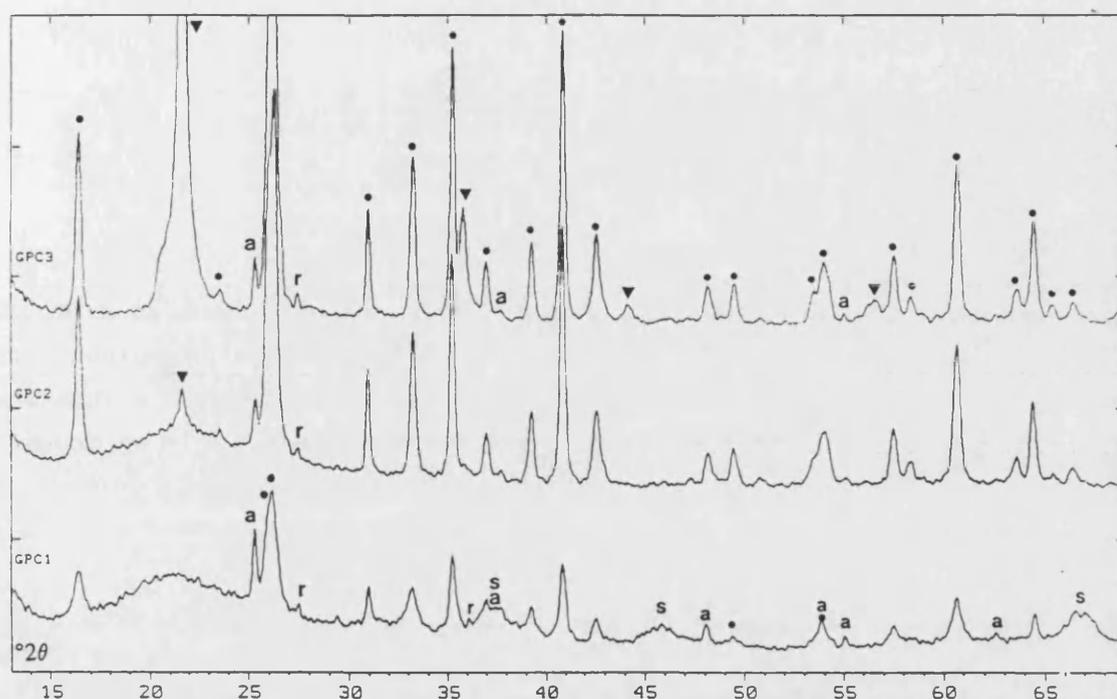


Figura 12. Evolución mineralógica isotérmica a 1150 °C. Como ejemplo se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GP con 2, 50 y 100 horas de cocción (GPC1, GPC2 y GPC3 respectivamente). *Identificación de fases:* (●) mullita, (▼) cristobalita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ -Al₂O₃.

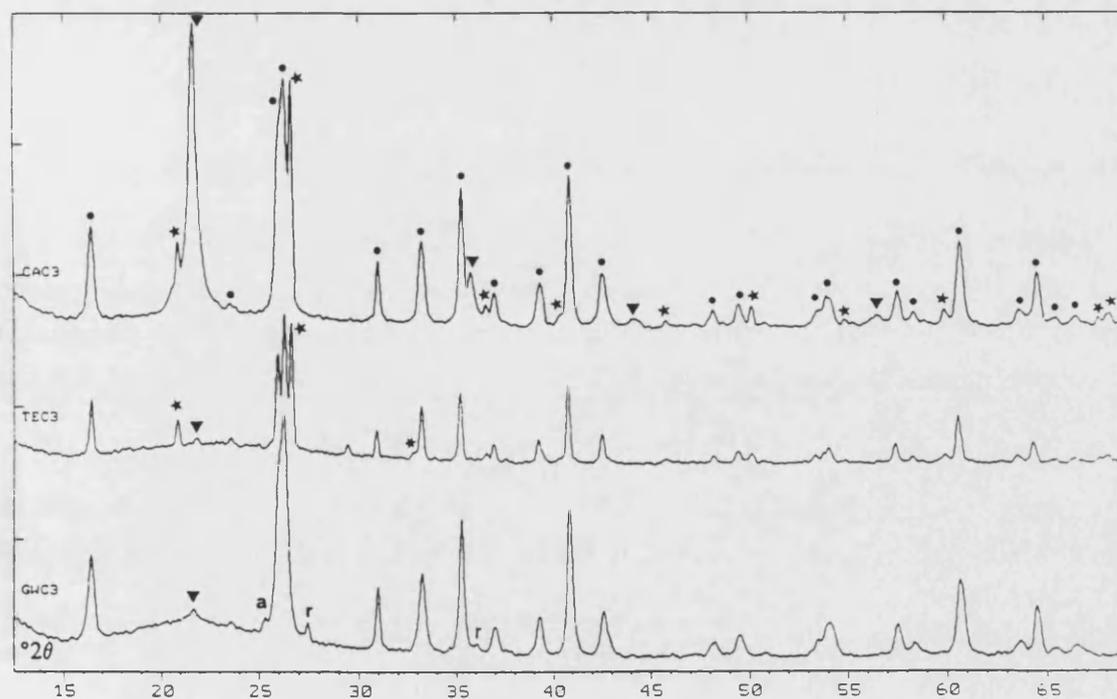


Figura 13. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GW, TE y CA a 1150 °C y con 100 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (★) cuarzo, (▼) cristobalita, (a) anatasa, (r) rutilo, (*) pseudobrookita.

Temperatura de calcinación: 1300 °C

Una vez alcanzados los 1300 °C, puede considerarse que la mullita contenida en las muestras calcinadas es mullita secundaria, incluyendo aquí a todas las series. No obstante, el proceso que conduce a la formación de mullita secundaria puede haberse dado en las muestras obtenidas a temperaturas inferiores a ésta, con largos tiempos de calcinación. Puede verse en la Figura 14 un ejemplo de evolución isotérmica a esta temperatura para las muestras de GW. Obsérvese la desaparición de los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la muestra de 2 horas (GWF1). El aumento en el tiempo de calcinación desarrolla las reflexiones de mullita y cristobalita.

La Figura 15 compara los difractogramas de las muestras de TE, GP y CA obtenidas con 100 horas de calcinación. A esta temperatura se produce abundante formación de vidrio, principalmente en TE y CA, circunstancia que se refleja en la casi total desaparición de los picos de cuarzo en TEF3 y CAF3. También se detecta en TEF3 la ausencia del pico atribuido a la pseudobrookita.

Temperatura de calcinación: 1500 °C

A esta temperatura, los efectos de la presencia de fase vítrea son importantes, provocando la disolución de las fases cristalinas. Esto se comprueba en los difractogramas, que muestran una disminución en las intensidades de las reflexiones de mullita y cristobalita -más acusada en este último caso- al aumentar el tiempo de calcinación.

En la Figura 16 se aprecia esta observación sobre las muestras de CA. Nótese que las reflexiones del cuarzo han desaparecido completamente. En la Figura 17 se comparan los difractogramas de GWP3, GPP3 y TEP3. Las mullitas son muy cristalinas en los tres casos.

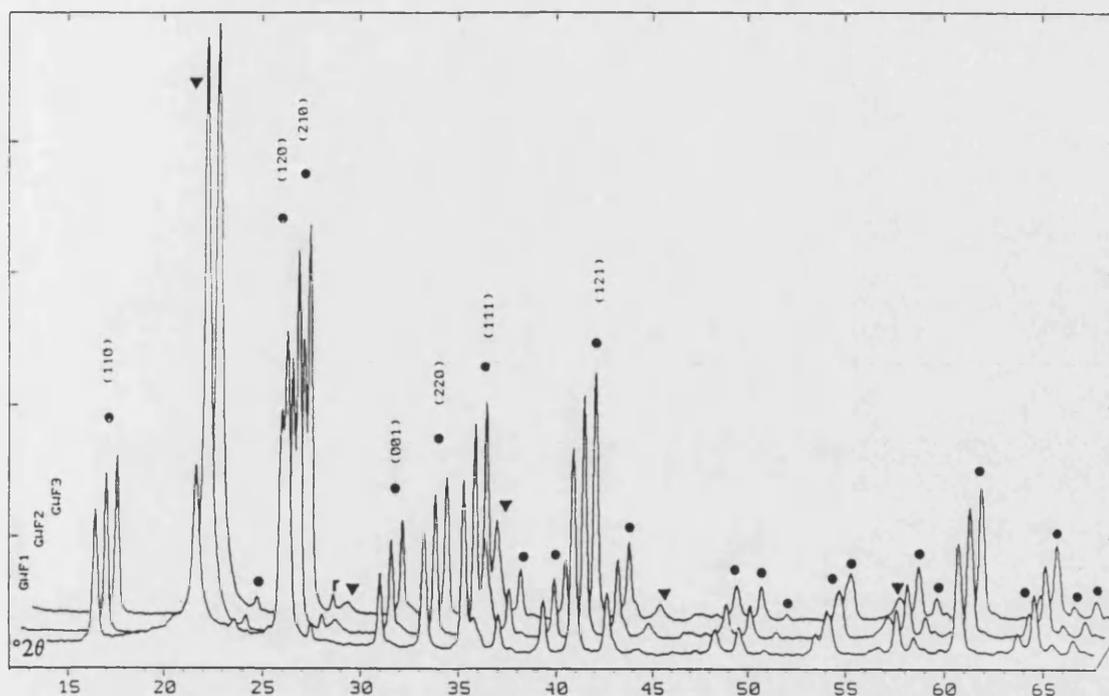


Figura 14. Composición en perspectiva de los difractogramas de las muestras obtenidas a partir de GW a 1300 °C, entre 2 horas (GWF1) y 100 horas de cocción (GWF3). Se dan los índices de las reflexiones de la mullita que han sido objeto de estudio mediante análisis de perfil. *Identificación de fases:* (●) mullita, (▼) cristobalita, (r) rutilo.

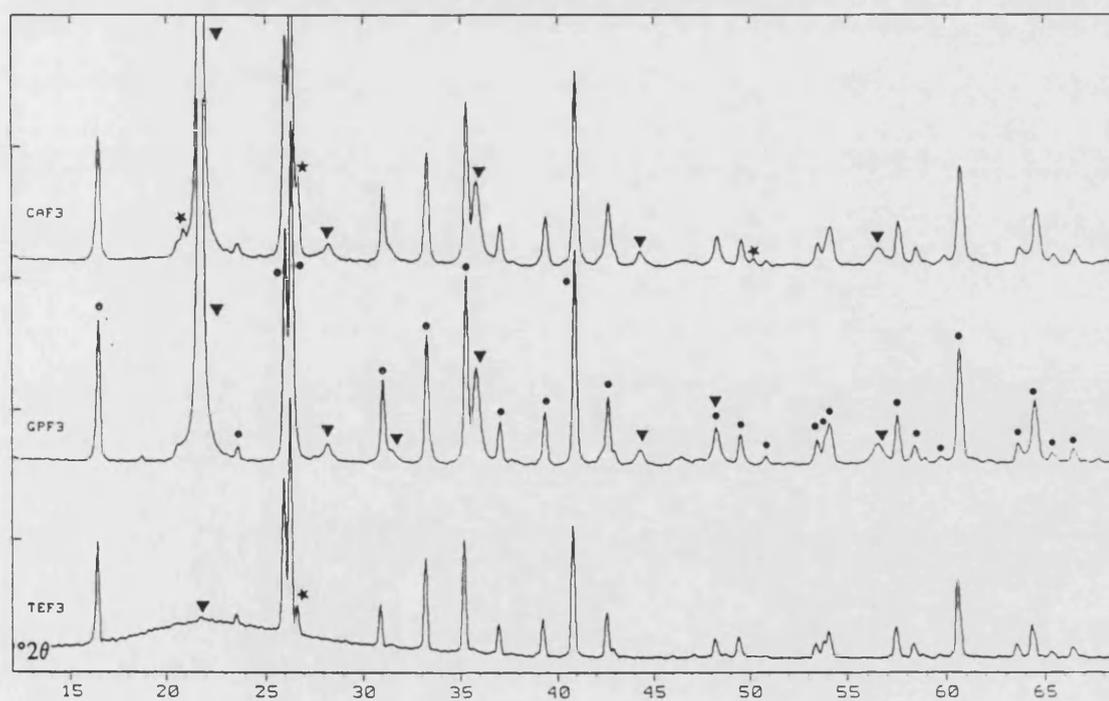


Figura 15. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de TE, GP y CA a 1300 °C y con 90 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (★) cuarzo, (▼) cristobalita.

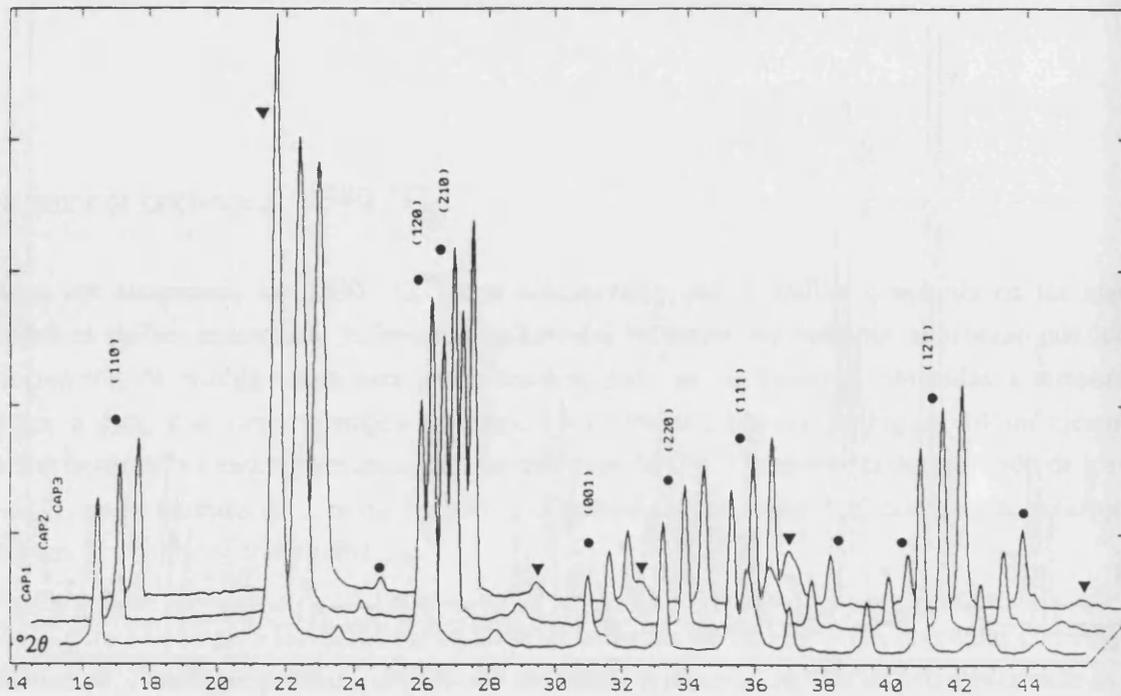


Figura 16. Evolución mineralógica isotérmica a 1500 °C. Como ejemplo se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas a partir de CA con 2, 50 y 90 horas de cocción (CAP1, CAP2 y CAP3 respectivamente). Se dan los índices de las principales reflexiones de la mullita. *Identificación de fases:* (●) mullita, (▼) cristobalita.

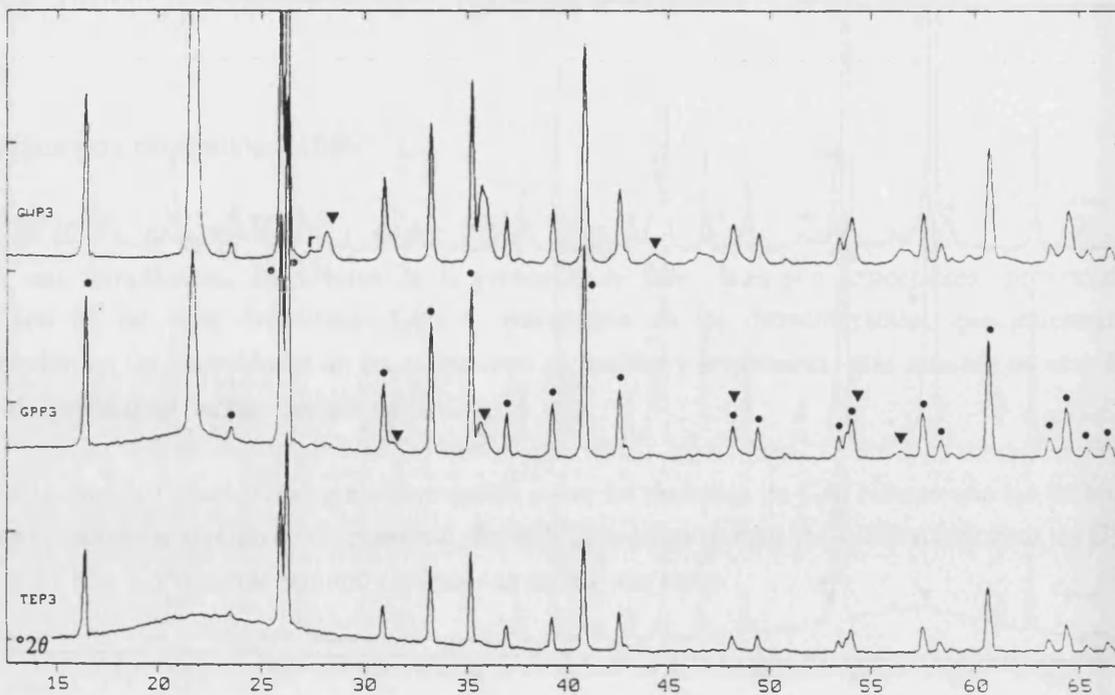


Figura 17. Difractogramas de las muestras obtenidas a partir de TE, GP y GW a 1500 °C y con 90 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (▼) cristobalita, (r) rutilo.

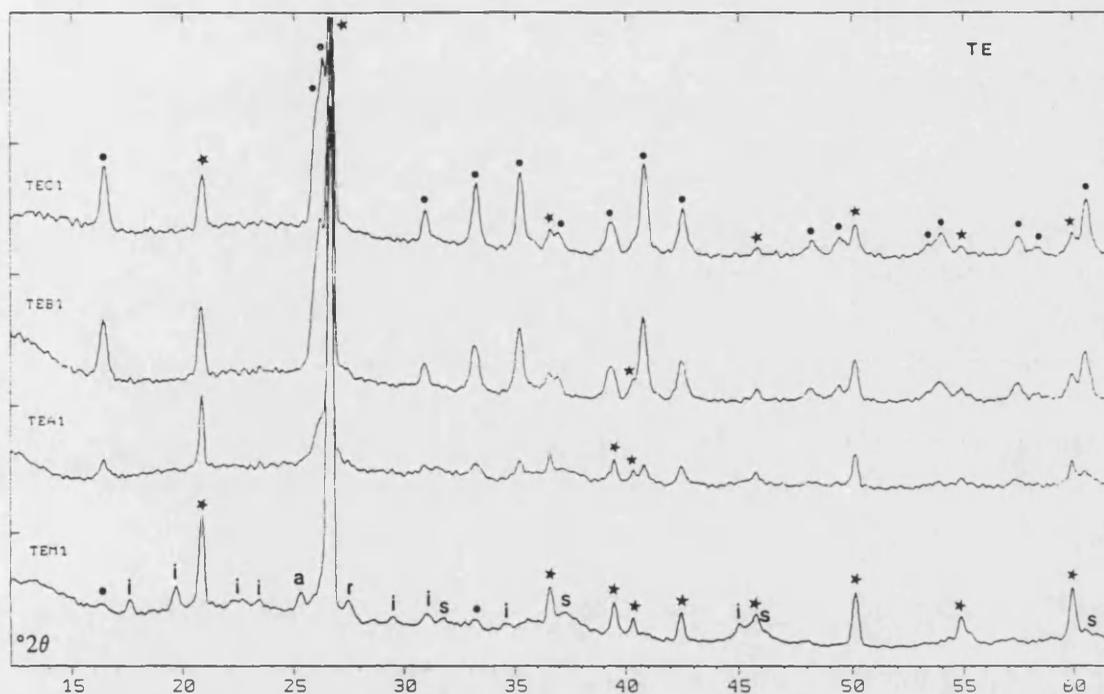


Figura 18. Evolución térmica del caolín TE entre 995 (TEM1) y 1150 °C (TEC1). Los difractogramas corresponden a muestras obtenidas con 2 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (★) cuarzo, (i) illita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ - Al_2O_3 .

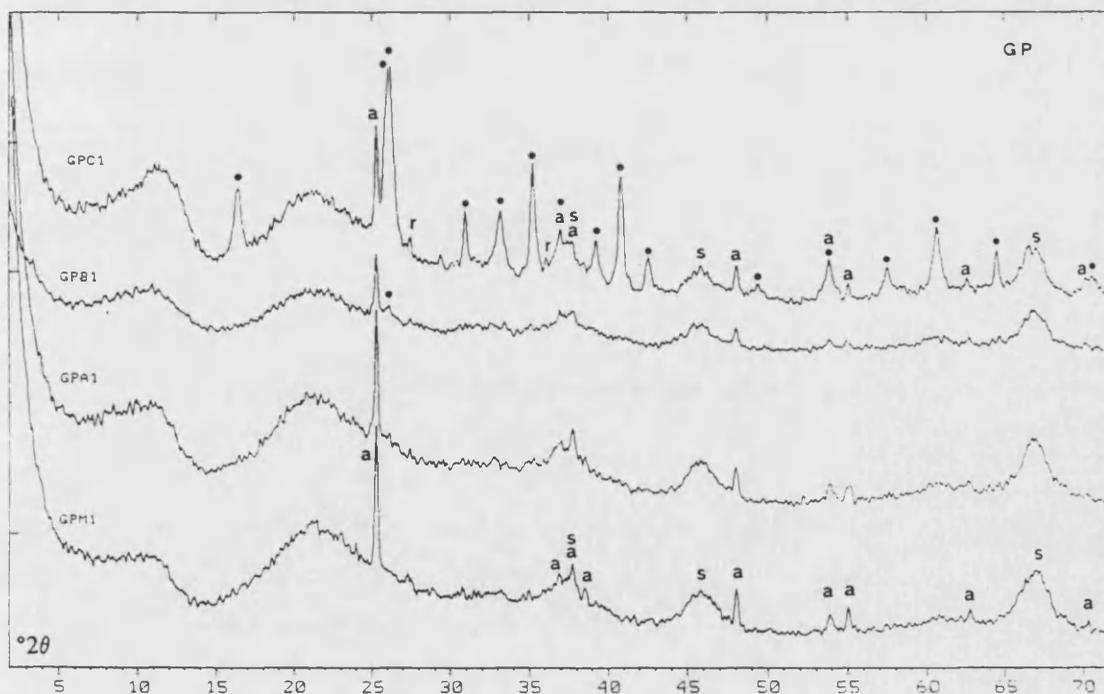


Figura 19. Evolución mineralógica del caolín GP con la temperatura entre 995 (GPM1) y 1150 °C (GPC1). Difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas con 2 horas de cocción. *Identificación de fases:* (●) mullita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ - Al_2O_3 .

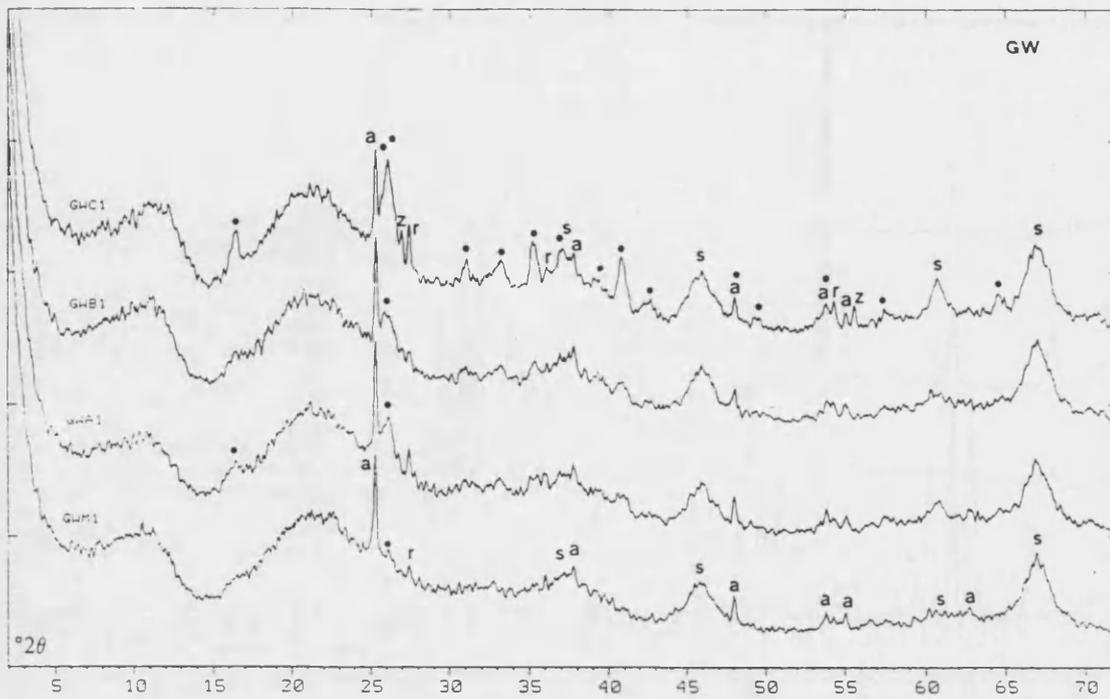


Figura 20. Evolución mineralógica del caolín GW con la temperatura entre 995 (GWM1) y 1150 °C (GWC1). Difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas con 2 horas de cocción. *Identificación de fases:* (•) mullita, (a) anatasa, (r) rutilo, (s) γ - Al_2O_3 , (z) zircón.

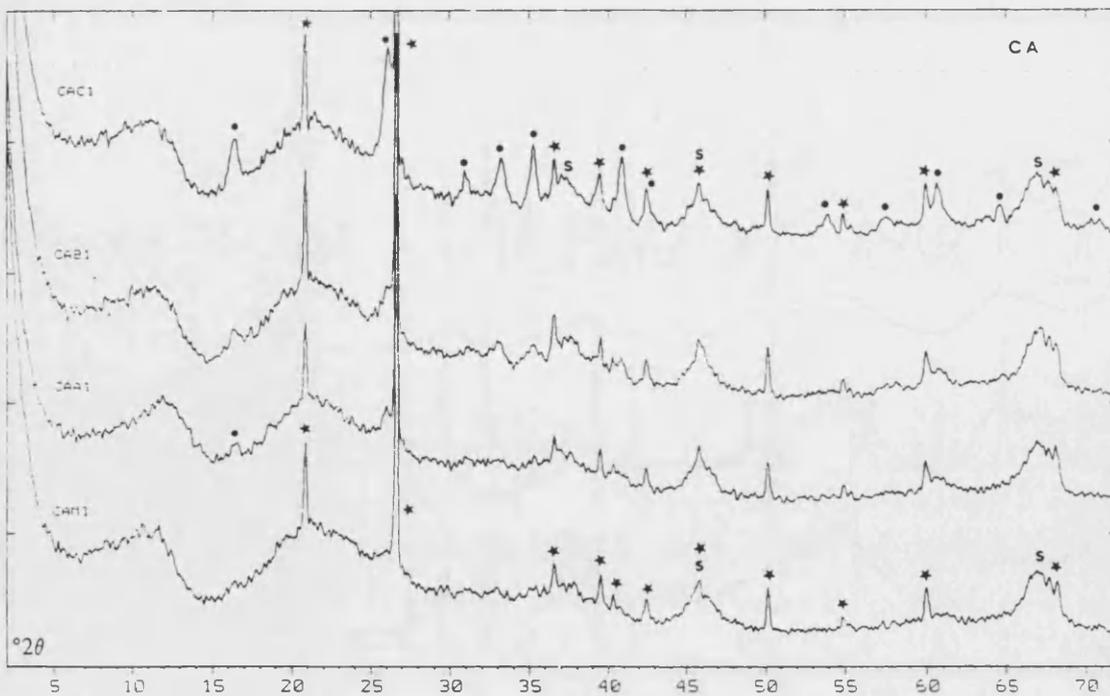


Figura 21. Transformación térmica del caolín CA entre 995 (CAM1) y 1150 °C (CAC1). Difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas con 2 horas de cocción. *Identificación de fases:* (•) mullita, (★) cuarzo, (s) γ - Al_2O_3 .

Para finalizar, en las Figuras 18 a 21 se presenta la evolución que experimentan los distintos caolines con la temperatura, entre 995 y 1150 °C. Del examen de estas figuras, se concluye que los tres caolines GP, CA y GW -cuyas composiciones son muy parecidas- siguen una evolución similar, y diferente de la que se observa en TE.

En estos tres caolines, la aparición de mullita se produce de forma brusca a 1150 °C, si bien GW y CA, que contienen caolinitas de mayor cristalinidad, dan indicios de mullita primaria a temperaturas inferiores, lo que parece estar de acuerdo con las observaciones de otros autores sobre este aspecto, ya comentadas en el capítulo I (D.4).

B.1.b. Otras muestras.

Respecto a las muestras de mullitas de alta temperatura obtenidas por otros métodos (grupo B) y de mullitas naturales (grupo C), los difractogramas correspondientes se encuentran en las Figuras 22-23 y 24-27 respectivamente. Para estas últimas, que presentan un gran número de fases cristalinas, puede encontrarse un resumen de la composición mineralógica en la Tabla V.

En las mullitas obtenidas a partir de mezclas (caolinita + α -Al₂O₃) puede apreciarse sobre los registros rápidos de DRX que la muestra AL-S presenta una baja cristalinidad, si se compara con las otras dos muestras del grupo B. Si se considera visualmente el aspecto de los difractogramas, la mullita más cristalina correspondería a la muestra AL-R (1600 °C, 4 h) ocupando en este sentido una posición intermedia la muestra AL-Q. Estas apreciaciones se confirman más adelante mediante los parámetros microestructurales de tamaño calculados para estas muestras. Por otra parte, la reacción completa entre α -Al₂O₃ y el SiO₂ que proviene de la caolinita, sólo parece haberse producido en la muestra AL-S, obtenida a 1650 °C (4 h) a juzgar por los indicios de corindón que se aprecian en los difractogramas de las otras muestras (se detecta débilmente el pico más intenso del corindón).

En las muestras obtenidas por calcinación de cianita (Figura 23) los difractogramas indican una transformación incompleta (cianita \Rightarrow mullita) a 1350 °C (4 h) en la muestra CI-G, de tal modo que algunas de las reflexiones de mullita consideradas para en el análisis microestructural solapan con picos de cianita. La reflexión 220 de la mullita coincide con un pico intenso de cianita, afectando esta circunstancia a los parámetros microestructurales obtenidos para esta reflexión (Tabla 13c). En el registro de la muestra CI-R han desaparecido los picos de cianita, lo que indica una transformación completa a 1600 °C. La presencia de débiles picos de corindón en el registro de ambas muestras puede atribuirse a las impurezas de alúmina que acompañan a la cianita natural. Del mismo modo la ausencia de cristobalita hay que atribuirla a la presencia de mica en el material de partida.

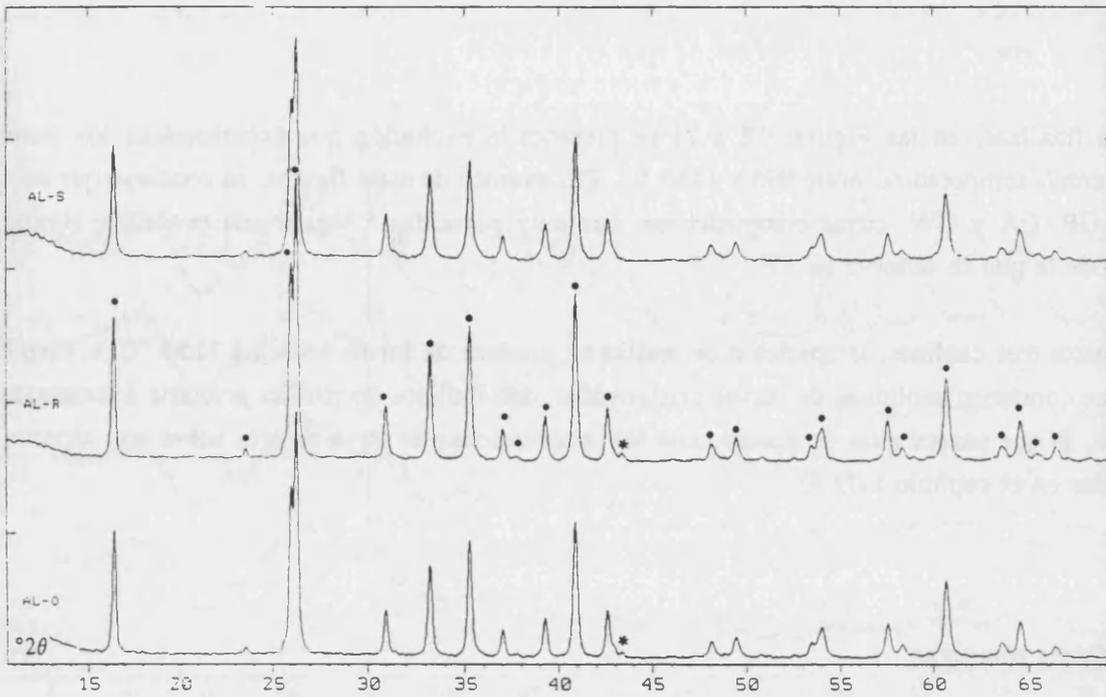


Figura 22. Difractogramas correspondientes a mullitas de alta temperatura obtenidas a partir de mezclas de (caolinita + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Temperaturas de síntesis: 1550 °C (AL-Q), 1600 °C (AL-R) y 1650 °C (AL-S). *Identificación de fases:* (•) mullita, (*) corindón.

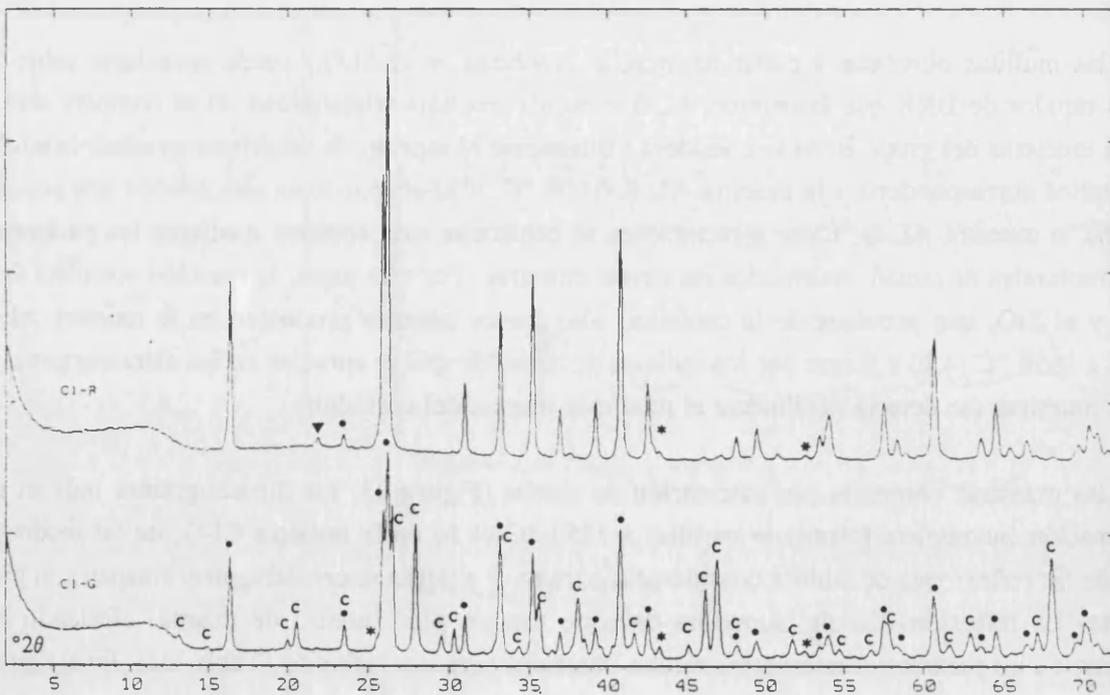


Figura 23. Difractogramas correspondientes a las muestras de cianita calcinada a 1350 °C y 1600 °C (CI-G y CI-R respectivamente). *Identificación de fases:* (•) mullita, (c) cianita, (*) corindón, (▼) cristobalita.

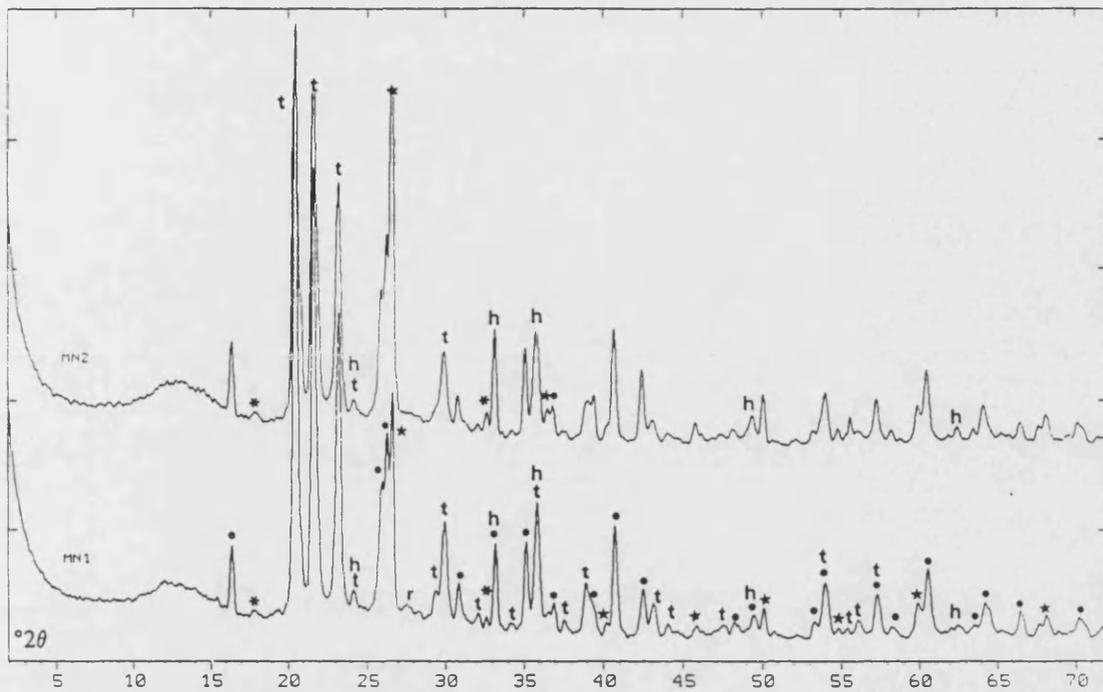


Figura 24. Difractogramas correspondientes a las mullitas naturales MN1 y MN2. Identificación de fases: (•) mullita, (h) hematites, (★) cuarzo, (*) pseudobrookita, (t) tridimita, (r) rutilo.

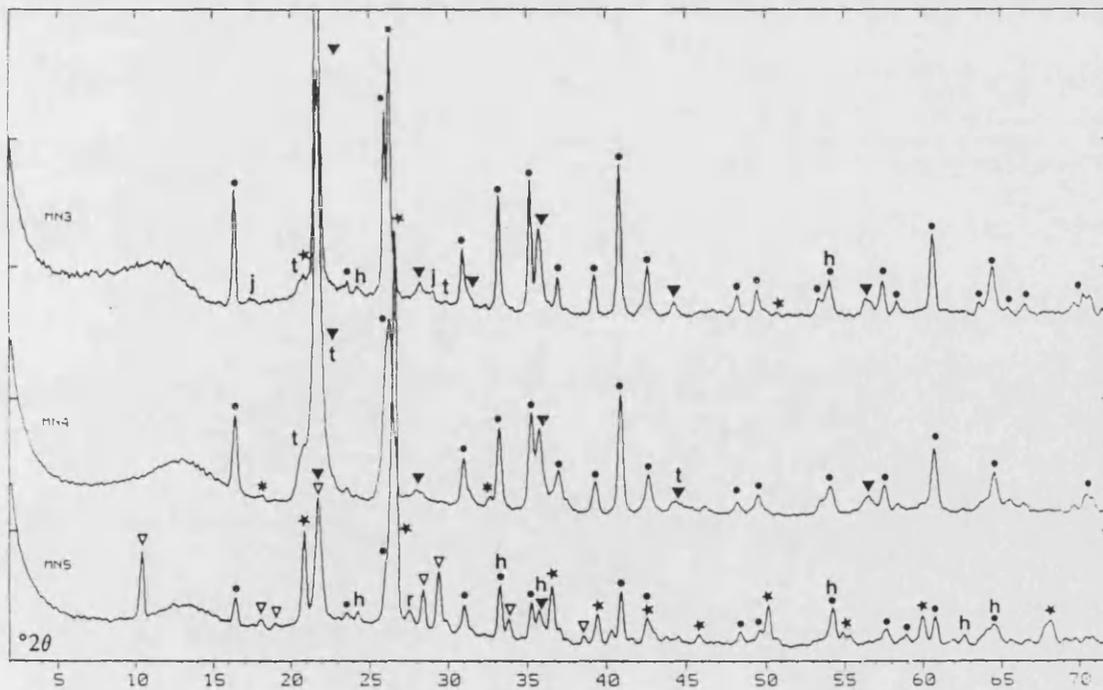


Figura 25. Difractogramas correspondientes a las mullitas naturales MN3, MN4 y MN5. Identificación de fases: (•) mullita, (h) hematites, (★) cuarzo, (*) pseudobrookita, (t) tridimita, (r) rutilo, (▼) cristobalita, (▽) cordierita, (j) jarosita.

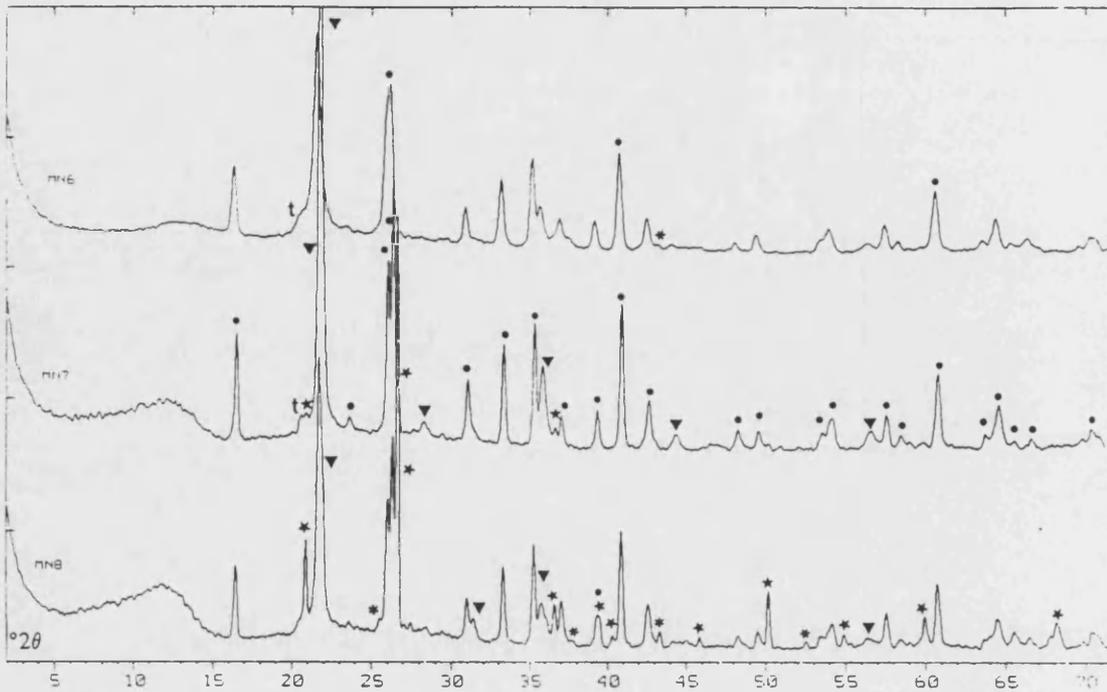


Figura 26. Difractogramas correspondientes a las mullitas naturales MN6, MN7 y MN8. *Identificación de fases:* (●) mullita, (★) cuarzo, (t) tridimita, (▼) cristobalita, (*) corindón.

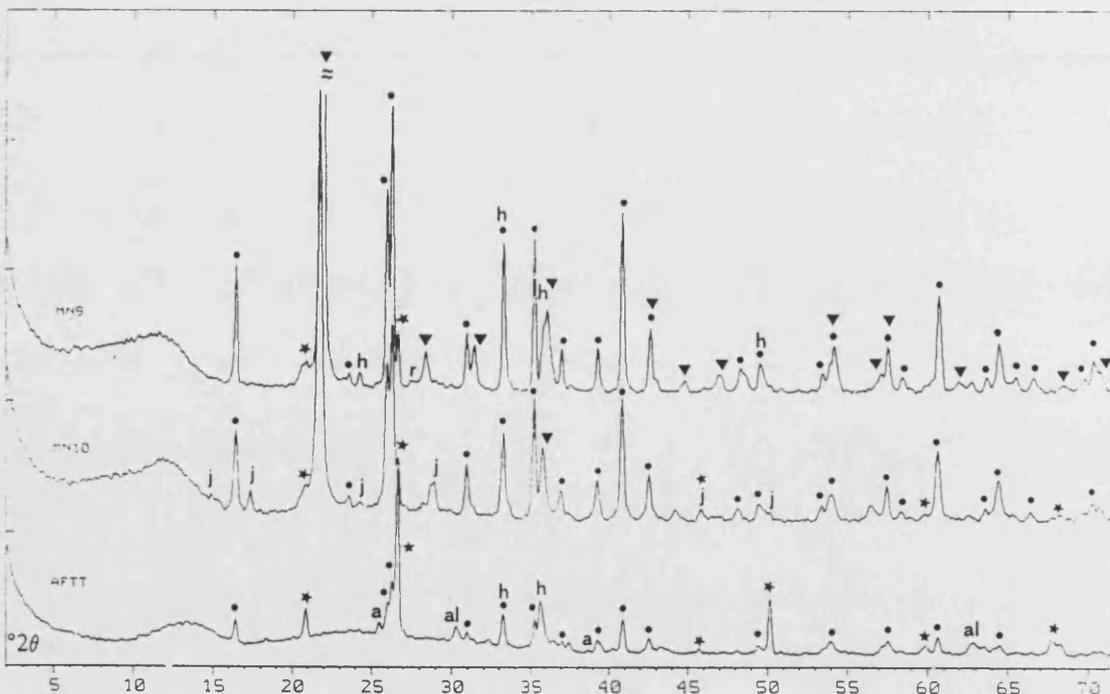


Figura 27. Difractogramas correspondientes a las mullitas naturales MN9, MN10 y AFTT. *Identificación de fases:* (●) mullita, (h) hematites, (★) cuarzo, (r) rutilo, (▼) cristobalita, (j) jarosita, (a) anhidrita, (al) alunita.

Tabla V. Cuadro-resumen de la identificación mineralógica efectuada en las mullitas naturales estudiadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN												COLOR
	M	Q	T	Cr	H	R	Pb	Cd	J	A	Al	C	
MN1	+	+	+		*	*	*						gris claro
MN2	+	+	+		*		*						gris claro
MN3	+	+	*	+	*				*				beige
MN4	+		*	+			*						marrón claro
MN5	+	+		+	*	*		+					marrón oscuro
MN6	+		*	+								*	beige
MN7	+	+	*	+									gris claro
MN8	+	+		+								*	ocre claro
MN9	+	+		+	+	*							beige
MN10	+	+		+					+				marrón claro
AFTT	+	+			*					+	+		gris claro

Estimación del contenido: (+) abundante, (*) presente. Identificación: (M) mullita, (Q) cuarzo, (T) tridimita, (Cr) cristobalita, (H) hematites, (R) rutilo, (Pb) pseudobrookita, (Cd) cordierita, (J) jarosita, (A) anhidrita, (Al) alunita, (C) corindón.

B.2. Estimación relativa de la cantidad de mullita presente en las muestras estudiadas.

El examen de los difractogramas correspondientes a las muestras del grupo A -comentados en el apartado anterior- indica que, considerando idénticas condiciones de calcinación, el grado de formación de mullita está determinado por el material de partida. Esta observación se deduce de las diferencias encontradas en las intensidades de los picos de mullita.

En la calcinación isotérmica de un determinado caolín, las reflexiones correspondientes a la mullita aumentan de intensidad, a la vez que los perfiles tienden a estrecharse. Todo ello indica un proceso de formación de mullita unido al crecimiento cristalino de núcleos previamente formados. De acuerdo con las evidencias que muestran los registros de DRX, este proceso conduce finalmente a una cantidad de

mullita que está determinada por las características del caolín inicial, al menos a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de nuestra investigación se centra en el análisis de los parámetros microestructurales de la mullita, no se ha considerado necesario cuantificar esta fase en las muestras estudiadas. Este análisis permitirá, principalmente en el caso de las muestras del grupo A, obtener información sobre los procesos de crecimiento cristalino que se producen en calcinaciones isotérmicas de caolines, y en este sentido el conocimiento de la cantidad de mullita presente en las distintas muestras, no es un dato esencial.

No obstante, es conveniente considerar la información suministrada por los registros de DRX con el fin de evaluar, en términos relativos, el diferente grado de formación de mullita en las muestras estudiadas. Esto permitirá determinar de modo aproximado la influencia que ejercen las características del caolín sobre el proceso de formación de mullita.

Con esta finalidad, se han tabulado las intensidades integradas correspondientes a la reflexión 110 de la mullita para las distintas muestras estudiadas. Esta reflexión es apropiada para ello puesto que se encuentra aislada en los difractogramas. Los datos, que aparecen en la Tabla VI, se han obtenido a partir de los registros lentos destinados al análisis microestructural. Se han considerado también las muestras de los grupos B y C.

Con relación a las muestras del grupo A, los datos de la Tabla VI permiten evaluar de un modo cuantitativo las diferencias existentes entre muestras procedentes de distintos caolines, y que ya han sido objeto de comentario en el apartado anterior. Considerando sólo las muestras obtenidas con 2 h de calcinación, puede apreciarse la influencia de la temperatura sobre el proceso de formación de mullita (Figura 28, inferior). Puede comprobarse que entre los 1150 y los 1300 °C (series C1 y F1) se produce un brusco aumento en la cantidad de mullita formada, para los cuatro caolines de partida, coincidiendo con la superación del segundo pico exotérmico en los diagramas de ATD.

Por otra parte, si examinamos los datos correspondientes a cada una de las calcinaciones isotérmicas, podemos observar el efecto del tiempo de cocción sobre la formación de mullita. Este efecto, en general, se traduce en un incremento en el valor medido de I_{110} , y por tanto en un aumento de la cantidad de mullita formada. No obstante, según la temperatura, el efecto de esta variable es diferente. Si nos centramos en las muestras de CA, GW y GP, para 1150 °C se aprecia un brusco aumento en el valor de I_{110} entre las 2 y las 50 h de calcinación. Este aumento parece indicar, teniendo en cuenta el contenido calculado de Al_2O_3 de las mullitas (apartado D), la formación de mullita secundaria provocada por el tiempo de calcinación, a una temperatura cercana a la del segundo pico exotérmico de la caolinita. A temperaturas inferiores a 1150 °C, aunque no puede descartarse un proceso similar, los datos relativos al % Al_2O_3 pueden también interpretarse considerando que el tiempo de calcinación estabiliza la mullita primaria, cuya composición se hace cada vez más cercana a la estequiométrica.

A 1300 y a 1500 °C, una vez producida la formación de mullita secundaria, los datos indican que en las muestras de CA, GW y GP, la cantidad de mullita formada es similar y cercana al máximo posible (Figura 29). Con tiempos de calcinación superiores a las 2 h, la variación en las intensidades es pequeña, pudiendo aumentar o disminuir. En este último caso, los datos parecen reflejar episodios de disolución de mullita en presencia de fase vítrea. En las muestras de TE, este proceso de disolución resulta más evidente a 1500 °C, como se comprueba comparando las intensidades de estas muestras con las correspondientes a 1300 °C.

El efecto que tiene la composición química y mineralógica del caolín inicial sobre el grado de formación de mullita, puede comprobarse comparando los datos de las muestras de TE con el resto. El elevado contenido en illita que presenta este caolín justifica la menor temperatura requerida para la formación de mullita, así como los pequeños valores de I_{110} que alcanzan estas muestras, cuyo máximo se obtiene a 1100 °C (100 h).

Así, a 995 °C el único caolín que da lugar a mullita en cantidad apreciable es TE, aunque con tiempos de calcinación muy largos. A 1050 °C, este caolín forma mullita en cantidad superior a las muestras procedentes de GP, CA y GW en las series A1, A2, A3, A4 y A5. Sin embargo, en la serie de muestras A6 (1000 h) se invierte esta tendencia, tal y como se deduce del notable aumento en la intensidad integrada que se da entre las 600 h y las 1000 h para las muestras de GP, CA y GW. Por otra parte, entre estas muestras parece apreciarse el siguiente orden entre los caolines iniciales según la cantidad de mullita formada: GP > CA > GW. Este orden se mantiene, en general, a 1150 °C.

La observación realizada sobre las muestras de 1300 y 1500 °C del grupo A, puede aplicarse a las muestras AL-Q, AL-R y AL-S, para las que se aprecia una disminución en la cantidad de mullita formada entre los 1550 °C (AL-Q) y los 1600 °C (AL-R). Respecto a las muestras CI-G y CI-R, los datos confirman que a 1350 °C (CI-G) la transformación cianita \Rightarrow mullita no se ha completado, dado el notable incremento que se observa en el valor de I_{110} al pasar a 1600 °C (CI-R).

Con relación a las mullitas naturales, se aprecia, a juzgar por los datos de la Tabla VI, una cierta dispersión en el contenido en mullita de las muestras. Destacan, MN9 y MN10 como aquellas muestras que contienen una mayor cantidad de mullita.



Tabla VI. Intensidades integradas de las muestras estudiadas correspondientes a los registros lentos de DRX de la reflexión 110 de la mullita.

MUESTRA	I ₁₁₀ (cps)						
TEM5	38.1	GPM5	-	GWM5	-	CAM5	-
TEM6	49.0	GPM6	1.8	GWM6	-	CAM6	-
TEM7	54.1	GPM7	8.7	GWM7	5.0	CAM7	8.16
TEA1	13.6	GPA1	-	GWA1	-	CAA1	6.1
TEA2	34.3	GPA2	3.2	GWA2	6.0	CAA2	8.2
TEA3	37.1	GPA3	11.6	GWA3	16.7	CAA3	17.6
TEA4	58.6	GPA4	12.8	GWA4	7.0 *	CAA4	19.6
TEA5	59.7	GPA5	45.2	GWA5	19.2	CAA5	37.8
TEA6	59.6	GPA6	67.3	GWA6	34.1	CAA6	64.2
TEB1	34.8	GPB1	-	GWB1	4.3	CAB1	15.0
TEB2	35.6	GPB2	19.8	GWB2	7.3	CAB2	53.9
TEB3	68.7	GPB3	44.9	GWB3	49.0	CAB3	74.0
TEC1	35.4	GPC1	43.6	GWC1	22.0	CAC1	33.8
TEC2	48.0	GPC2	109.2	GWC2	101.4	CAC2	110.1
TEC3	63.9	GPC3	117.0	GWC3	113.3	CAC3	114.9
TEF1	62.5	GPF1	97.7	GWF1	99.6	CAF1	98.0
TEF2	61.3	GPF2	96.7	GWF2	104.4	CAF2	99.6
TEF3	59.9	GPF3	99.2	GWF3	102.3	CAF3	93.5
TEP1	57.1	GPP1	103.7	GWP1	107.6	CAP1	99.4
TEP2	59.6	GPP2	100.1	GWP2	97.8	CAP2	99.5
TEP3	55.0	GPP3	98.5	GWP3	108.8	CAP3	100.7
AL-Q	101.7	CI-R	144.7	MN4	45.7	MN8	43.5
AL-R	89.1	MN1	25.4	MN5	15.2	MN9	68.1
AL-S	92.2	MN2	25.6	MN6	56.7	MN10	58.9
CI-G	83.7	MN3	51.7	MN7	55.9	AFTT	14.0

(*) este dato resulta anómalo debido a que el perfil de la reflexión está afectado por la presencia de material amorfo.

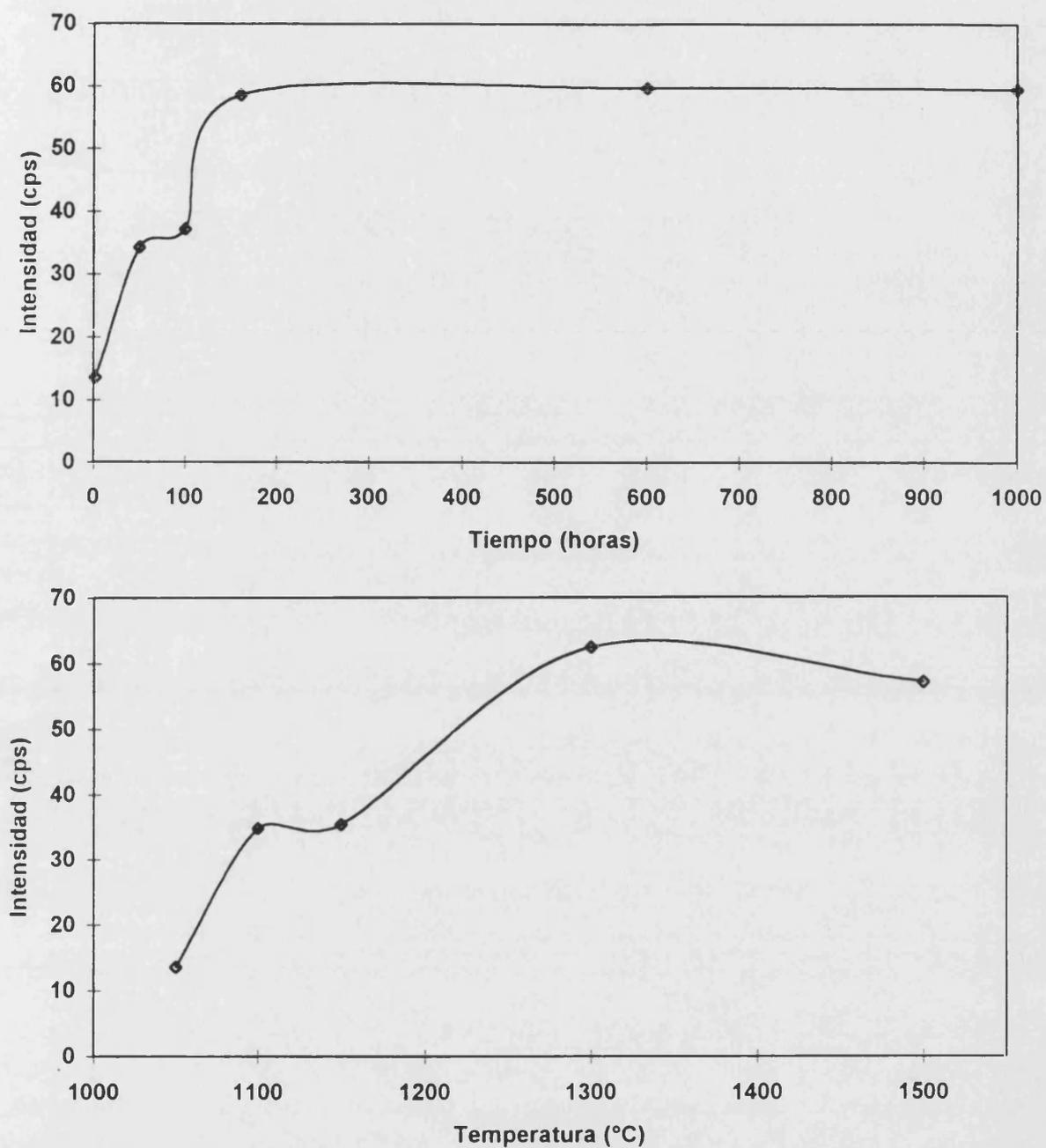


Figura 28. Estimación del grado de formación de mullita (muestras de TE). Influencia del tiempo en la calcinación a 1050 °C (arriba), y efecto de la temperatura sobre las muestras calcinadas durante 2 h (abajo).

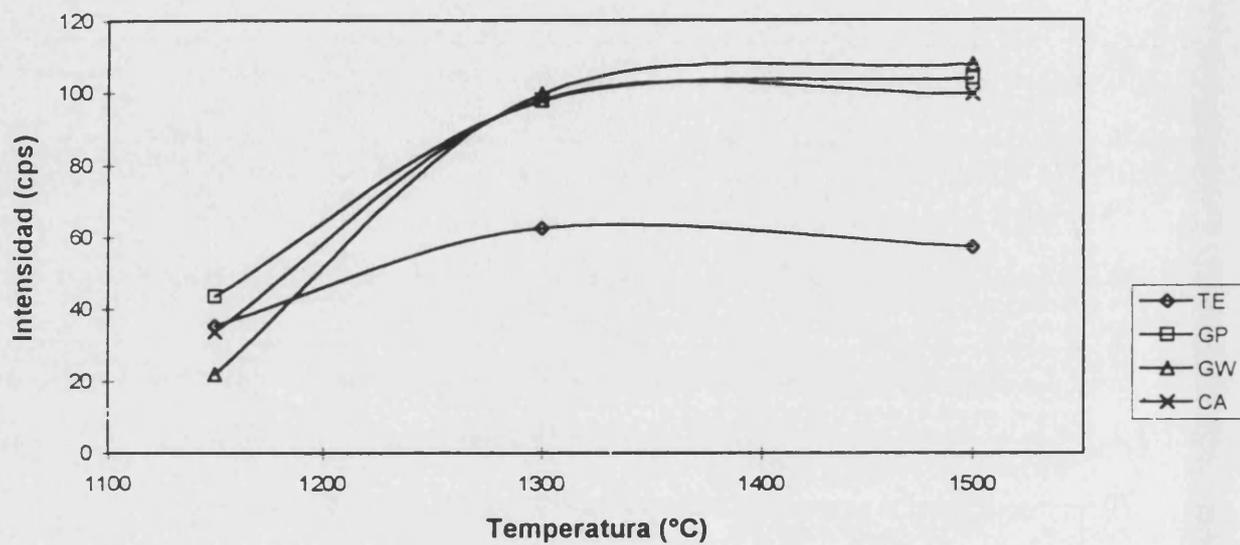


Figura 29. Detalle de la variación de I_{110} entre 1150 y 1500 °C para las muestras calcinadas durante 2 h a las temperaturas indicadas.

C. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS.

C.1. Consideraciones previas.

Como ya se ha indicado, el análisis de perfil de las reflexiones de mullita seleccionadas se ha realizado sobre los registros lentos de DRX obtenidos sobre las muestras de polvo desorientado. Para llevar a cabo este análisis se ha utilizado como paso previo el programa FIT, que opera sobre los ficheros *RAW* correspondientes a los registros y permite realizar un ajuste de los perfiles de difracción a funciones analíticas. Los resultados del ajuste pueden ser almacenados en ficheros *DIF*, y ser empleados posteriormente (véase esquema del procedimiento en el capítulo V, F.1).

El programa FIT permite el ajuste a varias funciones analíticas (Gauss, Lorentz, pseudo-Voigt, Pearson VII, etc), y el diferente comportamiento de los índices de ajuste de las principales de estas funciones al ser utilizadas en las muestras de este trabajo se examinan más adelante (apartado C.4).

En este apartado vamos a considerar algunos aspectos generales relacionados con el procedimiento de análisis microestructural que se ha seguido.

Elección de las condiciones de medida en la obtención de los registros lentos.

Ya se ha indicado al hablar de los métodos de análisis de perfil, que los picos de difracción han de estar bien definidos y ser relativamente intensos para poder operar sobre ellos. En nuestro caso, las mullitas de baja temperatura (en particular aquellas obtenidas a 995 y 1050 °C) desarrollan, en general, unas reflexiones muy débiles. Esta circunstancia ha obligado a emplear unas condiciones de medida (con el difractómetro operando en modo discontinuo) basadas en: a) pasos muy pequeños, y b) tiempos de paso muy largos.

Con el fin de determinar las condiciones de medida más aceptables, se llevó a cabo el ensayo que recoge la Tabla VII sobre muestras procedentes del caolín TE. Se registraron las reflexiones 110 y 220 de la mullita con tiempos de paso variables, manteniendo siempre un paso de $0.005^\circ 2\theta$. (El empleo de rendijas de 1° obedece a las mismas razones apuntadas más arriba).

En la Tabla VII se indican los valores del índice de acuerdo R_{pr} para distintas funciones analíticas. Los ajustes corresponden a los registros de difracción sin efectuar sobre ellos modificación alguna (como eliminación de $K\alpha_2$, suavizado del perfil, etc.). Como puede verse, el índice de acuerdo mejora claramente al aumentar el tiempo de registro por paso en modo discontinuo, para cualquiera de las tres funciones empleadas.

Si consideramos que el pequeño valor numérico de R_{pr} puede ser indicativo de un perfil de difracción bien definido, concluiremos que se requieren tiempos muy largos para obtener registros aceptables (incluso mayores de 36 segundos por paso). Sin embargo, no pueden dejarse de lado condicionantes externos, como la disponibilidad, limitada en el tiempo, del equipo de difracción.

Por estos motivos, teniendo en cuenta la gran cantidad de muestras a tratar y las limitaciones del equipo de difracción empleado, se decidió finalmente emplear un tiempo de 36 s por paso. Esto implica una velocidad de registro de 2 horas/ $^{\circ}2\theta$. Con tal velocidad la obtención del registro lento de las reflexiones 110 y 220 de una muestra dada, por ejemplo, requiere un mínimo de 8 horas de empleo del difractómetro.

Estas condiciones se han empleado en las muestras de mullita de baja temperatura (hasta 1150 $^{\circ}\text{C}$) y en las mullitas naturales. Para las mullitas de alta temperatura (a partir de 1300 $^{\circ}\text{C}$) se redujo el tiempo de registro por paso a 25 s, ya que las reflexiones son, en estas muestras, considerablemente más intensas.

Tabla VII. Influencia de las condiciones de medida (tiempo de paso) en la bondad de los ajustes. Se indica el factor R_{pf} (%).

Muestra	<i>hkl</i>	Función	T ₁	T ₂	T ₃
TEB1	110	G	15.86	11.69	8.92
		L	17.27	9.94	6.13
		pV	15.85	9.16	5.20
TEB2	110	G	14.91	11.41	11.07
		L	12.35	9.20	7.96
		pV	12.05	8.50	7.20
TEC1	110	G	15.77	12.58	10.05
		L	13.19	8.58	6.40
		pV	13.29	8.51	5.64
TEC1	220	G	18.47	*	11.89
		L	14.15	*	5.53
		pV	14.66	*	6.37
TEC2	110	G	15.85	13.22	13.03
		L	13.18	9.39	9.29
		pV	12.91	8.98	8.82
TEC2	220	G	16.26	8.11	6.38
		L	12.29	7.87	6.44
		pV	12.12	6.53	4.53

G: Gauss, L: Lorentz, pV: pseudo-Voigt, (*): no hay datos.

Condiciones de medida: modo discontinuo con un paso de $0.005^\circ 2\theta$ y tiempos variables \Rightarrow

T₁ = 3 s, T₂ = 9 s, y T₃ = 36 s. (Rendijas: I,II,III = 1° ; IV = 0.15°)

Características del patrón utilizado en el análisis microestructural.

La obtención de los parámetros microestructurales de un material mediante procedimientos de análisis de perfil requiere el empleo de un patrón para cuantificar el ensanchamiento de los picos de difracción producido por efectos instrumentales. En nuestro caso se ha utilizado un único patrón en todos los análisis efectuados, de tal manera que los parámetros microestructurales obtenidos a partir de distintos materiales puedan confrontarse directamente. De esta forma el factor *ensanchamiento instrumental*, cuantificado por el patrón, permanece controlado al ser igual para todas las muestras.

El patrón escogido para este fin ha sido una mullita pura de alta temperatura (1700 °C, 2 horas de cocción) libre de fase vítrea por lavado ácido. Este material ha sido suministrado por el Instituto de Cerámica y Vidrio (Arganda del Rey, Madrid), y puede considerarse que reúne las características deseables para este tipo de productos estándar, ya comentadas en el capítulo anterior.

Sobre el patrón empleado, denominado MSTD, se han obtenido los registros lentos correspondientes a las mismas reflexiones estudiadas en las mullitas de este trabajo. Las condiciones de medida han sido idénticas a las de las *mullitas problema* (salvo el tiempo de paso, que ha sido de 25 s para MSTD y de 36 s para las mullitas de baja temperatura). En la Figura 30 se recoge el difractograma rápido del patrón MSTD entre 2 y 72 °2 θ , sobre el cual se indican con un asterisco (*) aquellas reflexiones que han sido objeto de análisis en esta investigación.

En la Tabla VIII se recogen los parámetros característicos del perfil de los picos registrados para el patrón MSTD, obtenidos mediante el programa FIT. Se dan además los datos calculados al aplicar las ecuaciones del método de la función de Voigt sobre los parámetros de perfil observados. Estos datos (componentes de Cauchy y de Gauss de la anchura integral) serán empleados en el análisis de Voigt que se ha realizado sobre cada una de las muestras estudiadas.

Para la determinación de los parámetros microestructurales correspondientes a la dirección [110], se han utilizado los perfiles de las reflexiones 110 y 220 de MSTD modelados mediante una función sP7, tanto al aplicar el método de Warren y Averbach como el de la función de Voigt. En esta elección se han tenido en cuenta los mejores índices de acuerdo obtenidos con esta función, considerando al respecto que su empleo permite cuantificar de forma más precisa la contribución instrumental al ensanchamiento. No obstante, en el tratamiento mediante el método de Warren y Averbach de las muestras de alta temperatura, se han utilizado los perfiles de las reflexiones 110 y 220 modelados mediante una función pseudo-Voigt, por las razones que se comentan más adelante (página 216).

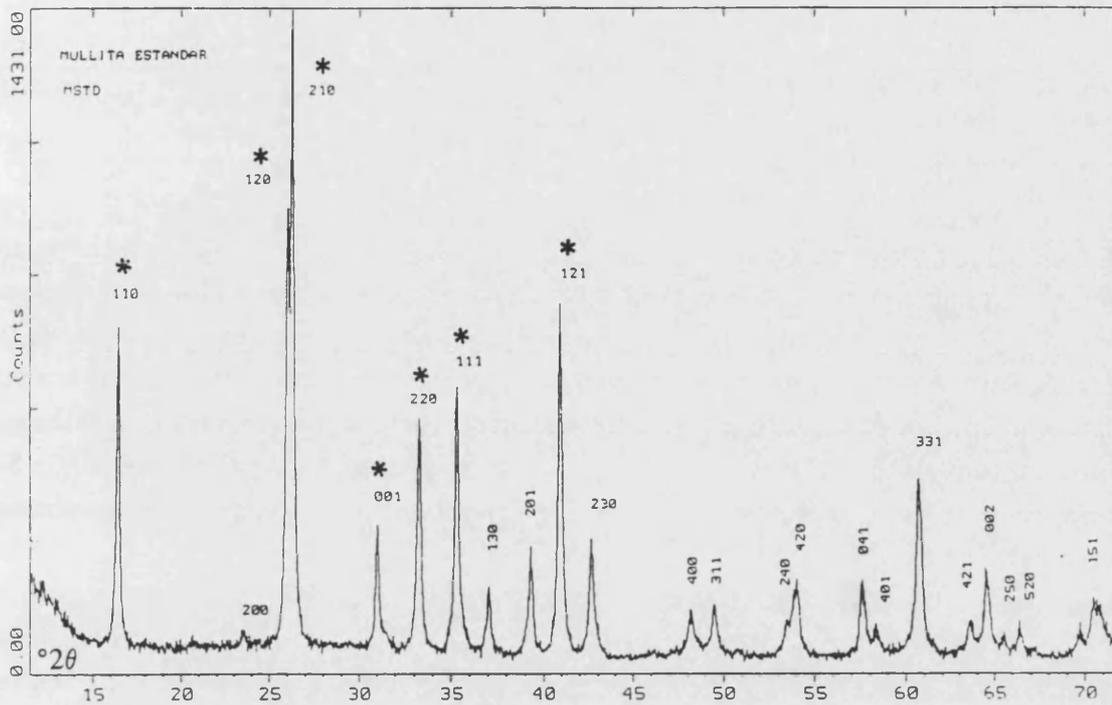


Figura 30. Difractograma de polvo correspondiente a la mullita estándar (MSTD).

Tabla VIII. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de los registros lentos de MSTD.

hkl	FAP- R_{pf} (%)	$2\theta_{obs}$	β_h	FWHM _b	Φ	β_{hc}^*	β_{hg}^*
110	sP7-3.69	16.443	0.1560	0.1134	0.7269	0.1144	0.0709
110	pV-12.60	16.425	0.1635	0.1198	0.7328	0.1169	0.0770
120	pV-5.14[2]	25.999	0.1785	0.1277	0.7154	0.1371	0.0751
210	pV-5.14[2]	26.259	0.1480	0.1050	0.7097	0.1163	0.0596
001	sP7-4.47	30.984	0.1255	0.0942	0.7507	0.0828	0.0653
220	sP7-3.59	33.224	0.1302	0.0971	0.7456	0.0880	0.0660
220	pV-6.34	33.218	0.1367	0.0989	0.7233	0.1018	0.0607
111	sP7-2.58	35.270	0.1290	0.0968	0.7503	0.0853	0.0670
121	pV-3.68	40.899	0.1644	0.1193	0.7255	0.1213	0.0740

Funciones analíticas: pV = pseudo-Voigt, sP7 = split-Pearson VII.

(*) β_{hc} y β_{hg} se consideran como la contribución instrumental al ensanchamiento de los perfiles, es decir, son β_{gc} y β_{gg} en la aplicación del método de Voigt de las muestras investigadas.

Elección del conjunto de reflexiones de la mullita consideradas en este estudio.

La aplicación del método de Warren-Averbach (1950) requiere el empleo de dos órdenes de una misma reflexión correspondientes al difractograma del material a estudiar. Los picos han de encontrarse relativamente aislados y ser además lo suficientemente intensos como para permitir el tratamiento de los perfiles de DRX. En el caso de la mullita, las únicas dos reflexiones que pueden ser utilizadas con este fin son la 110 y la 220. Otros pares de picos correspondientes a órdenes de una misma reflexión que ofrece el difractograma de la mullita entre 2 y $72^\circ 2\theta$ son, por ejemplo, 200/400 y 001/002. Sin embargo estas reflexiones no cumplen las condiciones indicadas, como puede comprobarse examinando el difractograma de una mullita bien cristalizada.

Por consiguiente el método de Warren-Averbach ha sido aplicado en todos los casos empleando las reflexiones de la mullita 110 y 220. Esto ha permitido obtener información sobre los parámetros microestructurales de la mullita a lo largo de la dirección [110].

El análisis de estas dos reflexiones de la mullita ha sido complementado mediante el empleo del método de la función de Voigt, cuya principal ventaja estriba en ser un método que sólo precisa de una reflexión. Con este fin se han escogido las reflexiones 120, 210, 001, 111 y 121.

Las dos primeras constituyen las dos reflexiones más intensas de la mullita (95 y 100 respectivamente) y se presentan como dos picos claramente separados en mullitas de alta temperatura, mientras que en el caso de mullitas de baja temperatura o mal cristalizadas, este doblete se presenta como un solo pico. Esta observación -constatada igualmente en este trabajo- ha llevado a algunos autores a considerar que la existencia de un solo pico, en la posición del difractograma correspondiente a las reflexiones 120 y 210, es indicativa de una mullita primaria (o "tetragonal"). Del mismo modo, la aparición del doblete 120/210 a partir de un solo pico ha sido atribuida al paso de una mullita primaria a una mullita secundaria (rómbica).

Este criterio puede ser engañoso en el caso de mullitas poco cristalinas, como las muestras de baja temperatura estudiadas en este trabajo. En estas circunstancias, las reflexiones 120 y 210 originan picos anchos que pueden solapar, confundiéndose así en uno solo. Para intentar resolver situaciones dudosas en registros lentos de las reflexiones 120 y 210, consideramos que los procedimientos de ajuste de perfil son apropiados, ya que permiten la separación de dos picos hipotéticamente solapados. Por ello se decidió el registro de estas reflexiones en las muestras estudiadas.

La reflexión 001 se ha considerado apropiada para el análisis de perfil debido a que de su estudio pueden extraerse parámetros microestructurales correspondientes a la dirección cristalográfica [001]. Esta es la dirección de desarrollo longitudinal de las agujas de mullita de baja temperatura observadas

frecuentemente en muchos trabajos. Por otra parte, esta reflexión, aunque no es muy intensa, se encuentra relativamente aislada.

En cuanto a las reflexiones 111 y 121, se han escogido fundamentalmente por ser bastante intensas (50 y 60 respectivamente), lo que las hace especialmente apropiadas para el análisis de los perfiles sobre registros lentos de DRX. Por otra parte, el estudio de la reflexión 111 es especialmente interesante debido a que la relación de intensidades entre las reflexiones 111 y 220 ha sido relacionada por Ban y Okada (1992) con la composición química de la mullita (capítulo I, B), por lo que los datos aportados por el análisis de perfil de estas dos reflexiones pueden ser utilizados para ofrecer una estimación de la composición química de las mullitas de este trabajo.

C.2. Mullitas obtenidas por transformación térmica de caolines.

En este apartado se presentan los resultados del análisis microestructural efectuado sobre las muestras del grupo A. En primer lugar se ofrecen los datos relativos al ajuste de perfiles realizado mediante el programa FIT. A continuación se presentan los resultados finales del análisis, esto es, los parámetros obtenidos mediante los métodos de Warren-Averbach y de la función de Voigt.

Nota sobre la presentación de las tablas de resultados.

Dada la gran cantidad de información numérica que se ha podido obtener de los registros de DRX examinados, se ha hecho necesario separar en tablas diferentes los datos estrictamente referidos a los parámetros de los perfiles de difracción, de aquellos que ofrecen el resultado final de los análisis microestructurales (es decir tamaños de cristalito y microdistorsiones) con objeto de evitar una presentación demasiado confusa. Para resaltar el hecho de que ambos conjuntos de datos forman parte del mismo procedimiento, las tablas de análisis de perfil y las de parámetros microestructurales correspondientes al mismo conjunto de muestras llevan el mismo número, y se distinguen por una letra (a, b, c).

Respecto al significado de los símbolos, utilizados en la cabecera de las tablas para indicar los correspondientes parámetros, puede consultarse la lista que figura en el apartado F.1 del capítulo V.

C.2.a. Parámetros característicos de los perfiles.

Ya se ha indicado al hablar de la colección de muestras estudiadas (capítulo III), que a bajas temperaturas de síntesis (995 y 1050 °C) se precisan tiempos muy largos de calcinación para conseguir un desarrollo aceptable de los picos de DRX de la mullita. Por consiguiente, únicamente las series de muestras correspondientes a tiempos largos de permanencia en el horno, se han podido utilizar en los análisis. En las series de muestras obtenidas con tiempos *cortos* (2, 50 y 100 horas) a estas temperaturas, o no se ha detectado mullita, o ésta se encuentra en cantidades tan pequeñas que el análisis de perfil resulta inviable.

En todos los ajustes de perfil realizados sobre las muestras consideradas se ha utilizado como función analítica la función pseudo-Voigt. Con ello se ha pretendido que los perfiles modelados y sus parámetros característicos, sirvan tanto para aplicar el método de la función de Voigt, como el método de Warren-Averbach. Por otra parte, el empleo de una sola función en todas las muestras, mantiene esta variable controlada, evitando una dispersión no deseable en los resultados finales.

C.2.a.1. Reflexiones 110-220.

Los datos relativos a estas reflexiones quedan recogidos en las Tablas 1a, 2a, 3a y 4a, organizadas según el material de partida.

Como ejemplo de la evolución de los perfiles de DRX a baja temperatura, puede considerarse la Figura 31b. En esta figura aparecen registradas las reflexiones 110 y 220 de las muestras obtenidas a partir de GP por calcinación isotérmica a 1050 °C. Puede verse que únicamente en las muestras GPA5 y GPA6, la intensidad de los picos de difracción es aceptable. En el resto de las muestras sólo se aprecian leves indicios de mullita. El pico adicional que aparece a la izquierda de la reflexión 220 -como un hombro- se ha identificado como pseudobrookita.

Otro ejemplo similar se ofrece en la Figura 31a, correspondiente a la evolución de la reflexión 110 en las muestras obtenidas a partir de GW a 1150 °C.

Se ha observado que los perfiles de la reflexión 110 de la mullita se encuentran afectados de una marcada asimetría, que se hace más patente cuanto más estrecho es el pico (Figura 32). Esta asimetría, cuyas causas ya han sido comentadas en el capítulo V, afecta a las reflexiones que se dan a ángulos bajos, como en este caso. Esta es la razón de que los índices de acuerdo R_p sean particularmente altos en el caso de muestras de alta temperatura (1500 °C principalmente), ya que estos índices se refieren a una función pseudo-Voigt (y no a una split-Pearson VII, más adecuada para picos asimétricos).

En ocasiones, las diferencias en los valores medidos de FWHM son extremadamente pequeñas. Esto ocurre, por ejemplo, entre dos muestras sucesivas de una cocción isotérmica -procedentes del mismo caolín- cuyos tiempos de calcinación son los más largos de los empleados. En la Figura 33 se ofrece uno de estos casos: la diferencia en el valor de FWHM entre CAF2 y CAF3 es de tan solo $0.0007^\circ 2\theta$.

La circunstancia observada en la Figura 33 indica un crecimiento cristalino muy pequeño entre 50 y 100 h de calcinación a 1300°C (véase la Tabla 3b más adelante). Por otra parte, la observación de que los registros lentos obtenidos permiten distinguir entre valores tan próximos de FWHM puede ser indicativo de la bondad de los perfiles.

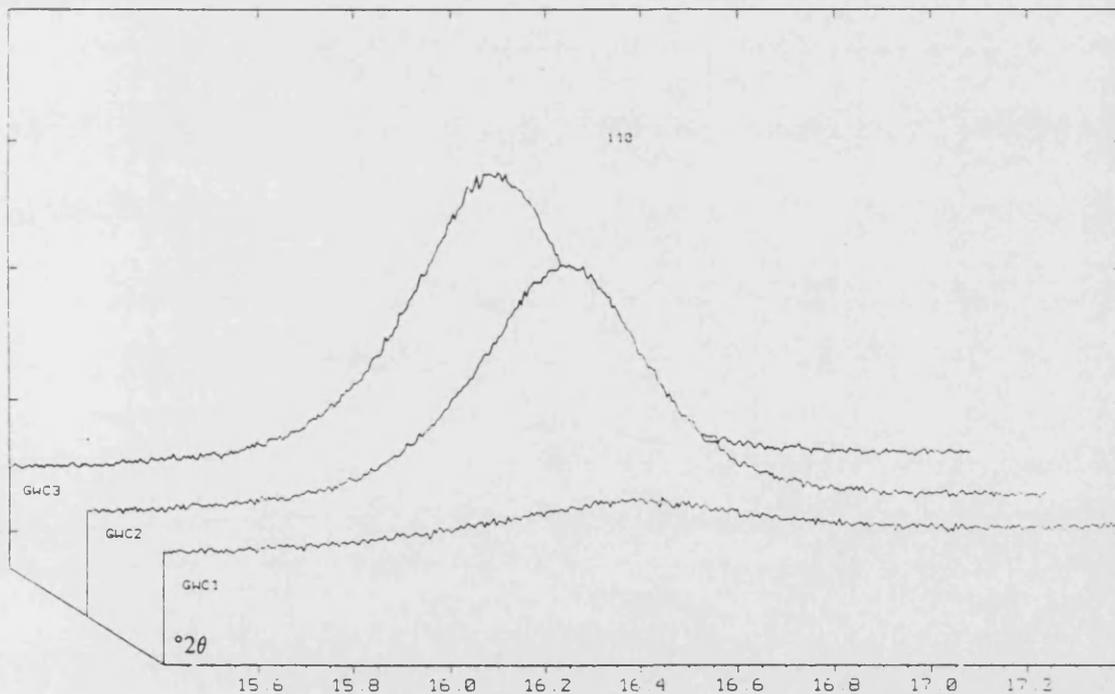


Figura 31a. Evolución del perfil de la reflexión 110 en registros lentos de DRX. Muestras obtenidas a partir de GW a 1150°C entre 2 h (GWC1) y 100 h (GWC3).

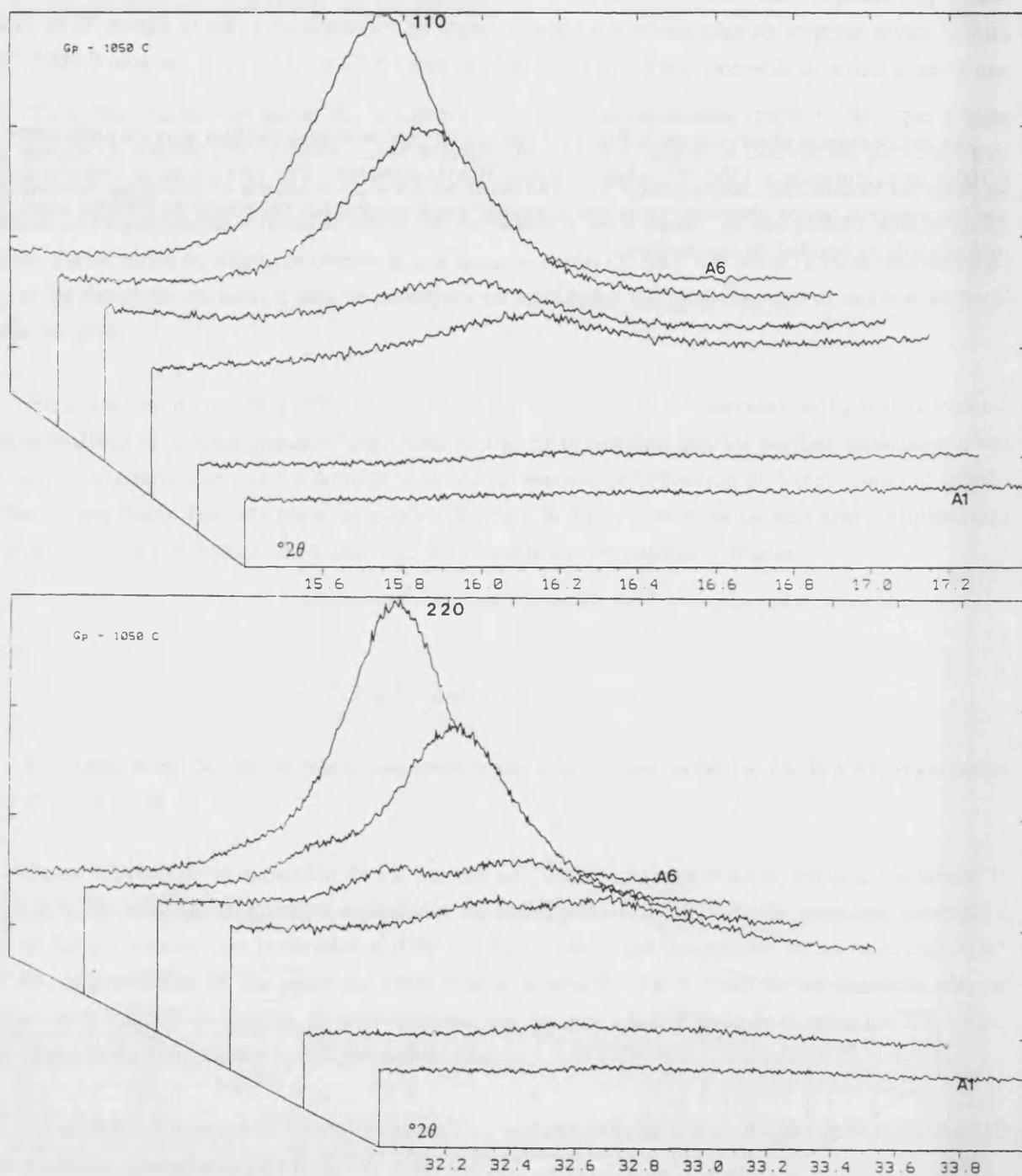


Figura 31b. Ejemplo de evolución de los perfiles de las reflexiones 110 y 220 en registros lentos de DRX. Las muestras correspondientes son: GPA1 (primer registro), GPA2, GPA3, GPA4, GPA5 y GPA6 (último registro).

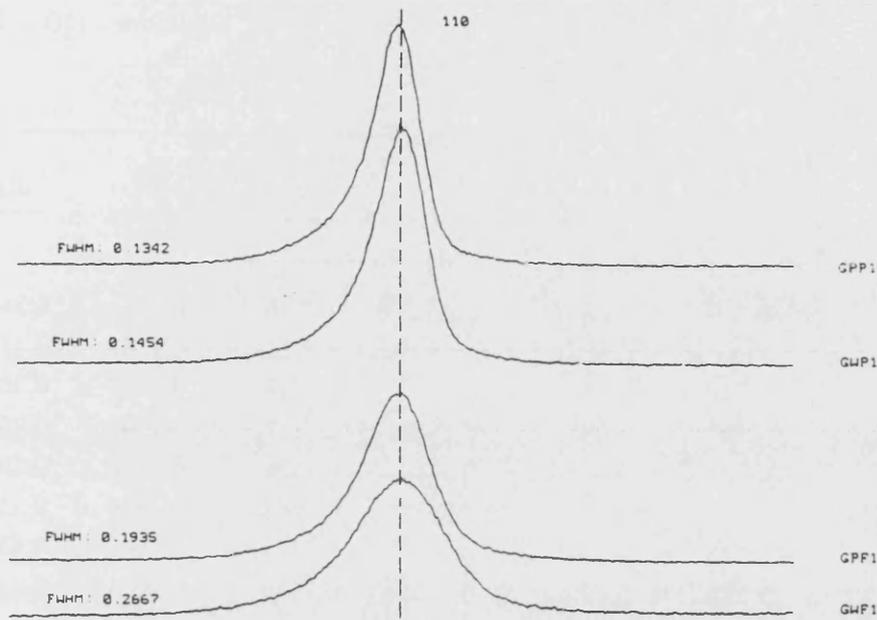


Figura 32. Comparación entre perfiles de la reflexión 110: claramente asimétricos en muestras obtenidas a 1500 °C (GPP1, GWP1), y más simétricos en muestras obtenidas a 1300 °C (GPF1, GWF1).

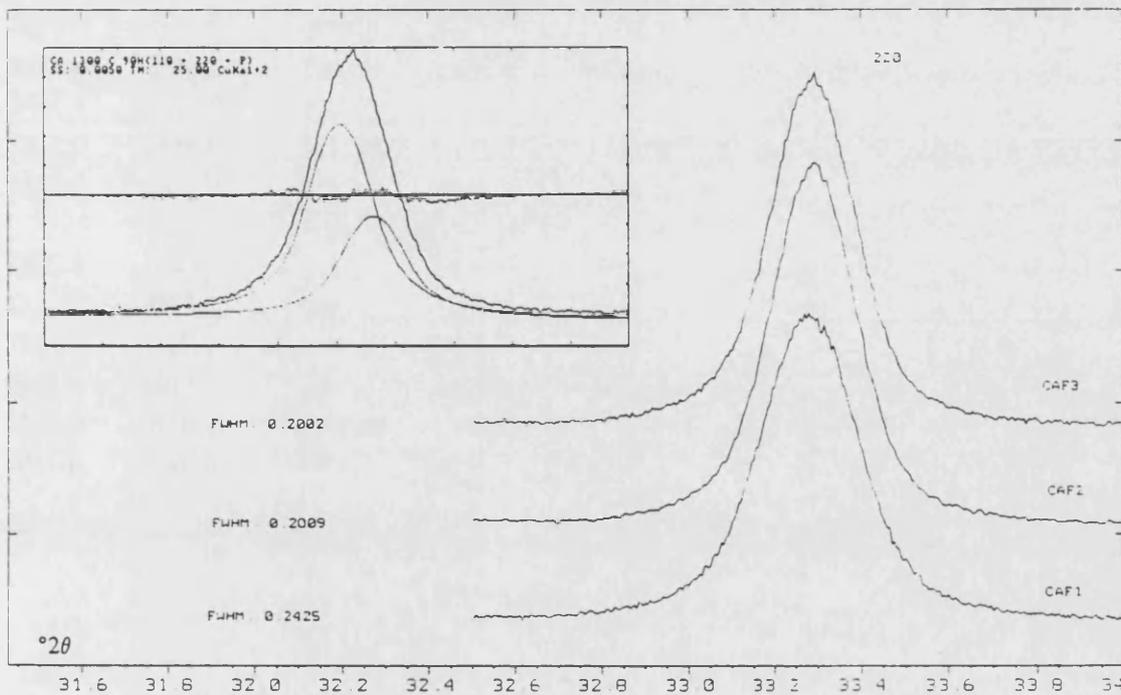


Figura 33. Evolución del perfil de la reflexión 220 en registros lentos de DRX. Muestras obtenidas a partir de CA a 1300 °C entre 2 h (CAF1) y 100 h (CAF3). Obsérvese en el recuadro adjunto un ejemplo de ajuste de perfil, considerando la separación de $K\alpha_2$. Sobre la recta horizontal se representan las diferencias (residuos) del ajuste.

TABLA 1a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 110 y 220 de las mullitas obtenidas a partir de TE.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{\text{ca}}$	β_h	FWHM_h	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TEM4	110	5.60	16.305	0.5895	0.4603	0.7808	0.2175	0.3466
	220	5.42	33.068	0.6342	0.5107	0.8052	0.2181	0.4149
TEM5	110	5.16	16.312	0.5203	0.3994	0.7677	0.2007	0.2857
	220	3.28[2]	33.106	0.4841	0.3687	0.7617	0.2145	0.2579
TEM6	110	4.40	16.310	0.4957	0.3784	0.7634	0.1926	0.2655
	220	2.92[2]	33.100	0.4784	0.3638	0.7605	0.2126	0.2532
TEM7	110	5.78	16.292	0.4958	0.3747	0.7557	0.2048	0.2551
	220	3.48[2]	33.085	0.4732	0.3559	0.7520	0.2221	0.2391
TEA1	110	4.60	16.419	0.5356	0.4203	0.7848	0.1803	0.3190
	220	5.22	33.201	0.6013	0.4767	0.7929	0.2269	0.3736
TEA2	110	3.96	16.387	0.4063	0.3090	0.7606	0.1408	0.2107
	220	2.68[2]	33.167	0.4018	0.3009	0.7488	0.1794	0.1964
TEA3	110	4.49	16.421	0.3701	0.2777	0.7504	0.1300	0.1788
	220	2.60[2]	33.210	0.3600	0.2709	0.7525	0.1474	0.1773
TEA4	110	4.29	16.322	0.3780	0.2892	0.7652	0.1175	0.1991
	220	1.84[2]	33.115	0.3551	0.2663	0.7500	0.1469	0.1720
TEA5	110	4.95	16.325	0.3309	0.2542	0.7682	0.0855	0.1738
	220	2.45[2]	33.120	0.2973	0.2215	0.7451	0.1132	0.1350
TEA6	110	7.00	16.283	0.2845	0.2111	0.7420	0.0810	0.1223
	220	2.47[2]	33.071	0.2763	0.2060	0.7456	0.0986	0.1235
TEB1	110	5.20	16.403	0.3852	0.2936	0.7623	0.1255	0.2003
	220	4.30	33.177	0.4323	0.3303	0.7640	0.1789	0.2312
TEB2	110	6.41	16.365	0.2928	0.2189	0.7475	0.0817	0.1321
	220	2.18[2]	33.139	0.2941	0.2194	0.7461	0.1102	0.1340
TEB3	110	7.80	16.380	0.2771	0.2044	0.7377	0.0796	0.1141
	220	2.64[2]	33.166	0.2617	0.1936	0.7399	0.0935	0.1102

TABLA 1a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{\alpha}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TEC1	110	5.64	16.409	0.3247	0.2386	0.7348	0.1159	0.1376
	220	3.08[2]	33.188	0.3276	0.2415	0.7371	0.1420	0.1439
TEC2	110	8.82	16.423	0.2455	0.1768	0.7201	0.0707	0.0798
	220	4.53[2]	33.207	0.2248	0.1615	0.7185	0.0826	0.0706
TEC3	110	9.73	16.426	0.2422	0.1743	0.7197	0.0685	0.0774
	220	4.19[2]	33.218	0.2082	0.1492	0.7166	0.0713	0.0587
TEF1	110	11.39	16.401	0.1999	0.1439	0.7197	0.0366	0.0499
	220	4.93	33.180	0.1819	0.1325	0.7286	0.0445	0.0512
TEF2	110	12.88	16.403	0.1677	0.1205	0.7185	0.0129	0.0130
	220	5.98	33.181	0.1576	0.1152	0.7311	0.0255	0.0323
TEF3	110	13.44	16.402	0.1693	0.1211	0.7154	0.0157	0.0065
	220	6.61	33.181	0.1595	0.1173	0.7356	0.0247	0.0385
TEP1	110	13.24	16.403	0.1662	0.1186	0.7136	0.0142	**
	220	7.65	33.193	0.1560	0.1143	0.7326	0.0237	0.0322
TEP2	110	12.99	16.446	0.1644	0.1177	0.7161	0.0115	**
	220	7.23	33.236	0.1507	0.1096	0.7273	0.0224	0.0189
TEP3	110	14.11	16.375	0.1585	0.1129	0.7125	0.0088	**
	220	8.87	33.161	0.1530	0.1110	0.7256	0.0248	0.0200

TABLA 2a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 110 y 220 de las mullitas obtenidas a partir de GP.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{001}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GPA3	110	7.50	16.323	0.6660	0.5300	0.7958	0.2280	0.4192
	220	5.43[2]	33.133	0.7839	0.6458	0.8238	0.2412	0.5522
GPA4	110	6.59	16.290	0.5807	0.4718	0.8124	0.1519	0.3889
	220	4.15[2]	33.101	0.7418	0.6028	0.8127	0.2515	0.5010
GPA5	110	4.81	16.316	0.5343	0.4115	0.7702	0.2047	0.2975
	220	2.55[2]	33.118	0.5503	0.4258	0.7738	0.2345	0.3132
GPA6	110	4.53	16.368	0.4832	0.3675	0.7605	0.1893	0.2546
	220	1.91[2]	33.172	0.4789	0.3650	0.7622	0.2105	0.2556
GPB2	110	4.68	16.352	0.6155	0.4832	0.7851	0.2237	0.3693
	220	3.77[2]	33.133	0.6116	0.4808	0.7861	0.2459	0.3695
GPB3	110	4.19	16.442	0.5138	0.3936	0.7660	0.1995	0.2796
	220	3.76	33.234	0.4990	0.3834	0.7683	0.2132	0.2754
GPC1	110	3.93	16.358	0.6202	0.4874	0.7859	0.2246	0.3736
	220	5.16	33.136	0.6833	0.5291	0.7743	0.3112	0.3930
GPC2	110	3.93	16.397	0.4401	0.3315	0.7532	0.1724	0.2210
	220	2.77	33.185	0.4294	0.3237	0.7538	0.1910	0.2173
GPC3	110	4.66	16.404	0.3818	0.2839	0.7437	0.1458	0.1778
	220	3.38	33.197	0.3699	0.2731	0.7382	0.1704	0.1674
GPF1	110	7.31	16.384	0.2664	0.1935	0.7264	0.0814	0.0976
	220	2.65	33.174	0.2582	0.1907	0.7385	0.0922	0.1071
GPF2	110	9.75	16.389	0.2225	0.1602	0.7201	0.0534	0.0657
	220	3.55	33.172	0.2246	0.1621	0.7219	0.0801	0.0735
GPF3	110	10.22	16.413	0.2162	0.1562	0.7225	0.0471	0.0639
	220	3.78	33.203	0.2186	0.1595	0.7298	0.0704	0.0766
GPP1	110	12.12	16.410	0.1873	0.1342	0.7164	0.0290	0.0357
	220	5.38	33.194	0.1858	0.1345	0.7238	0.0501	0.0500
GPP2	110	12.52	16.421	0.1708	0.1218	0.7130	0.0181	**
	220	6.78	33.211	0.1633	0.1175	0.7193	0.0356	0.0252
GPP3	110	11.88	16.402	0.1798	0.1284	0.7140	0.0246	0.0241
	220	6.78	33.196	0.1634	0.1176	0.7197	0.0355	0.0257

TABLA 3a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 110 y 220 de las mullitas obtenidas a partir de CA.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{\text{cm}}$	β_h	FWHM_b	Φ	β_{fc}	β_{fg}
CAA3	110	4.34	16.368	0.8448	0.6904	0.8172	0.2593	0.5810
	220	5.23	33.134	0.8850	0.7331	0.8284	0.2700	0.6345
CAA4	110	3.60	16.297	0.7277	0.5892	0.8097	0.2260	0.4851
	220	3.97	33.081	0.7939	0.6543	0.8242	0.2445	0.5600
CAA5	110	3.19	16.284	0.6157	0.4899	0.7957	0.2023	0.3865
	220	1.81	33.082	0.6440	0.5096	0.7913	0.2525	0.3984
CAA6	110	3.38	16.308	0.5628	0.4365	0.7757	0.2119	0.3224
	220	1.45	33.112	0.5704	0.4435	0.7775	0.2393	0.3309
CAB2	110	2.62	16.415	0.6875	0.5496	0.7995	0.2306	0.4397
	220	2.57	33.203	0.6875	0.5538	0.8055	0.2433	0.4511
CAB3	110	3.94	16.258	0.5840	0.4561	0.7809	0.2143	0.3434
	220	2.49	33.061	0.5713	0.4437	0.7767	0.2415	0.3301
CAC1	110	7.27	16.336	0.7828	0.6428	0.8211	0.2216	0.5454
	220	7.84	33.108	0.8199	0.6817	0.8315	0.2348	0.5938
CAC2	110	3.37	16.386	0.5169	0.3962	0.7664	0.2007	0.2820
	220	2.72	33.189	0.5028	0.3816	0.7590	0.2304	0.2648
CAC3	110	3.84	16.398	0.4587	0.3469	0.7563	0.1800	0.2352
	220	3.14	33.205	0.4399	0.3325	0.7558	0.1951	0.2256
CAF1	110	5.30	16.442	0.3458	0.2573	0.7440	0.1209	0.1586
	220	2.61	33.251	0.3228	0.2425	0.7513	0.1242	0.1551
CAF2	110	6.39	16.476	0.2883	0.2118	0.7346	0.0903	0.1176
	220	3.21	33.288	0.2712	0.2009	0.7407	0.0994	0.1164
CAF3	110	7.02	16.446	0.2856	0.2096	0.7339	0.0889	0.1154
	220	3.24	33.260	0.2704	0.2002	0.7403	0.0992	0.1156
CAP1	110	10.94	16.430	0.1989	0.1439	0.7235	0.0336	0.0528
	220	4.89	33.239	0.1977	0.1435	0.7258	0.0577	0.0600
CAP2	110	11.66	16.493	0.1861	0.1331	0.7154	0.0286	0.0331
	220	6.12	33.306	0.1735	0.1240	0.7148	0.0456	0.0304
CAP3	110	12.82	16.457	0.1752	0.1250	0.7133	0.0213	0.0157
	220	6.33	33.270	0.1686	0.1214	0.7200	0.0392	0.0318

TABLA 4a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 110 y 220 de las mullitas obtenidas a partir de GW.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GWA5	110	5.62	16.298	0.6705	0.5346	0.7973	0.2269	0.4248
	220	4.14[2]	33.098	0.7032	0.5655	0.8042	0.2540	0.4592
GWA6	110	4.91	16.303	0.5964	0.4665	0.7822	0.2189	0.3529
	220	2.41[2]	33.113	0.5983	0.4684	0.7829	0.2449	0.3561
GWB2	110	5.64	16.392	0.8333	0.6640	0.7968	0.3111	0.5295
	220	5.51	33.139	0.8677	0.7029	0.8101	0.3166	0.5818
GWB3	110	3.89	16.364	0.6680	0.5314	0.7955	0.2297	0.4200
	220	3.72	33.151	0.6808	0.5455	0.8013	0.2496	0.4392
GWC1	110	6.02	16.354	0.7938	0.6536	0.8233	0.2203	0.5577
	220	7.37	33.109	0.9380	0.7632	0.8137	0.3382	0.6380
GWC2	110	3.51	16.382	0.5476	0.4228	0.7721	0.2095	0.3081
	220	2.58	33.182	0.5377	0.4159	0.7734	0.2277	0.3053
GWC3	110	3.49	16.395	0.5040	0.3851	0.7641	0.1966	0.2713
	220	2.50	33.200	0.4927	0.3773	0.7657	0.2135	0.2683
GWF1	110	5.42	16.418	0.3602	0.2667	0.7404	0.1347	0.1626
	220	2.70	33.228	0.3373	0.2546	0.7549	0.1300	0.1668
GWF2	110	7.39	16.428	0.2752	0.2002	0.7274	0.0870	0.1035
	220	2.80	33.211	0.2569	0.1895	0.7378	0.0918	0.1057
GWF3	110	7.66	16.427	0.2695	0.1958	0.7265	0.0836	0.0995
	220	3.27	33.235	0.2482	0.1826	0.7357	0.0873	0.0990
GWP1	110	11.02	16.430	0.2023	0.1454	0.7188	0.0389	0.0507
	220	4.02	33.230	0.1982	0.1438	0.7256	0.0581	0.0602
GWP2	110	11.35	16.392	0.2086	0.1498	0.7180	0.0442	0.0545
	220	5.01	33.271	0.1807	0.1305	0.7223	0.0470	0.0447
GWP3	110	12.31	16.428	0.1749	0.1265	0.7235	0.0157	0.0318
	220	5.08	33.223	0.1795	0.1296	0.7221	0.0463	0.0435

C.2.a.2 Otras reflexiones.

Los datos correspondientes al ajuste de los perfiles de línea de las reflexiones 120 y 210 se presentan en las Tablas 5a, 6a, 7a y 8a, organizados según el material de partida (Los valores de R_{pr} que se indican corresponden al ajuste conjunto de las dos reflexiones 120 y 210).

Algunos ejemplos de los registros lentos obtenidos en el intervalo angular en el que se dan estas reflexiones, se ofrecen en las Figuras 34a y 34b. Como puede verse en estas figuras, las reflexiones 120 y 210 se encuentran mucho mejor resueltas en muestras de alta temperatura (Figura 34a). Los datos recogidos en las Tablas 5a, 6a, 7a y 8a, se refieren a aquellas muestras en las que los dos picos se pueden distinguir claramente, aunque aparezcan poco resueltos como en las muestras de la Figura 34b. En cuanto a los casos dudosos, éstos se tratan en el capítulo VII.

Respecto a las reflexiones 001, 111 y 121, los datos correspondientes se encuentran recogidos en las Tablas 9a, 10a, 11a y 12a, organizadas según el caolín de partida.

Un ejemplo de la evolución de los perfiles de las reflexiones 001, 220 y 111 (que se dan entre 30 y 36 °2θ), en una calcinación isotérmica de baja temperatura, puede verse en la Figura 35.

La reflexión 111 se encuentra muy próxima a un pico relativamente intenso de la cristobalita. Por ello, en las muestras en las que se ha observado la presencia de cristobalita, se ha tenido que realizar en este intervalo angular (entre 34 y 37 °2θ aproximadamente) un ajuste conjunto considerando ambos picos, el de la mullita y el de la cristobalita (Figura 36).

Por último, un ejemplo de los registros lentos correspondientes a la reflexión 121 puede verse en la Figura 37. Esta reflexión tiene muy próximo un pico poco intenso del cuarzo, circunstancia que afecta a las muestras de baja temperatura procedentes de TE y CA. En algunos casos (véase recuadro de la Figura 37), la estrechez del perfil permite observar un hombro a la derecha que corresponde al pico generado por la radiación $K\alpha_2$.

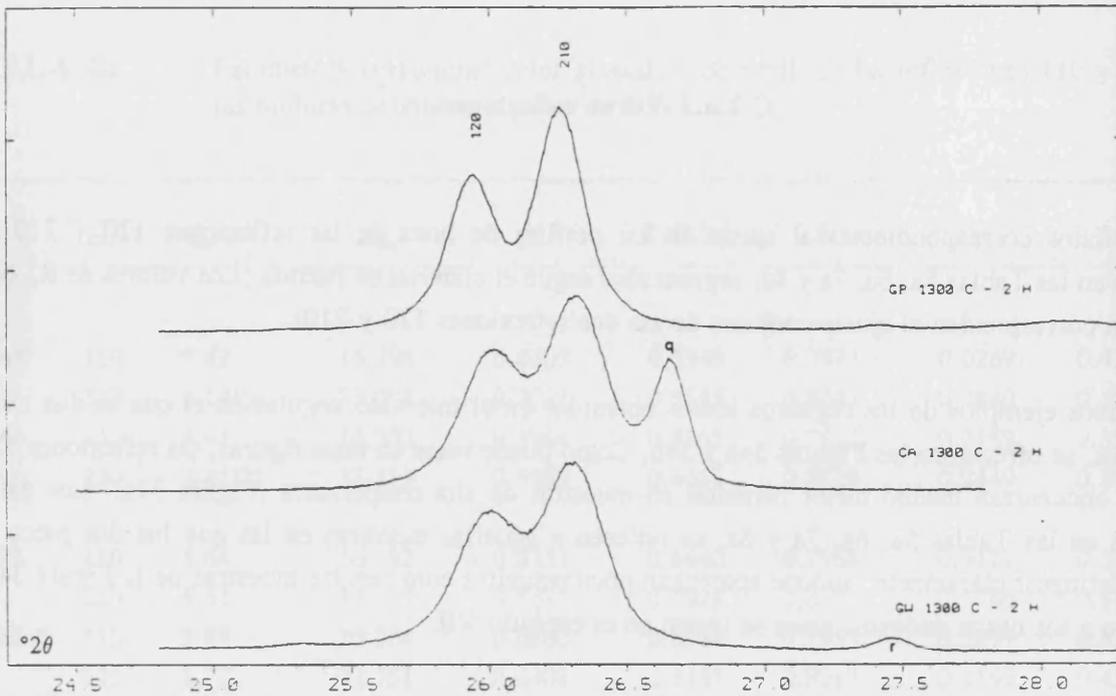


Figura 34a. Comparación entre los perfiles de las reflexiones 120 y 210 correspondientes a las muestras (de arriba a abajo) GPF1, CAF1 y GWF1. Obsérvese cómo la resolución de ambos picos es mayor en el caso de GPF1 y menor en el caso de GWF1. (q: cuarzo, r: rutilo).

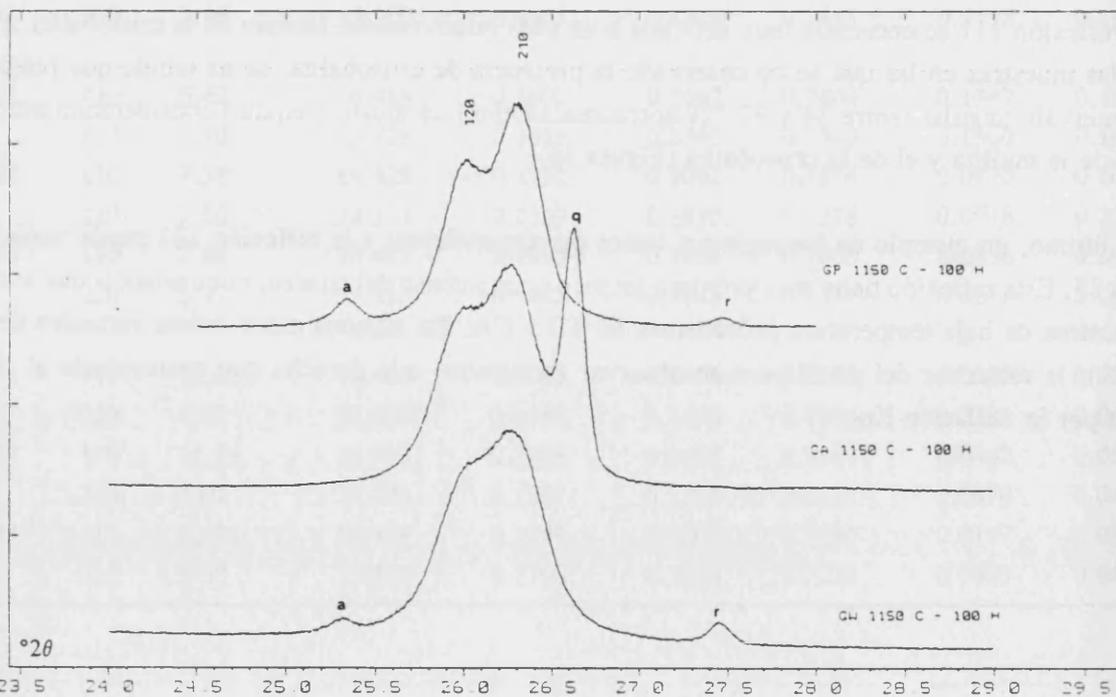


Figura 34b. Comparación entre los perfiles de las reflexiones 120 y 210 correspondientes a las muestras (de arriba a abajo) GPC3, CAC3 y GWC3. La menor resolución de los picos se da en la muestra GWC3. (q: cuarzo, r: rutilo, a: anatasa).

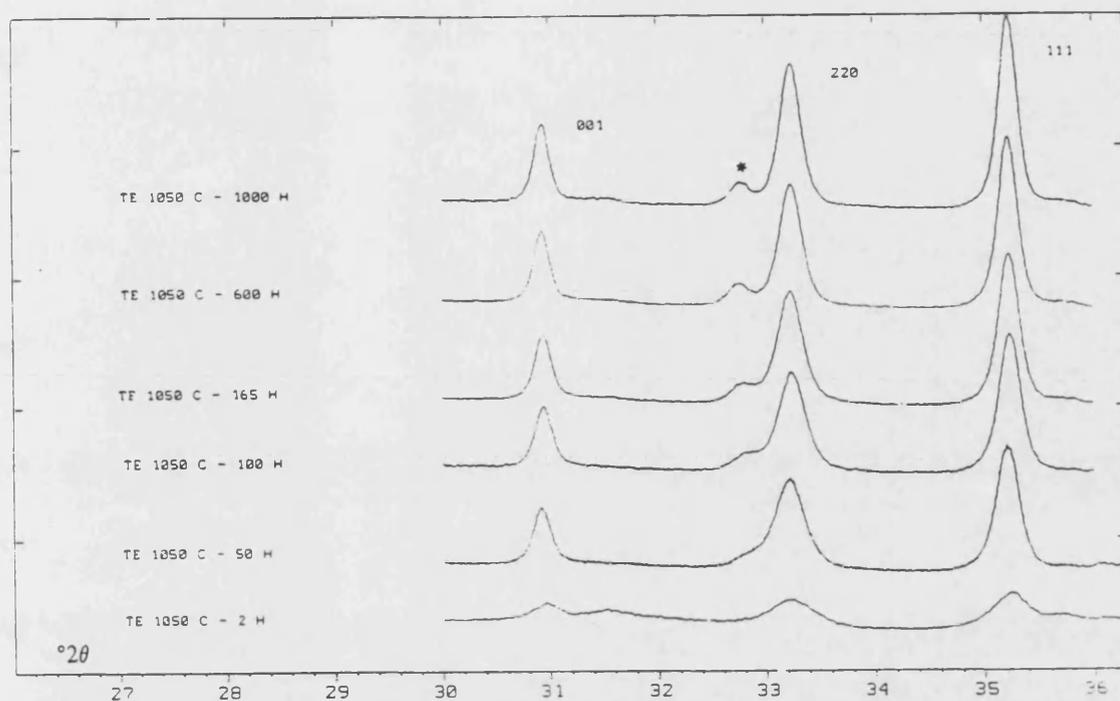


Figura 35. Evolución de los perfiles de las reflexiones 001, 220 y 111 para las muestras obtenidas a partir de TE a 1050 °C. Obsérvese el estrechamiento progresivo de los picos de difracción. (* : pseudobrookita).

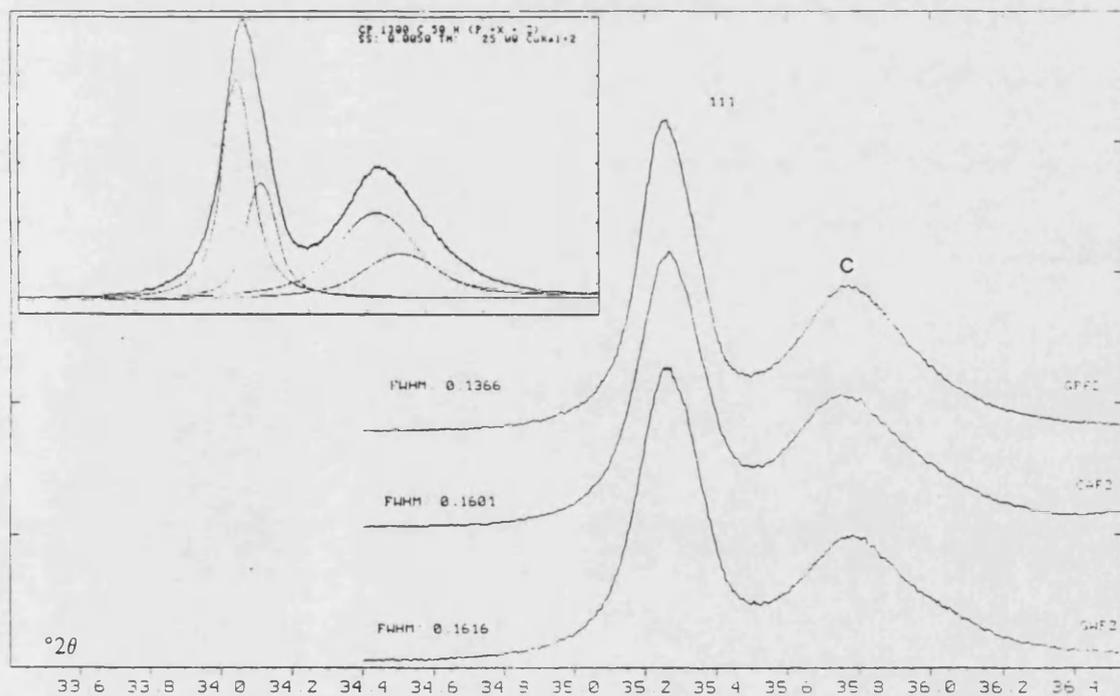


Figura 36. Ejemplo de perfiles correspondientes a la reflexión 111 de muestras obtenidas a 1300 °C (50 h). Obsérvese en el recuadro superior un ejemplo de ajuste conjunto considerando dos picos, y empleando la separación de $K\alpha_2$. (c: cristobalita).

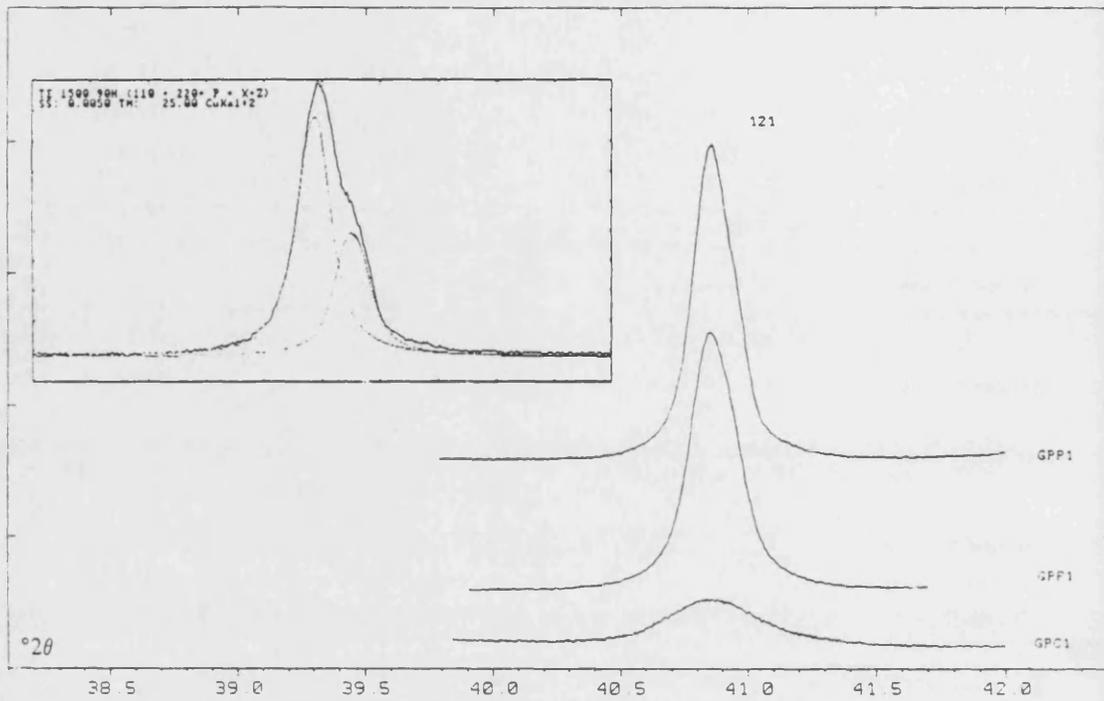


Figura 37. Ejemplo de evolución del perfil de la reflexión 121 con la temperatura, entre 1150 °C (GPC1) y 1500 °C (GPP1). En el recuadro adjunto, ejemplo de ajuste de perfil para la reflexión 121 de la muestra TEP3, empleando la separación de $K\alpha_2$.

TABLA 5a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas obtenidas a partir de TE.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TEM7	120	6.82[3]	25.863	0.3938	0.2926	0.7430	0.1322	0.1818
	210		26.237	0.5488	0.4202	0.7656	0.2197	0.3017
TEA4	120	10.66[3]	25.945	0.3951	0.2981	0.7545	0.1187	0.1958
	210		26.282	0.3853	0.2857	0.7416	0.1488	0.1814
TEA5	120	10.53[3]	25.880	0.3422	0.2452	0.7166	0.1246	0.1242
	210		26.241	0.4153	0.2992	0.7204	0.1966	0.1707
TEA6	120	8.21[3]	25.885	0.3399	0.2453	0.7217	0.1175	0.1290
	210		26.235	0.3209	0.2300	0.7167	0.1291	0.1225
TEB2	120	6.45[3]	25.963	0.3172	0.2343	0.7386	0.0840	0.1352
	210		26.304	0.3443	0.2537	0.7368	0.1258	0.1550
TEB3	120	5.98[3]	25.937	0.2927	0.2137	0.7301	0.0747	0.1130
	210		26.279	0.2737	0.1980	0.7234	0.0875	0.1059
TEC1	120	5.41[3]	25.911	0.3536	0.2584	0.7308	0.1180	0.1465
	210		26.233	0.3973	0.2915	0.7338	0.1667	0.1786
TEC2	120	4.66[3]	25.973	0.2480	0.1788	0.7209	0.0493	0.0781
	210		26.312	0.2437	0.1749	0.7178	0.0692	0.0855
TEC3	120	8.86[3]	25.987	0.2218	0.1606	0.7242	0.0273	0.0646
	210		26.332	0.2376	0.1713	0.7211	0.0622	0.0851
TEF1	120	4.51[3]	25.932	0.2051	0.1461	0.7122	0.0225	0.0383
	210		26.252	0.1869	0.1325	0.7088	0.0311	0.0453
TEF2	120	5.78[3]	25.962	0.1751	0.1257	0.7178	**	**
	210		26.289	0.1584	0.1128	0.7121	0.0070	0.0259
TEF3	120	6.08[3]	25.940	0.1694	0.1214	0.7168	**	**
	210		26.268	0.1543	0.1098	0.7116	0.0041	0.0206
TEP1	120	6.61[2]	25.986	0.1669	0.1202	0.7200	**	**
	210		26.292	0.1465	0.1044	0.7129	**	0.0101
TEP2	120	7.49[2]	26.005	0.1586	0.1131	0.7130	**	**
	210		26.309	0.1417	0.1004	0.7084	**	**
TEP3	120	7.43[2]	25.911	0.1580	0.1130	0.7153	**	**
	210		26.214	0.1440	0.1024	0.7110	**	**

TABLA 6a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas obtenidas a partir de GP.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{ax}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GPA5	120	4.24[4]	26.037	0.6474	0.4822	0.7448	0.3018	0.3179
	210		26.320	0.4708	0.3424	0.7273	0.2285	0.2060
GPA6	120	3.19[4]	25.925	0.5225	0.3812	0.7295	0.2419	0.2294
	210		26.220	0.4556	0.3291	0.7224	0.2241	0.1920
GPB3	120	1.89[4]	25.971	0.4808	0.3513	0.7306	0.2100	0.2106
	210		26.268	0.4893	0.3564	0.7284	0.2404	0.2163
GPC2	120	3.09[4]	26.018	0.4343	0.3141	0.7233	0.1861	0.1775
	210		26.320	0.4398	0.3176	0.7221	0.2128	0.1843
GPC3	120	2.90[4]	25.978	0.3918	0.2860	0.7299	0.1466	0.1651
	210		26.287	0.3838	0.2787	0.7262	0.1660	0.1630
GPF1	120	1.66[2]	25.914	0.2623	0.1901	0.7247	0.0570	0.0904
	210		26.237	0.2602	0.1882	0.7232	0.0775	0.0989
GPF2	120	2.79[2]	25.953	0.2275	0.1635	0.7186	0.0355	0.0627
	210		26.282	0.2207	0.1584	0.7176	0.0519	0.0731
GPF3	120	2.80[2]	25.992	0.2228	0.1618	0.7264	0.0266	0.0673
	210		26.321	0.2142	0.1554	0.7255	0.0418	0.0758
GPP1	120	4.48[2]	25.934	0.1948	0.1398	0.7177	0.0112	0.0360
	210		26.253	0.1730	0.1235	0.7139	0.0175	0.0403
GPP2	120	5.74[2]	25.983	0.1863	0.1345	0.7219	0.0023	0.0329
	210		26.299	0.1605	0.1154	0.7188	0.0054	0.0350
GPP3	120	5.84[2]	25.939	0.1753	0.1256	0.7164	**	**
	210		26.252	0.1541	0.1100	0.7137	0.0030	0.0233

TABLA 7a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas obtenidas a partir de CA.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{\text{máx}}$	β_h	FWHM_b	Φ	β_{fc}	β_{fg}
CAC2	120	8.61[3]	25.975	0.5800	0.4283	0.7385	0.2674	0.2724
	210		26.265	0.6494	0.4819	0.7421	0.3296	0.3172
CAC3	120	4.48[3]	25.945	0.4364	0.3119	0.7147	0.1991	0.1665
	210		26.251	0.4609	0.3295	0.7149	0.2386	0.1837
CAF1	120	2.95[3]	25.983	0.3419	0.2455	0.7181	0.1228	0.1258
	210		26.297	0.3440	0.2471	0.7182	0.1452	0.1350
CAF2	120	2.45[3]	26.046	0.2989	0.2135	0.7144	0.0934	0.0997
	210		26.375	0.2825	0.2016	0.7135	0.1024	0.1009
CAF3	120	2.14[3]	25.999	0.2937	0.2116	0.7205	0.0840	0.1036
	210		26.330	0.2762	0.1982	0.7177	0.0940	0.1019
CAP1	120	4.21[2]	25.974	0.2157	0.1540	0.7141	0.0294	0.0493
	210		26.292	0.1853	0.1315	0.7095	0.0295	0.0449
CAP2	120	5.10[2]	26.039	0.1900	0.1363	0.7172	0.0078	0.0303
	210		26.355	0.1637	0.1166	0.7121	0.0112	0.0310
CAP3	120	5.54[2]	26.004	0.1778	0.1274	0.7164	**	0.0062
	210		26.321	0.1548	0.1101	0.7115	0.0045	0.0210

TABLA 8a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas obtenidas a partir de GW.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{\text{máx}}$	β_h	FWHM_b	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GWC3	120	2.87[4]	25.977	0.5106	0.3707	0.7260	0.2388	0.2180
	210		26.282	0.4920	0.3555	0.7226	0.2510	0.2090
GWF1	120	2.27[2]	25.971	0.3601	0.2640	0.7331	0.1202	0.1525
	210		26.286	0.3391	0.2478	0.7307	0.1285	0.1461
GWF2	120	2.58[2]	25.945	0.2781	0.2024	0.7277	0.0662	0.1024
	210		26.274	0.2548	0.1845	0.7242	0.0727	0.0969
GWF3	120	2.41[2]	25.967	0.2746	0.1995	0.7264	0.0647	0.0992
	210		26.296	0.2471	0.1783	0.7215	0.0690	0.0905
GWP1	120	3.96[2]	25.969	0.2107	0.1509	0.7163	0.0242	0.0481
	210		26.287	0.1865	0.1331	0.7135	0.0281	0.0493
GWP2	120	4.59[2]	26.011	0.2060	0.1474	0.7155	0.0211	0.0434
	210		26.326	0.1753	0.1249	0.7124	0.0201	0.0406
GWP3	120	4.87[2]	25.937	0.1842	0.1313	0.7129	0.0058	0.0123
	210		26.250	0.1630	0.1157	0.7100	0.0116	0.0279

TABLA 9a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001, 111 y 121 de las mullitas obtenidas a partir de TE.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{001}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TEM5	001	2.93[4]	30.919	0.2215	0.1589	0.7174	0.0861	0.0683
	111	3.23	35.201	0.2894	0.2140	0.7395	0.1158	0.1249
TEM6	001	2.37[4]	30.869	0.2263	0.1639	0.7242	0.0851	0.0771
	111	2.82	35.153	0.2771	0.2030	0.7327	0.1130	0.1119
TEM7	001	2.75[4]	30.903	0.2222	0.1594	0.7173	0.0867	0.0686
	111	2.39[2]	35.189	0.2767	0.2034	0.7350	0.1108	0.1138
TEA1	001	6.82[3]	30.866	0.3406	0.2464	0.7235	0.1705	0.1366
	111	4.81[2]	35.146	0.4594	0.3509	0.7639	0.1985	0.2464
TEA2	001	5.48[4]	30.864	0.2410	0.1721	0.7141	0.1033	0.0763
	111	5.48[4]	35.146	0.3072	0.2219	0.7223	0.1444	0.1177
TEA3	001	3.76[4]	30.913	0.2307	0.1643	0.7121	0.0968	0.0686
	111	3.76[4]	35.199	0.2828	0.2047	0.7240	0.1246	0.1068
TEA4	001	4.70[4]	30.891	0.2200	0.1566	0.7118	0.0886	0.0621
	111	4.70[4]	35.174	0.2675	0.1933	0.7227	0.1144	0.0974
TEA5	001	5.07	30.863	0.1885	0.1359	0.7208	0.0590	0.0501
	111	3.84	35.150	0.2266	0.1646	0.7264	0.0813	0.0777
TEA6	001	6.18	30.909	0.1771	0.1285	0.7256	0.0478	0.0459
	111	4.43	35.200	0.2123	0.1541	0.7259	0.0711	0.0685
	121	3.17[2]	40.744	0.2309	0.1667	0.7221	0.0514	0.0697
TEB1	001	8.08[2]	30.856	0.2707	0.1969	0.7273	0.1155	0.1046
	111	4.09[2]	35.139	0.3280	0.2425	0.7394	0.1427	0.1459
TEB2	001	4.11[4]	30.845	0.2033	0.1450	0.7134	0.0747	0.0532
	111	4.11[4]	35.133	0.2396	0.1712	0.7146	0.0994	0.0744
	121	2.63[2]	40.809	0.2542	0.1842	0.7247	0.0668	0.0865
TEB3	001	5.41[4]	30.898	0.1826	0.1290	0.7065	0.0624	0.0299
	111	5.41[4]	35.187	0.2100	0.1500	0.7142	0.0769	0.0563
	121	2.89[2]	40.786	0.2162	0.1570	0.7263	0.0376	0.0639

TABLA 9a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	$R_{pt}(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
TEC1	001	5.75[2]	30.861	0.2421	0.1764	0.7285	0.0936	0.0899
	111	3.79[2]	35.149	0.2839	0.2084	0.7340	0.1168	0.1169
	121	2.84[2]	40.831	0.2632	0.1927	0.7323	0.0673	0.0990
TEC2	001	5.99	30.845	0.1771	0.1308	0.7384	0.0409	0.0563
	111	5.02	35.135	0.2039	0.1496	0.7336	0.0601	0.0695
	121	3.39[2]	40.815	0.2018	0.1457	0.7221	0.0297	0.0491
TEC3	001	6.27	30.841	0.1658	0.1247	0.7523	0.0257	0.0575
	111	4.71	35.131	0.1907	0.1411	0.7400	0.0469	0.0655
	121	3.93[2]	40.827	0.1901	0.1365	0.7181	0.0232	0.0340
TEF1	001	8.84	30.876	0.1544	0.1135	0.7349	0.0267	0.0341
	111	6.69	35.168	0.1691	0.1234	0.7299	0.0372	0.0404
	121	5.26	40.764	0.1806	0.1306	0.7230	0.0133	0.0303
TEF2	001	8.14	30.869	0.1429	0.1050	0.7349	0.0185	0.0195
	111	5.48	35.164	0.1535	0.1172	0.7634	0.0098	0.0525
	121	6.15	40.792	0.1654	0.1196	0.7233	0.0018	**
TEF3	001	9.58	30.868	0.1479	0.1073	0.7253	0.0264	0.0127
	111	7.44	35.162	0.1560	0.1140	0.7306	0.0274	0.0278
	121	5.70	40.766	0.1615	0.1172	0.7258	**	**
TEP1	001	9.73	30.894	0.1432	0.1035	0.7228	0.0241	**
	111	7.50	35.188	0.1555	0.1127	0.7246	0.0299	0.0189
	121	6.39	40.834	0.1591	0.1141	0.7170	0.0002	**
TEP2	001	7.68	30.945	0.1464	0.1075	0.7343	0.0212	0.0241
	111	7.88	35.240	0.1506	0.1095	0.7272	0.0251	0.0143
	121	6.35	40.857	0.1564	0.1122	0.7175	**	**
TEP3	001	10.5	30.870	0.1411	0.1027	0.7280	0.0202	**
	111	8.36	35.163	0.1531	0.1106	0.7225	0.0291	0.0088
	121	7.23	40.767	0.1578	0.1144	0.7249	**	**

TABLA 10a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001, 111 y 121 de las mullitas obtenidas a partir de GP.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{001}$	β_h	$FWHM_h$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GPA5	001	8.03[4]	30.927	0.2894	0.2062	0.7125	0.1421	0.0997
	111	8.03[4]	35.202	0.3679	0.2659	0.7228	0.1891	0.1484
	121	4.12	40.840	0.4163	0.3101	0.7450	0.1607	0.1967
GPA6	001	4.00[4]	30.924	0.2476	0.1757	0.7097	0.1117	0.0755
	111	4.00[4]	35.205	0.3387	0.2424	0.7158	0.1746	0.1261
	121	2.58	40.761	0.3791	0.2806	0.7401	0.1413	0.1710
GPB2	001	6.69[4]	30.940	0.2742	0.1951	0.7116	0.1310	0.0912
	111	2.03	35.213	0.3837	0.2907	0.7576	0.1594	0.1957
	121	3.57	40.785	0.4346	0.3279	0.7545	0.1602	0.2185
GPB3	001	4.24[3]	30.889	0.2662	0.1898	0.7131	0.1236	0.0886
	111	3.01	35.172	0.3331	0.2485	0.7460	0.1393	0.1553
	121	2.54	40.820	0.3789	0.2827	0.7461	0.1340	0.1777
GPC1	001	6.35	30.934	0.3214	0.2375	0.7390	0.1409	0.1428
	111	4.01[2]	35.194	0.4200	0.3151	0.7503	0.1923	0.2076
	121	5.37	40.830	0.5204	0.3931	0.7553	0.2143	0.2673
GPC2	001	2.69[4]	30.928	0.2438	0.1744	0.7153	0.1047	0.0789
	111	2.32[2]	35.217	0.3053	0.2260	0.7404	0.1259	0.1345
	121	2.36	40.830	0.3446	0.2543	0.7379	0.1197	0.1500
GPC3	001	4.03	30.930	0.2296	0.1674	0.7292	0.0840	0.0832
	111	3.05[2]	35.219	0.2786	0.2021	0.7254	0.1203	0.1060
	121	2.09	40.841	0.3159	0.2304	0.7294	0.1079	0.1256

TABLA 10a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_o$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GPF1	001	4.73[2]	30.908	0.2070	0.1484	0.7171	0.0752	0.0591
	111	3.35[2]	35.195	0.2065	0.1481	0.7172	0.0723	0.0570
	121	2.71	40.786	0.2232	0.1615	0.7236	0.0446	0.0661
GPF2	001	4.07[2]	30.947	0.1867	0.1333	0.7139	0.0615	0.0421
	111	3.91[2]	35.233	0.1911	0.1366	0.7148	0.0619	0.0438
	121	3.43	40.820	0.2006	0.1439	0.7174	0.0316	0.0429
GPF3	001	3.80[2]	30.937	0.1863	0.1333	0.7156	0.0602	0.0435
	111	4.40[2]	35.223	0.1902	0.1360	0.7150	0.0611	0.0433
	121	3.78	40.861	0.2022	0.1451	0.7176	0.0328	0.0444
GPP1	001	3.23[2]	30.951	0.2131	0.1529	0.7174	0.0797	0.0632
	111	3.93[3]	35.227	0.1839	0.1318	0.7168	0.0552	0.0401
	121	4.95	40.811	0.1886	0.1363	0.7228	0.0194	0.0384
GPP2	001	3.52[2]	30.919	0.1962	0.1403	0.7153	0.0680	0.0503
	111	3.82[3]	35.209	0.1781	0.1276	0.7164	0.0511	0.0346
	121	4.77	40.834	0.1774	0.1277	0.7198	0.0127	0.0209
GPP3	001	3.92[2]	30.893	0.1789	0.1276	0.7132	0.0559	0.0349
	111	5.22[3]	35.187	0.1751	0.1249	0.7134	0.0504	0.0278
	121	5.29	40.788	0.1740	0.1246	0.7160	0.0121	**

TABLA 11a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001, 111 y 121 de las mullitas obtenidas a partir de CA.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
CAA5	001	3.55	30.994	0.3126	0.2308	0.7382	0.1356	0.1373
	111	4.25	35.276	0.4089	0.3074	0.7518	0.1830	0.2033
	121	2.53[2]	40.880	0.4813	0.3623	0.7527	0.1931	0.2421
CAA6	001	2.85	30.984	0.2646	0.1938	0.7323	0.1069	0.1058
	111	3.20	35.269	0.3678	0.2728	0.7417	0.1677	0.1697
	121	2.46[2]	40.870	0.4380	0.3286	0.7503	0.1682	0.2151
CAB2	001	4.10	30.941	0.3597	0.2674	0.7434	0.1626	0.1679
	111	2.94	35.217	0.4599	0.3518	0.7649	0.1973	0.2480
	121	2.85[2]	40.878	0.5207	0.4072	0.7821	0.1698	0.3052
CAB3	001	2.90	31.014	0.2766	0.2050	0.7410	0.1080	0.1201
	111	3.41	35.296	0.3822	0.2872	0.7515	0.1659	0.1882
	121	2.43[2]	40.897	0.4585	0.3470	0.7569	0.1721	0.2349
CAC1	001	6.22	30.973	0.3943	0.2955	0.7494	0.1788	0.1932
	111	3.89	35.240	0.5141	0.3967	0.7716	0.2196	0.2885
	121	4.12[2]	40.853	0.5640	0.4398	0.7798	0.1981	0.3287
CAC2	001	3.27	30.933	0.2542	0.1865	0.7336	0.0985	0.1011
	111	2.85	35.220	0.3412	0.2523	0.7394	0.1519	0.1530
	121	2.01[2]	40.823	0.3991	0.2992	0.7498	0.1430	0.1930
CAC3	001	3.22	30.962	0.2598	0.1913	0.7364	0.1002	0.1066
	111	2.76[2]	35.251	0.3191	0.2325	0.7287	0.1470	0.1304
	121	1.99[2]	40.840	0.3419	0.2538	0.7423	0.1131	0.1532

TABLA 11a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
CAF1	001	3.34[2]	31.008	0.2325	0.1675	0.7203	0.0925	0.0773
	111	3.38[4]	35.298	0.2676	0.1929	0.7209	0.1159	0.0958
	121	2.41	40.880	0.2884	0.2092	0.7255	0.0914	0.1067
CAF2	001	3.20[2]	31.039	0.2056	0.1473	0.7165	0.0745	0.0577
	111	4.26[2]	35.355	0.2225	0.1601	0.7196	0.0829	0.0692
	121	2.37	40.948	0.2537	0.1830	0.7214	0.0691	0.0829
CAF3	001	3.53[2]	31.008	0.2058	0.1475	0.7167	0.0745	0.0580
	111	4.74[3]	35.299	0.2253	0.1614	0.7164	0.0872	0.0679
	121	2.43	40.899	0.2482	0.1806	0.7277	0.0601	0.0858
CAP1	001	3.07[2]	30.983	0.2275	0.1636	0.7192	0.0894	0.0734
	111	4.91[2]	35.273	0.1973	0.1418	0.7187	0.0644	0.0522
	121	2.99	40.872	0.2051	0.1487	0.7252	0.0302	0.0548
CAP2	001	3.48[2]	31.031	0.2012	0.1440	0.7159	0.0715	0.0542
	111	4.13[3]	35.327	0.1813	0.1297	0.7156	0.0539	0.0365
	121	3.95	40.905	0.1835	0.1328	0.7237	0.0151	0.0344
CAP3	001	3.80[2]	30.993	0.1876	0.1340	0.7143	0.0620	0.0431
	111	6.27[2]	35.290	0.1696	0.1207	0.7115	0.0471	0.0178
	121	4.30	40.892	0.1784	0.1279	0.7171	0.0148	0.0169

TABLA 12a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001, 111 y 121 de las mullitas obtenidas a partir de GW.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{max}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GWA5	001	5.82	30.933	0.4221	0.3243	0.7683	0.1720	0.2304
	111	3.63[2]	35.191	0.5186	0.3970	0.7655	0.2347	0.2826
GWA6	001	4.18	30.940	0.2967	0.2192	0.7388	0.1240	0.1298
	111	2.01	35.214	0.4052	0.3142	0.7753	0.1501	0.2277
	121	4.73	40.884	0.4805	0.3650	0.7596	0.1822	0.2509
GWB2	001	6.46	30.961	0.4550	0.3518	0.7731	0.1848	0.2557
	111	4.04[2]	35.226	0.5765	0.4455	0.7728	0.2545	0.3270
	121	5.77[2]	40.858	0.5794	0.4648	0.8022	0.1643	0.3720
GWB3	001	3.25	30.954	0.3376	0.2530	0.7494	0.1412	0.1619
	111	2.73[2]	35.232	0.4599	0.3464	0.7533	0.2143	0.2331
	121	3.62[2]	40.884	0.5170	0.4020	0.7775	0.1754	0.2967
GWC1	001	6.66	30.958	0.5187	0.3935	0.7586	0.2465	0.2733
	111	4.19[2]	35.216	0.6028	0.4706	0.7807	0.2545	0.3552
	121	8.06[2]	40.807	0.6382	0.5168	0.8098	0.1768	0.4238
GWC2	001	3.43	30.924	0.2651	0.1960	0.7395	0.1014	0.1122
	111	2.37[2]	35.209	0.3758	0.2778	0.7392	0.1761	0.1711
	121	3.12	40.812	0.4544	0.3431	0.7551	0.1721	0.2303
GWC3	001	3.41	30.934	0.2569	0.1887	0.7344	0.0997	0.1033
	111	2.25[2]	35.223	0.3486	0.2563	0.7353	0.1613	0.1526
	121	2.81	40.883	0.4052	0.3028	0.7474	0.1501	0.1936

TABLA 12a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GWF1	001	4.28	30.957	0.2476	0.1810	0.7310	0.0958	0.0951
	111	3.27[2]	35.251	0.2803	0.2036	0.7263	0.1208	0.1078
	121	2.05	40.851	0.3023	0.2227	0.7366	0.0914	0.1254
GWF2	001	4.75[2]	30.961	0.2229	0.1602	0.7188	0.0862	0.0704
	111	4.05[2]	35.236	0.2247	0.1616	0.7191	0.0849	0.0701
	121	2.67	40.898	0.2444	0.1767	0.7231	0.0608	0.0791
GWF3	001	4.71[2]	30.965	0.2229	0.1602	0.7186	0.0864	0.0702
	111	4.03[2]	35.258	0.2226	0.1599	0.7185	0.0837	0.0682
	121	3.01	40.850	0.2374	0.1723	0.7258	0.0536	0.0774
GWP1	001	3.54[2]	30.986	0.2280	0.1640	0.7193	0.0897	0.0738
	111	3.02[3]	35.266	0.1947	0.1397	0.7176	0.0630	0.0492
	121	3.90	40.860	0.1999	0.1433	0.7169	0.0314	0.0417
GWP2	001	5.16[2]	31.012	0.2245	0.1614	0.7190	0.0873	0.0715
	111	4.05[3]	35.296	0.1819	0.1301	0.7153	0.0545	0.0368
	121	4.05	40.884	0.1922	0.1389	0.7227	0.0221	0.0417
GWP3	001	2.92[2]	30.959	0.2030	0.1454	0.7163	0.0726	0.0558
	111	6.41[3]	35.245	0.1823	0.1306	0.7162	0.0544	0.0382
	121	4.40	40.816	0.1859	0.1320	0.7101	0.0245	0.0131

C.2.b. Evolución del parámetro FWHM según las condiciones de síntesis.

Antes de pasar a ofrecer los valores de los *parámetros microestructurales*, nos referiremos aquí a la evolución observada en los valores de la anchura de pico a media altura (FWHM) correspondientes a las reflexiones de mullita analizadas. El valor de este parámetro para un pico de difracción determinado puede obtenerse rápidamente, especialmente mediante sistemas informáticos como DIFFRAC-AT. Esta circunstancia tiene un evidente interés práctico cuando la colección de muestras a examinar es muy numerosa -como es nuestro caso- ya que el conocimiento de los valores de FWHM permite tener una indicación aproximada de la evolución de la cristalinidad del material examinado.

En las muestras obtenidas por transformación térmica de caolinitas (grupo A), la cristalinidad de las mullitas obtenidas vendrá determinada básicamente por estos tres factores: a) Material de partida, b) Temperatura de cocción, y c) Tiempo de permanencia en el horno.

Analizaremos brevemente cómo influyen estas variables en los valores observados de FWHM.

Como ejemplo de la influencia que tienen las condiciones de síntesis (temperatura y tiempo de cocción) sobre la anchura de los picos podemos examinar lo que ocurre con la reflexión 110 de las muestras obtenidas a partir de TE. En la Figura 38a se ofrece la representación de FWHM frente al tiempo de permanencia en el horno para las distintas temperaturas empleadas. Se ha escogido la serie de muestras de TE debido a que se dispone de más puntos para la representación (los caolines GP, GW y CA no dan mullita a 995 °C).

Como puede verse, la temperatura de calcinación determina fuertemente los valores observados de FWHM, encontrándonos, como cabía esperar, una disminución de este parámetro al aumentar la temperatura de síntesis. Sin embargo, esta disminución es menos acusada cuanto mayor es la temperatura. Esto se aprecia claramente en la Figura 38b, en la que se representan los valores de FWHM para la serie de muestras obtenidas con 2 horas de calcinación.

En cuanto al efecto del tiempo empleado en la cocción, los efectos de esta variable sobre los valores de FWHM son similares a los que ejerce la temperatura. Así nos encontramos con una disminución de FWHM al aumentar el tiempo de permanencia, que es brusca al principio pero que se va haciendo más suave para tiempos muy grandes. Puede apreciarse además que la disminución brusca de FWHM entre las 2 y las 50 horas de cocción se suaviza al incrementarse la temperatura. En las muestras correspondientes a estos dos tiempos, encontramos que la disminución de FWHM resulta ser, expresada en % para las distintas temperaturas:

Temperatura	Δ (FWHM)
1050 °C	-26.5 %
1100 °C	-25.4 %
1150 °C	-25.9 %
1300 °C	-16.3 %
1500 °C	-0.76 %

Todo lo dicho confirma un proceso de crecimiento cristalino en la mullita, gobernado por el tiempo y la temperatura de cocción, como se ha visto para el caso de las muestras obtenidas a partir de TE. En el caso de los otros grupos de muestras, pueden obtenerse gráficas similares a las de las Figuras 38a y 38b.

En cuanto al efecto que tiene el material de partida sobre la anchura de los picos, podemos considerar como ejemplo de los resultados obtenidos la Figura 39. Se han representado en esta figura los valores de FWHM correspondientes a tres reflexiones de la mullita que aparecen entre 30 y 36 $^{\circ}2\theta$: 001, 220 y 111. Se han escogido las muestras obtenidas a tres temperaturas, 1150, 1300 y 1500 °C (series C1, F1 y P1 respectivamente) y con el mismo tiempo de cocción (2 horas).

En la Figura 40 puede apreciarse el mismo efecto sobre la reflexión 110 de las muestras obtenidas a 1050 °C con 1000 horas de permanencia en el horno.

Como puede verse en la Figura 39, el caolín de partida ejerce una clara influencia sobre los valores de FWHM obtenidos. La tendencia que se aprecia, para cualquiera de las tres reflexiones consideradas, es un aumento del parámetro FWHM al pasar de TE a GW. Teniendo en cuenta que los caolines de la Figura 39 se han dispuesto deliberadamente siguiendo el orden creciente de cristalinidad para la caolinita que contienen (véase el apartado A.2), la tendencia reflejada en estos gráficos induce a pensar en una relación entre la cristalinidad de la mullita obtenida y la de la caolinita inicial. Esta relación, que se confirmará más adelante al comparar los valores observados para los tamaños promedio de los dominios, sería una relación inversa: a mayor perfección cristalina de la caolinita inicial, menor cristalinidad de la mullita obtenida (o picos de difracción más anchos).

Por otra parte, la Figura 39 ofrece un detalle interesante. Si examinamos los valores de FWHM según la reflexión correspondiente, nos encontramos con el siguiente orden creciente para las temperaturas de 1150 y 1300 °C:

$$\text{FWHM}_{001} < \text{FWHM}_{111} < \text{FWHM}_{220}$$

Sin embargo, a 1500 °C, los valores de FWHM_{001} son los mayores en GPP1, CAP1 y GWP1 (salvo en TEP1). Esta observación debe tener reflejo, lógicamente, en los valores correspondiente de los dominios, y lleva a pensar en la existencia de cambios morfológicos en la mullita asociados con la temperatura de síntesis. Este tema se examina con más detalle en el siguiente capítulo. Para ilustrar de otra forma la misma observación comentada, se ofrece en la Figura 41 una representación de los valores de FWHM correspondientes a todas las reflexiones de las que se han obtenido registros lentos. Se ha escogido un grupo de muestras obtenidas a 1300 y 1500 °C. Puede observarse en la parte central de la figura el cambio en la forma de las gráficas al comparar las muestras GWF1-GPF1 con GWP1 y GPP1.

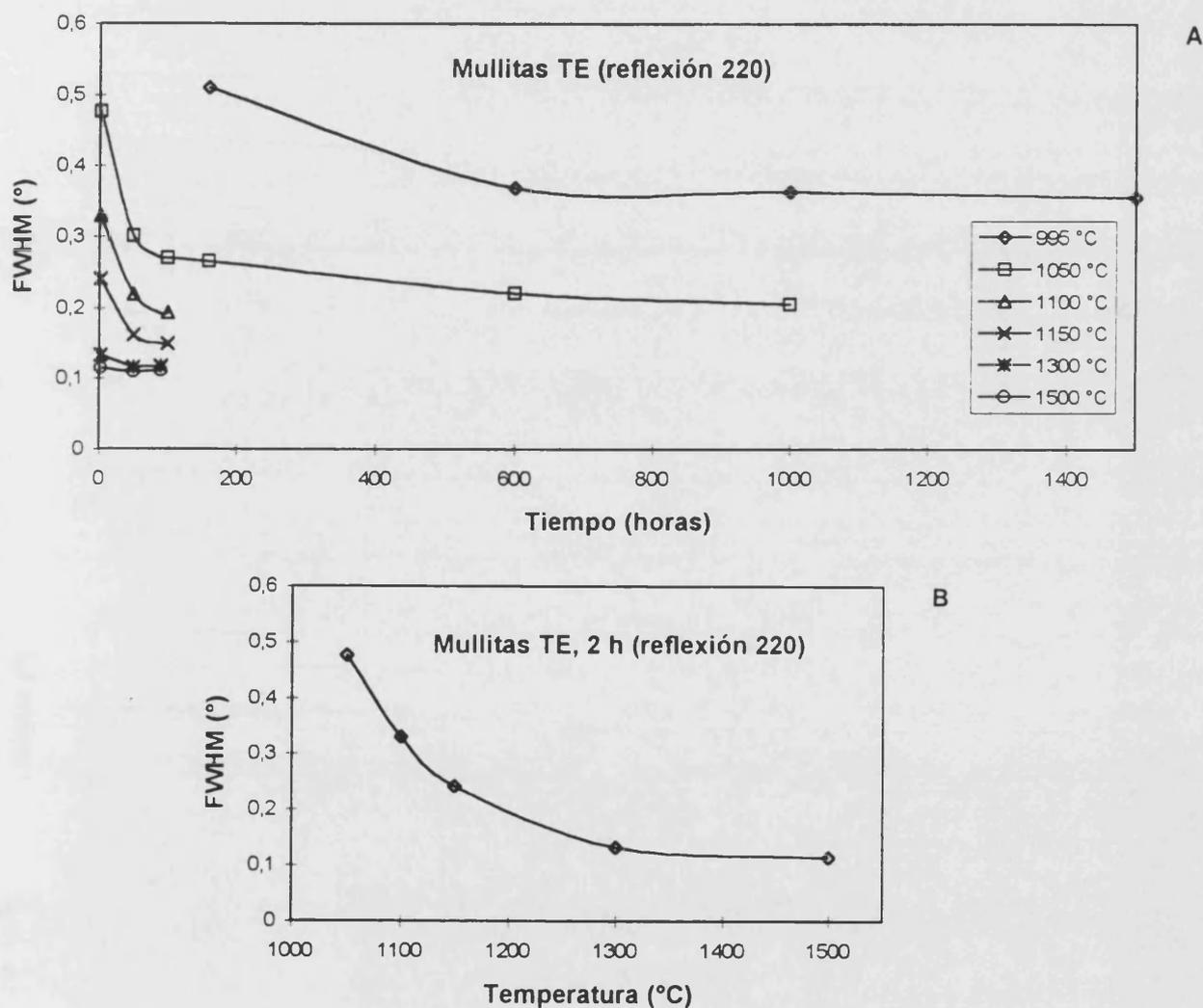
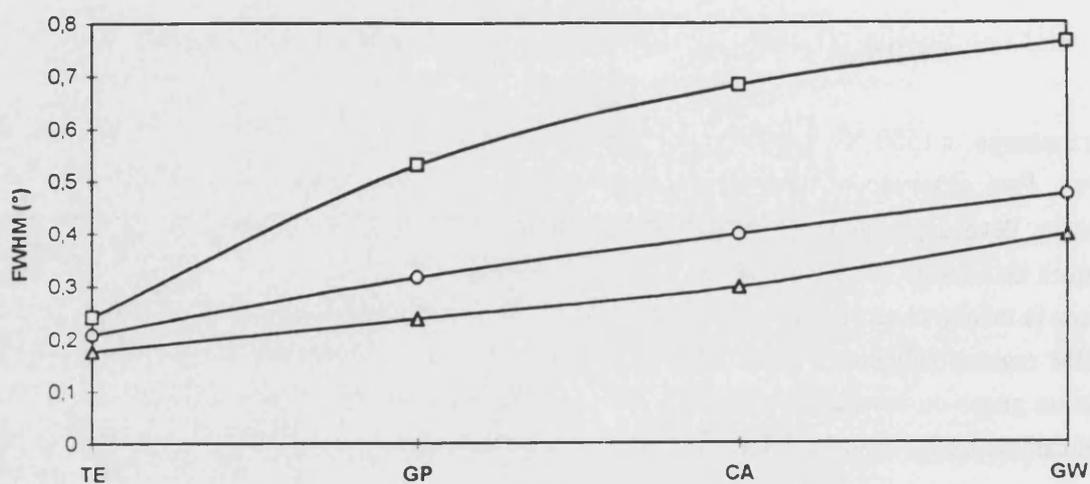
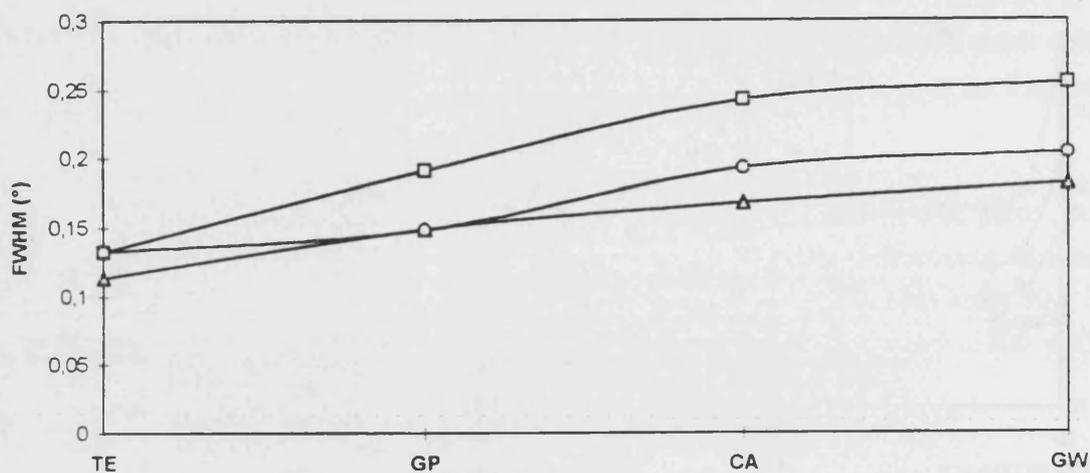


Figura 38. a) Variación de FWHM con el tiempo de calcinación en mullitas de TE. b) Variación de FWHM con la temperatura de calcinación en mullitas de TE.

Serie de muestras C1



Serie de muestras F1



Serie de muestras P1

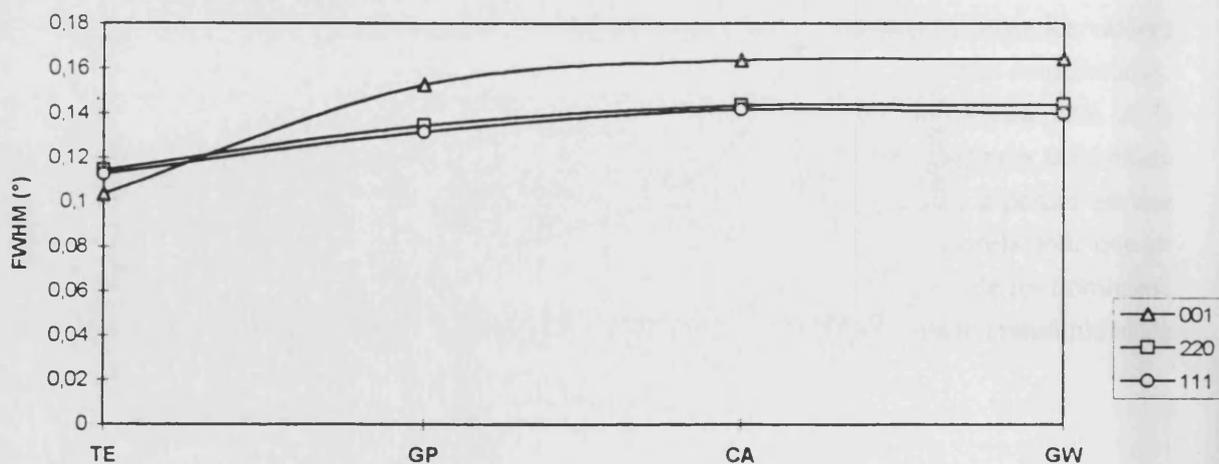


Figura 39. Evolución de FWHM para las reflexiones indicadas en función del caolín de partida y para las muestras obtenidas con 2 horas de cocción a 1150 (C1), 1300 (F1) y 1500 °C (P1).

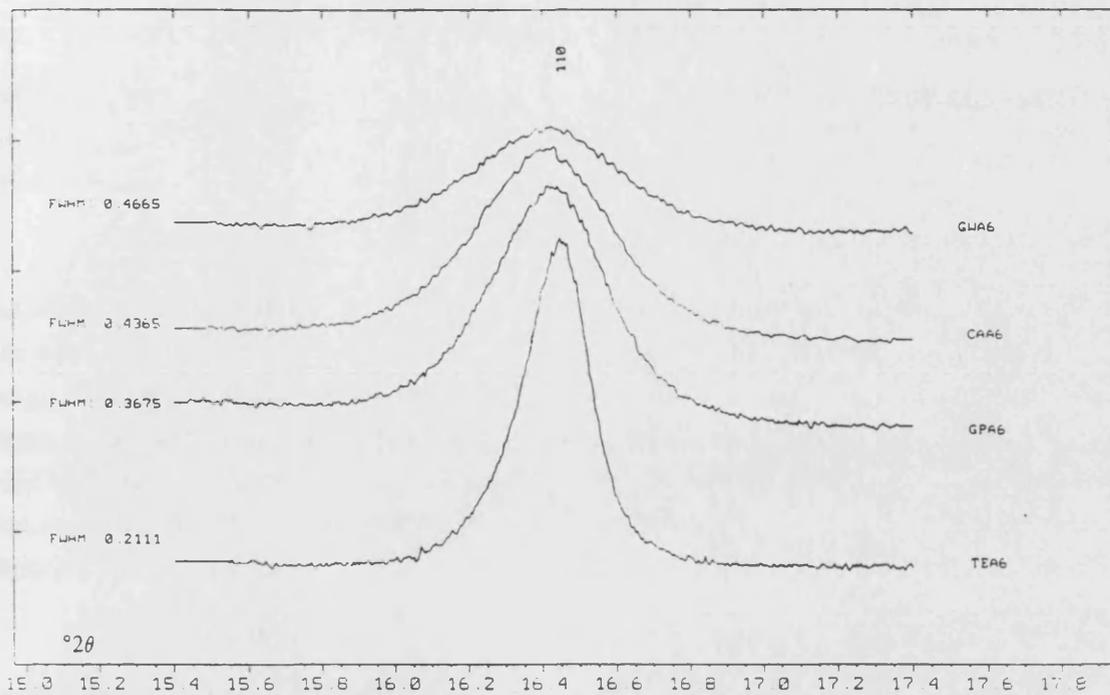


Figura 40. Comparación entre los perfiles de la reflexión 110 de las mullitas obtenidas por calcinación de los caolines iniciales a 1050 °C durante 1000 horas (serie A6).

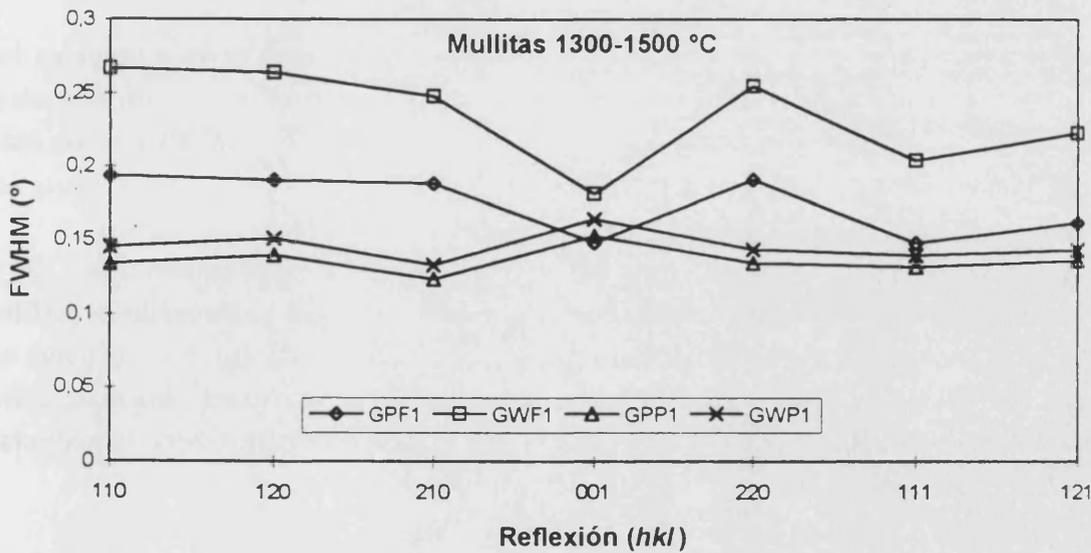


Figura 41. Evolución de los valores de FWHM para las reflexiones de mullita consideradas en los análisis microestructurales, entre 1300 y 1500 °C (series F1 y P1 respectivamente).

C.2.c. Parámetros microestructurales.

C.2.c.1 Dirección [110].

Los resultados finales del análisis microestructural de mullitas efectuado mediante el método de Warren y Averbach, se ofrecen en las Tablas 1b, 2b, 3b y 4b. Los datos presentados se refieren a los principales parámetros microestructurales de tamaño y distorsión. No obstante, para cada una de las muestras consideradas, la aplicación del programa WIN-CRYSIZE permite obtener -en la mayor parte de los casos- la distribución de las frecuencias relativas con que aparecen las longitudes (L) de las columnas de celdas. De igual forma se obtiene la distribución de las microdistorsiones para cada valor de L. Estos resultados se expresan también de forma gráfica (véase en los Anexos algún ejemplo).

El rango de aplicación del método de Warren y Averbach presenta los límites que se derivan, por un lado del perfil estándar considerado, y por otro de la muestra a investigar. El patrón empleado para determinar el ensanchamiento instrumental, del que se obtiene el perfil estándar, representa un límite superior de aplicación (respecto del tamaño de cristalito que podemos determinar), ya que no podremos analizar muestras problema cuyos perfiles sean más estrechos que los del propio patrón. Por otra parte, el límite inferior de aplicación viene determinado por el ensanchamiento de los perfiles de la muestra problema. Cuando el ensanchamiento es excesivo, la definición del pico de difracción -incluso con tiempos de registro muy largos- resulta muy pobre y no es posible efectuar el análisis.

Dentro de las mullitas del grupo A, GWA3 y CAA3 ($\langle D_s \rangle_{110} \approx 140 \text{ \AA}$) constituyen las muestras de menor cristalinidad que ha sido posible analizar mediante el método de Warren y Averbach. Por tanto, las muestras con perfiles más anchos ($\text{FWHM} > 0.7500$) no han sido consideradas en las tablas de datos microestructurales.

En cuanto a las muestras de mayor cristalinidad, correspondientes a las temperaturas de 1300 y 1500 °C, hay que reseñar las siguientes observaciones. Al disminuir el ensanchamiento de los perfiles en las muestras a investigar, éstos se van haciendo más similares al perfil estándar, hasta el punto en que no es posible realizar el análisis por ser incompatibles los perfiles. Esta circunstancia se da, entre las muestras calcinadas a 1300 °C, sólo en las mullitas de TE, siendo un caso general en todas las muestras obtenidas a 1500 °C.

No obstante, si se examinan los valores de FWHM correspondientes a las muestras mencionadas y se comparan con los correspondientes al perfil estándar (reflexiones 110 y 220, Tabla VIII) encontramos que los perfiles de las muestras problema son siempre más anchos que los del patrón (salvo en las mullitas de TE obtenidas a 1500 °C). Se ha comprobado que el empleo de una función asimétrica sP7 para el ajuste de perfil de la reflexión 110 en la mullita patrón, contribuye a que no pueda aplicarse el método de Warren y Averbach en estos casos, ya que en estas circunstancias los

perfiles estándar y problema han de ser compatibles *para cada una de las mitades del pico* (esto es, puede ocurrir que: $[FWHM_{1/2}]_{\text{problema}} < [FWHM_{1/2}]_{\text{patrón}}$, siendo $FWHM_{1/2}$ la anchura correspondiente a una de las mitades del pico).

Por tanto, con el fin de obtener datos microestructurales en las muestras de mayor cristalinidad (mullitas de GW, CA y GP obtenidas a 1500 °C, y mullitas de TE obtenidas a 1300 °C), se ha considerado para el perfil estándar de la reflexión 110, el empleo de una función simétrica pseudo-Voigt (Tabla VIII). Esta elección, aunque supone un peor ajuste al perfil observado, evita el problema anteriormente comentado (las muestras cuyos datos han sido obtenidos de esta forma se señalan con * en las Tablas 1b, 2b, 3b y 4b). Por otra parte, en estos casos no se obtiene la distribución de frecuencias relativas, posibilidad limitada a valores de $\langle D_s \rangle$ no superiores a los 100 nm (para más información puede consultarse el manual de uso de WIN-CRYSIZE).

En cuanto a los datos microestructurales obtenidos a partir del método de la función de Voigt, éstos quedan recogidos en las Tablas 1c, 2c, 3c y 4c. Dado que este método trata las anchuras integrales (β) de los perfiles de difracción, el problema mencionado más arriba con relación al perfil estándar, no se ha presentado en el caso de las muestras de alta temperatura. Por consiguiente, todos los datos microestructurales se han obtenido empleando el mismo perfil estándar (Tabla VIII: sP7, reflexiones 110 y 220). No obstante, hay que tener en cuenta que cuando las anchuras de los perfiles son muy similares, los datos obtenidos por cualquiera de los dos métodos aplicados, pueden venir afectados de una gran imprecisión.

Puede observarse en las Tablas 1c, 2c, 3c y 4c que los parámetros microestructurales correspondientes a la aplicación del método de la función de Voigt sobre el pico 220 de la mullita -reflexión de segundo orden-, son menores que los obtenidos sobre el pico 110. Este resultado está de acuerdo con las observaciones efectuadas por otros autores [*e.g.* Balzar, 1992].

C.2.c.2 Otras direcciones.

Los resultados correspondientes al análisis, mediante el método de la función de Voigt, de las reflexiones 120 y 210 se encuentran en las Tablas 5b, 6b, 7b y 8b, organizados según el material de partida.

Finalmente, las Tablas 9b, 10b, 11b y 12b recogen los datos correspondientes al análisis de las reflexiones 001, 111 y 121, también obtenidos mediante el método de la función de Voigt.

TABLA 1b Parámetros microestructurales determinados mediante el método de Warren y Averbach para la dirección [110]. Muestras obtenidas a partir de TE.

Muestra	$\langle D_s \rangle$ (Å)	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å)·10 ²
TEM4	251	135	0.325
TEM5	281	161	0.137
TEM6	308	173	0.186
TEM7	311	177	0.171
TEA1	289	152	0.331
TEA2	409	218	0.193
TEA3	474	245	0.189
TEA4	437	236	0.150
TEA5	513	266	0.112
TEA6	718	289	0.181
TEB1	473	232	0.282
TEB2	685	288	0.191
TEB3	748	290	0.169
TEC1	605	275	0.206
TEC2	970	299	0.161
TEC3	963	299	0.137
TEF1*	3232	-	0.078
TEF2*	2095	-	0.106
TEF3*	9990	-	0.110

OBSERVACIONES: La serie de 1500 °C no pudo ser tratada.

TABLA 1c

Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 110 y 220 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de TE.

Muestra	<i>hkl</i> : 110		<i>hkl</i> : 220	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
TEM4	410	1.056	422	0.610
TEM5	444	0.870	429	0.379
TEM6	463	0.809	433	0.372
TEM7	435	0.778	415	0.351
TEA1	495	0.965	406	0.547
TEA2	633	0.638	513	0.288
TEA3	686	0.541	625	0.259
TEA4	759	0.606	627	0.252
TEA5	1044	0.529	813	0.198
TEA6	1100	0.373	934	0.181
TEB1	711	0.606	515	0.339
TEB2	1092	0.401	836	0.197
TEB3	1121	0.346	986	0.161
TEC1	770	0.416	649	0.211
TEC2	1261	0.241	1115	0.103
TEC3	1302	0.234	1293	0.086
TEF1	2436	0.151	2072	0.075
TEF2	6903	0.039	3606	0.047
TEF3	5687	0.020	3732	0.056
TEP1	6266	**	3886	0.047
TEP2	7746	**	4122	0.028
TEP3	10167	**	3712	0.029

TABLA 2b Parámetros microestructurales determinados mediante el método de Warren y Averbach para la dirección [110]. Muestras obtenidas a partir de GP.

Muestra	$\langle D_s \rangle$ (Å)	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å)·10 ²
GPA3	218	112	0.429
GPA4	264	131	0.446
GPA5	284	155	0.255
GPA6	327	180	0.214
GPB2	224	122	0.221
GPB3	293	163	0.198
GPC1	230	122	0.311
GPC2	372	203	0.197
GPC3	457	241	0.180
GPF1	846	293	0.186
GPF2	1315	-	0.197
GPF3	1419	-	0.200
GPP1*	8762	-	0.122
GPP3*	9990	-	0.083

OBSERVACIONES: La muestra GPP2 no pudo ser tratada.

TABLA 2c Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 110 y 220 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GP.

Muestra	<i>hkl</i> : 110		<i>hkl</i> : 220	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GPA5	436	0.906	393	0.460
GPA6	471	0.772	438	0.374
GPB2	399	1.122	375	0.542
GPB3	447	0.845	432	0.403
GPC1	397	1.134	296	0.576
GPC2	517	0.669	482	0.318
GPC3	612	0.538	540	0.245
GPF1	1096	0.296	999	0.157
GPF2	1670	0.199	1149	0.108
GPF3	1894	0.193	1309	0.112
GPP1	3081	0.108	1840	0.073
GPP2	4923	**	2590	0.037
GPP3	3632	0.073	2598	0.038

TABLA 3b Parámetros microestructurales determinados mediante el método de Warren y Averbach para la dirección [110]. Muestras obtenidas a partir de CA.

Muestra	$\langle D_s \rangle$ (Å)	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å)·10 ²
CAA3	145	71	0.317
CAA4	181	90	0.355
CAA5	224	120	0.270
CAA6	259	142	0.241
CAB2	190	101	0.236
CAB3	239	133	0.196
CAC1	158	78	0.310
CAC2	289	161	0.185
CAC3	349	195	0.180
CAF1	520	260	0.167
CAF2	704	289	0.167
CAF3	719	289	0.171
CAP1*	3859	-	0.118
CAP2*	7119	-	0.090
CAP3*	5004	-	0.110

TABLA 3c Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 110 y 220 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de CA.

Muestra	<i>hkl</i> : 110		<i>hkl</i> : 220	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
CAA3	344	1.763	341	0.931
CAA4	395	1.478	377	0.823
CAA5	441	1.179	365	0.585
CAA6	421	0.982	385	0.486
CAB2	387	1.330	379	0.660
CAB3	416	1.049	381	0.485
CAC1	402	1.658	392	0.872
CAC2	444	0.855	400	0.388
CAC3	495	0.712	472	0.330
CAF1	737	0.479	742	0.227
CAF2	988	0.354	927	0.170
CAF3	1003	0.348	929	0.169
CAP1	2659	0.160	1597	0.088
CAP2	3121	0.100	2019	0.044
CAP3	4178	0.047	2350	0.046

TABLA 4b Parámetros microestructurales determinados mediante el método de Warren y Averbach para la dirección [110]. Muestras obtenidas a partir de GW.

Muestra	$\langle D_s \rangle (\text{Å})$	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å) · 10 ²
GWA3	142	61	0.490
GWA5	201	105	0.293
GWA6	235	129	0.231
GWB2	159	74	0.430
GWB3	200	106	0.259
GWC1	161	75	0.426
GWC2	267	149	0.206
GWC3	303	170	0.201
GWF1	497	256	0.173
GWF2	776	291	0.169
GWF3	802	292	0.164
GWP1*	3512	-	0.115
GWP2*	2330	-	0.017
GWP3*	2130	-	0.130

TABLA 4c

Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 110 y 220 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GW.

Muestra	<i>hkl</i> : 110		<i>hkl</i> : 220	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GWA5	393	1.294	363	0.674
GWA6	407	1.075	376	0.523
GWB2	287	1.718	291	0.853
GWB3	388	1.275	369	0.644
GWC1	405	1.693	272	0.936
GWC2	426	0.934	405	0.447
GWC3	454	0.822	431	0.393
GWF1	662	0.492	709	0.244
GWF2	1025	0.313	1004	0.155
GWF3	1067	0.301	1055	0.145
GWP1	2291	0.153	1585	0.088
GWP2	2016	0.165	1959	0.065
GWP3	5686	0.096	1990	0.064

TABLA 5b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de TE.

Muestra	<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
TEM7	685	0.345	412	0.565
TEA4	763	0.371	609	0.339
TEA5	727	0.236	461	0.320
TEA6	771	0.245	702	0.229
TEB2	1078	0.256	721	0.289
TEB3	1213	0.214	1036	0.198
TEC1	768	0.278	544	0.334
TEC2	1837	0.148	1310	0.160
TEC3	3318	0.122	1458	0.159
TEF1	4033	0.073	2916	0.085
TEF2	**	**	12878	0.048
TEF3	**	**	22083	0.039

OBSERVACIONES: La serie de 1500 °C no se ha podido tratar.

TABLA 6b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GP.

Muestra	<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GPA5	300	0.600	397	0.384
GPA6	375	0.435	404	0.360
GPB3	431	0.398	377	0.405
GPC2	487	0.335	426	0.344
GPC3	618	0.312	546	0.305
GPF1	1590	0.171	1170	0.185
GPF2	2550	0.119	1748	0.137
GPF3	3407	0.127	2171	0.141
GPP1	8122	0.068	5191	0.075
GPP2	39103	0.062	16702	0.065
GPP3	**	**	30462	0.044

TABLA 7b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de CA.

Muestra	<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
CAC2	339	0.515	275	0.593
CAC3	455	0.315	380	0.344
CAF1	738	0.238	624	0.252
CAF2	970	0.188	885	0.188
CAF3	1078	0.196	964	0.190
CAP1	3077	0.093	3078	0.084
CAP2	11582	0.057	8101	0.058
CAP3	**	0.012	20201	0.039

TABLA 8b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GW.

Muestra	<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GWC3	379	0.412	361	0.391
GWF1	754	0.288	706	0.273
GWF2	1369	0.194	1247	0.181
GWF3	1401	0.188	1313	0.169
GWP1	3751	0.091	3222	0.092
GWP2	4301	0.082	4521	0.076
GWP3	15733	0.023	7790	0.052

TABLA 9b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 001, 111 y 121 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de TE.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 111		<i>hkl</i> : 121	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
TEM5	1064	0.108	800	0.172	-	-
TEM6	1076	0.122	819	0.154	-	-
TEM7	1057	0.108	836	0.157	-	-
TEA1	537	0.216	467	0.339	-	-
TEA2	886	0.121	641	0.162	-	-
TEA3	946	0.108	743	0.147	-	-
TEA4	1033	0.098	810	0.134	-	-
TEA5	1552	0.079	1139	0.107	-	-
TEA6	1916	0.072	1303	0.094	1832	0.082
TEB1	793	0.165	649	0.201	-	-
TEB2	1226	0.084	931	0.103	1410	0.101
TEB3	1468	0.047	1204	0.078	2503	0.075
TEC1	978	0.142	793	0.161	1399	0.116
TEC2	2241	0.089	1540	0.096	3177	0.058
TEC3	3558	0.091	1976	0.090	4060	0.040
TEF1	3430	0.054	2492	0.056	7057	0.036
TEF2	4946	0.031	9443	0.072	51936	**
TEF3	3464	0.020	3379	0.038	**	**
TEP1	3806	**	3096	0.026	4.4·10 ⁵	**
TEP2	4312	0.038	3696	0.020	**	**
TEP3	4533	**	3184	0.012	**	**

OBSERVACIONES: (-) indica que no se ha analizado esta reflexión en las muestras correspondientes.

TABLA 10b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 001, 111 y 121 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GP.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 111		<i>hkl</i> : 121	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GPA5	645	0.157	490	0.204	586	0.231
GPA6	820	0.119	530	0.173	666	0.201
GPB2	699	0.144	581	0.269	588	0.256
GPB3	741	0.140	665	0.214	703	0.208
GPC1	650	0.225	482	0.286	439	0.313
GPC2	875	0.125	736	0.185	787	0.176
GPC3	1090	0.131	770	0.146	873	0.147
GPF1	1218	0.093	1281	0.078	2110	0.078
GPF2	1489	0.066	1496	0.060	2979	0.050
GPF3	1521	0.069	1515	0.059	2876	0.052
GPP1	1149	0.100	1676	0.055	4863	0.045
GPP2	1347	0.079	1813	0.048	7440	0.024
GPP3	1639	0.055	1839	0.038	7777	**

TABLA 11b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 001, 111 y 121 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de CA.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 111		<i>hkl</i> : 121	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
CAA5	676	0.216	506	0.279	488	0.283
CAA6	857	0.167	552	0.233	560	0.252
CAB2	563	0.265	469	0.341	555	0.357
CAB3	848	0.189	558	0.258	547	0.275
CAC1	512	0.304	422	0.396	475	0.385
CAC2	930	0.159	610	0.210	659	0.226
CAC3	914	0.168	630	0.179	833	0.180
CAF1	991	0.122	799	0.131	1031	0.125
CAF2	1230	0.091	1118	0.095	1365	0.097
CAF3	1229	0.091	1062	0.093	1569	0.100
CAP1	1025	0.116	1439	0.072	3123	0.064
CAP2	1281	0.085	1718	0.050	6236	0.040
CAP3	1477	0.068	1968	0.024	6370	0.020

TABLA 12b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 001, 111 y 121 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras obtenidas a partir de GW.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 111		<i>hkl</i> : 121	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GWA5	532	0.363	398	0.389	-	-
GWA6	739	0.204	617	0.313	517	0.294
GWB2	496	0.403	364	0.449	573	0.436
GWB3	649	0.255	432	0.320	537	0.347
GWC1	372	0.431	364	0.488	533	0.497
GWC2	904	0.177	526	0.235	547	0.270
GWC3	919	0.163	574	0.210	628	0.227
GWF1	957	0.150	767	0.148	1030	0.147
GWF2	1063	0.111	1091	0.096	1550	0.093
GWF3	1061	0.111	1107	0.094	1759	0.091
GWP1	1021	0.116	1470	0.068	3005	0.049
GWP2	1050	0.112	1698	0.050	4260	0.049
GWP3	1261	0.088	1703	0.053	3845	0.015

OBSERVACIONES: (-) indica que no se ha analizado esta reflexión en la muestra correspondiente.

C.3. Otras mullitas.

Se incluyen en este apartado los resultados del análisis microestructural de las mullitas de los grupos B y C descritas en el capítulo III, es decir, mullitas naturales y mullitas de alta temperatura obtenidas por métodos diferentes a la calcinación de caolines.

El procedimiento seguido en la realización de los análisis mediante los métodos de Warren-Averbach y de la función de Voigt, no difiere del que se ha llevado a cabo con las muestras del grupo A. No obstante, en el caso de las mullitas naturales, la presencia de un gran número de fases cristalinas en los registros de DRX conlleva una cierta dificultad, ya que los picos de difracción de la mullita pueden encontrarse muy solapados con reflexiones correspondientes a otras fases.

En general, las muestras incluidas en estos grupos no llegan a presentar una cristalinidad tan acusada como las mullitas obtenidas por calcinación de caolines a 1500 °C (grupo A). Por esta razón, en la aplicación del método de Warren y Averbach no ha sido preciso modificar el perfil estándar correspondiente a la reflexión 110, tal y como se ha indicado en el apartado anterior. Por otra parte, se observa un buen acuerdo entre los datos microestructurales obtenidos por los dos métodos considerados para la dirección [110] (Tablas 13b y 13c).

C.3.a. Parámetros característicos de los perfiles.

C.3.a.1 Reflexiones 110-220.

Los datos correspondientes a estas reflexiones quedan recogidos en la Tabla 13a. Dentro del grupo de mullitas naturales examinado, se ha encontrado una cierta variación en las anchuras de pico. En la Figura 42 se puede apreciar este hecho sobre la reflexión 110 de la mullita, correspondiente a las muestras con los valores de FWHM mayor y menor (MN6 y MN9 respectivamente, pertenecientes a yacimientos distintos).

Hay que tener en cuenta que los datos correspondientes a la reflexión 220 pueden estar afectados por la presencia de hematites, cuya reflexión más intensa se da aproximadamente en la misma posición angular que el pico de mullita. Esta circunstancia se da en las muestras MN1, MN2, MN3, MN5, MN9 y AFTT.

TABLA 13a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 110 y 220 de otras mullitas (grupos **B** y **C**).

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{00h}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
AL-Q	110	8.77	16.353	0.2476	0.1791	0.7234	0.0699	0.0841
	220	4.58	33.194	0.2352	0.1698	0.7221	0.0880	0.0793
AL-R	110	10.61	16.216	0.2243	0.1618	0.7212	0.0540	0.0680
	220	4.31	33.187	0.2331	0.1692	0.7258	0.0837	0.0819
AL-S	110	9.96	16.279	0.2495	0.1807	0.7243	0.0706	0.0860
	220	5.13	33.182	0.2727	0.1993	0.7307	0.1088	0.1084
CI-G	110	8.72	16.391	0.2566	0.1851	0.7215	0.0780	0.0874
	220	4.67	33.169	0.2925	0.2152	0.7357	0.1186	0.1237
CI-R	110	10.88	16.390	0.2298	0.1650	0.7181	0.0603	0.0684
	220	5.05	33.191	0.2185	0.1589	0.7273	0.0720	0.0745
MN1	110	11.33	16.353	0.3313	0.2461	0.7428	0.1124	0.1493
	220	5.04[6]	33.152	0.3586	0.2597	0.7242	0.1780	0.1459
MN2	110	12.16	16.324	0.3351	0.2486	0.7419	0.1158	0.1505
	220	6.83[2]	33.107	0.3427	0.2597	0.7579	0.1302	0.1728
MN3	110	10.04	16.422	0.2427	0.1806	0.7442	0.0506	0.0993
	220	4.96	33.220	0.2779	0.2046	0.7364	0.1077	0.1163
MN4	110	9.10	16.349	0.4185	0.3112	0.7436	0.1710	0.1974
	220	4.10[4]	33.179	0.3077	0.2197	0.7141	0.1496	0.1099
MN5	110	11.53	16.353	0.3662	0.2761	0.7540	0.1233	0.1804
	220	5.12[5]	33.157	0.4064	0.2960	0.7284	0.2082	0.1743
MN6	110	6.56	16.315	0.4309	0.3213	0.7457	0.1765	0.2066
	220	2.87[3]	33.198	0.3376	0.2432	0.7204	0.1662	0.1314
MN7	110	10.66	16.435	0.2465	0.1783	0.7235	0.0689	0.0835
	220	5.40	33.232	0.2678	0.1966	0.7342	0.1023	0.1088
MN8	110	9.06	16.453	0.2591	0.1890	0.7295	0.0735	0.0964
	220	4.35	33.261	0.2660	0.1951	0.7334	0.1018	0.1071
MN9	110	11.01	16.467	0.2077	0.1506	0.7252	0.0390	0.0607
	220	3.68	33.281	0.2391	0.1727	0.7222	0.0908	0.0822
MN10	110	6.89	16.420	0.3135	0.2386	0.7611	0.0820	0.1566
	220	3.68[2]	33.205	0.3302	0.2465	0.7464	0.1342	0.1546
AFTT	110	9.18	16.385	0.2729	0.2031	0.7443	0.0711	0.1175
	220	4.04	33.176	0.2921	0.2194	0.7511	0.1043	0.1373

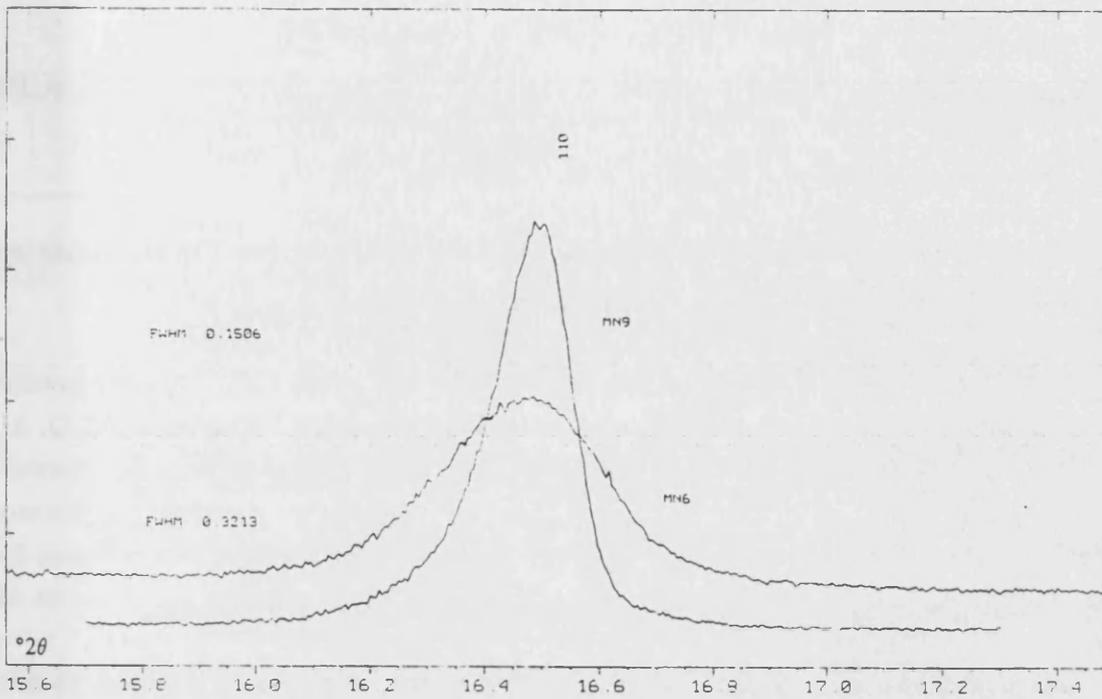


Figura 42. Comparación entre los perfiles de la reflexión 110 de la mullita en registros lentos de DRX para dos mullitas naturales de diferente cristalinidad.

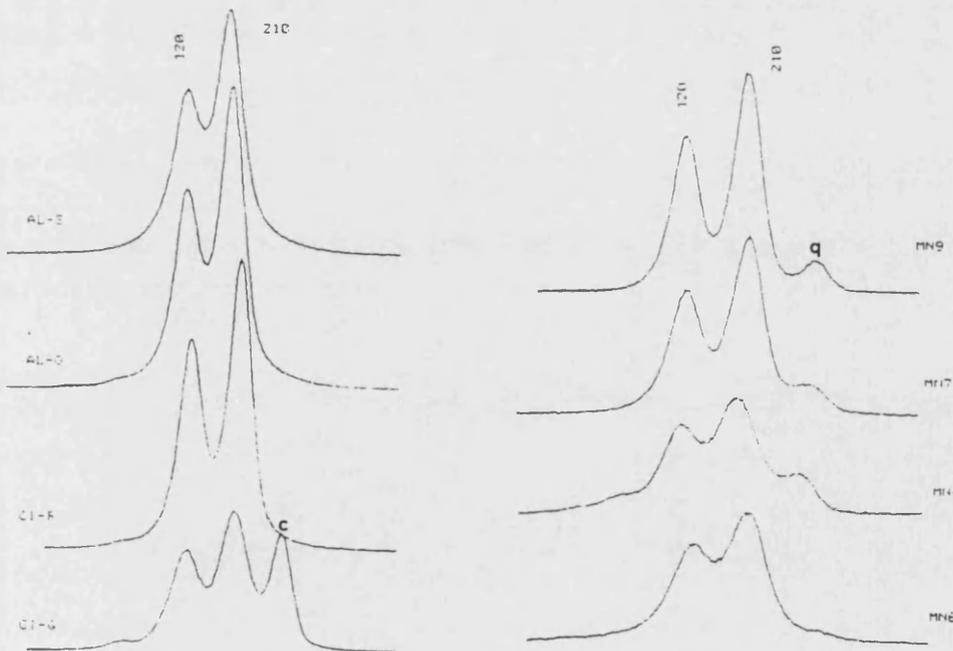


Figura 43. Ejemplos de registros lentos de DRX correspondientes a las reflexiones 120 y 210 en mullitas de alta temperatura (izquierda) y mullitas naturales (derecha). (c: cianita, q: cuarzo).

C.3.a.2 Otras reflexiones.

En cuanto a las demás reflexiones consideradas, los datos correspondientes se encuentran en las Tablas 14a (reflexiones 120 y 210) y 15a (reflexiones 001, 111 y 121).

En la Figura 43 pueden verse ejemplos de los perfiles de las reflexiones 120 y 210 correspondientes a este grupo de muestras. Es significativo observar que en las mullitas de alta temperatura (AL-Q, AL-R, AL-S) se produce un aumento en el valor de FWHM al pasar desde una temperatura de obtención de 1550 °C (AL-Q) a otra de 1650 °C (AL-S). Esta circunstancia -motivada posiblemente por procesos de disolución de los cristales a temperaturas muy elevadas- queda claramente reflejada en la Figura 43, ya que como puede verse, la resolución de los picos de difracción es mucho mejor en AL-Q que en AL-S.

En el mismo sentido, los perfiles de difracción de las mullitas naturales de la Figura 43 reflejan distintos grados de cristalinidad.

En las Figuras 44, 45, 46 y 47 se ofrecen distintos ejemplos de ajuste de perfil en mullitas naturales. Como se ha apuntado, en estas muestras es común el solapamiento de reflexiones. Aunque esto implica cierta dificultad (principalmente cuando las posiciones de los picos están muy próximas), por otra parte permite ilustrar con brillantez las posibilidades que ofrecen las técnicas de modelado de perfil.

En la Figura 44 puede verse un ejemplo de ajuste conjunto de un perfil de difracción a 4 picos correspondiente a la muestra MN4. Las Figuras 45 y 46 se refieren a distintas reflexiones correspondientes a la muestra MN5, y por último en la Figura 47 se recoge un ejemplo de ajuste de perfil sobre 5 picos de difracción en la muestra MN2, con un excelente valor para el índice de acuerdo R_{pr} (3.49 %).

TABLA 14a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de otras mullitas (grupos B y C).

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
AL-Q	120	3.23[2]	25.961	0.2552	0.1835	0.7192	0.0560	0.0806
	210		26.239	0.2091	0.1491	0.7132	0.0458	0.0627
AL-R	120	3.24[2]	25.952	0.2502	0.1824	0.7291	0.0446	0.0875
	210		26.231	0.2077	0.1493	0.7189	0.0411	0.0668
AL-S	120	3.17[2]	25.960	0.2951	0.2105	0.7132	0.0915	0.0964
	210		26.224	0.2390	0.1693	0.7085	0.0723	0.0746
CI-G	120	3.31[4]	25.989	0.2804	0.2026	0.7227	0.0721	0.0986
	210		26.293	0.2667	0.1921	0.7203	0.0847	0.0996
CI-R	120	4.13[2]	25.989	0.2224	0.1597	0.7182	0.0319	0.0588
	210		26.294	0.1931	0.1378	0.7135	0.0333	0.0535
MN1	120	5.93[4]	25.927	0.1788	0.1274	0.7124	0.0019	**
	210		26.263	0.1965	0.1404	0.7147	0.0351	0.0566
MN2	120	7.00[4]	25.977	0.1561	0.1111	0.7112	**	**
	210		26.317	0.1835	0.1309	0.7133	0.0259	0.0471
MN3	120	3.72[3]	25.983	0.2922	0.2113	0.7231	0.0805	0.1056
	210		26.311	0.2499	0.1792	0.7171	0.0745	0.0881
MN4	120	4.13[5]	25.935	0.3019	0.2195	0.7271	0.0840	0.1150
	210		26.235	0.3365	0.2468	0.7334	0.1239	0.1475
MN6	120	2.60[2]	26.000	0.3668	0.2677	0.7299	0.1285	0.1522
	210		26.294	0.2990	0.2156	0.7212	0.1082	0.1165
MN7	120	3.21[3]	25.978	0.2746	0.1980	0.7212	0.0691	0.0937
	210		26.307	0.2496	0.1790	0.7171	0.0743	0.0879
MN8	120	7.04[3]	25.978	0.2428	0.1839	0.7573	0.0179	0.1070
	210		26.295	0.2708	0.2007	0.7411	0.0705	0.1198
MN9	120	4.37[3]	25.961	0.2117	0.1533	0.7241	0.0199	0.0574
	210		26.288	0.1945	0.1399	0.7193	0.0309	0.0592
MN10	120	2.52[4]	25.932	0.3259	0.2372	0.7279	0.1009	0.1287
	210		26.248	0.3208	0.2325	0.7248	0.1211	0.1309

OBSERVACIONES: no hay registros de MN5 y AFTT. Los valores de R_p corresponden al ajuste conjunto de las dos reflexiones 120 y 210.

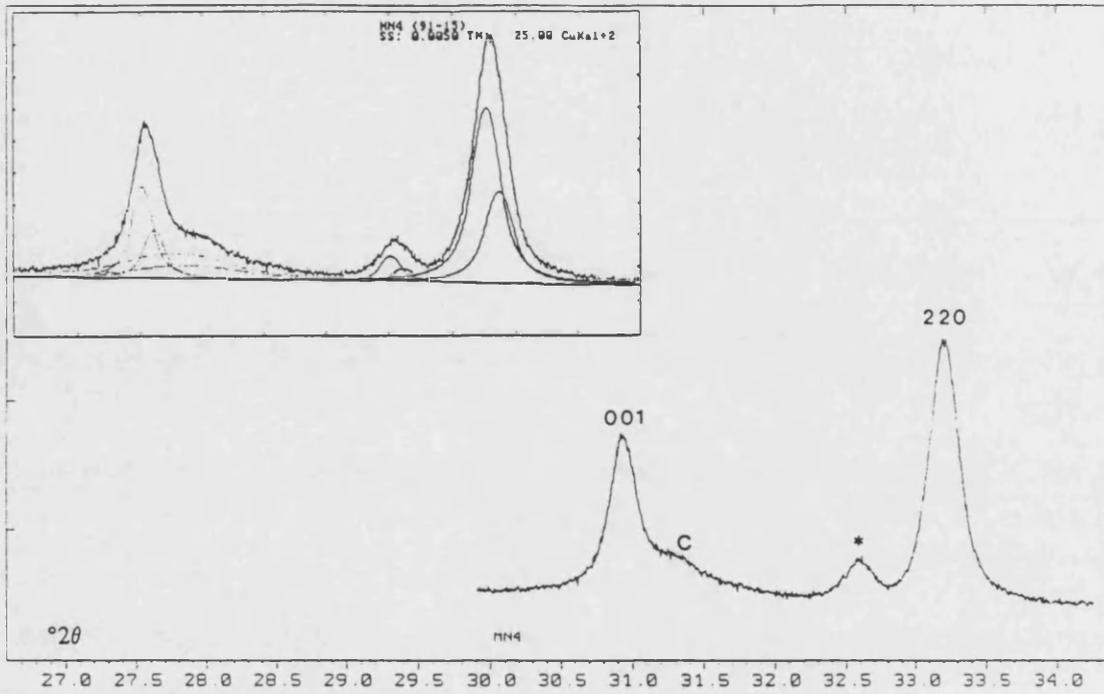


Figura 44. Ajuste de perfil conjunto a 4 picos en la muestra MN4, considerando las reflexiones 001 y 220 de la mullita. Obsérvese en el recuadro superior el ajuste utilizando la separación de $K\alpha_2$. R_{pr} : 4.10 % (c: cristobalita, *: pseudobrookita).

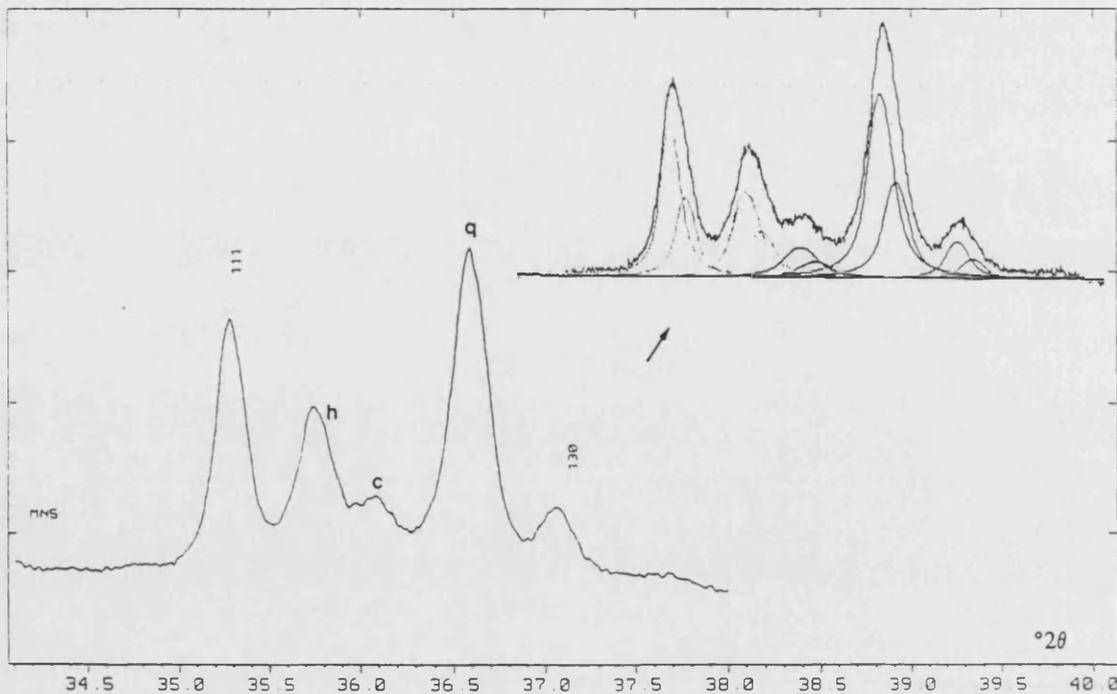


Figura 45. Ajuste de perfil conjunto a 5 picos en la muestra MN5, considerando las reflexiones 111 y 130 de la mullita. En la parte superior puede apreciarse la separación de cada uno de los picos R_{pr} : 4.90 % (c: cristobalita, h: hematites, q: cuarzo).

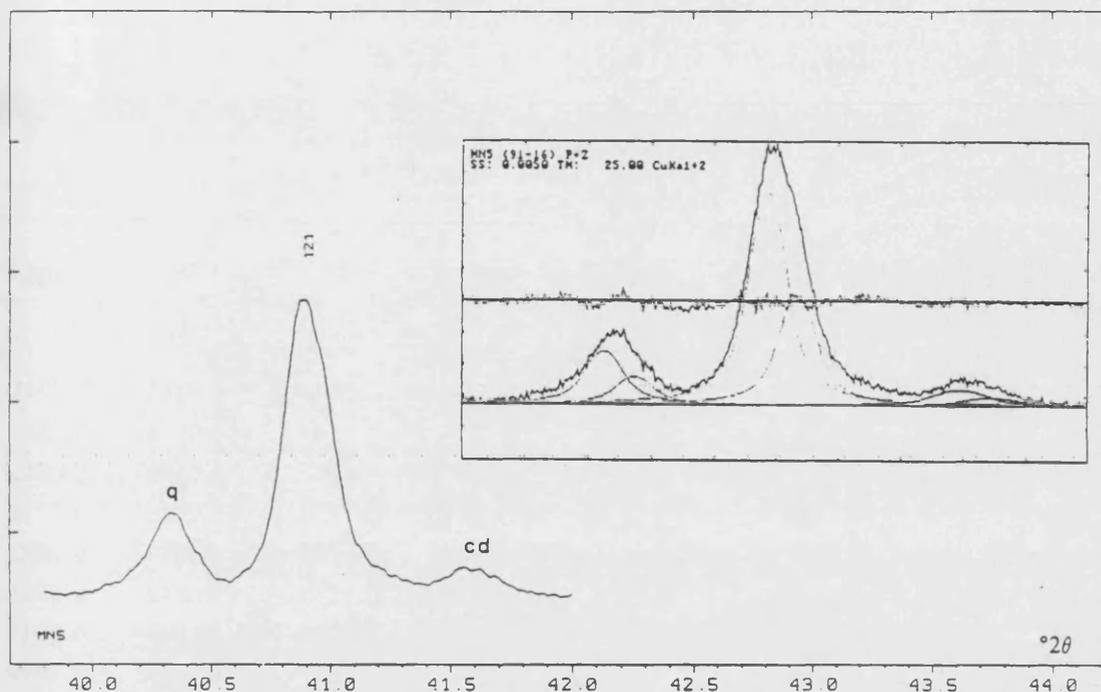


Figura 46. Ajuste de perfil conjunto a 3 picos en la muestra MN5, considerando la reflexión 121 de la mullita. Obsérvese en el recuadro superior la curva de los residuos del ajuste. R_{pr} : 5.26 % (cd: cordierita, q: cuarzo).

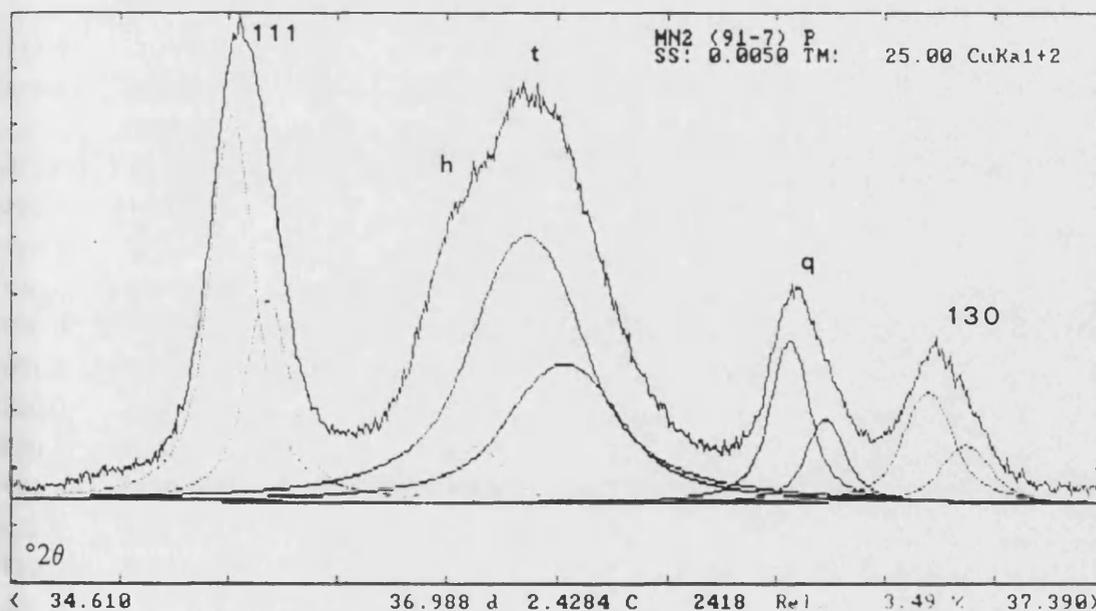


Figura 47. Ajuste de perfil conjunto a 5 picos en la muestra MN2, considerando las reflexiones 111 y 130 de la mullita. R_{pr} : 3.49 % (h: hematites, t: tridimita, q: cuarzo).

TABLA 15a Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001, 111 y 121 de otras mullitas (grupos B y C).

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{001}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
AL-Q	001	5.91	30.940	0.2128	0.1554	0.7304	0.0710	0.0741
	111	5.58	35.228	0.2470	0.1791	0.7250	0.0974	0.0883
	121	4.57	40.863	0.2463	0.1791	0.7273	0.0590	0.0843
AL-R	001	5.44	30.930	0.2139	0.1559	0.7289	0.0728	0.0736
	111	5.47	35.218	0.2516	0.1819	0.7229	0.1024	0.0890
	121	4.18	40.894	0.2456	0.1800	0.7330	0.0542	0.0891
AL-S	001	5.46[2]	30.933	0.2535	0.1842	0.7268	0.1032	0.0947
	111	4.97[2]	35.222	0.2766	0.2021	0.7307	0.1143	0.1099
	121	5.01	40.874	0.2972	0.2196	0.7389	0.0857	0.1248
CI-G	001	4.96	30.982	0.2106	0.1589	0.7544	0.0537	0.0907
	111	4.41[2]	35.262	0.2734	0.2048	0.7481	0.0975	0.1236
	121	5.37[2]	40.854	0.2883	0.2155	0.7475	0.0718	0.1276
CI-R	001	6.03	30.983	0.1908	0.1382	0.7245	0.0585	0.0549
	111	6.58	35.273	0.2178	0.1570	0.7209	0.0784	0.0676
	121	4.14	40.877	0.2111	0.1527	0.7234	0.0357	0.0576
MN1	001	5.04[6]	30.817	0.3881	0.2794	0.7199	0.2101	0.1553
	111	4.90	35.213	0.1819	0.1360	0.7476	0.0365	0.0647
	121	3.81[3]	40.745	0.2237	0.1616	0.7223	0.0460	0.0652
MN2	001	7.21[3]	30.756	0.3667	0.2930	0.7990	0.1018	0.2280
	111	3.49[5]	35.173	0.1888	0.1356	0.7184	0.0581	0.0456
	121	5.57[2]	40.780	0.2071	0.1496	0.7224	0.0334	0.0535
MN3	001	3.02[2]	30.913	0.2470	0.1787	0.7236	0.1009	0.0883
	111	5.66[2]	35.198	0.2408	0.1760	0.7309	0.0884	0.0899
	121	3.14	40.826	0.2764	0.2025	0.7326	0.0766	0.1069
MN4	001	4.10[4]	30.908	0.2324	0.1653	0.7114	0.0986	0.0689
	111	6.80[4]	35.196	0.2625	0.1871	0.7127	0.1186	0.0850
	121	2.81	40.869	0.2919	0.2145	0.7349	0.0856	0.1179
MN5	001	5.12[5]	30.899	0.4666	0.3457	0.7409	0.2393	0.2209
	111	4.90[5]	35.257	0.2071	0.1465	0.7074	0.0789	0.0473
	121	5.26[3]	40.871	0.2311	0.1660	0.7184	0.0541	0.0661

TABLA 15a (continuación)

Ref.	<i>hkl</i>	R_p (%)	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
MN6	001	2.87[3]	30.918	0.2343	0.1678	0.7161	0.0968	0.0744
	111	4.87[4]	35.201	0.2751	0.1965	0.7142	0.1272	0.0931
	121	2.71	40.842	0.3002	0.2200	0.7329	0.0934	0.1206
MN7	001	5.29[2]	30.956	0.2960	0.2188	0.7391	0.1232	0.1291
	111	5.91[2]	35.233	0.2518	0.1843	0.7320	0.0954	0.0972
	121	3.73	40.838	0.2777	0.2034	0.7324	0.0777	0.1075
MN8	001	5.03[2]	30.960	0.2576	0.1873	0.7273	0.1058	0.0974
	111	4.14[3]	35.239	0.2676	0.1960	0.7324	0.1065	0.1065
	121	3.09[2]	40.831	0.2404	0.1747	0.7266	0.0552	0.0800
MN9	001	4.68[2]	30.957	0.1992	0.1431	0.7182	0.0686	0.0551
	111	6.59[3]	35.254	0.1884	0.1349	0.7161	0.0591	0.0430
	121	4.39	40.812	0.2137	0.1547	0.7241	0.0372	0.0601
MN10	001	3.75[2]	30.925	0.2156	0.1573	0.7295	0.0736	0.0752
	111	4.88[2]	35.202	0.2525	0.1842	0.7294	0.0980	0.0954
	121	3.01	40.777	0.2841	0.2086	0.7343	0.0805	0.1130

OBSERVACIONES: No se tienen datos de la muestra AFTT.

C.3.b. Parámetros microestructurales.

Los datos finales del análisis microestructural, correspondientes a la dirección [110], se recogen en las Tablas 13b (método de Warren-Averbach) y 13c (método de la función de Voigt). En cuanto a los parámetros obtenidos mediante el análisis del resto de reflexiones consideradas, los datos aparecen en las Tablas 14b y 15b.

TABLA 13b Parámetros microestructurales determinados mediante el método de Warren y Averbach para la dirección [110]. Muestras de los grupos B y C.

Muestra	<Ds> (Å)	MRF(Å)	RMS(L = 50 Å)·10 ²
AL-Q	995	299	0.191
AL-R	1319	-	0.208
AL-S	1109	-	0.244
CI-G	1045	-	0.243
CI-R	1173	-	0.181
MN1	594	271	0.235
MN2	576	270	0.222
MN3	1080	-	0.233
MN4	421	216	0.251
MN5	501	245	0.245
MN6	397	209	0.232
MN7	1087	-	0.224
MN8	913	295	0.203
MN9	1797	-	0.231
MN10	612	276	0.216
AFTT	818	293	0.220

TABLA 13c Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 110 y 220 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras de los grupos B y C.

Muestra	<i>hkl</i> : 110		<i>hkl</i> : 220	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
AL-Q	1277	0.255	1047	0.117
AL-R	1651	0.208	1100	0.120
AL-S	1263	0.262	846	0.159
CI-G	1143	0.265	776	0.181
CI-R	1480	0.207	1279	0.109
MN1	794	0.453	517	0.214
MN2	770	0.458	707	0.254
MN3	1763	0.300	855	0.170
MN4	522	0.600	616	0.161
MN5	723	0.548	442	0.255
MN6	505	0.629	554	0.192
MN7	1294	0.252	900	0.159
MN8	1213	0.291	905	0.156
MN9	2286	0.183	1014	0.120
MN10	1087	0.474	686	0.226
AFTT	1254	0.356	883	0.201

TABLA 14b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras de los grupos B y C.

Muestra	<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
AL-Q	1617	0.153	1978	0.117
AL-R	2031	0.166	2206	0.125
AL-S	990	0.183	1254	0.140
CI-G	1257	0.186	1070	0.186
CI-R	2842	0.111	2725	0.100
MN1	47350	**	2580	0.106
MN2	**	**	3498	0.088
MN3	1125	0.200	1217	0.164
MN4	1078	0.218	732	0.276
MN6	705	0.288	838	0.218
MN7	1310	0.177	1220	0.164
MN8	5057	0.202	1286	0.224
MN9	4549	0.109	2934	0.111
MN10	898	0.244	749	0.245

TABLA 15b Parámetros microestructurales correspondientes a las reflexiones 001, 111 y 121 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras de los grupos B y C.

Muestra	<i>hkl</i> : 001		<i>hkl</i> : 111		<i>hkl</i> : 121	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
AL-Q	1290	0.117	951	0.121	1597	0.099
AL-R	1259	0.116	905	0.122	1739	0.104
AL-S	887	0.149	810	0.151	1099	0.146
CI-G	1705	0.143	950	0.170	1313	0.150
CI-R	1565	0.086	1181	0.093	2636	0.067
MN1	436	0.246	2538	0.089	2049	0.077
MN2	899	0.362	1595	0.063	2816	0.063
MN3	908	0.139	1047	0.124	1229	0.125
MN4	929	0.109	781	0.117	1101	0.138
MN5	383	0.349	1174	0.065	1741	0.077
MN6	946	0.117	728	0.128	1009	0.141
MN7	744	0.203	970	0.134	1213	0.126
MN8	865	0.153	870	0.146	1705	0.094
MN9	1335	0.087	1567	0.059	2531	0.070
MN10	1244	0.119	945	0.131	1169	0.133

C.4. Comportamiento de los índices de acuerdo.

Para finalizar la exposición de los resultados obtenidos en el análisis microestructural de mullitas, nos referiremos brevemente en este apartado a las tendencias que se han observado en los índices de acuerdo, R_{pr} , de los ajustes. En la Tabla VII (apartado C.1), con relación a las condiciones de medida utilizadas, se mostraban algunos resultados de estos índices para muestras procedentes de TE.

Aunque en las tablas que recogen los resultados de los análisis, se ha empleado la función pseudo-Voigt, el resto de funciones analíticas han sido ensayadas en muchos casos. Los datos que se presentan a continuación, sin ser exhaustivos, recogen una selección de estos casos. Se pretende con ellos discutir la incidencia que tienen las características microestructurales de las muestras sobre los valores de R_{pr} relativos a distintas funciones. Estos datos corresponden principalmente a muestras procedentes de los caolines CA, GW y GP.

En la Tabla IX se presentan los datos aludidos, agrupados según la reflexión considerada (o grupo de ellas). En general se detecta para cada una de las funciones empleadas una mejora en el índice de acuerdo según se incrementa la intensidad de la reflexión de mullita considerada. Como ejemplo de esta observación puede considerarse la evolución de R_{pr} en muestras obtenidas en calcinaciones isotérmicas: CAA2 \Rightarrow CAA6, o también CAC1 \Rightarrow CAC3. Este resultado es debido al aumento de precisión en las medidas de los registros de DRX, derivado de la mayor intensidad de los picos, cuyo efecto se traduce en un incremento en el número de cuentas acumuladas en cada paso. En realidad, se consigue un efecto similar aumentando el tiempo de registro por paso para una misma muestra, como se comentó anteriormente (Tabla VII).

Por lo que respecta a las distintas funciones utilizadas, puede comprobarse del examen de la Tabla IX, que las funciones pV, y P7-sP7 son las que suelen dar los mejores índices de acuerdo. En cuanto a las funciones de Gauss y de Lorentz (Cauchy), los resultados indican ajustes de perfil sensiblemente peores cuando se utilizan estas dos funciones.

Como se ha comentado en el capítulo V, las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción originan perfiles distintos: los efectos de tamaño producen un distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las distorsiones dan lugar a una distribución de tipo gaussiano. Si se considera una función pseudo-Voigt para el ajuste de perfil, el factor de forma Φ , nos indica la proporción de las contribuciones de Gauss y de Lorentz, de tal forma que un incremento de la contribución gaussiana se refleja en un aumento en el valor de Φ (y viceversa).

En el conjunto de muestras estudiado en este trabajo, se ha observado que el aumento de cristalinidad (incremento de los parámetros microestructurales de tamaño, simultáneo a la disminución de las microdistorsiones) de las mullitas conduce a una disminución de los valores de Φ , tal y como puede comprobarse examinando las tablas que recogen esta variable. Este resultado equivale a afirmar que los perfiles de difracción tienden a hacerse más lorentzianos. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que a medida que los efectos de las microdistorsiones se van reduciendo, los efectos de tamaño se muestran con mayor intensidad.

De acuerdo con las observaciones realizadas, podemos concluir de modo general, que un buen ajuste de perfil a una función de Gauss implica una contribución importante de las microdistorsiones sobre el perfil de difracción. Por el contrario, un buen ajuste a una función de Lorentz es el resultado de una escasa contribución de las microdistorsiones al perfil.

Con objeto de ilustrar los comentarios anteriores, se presentan algunos ejemplos alusivos en las Figuras 48 a 50. Obsérvese en la Figura 48 la comparación entre el empleo de una función de Gauss y de Lorentz sobre una muestra de mullita natural de baja cristalinidad. Como puede comprobarse el índice de acuerdo es mucho mejor si se utiliza una función de Gauss.

En la Figura 49 se comparan los perfiles del grupo de reflexiones 001-220-111 (o *cluster*) correspondientes a tres muestras de diferente cristalinidad. Puede apreciarse con claridad cómo la forma de los perfiles refleja la variación en los índices de acuerdo observados para las funciones de Gauss y de Lorentz (Tabla IX).

Tabla IX. Índices de acuerdo obtenidos en el ajuste de perfil de una selección de muestras para distintas funciones analíticas.

<i>hkl</i>	MUESTRA ⁽¹⁾	pV	G	C	P7	sP7	
110	CAA2	6.61	8.28	11.13	4.89	4.61	
	CAA3	4.34	5.53	9.23	4.32	4.07	
	CAA4	3.60	3.79	8.74	3.22	3.21	
	CAA5	3.19	3.20	7.70	3.01	3.94	
	CAA6	3.38	4.31	7.10	2.06	1.50	
	CAC1	7.27	9.10	11.25	7.57	7.56	
	CAC2	3.37	5.71	6.90	3.08	2.27	
	CAC3	3.84	6.15	7.04	3.40	1.94	
	MN2	12.16	8.52	15.32	10.70	9.95	
	MN4	9.10	6.36	12.19	6.82	5.74	
	MN7	10.66	12.92	12.12	10.61	3.76	
	MN8	9.06	12.69	10.13	9.09	4.11	
	120+210	CAP1 [2]	4.21	6.60	6.18	3.53	2.38
		GPA4 [3]*	8.26	6.08	11.47	7.31	7.01
GPA5 [4]		4.24	7.89	18.39	9.32	10.80	
GPA6 [4]		3.19	10.10	4.31	3.23	2.85	
GPC2 [4]		3.09	11.37	5.19	2.69	2.42	
GWA5 [3]*		7.37	6.63	10.23	5.74	5.56	
GWC3 [4]		2.87	7.20	4.93	9.12	7.05	
GWF1 [2]		2.27	4.83	5.54	1.68	1.53	
001+220+111		CAA5 [3]	8.20	9.46	10.18	7.66	7.88
		CAB2 [3]	9.10	9.98	10.74	8.97	8.86
	CAC2 [3]	4.70	7.12	6.73	3.63	4.28	
	GPB3 [3]	4.24	7.60	6.14	4.11	4.22	
	AL-Q [3]	5.62	11.70	6.05	5.22	5.08	

Tabla IX. (continuación).

<i>hkl</i>	MUESTRA ⁽¹⁾	pV	G	C	P7	sP7
220	CAA2	7.23	9.58	13.88	4.86	4.99
	CAA3	5.23	7.57	10.22	3.47	3.56
	CAA4	3.97	6.25	9.55	3.47	3.37
	CAA5	1.81	4.75	6.96	1.74	1.49
	CAA6	1.45	4.70	6.42	1.39	1.10
	CAB2	2.57	5.33	8.31	2.40	2.39
	CAC1	7.84	9.81	12.49	7.54	7.72
	CAC2	2.72	4.99	6.39	2.19	2.09
	CAC3	3.14	4.86	6.67	2.37	1.93
	MN2 [2]	6.83	4.58	10.67	7.44	6.51
	MN4 [2]	4.48	4.71	7.87	5.02	9.83
	MN7	5.40	7.34	7.34	5.20	3.62
	MN8	4.35	8.04	6.00	4.50	4.09
	AL-Q	4.58	10.21	5.46	4.46	3.13
	121	CAA5 [2]	2.53	4.81	5.56	4.04
CAC1 [2]		4.12	5.38	7.58	7.05	3.22
GPA5		4.12	6.89	6.10	3.70	3.33
GPC2		2.36	7.29	4.45	2.14	1.84
GPC3		2.09	7.67	4.39	2.02	2.02

Clave:

pV : pseudo-Voigt, G : Gauss, C : Cauchy (Lorentz), P7 : Pearson VII, sP7 : split-Pearson VII
 (Al emplear las funciones P7 y sP7 se ha considerado la opción de exponentes separados para cada pico en la mayor parte de los ajustes a varias reflexiones).

(1) se indica entre corchetes el número de picos -si es superior a uno- sobre los que se ha hecho el ajuste.

(*) considerando un solo pico de mullita.

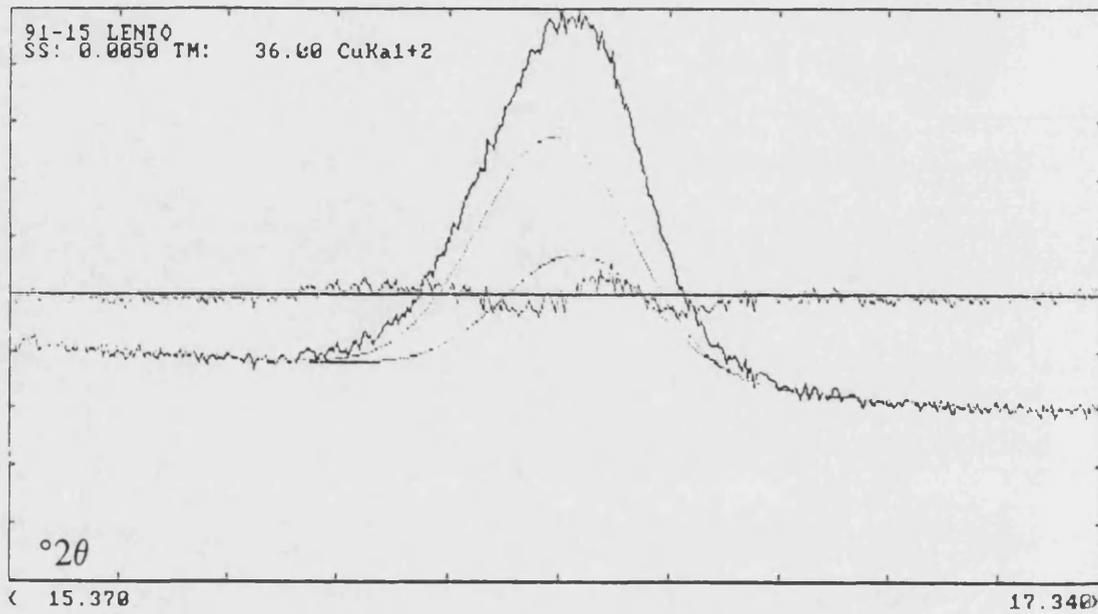


Figura 48a. Ajuste de perfil para la reflexión 110 de la mullita en la muestra MN4 utilizando una función de Gauss. $R_p(\%)$: 6.36 (sobre la recta horizontal se representa la curva diferencia)

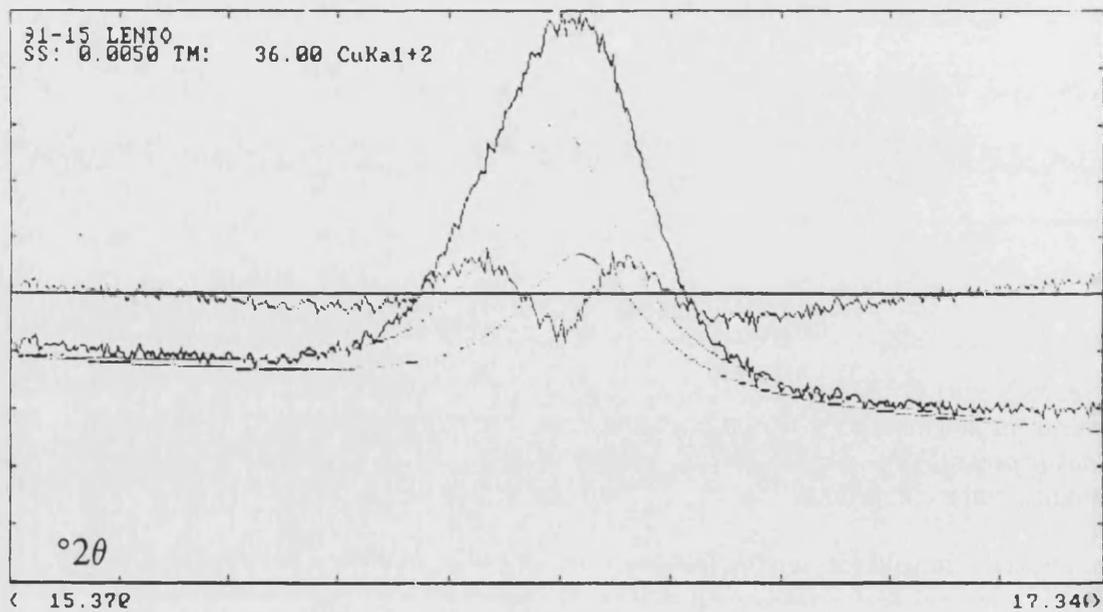


Figura 48b. Ajuste de perfil para la reflexión 110 de la mullita en la muestra MN4 utilizando una función de Lorentz. $R_p(\%)$: 12.19

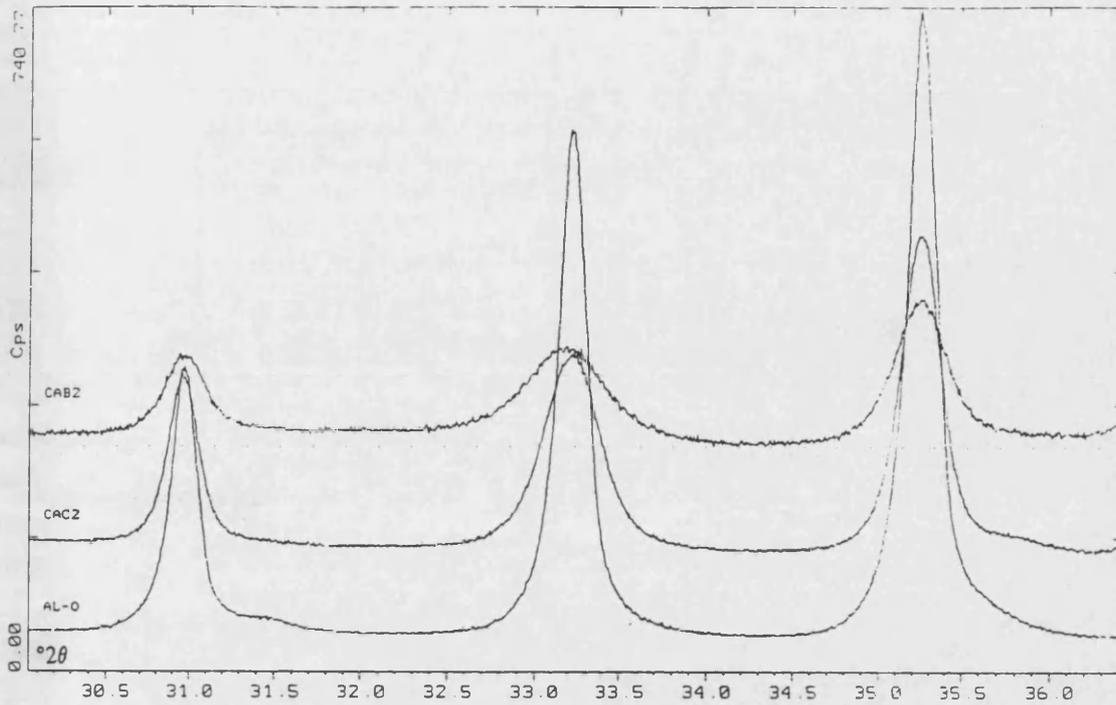


Figura 49. Detalle de las reflexiones 001, 220 y 111 de la mullita en registros lentos correspondientes a las muestras CAB2 (1100 °C, 50 h), CAC2 (1150 °C, 50 h) y AL-Q (1550 °C, 4 h). Obsérvese que los perfiles tienden a ser más *lorentzianos* en el orden CAB2 < CAC2 < AL-Q.

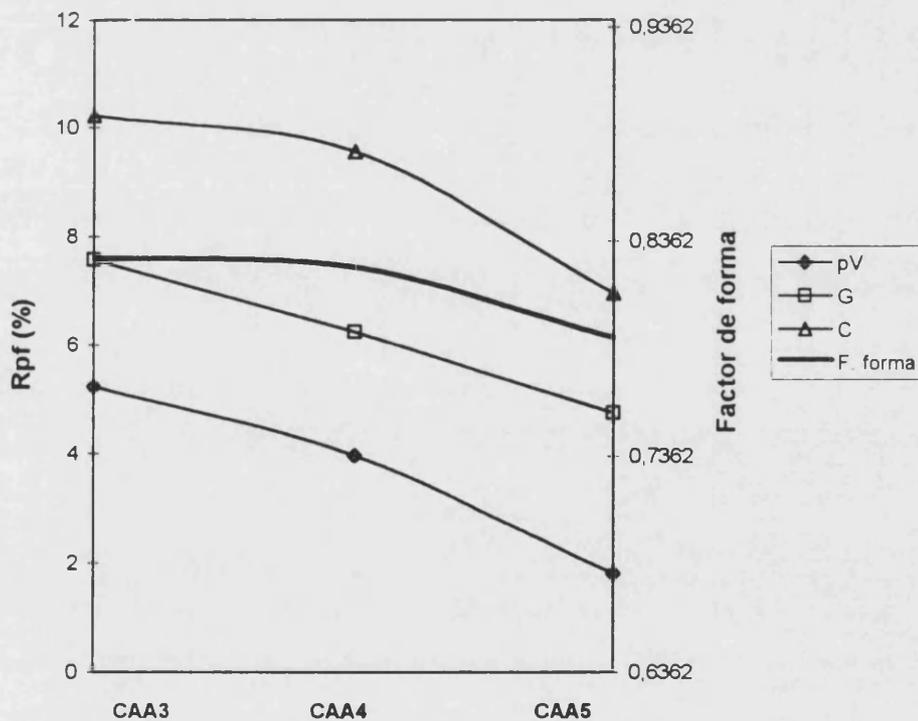


Figura 50a. Ejemplo de evolución de los índices de acuerdo R_{pf} (reflexión 220 de la mullita) para distintas funciones en algunas muestras de CA calcinadas a 1050 °C.

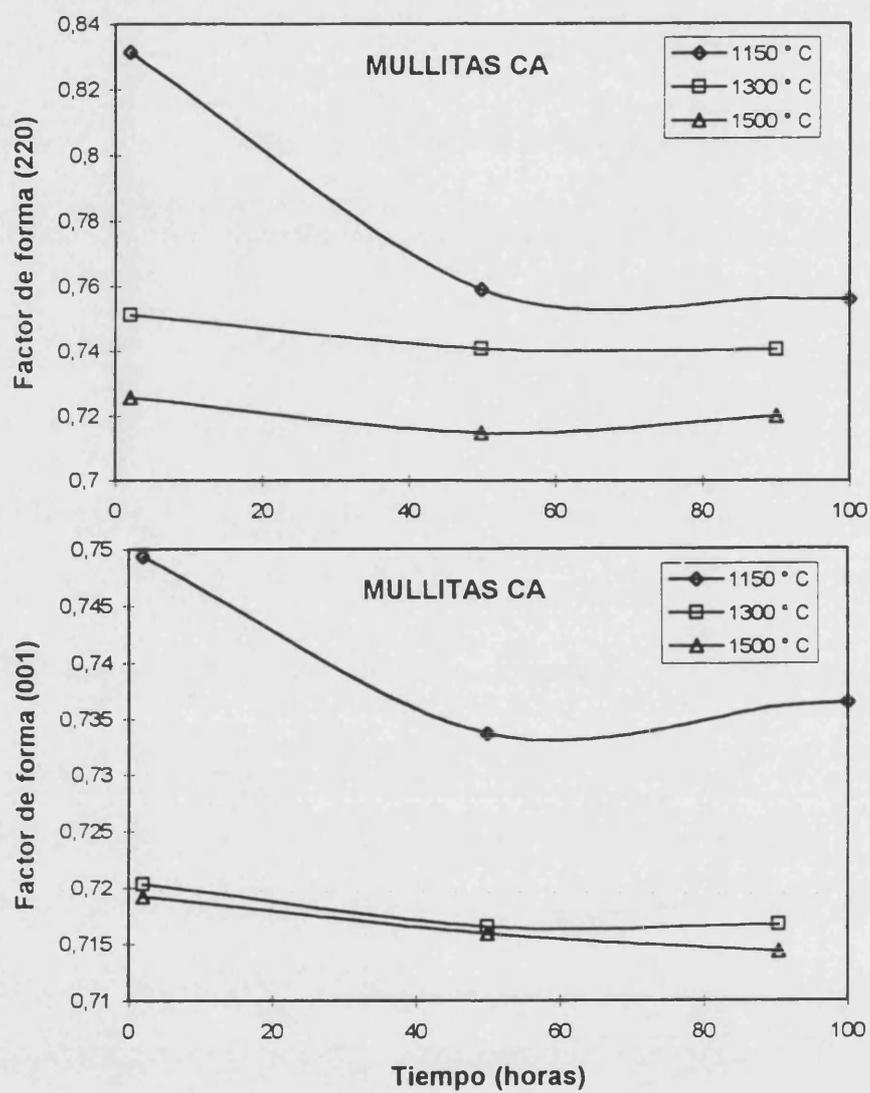


Figura 50b. Ejemplo de evolución -con el tiempo de calcinación- del factor de forma (Φ) de la función pseudo-Voigt en mullitas de CA obtenidas a diferentes temperaturas.

D. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MULLITAS ESTUDIADAS.

Para completar la caracterización de las mullitas estudiadas, se ha considerado conveniente evaluar de modo aproximado el contenido en Al_2O_3 , que presentan éstas. Se han escogido dos métodos para el cálculo del % molar de Al_2O_3 , cuyos fundamentos ya han sido expuestos en el capítulo I: el método de la ecuación de Cameron y el método de Ban y Okada. Estos métodos presentan la ventaja de que su aplicación es sencilla, y además al estar basados ambos en datos de difracción de rayos X, pueden emplearse en su aplicación los difractogramas obtenidos para la identificación cualitativa y para el análisis microestructural.

D.1. Determinación de parámetros de celda y empleo de la ecuación de Cameron (1977).

La composición de una mullita (% Al_2O_3) puede determinarse de modo aproximado a partir del cálculo de sus parámetros de celda, y empleando la ecuación de Cameron (1977) que establece una proporcionalidad entre el valor del parámetro a y el % Al_2O_3 , (véase la página 7).

En nuestro caso, para el cálculo de los parámetros de celda refinados de las mullitas se ha empleado el programa CELREF (ya comentado en el capítulo V, F.1), utilizando un mínimo de 17 reflexiones de mullita en cada muestra. El grado de acuerdo entre las posiciones angulares observadas (corregidas del desplazamiento en la posición del cero) y las calculadas a partir de los parámetros de celda refinados, viene dado por el índice de acuerdo, R:

$$R = \left[\frac{\sum [2\theta(\text{obs})_{hkl} - 2\theta(\text{calc})_{hkl}]^2}{\sum [2\theta(\text{obs})_{hkl}]^2} \right]^{1/2}$$

En el caso de las muestras que presentan muy poca mullita, no puede aplicarse CELREF con buenos resultados debido a la escasa resolución de los picos de difracción. En las tablas siguientes, se presentan los resultados obtenidos mediante el empleo de CELREF, así como el valor estimado en % molar de Al_2O_3 , que puede derivarse de la aplicación de la ecuación de Cameron. Como puede comprobarse a partir de los datos calculados, en las mullitas del grupo A se observa generalmente que el incremento de la temperatura o el tiempo de calcinación, conducen hacia composiciones de menor contenido en Al_2O_3 . La tendencia indicada puede apreciarse con claridad en las muestras de TE obtenidas a 1050 °C (TEA3 \Rightarrow TEA6). Sin embargo, a altas temperaturas (1300-1500 °C) las variaciones en el valor calculado de Al_2O_3 son muy pequeñas y oscilan en torno a la composición *estequiométrica*.

Tablas X-XI. Composición química calculada mediante la ecuación de Cameron para las mullitas obtenidas a partir de TE y GP.

MUESTRA	parámetros de celda refinados *			índice de acuerdo ** R·10 ³	%Al ₂ O ₃
	a	b	c		
TEM6	7.5627	7.7024	2.8918	0.9 [20]	63.6
TEM7	7.5617	7.7104	2.8921	0.6 [18]	63.4
TEA3	7.5633	7.7059	2.8935	0.4 [18]	63.7
TEA4	7.5586	7.7023	2.8914	0.5 [19]	62.9
TEA5	7.5577	7.7128	2.8939	0.4 [20]	62.7
TEA6	7.5537	7.7143	2.8934	0.3 [20]	62.0
TEB2	7.5486	7.7072	2.8925	0.4 [17]	61.1
TEB3	7.5505	7.7103	2.8928	0.3 [18]	61.5
TEC1	7.5548	7.7112	2.8926	0.9 [20]	62.2
TEC2	7.5511	7.7099	2.8930	0.6 [20]	61.6
TEC3	7.5512	7.7088	2.8936	0.3 [20]	61.6
TEF1	7.5570	7.7100	2.8943	0.2 [23]	62.6
TEF2	7.5550	7.7083	2.8947	0.3 [22]	62.3
TEF3	7.5555	7.7094	2.8948	0.3 [23]	62.3
TEP1	7.5546	7.7006	2.8913	0.3 [23]	62.2
TEP2	7.5544	7.6973	2.8906	0.3 [21]	62.1
TEP3	7.5539	7.6971	2.8903	0.3 [23]	62.1

MUESTRA	parámetros de celda refinados *			índice de acuerdo ** R·10 ³	%Al ₂ O ₃
	a	b	c		
GPA6	7.5594	7.6994	2.8923	0.6 [22]	63.0
GPB3	7.5598	7.7107	2.8917	0.9 [21]	63.1
GPC2	7.5548	7.7000	2.8910	0.7 [23]	62.2
GPC3	7.5549	7.7058	2.8889	0.6 [23]	62.2
GPF1	7.5532	7.7064	2.8889	0.3 [24]	61.9
GPF2	7.5537	7.7101	2.8897	0.3 [24]	62.0
GPF3	7.5517	7.7081	2.8897	0.3 [24]	61.7
GPP1	7.5540	7.7052	2.8882	0.3 [22]	62.1
GPP2	7.5505	7.7008	2.8908	0.2 [24]	61.5
GPP3	7.5498	7.7002	2.8916	0.3 [24]	61.3

(*) a, b y c en Å. (**) entre corchetes figura el número de reflexiones utilizadas.

Tablas XII-XIII. Composición química calculada mediante la ecuación de Cameron para las mullitas obtenidas a partir de GW Y CA.

MUESTRA	parámetros de celda refinados *			índice de acuerdo ** R·10 ³	%Al ₂ O ₃
	a	b	c		
GWA6	7.5493	7.6924	2.8842	1.1 [17]	61.3
GWB3	7.5469	7.6718	2.8775	1.1 [17]	60.8
GWC2	7.5425	7.6907	2.8851	1.1 [22]	60.1
GWC3	7.5459	7.6925	2.8869	0.6 [22]	60.7
GWF1	7.5511	7.7022	2.8875	0.5 [24]	61.6
GWF2	7.5446	7.7025	2.8869	0.3 [23]	60.4
GWF3	7.5441	7.6979	2.8863	0.4 [23]	60.3
GWP1	7.5505	7.6999	2.8868	0.4 [23]	61.5
GWP2	7.5499	7.6976	2.8871	0.3 [23]	61.4
GWP3	7.5489	7.6987	2.8875	0.3 [24]	61.2

MUESTRA	parámetros de celda refinados *			índice de acuerdo ** R·10 ³	%Al ₂ O ₃
	a	b	c		
CAA6	7.5475	7.6956	2.8882	0.7 [20]	60.9
CAB3	7.5491	7.6930	2.8835	0.7 [19]	61.2
CAC2	7.5557	7.7005	2.8871	0.9 [21]	62.4
CAC3	7.5498	7.7036	2.8854	0.8 [21]	61.3
CAF1	7.5508	7.6988	2.8852	0.3 [20]	61.5
CAF2	7.5421	7.6974	2.8844	0.5 [22]	60.0
CAF3	7.5430	7.6982	2.8848	0.3 [23]	60.2
CAP1	7.5459	7.6965	2.8854	0.3 [22]	60.7
CAP2	7.5424	7.6929	2.8854	0.3 [23]	60.0
CAP3	7.5462	7.6949	2.8863	0.3 [24]	60.7

(*) a, b y c en Å. (**) entre corchetes figura el número de reflexiones utilizadas.

Tabla XIV. Composición química calculada mediante la ecuación de Cameron para mullitas de los grupos B y C.

MUESTRA	parámetros de celda refinados *			índice de acuerdo ** R·10 ³	%Al ₂ O ₃
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
CI-G	7.5609	7.6996	2.8889	0.5 [26]	63.3
CI-R	7.5508	7.6949	2.8857	0.3 [29]	61.5
AL-Q	7.5618	7.6950	2.8859	0.4 [25]	63.4
AL-R	7.5594	7.6955	2.8872	0.4 [28]	63.0
AL-S	7.5622	7.6902	2.8879	0.4 [24]	63.5
MN1	7.5531	7.7142	2.8891	0.8 [20]	61.9
MN4	7.5485	7.6901	2.8863	0.8 [21]	61.1
MN6	7.5637	7.7062	2.8915	0.7 [21]	63.8
MN8	7.5518	7.7001	2.8912	0.6 [21]	61.7
MN9	7.5396	7.6976	2.8918	0.4 [27]	59.6
MN10	7.5575	7.7039	2.8919	0.5 [22]	62.7
AFTT	7.5537	7.6976	2.8878	0.5 [18]	62.0

(*) *a*, *b* y *c* en Å. (**) entre corchetes figura el número de reflexiones utilizadas.

D.2. Empleo del método de Ban y Okada (1992).

En la aplicación de este método (véase la página 17) se han considerado los registros lentos de las reflexiones 220 y 111 de la mullita correspondientes a las muestras estudiadas. Las intensidades integradas (en *cps*, cuentas por segundo) de cada una de estas dos reflexiones se han calculado multiplicando el valor de FWHM por la altura del pico (intensidad en el máximo), con el fin de seguir un procedimiento análogo al descrito por Ban y Okada (1992). Estos parámetros utilizados en el cálculo corresponden a los perfiles modelados con una función pseudo-Voigt. En la Figura 51 se ilustra el efecto que tiene la relación de intensidades integradas sobre la composición de mullita calculada.

Los resultados obtenidos (Tablas XV a XIX, Figura 52), considerados en su conjunto, permiten comprobar la misma tendencia comentada anteriormente respecto al efecto de la temperatura y el tiempo de calcinación sobre la composición de la mullita. Por otra parte, los datos son diferentes de los que proporciona la ecuación de Cameron. Esto puede explicarse si tenemos en cuenta que ambos procedimientos se basan en relaciones distintas. Las diferencias entre los valores obtenidos por uno y otro método aumentan para porcentajes elevados de Al₂O₃, superando en este caso la estimación que ofrece el método de Ban y Okada a la obtenida a partir de la ecuación de Cameron.

Tabla XV. Composición química calculada mediante el método de Ban y Okada para las mullitas obtenidas a partir de TE.

MUESTRA	I_{220} (cps)	I_{111} (cps)	% Al_2O_3
TEM5	22.79	22.66	69.6
TEM6	27.62	27.38	69.7
TEM7	30.82	33.13	66.5
TEA2	27.02	29.20	66.2
TEA3	28.05	31.46	64.8
TEA4	29.98	33.89	64.6
TEA5	29.45	33.39	64.4
TEA6	30.87	36.78	62.7
TEB1	29.18	30.94	67.0
TEB2	29.20	33.41	64.1
TEB3	30.88	35.10	64.3
TEC1	27.90	33.81	62.1
TEC2	28.65	36.03	60.8
TEC3	29.23	37.19	60.4
TEF1	29.28	34.88	62.7
TEF2	27.88	36.63	59.4
TEF3	27.88	34.58	61.3
TEP1	26.18	31.19	62.7
TEP2	26.47	31.01	63.3
TEP3	24.74	30.37	61.6

Tabla XVI. Composición química calculada mediante el método de Ban y Okada para mullitas de GP.

MUESTRA	I_{220} (cps)	I_{111} (cps)	% Al_2O_3
GPA5	28.25	33.87	62.4
GPA6	43.82	53.04	62.1
GPB2	25.48	27.00	67.0
GPB3	38.75	46.51	62.4
GPC1	18.86	21.73	63.9
GPC2	51.44	62.84	61.8
GPC3	57.63	72.29	60.9
GPF1	46.40	58.77	60.6
GPF2	45.80	61.02	59.0
GPF3	48.35	61.85	60.2
GPP1	46.98	62.21	59.1
GPP2	45.31	60.03	59.1
GPP3	44.39	59.58	58.7

Tabla XVII. Composición química calculada mediante el método de Ban y Okada para mullitas de GW.

MUESTRA	I_{220} (cps)	I_{111} (cps)	% Al_2O_3
GWA5	19.52	20.80	66.8
GWA6	24.32	29.90	61.6
GWB2	14.83	15.22	68.3
GWB3	25.81	29.59	64.0
GWC1	15.84	15.02	71.7
GWC2	44.43	54.16	61.9
GWC3	51.37	62.63	61.9
GWF1	49.94	62.36	61.0
GWF2	48.97	63.99	59.6
GWF3	48.81	64.66	59.1
GWP1	49.95	62.92	60.8
GWP2	52.43	66.27	60.7
GWP3	50.24	63.70	60.5

Tabla XVIII. Composición química calculada mediante el método de Ban y Okada para mullitas de CA.

MUESTRA	I_{220} (cps)	I_{111} (cps)	% Al_2O_3
CAA5	27.52	27.39	69.6
CAA6	40.67	40.66	69.4
CAB2	38.19	38.09	69.5
CAB3	38.65	39.98	68.0
CAC1	27.37	27.57	69.1
CAC2	57.65	63.93	65.3
CAC3	59.20	67.36	64.3
CAF1	48.45	58.97	61.9
CAF2	48.62	59.37	61.8
CAF3	47.03	56.42	62.4
CAP1	46.39	56.38	62.0
CAP2	47.59	58.57	61.5
CAP3	47.92	54.31	64.5

Tabla XIX. Composición química calculada mediante el método de Ban y Okada para mullitas de los grupos B y C (*).

MUESTRA	I_{220} (cps)	I_{111} (cps)	% Al_2O_3
CI-R	67.68	81.74	62.2
AL-Q	71.08	91.51	60.0
AL-R	69.68	91.49	59.4
AL-S	64.30	78.03	62.0
MN4	29.76	31.42	67.2
MN6	34.98	39.32	64.8
MN7	32.18	37.65	63.3
MN8	26.89	34.77	59.9
MN10	36.05	39.22	66.0

(*) No es posible aplicar este método a muestras en las que la reflexión 220 coincide con un pico de otra fase. Este es el caso de: CI-G (cianita) y MN1, MN2, MN3, MN5, MN9 y AFTT (hematites).

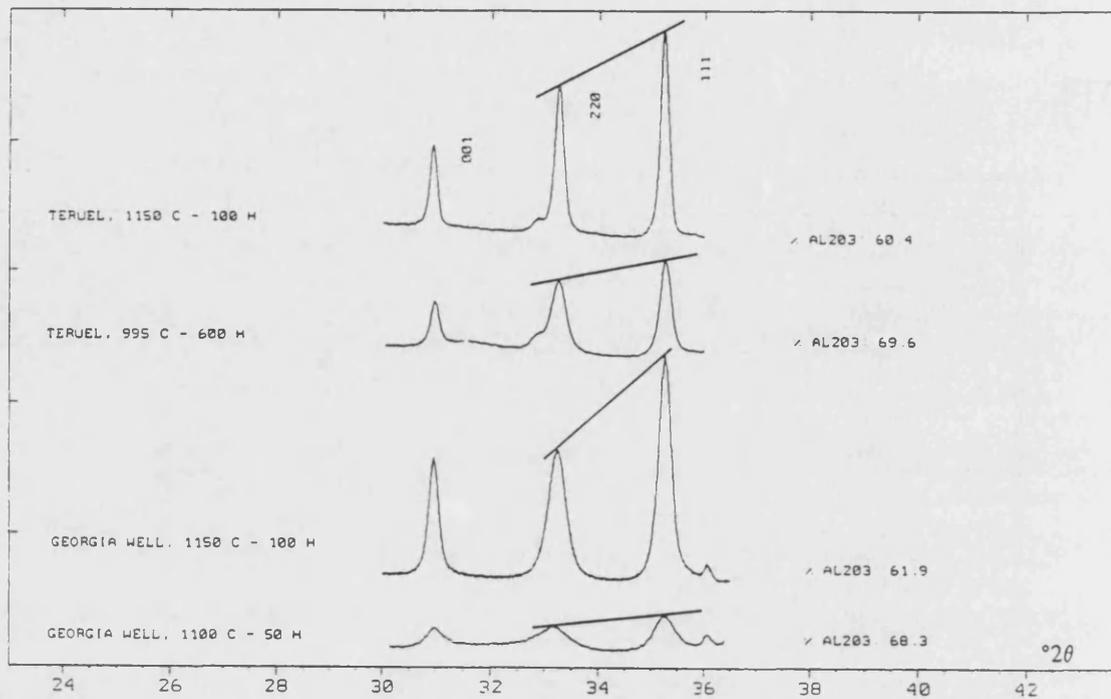


Figura 51. Comparación de los perfiles de las reflexiones 220 y 111 correspondientes a mullitas primarias (GWB2, TEM5) y mullitas secundarias (GWC3 y TEC3). Obsérvese que la pendiente de la recta que une los máximos de estas reflexiones aumenta al disminuir el contenido en Al_2O_3 de las mullitas.

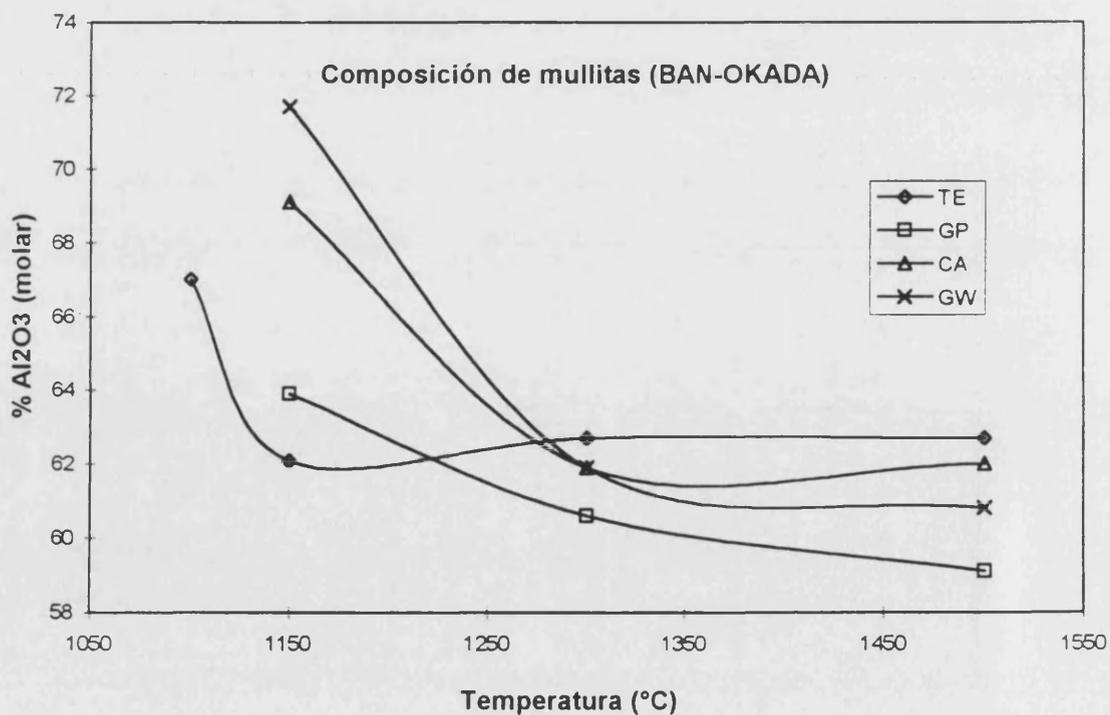


Figura 52. Variación con la temperatura de cocción del contenido en Al_2O_3 (% molar) calculado según el procedimiento de Ban y Okada.

E. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Caolines de partida

Con objeto de completar el estudio microestructural de los materiales TE, CA, GP y GW, se procedió a su observación directa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se obtuvieron algunas imágenes de la fracción arcilla de estos caolines que han permitido contrastar los resultados del análisis microestructural de caolinitas por DRX (apartado A.2) con los que ofrece la observación microscópica directa. Las fotografías que se presentan -Figuras 53 a 56- han sido realizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio (Arganda del Rey, Madrid). Se ha utilizado un microscopio electrónico marca Zeiss, modelo DSM-950, con un poder de resolución de 70 Å, que permite profundidades de campo en torno a los 500 Å. El voltaje de aceleración empleado fue de 20 KV en la mayor parte de las imágenes obtenidas.

Las fotografías de las Figuras 53 a 56 permiten comprobar que las diferencias microestructurales encontradas para los caolines de partida a partir de datos de DRX, se reflejan en el aspecto (forma y tamaño) de los cristales de caolinita según se observan mediante SEM. En este sentido, de acuerdo con las imágenes, se distinguen con claridad las caolinitas más cristalinas (GW y CA) de las otras dos.

Mullitas

Con relación a las muestras de mullita, se ha intentado la observación directa mediante SEM sobre cuatro muestras del grupo A, escogidas con el fin de contrastar las imágenes microscópicas con los resultados del análisis microestructural por DRX que se comentan en el siguiente capítulo (apartado D). Las muestras seleccionadas fueron: TEA6, TEP3, GWF3 y GPF3. Las dos primeras muestran cristallitos de mullita -de acuerdo con los datos de DRX- de distinta morfología y tamaños muy dispares (véanse las Figuras 22a y 26b del capítulo VII), mientras que las dos últimas presentan cristallitos de distinto tamaño (Figura 25, capítulo VII).

Se pretendía comprobar si estas diferencias en tamaños y morfología de los cristallitos, se correspondían con las imágenes obtenidas mediante SEM. Sin embargo, hasta el momento, no ha sido posible la obtención de estas imágenes debido a las dificultades que ha presentado la adecuada preparación de las muestras. Al encontrarse los cristales de mullita incluidos en una masa vítrea, previamente a la observación debe realizarse un ataque ácido -con vapores de HF- sobre la superficie de las muestras a examinar (obtenidas por corte y pulido de una barra de material cocido embutido en resina). Debido al pequeño tamaño de los cristales de mullita, éstos se ven atacados fácilmente por el ácido fluorhídrico, de tal modo que no es posible distinguir cristales de mullita en las imágenes de estas muestras al microscopio electrónico de barrido.

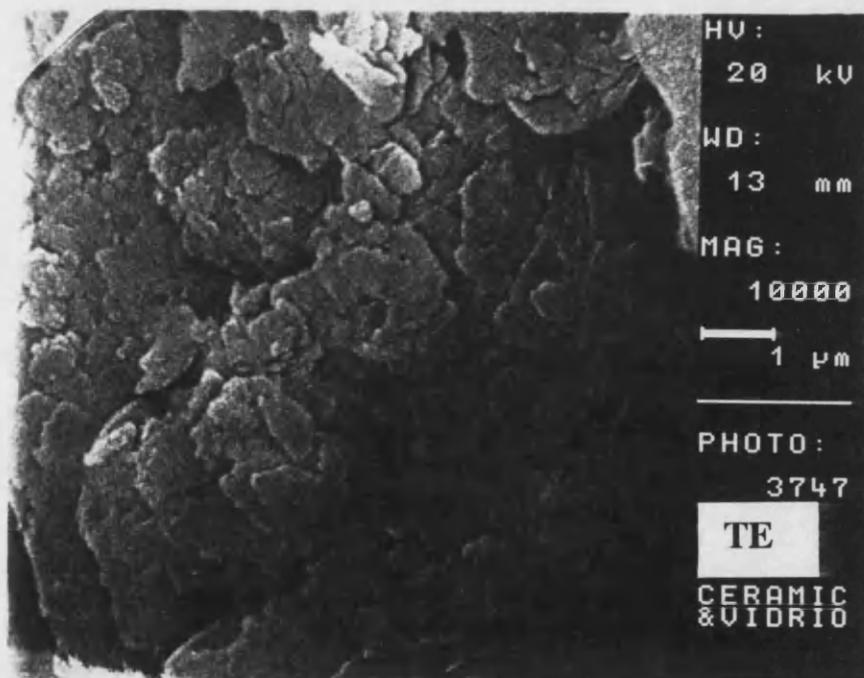
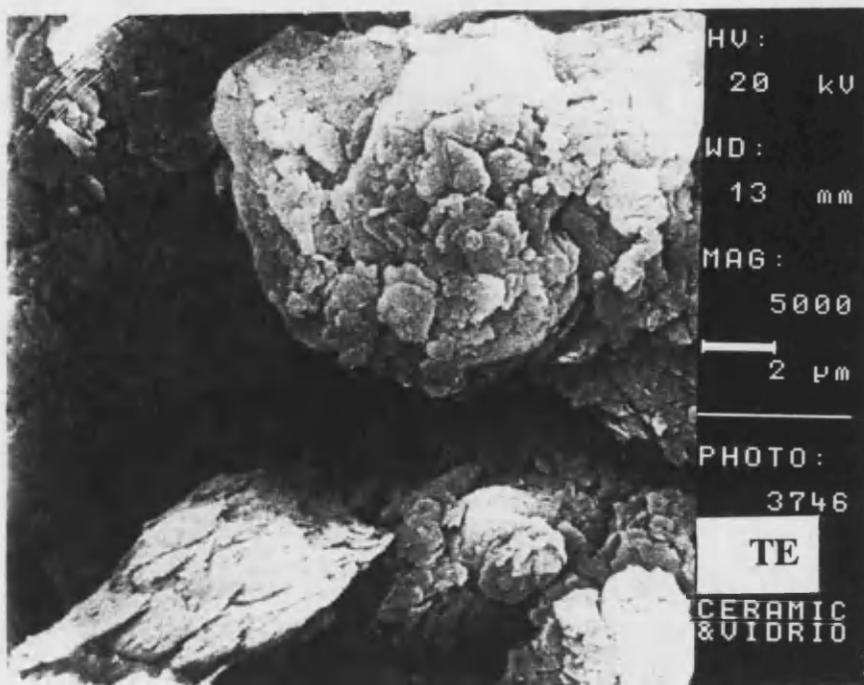


Figura 53. Fotografías de imágenes de TE obtenidas mediante SEM (*Abajo: detalle amplificado del cuadrante superior izquierdo de la fotografía superior*).

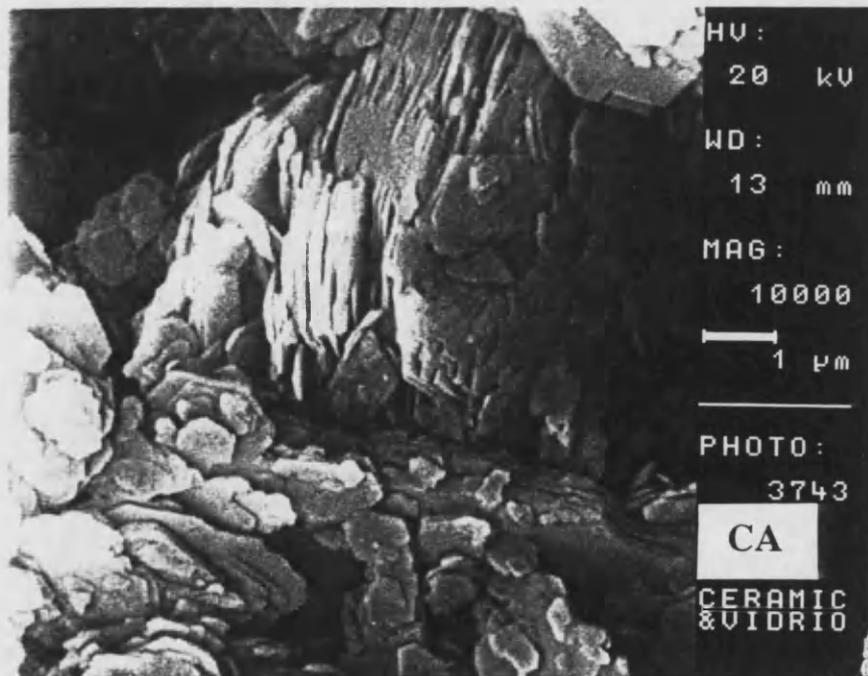
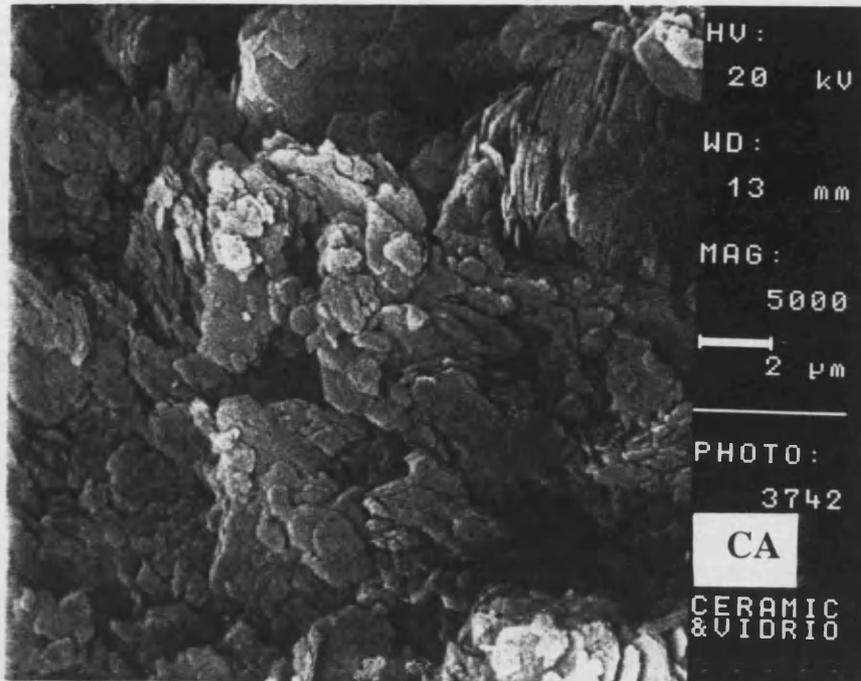


Figura 54. Fotografías de imágenes de CA obtenidas mediante SEM (Abajo: detalle amplificado del cuadrante superior derecho de la fotografía superior).

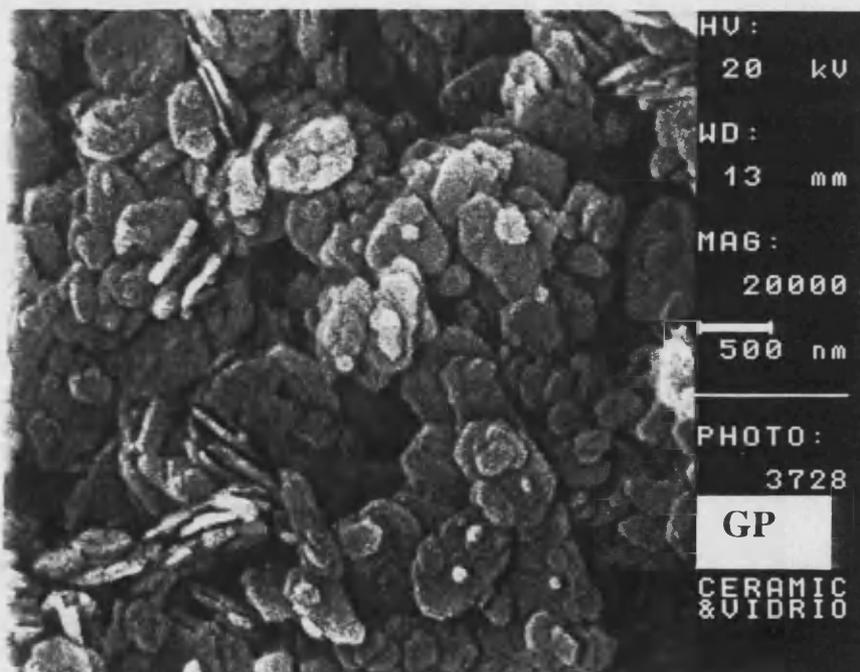
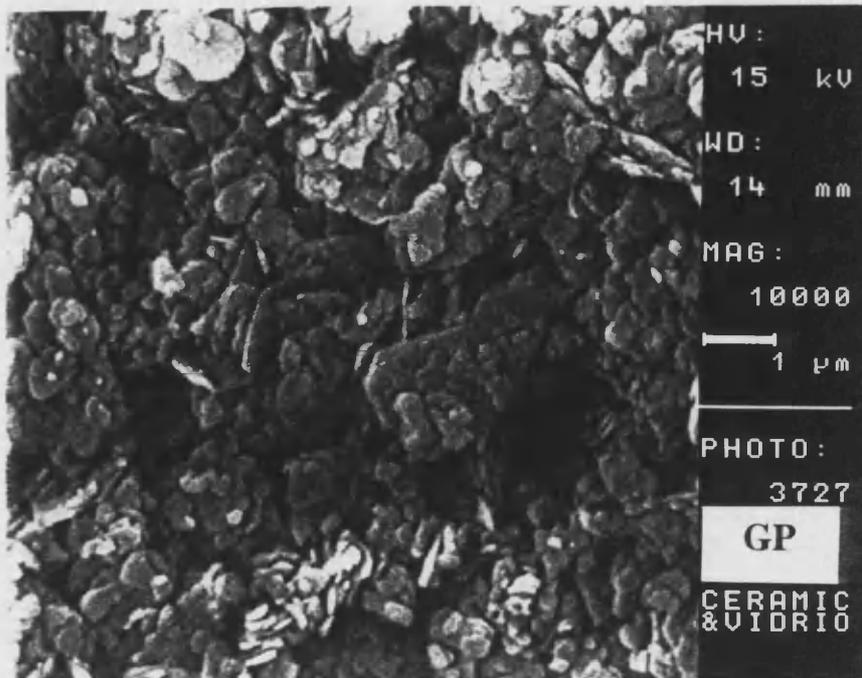


Figura 55. Fotografías de imágenes de GP obtenidas mediante SEM (*Abajo: detalle amplificado del cuadrante superior izquierdo de la fotografía superior*).

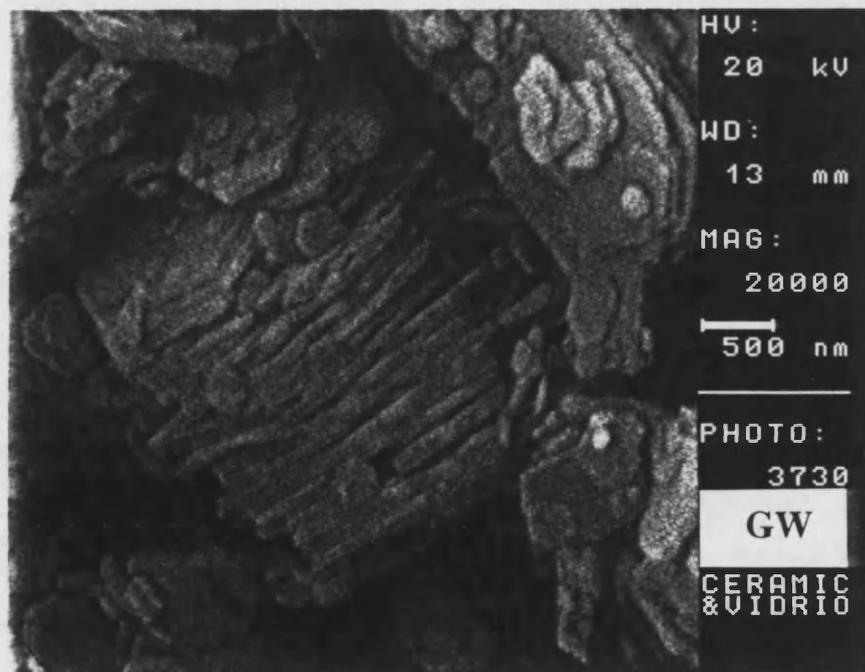
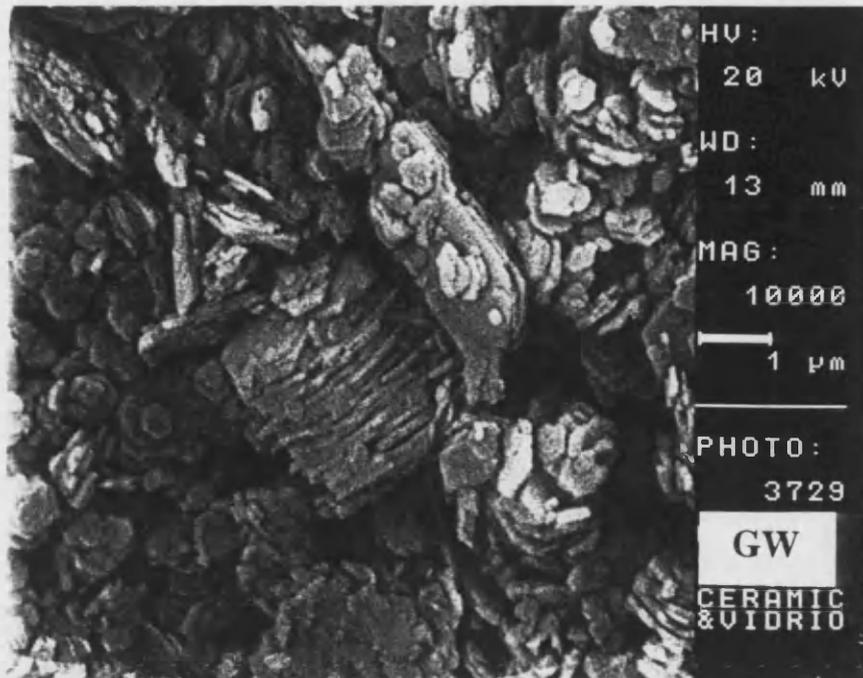


Figura 56. Fotografías de imágenes de GW obtenidas mediante SEM (Abajo: detalle amplificado de la parte central de la fotografía superior).

-VII-

DISCUSIÓN

A. EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS MICROESTRUCTURALES OBTENIDOS.

Vamos a considerar brevemente en este apartado la relación entre los parámetros de tamaño obtenidos mediante los métodos aplicados, así como la relación existente entre los parámetros de tamaño y de distorsión.

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, en la aplicación del método de Warren y Averbach a las muestras obtenidas a 1500 °C, ha sido necesario utilizar un perfil estándar diferente al empleado en todas las demás muestras, con el fin de compatibilizar el patrón con las muestras a investigar. Por consiguiente, la correlación entre los parámetros $\langle D_s \rangle_{110}$ y $\langle D_v \rangle_{110}$ se ha hecho prescindiendo de las series de muestras P1, P2 y P3 (además de TEF1, TEF2, y TEF3) con el fin de relacionar muestras en cuyo análisis microestructural se ha utilizado el mismo perfil estándar.

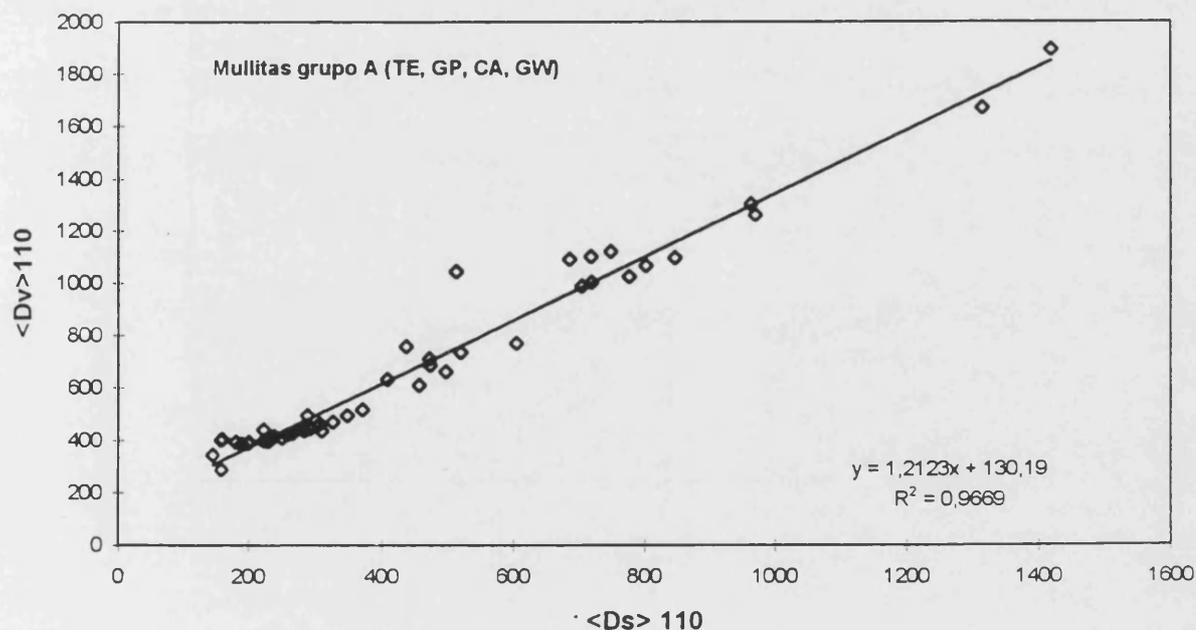


Figura 1. Correlación entre los tamaños de los dominios -para la dirección [110]- obtenidos mediante los métodos de Warren-Averbach y de la función de Voigt.

El resultado, que puede verse en la Figura 1, indica una correlación aceptable entre los resultados ofrecidos por ambos métodos. Los valores de $\langle Dv \rangle_{110}$ resultan ser superiores a los de $\langle Ds \rangle_{110}$, tal y como se comentó en el capítulo V y de acuerdo con el significado de cada uno de estos parámetros ($\langle Dv \rangle$ es un promedio entre las longitudes máximas de las columnas de celdas de cada dominio, extendido a toda la muestra, mientras que $\langle Ds \rangle$ es un promedio entre las longitudes de todas las columnas de celdas de la muestra difractante).

En cuanto a la relación entre los parámetros de distorsión y tamaño, encontramos que el incremento en el tamaño de los dominios se produce de forma simultánea a la disminución de las microdistorsiones reticulares. Esta evolución refleja el aumento del grado de perfección cristalina *-cristalinidad-* de los materiales. Puede comprobarse la relación mencionada examinando las tablas de datos microestructurales del capítulo anterior. En la Figura 2 se considera, como ejemplo ilustrativo, el conjunto de muestras estudiadas con datos del método de Warren y Averbach. En cuanto a los parámetros obtenidos mediante el método de la función de Voigt, en la Figura 3 se ofrecen ejemplos específicos correspondientes a la variación observada en calcinaciones isotérmicas.

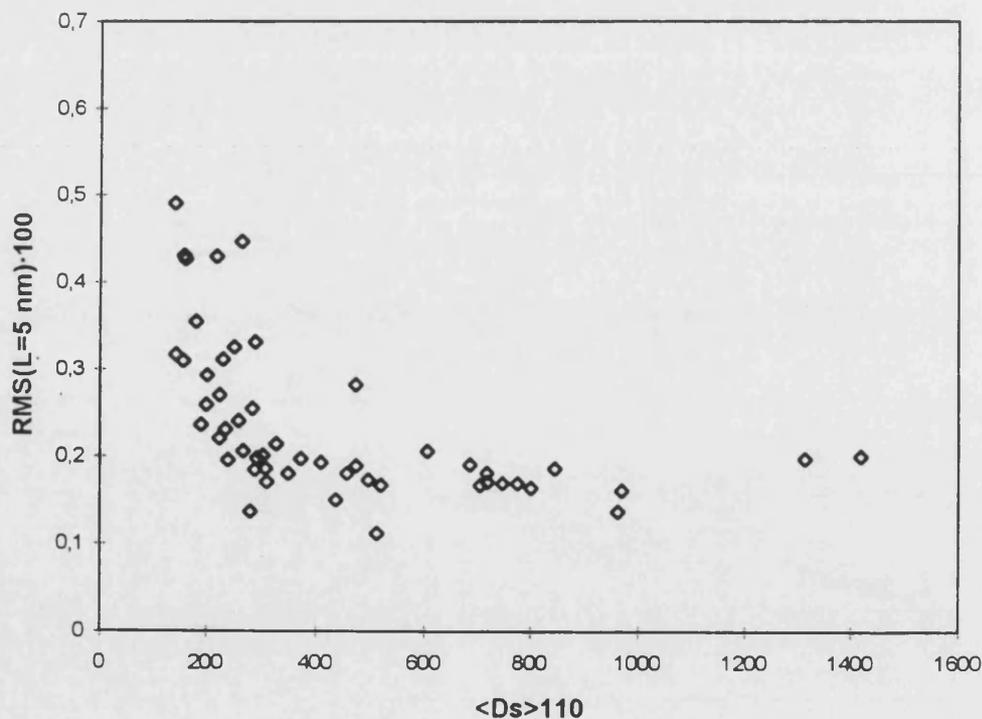


Figura 2. Correlación entre los parámetros microestructurales de tamaño y distorsión obtenidos mediante el método de Warren y Averbach (*se han considerado las mismas muestras que en la Figura 1*).

Obsérvese en la Figura 2 como, de modo general, las muestras más cristalinas quedan agrupadas en la parte inferior derecha de la representación, mientras que las menos cristalinas se encuentran situadas en la parte superior, a bajos valores de $\langle D_s \rangle_{110}$. Se aprecia una notable disminución del parámetro RMS para el rango de valores de $\langle D_s \rangle_{110}$ que oscila entre 100 y 300 Å aproximadamente. Para tamaños promedio superiores a los 300 Å, los valores de RMS se mantienen aproximadamente constantes, o disminuyen muy poco (si consideramos el conjunto de las muestras estudiadas). Por otra parte, si se tiene en cuenta una muestra en particular, dado que el método de Warren y Averbach permite obtener una distribución de las distorsiones para cada valor de L, puede obtenerse la representación de RMS vs L (en los Anexos se ofrece algún ejemplo) comprobándose la misma tendencia apuntada.

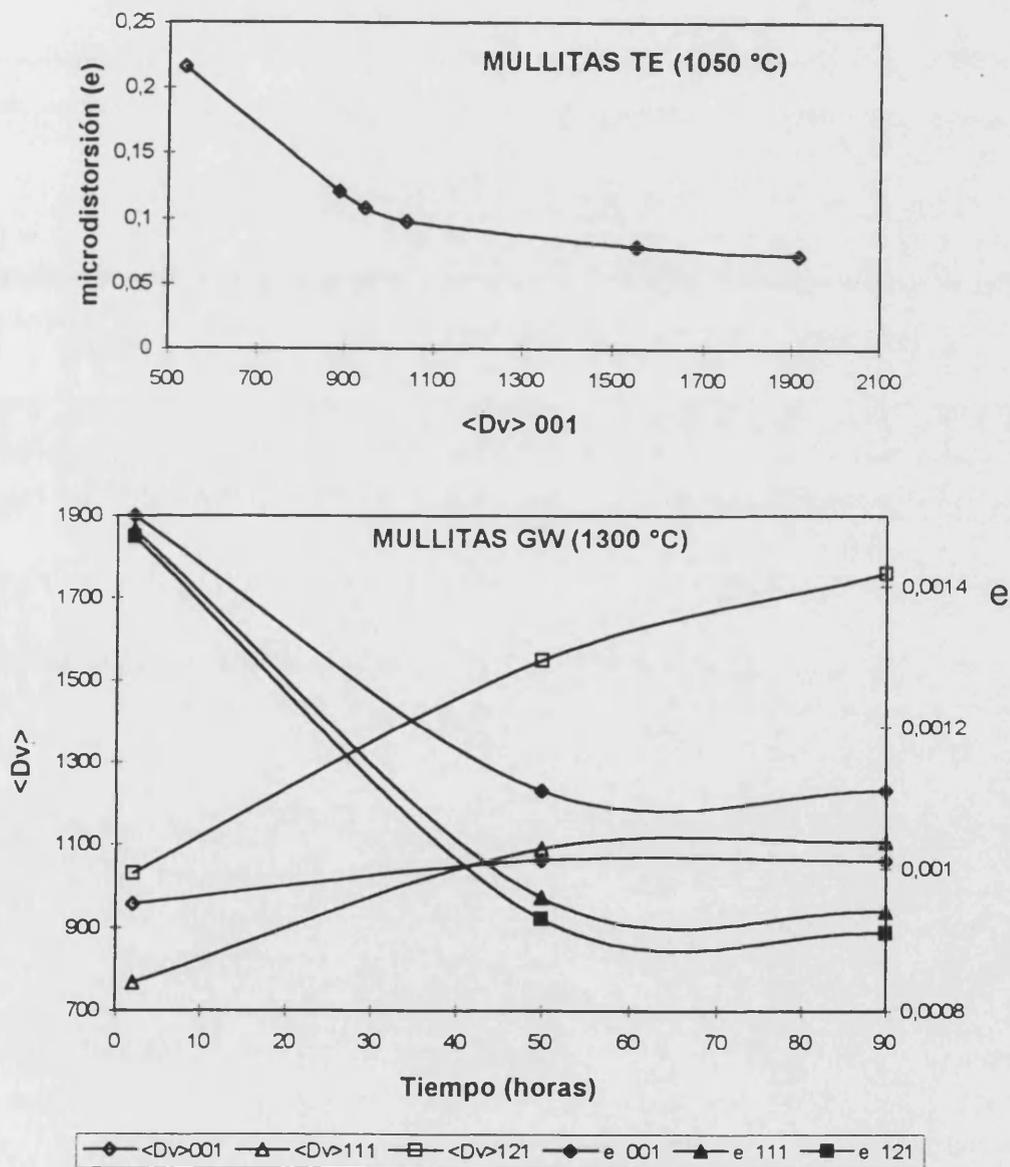


Figura 3. Ejemplos de evolución del parámetro de distorsión e al aumentar los tamaños de los dominios ($\langle Dv \rangle$, en Å) para muestras de TE (arriba) y de GW (abajo).

B. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO CRISTALINO.

B.1. Consideraciones generales.

En este apartado discutiremos la información suministrada por los parámetros microestructurales de las muestras estudiadas, en relación con los procesos de crecimiento cristalino de mullita. Centraremos la discusión principalmente en las muestras del grupo A.

Un proceso de crecimiento cristalino debe implicar, por lo general, un aumento en la perfección cristalina del sólido que se desarrolla. Esto significa que podemos realizar, como en nuestro caso, un seguimiento del crecimiento cristalino de un material a partir de sus parámetros microestructurales.

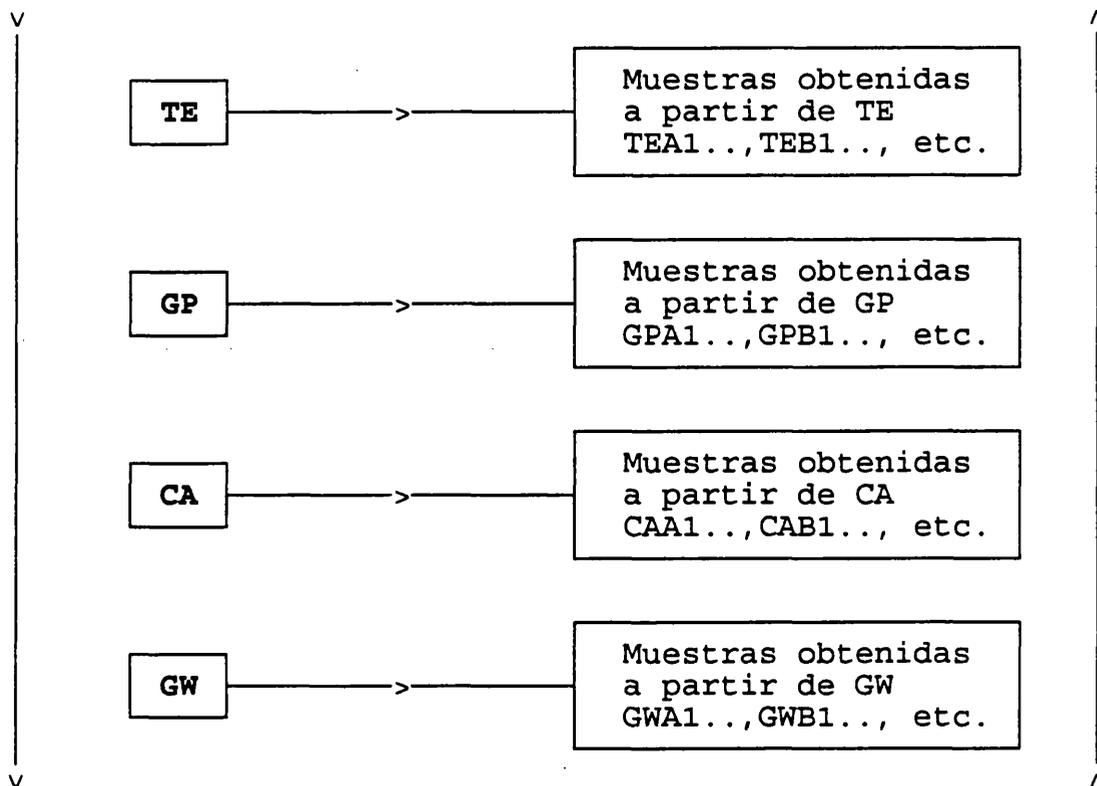
Por consiguiente, y para comenzar, consideraremos de nuevo los factores que determinan el crecimiento de los cristales de mullita en las muestras del grupo A, ya comentados en el capítulo anterior (C.2.b). Estos factores son: **a)** el material de partida, **b)** la temperatura de calcinación, y **c)** el tiempo de permanencia en el horno a esa temperatura.

Con relación al material de partida, ya se ha indicado (capítulo VI, Fig. 40) que su influencia resulta evidente simplemente examinando los registros de DRX. Esta hipótesis inicial se confirma con los datos microestructurales obtenidos, como puede comprobarse mediante una revisión pormenorizada de las Tablas -numeradas con *b* y *c*- del capítulo anterior.

La comparación entre los parámetros microestructurales de muestras formadas en idénticas condiciones (temperatura y tiempo) pero procedentes de distintos materiales -por ejemplo, GPA5, GWA5, CAA5 y TEA5- conduce prácticamente en todos los casos a la conclusión siguiente:

El orden de cristalinidad de las mullitas formadas por calcinación de caolines es inverso al orden de cristalinidad de las caolinitas inicialmente presentes en los materiales crudos.

Esquemáticamente, esta conclusión puede ilustrarse con el siguiente diagrama:



(las flechas verticales indican el aumento de la cristalinidad para las caolinitas -izquierda- y para las mullitas obtenidas -derecha-)

Según lo anterior, las mullitas más cristalinas (esto es, aquellas que presentan mayores tamaños promedio de cristalito y menores microdistorsiones), son las que proceden del caolín TE, siendo las menos cristalinas las formadas por calcinación de GW.

Como ejemplo de la relación observada entre las características microestructurales de mullitas y caolinitas, puede considerarse la Figura 4. Las curvas de esta figura muestran la tendencia apuntada: según aumenta el parámetro $\langle Dv \rangle_{001}$ para la caolinita, disminuye el valor de $\langle Dv \rangle_{110}$ de las mullitas formadas (aunque se han escogido los datos correspondientes a $\langle Dv \rangle_{110}$ para las mullitas, la relación observada puede extenderse a los demás valores, $\langle D \rangle_{hkl}$, calculados).

Por otra parte, según se aprecia en la Figura 4, las diferencias en la cristalinidad de las mullitas según el material de partida parecen aumentar con la temperatura de calcinación (la curva correspondiente a la serie F1 -1300 °C, 2h- muestra una mayor pendiente).

En la interpretación del hecho que comentamos, hay que considerar la composición química y mineralógica de los caolines de partida, con el fin de establecer si existen otros factores -distintos de la cristalinidad de las caolinitas- que puedan conducir a los resultados observados. En este sentido, el caolín

TE difiere claramente del resto por su composición illítica, que favorece la formación de vidrio [Slaughter y Keller, 1959; Levin *et al.*, 1964]. Considerando de nuevo la Figura 4, podemos suponer que esta composición determina, al menos en parte, los datos de $\langle D_v \rangle_{110}$ correspondientes a TE, ya que éstos son mucho mayores que los demás.

En el caso de los caolines GP, CA y GW, estrictamente sólo puede admitirse una composición bastante similar para GP y GW. Las diferencias observadas entre los valores de $\langle D_v \rangle_{110}$ para estos dos caolines no son grandes. Teniendo en cuenta esta circunstancia, podría admitirse como hipótesis que tales diferencias son producto del azar. Con el fin de verificar o descartar esta idea, se ha realizado un análisis estadístico de una selección de los datos microestructurales obtenidos, considerando los distintos factores -incluido el material- que afectan a los valores de $\langle D_v \rangle$.

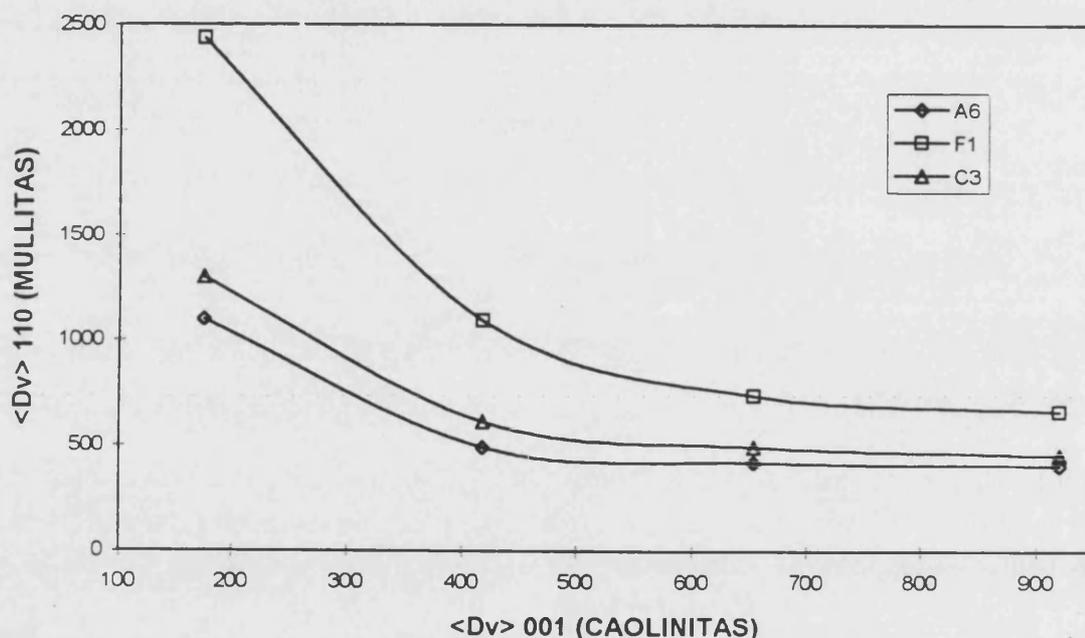


Figura 4. Comparación entre los parámetros microestructurales de tamaño ($\langle D_v \rangle$, en Å) para mullitas del grupo A y sus caolinitas de partida, en las series A6 (1050 °C, 1000 h), C3 (1150 °C, 100 h) y F1 (1300 °C, 2h). El valor de $\langle D_v \rangle_{001}$ aumenta según el orden TE < GP < CA < GW.

Para ello se han tenido en cuenta únicamente los datos microestructurales obtenidos mediante el método de la función de Voigt, correspondientes a las mullitas de GW, CA y GP. De este conjunto de datos se han excluido aquellos correspondientes a 1050 y 1100 °C, con el fin de disponer de un conjunto homogéneo de datos. Con ello se ha dispuesto de un total de 149 observaciones sobre las que se ha realizado un análisis de varianza multifactorial (ANOVA).

Tabla I. Resultados del análisis de la varianza (ANOVA) sobre los parámetros $\langle Dv \rangle$ correspondientes a una selección de muestras del grupo A: mullitas de CA, GW y GP (series C, F y P*).

Fuente de variación	SCD	g.l.	CM	F	n.s.
A Material	$1.2431 \cdot 10^7$	2	6215331	29.323	0.0000
B Reflexión	$4.1717 \cdot 10^7$	5	8343459	39.364	0.0000
C Temperatura	$1.2183 \cdot 10^8$	2	60915487	287.394	0.0000
D Tiempo	$1.0639 \cdot 10^7$	2	5319744	25.098	0.0000
Interacción AB	5676424	10	567642.4	2.678	0.0063
Interacción AC	4987633	4	1246908.3	5.883	0.0003
Interacción AD	304532	4	76133.1	0.359	0.8371
Interacción BC	62628751	10	6262875.1	29.548	0.0000
Interacción BD	3041149	10	304114.9	1.435	0.1770
Interacción CD	3542222	4	885555.6	4.178	0.0037
Error	20135994	95	211957.83		
Total	$2.9929 \cdot 10^8$	148			

(*) Se han excluido del conjunto inicial de datos los valores de $\langle Dv \rangle_{120}$ y $\langle Dv \rangle_{210}$ correspondientes a las series P2 y P3, por considerar que están afectados de una gran imprecisión -como se comprueba al examinar la representación gráfica de residuales- que puede distorsionar el resultado del análisis.

Clave: SCD = suma de cuadrados de las desviaciones, g.l. = grados de libertad, CM = cuadrados medios, F = valor del estadístico \hat{F} , n.s. = nivel de significación (indica la probabilidad de que el efecto no sea significativo). Para un nivel de significación > 0.05 , los efectos no se consideran significativos.

En la Tabla I se presenta un resumen de los resultados numéricos obtenidos. En los Anexos puede encontrarse una breve descripción del método de análisis de la varianza, donde se comenta el significado de las variables que aparecen en la Tabla I. También pueden consultarse, para mayor información, Box *et al.* (1978) y Durand e Ipiña (1994).



Tabla I. (continuación). Resultados del test de LSD sobre los distintos grupos muestrales considerados.

Grupo ⁽¹⁾			Media	Contraste ⁽²⁾	Diferencia	Límites
GW	x	(50)	1524.8020	GW-GP *	-676.288	189.980
CA	x	(50)	1609.8576	GW-CA	-85.0556	186.609
GP	x	(49)	2201.0900	GP-CA *	591.232	189.980
1150	x	(54)	531.2037	1150-1300 *	-803.796	175.936
1300	x	(54)	1335.0000	1150-1500 *	-2938.34	243.407
1500	x	(41)	3469.5459	1300-1500 *	-2134.55	243.407
2	x	(53)	1390.9628	2-50 *	-479.181	196.703
50	x	(48)	1870.1434	2-100 *	-683.681	196.703
100	x	(48)	2074.6434	50-100 *	-204.500	196.703
001	x	(27)	1080.5556	110-120 *	-477.388	347.725
111	x	(27)	1136.0741	110-210 *	-325.444	317.174
110	x	(27)	1699.2963	110-001 *	618.741	248.812
210	x	(21)	2024.7407	110-111 *	563.222	248.812
120	x	(20)	2176.6843	110-121 *	-854.852	248.812
121	x	(27)	2554.1481			

OBSERVACIONES:

(1) Entre paréntesis figura el número de elementos muestrales de cada grupo.

(2) Para mayor brevedad, sólo se indica el contraste de la reflexión 110 con las demás.

(*) Indica la existencia de diferencias estadísticamente significativas (con una probabilidad estimada del 95 %).

(x) Indica, mediante su posición relativa, los grupos homogéneos (significativamente no diferentes) que se deducen del análisis estadístico.

De un modo general, ANOVA puede aplicarse a un conjunto de datos experimentales sobre los que se sospecha la influencia de distintos factores externos, cuyos efectos permiten diferenciar estos datos en grupos. El resultado del análisis permite determinar si los factores considerados ejercen efectos *reales* (estadísticamente significativos) sobre el conjunto de datos, o si por el contrario, las diferencias observadas son debidas al azar.

En nuestro caso, la aplicación de ANOVA nos ha permitido analizar la influencia de cuatro factores sobre los parámetros que reflejan el crecimiento cristalino: *material, temperatura, tiempo y reflexión*. A los tres primeros, inicialmente considerados como determinantes del crecimiento cristalino, se ha añadido la reflexión, puesto que como se ha comprobado en el capítulo VI (C.2.b y tablas de datos microestructurales) la mullita presenta una marcada anisotropía (el ensanchamiento de los perfiles de difracción depende de la reflexión considerada). Además del efecto de estos cuatro factores, se han considerado las interacciones entre ellos. Si el efecto de una de estas interacciones es significativo, por ejemplo entre *material y reflexión*, esto nos indica que el factor *reflexión* afecta a los valores de $\langle Dv \rangle$ del mismo modo, con independencia del material considerado.

De acuerdo con la Tabla I, podemos ver que los cuatro factores considerados tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los valores de $\langle Dv \rangle$, lo que confirma las observaciones que se deducen de los datos microestructurales obtenidos. Lo mismo puede decirse respecto a las interacciones (excepto AD y BD). Por otra parte, la distribución de grupos homogéneos que proporciona el test de LSD nos lleva a las siguientes conclusiones (expuestas de forma gráfica en la Figura 5):

- a) con relación al material de partida, se distinguen 2 grupos formados por CA-GW y GP.
- b) si consideramos la temperatura y el tiempo, los grupos diferenciados son respectivamente: 1150, 1300 y 1500 °C, de una parte, y 2, 50 y 100 h de otra parte.
- c) el efecto de la reflexión permite distinguir 4 grupos: 001-111, 110, 210-120 y 121.

Las diferencias observadas entre CA y GW no son, por tanto, estadísticamente significativas. Este resultado es razonable si tenemos en cuenta que se trata de dos materiales de elevada cristalinidad, tal y como se aprecia en las imágenes obtenidas mediante SEM. Sin embargo, si comparamos GW con GP (o CA con GP) las diferencias entre ambos grupos de datos son reales (Pueden hacerse consideraciones similares con relación al efecto causado por los demás factores, cuyas implicaciones en el proceso de crecimiento cristalino se examinan más adelante).

Como ya ha sido expuesto en el capítulo I, la influencia de la cristalinidad de la caolinita sobre la formación de mullita, ha sido estudiada por varios autores. Las observaciones realizadas al respecto en estas investigaciones, coinciden básicamente con las que se presentan en este trabajo. En este sentido, se ha comprobado que en el caolín GW la formación de mullita y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce de forma simultánea a temperaturas cercanas a la del primer pico exotérmico en los registros de ATD, mientras que en el caso del caolín GP, la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ precede a la aparición de mullita primaria. Esta observación se puede constatar en las Figuras 19 y 20 del capítulo anterior (se aprecian indicios de mullita en GWM1, pero no en GPM1).

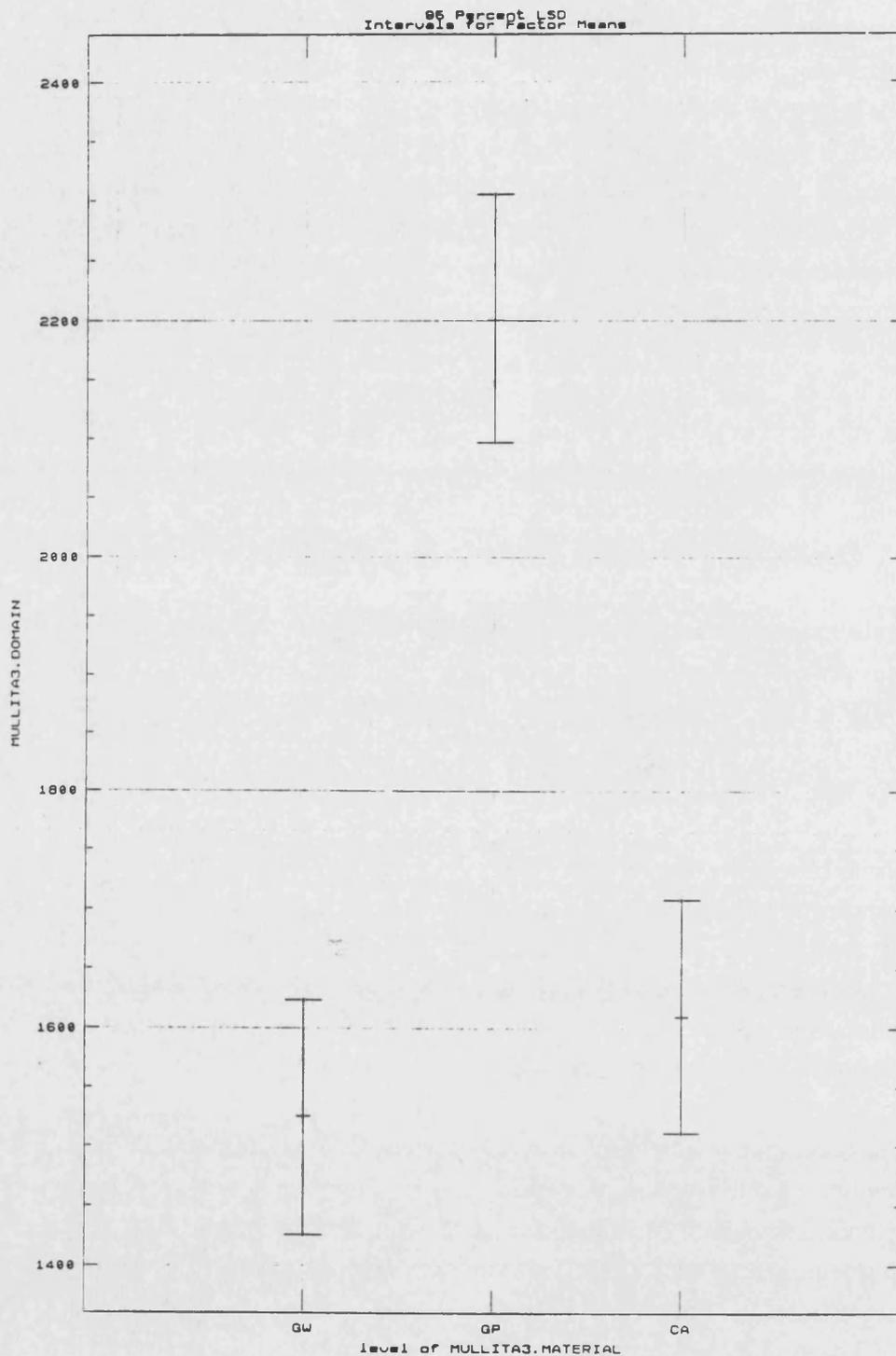


Figura 5a. Medias de los grupos muestrales (ordenadas, en Å) correspondientes al material (Las barras de error indican un intervalo de confianza del 95 % para la predicción de la media).



Figura 5b. Medias de los grupos muestrales (ordenadas, en Å) correspondientes a la temperatura (Las barras de error indican un intervalo de confianza del 95 % para la predicción de la media).

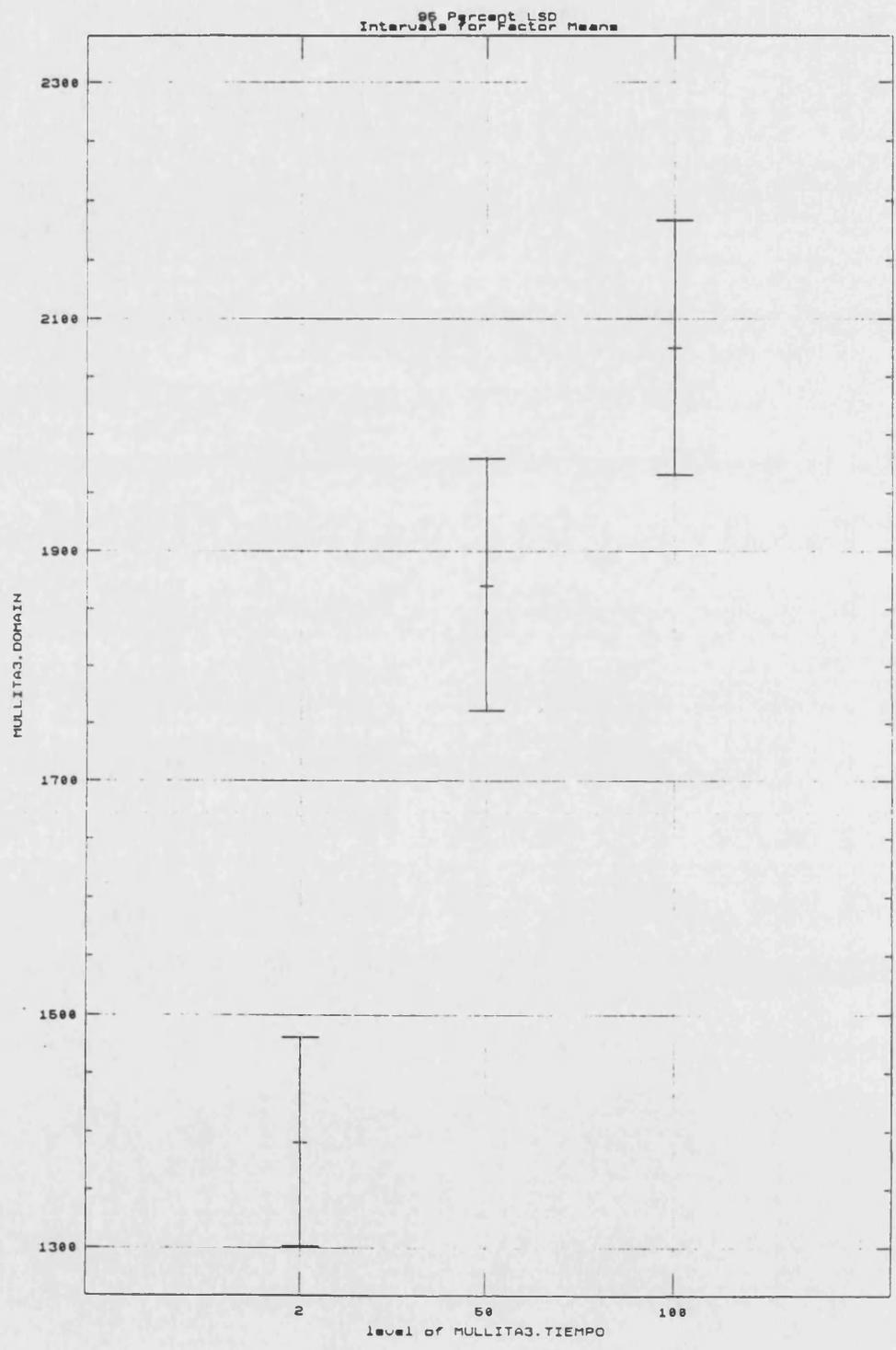


Figura 5c. Medias de los grupos muestrales (ordenadas, en Å) correspondientes al tiempo (Las barras de error indican un intervalo de confianza del 95 % para la predicción de la media).

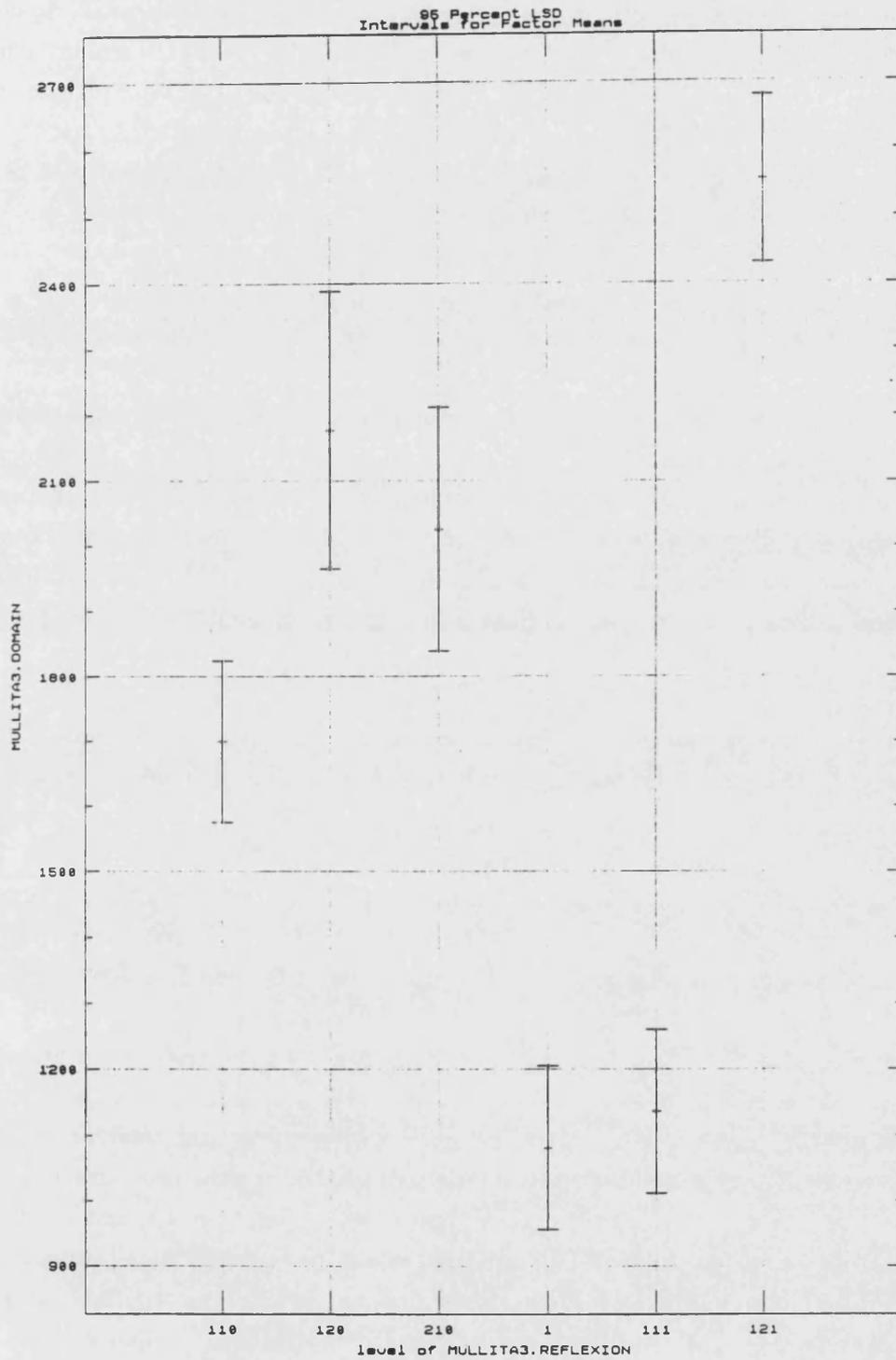


Figura 5d. Medias de los grupos muestrales (ordenadas, en Å) correspondientes a la reflexión (Las barras de error indican un intervalo de confianza del 95 % para la predicción de la media).

No obstante, y con el fin de corroborar estos resultados, se realizó una experiencia adicional consistente en calcinar a 975 °C, durante 100 h, barras de material crudo de GW y GP. Se obtuvieron registros de DRX de las muestras calcinadas -denominadas GWL3 Y GPL3- en las condiciones habituales. El registro lento entre 15.4 y 17.4 °2 θ (primera reflexión de la mullita) permite observar:

GPL3 \Rightarrow ausencia de mullita en la muestra, al menos en cantidad suficiente para permitir su detección mediante difracción de polvo de rayos X.

GWL3 \Rightarrow el registro de DRX muestra un pico relativamente bien definido ($2\theta_{001}$: 16.323, FWHM: 0.5149), indicando de forma inequívoca la presencia de mullita en la muestra.

Estos resultados pueden interpretarse teniendo en cuenta las ideas expuestas por algunos autores [Okada *et al.*, 1986, Okada y Otsuka 1990; Chakraborty y Ghosh, 1991] relativas a la influencia de la homogeneidad química de los materiales sobre la secuencia de aparición de fases en procesos de mullitización. La caolinita contenida en GW, debido a su elevada cristalinidad, tendría una mayor homogeneidad química que la correspondiente a GP. De esta forma, en GWL3 se detecta mullita y en GPL3 no. Por otra parte, estas diferencias podrían relacionarse con el número de enlaces previos Si-O-Al, que en principio deben ser superiores en la caolinita de GW.

Asumiendo la existencia de una continuidad estructural al pasar de caolinita a mullita, y considerando las ideas anteriores, resulta lógico pensar que los núcleos de mullita primaria se deben formar con mayor facilidad a partir de la caolinita presente en GW. Sin embargo, a temperaturas cercanas al segundo pico exotérmico en el ATD de la caolinita, comienza a formarse la mullita secundaria, por combinación de γ -Al₂O₃ con SiO₂ amorfo. Al parecer, en este proceso la cristalinidad de la caolinita dificulta -más que favorece- la formación de mullita. Así puede comprobarse en los resultados obtenidos en este trabajo (Figuras 19 y 20 del capítulo VI: compárese GWC1 con GPC1).

Estas observaciones podrían explicarse, de acuerdo con Wahl y Grim (1964), considerando que al tenerse más formación de mullita primaria -lo que ocurre en GW-, se elimina del sistema una cantidad proporcional de γ -Al₂O₃, que por consiguiente no quedará disponible para combinarse con SiO₂ y cristalizar como mullita secundaria a temperaturas próximas a la del segundo pico exotérmico del ATD. Por el contrario, en una caolinita poco cristalina, como GP, el desorden estructural obstaculiza la formación de núcleos de mullita primaria. Sin embargo, esta misma característica favorece la reacción de transformación de la caolinita de tal manera, que al aumentar la temperatura la mullita (secundaria) puede formarse con relativa facilidad a partir de una cantidad suficiente de γ -Al₂O₃ y SiO₂.

En líneas generales, los datos obtenidos parecen confirmar las ideas apuntadas. Así, en el caso de GP, la formación de mullita se produce de forma súbita en la muestra GPC1, a diferencia de lo que ocurre con las muestras análogas de GW. Por otra parte, además de detectarse más mullita en GPC1 que en GWC1, es de mayor cristalinidad.

B.2. Velocidades de crecimiento cristalino.

Un estudio riguroso del proceso de crecimiento cristalino de la mullita escapa a las pretensiones de este trabajo, más centrado en mostrar las posibilidades que ofrece el análisis microestructural como herramienta auxiliar en la investigación de sólidos cristalinos, en el campo de la cerámica y la mineralogía. De modo general, podemos decir que para abordar un estudio de este tipo es preciso tener en cuenta factores termodinámicos y cinéticos, -como los que afectan a la génesis de los minerales en sistemas naturales- lo que implicaría la realización de experiencias y medidas adicionales. Por otra parte, una investigación orientada específicamente hacia fenómenos de crecimiento cristalino, hubiese requerido quizás la obtención de un mayor número de muestras, considerando más temperaturas y tiempos de calcinación (principalmente, para $t < 2$ horas). En nuestro caso, teniendo en cuenta el elevado número de muestras examinadas y el tiempo necesario para la obtención de los registros de DRX, esto no ha sido posible.

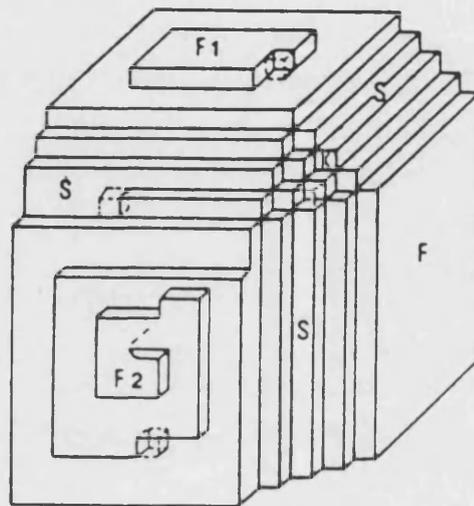
No obstante, los datos microestructurales obtenidos en este trabajo permiten una aproximación al proceso de crecimiento, desde la *óptica* de la técnica de DRX. En este sentido es posible poner de manifiesto, a partir de la información analizada, la verificación de ciertos mecanismos de crecimiento cristalino que pasamos a exponer, basándonos en ideas cuya formulación más extensa puede hallarse, por ejemplo, en Baronnet (1988) y Kleber (1970).

Se entiende por crecimiento cristalino el proceso que sigue a la formación de núcleos o gérmenes cristalinos, y que permite el aumento de tamaño de éstos hasta conducir a los cristales microscópicos o macroscópicos. El aumento de volumen de los cristales es el resultado del desplazamiento centrífugo de las caras (o de las superficies interfaciales *crystal-medio de crecimiento*).

Los mecanismos de crecimiento de las caras cristalinas y su cinética, dependen conjuntamente de una serie de factores tales como la estructura superficial de la cara, el grado de desequilibrio cristalogenético, o la presencia de impurezas adsorbidas sobre la cara, entre otros.

Por lo que se refiere a los mecanismos de crecimiento, la estructura superficial de las caras, permite su clasificación en tres tipos [Hartman y Perdok, 1952]: a) caras F (*flat*), b) caras S (*stepped*) y c) caras K (*kinked*), esquematizadas en la figura de la página siguiente.

De acuerdo con la teoría de Hartman y Perdok (1952-1955), las caras que tienen mayor importancia morfológica son aquellas que contienen el mayor número de cadenas periódicas de enlaces fuertes -entre átomos, iones o moléculas del cristal-, denominadas de forma abreviada vectores PBC (*Periodic Bond Chain*).



Esquema de las caras F , S y K en un cristal. El crecimiento, por deposición y agregación de nuevas unidades de construcción, se produce capa por capa -generalmente de espesor d_{un} -. Se ilustran dos mecanismos: crecimiento por germinación bidimensional ($F1$) y en espiral ($F2$).

Las caras F son caras planas, y contienen dos o más vectores PBC no paralelos. Las caras S , o caras en *escalera*, no contienen más que un vector PBC, mientras que las caras K , de forma irregular o *rugosas*, no contienen ninguno.

Desde el punto de vista morfológico, las caras aumentan de importancia de un modo inversamente proporcional a la velocidad con que se alejan del centro del cristal. A su vez, esta velocidad se encuentra determinada por la densidad de *posiciones de fijación* para los átomos provenientes del medio de crecimiento, que aumenta según el orden $F < S < K$. Por lo tanto, las caras F son las que se desplazan más despacio, pero crecen más deprisa en extensión, de tal modo que morfológicamente son las más importantes. Las caras S tienden a desaparecer a expensas de las F , y las K son todavía menos importantes morfológicamente.

Si un cristal se desarrolla a una velocidad infinitamente lenta, de tal manera que termina encontrándose en equilibrio con el medio de crecimiento, entonces adoptará la denominada *morfología de equilibrio*. Esta morfología viene definida por un poliedro de equilibrio caracterizado por presentar una energía libre mínima. Considerando todas las posibles formas y sus combinaciones, para un volumen dado de cristal, esta condición implica de acuerdo con la ley de Gibbs-Curie, que la suma siguiente extendida a todas las caras debe alcanzar un valor mínimo:

$$\sum \sigma_i S_i$$

donde S_i y σ_i son respectivamente el área y la energía libre interfacial por unidad de superficie (correspondiente a la interfase *crystal-medio de crecimiento*) de la cara i . El poliedro de equilibrio, de acuerdo con la regla de Wulff, se caracteriza por presentar una relación constante entre el valor de σ_i para una determinada cara y la distancia central de ésta, h_i , de tal manera que se tiene:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \dots = \frac{\sigma_j}{h_j} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = \text{cte.}$$

Teniendo en cuenta que las áreas de las caras, S_i , son inversamente proporcionales a las distancias centrales, h_i , de lo anterior puede deducirse que las caras con menor energía libre superficial serán las que más se desarrollen, ya que presentarán un mayor valor de S_i . Esta situación corresponderá a las caras F, considerando la clasificación anteriormente expuesta.

Por otra parte, la energía libre superficial σ_i , puede estimarse de modo aproximado que guarda una relación de proporcionalidad inversa con la distancia entre planos reticulares d_{ml} , lo que nos permite escribir:

$$h_i \cdot d_i \approx \text{cte.}$$

De acuerdo con la expresión anterior -deducida para morfologías de equilibrio-, las caras con mayor d_{ml} serán las que presenten menores distancias centrales (y menores valores de σ_i), siendo por tanto las que más se desarrollen.

A continuación, pasamos a comentar las observaciones más significativas que pueden hacerse con relación a los procesos de crecimiento cristalino que han dado lugar a las muestras estudiadas en este trabajo. En las mullitas de los grupos A y B, cuyas condiciones de formación son conocidas, pueden utilizarse los parámetros microestructurales de tamaño para evaluar la tasa de crecimiento -en promedio- de los cristalitos de mullita. En el caso de las mullitas naturales, esto no es posible, aunque sus características microestructurales pueden contribuir a esclarecer las posibles condiciones en que se formaron estos materiales, como se verá más adelante.

Para calcular la velocidad de crecimiento de los dominios de mullita podemos emplear indistintamente los valores de los parámetros $\langle D_s \rangle$ o $\langle D_v \rangle$. Si utilizamos estos últimos, obtenidos mediante el método de la función de Voigt, podemos examinar el crecimiento a lo largo de varias direcciones cristalográficas, alcanzando así una visión mucho más completa del proceso. Disponer de esta posibilidad se ha revelado fundamental en el caso de la mullita, ya que su desarrollo cristalino es anisotrópico, como veremos.

Por otra parte, si consideramos el parámetro $\langle D_s \rangle$, obtenido mediante el método de Warren y Averbach, únicamente podemos calcular la tasa de crecimiento a lo largo de la dirección [110]. No obstante, teniendo en cuenta que esta dirección es la que presenta una menor velocidad de crecimiento - al ser la reflexión 110 de la mullita la primera del difractograma- los valores de $\langle D_s \rangle_{110}$ constituyen en cierto modo un índice del desarrollo de mullita en las muestras examinadas. Añadamos que este parámetro nos proporciona una estimación del valor medio de las longitudes de todas las columnas de celdas en la muestra difractante, lo que representa una mayor aproximación a la cristalinidad real, si se compara con el valor estimado mediante $\langle D_v \rangle$.

Como ejemplo ilustrativo de la evolución de $\langle D_s \rangle$ en función del tiempo de calcinación, puede considerarse la Figura 6, en la que se representan los datos correspondientes a mullitas de GW, GP y CA. Obsérvese en esta figura la influencia que ejercen sobre el tamaño de los dominios los tres efectos que venimos comentando: material, temperatura y tiempo. A 1050 °C puede verse para GP y CA que la curva $\langle D_s \rangle$ vs t adopta una forma característica, con una pendiente pronunciada al principio y mucho más suave en la parte final. Esto indica que los primeros núcleos de mullita crecen inicialmente con una relativa rapidez, disminuyendo notablemente la velocidad a partir de las 200 horas de calcinación. Evidentemente, en las muestras de 1150 y 1300 °C, debe darse una situación similar, si bien con una parte inicial de la curva mucho más pronunciada, cuyo registro hubiese precisado la obtención de muestras con menos de 2 horas de calcinación.

La velocidad media de crecimiento, calculada simplemente como el cociente $V_m = \langle D_s \rangle / t$ (siendo t el tiempo de calcinación correspondiente a $\langle D_s \rangle$), es muy baja a 1050 °C para las mullitas de GW, CA y GP. Por ejemplo, para 100 h de calcinación, $V_m \approx 1.5$ Å/hora (GWA3 y CAA3), y para tiempos superiores V_m todavía resulta menor a esta cantidad. En las muestras de TE, con 2 horas de cocción, $V_m \approx 145$ Å/hora, que pasa a ser con 100 horas $V_m \approx 4.7$ Å/hora.

El efecto simultáneo del tiempo y la temperatura sobre el tamaño promedio de los dominios de mullita, puede visualizarse mediante gráficos en 3 dimensiones, como el ejemplo que se presenta en la Figura 7 sobre los valores de $\langle D_v \rangle_{110}$ correspondientes a mullitas de TE. Para los demás grupos de muestras pueden obtenerse representaciones análogas a ésta.

A temperaturas superiores a 1050 °C, y para un determinado tiempo de calcinación, las velocidades medias de crecimiento aumentan como era de esperar, lo que se deduce simplemente del correspondiente incremento en los valores del tamaño de los dominios. La velocidad máxima en los primeros momentos de la formación de cristales de mullita, se alcanza (dentro de las temperaturas estudiadas) a 1500 °C, a juzgar por los tamaños de los dominios correspondientes a la serie P1. Por otra parte, resulta obvio que las velocidades se ven también afectadas por el material de partida, como puede comprobarse en la Figura 8 (obsérvese la notable disminución en el valor de V_m entre las 2 y las 50 horas de calcinación).

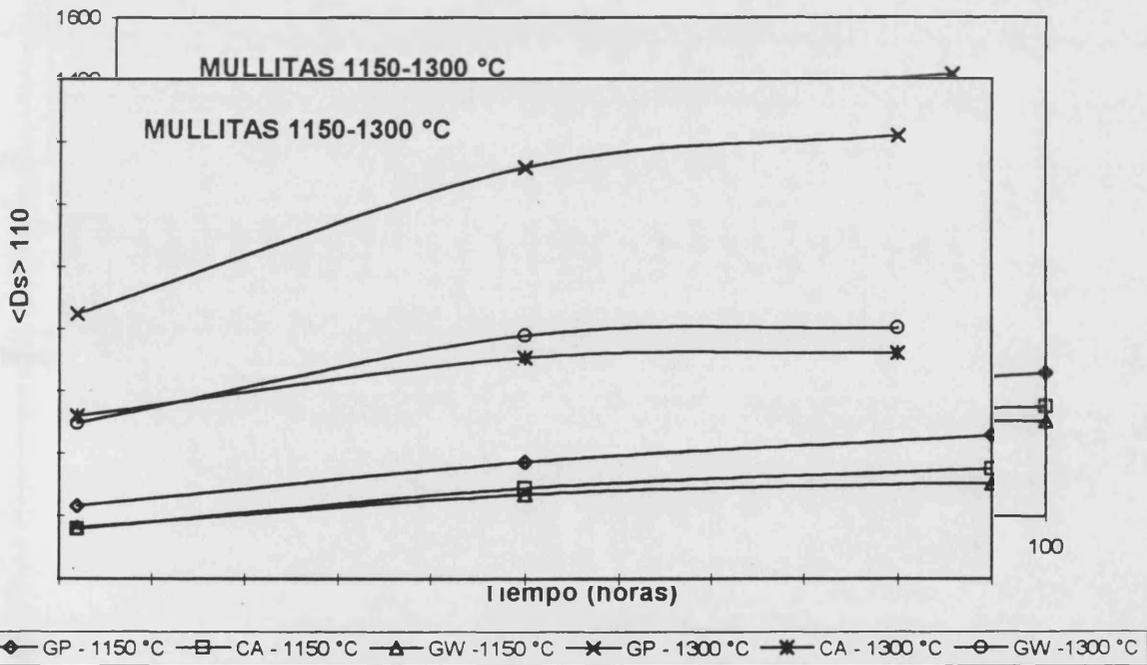
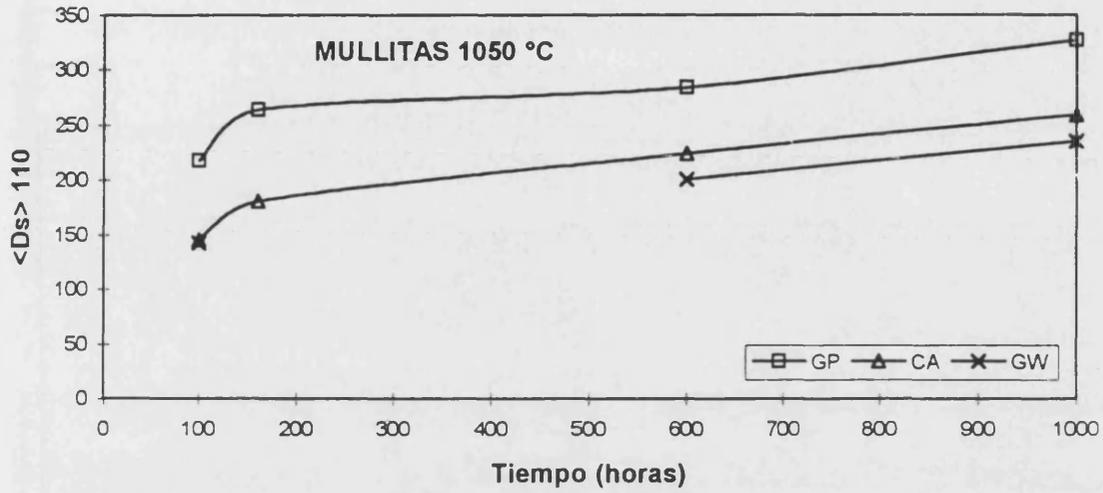


Figura 6. Ejemplo de evolución de $\langle D_s \rangle_{110}$ (Å) con el tiempo de calcinación para distintas temperaturas en mullitas de GP, CA y GW.

Desarrollo de mullita en TE

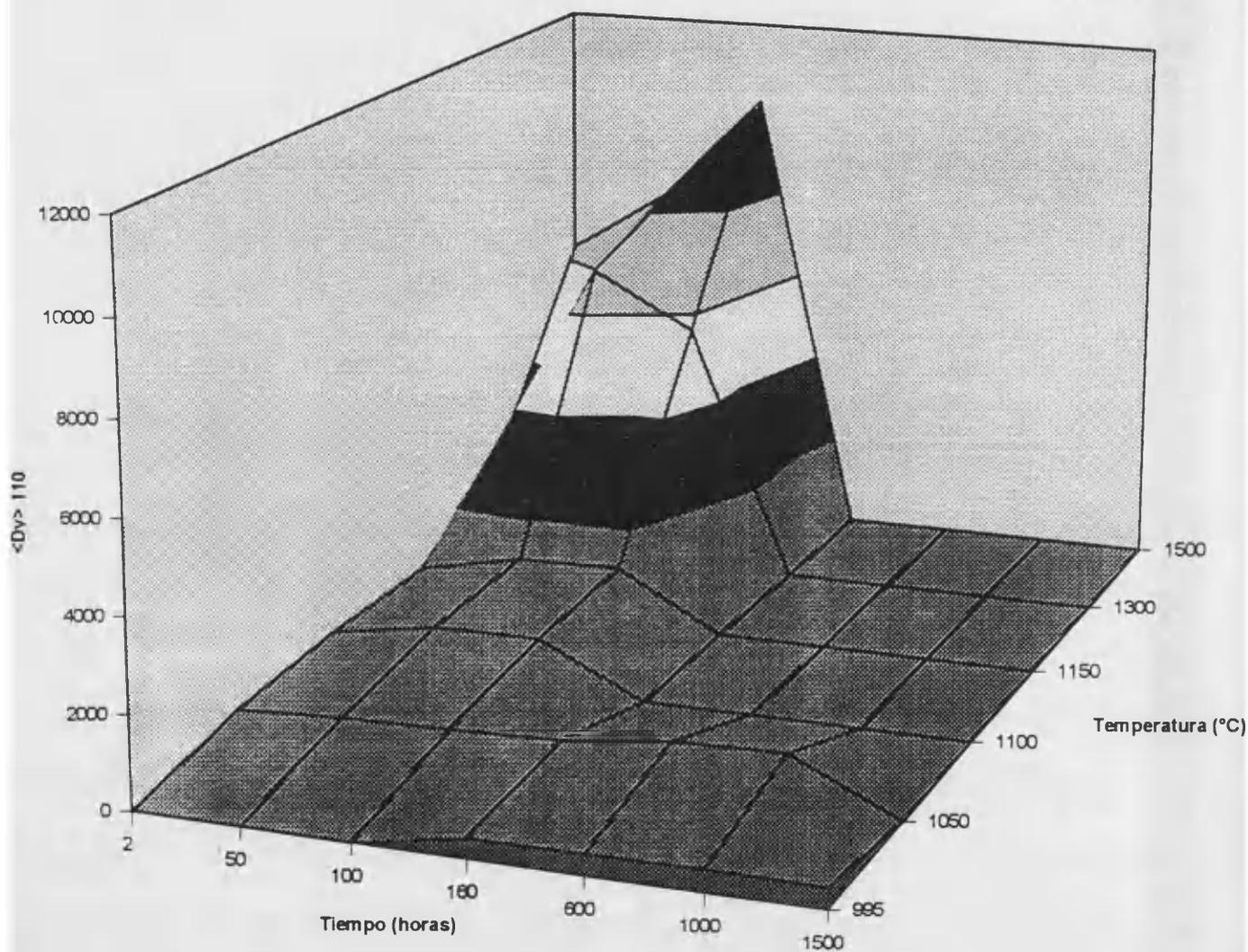


Figura 7. Representación de $\langle Dv \rangle_{110}$ (Å) para muestras de TE en función de las temperaturas y tiempos de calcinación considerados en este estudio.

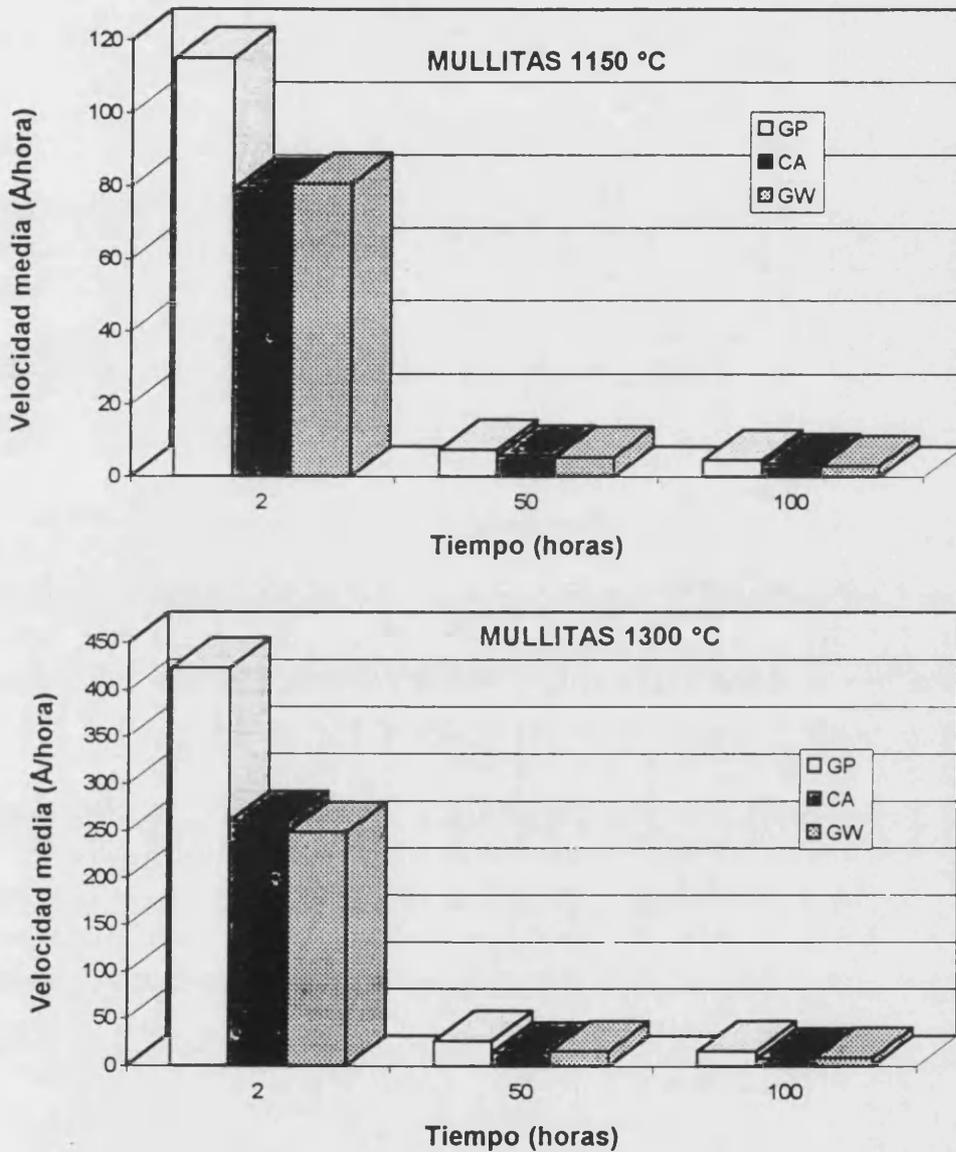


Figura 8. Velocidades medias de crecimiento de los dominios en mullitas de GP, CA y GW obtenidas a 1150 y 1300 °C (calculadas a partir de $\langle D_s \rangle_{110}$).

La evolución que siguen los parámetros de tamaño correspondientes a varias direcciones cristalográficas se relaciona directamente con la morfología de los dominios, ya que el desarrollo de una determinada cara cristalográfica resulta ser inversamente proporcional a la velocidad de crecimiento del cristal en dirección perpendicular a la cara considerada. Esto se comprobará más adelante mediante figuras cristalográficas obtenidas con tal finalidad. Previamente y con relación a este aspecto, podemos considerar como ejemplos ilustrativos las gráficas de las Figuras 9 y 10. Para mayor simplicidad, sólo

se han tenido en cuenta en estas figuras los valores de $\langle Dv \rangle$ correspondientes a 4 reflexiones, excluyendo de la representación a $\langle Dv \rangle_{120}$, $\langle Dv \rangle_{210}$ y $\langle Dv \rangle_{220}$. Los datos se refieren a las muestras del grupo A.

Puede verse en la Figura 9 la evolución isotérmica de los valores de $\langle Dv \rangle$ para las temperaturas anterior y posterior al segundo pico exotérmico en el ATD de los caolines. Las gráficas de esta figura permiten apreciar las siguientes observaciones:

- a) Considerando por separado cada una de las temperaturas, 1150 y 1300 °C, la evolución observada en los valores de $\langle Dv \rangle$ es bastante similar para cada uno de los materiales de partida.
- b) A 1150 °C se comprueba con claridad que el menor desarrollo de los cristales se produce en la dirección [110] (por tanto, la menor velocidad de crecimiento también corresponde a esta dirección). Por el contrario, el mayor crecimiento se da en la dirección [001] (salvo en las muestras de TE). El orden finalmente observado en los valores de $\langle Dv \rangle$, con tiempos de calcinación largos, resulta ser según la reflexión correspondiente: $110 < 111 < 121 < 001$.
- c) A 1300 °C destacan los elevados valores para $\langle Dv \rangle_{121}$, claramente superiores al resto. Por otra parte, a juzgar por los datos correspondientes a las muestras con 2 horas de cocción, inicialmente la dirección [110] sigue siendo la de menor crecimiento, y por tanto $\langle Dv \rangle_{001}$ resulta ser superior a $\langle Dv \rangle_{110}$. No obstante, con tiempos de calcinación superiores, se aprecia para las muestras de GP y GW una estabilización de $\langle Dv \rangle_{001}$ y un aumento para $\langle Dv \rangle_{110}$, pasando este último a superar al primero en las mullitas de GP (situación que se observa también en los datos de TE).

La evolución con la temperatura (Figura 10), que puede determinarse considerando sólo las muestras calcinadas durante 2 horas, permite comprobar que esta variable ejerce un efecto similar al causado por el tiempo en las calcinaciones isotérmicas. En este sentido, las observaciones anteriores relativas a las tendencias de $\langle Dv \rangle$ a 1300 °C con largos tiempos de cocción, pueden aplicarse -y se ven acentuadas- a la temperatura de 1500 °C. Resulta llamativo comprobar la similitud de las gráficas de la Figura 10, lo que por otra parte está de acuerdo con los efectos significativos -Tabla I- de las interacciones factoriales correspondientes. Puede verse cómo para 1500 °C, el orden en los valores de $\langle Dv \rangle$, según la reflexión correspondiente, es: $001 < 111 < 110 < 121$. Este orden es idéntico para las mullitas procedentes de CA, GW y GP.

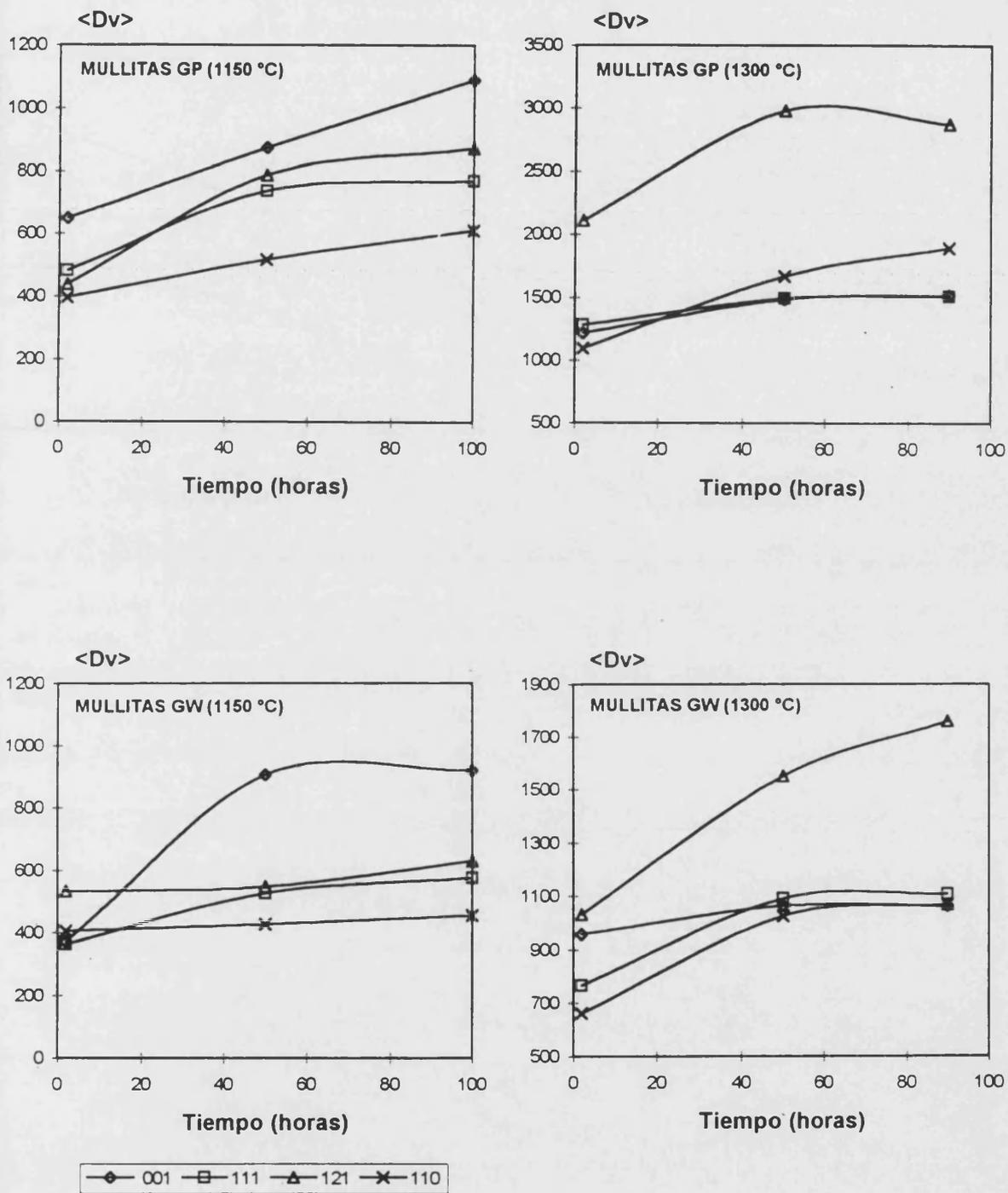


Figura 9a. Evolución isotérmica de los valores de $\langle D_v \rangle$ (Å), correspondientes a las reflexiones indicadas, para mullitas de GP y GW.

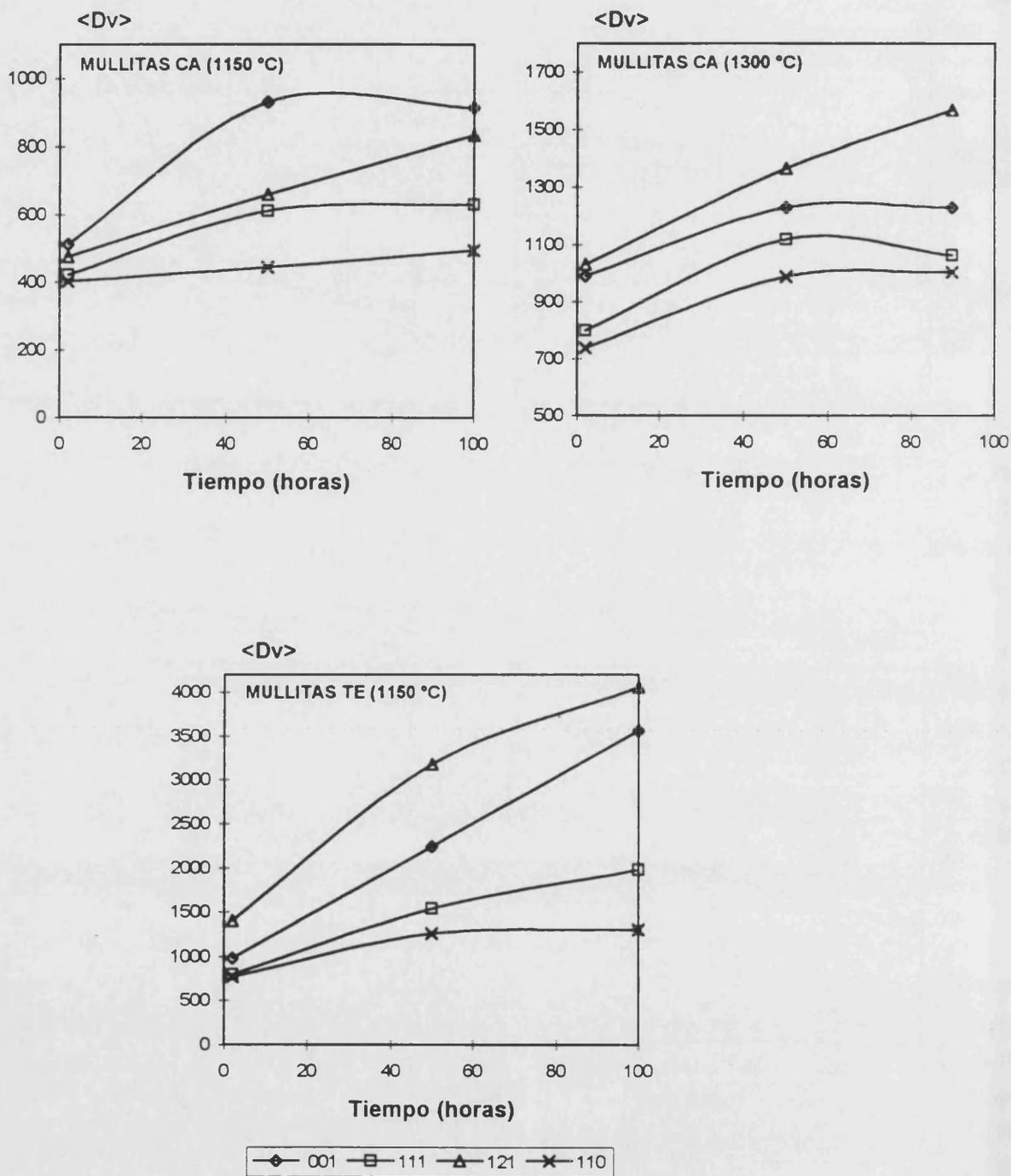


Figura 9b. Evolución isotérmica de los valores de $\langle D_v \rangle$ (Å), correspondientes a las reflexiones indicadas, para mullitas de CA y TE (sólo se han considerado para TE las muestras de 1150 °C).

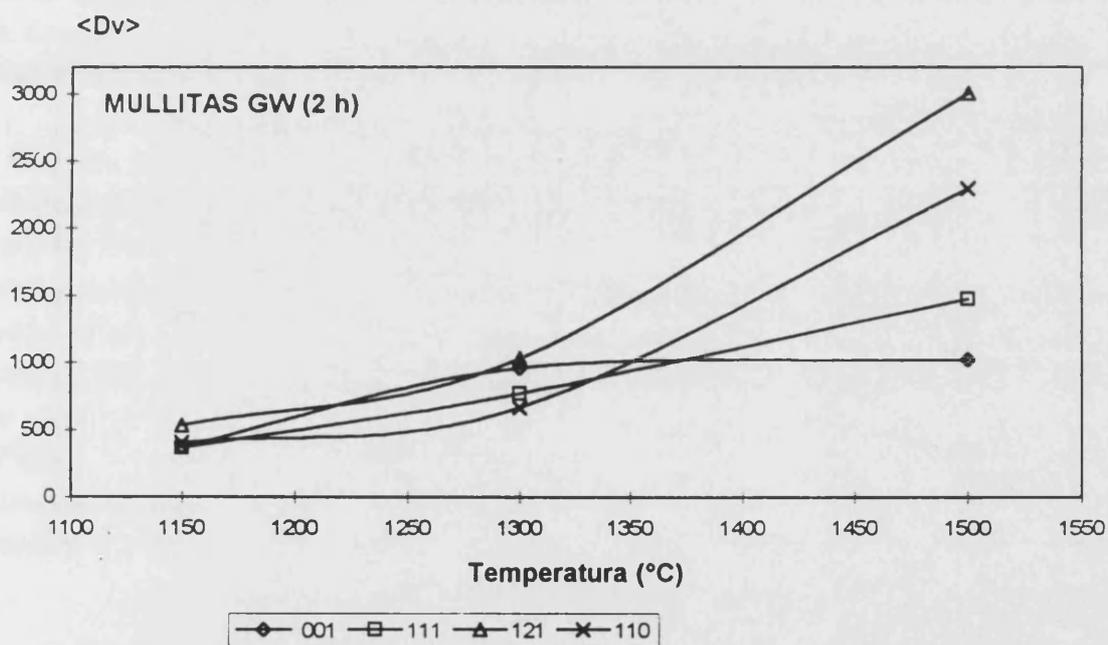
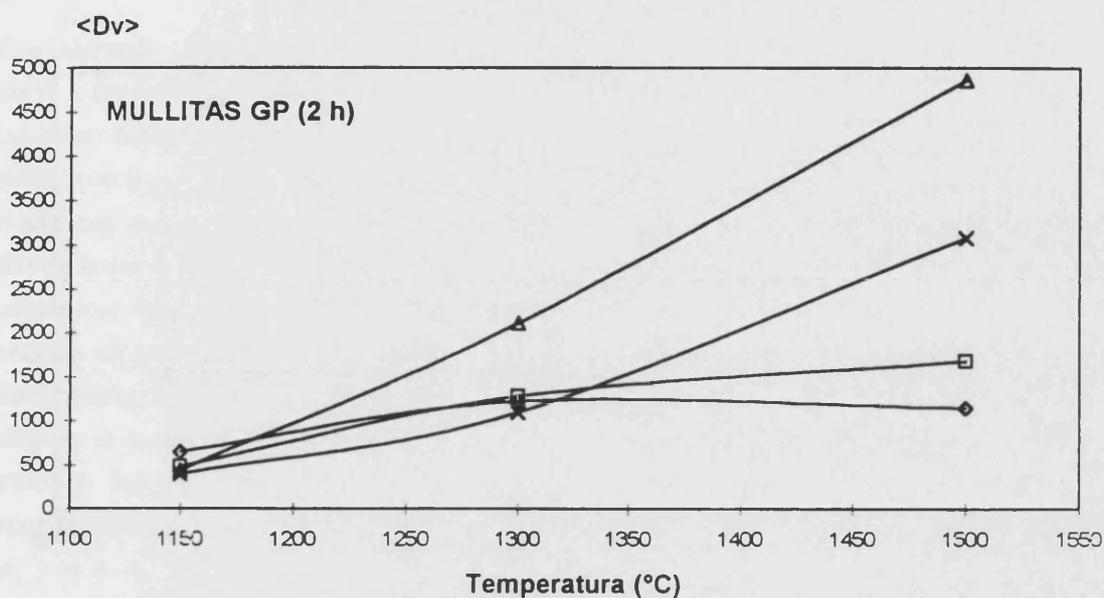


Figura 10a. Evolución con la temperatura de los valores de $\langle D_v \rangle$ (Å), correspondientes a las reflexiones indicadas, para mullitas de GP y GW.

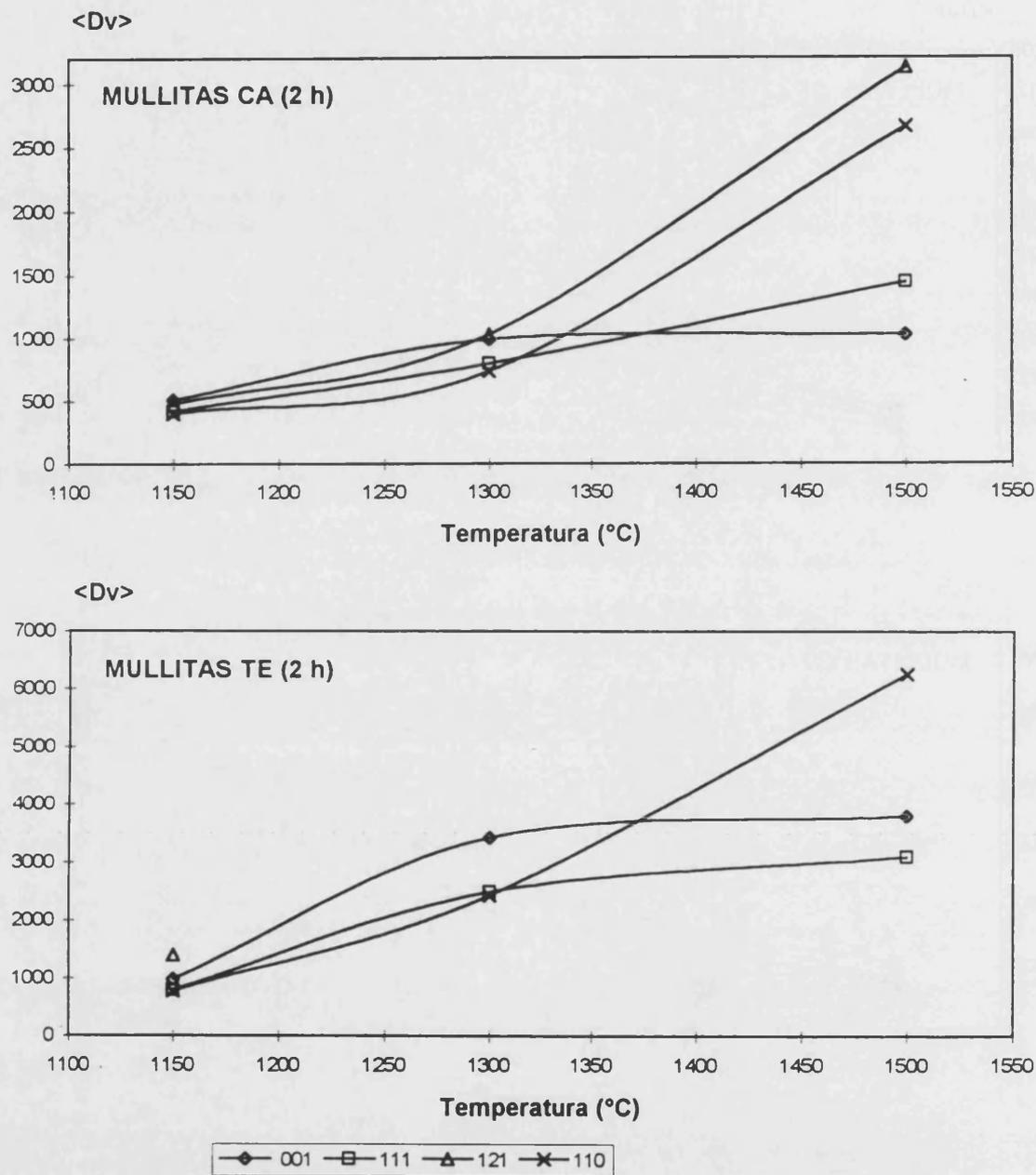


Figura 10b. Evolución con la temperatura de los valores de $\langle Dv \rangle$ (Å), correspondientes a las reflexiones indicadas, para mullitas de CA y TE.

Considerando que el proceso de formación de mullita mediante transformación térmica de caolinitas transcurre a través de una etapa de nucleación inicial [Duncan y Mackenzie, 1969], las Figuras 9 y 10 reflejan cómo crecen, a lo largo de distintas direcciones, los núcleos de mullita formados previamente. Los datos correspondientes a las muestras de baja temperatura (≤ 1150 °C) indican, como se ha observado más arriba, un desarrollo preferente de estos núcleos en la dirección [001]. Estos resultados estarían de acuerdo con la presencia en estas muestras de cristales aciculares de mullita, por otra parte frecuentemente detectados en estudios microestructurales realizados mediante técnicas microscópicas de observación directa (capítulo I, E.2). Al parecer, la formación de cristales aciculares o prismáticos de mullita está determinada por la estructura cristalina, de tal modo que el desarrollo longitudinal de estos cristales -en la dirección del eje *c*- coincide con la formación de largas cadenas de octaedros compartiendo aristas y fuertemente enlazados. La presencia de vidrio en el medio de crecimiento cristalino (provocada por impurezas de los materiales iniciales, illita, etc.) favorece los procesos de transporte de masas, y en estas condiciones los cristales se desarrollan con preferencia en la dirección que resulta más favorable energéticamente. En este sentido, puede observarse que el crecimiento isotérmico a 1150 °C en la dirección [001] es más acusado en las mullitas de TE que en el resto, debido a la abundante formación de vidrio que acompaña al proceso de transformación térmica del caolín TE (Figura 9b).

Por otra parte, los datos microestructurales obtenidos sobre muestras del grupo A de baja temperatura de formación (especialmente para ≤ 1150 °C), coinciden básicamente con las consideraciones teóricas efectuadas al principio de este apartado. En estos casos el menor crecimiento cristalino se observa a lo largo de las direcciones [110], [120] y [210], que son las que se corresponden con las primeras reflexiones -las de mayor d_{hkl} - en el difractograma de la mullita. Como consecuencia de ello, las caras (110), (120) y (210) serán las que presenten un mayor desarrollo en los cristales de mullita (estas observaciones pueden apreciarse mejor en las figuras cristalográficas del apartado D, ya que en las Figuras 9 y 10 los datos referidos a las direcciones [120] y [210] no han sido considerados). Finalmente, y como confirmación de los hechos comentados, puede comprobarse -de acuerdo con Hartman y Pérdok (1952-1955)- que la cara (110) de la mullita es de tipo F (véase a tal efecto la Figura 31).

En cuanto a las muestras de alta temperatura del grupo A (1500 °C), los datos microestructurales obtenidos sugieren una morfología distinta a la prismática o acicular (Figura 10). En la interpretación de este hecho, que se comenta en el apartado D, parece evidente que hay que considerar la influencia de factores adicionales sobre el crecimiento cristalino a elevadas temperaturas.

B.3. Procesos simultáneos.

Consideraremos a continuación la existencia de procesos que transcurren de forma simultánea al crecimiento cristalino. El primero de estos procesos se produce principalmente a elevadas temperaturas y consiste en el crecimiento de los cristales más grandes de mullita a costa de la disolución de los más pequeños (*Ostwald ripening*).

La cantidad de mullita formada a partir de los distintos materiales de partida, está relacionada con la intensidad integrada de las reflexiones de mullita. Ya se ha indicado que a tenor de las variaciones observadas en esta variable, la cantidad de mullita formada parece disminuir con largos tiempos de calcinación para las temperaturas más elevadas (1300 y 1500 °C). Este hecho, que cabe atribuir a episodios de disolución de mullita en presencia de vidrio, se produce de forma más acusada -como era de esperar- en el caso de las mullitas procedentes de TE.

A temperaturas inferiores a 1300 °C, las calcinaciones isotérmicas se producen con un crecimiento continuado de la cantidad de mullita formada, tal y como puede deducirse de los datos de la Tabla VI (capítulo VI). Únicamente en un caso, al pasar de TEA5 a TEA6, parece disminuir o estabilizarse la cantidad de mullita formada. Si consultamos los valores correspondientes a los parámetros de tamaño de estas dos muestras en las tablas correspondientes, comprobaremos que al pasar de 600 a 1000 horas de calcinación, el tamaño promedio de los dominios ha aumentado notablemente ($\langle D_s \rangle_{110}$ pasa de 513 a 718 Å).

La situación descrita puede interpretarse considerando dos tipos de procesos, cuyos efectos se detectan con mayor facilidad en muestras sometidas a tiempos largos de calcinación isotérmica:

- a) se produce una disolución selectiva de mullita en el vidrio, que afecta preferentemente a los cristales pequeños frente a los de mayor tamaño.
- b) conjuntamente con el proceso anterior, los cristales de mullita de tamaño superior tienden a crecer, en un medio en el que los fenómenos de transporte de masa se ven favorecidos.

Cuando la cantidad de mullita formada permanece básicamente estable, mientras que aumenta el tamaño promedio de los dominios (caso de TEA5 y TEA6), los procesos (b) de recristalización resultan evidentes. Por el contrario, si la cantidad de mullita formada disminuye con claridad en la calcinación isotérmica, el aumento simultáneo de los valores de $\langle D_v \rangle$ puede explicarse considerando únicamente procesos (a) de disolución selectiva, sin que pueda descartarse, no obstante, el crecimiento de los cristalitos de mayor tamaño.

En las demás muestras obtenidas por debajo de 1300 °C, el aumento en la cantidad de mullita formada se produce a la vez que se incrementa el tamaño promedio de los dominios, como puede comprobarse examinando, a modo de ejemplo, la Figura 11. Obsérvese en esta figura que en las muestras procedentes de GW la cantidad de mullita formada aumenta rápidamente con el tiempo, aunque su cristalinidad es muy baja en comparación con las mullitas obtenidas a partir de TE. Este hecho sugiere que la caolinita contenida en GW forma durante el proceso de transformación térmica, una gran cantidad de núcleos de mullita poco cristalinos.

Aunque en casos como el de la Figura 11, (especialmente en las mullitas procedentes de TE) no puede desecharse la posibilidad de que se produzcan procesos de recristalización con tiempos largos de calcinación, el hecho es que la variación en los parámetros considerados sugiere un crecimiento continuado de núcleos de mullita previamente formados.

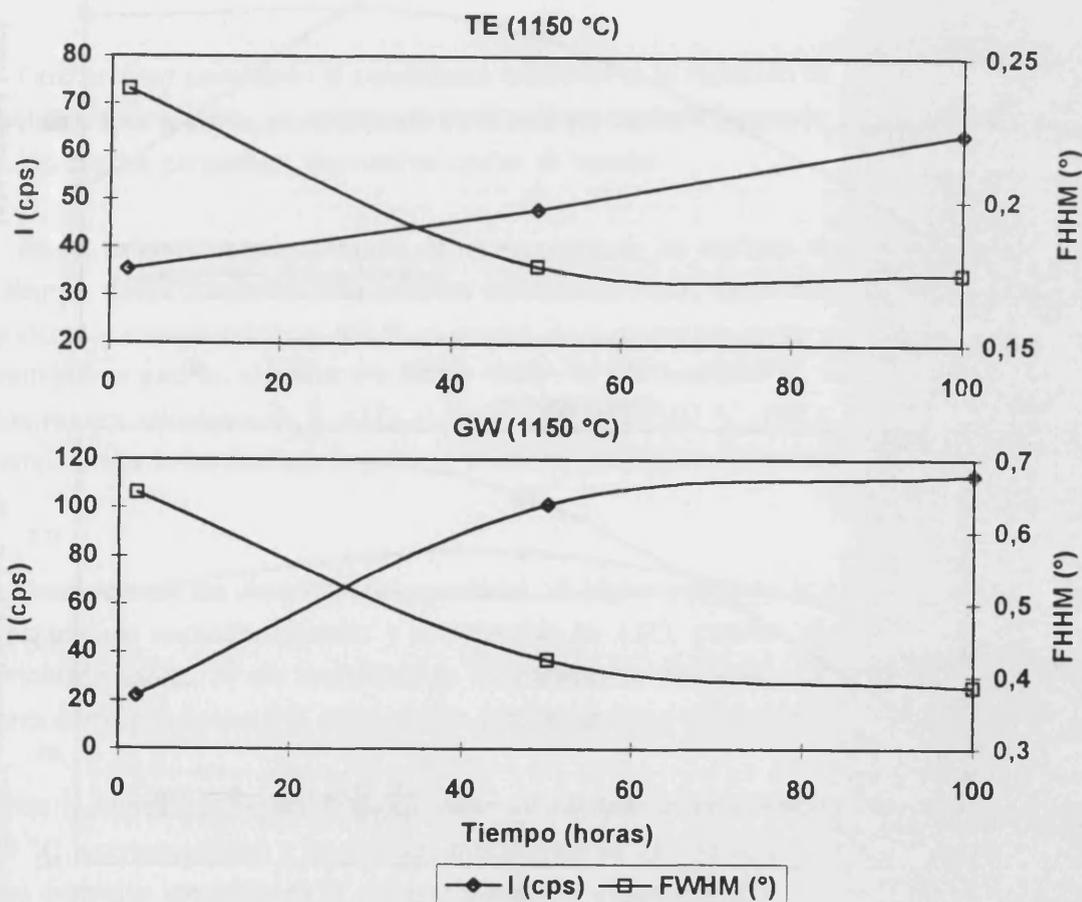


Figura 11. Comparación entre los valores de las intensidades integradas y del parámetro FWHM para la reflexión 110 de mullitas obtenidas a 1150 °C.

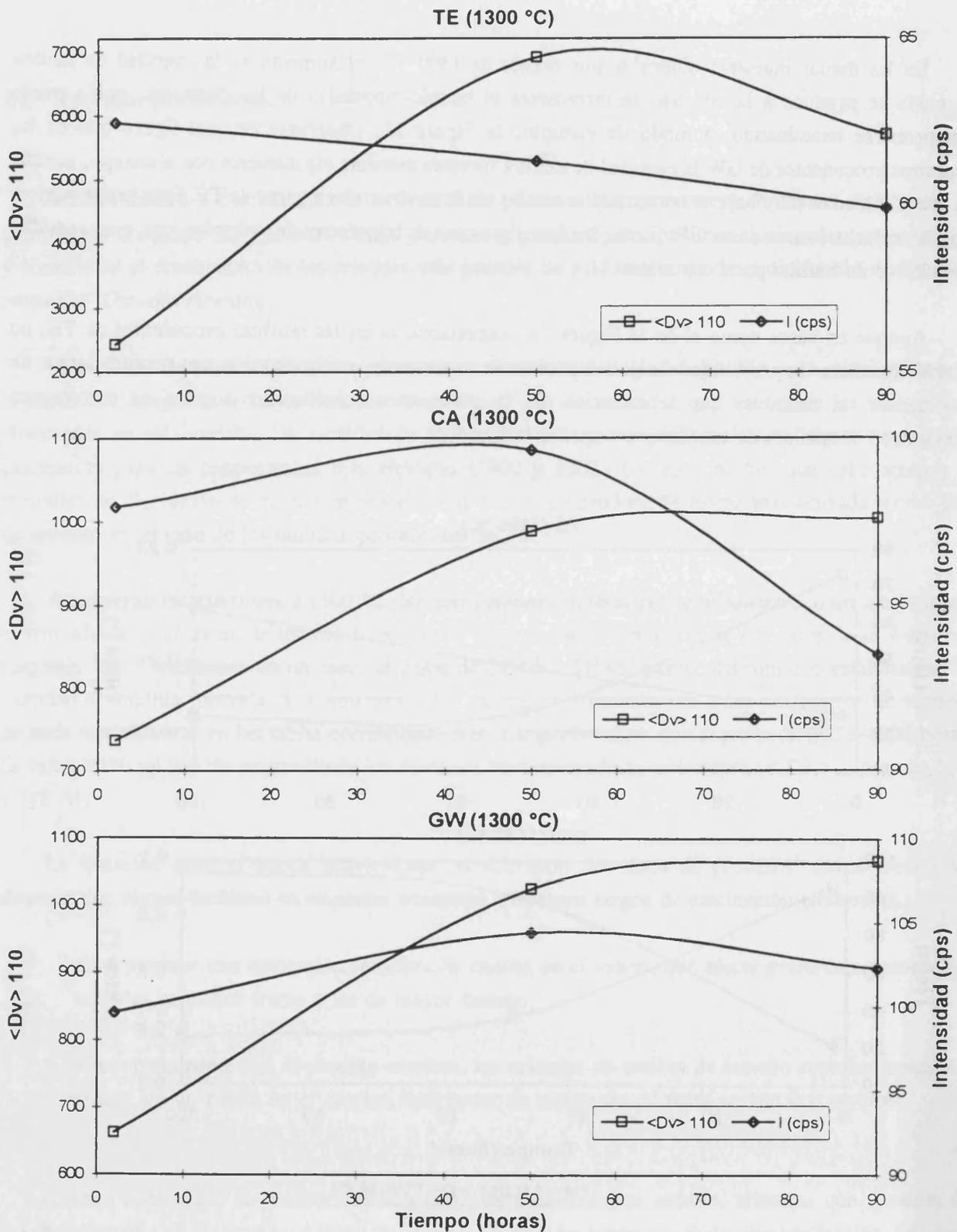


Figura 12. Representación conjunta de la evolución observada en la intensidad integrada (I_{110}) y en el valor del parámetro $\langle Dv \rangle_{110}$ (Å) en función del tiempo de calcinación para mullitas de TE, CA y GW obtenidas a 1300 °C.

Por el contrario, en la serie de muestras obtenidas a 1300 °C, parece evidente que han tenido lugar los procesos mencionados, como se puede comprobar en la Figura 12. En los tres casos considerados en esta figura se deduce una disminución en la cantidad de mullita formada, motivada por la disolución de mullita en el vidrio. Esta pérdida de material cristalino se produce de forma acusada y continua en las muestras de TE, mientras que en aquellas obtenidas a partir de GW y CA, sobreviene entre las 50 y 90 horas de calcinación. De forma paralela a la variación de I_{110} , aumenta el valor de $\langle Dv \rangle_{110}$, aunque según el material de partida se aprecian diferencias en la modificación de este parámetro. En las mullitas de TE, entre las 50 y 90 horas de calcinación, se produce una notable disminución en el tamaño promedio de los dominios, lo que nos indica que la disolución de mullita ha afectado también a los cristales de mayor tamaño. Por último, la disolución de mullita es más acusada en las muestras de CA, comparadas con las de GW. Este diferente comportamiento puede atribuirse a la composición inicial de los caolines.

Otro proceso simultáneo al crecimiento cristalino es la variación de la composición de las mullitas (% Al_2O_3). Este aspecto, ya comentado en el anterior capítulo (apartado D), se tratará seguidamente en relación con los parámetros microestructurales de tamaño.

En las calcinaciones isotérmicas, la composición de las mullitas obtenidas se modifica en función del tiempo, desde contenidos más o menos elevados de Al_2O_3 , hasta alcanzar porcentajes cercanos a los considerados estequiométricos (60 % en moles). La temperatura ejerce en este sentido el mismo efecto, encontrándose para las muestras con menor tiempo de calcinación (2 h), un notable descenso -en general- en los valores calculados de % Al_2O_3 al pasar de 1150 a 1300 °C. Por consiguiente, la modificación en la composición de las mullitas se produce de forma simultánea al crecimiento de los dominios de difracción.

Considerando las observaciones apuntadas, es lógico pensar en la existencia de una relación entre los parámetros microestructurales y el contenido en Al_2O_3 para las mullitas obtenidas a partir de un determinado caolín. Si nos centramos en los parámetros de tamaño, la confrontación de éstos con los valores correspondientes a la composición permite apreciar las tendencias existentes (Figuras 13 y 14).

En la Figura 13 (superior) puede verse un ejemplo de esta representación para la temperatura de 1050 °C, correspondiente a las mullitas procedentes de TE. Se observa que el incremento en el tamaño de los dominios se produce a la vez que disminuye el contenido en Al_2O_3 de las mullitas. La curva de la composición sugiere que incluso con tiempos de calcinación superiores a las 1000 horas, la composición podría descender a valores inferiores al 62 % calculado para TEA6.

Para otras temperaturas más altas la tendencia observada es similar (Figura 13, centro e inferior) y el crecimiento cristalino transcurre paralelamente a la disminución en el % de Al_2O_3 . No obstante, para tiempos de calcinación largos (series 2 y 3) nos encontramos con:

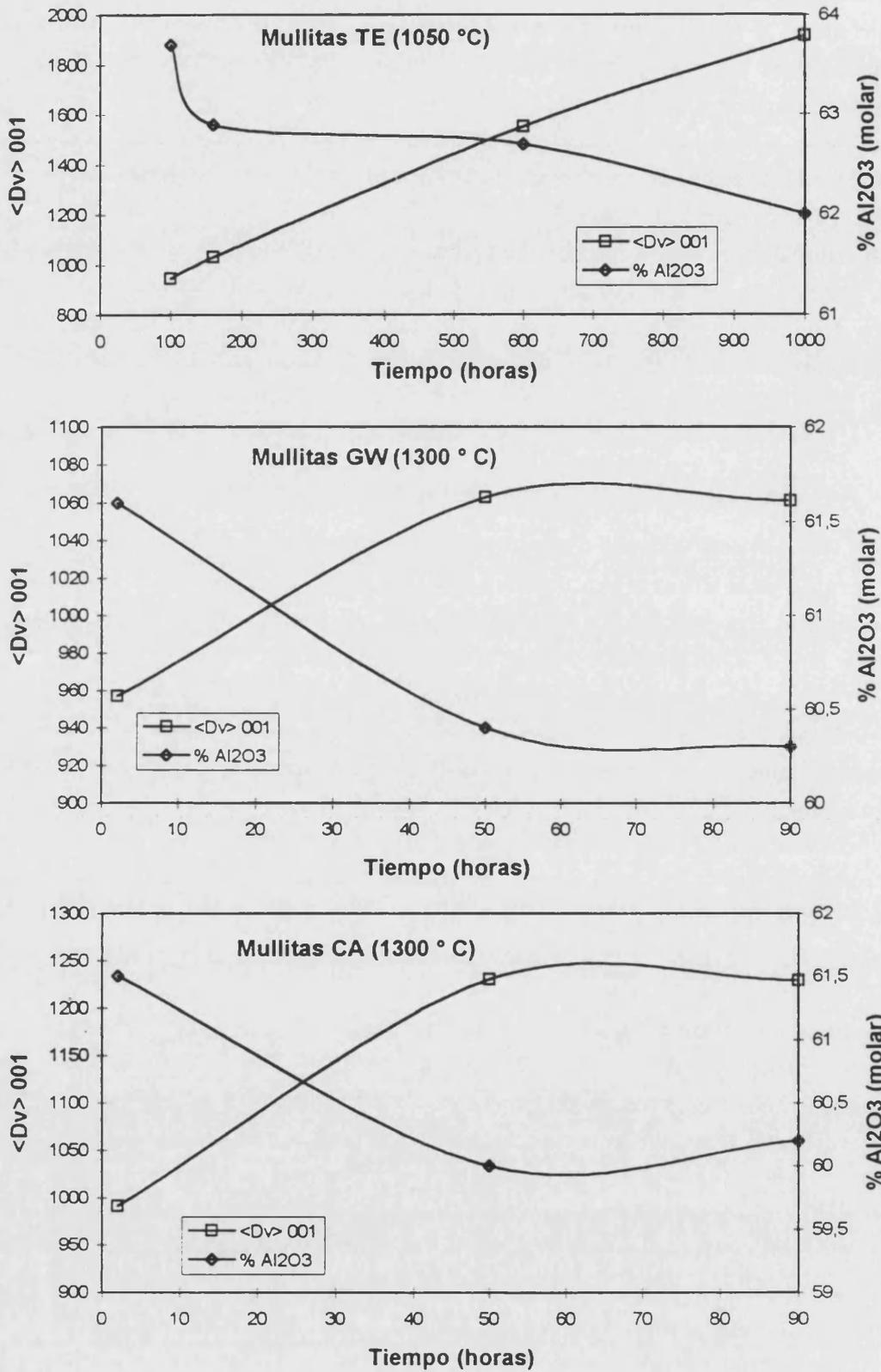


Figura 13. Representación conjunta de la variación de $\langle D_v \rangle_{001}$ (Å) y de % Al_2O_3 para las mullitas indicadas en función del tiempo de calcinación (datos de % Al_2O_3 : según la ecuación de Cameron, Tablas X, XII y XIII del capítulo VI).

a) la composición se mantiene básicamente constante, y b) el incremento en los parámetros microestructurales de tamaño puede ser muy pequeño, e incluso nulo o negativo.

Si se consideran las series de 2 h de calcinación, correspondientes a distintas temperaturas, la tendencia que se aprecia en la variación de los tamaños de los dominios y de la composición es análoga a la comentada. Llama la atención el hecho de que entre 1150 y 1300 °C se da un aumento brusco en los parámetros microestructurales de tamaño, al igual que se observa una acusada disminución (salvo para TE) en el contenido de Al_2O_3 .

Por último, la comparación de las mullitas procedentes de distintos materiales de partida en las etapas iniciales de formación (serie C1) nos lleva a pensar que la baja cristalinidad de la mullita primaria se asocia con elevados contenidos en Al_2O_3 (Figura 52, capítulo VI), de manera que el orden de cristalinidad ($\text{GWC1} < \text{CAC1} < \text{GPC1} < \text{TEC1}$) es inverso al del contenido en Al_2O_3 .

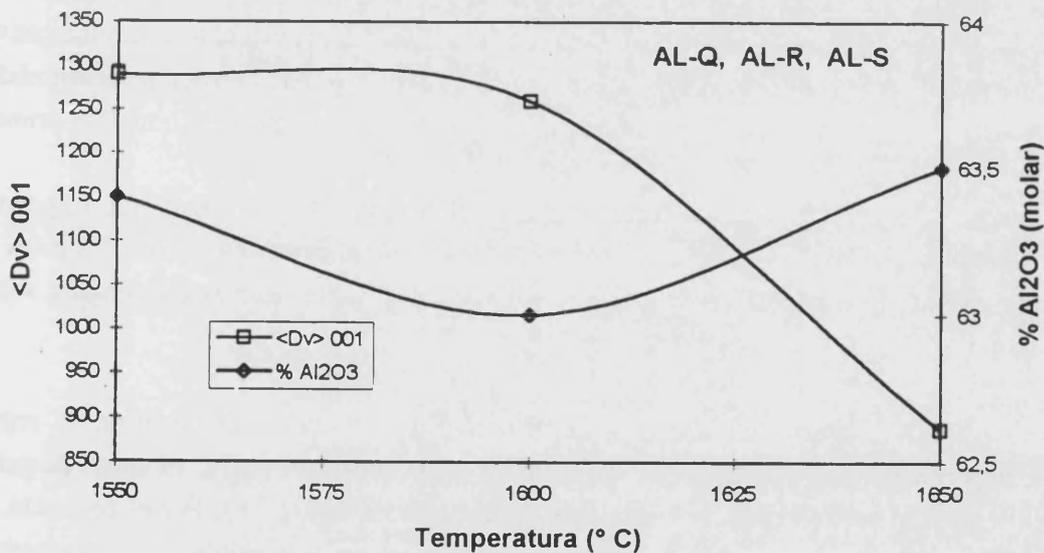


Figura 14. Representación conjunta de la variación de $\langle Dv \rangle_{001}$ (Å) y de % Al_2O_3 para las mullitas indicadas (grupo B) en función de la temperatura de calcinación (datos de % Al_2O_3 : según la ecuación de Cameron, Tabla XIV del capítulo VI).

C. ANÁLISIS DE PERFIL DE LAS REFLEXIONES 120 Y 210.

Se ha indicado en el capítulo anterior (apartado C.2.a.2) que en algunas de las muestras estudiadas, las reflexiones 120 y 210 de la mullita -cuyas posiciones angulares están muy próximas- no pueden distinguirse con claridad. Estos casos corresponden a muestras del grupo A calcinadas a las temperaturas de 1050, 1100 y 1150 °C. Por encima de estas temperaturas, ambas reflexiones se reconocen de forma manifiesta.

En este apartado se presentan y discuten los resultados del análisis de perfil efectuado sobre los registros lentos de estas reflexiones, en las muestras correspondientes a los casos mencionados. Los datos, relacionados en las Tablas II, III y IV pueden considerarse un complemento de las Tablas 5a, 6a, 7a y 8a del capítulo VI.

Como se ha expuesto anteriormente (capítulo I, D.3 y capítulo VI, C.1) la aparición del característico doblete 120/210 en el registro de DRX de la mullita, es considerado como indicativo de la presencia de mullita *rómbica* o secundaria, mientras que un solo pico en la posición correspondiente al doblete indicaría mullita "*tetragonal*" (pseudotetragonal, según algunos autores) o mullita primaria.

Como ejemplo de la evolución de los perfiles de difracción en el intervalo angular correspondiente a estas dos reflexiones, puede considerarse la Figura 15. Obsérvese el desarrollo de los dos picos de la mullita según aumenta el tiempo de calcinación así como el efecto que tiene la temperatura sobre la resolución de ambos.

En la Tabla II se presentan los parámetros correspondientes al análisis de perfil de los registros lentos que abarcan el rango angular en el que aparecen las reflexiones 120 y 210. El ajuste de perfil se ha hecho suponiendo un solo pico en la posición de las reflexiones 120 y 210. Por el contrario, si se considera la existencia de dos picos solapados en las posiciones angulares aproximadas que corresponden a las reflexiones 120 y 210, se obtienen los datos que aparecen en la Tabla III.

Si se comparan los índices de acuerdo de ambas tablas, se constata que el ajuste del perfil calculado al observado, generalmente mejora considerando la existencia de dos picos (Tabla III). Concretamente, el factor R_r disminuye en 9 de las 15 muestras examinadas, y en una de ellas (GWB2) se mantiene constante. En las muestras GPA4, CAA5, CAB2, CAC1 y GWC1 el valor de R_r es menor si se considera un solo pico de mullita en el ajuste.

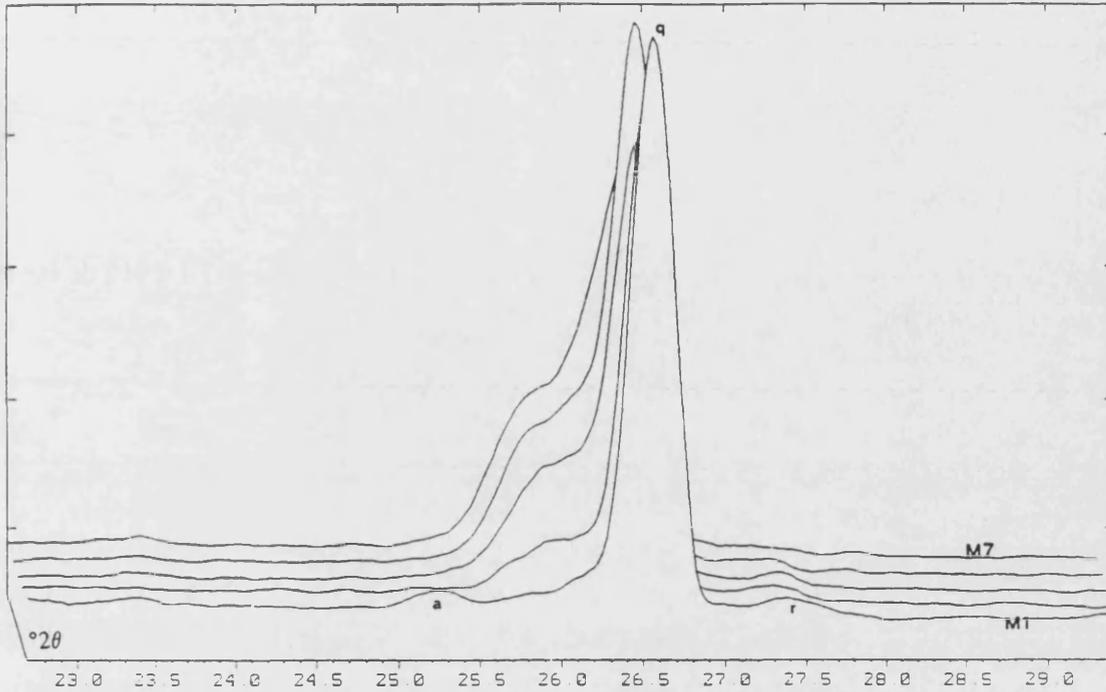


Figura 15a. Evolución de las reflexiones 120 y 210 de la mullita (registros rápidos) en las muestras obtenidas por calcinación de TE a 995 °C entre 2 h (M1) y 1500 h (M7). (a: anatasa, q: cuarzo, r: rutilo).

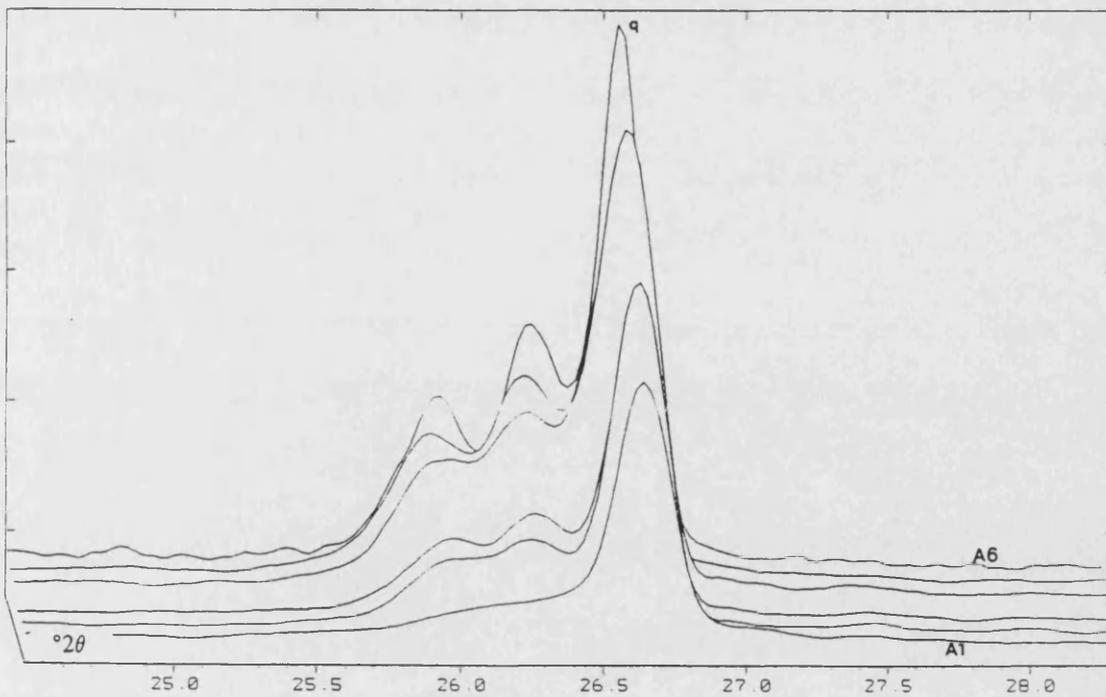


Figura 15b. Evolución de las reflexiones 120 y 210 de la mullita (registros rápidos) en las muestras obtenidas por calcinación de TE a 1050 °C entre 2 h (A1) y 1000 h (A6). (q: cuarzo).

Tabla II. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas del grupo A (asumiendo la existencia de un solo pico).

Ref.	$R_p(\%)$	$2\theta_{00}$	β_h	$FWHM_b$	Φ	β_{fc}	β_{fg}
GPA4	8.26[3]	26.127	0.9167	0.6808	0.7427	0.5113	0.4532
GPB2	7.24[3]	26.093	0.8438	0.6229	0.7382	0.4731	0.4060
GPC1	3.84[3]	26.128	0.8952	0.6759	0.7551	0.4618	0.4728
CAA5	6.07[2]	26.174	0.9323	0.7302	0.7832	0.4016	0.5620
CAA6	6.38[2]	26.060	0.8986	0.6783	0.7549	0.4645	0.4741
CAB2	6.34[2]	26.118	0.9550	0.7521	0.7875	0.4006	0.5865
CAB3	5.36[2]	26.162	0.8918	0.7088	0.7948	0.3451	0.5639
CAC1	9.40[2]	26.103	0.9888	0.7897	0.7986	0.3827	0.6357
GWA4	8.22[4]	26.110	1.0920	0.8643	0.7915	0.4605	0.6826
GWA5	7.37[3]	26.080	0.9756	0.7287	0.7469	0.5387	0.4943
GWA6	6.10[3]	26.175	0.8870	0.6561	0.7397	0.4992	0.4309
GWB2	9.37[3]	26.129	1.0082	0.7737	0.7674	0.4952	0.5665
GWB3	4.83[3]	26.108	0.9365	0.6969	0.7442	0.5206	0.4670
GWC1	7.51[3]	26.059	1.0509	0.7814	0.7436	0.6002	0.5233
GWC2	7.13[3]	26.118	0.8545	0.6313	0.7388	0.4791	0.4126

Todos los ajustes se han hecho empleando una función pseudo-Voigt.

Tabla III. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 120 y 210 de las mullitas del grupo A.

Ref.	<i>hkl</i>	$R_p(\%)$	$2\theta_{obs}$	β_h	$FWHM_b$	ϕ	β_{fc}	β_{fg}
GPA4	120	9.78[4]	25.963	0.6583	0.4790	0.7277	0.3440	0.2910
	210		26.291	0.6484	0.4704	0.7255	0.3621	0.2858
GPB2	120	3.87[4]	25.929	0.5954	0.4383	0.7362	0.2825	0.2761
	210		26.224	0.5631	0.4117	0.7311	0.2894	0.2558
GPC1	120	2.79[4]	25.887	0.4863	0.3523	0.7244	0.2233	0.2041
	210		26.189	0.7776	0.5793	0.7450	0.4104	0.3882
CAA5	120	6.65[3]	26.048	0.6553	0.4926	0.7518	0.2929	0.3346
	210		26.394	0.6431	0.4827	0.7505	0.3082	0.3292
CAA6	120	4.58[3]	25.906	0.6406	0.4704	0.7343	0.3180	0.2952
	210		26.212	0.5539	0.4033	0.7282	0.2878	0.2465
CAB2	120	8.93[3]	25.976	0.7405	0.5661	0.7645	0.3188	0.4059
	210		26.303	0.7240	0.5486	0.7577	0.3452	0.3859
CAB3	120	4.67[3]	26.029	0.6818	0.5176	0.7592	0.2942	0.3628
	210		26.330	0.5718	0.4258	0.7447	0.2715	0.2821
CAC1	120	9.98[3]	25.883	0.6867	0.5257	0.7656	0.2832	0.3773
	210		26.266	0.6805	0.5147	0.7564	0.3203	0.3597
GWA4	120	7.96[5]	26.083	1.2348	1.0004	0.8102	0.4384	0.8301
	210		26.155	0.7859	0.5951	0.7572	0.3858	0.4187
GWA5	120	6.56[4]	25.948	0.8240	0.6083	0.7382	0.4384	0.3937
	210		26.250	0.6900	0.5023	0.7280	0.3874	0.3100
GWA6	120	4.12[4]	25.994	0.6136	0.4465	0.7276	0.3115	0.2698
	210		26.301	0.6386	0.4648	0.7279	0.3501	0.2858
GWB2	120	9.39[4]	26.017	0.8922	0.6766	0.7583	0.4298	0.4769
	210		26.286	0.8245	0.6184	0.7501	0.4292	0.4236
GWB3	120	4.23[4]	26.015	0.7890	0.5802	0.7354	0.4209	0.3699
	210		26.314	0.5922	0.4277	0.7222	0.3265	0.2541
GWC1	120	9.30[4]	25.967	0.9151	0.6755	0.7382	0.5020	0.4386
	210		26.293	0.7770	0.5666	0.7293	0.4480	0.3532
GWC2	120	2.55[4]	25.955	0.5937	0.4297	0.7238	0.3040	0.2535
	210		26.255	0.5512	0.3969	0.7200	0.2996	0.2319

Todos los ajustes se han hecho empleando una función pseudo-Voigt.

Tabla IV. Parámetros microestructurales de la mullita correspondientes a las reflexiones 120 y 210 determinados mediante el método de la función de Voigt. Muestras del grupo A.

Muestra	<i>hkl</i> : 210 *		<i>hkl</i> : 120		<i>hkl</i> : 210	
	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²	<Dv> (Å)	e·10 ²
GPA4	177	0.852	263	0.551	250	0.534
GPB2	192	0.765	321	0.523	397	0.384
GPC1	196	0.889	406	0.387	404	0.360
CAA5	226	1.055	309	0.631	294	0.612
CAA6	195	0.894	285	0.560	315	0.462
CAB2	226	1.103	284	0.768	263	0.721
CAB3	263	1.059	308	0.685	334	0.526
CAC1	237	1.196	320	0.716	283	0.673
GWA4	197	1.284	207	1.564	235	0.786
GWA5	168	0.931	207	0.746	234	0.580
GWA6	182	0.809	291	0.510	259	0.534
GWB2	183	1.065	211	0.901	211	0.792
GWB3	174	0.879	215	0.699	278	0.474
GWC1	151	0.987	180	0.830	202	0.660
GWC2	189	0.776	298	0.480	303	0.434

(*) suponiendo que existe un solo pico.

En las Figuras 16, 17 y 18 pueden verse tres ejemplos de ajuste de perfil considerando uno y dos picos de mullita. Comparando la Figura 16 con la 17 observamos que el índice de acuerdo mejora en la muestra CAB3 considerando dos picos de mullita, mientras que en la muestra CAB2 ocurre al contrario. Sin embargo, en ambas muestras el aspecto del perfil es bastante similar, con la diferencia de que el pico de mullita es más intenso en CAB3. El simple examen visual de estos registros no permite apreciar indicios -asimetría o irregularidades de los perfiles- que sugieran la existencia de dos reflexiones solapadas. Por otra parte, la curva diferencia muestra un desajuste considerable en la zona del pico correspondiente al cuarzo, que cabe explicar teniendo en cuenta que el programa empleado no permite utilizar más de un tipo de función en cada ajuste. Esta posibilidad sería deseable en casos como éste para dar cuenta de las considerables diferencias que pueden existir entre perfiles de reflexiones pertenecientes a fases distintas. (Esta situación se ha dado también en las muestras de TE, de tal forma que el tratamiento de los perfiles de las muestras de 995 °C no ha sido posible en la mayoría de casos).

En la Figura 18 podemos ver otro ejemplo de ajuste en la muestra GWA6. La ausencia de cuarzo en esta muestra evita el problema comentado más arriba. Puede verse que el ajuste mejora al considerar dos picos de mullita. En este caso, el registro lento que define con precisión el perfil de difracción, permite apreciar visualmente un indicio de la existencia de dos picos: el perfil es ligeramente asimétrico, teniendo su máximo en la mitad derecha. En la Figura 19 también puede apreciarse -incluso con mayor nitidez- esta circunstancia que se refleja en un excelente índice de acuerdo al considerar la existencia de dos picos de mullita.

Los ejemplos comentados -así como los datos recogidos en las Tablas II, III y IV- sugieren que en muchos casos, la baja cristalinidad de la mullita formada a bajas temperaturas conduce a un solapamiento de las reflexiones 120 y 210, de tal modo que el doblete se confunde en un pico muy ancho. En estas condiciones es muy difícil apreciar, principalmente en registros rápidos, la presencia de dos picos en la posición angular correspondiente. Por ello estimamos que la determinación del tipo de mullita presente utilizando como criterio el aspecto del perfil de difracción en la zona del doblete 120/210, es un método muy impreciso.

Respecto a las muestras que dan mejores índices de acuerdo considerando un pico de mullita en lugar de dos, este resultado puede ser atribuido a la dificultad de obtener buenos ajustes cuando concurren fases de muy diferente cristalinidad. En este sentido, es significativo tener en cuenta que de las cinco muestras en las que se da esta circunstancia, tres (CAA5, CAC1 y CAB2) corresponden a mullitas obtenidas a partir de CA, y por tanto contienen cuarzo. El incremento en la cristalinidad de la mullita conduce a una mejora en el índice de acuerdo en este caso, ya que las diferencias de cristalinidad entre cuarzo y mullita se reducen (compárese, por ejemplo, la Figura 20 con la Figura 17).

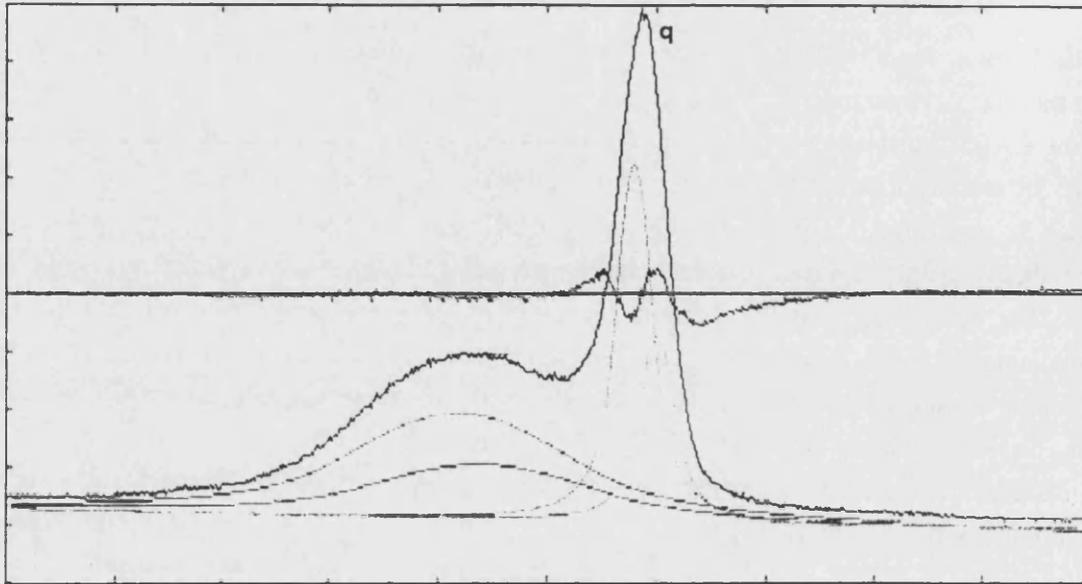


Figura 16a. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 1 pico de mullita, para la muestra CAB2 (1100 °C, 50 h). (*q*: cuarzo). $R_p(\%)$: 6.34

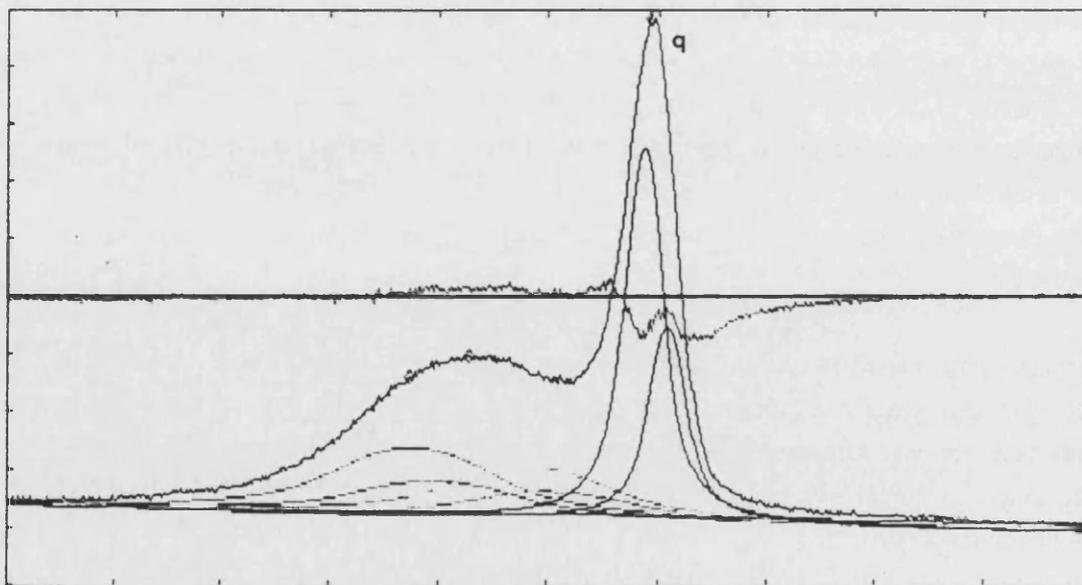


Figura 16b. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 2 picos de mullita, para la muestra CAB2 (1100 °C, 50 h). (*q*: cuarzo). $R_p(\%)$: 8.93

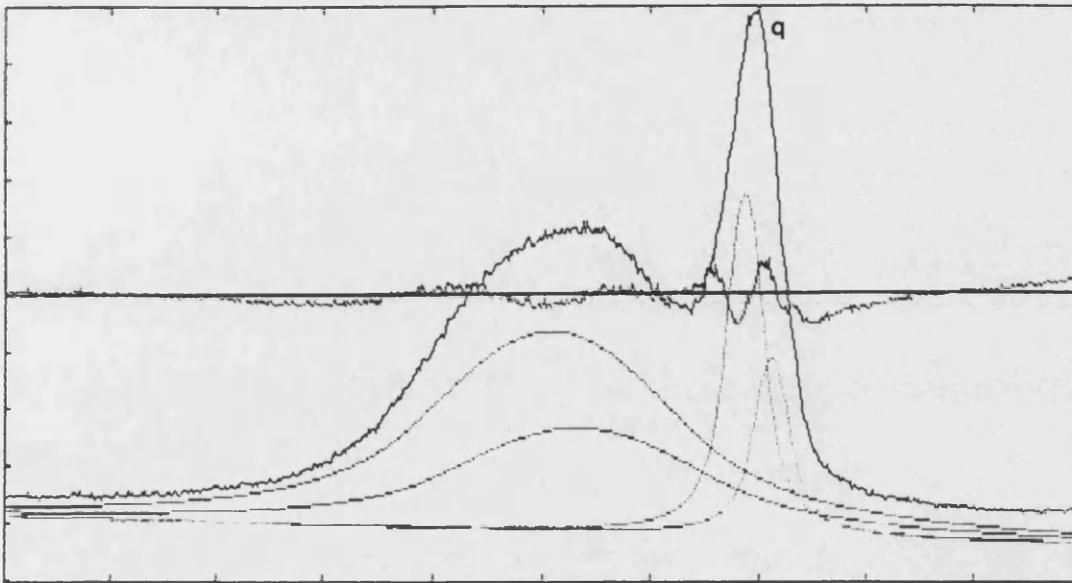


Figura 17a. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 1 pico de mullita, para la muestra CAB3 (1100°C , 100 h). (*q*: cuarzo). $R_p(\%)$: 5.36

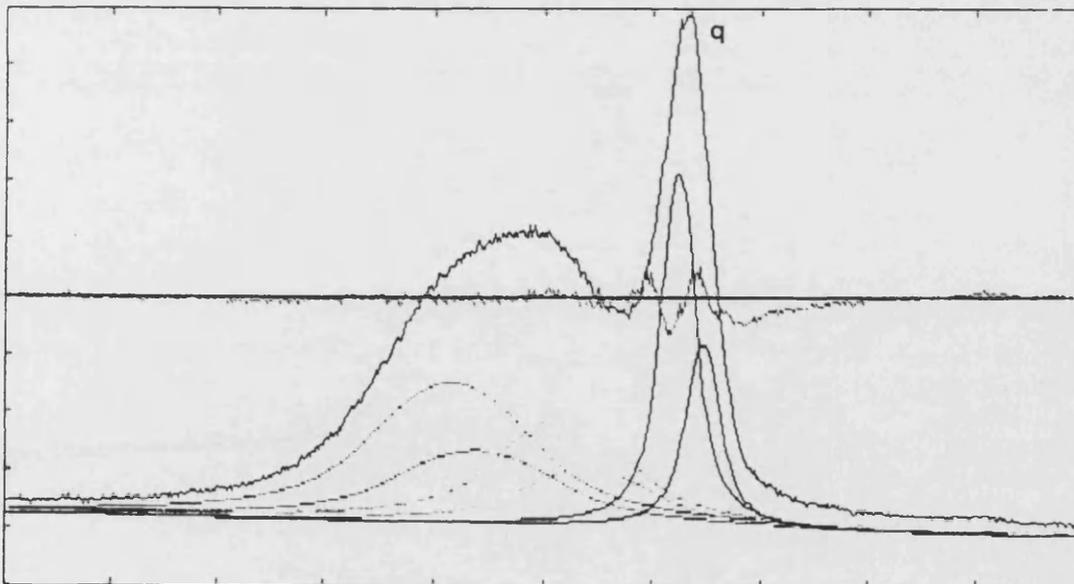


Figura 17b. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 2 picos de mullita, para la muestra CAB3 (1100°C , 100 h). (*q*: cuarzo). $R_p(\%)$: 4.67

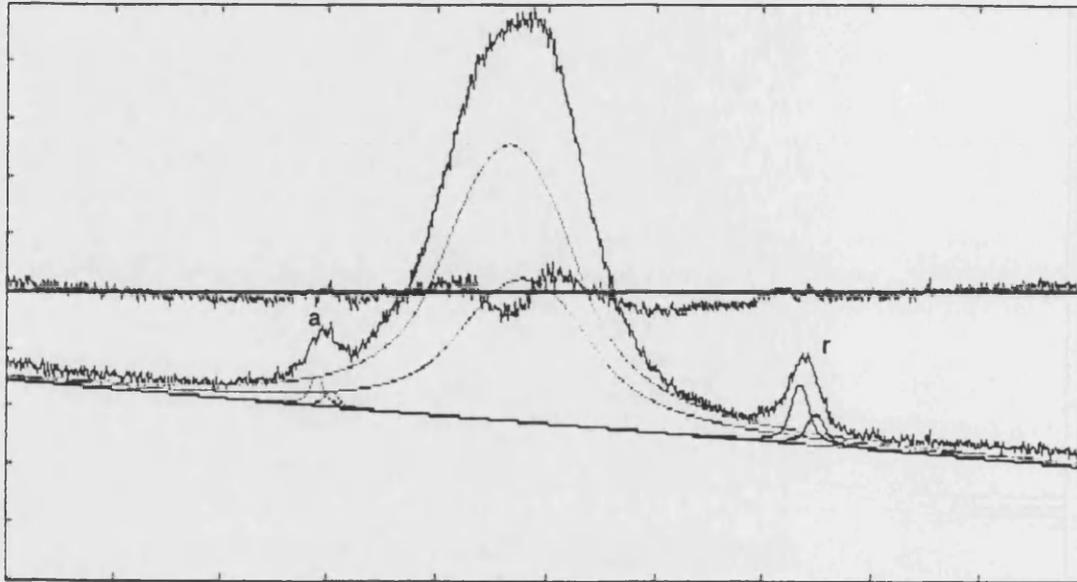


Figura 18a. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 1 pico de mullita, para la muestra GWA6 (1050°C , 1000 h). (a: anatasa, r: rutilo). $R_p(\%)$: 6.10

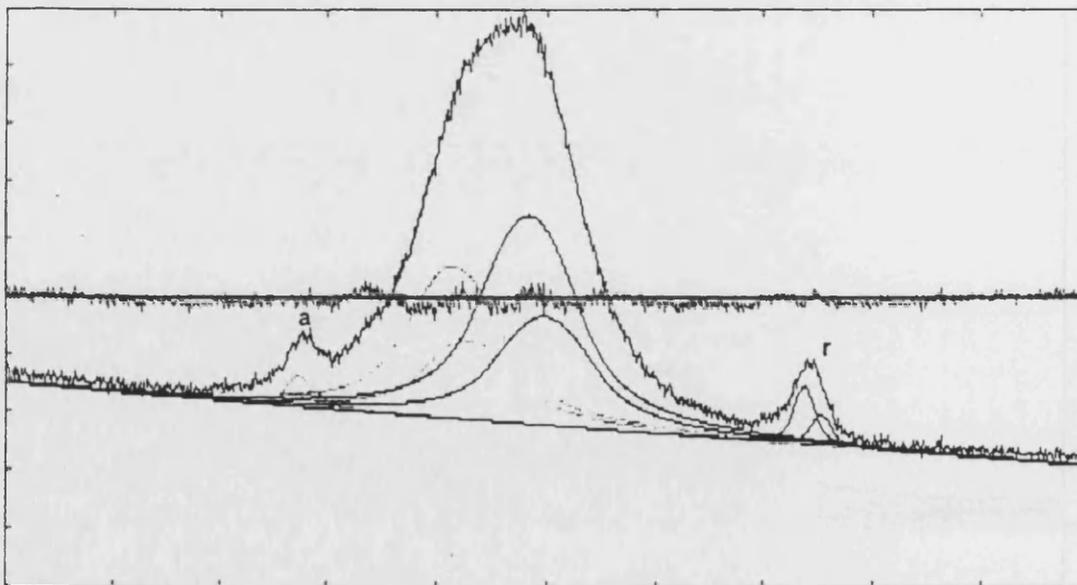


Figura 18b. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 2 picos de mullita, para la muestra GWA6 (1050°C , 1000 h). (a: anatasa, r: rutilo). $R_p(\%)$: 4.12

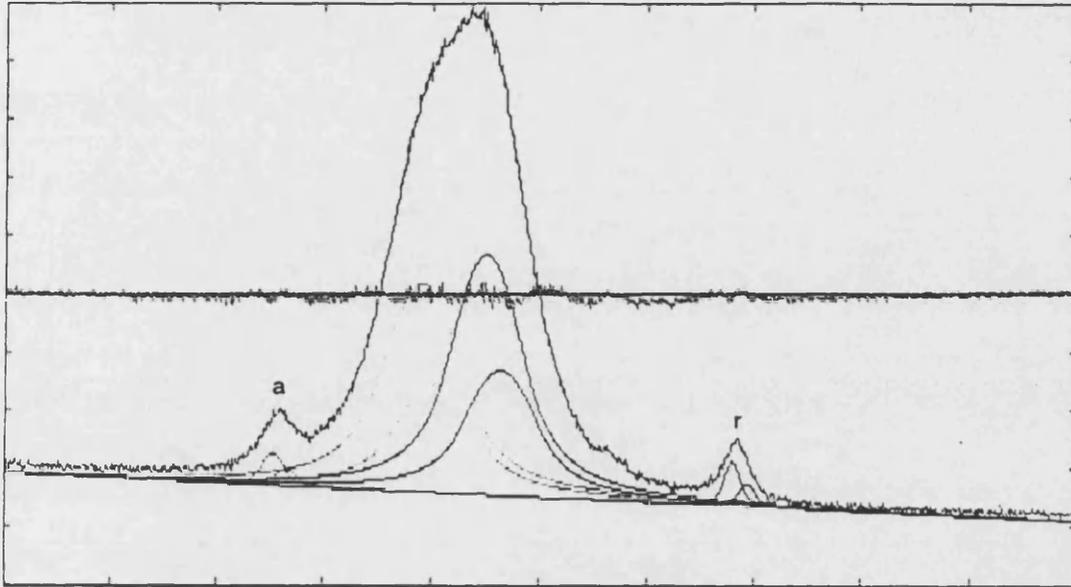


Figura 19. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 2 picos de mullita, para la muestra GWC2 (1150°C , 50 h). (a: anatasa, r: rutilo). $R_p(\%)$: 2.55

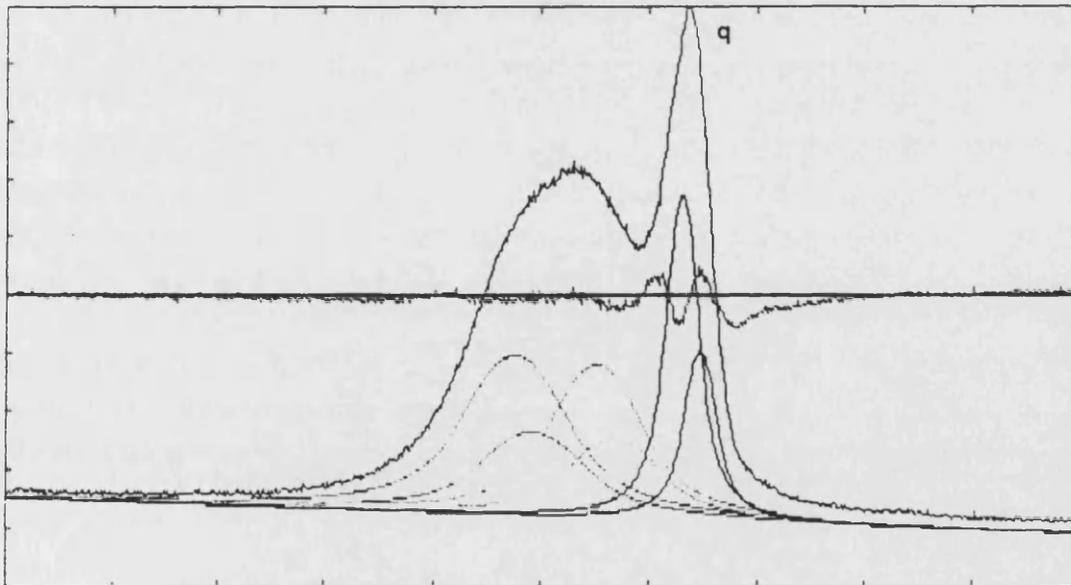


Figura 20. Ajuste de perfil sobre el registro lento del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ considerando 2 picos de mullita, para la muestra CAA6 (1050°C , 1000 h). (q: cuarzo). $R_p(\%)$: 4.58

Los datos relativos a la composición de las mullitas apoyan, en líneas generales, las ideas apuntadas. Por lo que respecta al empleo de la ecuación de Cameron, los valores de los parámetros de celda refinados para las mullitas consideradas en la aplicación de CELREF no indican la presencia de mullita "tetragonal" en ningún caso (teóricamente, esta circunstancia se daría con un contenido en Al_2O_3 cercano al 79 % molar).

Por otra parte, si tenemos en cuenta los datos obtenidos mediante la aplicación del método de Ban y Okada (Tablas XVI, XVII y XVIII del capítulo anterior) podemos ver que al pasar de CAB2 a CAB3 el % Al_2O_3 calculado disminuye desde 69.5 hasta 68. Es decir, no se aprecia que las diferencias encontradas en el índice de acuerdo (Figuras 16-17) se reflejen en una variación acusada de la composición. Sin embargo, la cristalinidad de la mullita en CAB3 es mayor que en CAB2. Ocurre lo mismo con CAA6 y CAA5.

En otros casos, como GWC1 la situación es dudosa. La composición de la mullita presente en esta muestra, calculada mediante el método de Ban y Okada, sí es sensiblemente mayor que la correspondiente a GWC2 (71.7 frente a 61.9 %). Teniendo en cuenta que de acuerdo con Ban y Okada (1992) los parámetros de celda a y b convergen para una composición aproximada del 72 % de Al_2O_3 (molar), podría admitirse que en esta muestra estamos en presencia de mullita "tetragonal".

Para finalizar, el esquema de la siguiente página permite apreciar de qué forma la cristalinidad de la mullita incide en el perfil de difracción correspondiente al intervalo angular considerado. Se indica con * el número de reflexiones que es posible apreciar con claridad inspeccionando visualmente los registros de difracción. Obsérvese cómo para las mullitas menos cristalinas (obtenidas a partir de CA y GW) de 1050 °C, en todos los registros sólo se aprecia un pico. Sin embargo, en GPA5 y GPA6 ya pueden distinguirse dos picos. Es importante destacar que las diferencias de composición estimada entre GWA6 y GPA6 son mínimas, lo que apoyaría la idea de que en ambas muestras los registros recogen dos reflexiones más o menos confundidas -según la cristalinidad- en una sola a causa de su anchura.

En las muestras de 1100 °C se repite una situación similar. Por último, para las obtenidas a la temperatura de 1150 °C, considerando las mullitas de GW (las menos cristalinas) sólo se aprecian dos picos en GWC3, con 100 h de calcinación, no siendo relevantes -tampoco en este caso- las diferencias de composición entre las mullitas de CA, GW y GP.

Evolución del número de picos () que se observan en los registros lentos de difracción en la posición correspondiente a las reflexiones 120 y 210 de la mullita.*

SERIE DE MUESTRAS	<i>Caolín de partida</i>			
	GP	CA	GW	
1050 °C	A3	*	*	*
	A4	*	*	*
	A5	**	*	*
	A6	**	*	*
1100 °C	B1	*	*	*
	B2	*	*	*
	B3	**	*	*
1150 °C	C1	*	*	*
	C2	**	**	*
	C3	**	**	**

D. APROXIMACIÓN A LA MORFOLOGÍA DE LOS DOMINIOS.

Ya se ha indicado en el capítulo V (F.2) el procedimiento que se ha seguido para la representación de formas compuestas representativas de la morfología de los dominios de difracción. En este apartado se exponen las correspondientes figuras y se discute su significado.

Los valores de $\langle Dv \rangle_{120}$ y $\langle Dv \rangle_{210}$, obtenidos a partir del análisis de las dos reflexiones más intensas de la mullita, han sido considerados en todas aquellas muestras de las que se disponía del correspondiente registro de DRX. Por consiguiente, en los casos comentados en el apartado anterior, los datos del parámetro $\langle Dv \rangle$ empleados son los calculados estimando la existencia de dos reflexiones solapadas.

En las siguientes figuras, las caras cristalográficas se representan mediante letras, siendo su correspondencia con los índices (hkl) la siguiente:

<i>Referencia</i>	<i>(hkl)</i>
a	(110)
b	(120)
c	(210)
d	(001)
e	(111)
f	(121)

En el caso de las mullitas del grupo A, las figuras correspondientes (de la 21 a la 26) se ordenan según la temperatura de síntesis, y se disponen de tal modo que pueda apreciarse el crecimiento isotérmico y las diferencias entre muestras procedentes de distinto caolín. Las mullitas de los grupos B y C se representan en las Figuras 27, 28 y 30.

Considerando las mullitas del grupo A, la observación de las Figuras 21 a 26 permite llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Se constatan las diferencias en el tamaño de los dominios entre mullitas procedentes de distintos caolines y sometidos a la misma temperatura y tiempo de calcinación. En este sentido, las mullitas de TE se diferencian notablemente de las demás.
- b) Pueden distinguirse básicamente dos morfologías: *prismática* y *tabular*. La primera se observa con claridad a 1050, 1100 y 1150 °C en todas las muestras estudiadas (y a 995 °C en las mullitas de TE). La segunda aparece en las muestras calcinadas a 1500 °C.
- c) A las temperaturas para las que se observa una morfología prismática, el proceso de calcinación isotérmica promueve el crecimiento de los dominios a lo largo del eje *c* de la mullita, que corresponde a la dimensión longitudinal de las figuras cristalográficas obtenidas. Estas figuras son especialmente útiles por cuanto permiten visualizar el desarrollo de los cristalitas de mullita (*e.g.* Figura 22).
- d) A la temperatura de 1500 °C, los datos obtenidos indican que el crecimiento isotérmico a lo largo del eje *c* deja de ser evidente. Por el contrario, no se observa a esta temperatura un crecimiento preferente en la dirección [001], lo que confiere a los dominios una morfología generalmente tabular (predominando la anchura sobre la longitud).
- e) Comparando las Figuras 21, 22, 23 y 24 con la Figura 26, podemos deducir que la morfología observada a 1300 °C (Figura 25) parece corresponder -en general- a una situación de *transición*, entre formas prismáticas y tabulares. En este sentido, resulta llamativo comprobar que la evolución entre GWF1 y GWF3 indica una tendencia distinta de la observada a temperaturas inferiores: los dominios tienden a ensancharse, más que a incrementar su longitud.

Los resultados, implícitos en las conclusiones anteriores, pueden visualizarse de otro modo representando las dimensiones más características de los dominios, longitud y anchura (es decir, $\langle D_v \rangle$ a lo largo de las direcciones [001] y [110] respectivamente). Esta representación puede examinarse en el siguiente apartado (Figura 32), siendo lo más destacable de la misma comprobar el cambio morfológico notable que se produce a partir de los 1300 °C.

Considerando la bibliografía comentada en el capítulo I (E.2) acerca de la morfología de los cristales de mullita, comprobamos que la situación que describen las Figuras 21 a 26 coincide razonablemente con las observaciones efectuadas por algunos autores [McConnell y Fleet, 1970; Sainz y Caballero, 1993]. Según estas observaciones la morfología de los cristales de mullita, formados en presencia de fase vítrea, es inicialmente prismática o acicular, con independencia de la temperatura de síntesis empleada. Al parecer, las diferencias morfológicas asociadas con la temperatura que es posible detectar en los materiales examinados, se encuentran determinadas por el proceso de crecimiento de estos núcleos iniciales. A bajas temperaturas, los cristales de mullita formados son pequeños y la tasa de crecimiento es muy baja. Como consecuencia de ello, no se dan impedimentos espaciales capaces de restringir el crecimiento en una u otra dirección. Al incrementarse la temperatura de calcinación, el crecimiento

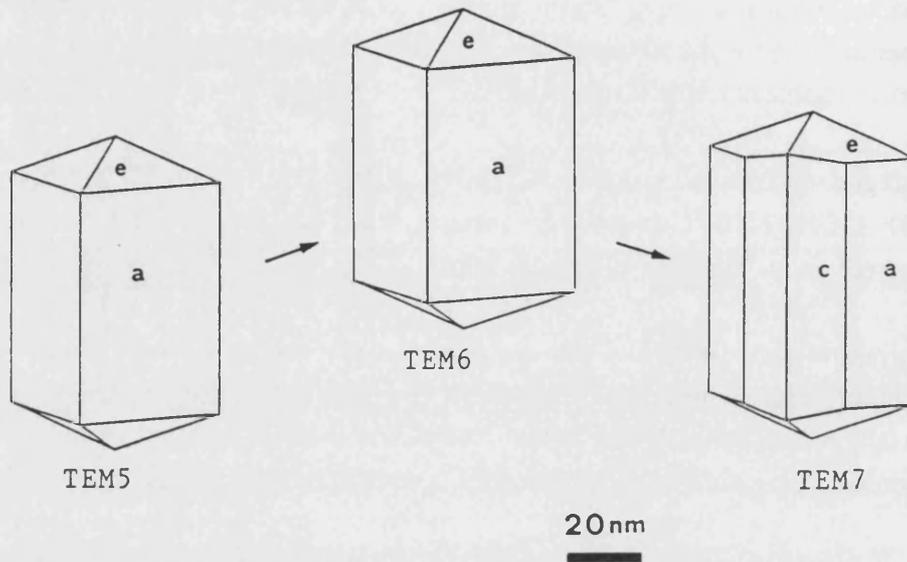


Figura 21. Evolución a 995 °C correspondiente a muestras de mullitas obtenidas por calcinación de TE durante 600 h (TEM5), 1000 h (TEM6) y 1500 h (TEM7). El segmento en trazo grueso indica la escala de representación.

crystalino se acelera notablemente y los cristales se desarrollan entonces con gran facilidad -inicialmente a lo largo de la dirección [001] con preferencia a las demás-. Sin embargo, debido a este rápido crecimiento, los cristales de mullita que se entrecruzan llegan a adquirir un desarrollo coalescente, de tal manera que puede alcanzarse una situación en la que la dirección de desarrollo longitudinal se encuentre impedida. En estas circunstancias se producirá un crecimiento lateral de los cristales de mullita dando lugar a morfologías más bien tabulares.

En las muestras estudiadas en este trabajo, esta morfología tabular se observa a 1500 °C. Los resultados que apoyan la interpretación anterior pueden comprobarse con claridad en la Figura 32: los cristales de mullita comienzan a crecer en la dirección [110] después de alcanzar un cierto valor de $\langle D_v \rangle_{001}$. Por otra parte, aunque las mullitas de 1500 °C son mucho más cristalinas que las obtenidas a 1300 °C, la cantidad de mullita formada a una y otra temperatura es muy similar (capítulo VI, Figura 29). Este resultado sugiere que en el transcurso del proceso de calcinación de las muestras obtenidas a 1500 °C (serie P1) pueden darse procesos de recristalización (similares a los comentados anteriormente -apartado B.3- con relación a las calcinaciones isotérmicas) en los que los dominios de mayores dimensiones incrementen su tamaño, principalmente en la dirección [110].

Probablemente, la explicación aquí sugerida acerca del cambio morfológico en los cristales de mullita, podría confirmarse mediante la realización de experiencias adicionales, como la obtención de muestras calcinadas a 1500 °C con tiempos inferiores a las 2 horas.

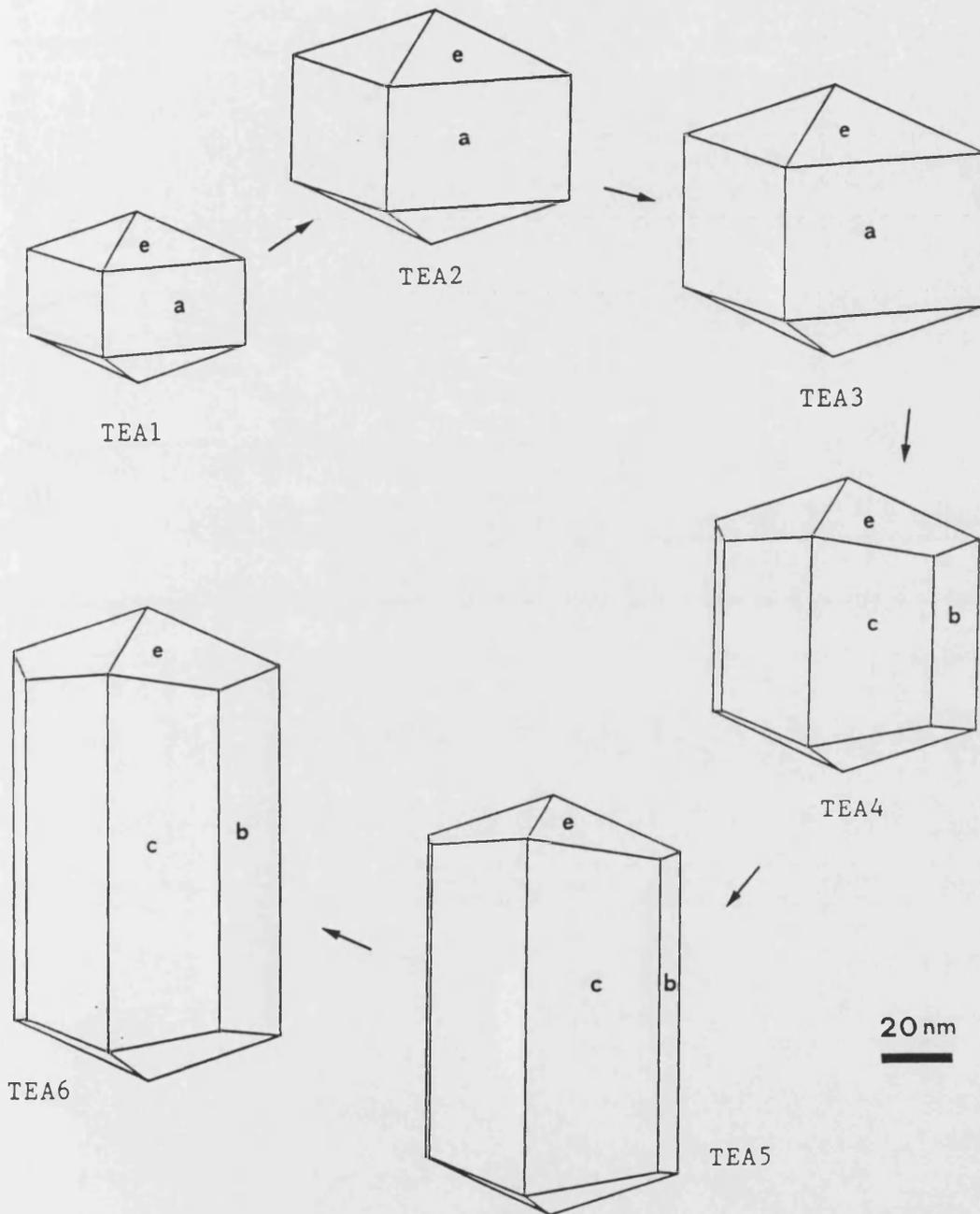


Figura 22a. Evolución a 1050 °C correspondiente a mullitas obtenidas por calcinación de TE durante 2, 50, 100, 160, 600 y 1000 h (de arriba a abajo y girando en sentido horario).

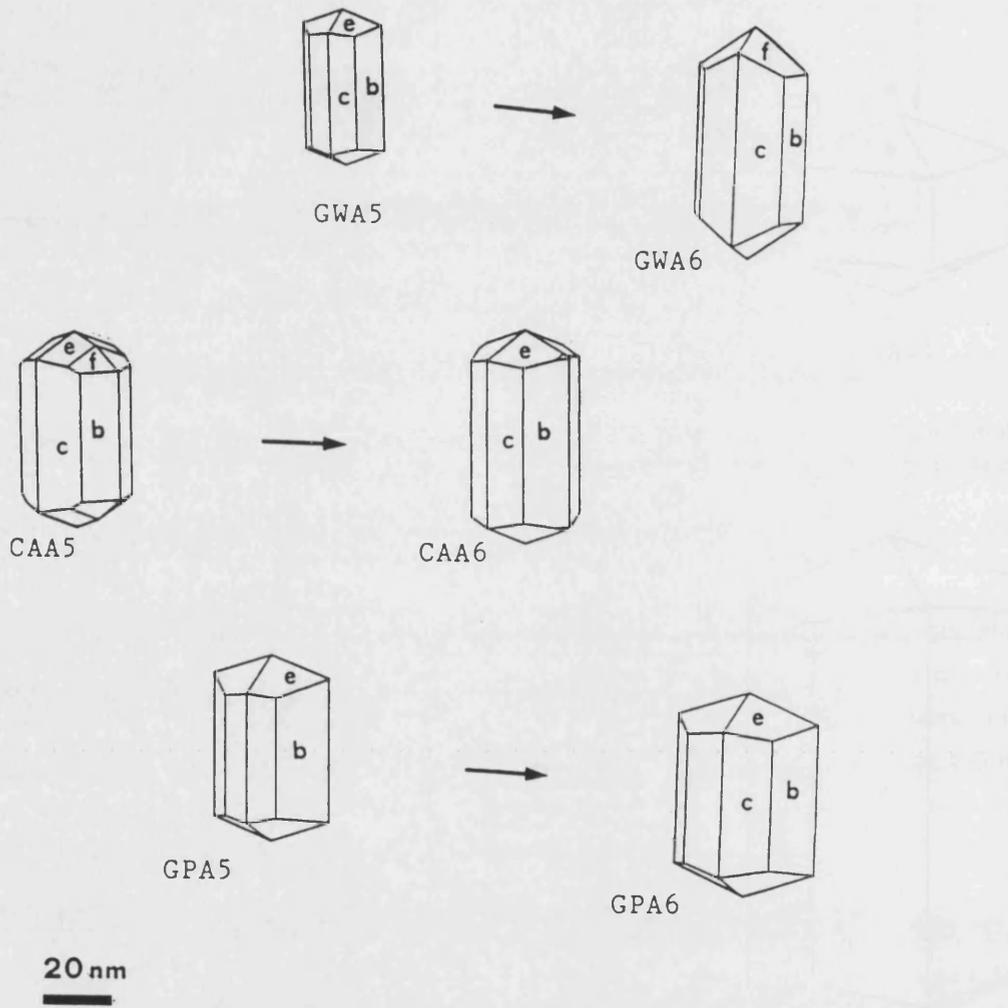


Figura 22b. Evolución correspondiente a muestras de mullitas obtenidas por calcinación de GW, CA y GP a 1050 °C durante 600 h (A5) y 1000 h (A6).

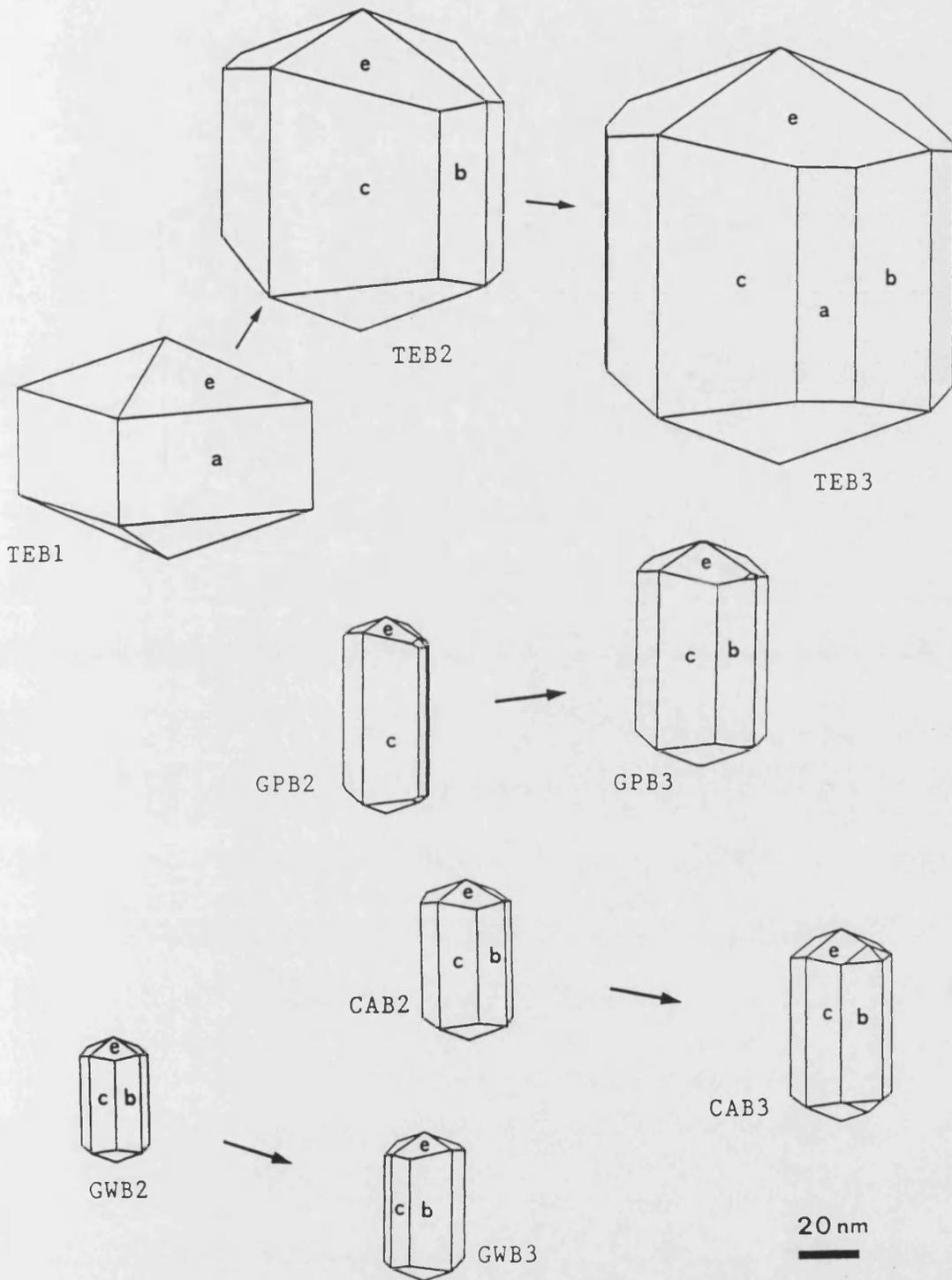


Figura 23. Evolución a 1100 °C de distintas muestras obtenidas con 2 h (B1), 50 h (B2) y 100 h (B3) de permanencia en el horno.

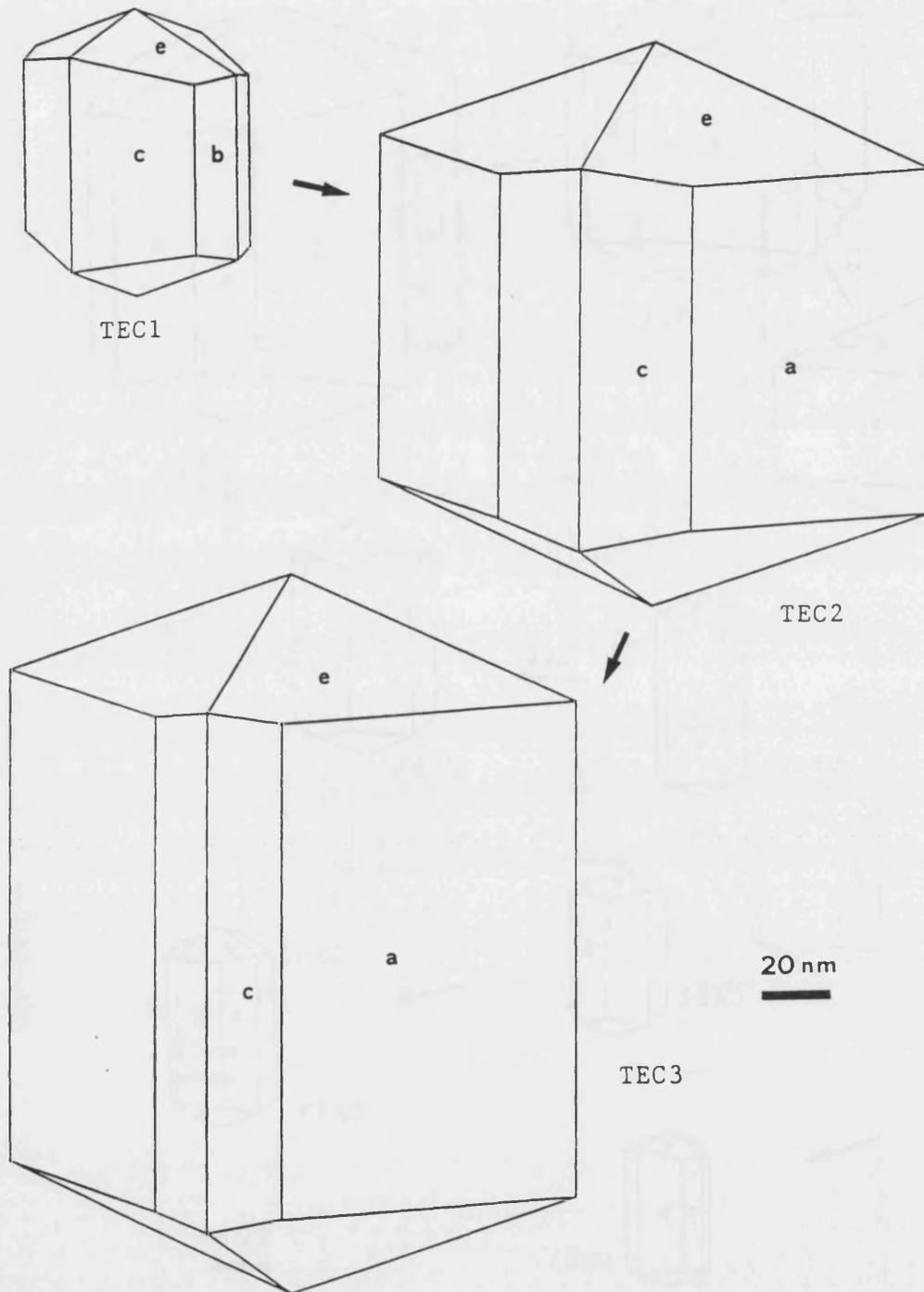


Figura 24a. Evolución a 1150 °C de las muestras obtenidas por calcinación de TE durante 2 h (TEC1), 50 h (TEC2) y 100 h (TEC3).

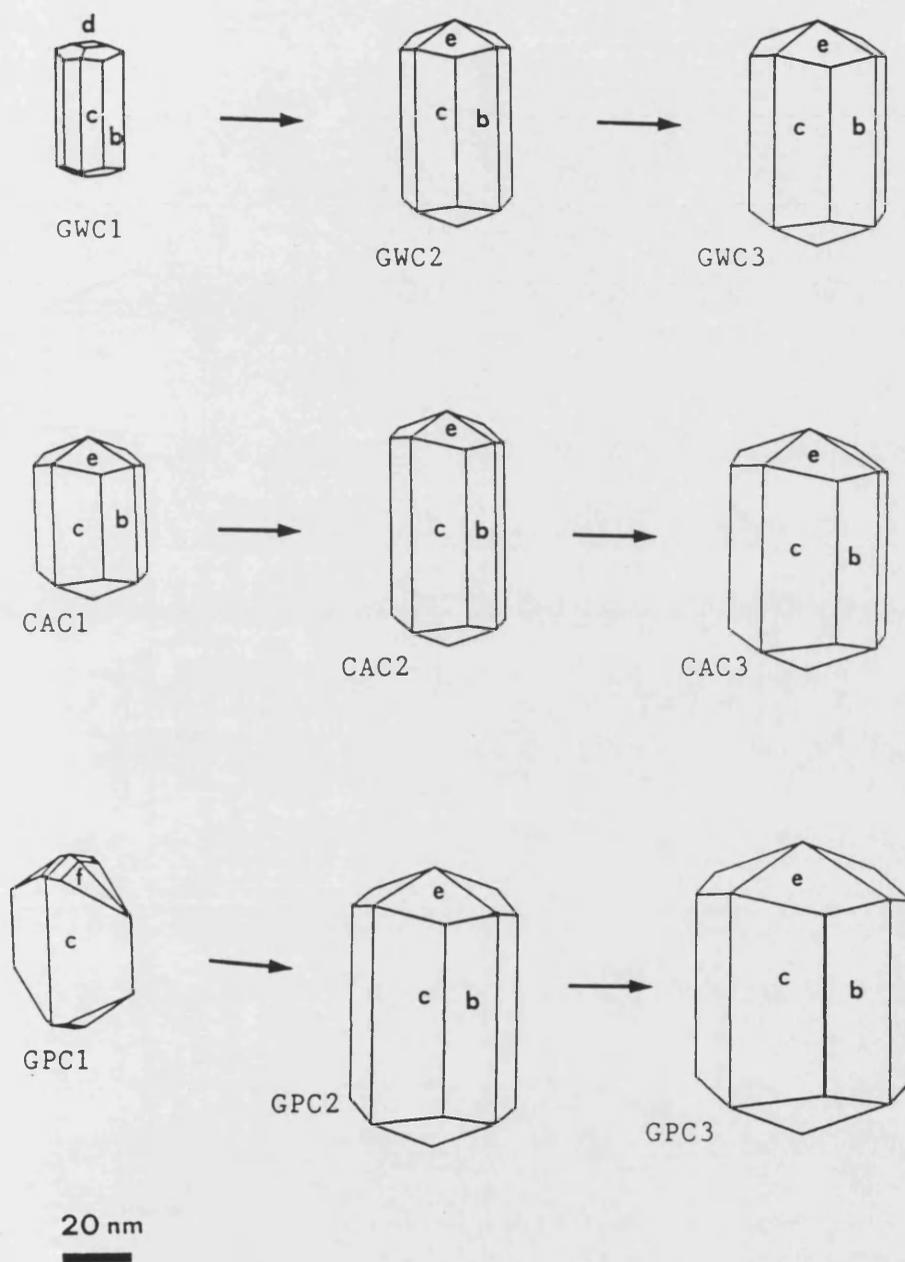


Figura 24b. Desarrollo morfológico correspondiente a las muestras obtenidas a 1150 °C con 2 h (C1), 50 h (C2) y 100 h (C3) de calcinación isotérmica.

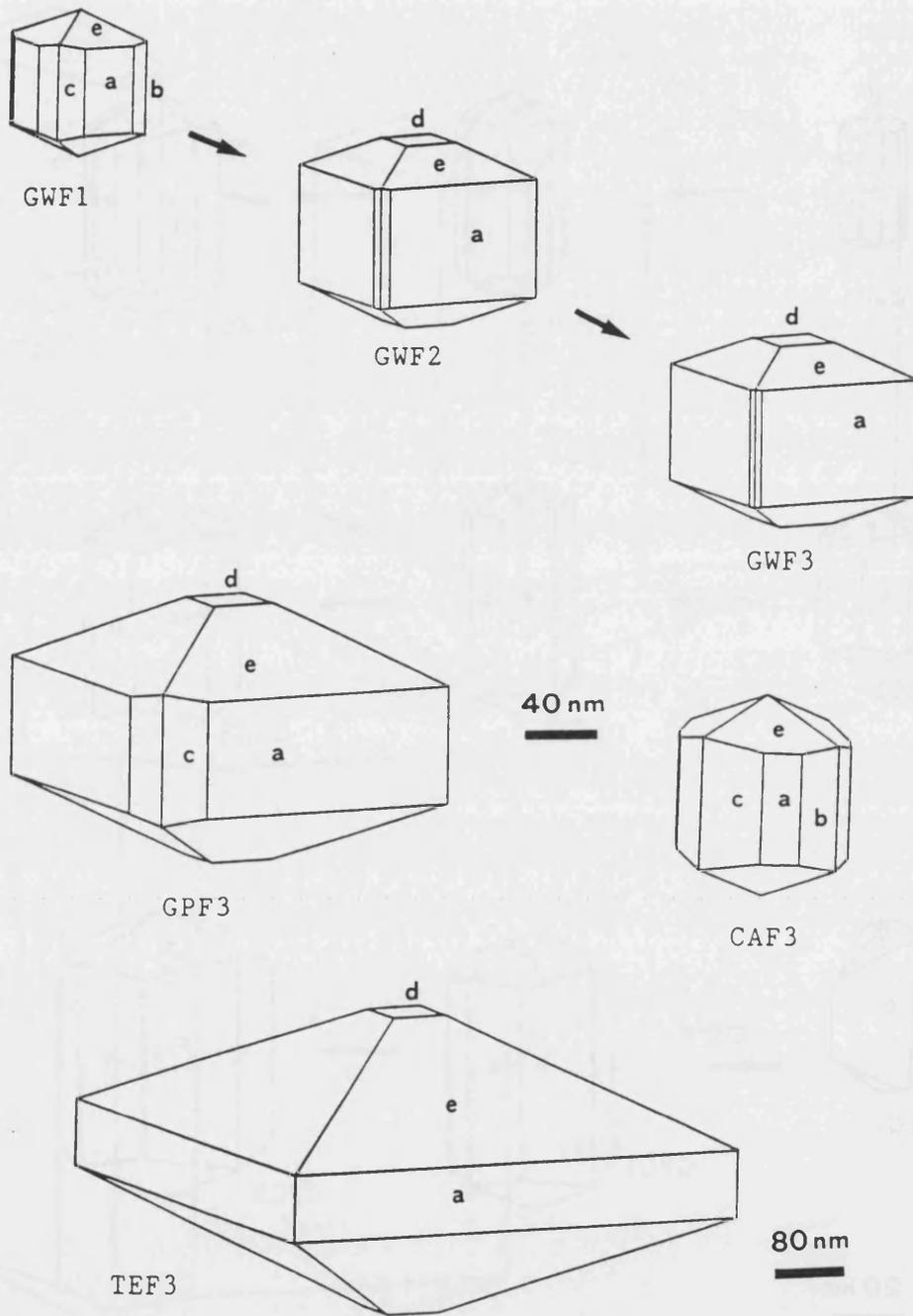


Figura 25. Ejemplos correspondientes a distintas muestras obtenidas a 1300 °C. Puede observarse la evolución completa para las mullitas procedentes de GW entre 2 y 90 h de cocción (GWF1, GWF2 y GWF3). En los demás casos se ofrecen sólo las muestras de la serie F3.

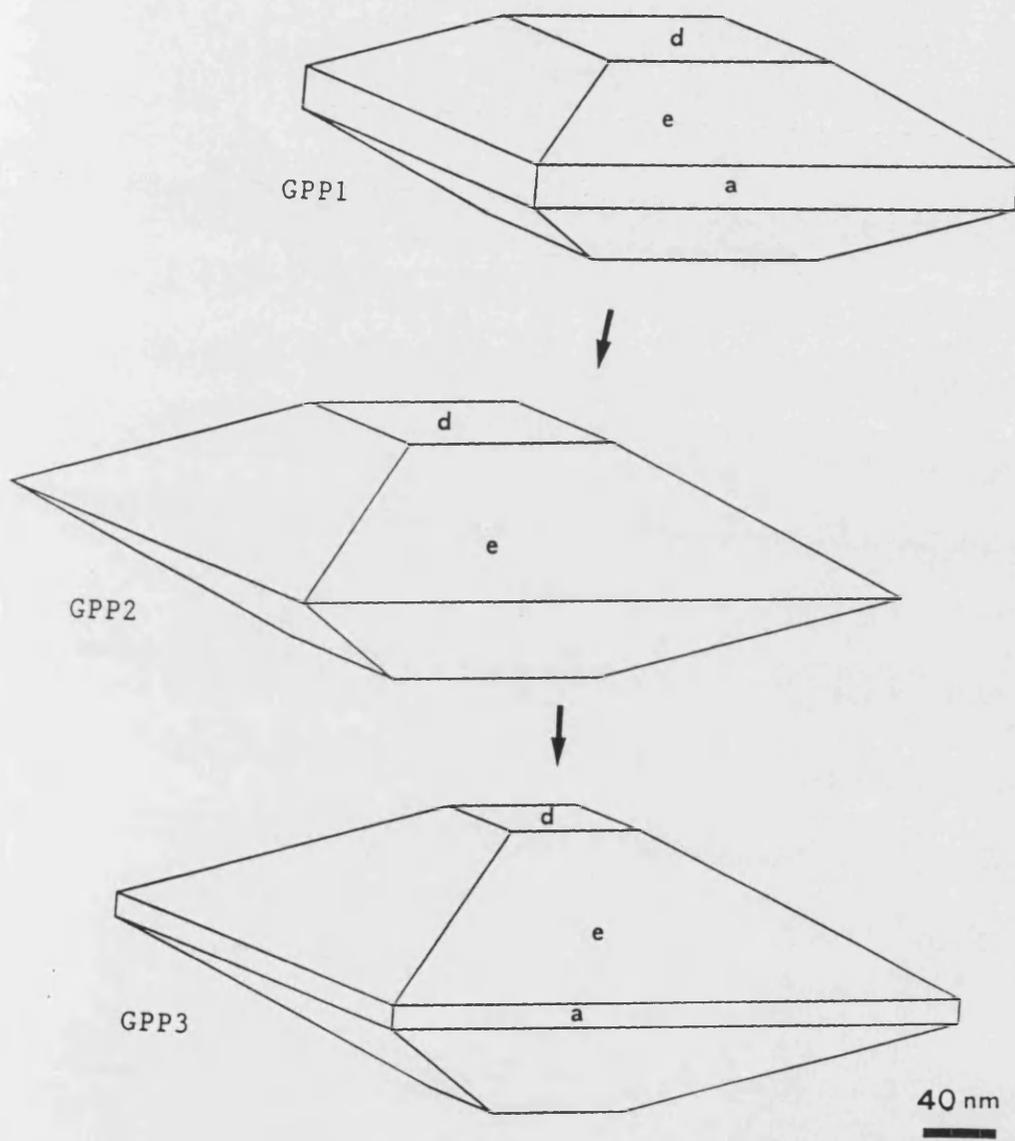


Figura 26a. Desarrollo morfológico experimentado en las mullitas obtenidas por calcinación de GP a 1500 °C, entre 2 h (GPP1) y 90 h (GPP3).

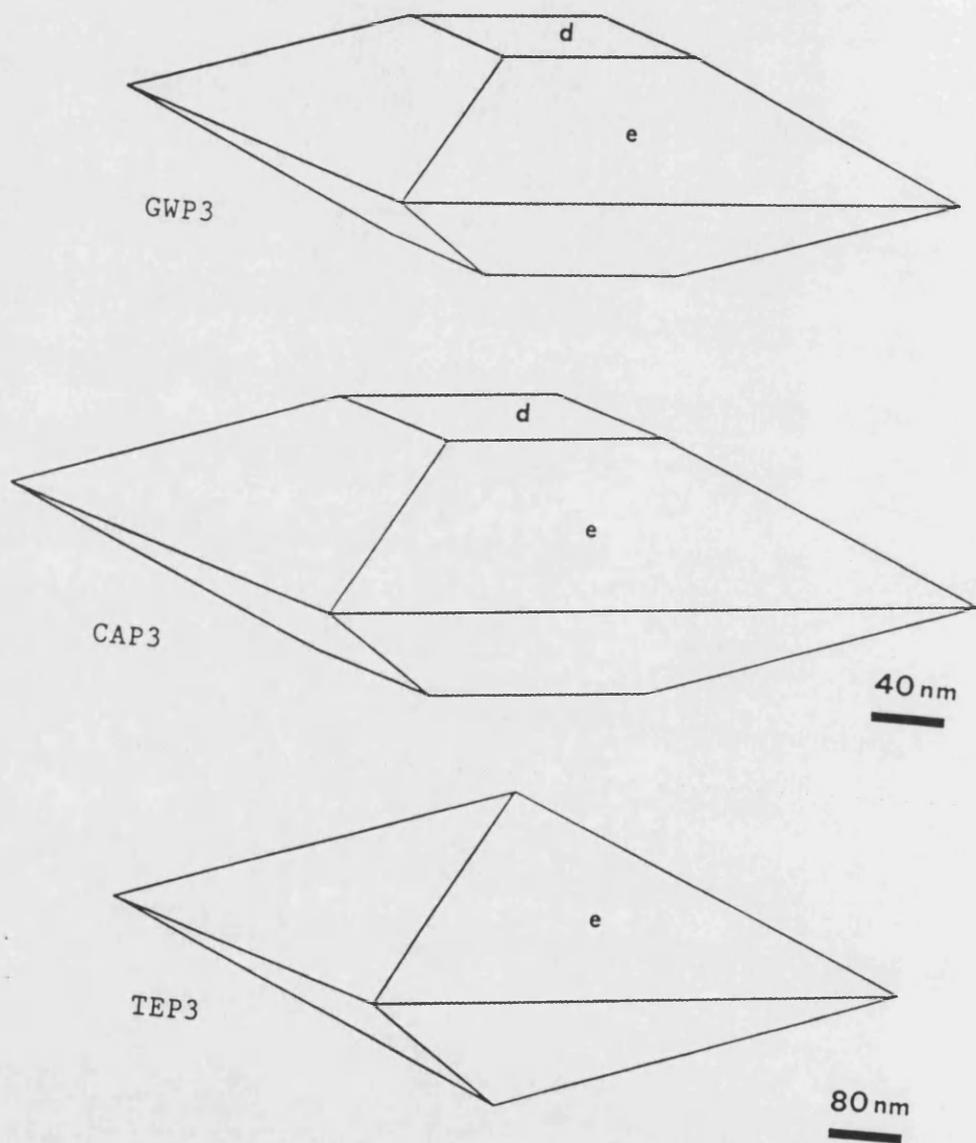


Figura 26b. Ejemplos correspondientes a distintas muestras obtenidas a 1500 °C. Se ofrecen las formas cristalográficas de las mullitas de la serie P3 (Obsérvese que la escala de representación para TE₂P3 es diferente).

Respecto a las mullitas del grupo B (Figuras 27 y 28), las formas cristalográficas idealizadas, obtenidas a partir de los parámetros microestructurales, son similares a las correspondientes a mullitas formadas por calcinación de caolines a 1300 y 1500 °C (considerando que *no* son claramente prismáticas como las correspondientes a mullitas de temperaturas inferiores). No obstante, hay que mencionar algunos detalles que las hacen diferentes.

En este sentido, llama la atención la ausencia de la cara (001) en las formas de las Figuras 27 y 28, mientras que en la mayor parte de las muestras de alta temperatura del grupo A se aprecia esta cara (GPF3, GPP1, etc.). El desarrollo de esta cara en detrimento de la (110), refleja un crecimiento mucho mayor de los dominios en la dirección [110] respecto de la [001], lo que da lugar a las formas tabulares de la Figura 26. Por el contrario, la ausencia de esta cara puede indicar que las diferencias entre las dimensiones principales (longitud y anchura) de los dominios no son tan acusadas.

Podemos utilizar la proporción $\langle Dv \rangle_{001} / \langle Dv \rangle_{110}$ correspondiente a las figuras cristalográficas obtenidas como un índice cuantitativo que nos permita estimar el grado de similitud existente entre las morfologías idealizadas de los dominios. Si consideramos las mullitas del grupo B y las comparamos con mullitas del grupo A, tenemos:

MUESTRA	L	A	L/A
	$\langle Dv \rangle_{001} (\text{Å})$	$\langle Dv \rangle_{110} (\text{Å})$	
AL-Q	1290	1277	1.01
AL-R	1259	1651	0.76
AL-S	887	1263	0.70
CI-G	1705	1143	1.49
CI-R	1565	1480	1.06
TEA6	1916	1100	1.74
GPP1	1149	3081	0.37

Hemos incluido una muestra con morfología claramente prismática (TEA6) y otra con morfología tabular (GPP1). Como puede verse, la proporción L/A de las muestras del grupo B se encuentra generalmente en un valor intermedio entre el correspondiente a una morfología prismática y otra tabular (salvo quizás CI-G). Esta observación puede interpretarse del modo siguiente: si la morfología *promedio* obtenida para las muestras del grupo B no es *típicamente prismática*, ni tampoco *típicamente tabular*, sino que más bien es intermedia entre ambas, entonces podría ocurrir que las figuras obtenidas reflejasen la coexistencia de dominios de ambas morfologías.

Precisamente la coexistencia de estas dos morfologías se ha constatado, por observación directa mediante microscopía electrónica [Liu *et al.*, 1991], en el caso de mullitas obtenidas a partir de mezclas (caolín + α -Al₂O₃), como ha sido comentado en el capítulo I (E.2). Para comprobar esta posibilidad en las muestras estudiadas en este trabajo, hemos de recurrir a los datos que ofrece el método de Warren y Averbach, cuya aplicación permite obtener la distribución de tamaños de los dominios en la dirección considerada. Desafortunadamente, de las cinco muestras de este grupo, sólo para AL-Q ha podido obtenerse la distribución de tamaños. No obstante, aun con este único resultado podemos confirmar que la suposición inicial es razonable, tal y como puede verse en la Figura 29.

En esta figura se observan dos máximos de frecuencia relativa que corresponden a las longitudes $L_1 = 299 \text{ \AA}$ y $L_2 = 1130 \text{ \AA}$. La primera dimensión debe atribuirse, lógicamente, a los dominios de morfología acicular o prismática, mientras que la segunda se refiere a dominios con otra morfología, que bien pudiera ser tabular o equidimensional, si bien este extremo es difícil de precisar. Por otra parte, a juzgar por los valores de frecuencia relativa, predominan los cristalitas de formas alargadas sobre el resto.

Distribuciones similares a las de la Figura 29, con más de un máximo en la curva de frecuencias relativas, se han observado en otras muestras del grupo A: TEA6 y GPF1 (aunque las diferencias entre los máximos son muy leves).

En cuanto a las muestras CI-G y CI-R, la Figura 28 muestra un buen acuerdo con las observaciones realizadas por Sainz y Caballero (1993), según las cuales a temperaturas superiores a los 1300 °C, los cristales de mullita incrementan sus dimensiones en las direcciones *a* y *b*, sin que se produzca un incremento significativo de la longitud. Esta tendencia parece corresponder a la muestra CI-G, viéndose acentuada en la muestra CI-R.

Es destacable el efecto que tiene la temperatura sobre las mezclas de (caolín + α -Al₂O₃) en AL-Q, AL-R y AL-S. Obsérvese cómo el máximo tamaño de los dominios se tiene a 1600 °C, mientras que a 1650 °C se aprecia una disminución considerable de éstos que se produce en todas las direcciones cristalográficas consideradas. Este hecho podría atribuirse a procesos de disolución de cristales de mullita en la fase líquida. Por otra parte, comparando estas mullitas con las del grupo A, podemos comprobar que los dominios para AL-Q, AL-S y AL-R, son claramente de menor tamaño que los correspondientes a caolines calcinados a 1500 °C, siendo más bien equiparables con los correspondientes a muestras de 1300 °C.

Por lo que se refiere a las muestras de mullitas naturales (Figura 30), el aspecto de las formas cristalográficas obtenidas recuerda a las mullitas del grupo A y su significado se discute en el siguiente apartado.

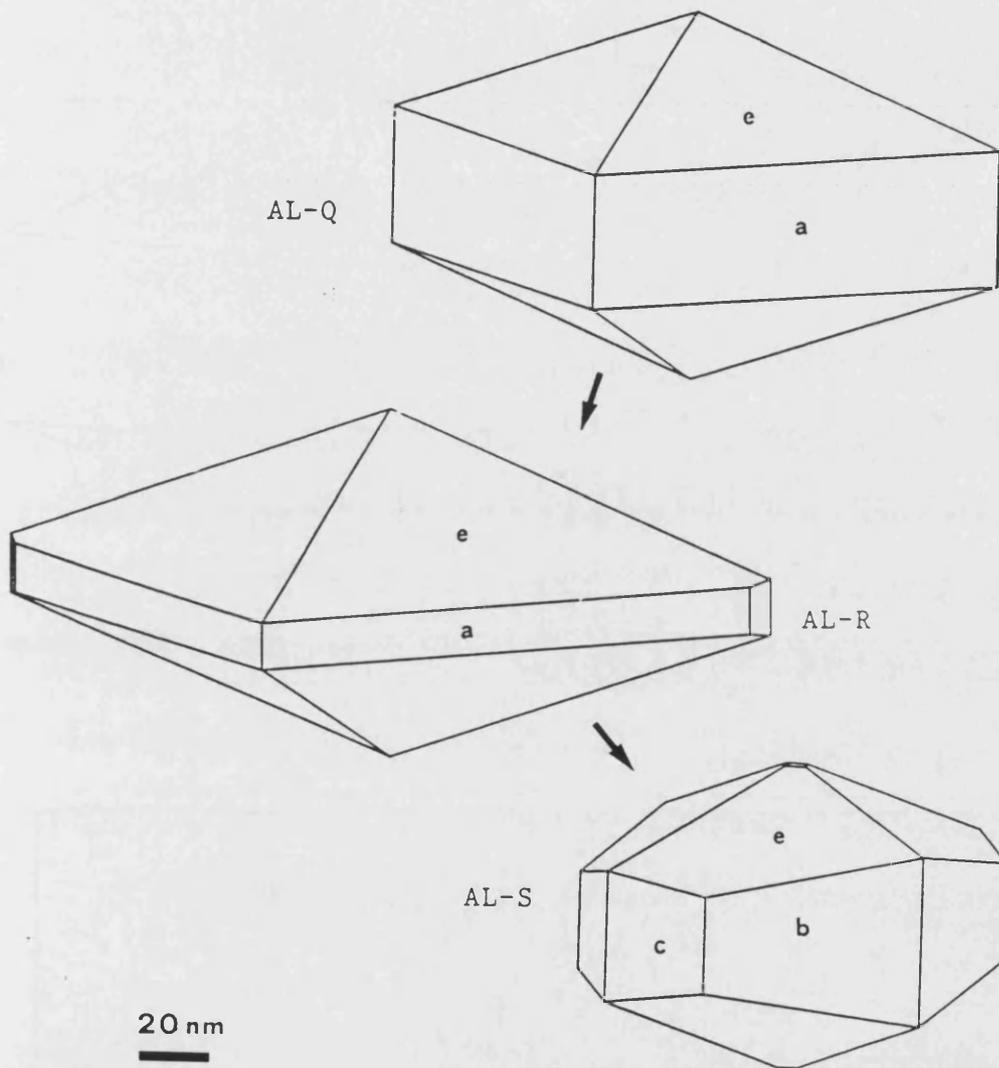


Figura 27. Desarrollo morfológico, promovido por la temperatura, correspondiente a las muestras AL-Q (1550 °C, 4 h), AL-R (1600 °C, 4 h) y AL-S (1650 °C, 4 h), obtenidas por calcinación de mezclas de (caolinita + α -Al₂O₃).

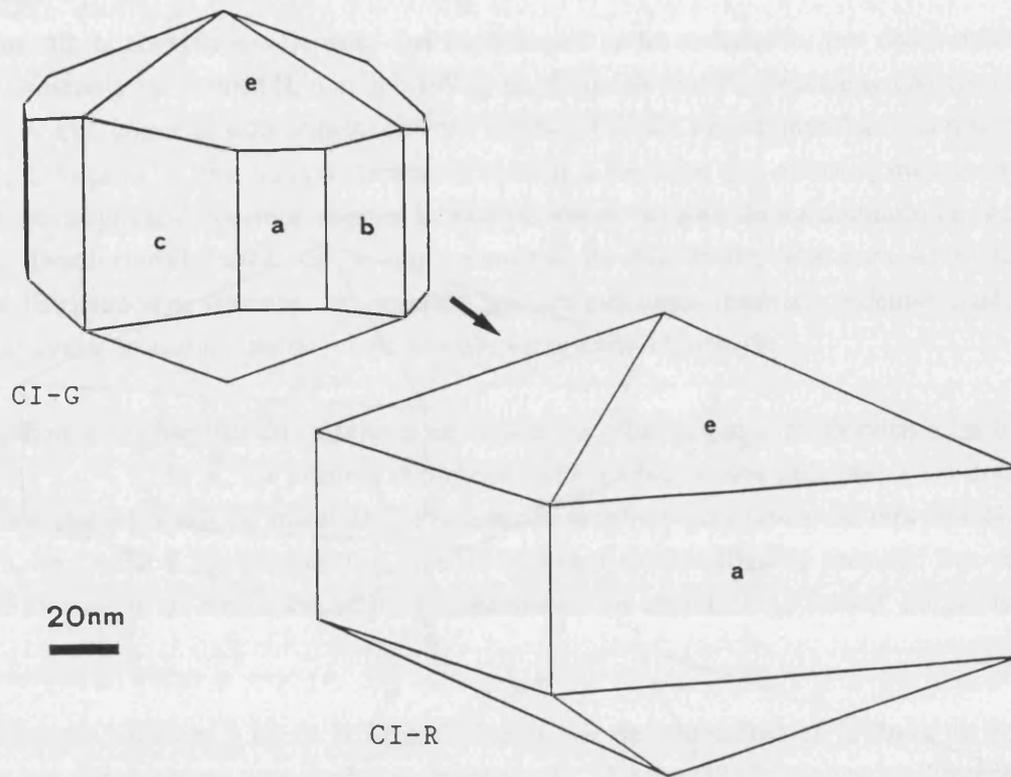


Figura 28. Desarrollo morfológico, promovido por la temperatura, correspondiente a las muestras CI-G (1350 °C, 4 h) y CI-R (1600 °C, 4 h), obtenidas por calcinación de cianita.

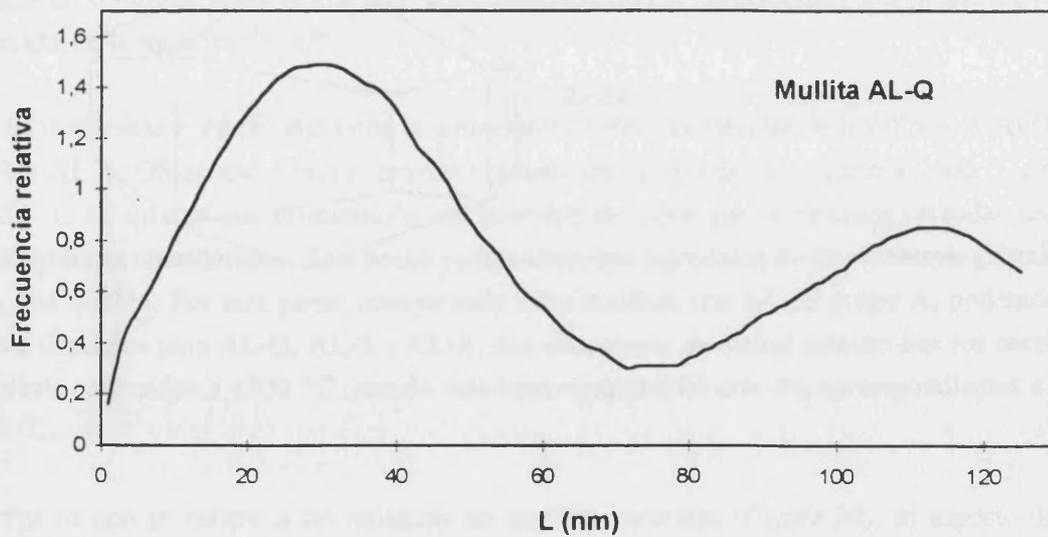


Figura 29. Curva de frecuencias relativas en función de las longitudes (L) de las columnas de celdas, calculadas para la dirección [110], en la muestra Al-Q (1550 °C, 4 h). Datos obtenidos mediante el método de Warren y Averbach.

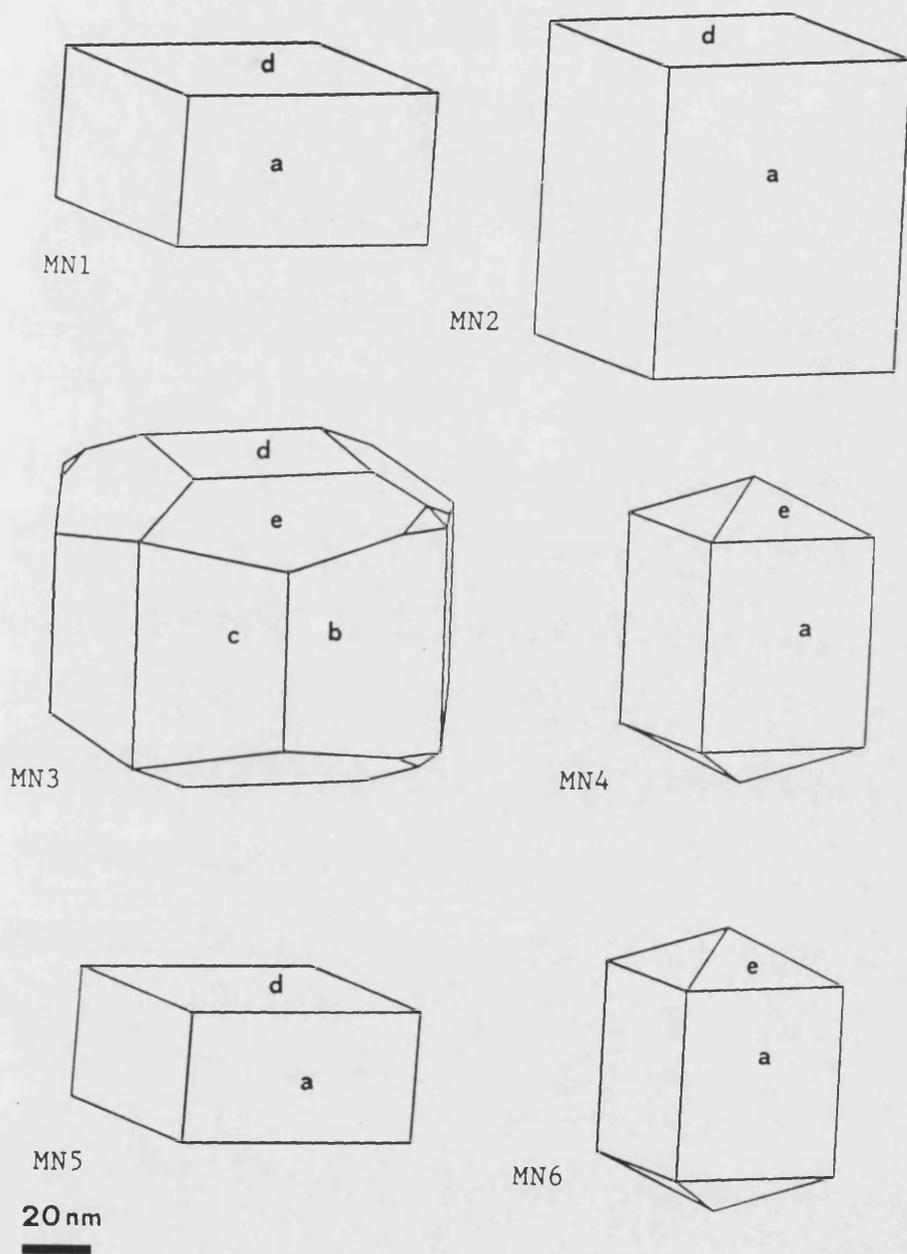


Figura 30a. Formas cristalográficas correspondientes a las mullitas naturales (grupo C).

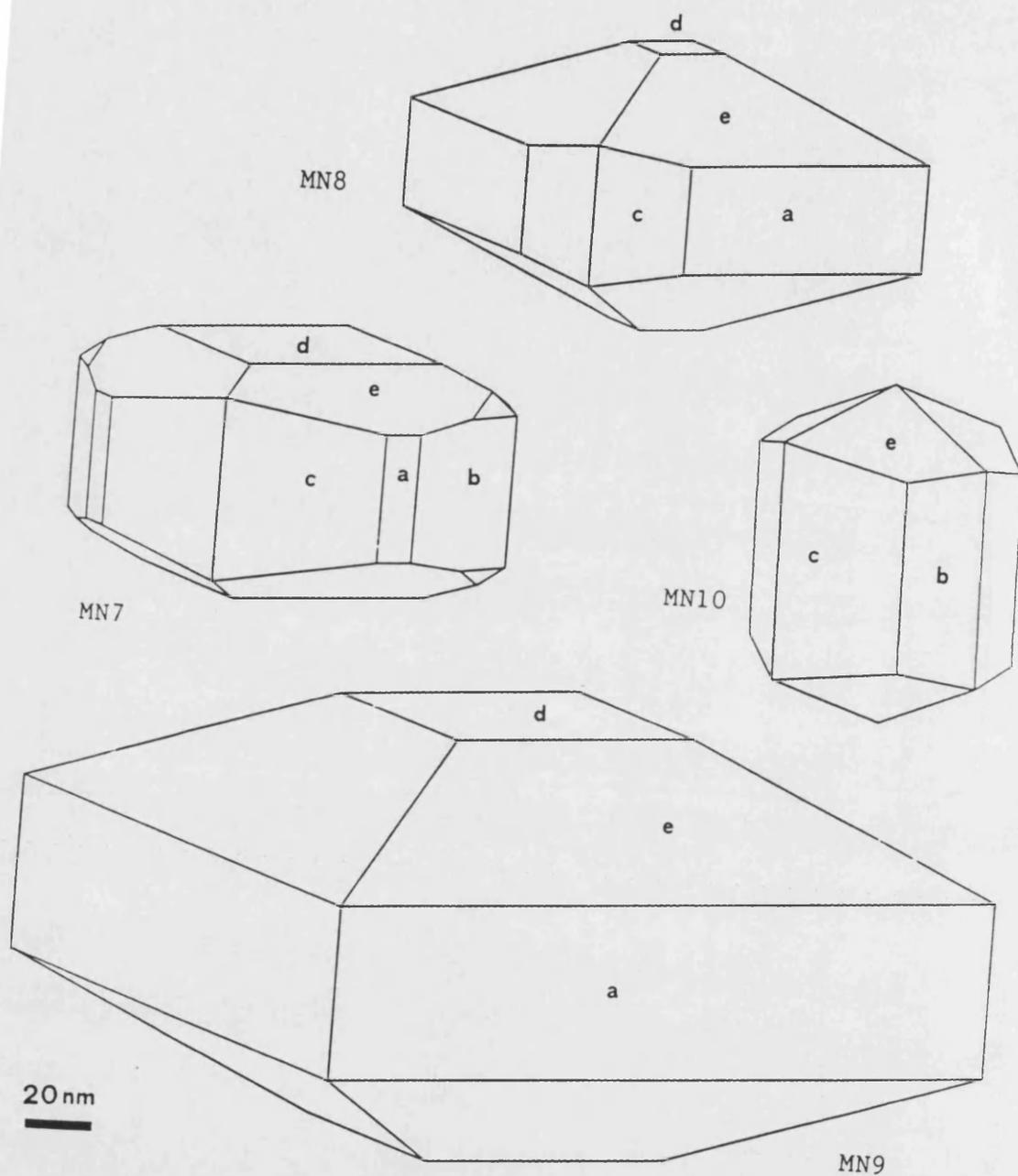


Figura 30b. (Continuación).

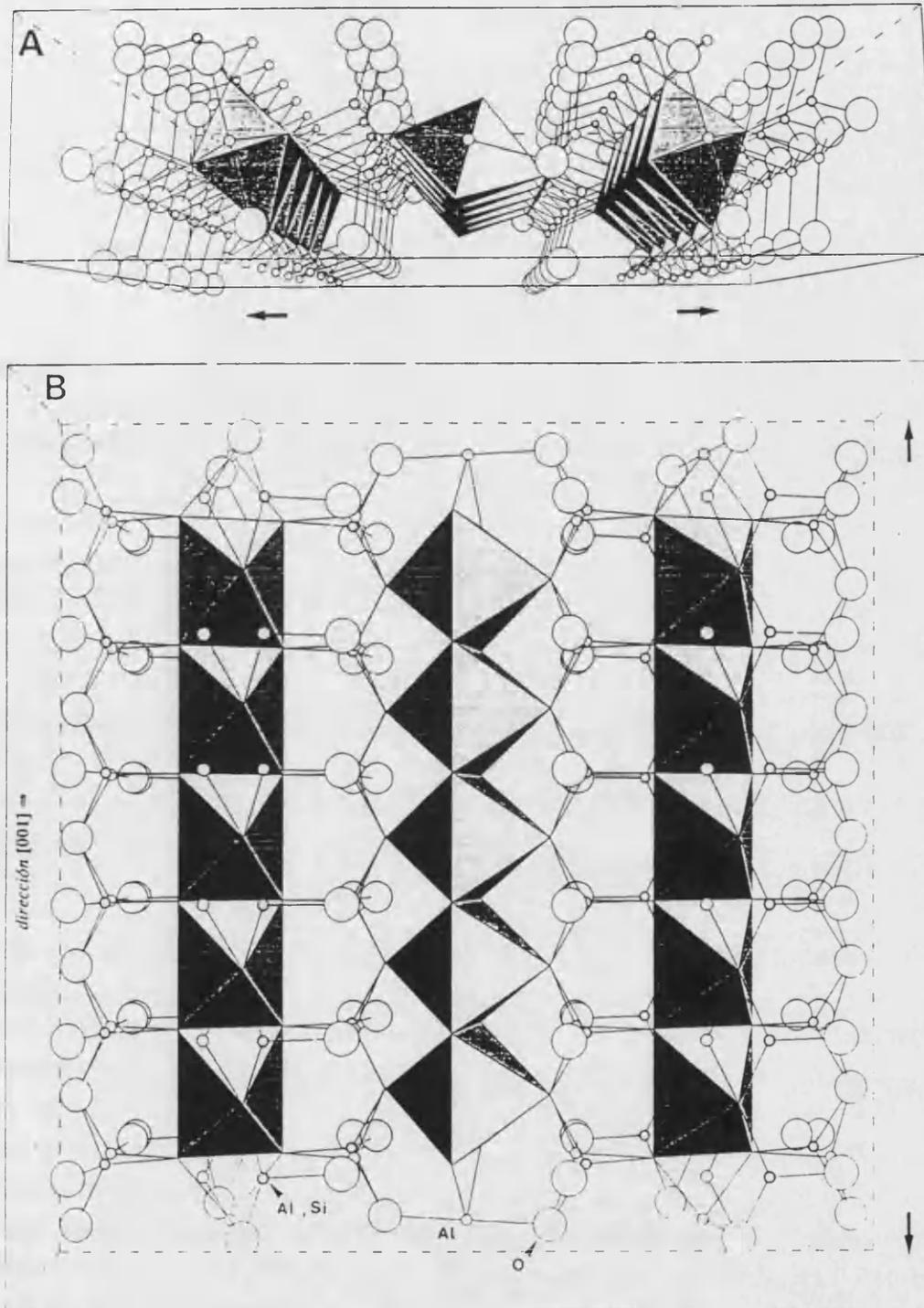


Figura 31. Representación de una sección de la estructura de la mullita correspondiente al plano (110).
A) vista superior de la sección, de espesor $d_{110} = 5.39 \text{ \AA}$, a lo largo del eje c .
B) vista frontal de la sección, alineada en la dirección del eje c (se representa un cuadrado de $20 \times 20 \text{ \AA}$).
 [Posiciones atómicas tomadas de: DUROVIC, S. (1969). *Chem. Zvesti*, 23, 113-128.]

De acuerdo con la teoría de Hartman y Perdok (1952-1955), la sección representada contiene al menos dos cadenas de tipo PBC (cuyas direcciones se indican mediante flechas): una de ellas (**A**) enlaza columnas de octaedros y tetraedros, mientras que la otra (**B**) se encontraría formada -en parte- por las columnas de octaedros compartiendo aristas, dispuestas a lo largo del eje c .

E. MULLITAS NATURALES.

Las mullitas naturales estudiadas en este trabajo tienen su origen en la calcinación de arcillas provocada por la combustión espontánea de carbones [Amigó y Bastida, 1984; Alastuey *et al.*, 1993]. Por consiguiente, las características microestructurales de estas mullitas estarán determinadas por factores como los examinados en la discusión del crecimiento cristalino de las muestras del grupo A.

Sería deseable poder inferir de tales características una estimación, a ser posible cuantitativa, de la influencia que los distintos factores han ejercido. Esto permitiría utilizar las mullitas naturales como *minerales testigo*, en un sentido similar a los geotermómetros propuestos por Kühnel *et al.* (1993).

La consecución de este objetivo, en el caso de las mullitas naturales, presenta dificultades considerables, debido básicamente a la existencia de varios factores que contribuyen al resultado final observado. Entre éstos, los más importantes se refieren a la composición de la arcilla original, la temperatura máxima alcanzada y el tiempo de duración del proceso de calcinación espontánea (admitiendo unas condiciones de formación superficiales).

Si examinamos varias muestras de mullitas naturales localizadas en puntos próximos de un mismo yacimiento, podemos suponer que la arcilla original tendría aproximadamente la misma composición para todas las muestras. Por consiguiente las diferencias encontradas entre ellas deberán explicarse teniendo en cuenta la influencia de otros factores: tiempo y temperatura de calcinación.

Por otra parte, las muestras de mullitas naturales presentan como dificultad añadida a su estudio, la presencia de un número considerable de minerales acompañantes. Los picos de difracción de estos minerales complican el análisis, principalmente cuando sus posiciones angulares están cercanas a las reflexiones de mullita que hemos estudiado. El caso más notable, en este sentido, corresponde a las muestras que presentan hematites, ya que la reflexión 220 de la mullita coincide con la reflexión más intensa de la hematites. Ya se ha indicado que esta circunstancia hace imposible la aplicación del método de Ban y Okada en las muestras MN1, MN2, MN3, MN5 y MN9. Por la misma razón, los datos microestructurales de la mullita obtenidos para esta reflexión pueden estar afectados por este hecho.

No obstante, aun siendo precavidos en nuestro razonamiento por las razones apuntadas, pueden deducirse ciertas conclusiones acerca de las condiciones de formación de mullita en la colección de muestras estudiada, de acuerdo con la discusión que sigue.

En primer lugar consideraremos la información que se ha podido obtener a partir de las muestras del grupo A. Ya se ha comentado con relación a los parámetros microestructurales y la morfología aproximada que éstos sugieren para los dominios de difracción, la evolución observada en las muestras de este grupo (Figuras 21 a 26). Por otra parte, esta evolución puede comprobarse considerando únicamente los valores de $\langle Dv \rangle$ correspondientes a las reflexiones contiguas 001 y 220, como se ve en la Figura 32.

En esta figura las gráficas correspondientes a las mullitas de GW, CA, y GP tienen formas muy similares. El tamaño promedio de los dominios siempre es mayor para la dirección [001] en las muestras obtenidas a 1050, 1100, 1150 y 1300 °C. Además, considerando una de estas temperaturas, la tendencia observada indica un crecimiento preferente de los dominios a lo largo de esta dirección al aumentar el tiempo de calcinación. A 1500 °C, la máxima temperatura estudiada, la situación se invierte, de tal forma que los valores de $\langle Dv \rangle_{220}$ pasan a superar a partir de la serie P1, a los correspondientes a $\langle Dv \rangle_{001}$. Obsérvese cómo éstos últimos se mantienen cercanos al máximo alcanzado a 1300 °C.

Respecto a las mullitas de TE, la gráfica correspondiente responde *grosso modo*, a las características apuntadas para las anteriores, aunque es preciso puntualizar algunas diferencias. Por un lado, los valores de los parámetros de tamaño son muy superiores al resto de las mullitas (considérese la escala del eje de ordenadas en cada gráfica). Por otra parte, la tendencia de crecimiento isotérmico preferente a lo largo de la dirección [001] es más acusada (especialmente a 1150 °C), e incluso parece mantenerse a 1500 °C. Estas diferencias pueden explicarse aludiendo a la composición del caolín de partida TE, tal y como se ha comentado anteriormente.

Volviendo a las mullitas naturales, intentaremos ahora comparar los datos obtenidos en su caracterización microestructural con los correspondientes a las mullitas del grupo A. Con esta finalidad podemos considerar las Figuras 30 y 33. Esta última representa las mismas gráficas de la Figura 32, disponiendo las muestras deliberadamente en orden creciente del parámetro $\langle Dv \rangle_{220}$. Adicionalmente, hemos de tener en cuenta otros datos como la composición aproximada de las mullitas (Tablas XIV y XIX del capítulo VI) y las asociaciones minerales que se deducen de los registros de DRX.

Las mullitas naturales que hemos estudiado proceden de dos yacimientos distintos, situados en Castel de Cabra (MN1, MN2, MN4, MN5 y MN6) y Oliete (MN3, MN7, MN8, MN9 y MN10). Como primera aproximación, podemos comprobar (Figura 30) que las muestras de Castel de Cabra son menos cristalinas que las de Oliete. Considerando, por ejemplo, el parámetro $\langle Ds \rangle_{110}$ (método de Warren y Averbach) las muestras quedan ordenadas según:

Castel de Cabra {MN6 < MN4 < MN5 < MN2 < MN1} < *Oliete* {MN10 < MN8 < MN3 < MN7 < MN9}.

La morfología deducida de los datos microestructurales (Figura 30) puede sugerirnos, de acuerdo con la información obtenida para las mullitas del grupo A, las diferencias existentes en las condiciones de formación de ambos grupos de mullitas naturales. En este sentido, se puede apreciar con claridad una morfología prismática para MN4, MN6 y MN2, dentro de las muestras de Castel de Cabra.

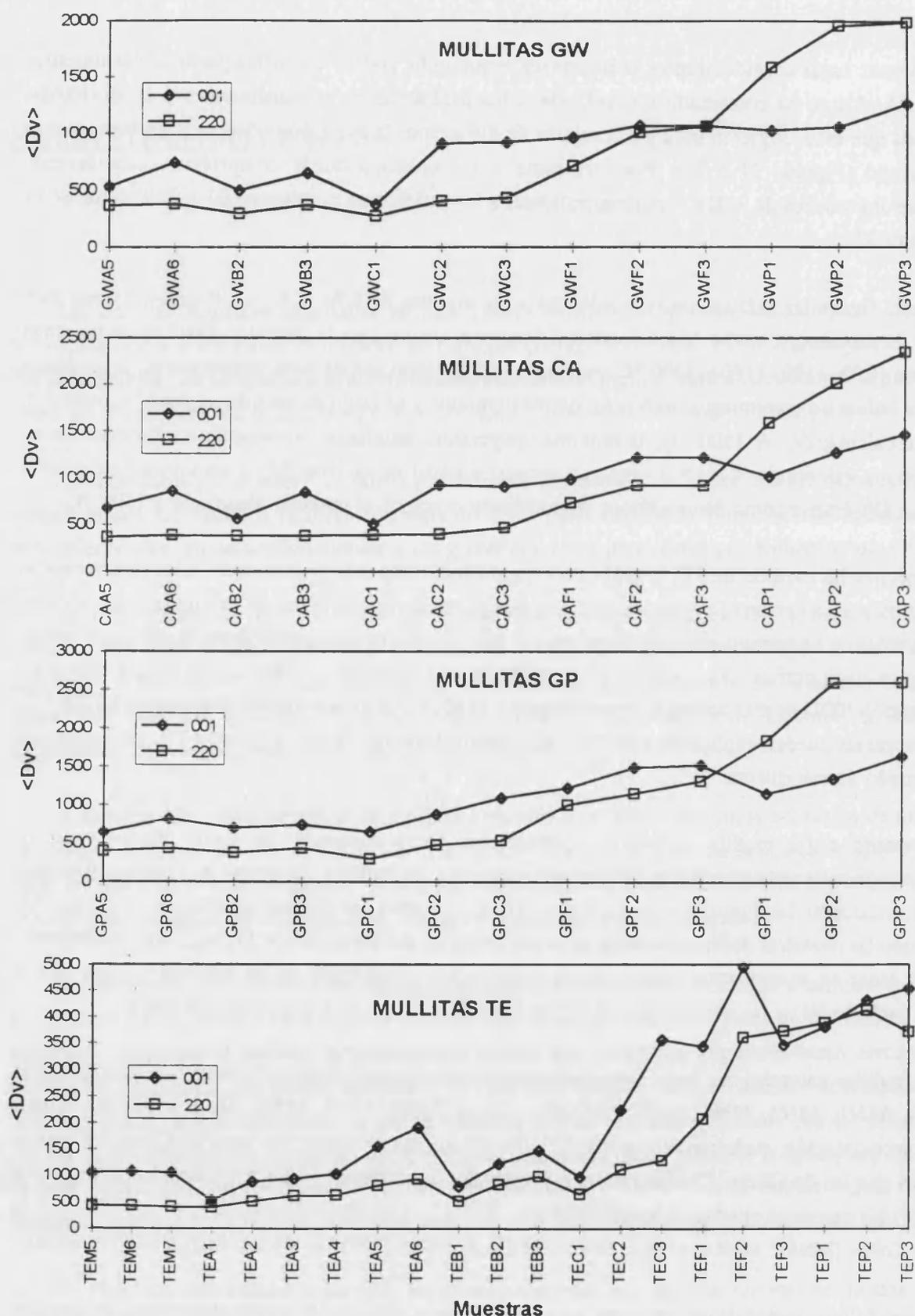


Figura 32. Representación de $\langle Dv \rangle_{001}$ (Å) y $\langle Dv \rangle_{220}$ (Å) para las mullitas del grupo A. Las muestras aparecen ordenadas en el eje horizontal según la temperatura de calcinación, y dentro de ésta, según el tiempo de permanencia en el horno.

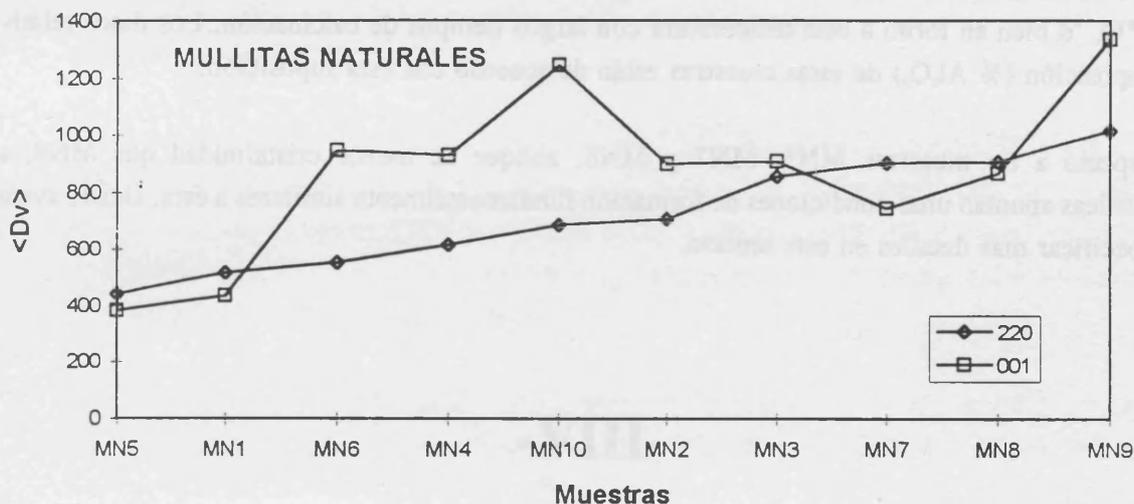


Figura 33. Representación de $\langle Dv \rangle_{001}$ (Å) y $\langle Dv \rangle_{220}$ (Å) para las mullitas naturales. Las muestras aparecen ordenadas en el eje horizontal según el valor creciente de $\langle Dv \rangle_{220}$.

De acuerdo con esta morfología y con el tamaño relativamente pequeño de los dominios, podrían suponerse unas condiciones de formación que implicaran períodos prolongados de calcinación a temperaturas quizá no superiores a 1300 °C.

Sobre la Figura 33 puede hacerse la misma observación. Esta Figura permite comparar cuantitativamente los parámetros de tamaño correspondientes a las mullitas naturales con los representados en la Figura 32 para las mullitas del grupo A. De esta forma las condiciones -controladas- de formación de estas últimas pueden asociarse con los datos observados para las mullitas naturales. Hay que tener en cuenta respecto a la Figura 33 que la presencia de hematites en las muestras MN1, MN2, MN3, MN5 y MN9 afecta a la reflexión 220. No obstante, únicamente en MN9 esta circunstancia influye en la relación entre $\langle Dv \rangle_{001}$ y $\langle Dv \rangle_{220}$, de tal forma que se observa en esta muestra que $\langle Dv \rangle_{001}$ supera a $\langle Dv \rangle_{220}$ (el valor de βh para 220 es anormalmente alto). Este orden se invierte si consideramos $\langle Dv \rangle_{110}$ (tal y como se ha hecho en las Figuras 21 a 30).

En cuanto a las muestras MN1 y MN5, los datos indican que los dominios son mayores en la dirección [110], aunque el pequeño tamaño de los cristallitos, hace difícil pensar en temperaturas de formación muy elevadas. Estos casos, más bien, podrían asimilarse a la muestra TEA1 (Figura 32).

Las muestras de Oliete, por otra parte, presentan dominios con morfología tabular (MN7, MN8, MN9), prismática (MN10) o de *transición* (MN3) entre ambos tipos. De estas muestras, dos son claramente diferentes: MN10 y MN9. La primera puede considerarse que se ha formado en condiciones

muy parecidas a las del grupo de Castel de Cabra. En cuanto a la segunda, tanto la morfología como el tamaño de los cristalitos indican condiciones de formación de alta temperatura, posiblemente superior a 1300 °C, o bien en torno a esta temperatura con largos tiempos de calcinación. Los datos relativos a la composición (% Al₂O₃) de estas muestras están de acuerdo con esta suposición.

Respecto a las muestras MN3, MN7 y MN8, aunque de menor cristalinidad que MN9, sus características apuntan unas condiciones de formación fundamentalmente similares a ésta, siendo aventurado especificar más detalles en este sentido.

-VIII-

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden derivarse del trabajo presentado en esta memoria pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Los dos métodos de análisis microestructural empleados sobre el conjunto de muestras estudiado, ofrecen resultados similares en la evaluación de la cristalinidad de las mullitas considerando la dirección cristalográfica [110]. Se ha observado una correlación aceptable entre los valores de $\langle D_s \rangle_{110}$ y $\langle D_v \rangle_{110}$, obtenidos respectivamente por los métodos de Warren-Averbach y de la función de Voigt.
2. El análisis de perfil realizado sobre registros lentos del intervalo angular $24-28^\circ 2\theta$ correspondientes a un conjunto de mullitas de distinta cristalinidad, obtenidas a baja temperatura ($< 1300^\circ\text{C}$) y con distintos tiempos de calcinación, ha conducido a los siguientes resultados:
 - a) Se ha comprobado que el hecho de que las reflexiones 120 y 210 aparezcan o no separadas en el difractograma de una mullita está determinado en gran medida por la mayor o menor cristalinidad del material. En mullitas poco cristalinas, resulta evidente el solapamiento de estas dos reflexiones para confundirse en un solo pico.
 - b) El criterio, frecuentemente citado en la bibliografía, según el cual la separación de las reflexiones 120 y 210 en el difractograma de una mullita refleja un cambio estructural -referido a los parámetros de celda y unido a variaciones de composición química- resulta de una gran imprecisión, toda vez que no se tiene en cuenta el efecto de la cristalinidad anteriormente citado. En este sentido, se ha comprobado que en mullitas de muy parecida composición química (cercana a la estequiométrica del 60 %, es decir mullitas *rómbicas* o *secundarias*) las reflexiones 120-210 pueden aparecer claramente separadas, o solapadas y confundidas en un pico, según la cristalinidad de los materiales.
3. La determinación de los parámetros microestructurales de tamaño, realizada mediante el método de la función de Voigt sobre una selección de siete reflexiones de mullita, ha permitido efectuar un seguimiento del proceso de crecimiento cristalino de la mullita a lo largo de distintas direcciones cristalográficas.

4. Se ha comprobado, sobre las muestras de mullitas obtenidas por transformación térmica de caolines, que el crecimiento de los dominios de difracción se manifiesta con diferentes velocidades según la dirección cristalográfica considerada. Los resultados principales sobre este aspecto indican:
 - a) A baja temperatura (hasta 1300 °C), la dirección de menor crecimiento es, en general, la [110]. En cambio, los dominios presentan un notable crecimiento a lo largo de la dirección [001], correspondiente al eje *c*.
 - b) A la temperatura de 1500 °C, la situación anterior se invierte. La dirección de menor crecimiento de los dominios pasa a ser, en general, la [001], aunque los valores de $\langle Dv \rangle_{001}$ a esta temperatura se mantienen cercanos a las cantidades máximas registradas para este parámetro en muestras calcinadas a inferior temperatura. De forma simultánea, se produce un considerable crecimiento de los dominios en la dirección [110].

5. El crecimiento de los cristales de mullita se produce, en las etapas iniciales, acompañado de una variación estructural y de composición (% Al₂O₃), de tal modo que para un determinado material de partida, el incremento en la cristalinidad de la mullita formada es paralelo a una disminución en el contenido porcentual de Al₂O₃, hasta que se alcanza una composición estable.

6. El estudio estadístico de los parámetros de tamaño obtenidos mediante el método de la función de Voigt sobre el grupo de mullitas procedentes de la calcinación de caolines, ha confirmado las observaciones relativas a la influencia ejercida por distintos factores sobre los tamaños promedio de los dominios. De acuerdo con este análisis estadístico, puede afirmarse:
 - a) Se ha comprobado la existencia de una relación inversa entre la cristalinidad de las mullitas obtenidas en distintas condiciones de calcinación, y la cristalinidad de las caolinitas presentes en los materiales de partida (CA, GW, GP). Según esta relación -referida a la formación de *mullita secundaria*- a mayor cristalinidad de la caolinita inicial, menor cristalinidad de la mullita finalmente formada.
 - b) Considerando los tiempos y temperaturas seleccionados en este estudio, el crecimiento cristalino de mullita a 1500 °C es muy superior al producido a temperaturas más bajas. En cuanto al efecto del tiempo de calcinación, puede comprobarse de modo general que el crecimiento entre 2 y 50 horas es mucho más notorio que entre las 50 y 90-100 horas.

7. Se ha podido obtener, a partir de los parámetros microestructurales de tamaño correspondientes a varias direcciones cristalográficas, una estimación aproximada de la morfología promedio de los cristalitos de mullita en las muestras consideradas. De acuerdo con las observaciones del punto 4, y con relación a las mullitas obtenidas por transformación térmica de caolines, el estudio morfológico realizado indica:
- A bajas temperaturas ($< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) la morfología es claramente prismática elongada (o acicular). En algunos casos se detecta un notable desarrollo de la cara (110), lo que respondería a su caracterización como cara de tipo F.
 - A temperaturas superiores, la morfología se caracteriza por un progresivo incremento de las dimensiones de los dominios en la dirección [110] ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta llegar a un hábito marcadamente tabular ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$).
8. Las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido sobre las caolinitas utilizadas en la obtención de mullita, confirman las principales diferencias microestructurales determinadas a partir de datos de difracción de rayos X.
9. No ha sido posible -en los ensayos realizados- contrastar con técnicas microscópicas de observación directa, los principales resultados que se derivan del análisis microestructural de mullitas por difracción de rayos X. No obstante, considerando las dificultades que ha presentado la observación directa de los cristales de mullita, queda patente la utilidad de los métodos indirectos de análisis microestructural, a partir de datos de DRX, en el estudio de la mullita en particular y de otros materiales cristalinos en general. La aplicación de estos métodos resulta especialmente adecuada en el estudio del crecimiento de los núcleos de mullita a bajas temperaturas ($< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$).
10. El estudio de las mullitas obtenidas mediante mezcla de polvos (caolinita + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y por transformación térmica de cianitas, a alta temperatura, revela ciertas diferencias en el tamaño promedio de los dominios de difracción con las mullitas obtenidas por transformación térmica de caolinitas en condiciones similares. En este sentido los resultados indican:
- Las mullitas obtenidas por transformación térmica de cianita presentan, en general, una mayor cristalinidad que la correspondiente a mullitas obtenidas por calcinación de caolines a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - Las mullitas obtenidas a partir de (caolinita + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) son, en cambio, menos cristalinas que las mullitas obtenidas por calcinación de caolines a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Respecto a la morfología de los dominios correspondiente a este grupo de muestras, los datos obtenidos han permitido constatar las características microestructurales básicas de estos materiales, determinadas por otros autores mediante observaciones microscópicas directas. Estas características se refieren a la evolución morfológica de los cristales de mullita obtenidos por calcinación de cianita a temperaturas superiores a 1350 °C, y a la coexistencia de dos morfologías en las mullitas de alta temperatura obtenidas a partir de mezclas (caolinita + α -Al₂O₃).

11. Considerando los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere, como procedimiento *estándar* para la caracterización microestructural de mullitas, el análisis de perfil de las reflexiones 001, 220 y 111. La determinación de los parámetros de tamaño, mediante el método de la función de Voigt, para estas tres reflexiones permite obtener una imagen aproximada, y con un significado estadístico, de los cristales de mullita en tres direcciones, siendo dos de ellas muy relevantes morfológicamente. Por otra parte, a partir de las reflexiones 220 y 111 puede estimarse de forma simple y rápida la composición química de las mullitas (% Al₂O₃) mediante el método de Ban y Okada. Finalmente, estas tres reflexiones se encuentran en la misma zona del difractograma, en posiciones angulares contiguas -aproximadamente entre 30 y 36 °2 θ - de tal modo que su registro lento puede obtenerse de forma conjunta y sin interrupción.

12. El estudio de una selección de mullitas naturales procedentes de dos yacimientos de la cuenca minera de Teruel ha revelado la potencialidad -y limitaciones- de los métodos de análisis microestructural cuando son aplicados a muestras que presentan numerosas fases cristalinas. Los resultados más significativos de la caracterización microestructural de este conjunto de muestras indican diferencias de cristalinidad entre las mullitas naturales procedentes de los dos yacimientos considerados. La comparación de los datos correspondientes a estas mullitas (morfología aproximada de los dominios, etc.) con los obtenidos para las muestras procedentes de caolines calcinados en condiciones controladas, permite sugerir -en algunos casos- las condiciones aproximadas que provocaron su formación.

BIBLIOGRAFÍA

Y

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

- AGRELL, S.O. y SMITH, J.V. (1960). "Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (2) 69-76.
- AKSAY, I.A. y PASK, J.A. (1974). "The silica-alumina system: stable and metastable equilibria at 1.0 atmosphere". *Science (Washington, DC)*, **183** (4120) 69-71.
- AKSAY, I.A. y PASK, J.A. (1975). "Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12) 507-12.
- AKSAY, I.A., DABBS, D.M. y SARIKAYA, M. (1991). "Mullite for structural, electronic, and optical applications". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2343-58.
- ALASTUEY, A., BASTIDA, J., FERNÁNDEZ TURIEL, J.L., QUEROL, X. y SIGNES, M. (1993). "Mineralogía de las arcillas calcinadas de la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda". *Cuadernos de Geología Ibérica*, **17**, 171-184.
- ALIETTI, A. (1970). "Notes on the expandibility of kaolinitic minerals". *Mineral Petrogr. Acta.*, **16**, 213-220.
- AMIGÓ, J.M. y BASTIDA, J. (1984). "Nota sobre materiales mullíticos del norte de la provincia de Teruel". I Congreso Geológico de España, II, 881-890.
- AMIGÓ, J.M., BASTIDA, J., GARCÍA AGRAMUNT, M.J., SANZ, A. y GALVÁN, J. (1987). "Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain)". Proc. 6th Meeting of the European Clay Groups. Euroclay 87. pp. 74-75.
- AMIGÓ, J.M., BASTIDA, J., SANZ, A., SIGNES, M. y SERRANO, J. (1994). "Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain)". *Applied Clay Science*, **9**, 51-69.
- ANGEL, R.J. y PREWITT, C.T. (1986). "Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure". *American Mineralogist*, **71**, 1476-1482.
- ANGEL, R.J. y PREWITT, C.T. (1987). "The incommensurate structure of mullite by Patterson synthesis". *Acta Cryst.*, **B43**, 116-26.
- ANGEL, R.J., McMULLAN, R.K. y PREWITT, C.T. (1991). "Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction". *American Mineralogist*, **76**, 332-342.
- ARAMAKI, S. y ROY, R. (1962). "Revised phase diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (5) 229-242.
- ARMSTRONG, B.H. (1967). "Spectrum line profiles: the Voigt function." *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 61-88.
- AUFFRÉDIC, J.P., CIOSMAK, D., LOUËR, D. y NIEPCE, J.C. (1982). "The relationship between oxide crystallite shape and the crystalline structure of the precursor in thermal decompositions: case of zinc oxide". Proc. of the 9th Int. Symp. on the Reactivity of Solids (Cracow, 1980), **2**, 826-30.

- AVRAMI, M. (1940). "Kinetics of phase change: II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei". *J. Chem. Phys.*, **8**, 212.
- BALASINGH, C., ABUHASAN, A. y PREDECKI, P.K. (1991). "Diffraction peak broadening studies in Al₂O₃ (whisker) composites". *Powder Diffraction*, **6** (1) 16.
- BALZAR, D. (1992). "Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening". *J. Appl. Cryst.*, **25**, 559-570.
- BAN, T. y OKADA, K. (1992). "Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1) 227-30.
- BARONNET, A. (1988). "Minéralogie". Collection Géosciences. Ed. Dunod, Paris.
- BÁRTA, R. y BÁRTA, C. (1956). "Study of the system Al₂O₃-SiO₂". *Zhur. Priklad. Khim.*, **29**, 341-53.
- BASTIDA, J., LÓPEZ BUENDÍA, A.M., SERRANO, J., DE LA TORRE, J. y SIGNES, M. (1993). "Mineralogía aplicada de arcillas constitutivas de estériles en minas de carbón de la zona minera de Teruel". *Cuadernos de Geología Ibérica*, **17**, 153-169.
- BASTIDA, J., BESTEIRO, J., SIGNES, M., DE LA TORRE, J. y LÓPEZ, A.M. (1994). "Materias primas para refractarios silicoaluminosos en la provincia de Teruel. II. Características mineralógicas y tecnológicas". *Bol. Soc. Esp. Céram. Vidrio*, **33** (3) 135-143.
- BAUER, W.H., GORDON, I. y MOORE, C.H. (1950). "Flame fusion synthesis of mullite single crystals". *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** (4) 140-143.
- BÉNARD, P., LOUËR, M. y LOUËR, D. (1991). "Solving the crystal structure of Cd₃(OH)₈(NO₃)₂ · 2H₂O from powder diffraction data. A comparison with single crystal data". *Powder Diffraction*, **6** (1) 10.
- BENEDETTI, A., FAGHERAZZI, G., ENZO, S. y BATTAGLIARIN, M. (1988). "A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. II. Application and discussion of the methodology". *J. Appl. Cryst.*, **21**, 543-549.
- BERTAUT, E.F. (1950). "Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines". *Acta Cryst.*, **3**, 14-19.
- BOHOR, B.F. (1964). "High-temperature phase development in illitic clays". Proc. of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals. pp. 233-246. Pergamon Press, New York.
- BOWEN, N.L. y GREIG, J.W. (1924). "The system Al₂O₃-SiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **7** (4) 238-54.
- BOX, G.E.P., HUNTER, W.G y HUNTER, J.S. (1978). "Statistics for experimenters". Wiley, N.York.
- BRADLEY, W.F. y GRIM, R.E. (1951). "High temperature thermal effects of clay and related minerals". *American Mineralogist*, **36** (3/4) 182-201.
- BRINDLEY, G.W. y ROBINSON, K. (1946). "Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals". *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 198-205.

- BRINDLEY, G.W. y NAKAHIRA, M. (1959). "The kaolinite-mullite reaction series: I, A survey of outstanding problems; II, Metakaolin; III, The high-temperature phases". *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (7) 311-324
- BRINDLEY, G.W., DE SOUZA, P. y DE SOUZA, H. (1963). "Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part I: Identification problems". *American Mineralogist*, **48**, 897-909.
- BRINDLEY, G.W. y BROWN, G. (1980). "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification". Mineralogical Society, London, 495 pp.
- BROWN, A. y EDMONDS, J.W. (1980). "The fitting of powder diffraction profiles to an analytical expression and the influence of line broadening factors". *Adv. X-ray Anal.*, **23**, 361.
- BROWN, I.W.M., MacKENZIE, K.J.D., BOWDEN, M.E. y MEINHOLD, R.H. (1985). "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid State Nuclear Magnetic Resonance:II, High-temperature transformations of metakaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (6) 298-301.
- BUDNIKOV, P.P. (1953). "Ceramic technology, including refractories". VEB Verlag Technik, Berlin.
- BURNHAM, C.W. (1963). Carnegie Institute of Washington, Year Book 62, 158-65.
- BURNHAM, C.W. (1964). "Crystal structure of mullite". Carnegie Institute of Washington, Year Book 63, 223-27.
- CABRERA, J.G. y EDDLESTON, M. (1983). "Kinetics of dehydroxylation and evaluation of the crystallinity of kaolinite". *Thermochimica Acta*, **70**, 237-247.
- CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A. y RICCI, F.P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction". *Nucl. Instrum. Methods*, **3**, 223-226.
- CAMERON, W.E. (1976). "Coexisting sillimanite and mullite". *Geol. Mag.*, **113** (6) 497-514.
- CAMERON, W.E. (1976b). "Exsolution in 'stoichiometric' mullite". *Nature*, **264** (Dec. 23/30) 736-738.
- CAMERON, W.E. (1977). "Composition and Cell Dimensions of Mullite". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **56** (11) 1003-11.
- CAMERON, W.E. (1977b). "Mullite: A substituted alumina". *Am. Mineral.*, **62**, 747-755.
- CASES, J.M., LIETARD, D., YVON, J. y DELON, J.R. (1982). "Etude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées". *Bull. Minéral.*, **105**, 439-455.
- CAUSSIN, P., NUSINOVICI, J. y BEARD, D.W. (1988). "Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT search/match program". *Advances in X-ray analysis*, **31**, 423-430.
- CAUSSIN, P., NUSINOVICI, J. y BEARD, D.W. (1989). "Specific data handling techniques and new enhancements in a search/match program". *Advances in X-ray analysis*, **32**, 531-538.

- COMEFORO, J.E., FISHER, R.B. y BRADLEY, W.F. (1948). "Mullitization of kaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** (9) 254-59.
- COMER, J.J. (1960). "Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (7) 378-384.
- COMER, J.J. (1961). "New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (11) 561-63.
- CROFTS, J.D. y MARSHALL, W.W. (1967). "A novel synthesis of alumino-silicates and similar materials". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66** (3), 121-126.
- CHAKRABORTY, A.K. y GHOSH, D.K. (1978). "Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series". *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (3-4) 170-173.
- CHAKRABORTY, A.K. (1979). "Comment on 'Structural analysis of the transition phases in kaolinite-mullite thermal sequence'". *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (9-10) 529.
- CHAKRABORTY, A.K. y GHOSH, D.K. (1991). "Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (6) 1401-406.
- CHANDRA, D. y PRASAD, Y.V.S. (1990). "Effect of coalification on spontaneous combustion of coals". *Int. J. Coal. Geol.*, **16**, 225-229.
- CHAUDHURI, S.P. (1974). "Influence of mineralizers on the constitution of hard porcelain: I, Mineralogical compositions". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **53** (2), 169-171.
- CHAUDHURI, S.P. (1977). "Induced mullitization of kaolinite. A review". *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, **76** (5) 113-20.
- CHUNG, F.H. (1974). "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures: I, Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis". *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519-525.
- CHUNG, F.H. (1975). "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures: III, Simultaneous determination of a set of reference intensities". *J. Appl. Cryst.*, **8**, 17-19.
- DAVIS, R.F. y PASK, J.A. (1971). "Mullite", pp. 37-76 en: *High-Temperature Oxides*, Part IV. Edited by A.M. Alper. Academic Press, New York.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1978). "An introduction to the rock-forming minerals". Ed. Longman, London.
- DELHEZ, R. y MITTEMEIJER, E.J. (1975). "An improved $\kappa\alpha_2$ elimination". *J. Appl. Cryst.*, **8**, 609-11
- DELHEZ, R., MITTEMEIJER, E.J., DE KEIJSER, TH.H. y ROZENDAAL, H.C.F. (1977). *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **10**, 784-785.
- DELHEZ, R., DE KEIJSER, TH.H. y MITTEMEIJER, E.J. (1982). "Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. Recipes, methods and comments". *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**, 1-16.

- DeLUCA, S. Y SLAUGHTER, M. (1985). "Existence of multiple kaolinite phases and their relationship to disorder in kaolin minerals". *American Mineralogist*, **70**, 149-158.
- DOKKO, P.C., PASK, J.A. y MAZDIYASNI, K.S. (1977). "High-temperature mechanical properties of mullite under compression". *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (3-4) 150-155.
- DUNCAN, J.F. y MacKENZIE, K.J.D. (1969). "Kinetics and mechanism of high-temperature reactions of kaolinite minerals". *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (2) 74-77.
- DURAND, A.I. e IPIÑA, S.L. (1994). "Introducción a la teoría de la probabilidad y la inferencia estadística". Ed. Rueda, Madrid.
- ENZO, S., FAGHERAZZI, G., BENEDETTI, A. y POLIZZI, S. (1988). "A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology." *J. Appl. Cryst.*, **21**, 536-542.
- EPICIER, T. O'KEEFE, M.A. y THOMAS, G. (1990). "Atomic imaging of 3:2 mullite". *Acta Cryst.*, **A46**, 948-962.
- EPICIER, T. (1991). "Benefits of high-resolution electron microscopy for the structural characterization of mullites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2359-66.
- ERGUN, S. (1968). "Direct method for unfolding convolution products. Its application to X-ray scattering intensities". *J. Appl. Cryst.*, **1**, 19-23.
- GALÁN, E. y MIRETE, S. (1979). "Introducción a los minerales de España". IGME. Madrid, 416 pp.
- GANGULEE, A. (1974). "Separation of the particle size and microstrain in the Fourier coefficients of a single diffraction profile". *J. Appl. Cryst.*, **7**, 434-439.
- GANI, M.S.J. y McPHERSON, R. (1977). "Crystallization of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses". *J. Aust. Ceram. Soc.*, **13** (2) 21-23.
- GEINAERT, G. (1979). "Argiles kaolinitiques et leur valorisation". *Ind. Cer.*, **729** (6) 425-431.
- GELSDORF, G., MÜLLER-HESSE, H. y SCHWIETE, H.E. (1961). "Formation of mixed crystals in mullites and mullite-type compounds". *Sprechsaal*, **94** (19) 502-508.
- GERARDIN, C., SUNDARESAN, S., BENZIGER, J. y NAVROTSKY, A. (1994). "Structural investigation and energetics of mullite formation from sol-gel precursors". *Chem. Mater.*, **6**, 160-170.
- GHATE, B.B., HASSELMAN, D.P.H. y SPRIGGS, R.M. (1973). "Synthesis and characterization of high purity, fine grained mullite". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **52** (9) 670-672.
- GLASS, H.D. (1954). "High-temperature phases from kaolinite and halloysite". *American Mineralogist*, **39**, 193-207.
- GRIM, R.E. y BRADLEY, W.F. (1948). "Rehydration and dehydration of the clay minerals". *American Mineralogist*, **33**, 50-59.

- GRIM, R.E. (1968). "Clay Mineralogy". McGraw Hill, New York.
- GROFCSIK, J. y TAMAS, F. (1961). "Mullite: its structure, formation and significance" Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences. Budapest, Hungary.
- HALDER, N.C. y WAGNER, C.N.J. (1966). *Adv. X-Ray Anal.*, **9**, 91-102.
- HALL, M.M. JR., VEERARAGHAVAN, V.G., RUBIN, H. y WINCHELL, P.G. (1977). "The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions". *J. Appl. Cryst.*, **10**, 66-68.
- HAMANO, K., NAKAGAWA, Z., CUN-JI, G. y SATO, T. (1985). "Formation process of mullite from kaolin minerals and various mixtures". pp. 37-49 en: *Mullite*. Edited by S. Somiya. Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, Japan.
- HARTMAN, P. y PERDOK, W.G. (1952). *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* B55, 134. en: *Forma y estructura de los cristales*. J. Garrido (Alhambra, 1973).
- HARTMAN, P. y PERDOK, W.G. (1955). *Acta Cryst.*, **8**, 49, 521. en: *Forma y estructura de los cristales*. J. Garrido (Alhambra, 1973).
- HAWKES, W.H. (1962). "The production of synthetic mullite". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61**, 689-703.
- HILL, R.J. (1993). "Data collection strategies: fitting the experiment to the need". en: *The Rietveld Method* (IUCr Monograph.). Edited by R.A. Young, Oxford Science Publications.
- HINCKLEY, D.N. (1963). "Variability in 'Crystallinity' Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina". *Clays Clay Miner.*, **11**, 229-235.
- HOFFMAN, D.W., ROY, R. y KOMARNEMI, S. (1984). "Diphasic xerogels, a new class of materials: phases in the system $Al_2O_3-SiO_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (7) 468-471.
- HOWARD, S.A. y PRESTON, K.D. (1989). "Profile fitting of powder diffraction patterns". en: *Modern Powder Diffraction*. Reviews in Mineralogy, vol. 20. Ed. by P.H. Ribbe. Miner. Soc. of America.
- HUANG, T.C. y PARRISH, W. (1975). "Accurate and rapid reduction of experimental X-ray data". *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123-124.
- HULING, J.C. y MESSING, G.L. (1989). "Hybrid gels for homoepitactic nucleation of mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (9) 1725-1729.
- HYSLOP, J.F. y ROOKSBY, H.P. (1928). "Effect of heat on crystalline break-up of kaolin". *Trans. Ceram. Soc.*, **27** (2) 93-96; *Ceram. Abstr.*, **7** (10) 719.
- INSLEY, H. y EWELL, R.H. (1935). "Thermal behavior of kaolin minerals". *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **14**, 615-627.
- ISMAIL, M.G.M.U., NAKAI, Z. y SOMIYA, S. (1987). "Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by the sol-gel method." *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C-7-C-8.

- IWAI, S., TAGAI, M. y SHIMAMUNE, T. (1971). "Procedure for dickite structure modification by dehydration". *Acta Cryst.*, **B27** (1) 248-50.
- JI, N., LEBRUN, J.L. y SAINFORT, P. (1993). "Broadened X-ray diffraction profile analysis of cold-rolled commercial aluminum and Al-Mg alloys". Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (Enschede, 1992), Materials Science Forum, Vol. 133-136, 537-542.
- JOHNS, W.D. (1953). "High-temperature phase changes in kaolinite". *Mineral. Mag.*, **30**, 186-198.
- JOHNSON, S.M. y PASK, J.A. (1982). "Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **61** (8) 838-842.
- JONES, R.C. (1989). "A computer technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition". en: *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. CMS Workshop Lectures, vol. 1. Edited by D.R. Pevear & F.A. Mumpton. Clay Minerals Society (Colorado, USA).
- JOUENNE, C.A. (1975). "Traité de ceramiques et materiaux mineraux". Ed. Septima, Paris.
- KANZAKI, S., TABATA, H., KUMAZAWA, T. y OHTA, S. (1985). "Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1), C-6-C-7.
- KEIJSER, TH.H. DE, LANGFORD, J.I., MITTEMEIJER, E.J. y VOGELS, A.B.P. (1982). "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 308-14.
- KEIJSER, TH.H. DE, MITTEMEIJER, E.J. y ROZENDAAL, H.C.F. (1983). "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures". *J. Appl. Cryst.*, **16**, 309-316.
- KELLER, W.D. y HAENNI, R.P. (1978). "Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites". *Clays Clay Miner.*, **26** (6) 384-396.
- KEYSER, W.L. DE (1965). "Reactions at the point of contact between SiO_2 and Al_2O_3 ". pp. 243-57 en: *Science of Ceramics*, 2. Edited by G.H. Stewart. Academic Press, London.
- KHATTAK, C.P. y COX, D.E. (1977). "Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ ". *J. Appl. Cryst.*, **10**, 405-11.
- KLEBER, W. (1970). "An introduction to crystallography". VEB Verlag Technik, Berlin.
- KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E. (1974). "X-ray diffraction procedures". John Wiley & Sons.
- KLUG, F.J., PROCHAZKA, S. y DOREMUS, R.H. (1987). "Alumina-silica phase diagram in the mullite region". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10) 750-759.
- KOMARNEMI, S., SUWA, Y. y ROY, R. (1986). "Application of compositionally diphasic xerogels for enhanced densification: The system Al_2O_3 - SiO_2 ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7) C-155-C-156.

- KÜHNEL, R.A., SCHMIT, C.R., EYLANDS, K.E. y McCARTHY, G.J. (1993). "Comparison of the pyrometamorphism of clayey rocks during underground coal gasification and firing of structural ceramics". *Applied Clay Science*, **8**, 129-146.
- LaMER, V.K. y DINEGAR, R.H. (1950). "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols". *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (11) 4847-54.
- LANGFORD, J.I. (1978). "A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function". *J. Appl. Cryst.*, **11**, 10-14.
- LANGFORD, J.I. y LOUËR, D. (1982). "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with cylindrical crystallites". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 20-26.
- LANGFORD, J.I., LOUËR, D., SONNEVELD, E.J. y VISSER, J.W. (1986). "Applications of total pattern fitting to a study of crystallite size and strain in zinc oxide powder". *Powder Diffraction*, **1** (3) 211-221.
- LANGFORD, J.I. (1989). "User's manual to program PROFIT". Physics Department, University of Birmingham.
- LANGFORD, J.I., BOULTIF, A., AUFRÉDIC, J.P. y LOUËR, D. (1993). "The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystallite size and stacking faults in ex-oxalate zinc oxide". *J. Appl. Cryst.*, **26**, 22-33.
- LAPHAM, R., BARNES, J., DOWNEY, W. y FINKELMAN, R. (1980). "Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania". *Commonwealth of Eastern Pennsylvania Min. Res. Report*, **78**, 82 pp.
- LeBAIL, A y LOUËR, D. (1978). "Smoothing and validity of crystallite-size distributions from X-ray line-profile analysis". *J. Appl. Cryst.*, **11**, 50-55.
- LEONARD, A.J. (1977). "Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence". *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1-2) 37-43.
- LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R. y McMURDIE, H.F. (1964). Fig. 407 (Al₂O₃-SiO₂-K₂O ternary phase diagram) en: *Phase Diagrams for Ceramists*. Edited by M.K. Reser. American Ceramic Society, Columbus, OH.
- LI, D.X. y THOMSON, W.J. (1990). "Mullite formation kinetics of a single-phase gel". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (4) 964-69.
- LI, D.X. y THOMSON, W.J. (1991). "Effects of hydrolysis on the kinetics of high-temperature transformations in aluminosilicate gels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3), 574-78.
- LI, D.X. y THOMSON, W.J. (1991b). "Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2382-87.
- LIETARD, P. (1977). "Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques et morphologiques des kaolins". Tesis doctoral. Ecole National Supérieur de Géologie Appliquée et Prospection Minière (Nancy, Francia).

- LIU, K.C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J.S. y AZA, S. DE (1991). "Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction sintering of kaolinite-alumina mixtures". pp. 177-86 en: *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Science Publishers, London, U.K.
- LIU, K.C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J.S. y AZA, S. DE (1994). "Time-Temperature-Transformation curves for kaolinite- α -alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (6) 1545-52.
- LOCSEI, B.P. (1968). "Possible technical developments in the manufacture of fireclay refractory materials: III, Mechanisms of the synthesis of mullite in the system kaolinite-aluminum fluoride". *Keram. Z.*, 362-367.
- LOHRE, W. y URBAN, H. (1960). "Contribution to the morphology of mullite". *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **37** (6) 249-51.
- LÓPEZ-AGUAYO, F., GALÁN, E. y MARTÍN-VIVALDI, J.L. (1974). "Occurrence of mullite in the sedimentary Utrillas facies (Teruel, Spain)". *Bull. Grou. Fran. Arg.*, **26**, 263-275.
- LOUËR, D., WEIGEL, D. y LOUBOUTIN, R. (1969). "Méthode directe de correction des profils de raies de diffraction des rayons X. I. Méthode numérique de déconvolution". *Acta Cryst.*, **A25**, 335-338.
- LOUËR, D., AUFRÉDIC, J.P., LANGFORD, J.I., CIOSMAK, D. y NIEPCE, J.C. (1983). "A precise determination of the shape, size and distribution of size of crystallites in zinc oxide by X-ray line-broadening analysis". *J. Appl. Cryst.*, **16**, 183-191.
- LOUËR, D., VARGAS, R. y AUFRÉDIC, J.P. (1984). "Morphological analysis and growth of crystallites during annealing of ZnO". *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (2) 136-141.
- LOUËR, D. y LANGFORD, J.I. (1988). "Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, **21**, 430-437.
- LOUËR, D. (1989). "Some general aspects and recent applications of powder diffraction". *Bol. Soc. Castellonense de Cultura*, **LXV** (IV) 527-551.
- LOUËR, D. (1993). "State-of-the art powder diffraction applications with conventional sealed-tube X-ray sources". Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (Enschede, 1992), Materials Science Forum, Vol. 133-136, 7-24.
- MacKENZIE, K.J.D., BROWN, I.W.M., MEINHOLD, R.H. y BOWDEN, M.E. (1985). "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (6) 293-97.
- MAH, T. y MAZDIYASNI, K.S. (1983). "Mechanical properties of mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10) 699-703.
- MAJUMDAR, A.J. y WELCH, J.H. (1963). "New data on synthetic mullite". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62** (8) 603-13.

- MALMROS, G. y THOMAS, J.O. (1977). "Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data." *J. Appl. Cryst.*, **10**, 7-11.
- MARQUARDT, D.W. (1963). "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters." *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431-441.
- HASTINGS, J.B., THOMLINSON, W. y COX, D.E. (1984). "Synchrotron X-ray powder diffraction". *J. Appl. Cryst.*, **17**, 85-95.
- MAZDIYASNI, K.S. y BROWN, L.M. (1972). "Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite)". *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11) 548-552.
- McATEE, J.L. y MILLIGAN, W.O. (1950). "X-ray diffraction examination of synthetic mullite". *Tex. J. Sci.*, **2**, 200-205.
- McCONNELL, J.D.C. y FLEET, S.G. (1970). "Electron optical study of the thermal decomposition of kaolinite". *Clay Minerals*, **8**, 279-290.
- McGEE, T.D. y WIRKUS, C.D. (1972). "Mullitization of alumino-silicate gels". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **51** (7) 577-581.
- MENG, G.-Y. y HUGGINS, R.A. (1983). "A new chemical method for preparation of both pure and doped mullite". *Mat. Res. Bull.*, **18**, 581-588.
- MESSING, G.L., ZHANG, S.-C. y JAYANTHI, G.V. (1993). "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (11) 2707-26.
- METCALFE, B.L. y SANT, J.H. (1975). "The synthesis, microstructure and physical properties of high purity mullite". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74** (6) 193-201.
- MIGNOT, J. y RONDOT, D. (1975). *Acta Metallurgica*, **23**, 1321-24.
- MIGNOT, J. y RONDOT, D. (1977). "Utilisation de methodes d'approximation pour l'etude des coefficients du developpement en series de Fourier des raies de diffraction X". *Acta Cryst.*, **A33**, 327-333.
- MITRA, G.B. (1963). "Structure defects in kaolinite". *Z. Kristallogr.*, **119**, 161-175.
- MIZUNO, M. (1991). "Microstructure, microchemistry, and flexural strength of mullite ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (12) 3017-22.
- MORIMOTO, N., NAKAJIMA, Y. y KITAMURA, M. (1990). "Modulated structure and vacancy ordering in mullite" en: *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions, Vol. 6, pp. 115-124. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society. Westerville, OH, 1990.
- MOYA, J.S., VALLE, J. y AZA, S. DE (1982). "The sintering behavior of an active premullite powder obtained from kandites." pp. 409-415 en: *Sintering-Theory and Practice*, Proc. of the 5th Int. Round Table Conf. on Sintering, Materials Science Monographs, Vol. 14. Edited by S. Pejovnik and M.M. Ristic. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

- MOYA, J.S., SERNA, C.J. e IGLESIAS, J.E. (1985). "On the formation of mullite from kandites". *J. Mater. Sci.*, **20**, 32-36.
- MOYA, J.S. y AZA, S. DE (1988). "Equilibrium diagrams. A tool for designing new ceramics". *Science of Ceramics*, **14**, 27-40.
- MURRAY H.H. y LYONS, S.C. (1956). "Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite". *Clays Clay Miner.*, **4**, 31-40.
- NADEAU, P.H., TAIT, J.M., McHARDY, W.J. y WILSON, M.J. (1984). "Interstratified X-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles". *Clay Miner.*, **19**, 67-76.
- NAKAJIMA, Y. y RIBBE, P. (1981). "Twinning and superstructure of Al-rich mullite". *American Mineralogist*, **66**, 142-147.
- NANDI, R.K. y SEN GUPTA, S.P. (1978). "The analysis of X-ray diffraction profiles from imperfect solids by an application of convolution relations." *J. Appl. Cryst.*, **11**, 6-9.
- NEMECZ, E. (1981). "Clay Minerals". Akadémiai Kiadó, Budapest, 547 pp.
- NEUHAUS, A. y RICHARTZ, W. (1958). "Artificial growing of single crystals of mullite and the phase relationships encountered". *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **35** (4) 108-16.
- NISKANEN, E. (1964). "Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals". *American Mineralogist*, **49**, 705-714.
- NORTON, F.H. (1968). "Refractories". 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- OKADA, K., OTSUKA, N. y OSSAKA, J. (1986). "Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (10) C-251-C-253.
- OKADA, K. y OTSUKA, N. (1988). "Chemical composition change of mullite during formation process". *Science of Ceramics*, **14**, 497-502.
- OKADA, K. y OTSUKA, N. (1989). "Synthesis of mullite whiskers by vapor-phase reaction". *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1052-54.
- OKADA, K. y OTSUKA, N. (1990). "Formation process of mullite." en: *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions, Vol. 6, pp. 375-387. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society. Westerville, OH, 1990.
- OKADA, K., OTSUKA, N. y SOMIYA, S. (1991). "Review of mullite synthesis routes in Japan". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10) 1633-1640.
- OKADA, K. y OTSUKA, N. (1991). "Synthesis of mullite whiskers and their application in composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2414-18.
- OSSAKA, J. (1961). "Tetragonal mullite-like phase from co-precipitated gels". *Nature*, **191** (4792) 1000-1001.

- PAMPUCH, R. (1965). "Infrared study of thermal transformations of kaolinite and the structure of metakaolinite". *Pr. Mineral.*, **6**, 53-70.
- PARMELEE, C.W. y RODRÍGUEZ, A.R. (1942). "Catalytic mullitization of kaolinite by metallic oxides". *J. Am. Ceram. Soc.*, **25** (1) 1-10.
- PARRISH, W., HUANG, T.C. y AYERS, G.L. (1976). "Profile fitting: a powerful method of computer X-ray instrumentation and analysis". *Trans. of the Amer. Cryst. Assoc.*, **12**, 55-73.
- PASK, J.A., ZHANG, X.W., TOMSIA, A.P. y YOLDAS, B.E. (1987). "Effect of sol-gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the α -Al₂O₃-SiO₂ system". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10) 704-707.
- PASK, J.A. (1990). "Critical review of phase equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ system". en: *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions, Vol. 6, pp. 1-13. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society. Westerville, OH, 1990.
- PASK, J.A. y TOMSIA, A.P. (1991). "Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2367-73.
- PERCIVAL, H.J., DUNCAN, J.F. y FOSTER, P.K. (1974). "Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra". *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (2) 57-61.
- PERRY, G.S. (1973). "Microwave dielectric properties of mullite". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **72**, 279-283.
- PLANÇON, A. y ZACHARIE, C. (1990). "An expert system for the structural characterization of kaolinites". *Clay Minerals*, **25** (3), 249-260.
- PLEVERT, J. (1990). "Diffraction des rayons X par les solides polycristallins. Aspects méthodologiques de la diffractometrie sequentielle et analyses structurale et microstructurale de solides inorganiques". Tesis doctoral, Universidad de Rennes (Francia).
- PROCHAZKA, S. y KLUG, F.J. (1983). "Infrared-transparent mullite ceramic". *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (12) 874-880.
- RANGE, K.J., RANGE, A. y WEISS, A. (1969). "Fire-clay, a kaolinite or fire-clay mineral?". Proc. Int. Clay Conf., Tokio, pp. 3-15.
- RICHARDSON, H.M. (1951). "Phase changes which occur on heating kaolin clays". en: *X-ray Identification and Structures of Clay Minerals*, cap. III, pp. 76-85, Mineralogical Society of Great Britain Monograph.
- RIETVELD, H.M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71.
- RIETVELD, H.M. (1967). "Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.*, **22**, 151-152.

- RODRIGO, P.D. y BOCH, P. (1985). "High-purity mullite ceramics by reaction sintering". *Int. J. High. Technol. Ceram.*, **1**, 3-30.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1989). "El método de Rietveld: análisis estructural en difracción por muestras policristalinas". *Bol. Soc. Castellonense de Cultura*, LXV (IV) 571-609.
- ROOKSBY, H.P. y PARTRIDGE, J.H. (1939). "X-ray study of natural and artificial mullites", *J. Soc. Glass Technol.*, **23** (100) 338-46T.
- ROSSINI, A.R., ARAZI, S.C. y KRENKEL, T.G. (1970). "Mullitization of mixtures of kaolinitic clay and aluminum hydroxides". *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **9**, 579-591.
- ROY, R. y OSBORN, E.F. (1954). "The system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ". *Am. Mineral.*, **39** (11-12) 853-885.
- ROY, R., ROY, D.M. y FRANCIS, E.E. (1955). "New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (6) 198-205.
- SAALFELD, H. y GUSE, W. (1981). "Structure refinement of 3:2 mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)". *Neues Jahrb. Mineral Monatsh.*, **4**, 145-150.
- SACKS, M.D. y PASK, J.A. (1978). "Sintering of mullite". pp. 193-203 en: *Processing of Crystalline Ceramics*, Materials Science Research, Vol. II. Edited by H. Palmour, R.F. Davis y T.M. Hare. Plenum, New York.
- SACKS, M.D., LEE, H.W. y PASK, J.A. (1990). "A Review of Powder Preparation Methods and Densification Procedures For Fabricating High Density Mullite". en: *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions, Vol. 6, pp. 167-207. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society. Westerville, OH, 1990.
- SADANAGA, R., TOKONAMI, M. y TAKÉUCHI, Y. (1962). "The structure of mullite, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ and its relationship with the structures of sillimanite and andalusite". *Acta Cryst.*, **15**, 65-68.
- SAEGUSA, K., RHINE, W.E. y BOWEN, H.K. (1993). "Effect of composition and size of crystallite on crystal phase in lead barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (6) 1505-12.
- SAINZ, M.A. y CABALLERO, A. (1993). "Microstructural evolution of mullite during thermal transformation of kyanite". Proceedings of the Third European Ceramic Society Conference, V. 1, pp. 857-862. Edited by P. Durán and J.F. Fernández.
- SÁNCHEZ-SOTO, P.J., MACIAS, M. y PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. (1993). "Effects of mechanical treatment on X-ray diffraction line broadening in pyrophyllite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1) 180-84.
- SANZ, J., MADANI, A., SERRATOSA, J.M., MOYA, J.S. y AZA, S. DE (1988). "Aluminum-27 and silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance study of the kaolinite-mullite transformation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (10) C-418-C-421.
- SCHERRER, P. (1918). *Gött. Nachr.*, **2**, 98.

- SCHNEIDER, H. (1987). "Temperature-dependent iron solubility in mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (3) C-43-C-45.
- SCHNEIDER, H. y RYMON-LIPINSKI, T. (1988). "Occurrence of pseudotetragonal mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (3) C-162-C-164.
- SCHOENING, F.R.L. (1965). "Strain and particle size values from X-ray line breadths". *Acta Cryst.*, **18**, 975-976.
- SCHÜLLER, K.H. y KROMER, H. (1976). "Primary mullite as a pseudomorph after kaolinite". Proc. of the Int. Clay Conf. (Mexico, 1975), pp. 533-538. Edited by S.W. Bailey, Applied Publishing, Wilmette, III.
- SHEPHERD, E.S., RANKIN, G.A. y WRIGHT, W. (1909). "The binary systems of alumina and silica, lime and magnesia". *Am. J. Sci.*, **28**, 301.
- SKINNER, P. (1971). "The selection of refractory raw materials". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **71**, 149-152.
- SLAUGHTER, M. y KELLER, W.D. (1959). "High-temperature phases from impure kaolin clays". *Bull. Am. Ceram. Soc.* **38** (12) 703-707.
- SMITH, L.P. (1934). *Phys. Rev.*, **46**, 343-351.
- SNYDER, R.L. (1993). "Analytical profile fitting of X-ray powder diffraction profiles in Rietveld analysis". en: *The Rietveld Method* (IUCr Monograph.). Edited by R.A. Young, Oxford Science Publications.
- SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M. y YAMAGUCHI, T. (1985). "Hydrothermal processing of mullite powders from alkoxides". pp. 63-87 en: *Mullite*. Edited by S. Somiya. Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, Japan.
- SOMIYA *et al.*, (1990): *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions, Vol. 6. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society. Westerville, OH, 1990.
- SONUPARLAK, B., SARIKAYA, M. y AKSAY, I.A. (1987). "Spinel phase formation during the 980 °C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (11) 837-842.
- SRIKRISHNA, K., THOMAS, G., MARTÍNEZ, R., CORRAL, M.P., AZA, S. DE y MOYA, J.S. (1990). "Kaolinite-mullite reaction series: A TEM study". *J. Mater. Sci.*, **25**, 607-12.
- STOKES, A.R. y WILSON, A.J.C. (1944). *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **40**, 197. y *Proc. Phys. Soc.*, **56**, 174.
- STOKES, A.R. (1948). *Proc. Phys. Soc. London*, **61**, 382.
- SUNDARESAN, S. y AKSAY, I.A. (1991). "Mullitization of diphasic aluminosilicate gels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2388-92.

- SUWA, Y., ROY, R. y KOMARNEMI, S. (1985). "Lowering crystallization temperatures by seeding in structurally diphasic Al_2O_3 -MgO xerogels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (9) C-238-C-240.
- TAUPIN, D. (1973). "Automatic peak determination in X-ray powder patterns". *J. Appl. Cryst.*, **6**, 266.
- TAYLOR, W.H. (1928). "The structure of sillimanite and mullite". *Z. Krist.*, **68**, 503-521.
- TAYLOR, W.H. (1932). "Structure of sillimanite and related materials". *J. Soc. Glass. Technol.*, **16** (62) 111-20T.
- TCHOUBAR, C., PLANÇON, A., BEN BRAHIM, J., CLINARD, C. y SOW, C. (1982). "Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées". *Bull. Minéral.*, **105**, 477-491.
- THOMPSON, P., COX, D.E. y HASTINGS, J.B. (1987). "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 ". *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79-83.
- TOKONAMI, M., NAKAJIMA, Y. y MORIMOTO, N. (1980). "The diffraction aspect and a structural model of mullite, $\text{Al}[\text{Al}_{(1+2x)}\text{Si}_{(1-2x)}]\text{O}_{(3-x)}$ ". *Acta Cryst.*, **A36**, 270-276.
- TRÖMEL, G., OBST, K.H., KONOPICKY, K., BAUER, H. y PATZAK, I. (1957). "Investigations in the system SiO_2 - Al_2O_3 ". *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **34**, (12) 397-402.
- TSCHEISCHWILI, L., BÜSSEM, W. y WEYL, W. (1939). "Metakaolin". *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **20**, 249-276.
- TUMMALA, R.R. (1991). "Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (5) 895-908.
- TURNER, C.W. (1991). "Sol-gel process. Principles and applications". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **70** (9), 1487-90.
- VAN BERKUM, J.G.M., VERMEULEN, A.C., DELHEZ, R., DE KEIJSER, TH.H. y MITTEMEIJER, E.J. (1993). "Fourier methods for separation of size and strain broadening (validity of the Warren-Averbach and alternative analyses)". Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (Enschede, 1992), Materials Science Forum, Vol. 133-136, 77-82.
- VAN OLPHEN, H. y FRIPIAT, J.J. (1975). "Data Handbook for clay materials and other nonmetallic minerals". Pergamon Press. pp. 72-80.
- VARGAS, R., LOUËR, D. y LANGFORD, J.I. (1983). "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with hexagonal crystallites". *J. Appl. Cryst.*, **16**, 512-18.
- WAGNER, C.N.J. y AQUA, E.N. (1964). *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 46-65.
- WAHL, F.M. (1962). "Effect of impurities on kaolinite transformations as examined by high-temperature X-ray diffraction". Advances in X-ray Analysis. 10th Conf., pp. 264-275, Plenum Press, New York.

- WAHL, F.M. y GRIM, R.E. (1964). "High-temperature D.T.A. and X-ray diffraction studies of reactions". Proc. of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals. pp. 69-81. Pergamon Press, New York.
- WARREN, B.E. y AVERBACH, B.L. (1950). "The effect of cold-work distortion on X-ray patterns". *J. Appl. Phys.*, **21**, 595-599.
- WARREN, B.E. y AVERBACH, B.L. (1952). *J. Appl. Phys.*, **23**, 497.
- WARREN, B.E. (1969). "X-ray diffraction". Addison-Wesley, Reading (MA).
- WEI, W. y HALLORAN, J.W. (1988). "Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7) 581-587.
- WERTHEIM, G.K., BUTLER, M.A., WEST, K.W. y BUCHANAN, D.N.E. (1974). *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, 1369-71.
- WILSON, A.J.C. (1962). "X-ray optics". (2nd ed.) Methuen, London.
- WILSON, A.J.C. (1963). "Mathematical theory of X-ray powder diffractometry". Centrex. Eindhoven.
- WILL, G., PARRISH, W. y HUANG, T.C. (1983). "Crystal-structure refinement by profile fitting and least-squares analysis of powder diffractometry data". *J. Appl. Cryst.*, **16**, 611-622.
- WILLIAMSON, G.K. y HALL, W.H. (1953). "X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram". *Acta Metallurgica*, **1**, 22-31.
- YOLDAS, B.E. (1980). "Microstructure of monolithic materials formed by heat treatment of chemically polymerized precursors in the Al₂O₃-SiO₂ binary". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **59** (4) 479-483.
- YOUNG, R.A., GERDES, R.J. y WILSON, A.J.C. (1967). "Propagation of some systematic errors in X-ray line profile analysis". *Acta Cryst.*, **22**, 155-162.
- YOUNG, R.A. y WILES, D.B. (1982). "Profile shape functions in Rietveld refinements". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430-438.

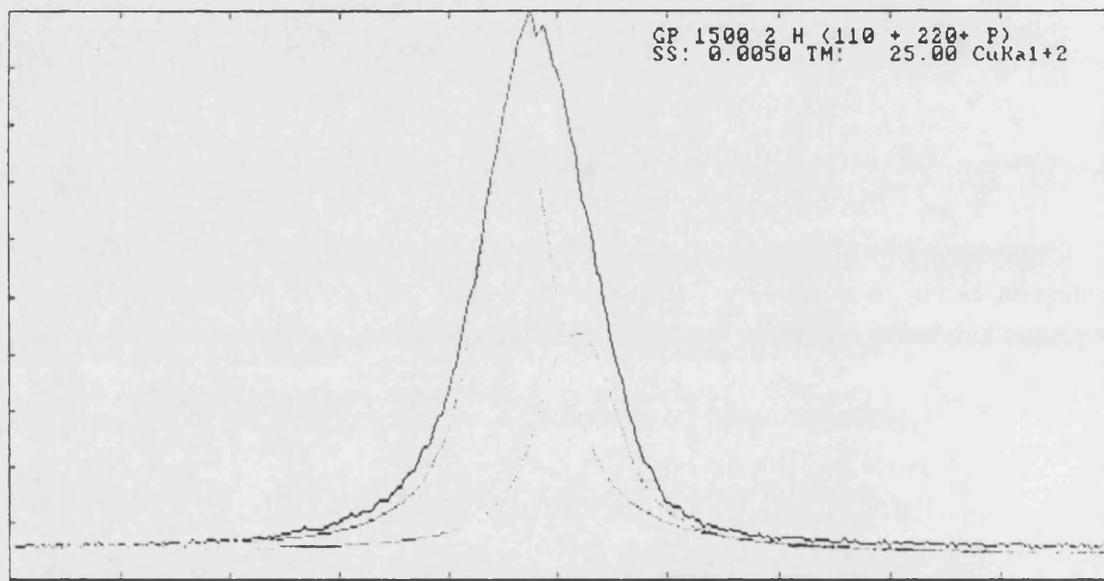
ANEXOS

Como complemento de la información presentada en esta memoria, y fundamentalmente con el fin de ilustrar mediante algunos ejemplos prácticos el manejo de los programas empleados, se ofrece la siguiente documentación:

1. Salida de datos del programa FIT.
2. Salida de datos del programa WIN-CRYSIZE.
3. Ejemplo de aplicación del programa CELREF.
4. Entrada de datos del programa SHAPE.
5. Entrada de datos del programa ATOMS.
6. Referencias de las principales fichas JCPDS utilizadas en el análisis mineralógico de las muestras estudiadas.
7. Fundamentos teóricos de ANOVA.

* * *

ANEXO 1. Ejemplo de salida de datos del programa FIT
(corresponde a las muestras GPP1, CAC3 y CI-R)



< 32.500 X : 2theta Y : 11543. Linear Rel. 5.38 % 34.000 >
 Function Count K-alpha2 Positions Exponents Background U.relax. Params.
 PS.VOIGT 1 peaks .52 Adjusted none Adjusted 1.0 5

Function Count K-alpha2 Positions Exponents Background U.relax. Params.
 PS.VOIGT 1 peaks .52 Adjusted none Adjusted 1.0 5

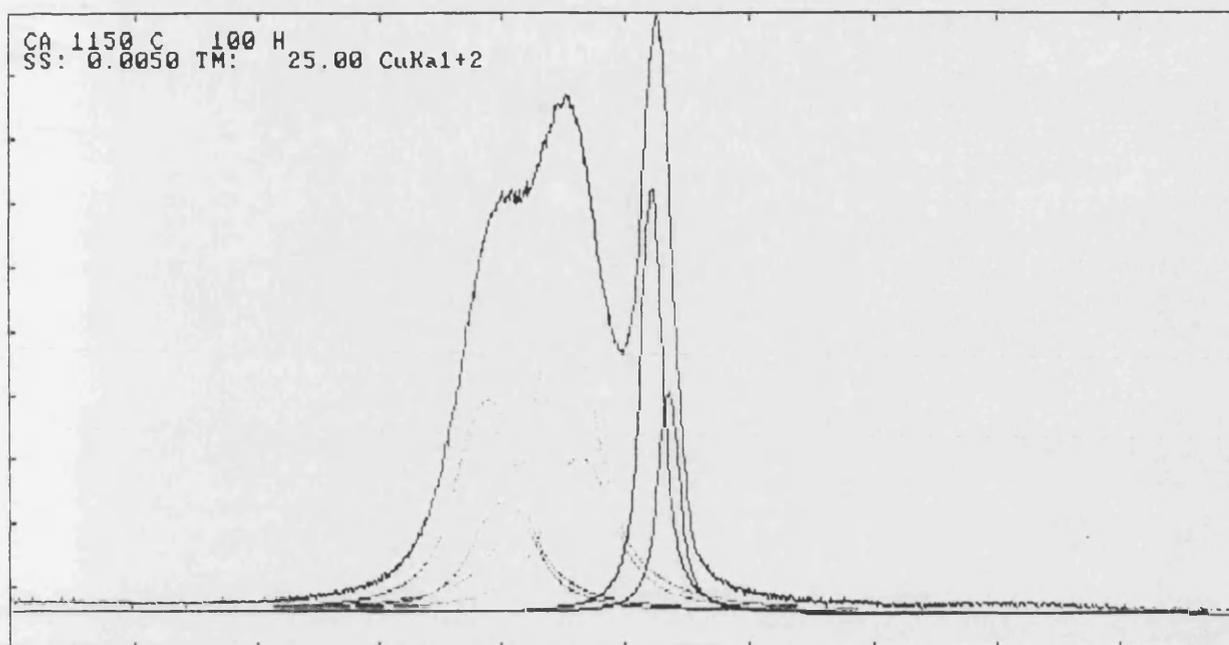
PEAK	POSITION	HEIGHT	FWHM	AREA
Nb	2-th	d	2-th	(Norm.)
1	33.194	2.69676	0.1345	64.91
k-a2	33.279		181.64	33.75

Backgr.:
 left 32.500 2.75275 24.350
 right 34.000 2.63466 20.347

Normal. Mean Error: 7.0133 cps
 Reliability : 5.376 %
 RI : 0.000132 %

Statistics:
 5 iterations for 1 peaks on 301 steps

Elapsed time: 0 minutes 0.11 seconds



< 24.000 X : 2theta Y : 19074. Linear Rel. 4.47 % 29.000 >
 Function Count K-alpha2 Positions Exponents Background U.relax. Params.
 PS.VOIGT 3 peaks .52 Adjusted none Adjusted 1.0 11
 init.

Sample: CA 1150 C 100 H
 Data file: A:\C-1150\CAC3XZ.RAW

21-Apr-1995 10:45:26

Function Count K-alpha2 Positions Exponents Background U.relax. Params
 PS.VOIGT 3 peaks .52 Adjusted none Adjusted 1.0 11
 init.

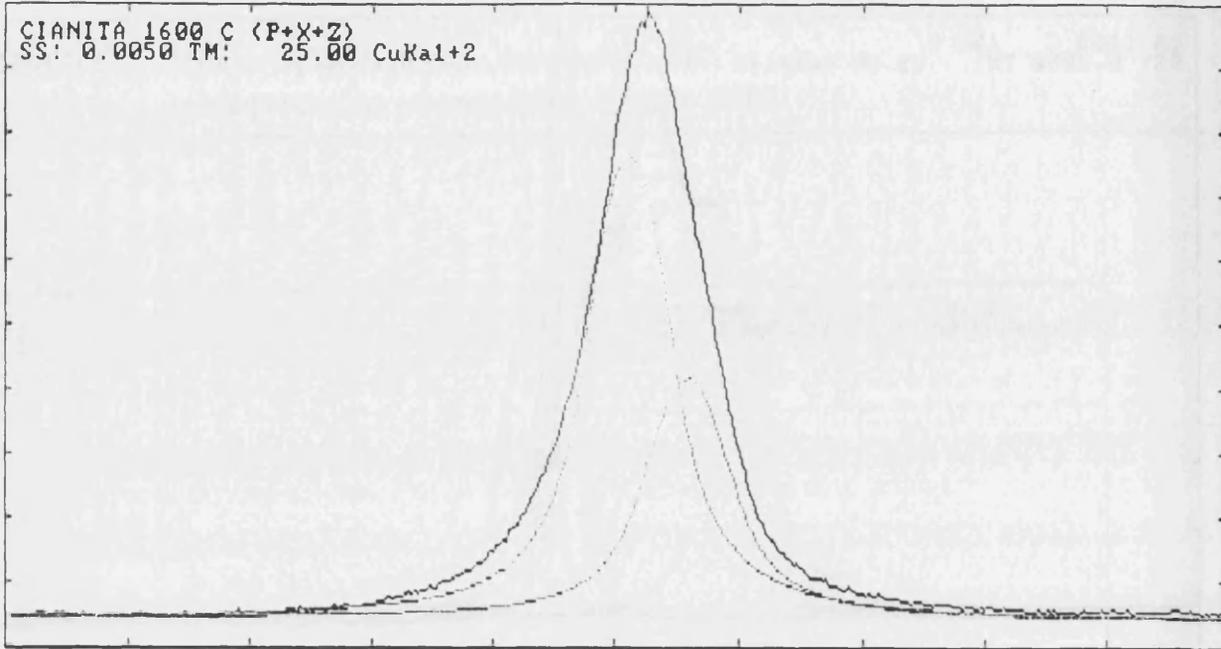
PEAK Nb	POSITION 2-th	d	HEIGHT Cps	FWHM 2-th	AREA (Norm.)
1	25.945	3.43142	254.87	0.3121	111.32
k-a2	26.011		132.53		57.89
2	26.251	3.39209	357.06	0.3293	164.43
k-a2	26.318		185.67		85.51
3	26.606	3.34768	507.41	0.1026	74.55
k-a2	26.673		263.85		38.76

Backgr.:
 left 24.000 3.70494 48.833
 right 29.000 3.07652 43.929

Normal. Mean Error: 9.5527 cps
 Reliability : 4.475 %
 RI : 0.00211 %

Statistics:
 15 iterations for 3 peaks on 1001 steps

Elapsed time: 0 minutes 0.39 seconds



< 34.300 X : 2theta Y : 18114. Linear Rel. 6.58 % 36.200>
 Function Count K-alpha2 Positions Exponents Background U.relax. Params.
 PS.VOIGT 1 peaks .52 Adjusted none Adjusted 1.0 5

Sample: CIANITA 1600 C (P+X+Z) 21-Apr-1995 11:01:15
 Data file: A:\IC\CIRIPXZ.RAW

Function	Count	K-alpha2	Positions	Exponents	Background	U.relax.	Params.
PS.VOIGT	1 peaks	.52	Adjusted	none	Adjusted	1.0	5

PEAK Nb	POSITION 2-th	POSITION d	HEIGHT Cps	FWHM 2-th	AREA (Norm.)
1	35.273	2.54245	520.61	0.1570	113.38
k-a2	35.363		270.72		58.96

Backgr.:
 left 34.300 2.61230 34.154
 right 36.200 2.47943 30.896

Normal. Mean Error: 12.425 cps
 Reliability : 6.577 %
 RI : 0.00257 %

Function	Count	K-alpha2	Positions	Exponents	Background	U.relax.	Params.
GAUSS	1 peaks	.52	Adjusted	none	Adjusted	1.0	5

PEAK Nb	POSITION 2-th	POSITION d	HEIGHT Cps	FWHM 2-th	AREA (Norm.)
1	35.271	2.54255	468.56	0.1863	92.90
k-a2	35.362		243.65		48.31

Backgr.:
 left 34.300 2.61230 48.062
 right 36.200 2.47943 49.641

Normal. Mean Error: 18.724 cps
 Reliability : 10.31 %
 RI : 0.000302 %

Function	Count	K-alpha2	Positions	Exponents	Background	U.relax.	Params.
LORENTZ	1 peaks	.52	Adjusted	none	Adjusted	1.0	5

PEAK Nb	POSITION 2-th	POSITION d	HEIGHT Cps	FWHM 2-th	AREA (Norm.)
1	35.273	2.54243	581.13	0.1315	114.74
k-a2	35.364		302.19		59.67

Backgr.:
 left 34.300 2.61230 35.180
 right 36.200 2.47943 32.374

Normal. Mean Error: 15.754 cps
 Reliability : 8.366 %
 RI : 2.633 %

ANEXO 2. Ejemplo de salida de datos del programa WIN-CRYSIZE
(corresponde a la muestra GPC1)

```

WIN-CRYSIZE Ver. 1.0      © Sigma-C GmbH 1991      Date: 04-14-95
                Siemens Analytical X-Ray Systems    Time: 17:22:20
Licensed to: Universidad Literaria, Facultad de Ciencias,
                Dr. Moliner, 50, 46100-Burjasot (Valencia)
Sample Name: DP117L-A
  
```

Input Data:

=====

```

Standard File : C:\JS\ICV-ST.PST
Sample File   : A:\MULDP2\GPC1T.DIF
Evaluation    : WARREN-AVERBACH
X-Ray Tube    : Copper
Tolerance [2T]: 0.500
  
```

Used Peak Data for Standard:

Peak- No.	2-Theta- Position	Miller Indices			Profile- Type
		h	k	l	
1	16.443	1	1	0	Split Pearson (com.)
2	33.224	2	2	0	Split Pearson (com.)

Used Peak Data for Sample:

Peak- No.	2-Theta- Position	Miller Indices			Profile- Type
		h	k	l	
1	16.358	0	0	0	Voigt I
2	33.136	0	0	0	Voigt I

Microstrains:

=====

L[nm]	Strain	L[nm]	Strain	L[nm]	Strain	L[nm]	Strain
1	0.00000	12	0.00196	23	0.00139	34	0.00126
2	0.00452	13	0.00188	24	0.00137	35	0.00128
3	0.00388	14	0.00180	25	0.00134	36	0.00129
4	0.00345	15	0.00174	26	0.00132	37	0.00130
5	0.00311	16	0.00166	27	0.00130	38	0.00132
6	0.00284	17	0.00162	28	0.00129	39	0.00134
7	0.00263	18	0.00157	29	0.00127	40	0.00135
8	0.00245	19	0.00153	30	0.00126	41	0.00138
9	0.00230	20	0.00149	31	0.00124	42	0.00140
10	0.00217	21	0.00145	32	0.00122	43	0.00141
11	0.00206	22	0.00142	33	0.00123		

Crystallite size:

=====

```

Average column length in sample:                23.0 nm
Maximum of relative frequency of column length: 12.2 nm
Width at half maximum of column
length frequency distribution:                    9.2 nm + 21.0 nm = 30.2 nm
  
```

WIN-CRYSIZE Ver. 1.0 © Sigma-C GmbH 1991 Date: 04-14-95
 Siemens Analytical X-Ray Systems Time: 17:22:21
 Licensed to: Universidad Literaria, Facultad de Ciencias,
 Dr. Moliner, 50, 46100-Burjasot (Valencia)
 Sample Name: DP117L-A

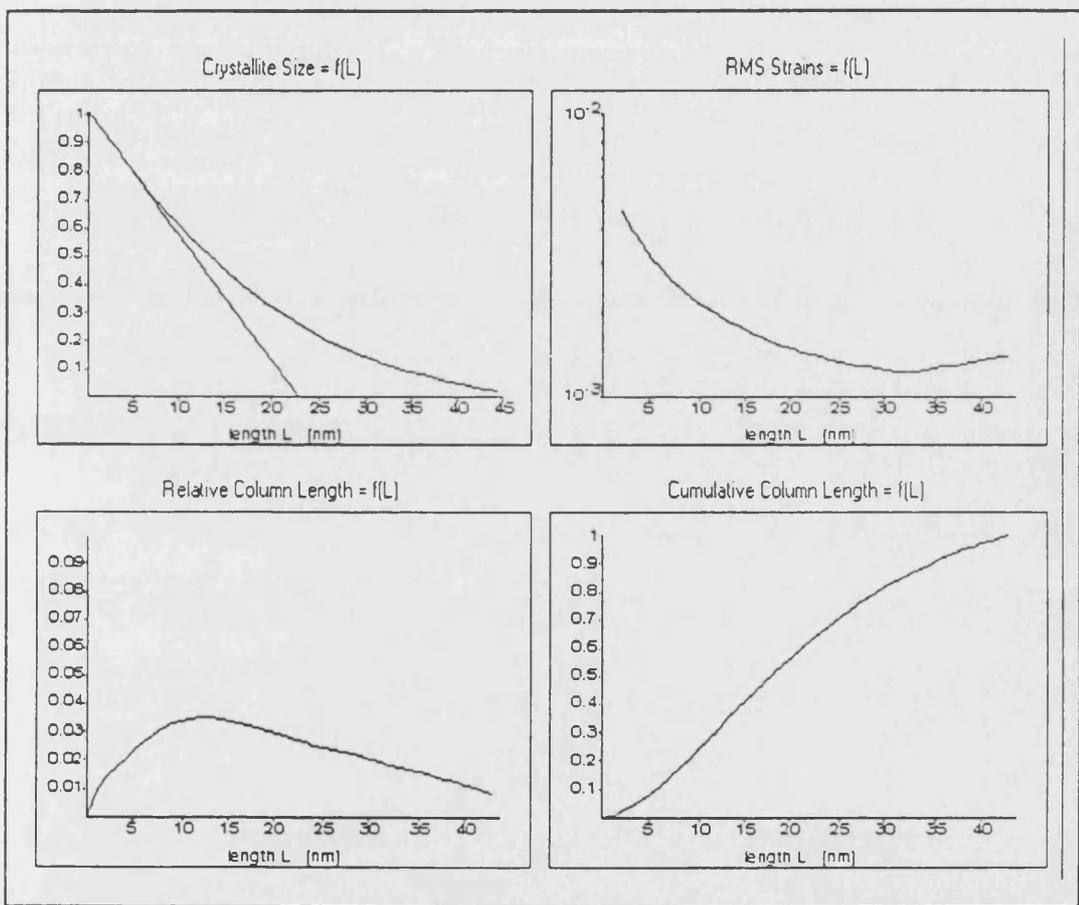
Crystallite size distribution: rel. frequency of column length
 =====

L[nm]	rel.fre.	L[nm]	rel.fre.	L[nm]	rel.fre.	L[nm]	rel.fre.
1	0.97	12	3.48	23	2.64	34	1.67
2	1.42	13	3.47	24	2.54	35	1.58
3	1.73	14	3.44	25	2.46	36	1.50
4	2.05	15	3.37	26	2.39	37	1.42
5	2.35	16	3.30	27	2.32	38	1.34
6	2.64	17	3.22	28	2.23	39	1.25
7	2.89	18	3.12	29	2.14	40	1.15
8	3.11	19	3.03	30	2.05	41	1.04
9	3.27	20	2.93	31	1.95	42	0.94
10	3.39	21	2.84	32	1.85	43	0.83
11	3.46	22	2.74	33	1.76		

Crystallite size distribution: cum. frequency of column length
 =====

L[nm]	cum.fre.	L[nm]	cum.fre.	L[nm]	cum.fre.	L[nm]	cum.fre.
1	1.0	12	30.8	23	64.9	34	88.2
2	2.4	13	34.2	24	67.4	35	89.8
3	4.1	14	37.7	25	69.9	36	91.3
4	6.2	15	41.0	26	72.3	37	92.7
5	8.5	16	44.3	27	74.6	38	94.1
6	11.2	17	47.6	28	76.8	39	95.3
7	14.1	18	50.7	29	78.9	40	96.5
8	17.2	19	53.7	30	81.0	41	97.5
9	20.4	20	56.6	31	82.9	42	98.4
10	23.8	21	59.5	32	84.8	43	99.3
11	27.3	22	62.2	33	86.5		

WIN-CRYSIZE Ver. 1.0 © Sigma-C GmbH 1991 Date: 04-14-95
 Siemens Analytical X-Ray Systems Time: 17:12:19
 Licensed to: Universidad Literaria, Facultad de Ciencias,
 Dr. Moliner, 50, 46100-Burjasot (Valencia)
 Sample Name: DP117L-A



ANEXO 3. Ejemplo de aplicación del programa CELREF
(corresponde a las muestras GPC3 y CAP1)

Mensaje acerca de CELREF:

```

PROGRAMME *** CELREF ***                7/10/78
                                         30/08/79

AUTEURS : JEAN LAUGIER & ALAIN FILMOL   20/10/78

BUTS: AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLE
      DU DECALAGE DE ZERO
      DE LA LONGUEUR D'ONDE
      A PARTIR DES ANGLES THETA DE BRAGG OBSERVES

METHODE : MOINDRES CARRS NON LINEAIRES

DONNEES : FICHER ***.CDR OU FOROS.DAT

1- CARTE COMMENTAIRE          FORMAT(16A5)

2- INDIC,IFIN                 FORMAT(21)
  INDIC : CONTRAINTE D'AFFINEMENT
         0/1/2 POUR (A,B,C INDEPENDANTS)/(A=B=C)/(A=B)
  IFIN  : NOMBRE MAXIMUM DE CYCLES D'AFFINEMENT

3- B(2),B(1)                  FORMAT(2F)
  B(2)  : LONGUEUR D'ONDE
  B(1)  : DECALAGE SYSTEMATIQUE DE ZERO

4- AF1(2),AF1(1)              FORMAT(2F)
  AF1(2) : 0/1 AFFINER (NON)/(OUI) LA LONGUEUR D'ONDE
  AF1(1) : LE DECALAGE DE ZERO

5- S(3 A 8)                   FORMAT(6F)
  S(3)  : PARAMETRE A
  S(4)  : PARAMETRE B
  S(5)  : PARAMETRE C
  S(6)  : ANGLE ALPHA
  S(7)  : ANGLE BETA
  S(8)  : ANGLE GAMMA

6- AF1(3 A 8)                 FORMAT(6F)
  AF1(3 A 8) : 0/1 POUR AFFINER (NON)/(OUI)
              LES PARAMETRES "RECIPROQUES" CORRESPONDANTS
              -----
              (AFFINER UN ANGLE RECIPROQUE => MODIFICATIONS SUR TOUS
              LES PARAMETRES DIRECTS (SYSTEME TRICLINIQUE))

7 A 7+NR- H,K,L,THETA         FORMAT(3I,F)
  ('NR' NOMBRE D'OBSERVATIONS ---) (MAX=100)
  (DERNIERE CARTE : H,K,L=0 0 0)
  H,K,L : INDICES DE MILLER
  THETA : ANGLE DE BRAGG OBSERVE

UTILISATION : .RUN CELREF(10,25)

*** ATTENTION *** IL N'EST BIEN EVIDEMMENT PAS POSSIBLE
D'AFFINER "TOUS" LES PARAMETRES A LA FOIS!!!
IL FAUT SOIT BLOQUER LA LONGUEUR D'ONDE SOIT LES
PARAMETRES DE MAILLE.

SOURCE FORTRAN : DECTAPE '0877' A.FILMOL

CHARGEMENT : LOAD CELREF.CELREF;

CE MESSAGE : .PRINT CELREF.HLP(10,25)
    
```

*Ejemplo de fichero *.dif obtenido mediante EVA (listado de picos empleado como entrada de DATOS en CELREF):*

Dump of file: A:\CELREF\GPC3.DIF (20-Nov-1994 20:47:24)
 Sample name : B125L-A (19-Apr-1992 05:58:28)
 Old file structure - converted by EVA V3.10

Wavelength 1: 1.54060

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---	-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	16.412	5.3968	251.97	43.08	4	26.257	3.3914	584.96	100.00
2	23.568	3.7719	70.34	12.02	10	40.813	2.2092	455.53	77.87
3	25.958	3.4297	427.32	73.05	3	25.958	3.4297	427.32	73.05
4	26.257	3.3914	584.96	100.00	7	35.225	2.5458	426.65	72.94
5	30.933	2.8885	192.13	32.35	18	60.626	1.5262	263.48	45.04
6	33.208	2.6956	243.82	41.68	1	16.412	5.3968	251.97	43.08
7	35.225	2.5458	426.65	72.94	6	33.208	2.6956	243.82	41.68
8	36.950	2.4308	105.39	18.02	5	30.933	2.8885	192.13	32.35
9	39.240	2.2940	136.11	23.27	20	64.438	1.4448	185.08	31.64
10	40.813	2.2092	455.53	77.87	11	42.555	2.1227	145.63	24.90
11	42.555	2.1227	145.63	24.90	9	39.240	2.2940	136.11	23.27
12	48.085	1.8907	73.82	12.62	16	57.468	1.6023	126.58	21.64
13	49.407	1.8432	75.35	12.88	8	36.950	2.4308	105.39	18.02
14	53.396	1.7145	64.50	11.03	15	53.821	1.7020	102.77	17.57
15	53.821	1.7020	102.77	17.57	23	70.307	1.3379	91.39	15.62
16	57.468	1.6023	126.58	21.64	13	49.407	1.8432	75.35	12.88
17	58.351	1.5801	65.63	11.22	12	48.085	1.8907	73.82	12.62
18	60.626	1.5262	263.48	45.04	2	23.568	3.7719	70.34	12.02
19	63.650	1.4608	64.09	10.96	17	58.351	1.5801	65.63	11.22
20	64.438	1.4448	185.08	31.64	14	53.396	1.7145	64.50	11.03
21	65.281	1.4282	59.18	10.12	19	63.650	1.4608	64.09	10.96
22	66.401	1.4068	62.14	10.62	22	66.401	1.4068	62.14	10.62
23	70.307	1.3379	91.39	15.62	21	65.281	1.4282	59.18	10.12

OPROGRAMME *** CELREF *** (J.LAUGIER & A.FILHOL 10/78)

 GPC3 22-11-94

NOMBRE D'OBSERVATIONS : 23
 NOMBRE MAX. D'ITERATIONS : 4
 CONTRAINTES D'AFFINEMENT : NO

OVALEURS INITIALES :

ZERO	LAMBDA	A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
1.	0.	1.	1.	1.	0.	0.	0.
0.000	1.5406	7.5400	7.6800	2.8800	90.000	90.000	90.000
OMAILLE RECIPR. :	0.13263	0.13021	0.34722	90.000	90.000	90.000	
VOLUME (A**3) :	166.773						

NOMBRE DE PARAMETRES INDEPENDANTS : 4

0.0000000E+00	0.1326260E+00	0.1302083E+00	0.3472222E+00
0.1253105E-03	0.1323643E+00	0.1297722E+00	0.3461493E+00
0.1258166E-03	0.1323640E+00	0.1297719E+00	0.3461484E+00
0.1258376E-03	0.1323640E+00	0.1297719E+00	0.3461484E+00

OVALEURS FINALES : (ECARTS TYPE : 2EME LIGNE)

RAPPEL ### LES CONTRAINTES D'AFFINEMENT AGISSENT SUR LES
 PARAMETRES RECIPROQUES ET NON SUR LES PARAMETRES DIRECTS

ZERO	LAMBDA	A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
0.014	1.5406	7.5549	7.7058	2.8889	90.000	90.000	90.000
0.020	0.0000	0.0036	0.0033	0.0014	0.000	0.000	0.000
OMAILLE RECIPR. :	0.13236	0.12977	0.34615	90.000	90.000	90.000	
VOLUME (A**3) :	168.185						

O	H	K	L	TH(OBS)	TH-ZERO	TH(CALC)	DIFF.
	1	1	0	16.412	16.398	16.418	-0.020
	2	0	0	23.568	23.554	23.532	0.022
	1	2	0	25.958	25.944	25.937	0.006
	2	1	0	26.257	26.243	26.253	-0.010
	0	0	1	30.933	30.919	30.928	-0.009
	2	2	0	33.208	33.194	33.186	0.008
	1	1	1	35.225	35.211	35.210	0.000
	1	3	0	36.950	36.936	36.932	0.004
	2	0	1	39.240	39.226	39.226	-0.001
	1	2	1	40.813	40.799	40.792	0.007
	2	3	0	42.555	42.541	42.525	0.015
	4	0	0	48.085	48.071	48.137	-0.067
	3	1	1	49.407	49.393	49.404	-0.012
	2	4	0	53.396	53.382	53.338	0.043
	3	2	1	53.821	53.807	53.789	0.018
	0	4	1	57.468	57.454	57.448	0.006
	4	0	1	58.351	58.337	58.321	0.016
	3	3	1	60.626	60.612	60.604	0.007
	4	2	1	63.650	63.636	63.562	0.074
	0	0	2	64.438	64.424	64.452	-0.029
	2	5	0	65.281	65.267	65.340	-0.074
	5	2	0	66.401	66.387	66.403	-0.017
	1	5	1	70.307	70.293	70.280	0.012

OSQRT(SUM(TH O-C)**2)/(NREF-NPAR)*1000 = 0.2876
 FACTEUR R : 0.0006

OPROGRAMME *** CELREF *** (J.LAUGIER & A.FILHOL 10/78)

CAP1 9-11-94

NOMBRE D'OBSERVATIONS : 22
NOMBRE MAX. D'ITERATIONS : 4
CONTRAINTES D'AFFINEMENT : NO
OVALEURS INITIALES :

ZERO	LAMBDA	A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
1.	0.	1.	1.	1.	0.	0.	0.
0.000	1.5406	7.5400	7.6800	2.8800	90.000	90.000	90.000
OMAILLE RECIPR. :	0.13263	0.13021	0.34722	90.000	90.000	90.000	
VOLUME (A**3) :	166.773						

NOMBRE DE PARAMETRES INDEPENDANTS : 4

0.0000000E+00	0.1326260E+00	0.1302083E+00	0.3472222E+00
0.1661226E-03	0.1325223E+00	0.1299297E+00	0.3465730E+00
0.1662673E-03	0.1325223E+00	0.1299295E+00	0.3465727E+00
0.1662730E-03	0.1325223E+00	0.1299295E+00	0.3465727E+00

OVALEURS FINALES : (ECARTS TYPE : 2EME LIGNE)

RAPPEL ### LES CONTRAINTES D'AFFINEMENT AGISSENT SUR LES
PARAMETRES RECIPROQUES ET NON SUR LES PARAMETRES DIRECTS

ZERO	LAMBDA	A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
0.019	1.5406	7.5459*	7.6965	2.8854	90.000	90.000	90.000
0.011	0.0000	0.0018	0.0020	0.0007	0.000	0.000	0.000
OMAILLE RECIPR. :	0.13252	0.12993	0.34657	90.000	90.000	90.000	
VOLUME (A**3) :	167.575						

O	H	K	L	TH(OBS)	TH-ZERO	TH(CALC)	DIFF.
	1	1	0	16.439	16.420	16.438	-0.018
	1	2	0	25.977	25.958	25.969	-0.011
	2	1	0	26.284	26.265	26.285	-0.020
	0	0	1	30.988	30.969	30.967	0.002
	2	2	0	33.230	33.211	33.227	-0.016
	1	1	1	35.280	35.261	35.255	0.006
	1	3	0	36.991	36.972	36.978	-0.006
	2	0	1	39.315	39.296	39.276	0.020
	1	2	1	40.873	40.854	40.844	0.010
	2	3	0	42.617	42.598	42.579	0.019
	4	0	0	48.241	48.222	48.198	0.024
	3	1	1	49.503	49.484	49.468	0.016
	2	4	0	53.443	53.424	53.408	0.016
	3	2	1	53.885	53.866	53.859	0.007
	4	2	0	54.135	54.116	54.096	0.020
	0	4	1	57.540	57.521	57.524	-0.003
	4	0	1	58.420	58.401	58.398	0.003
	3	3	1	60.701	60.682	60.685	-0.003
	4	2	1	63.654	63.635	63.648	-0.013
	0	0	2	64.544	64.525	64.541	-0.016
	5	2	0	66.479	66.460	66.493	-0.033
	1	5	1	70.395	70.376	70.379	-0.003

OSQRT(SUM(TH O-C)**2)/((NREF-NPAR))*1000 = 0.1465
FACTEUR R : 0.0003

ANEXO 4. Menú de entrada de datos del programa SHAPE
(muestra TEA6)

** MAIN MENU **

- A) RUN SHAPE
- * B) REVISE CRYSTAL
- C) DISPLAY
- D) REPLOT ON SCREEN
- E) ROTATIONS
- F) SCALING/CENTERING/DISPLACEMENT
- G) CRYSTAL AXES
- H) DOT-MATRIX PLOT/BIT-IMAGE FILES
- I) PEN PLOT
- J) PRINT-OUT OR LIST OF FORMS
- K) TWINS
- L) REMOVE HIDDEN LINES (SCREEN)
- M) EPITAXIAL CRYSTALS
- N) TURN STEREO NET MODE ON/OFF
- O) CHANGE BACK EDGE MODE
- P) SAVE/RECOVER DATA FILE
- Q) DISPLAY - CURSOR INDEXING
- R) FACE/FORM FILL OR SHADING
- S) SETUP - HARDWARE AND DISPLAY SETTINGS
- T) INTERFACIAL ANGLE
- U) EXIT TO DOS

CHOICE ?

* Revise Title, Crystal Class, Cell Parameters:

- 1) Title_____ MULLITA TEA6
- 2) Crystal Class__ MMM

Unit Cell:

- 3) A axis_____ 7.5800
- 4) B axis_____ 7.6800
- 5) C axis_____ 2.8900
- 6) ALPHA Angle_____ 90.0000
- 7) BETA Angle_____ 90.0000
- 8) GAMMA Angle_____ 90.0000

CHOICE (ENTER OR ESC TO EXIT) ?

Current forms:

Form	Indices			Central Distance
1	1	1	0	11.0000
2	1	2	0	7.7100
3	2	1	0	7.0200
4	1	1	1	13.0300
5	1	2	1	18.3200
6	0	0	1	19.1600

Press ENTER to continue

⟨Dv⟩



ANEXO 5. Menú de entrada de datos del programa ATOMS
 (utilizado para representar la estructura de la mullita)

*** MAIN MENU ***

- A) Locate atoms - current file
- *B) Read/write/modify data file
-
- M) Setup for screen, printer, pen plotter
-
- Q) Exit to DOS

Choice ?

< Esc, X, or * to exit >

Current file: C:\ATOMS\JS\MULLITA.STR

*[B] File options:

- 1) Read old data file
- 2) DIRectory or other DOS command
- 3) Enter all new data set
- 4) Revise current data set
- 5) Save current data set
- 6) Print out current data set

0 or ENTER to start calculation

Choice ?

System: Orthorhombic

A= 7.5660
 B= 7.6820
 C= 2.8840
 ALPHA= 90.0000
 BETA = 90.0000
 GAMMA= 90.0000

++++++ Current atoms ++++++

No.	Label	Fract. coords.			Type	Rad.	Colors				
							Screen	Dot-mat.	Pen		
1	al1	.0000	.0000	.0000	1	.125	1	0	0	0	0
2	al2	.2380	.2945	.5000	1	.125	1	0	0	0	0
3	si	.3512	.1590	.5000	2	.100	2	15	0	0	0
4	o1	.3729	.2808	.0000	3	.375	3	0	0	0	0
5	o2	.1420	.0770	.5000	3	.375	3	0	0	0	0
6	o3	.0000	.5000	.5000	3	.375	3	0	0	0	0
7	o4	.0509	.4482	.5000	3	.375	3	0	0	0	0
8	al3	.3512	.1590	.5000	1	.125	1	0	0	0	0

+++++

<Press any key to continue>

[B.4.5] or [N.1] - Revise atom list:

- 1) Modify single atom
- 2) Add to list
- 3) Start over
- 4) Delete atoms
- 5) List again

Choice ?

ANEXO 6. Referencias de las principales fichas JCPDS utilizadas en el análisis mineralógico de las muestras estudiadas

Referencias de las principales fichas JCPDS utilizadas en los análisis mineralógicos efectuados.

<i>Ref.</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nombre</i>
15-0776 I	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mullita
11-0695 I	SiO_2	α -Cristobalita
18-1170 I	SiO_2	α -Tridimita
6-0221 D	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Caolinita
29-0701 I	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Clorita
33-0664 ★	Fe_2O_3	Hematites
5-0490 D	SiO_2	α -Cuarzo
26-0911 I	$(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	Illita
21-1272 ★	TiO_2	Anatasa
21-1276 ★	TiO_2	Rutilo
11-0046 I	Al_2SiO_5	Cianita
10-0173 I	Al_2O_3	Corindón
9-0182 N	Fe_2TiO_5	Pseudobrookita
2-0703 D	$\text{Na-Al-SO}_4\text{-OH}$	Alunita
10-0443 D	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosita
12-0303 I	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{18}$	Cordierita
10-0425	Al_2O_3	γ -Alúmina
6-0226 D	CaSO_4	Anhidrita
6-0266 ★	ZrSiO_4	Zircón

ANEXO 7. Fundamentos teóricos de ANOVA

ANÁLISIS DE LA VARIANZA: propósito y procedimiento.

El procedimiento estadístico de *análisis de la varianza*, o ANOVA (del inglés ANalysis Of VAriance) resuelve el contraste de hipótesis para más de 2 muestras (o grupos muestrales). Este contraste se refiere a las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \dots = \mu_k = \mu$$

H_1 : no es cierta H_0

siendo H_0 y H_1 las hipótesis nula y alternativa respectivamente.

La hipótesis nula afirma la igualdad entre las medias de los k grupos muestrales, mientras que la hipótesis alternativa supone el rechazo de H_0 . La resolución de este contraste mediante ANOVA nos permitirá, en definitiva conocer, si estamos en presencia de una población (H_0 es cierta) o de más de una (se rechaza H_0).

En su formulación más simple, el ANOVA considera únicamente un factor como fuente de variación entre los k grupos muestrales, que se amplía a 2 en el modelo bifactorial y a > 2 en el multifactorial. Este tipo de análisis estadístico -principalmente el ANOVA multifactorial- es de una extensa aplicación en el diseño experimental, en ámbitos muy variados del trabajo científico.

La aplicación de ANOVA presupone las condiciones de normalidad e igualdad de varianzas entre las muestras consideradas. Veamos brevemente el modo en que opera este procedimiento.

Supóngase k grupos muestrales de tamaños respectivos n_i , siendo n el número total de elementos muestrales:

$$\sum_{i=1}^k n_i = n$$

[En nuestro caso, cada uno de los grupos se refiere a los subconjuntos de elementos determinados por los factores a estudiar: por ejemplo, todas las muestras de GW, o todas las muestras sometidas a 2 h de cocción, etc.]

A cada valor muestral, x_{ij} , se le asignan dos subíndices (x_{ij} significa el j -ésimo valor de la i -ésima muestra):

$$1 \leq i \leq k, \quad 1 \leq j \leq n_i$$

Las medias de grupo están definidas por:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$$

La media total o global es:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i$$

A continuación definiremos *la suma de los cuadrados de las desviaciones de los elementos muestrales con respecto a la media* (de forma abreviada, Q). Hay que tener presente que Q puede definirse de dos maneras:

Q interior : suma de los cuadrados de las desviaciones de cada elemento respecto a la media del grupo al cual pertenece.

Q entre grupos : suma de los cuadrados de las desviaciones de las medias de los grupos respecto a la media total.

Se cumple que ($Q_{\text{total}} = Q_{\text{interior}} + Q_{\text{entre grupos}}$), es decir:

$$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + \sum_i n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

con los grados de libertad, ν : $(n-1) = (n-k) + (k-1)$

En ANOVA se denominan *cuadrados medios* (CM) a los cocientes entre Q y los correspondientes grados de libertad. De acuerdo con esto, tenemos:

$$S_{\text{eg}}^2 = \text{CM}_{\text{eg}} = \frac{1}{k-1} \sum_i n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$S_{\text{in}}^2 = \text{CM}_{\text{in}} = \frac{1}{n-k} \sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

Los valores de CM constituyen *estimadores de la varianza* σ^2 . Suele denominarse error experimental a CM_{in}



Si todos los grupos proceden de una misma población cabrá esperar que todas las varianzas, estos es todos los CM sean aproximadamente iguales. Para verificar o rechazar H_0 , se recurre al estadístico:

$$\hat{F} = \frac{CM_{eg}}{CM_{in}}$$

Si el cociente entre CM_{eg} y CM_{in} supera el valor crítico de F correspondiente a $\nu_1 = k-1$, $\nu_2 = n-k$ y al valor prefijado de α (nivel de significación), esto querrá decir que las medias de los grupos, μ_i , no son todas iguales. Por lo tanto, se rechazará H_0 en este caso, esto es, tan pronto como se cumpla:

$$\hat{F} > F_{(k-1, n-k, \alpha)}$$

(las tablas de distribución de los valores de F suelen encontrarse en los manuales de estadística. Por ejemplo, puede consultarse a tal efecto *Durand e Ipiña, 1994*)

En el caso de considerar varios factores, por ejemplo A, B y C, para cada uno de ellos tendremos un valor de Q_{eg} , y por consiguiente de CM_{eg} . El estadístico a aplicar sería en este caso:

$$\hat{F} = \frac{(CM_{eg})_A}{CM_{in}}$$

para el factor A, y así sucesivamente. Para mayor información puede consultarse el manual de STATGRAPHICS, versión 5, 1991 (STSC, Inc. Maryland, USA).

Cuando el test de F conduzca al rechazo de H_0 , se ordenarán las medias de los k grupos muestrales en orden decreciente. Entonces se procede a verificar si las diferencias, Δ , entre cada dos medias consecutivas son mayores que LSD, *mínima diferencia significativa* (del inglés, Least Significant Difference). La expresión de LSD, que depende de F (1, n-k, α) y de CM_{in} , es diferente según que los tamaños muestrales de los grupos sean iguales o distintos. Para tamaños muestrales no iguales se tiene:

$$LSD_{(a,b)} = \sqrt{CM_{in} \left[\frac{n_a + n_b}{n_a n_b} \right] F_{(1, n-k, \alpha)}}$$

Para $\Delta \leq LSD$ no puede rechazarse H_0 (igualdad de medias consecutivas), es decir, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre éstas medias. En caso contrario, concluiremos que las diferencias son significativas (dicho en otros términos, en relación con los factores considerados, *los efectos de estos factores sobre los grupos muestrales son significativos*). Al dar a conocer efectos significativos, suele emplearse el carácter (*), (**) o (***) para indicar respectivamente una certeza estadística del 95, 99 o 99.9 % ($\alpha = 5, 1$ y 0.1 %).

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. FRANCIS W JAVIER SERRANO ESTEVE
la calificación de APTO WM LAUDE

Valencia, a 19 de Mayo de 1995

El Secretario,

El Presidente



