



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

**Evaluación microestructural de
materiales nanoparticulados
preparados a partir de caolines**

Pablo Rafael Pardo Ibáñez

2008



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

**Evaluación microestructural de
materiales nanoparticulados
preparados a partir de caolines**

Memoria que presenta

Pablo Rafael Pardo Ibáñez

para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

Directores

Joaquín Bastida Cuairán

Rafael Ibáñez Puchades

D. JOAQUÍN BASTIDA CUAIRÁN, Profesor titular del
Departament de Geologia de la Universitat de València

D. RAFAEL IBÁÑEZ PUCHADES, Profesor titular del
Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Pablo Rafael Pardo Ibáñez en esta memoria, bajo el título “Evaluación microestructural de materiales nanoparticulados preparados a partir de caolines” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departament de Geologia y el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al título de Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Burjassot, a _____ de 2008.

Dr. Joaquín Bastida Cuairán

Dr. Rafael Ibáñez Puchades

A mi familia.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo de tesis surge de la invitación que en su momento recibí de Joaquín Bastida a colaborar con él en su grupo de investigación. Desde el proyecto final de carrera, pasando por el DEA y hasta llegar a este punto, he tenido la suerte de contar con su consejo y su amplio conocimiento científico, pero sobretodo he podido disfrutar de su total accesibilidad y disponibilidad, consecuencia de una dedicación que trasciende lo profesional, y que es ejemplo y aliciente para los que trabajan con él. Desde aquí mi agradecimiento más profundo, anexo a la intención de seguir colaborando con él a corto, medio y largo plazo.

Rafael Ibáñez, además de codirector y familiar es culpable (aún no sé si consciente o inconscientemente) de mi decisión de estudiar Química. Una aparentemente accidental visita a los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica cuando era un niño despertó mi interés por esta Ciencia. Desde entonces he podido contar siempre con su ayuda y consejo tanto en lo científico como en lo personal, y también con la puntual paella de los domingos, cosas que siempre serán motivo de agradecimiento por mi parte.

Y es mi familia también co-autora de este trabajo, al animarme en todo momento y al haberme dado todo lo necesario para llevarlo a cabo. Espero que se sientan parte de él, desde los que ya no están, pasando por los que siempre han estado, hasta los recién llegados. Un beso a todos.

Durante la realización de este trabajo he conocido a mucha gente que me ha ayudado en diferentes aspectos. Estoy en deuda con Marek Kojdecki por todas las pacientes explicaciones relacionadas o no con los métodos de análisis microestructural, y por compartir conmigo su vastísimo dominio de distintas áreas de conocimiento con una accesibilidad, amabilidad, paciencia y hospitalidad que desde aquí agradezco. De José Vicente Clausell “heredé” metodologías y documentación. A David Vie le agradezco la instrucción que recibí en muchas de las técnicas que aquí se aplican y todo lo que me ha aportado conocerle, que ha sido mucho. He compartido muchos momentos importantes con mis compañeros de despacho Abel, Jaume, Guille y

Jordi; y Nuria y Ana siempre han estado cerca. Y el gran grupo del ICMUV (Regina, Vicky, Paula, Andrés, Jose, Pedro, Leti, Mónica, Lorenzo, Pilar, M^a Ángeles, Toni, Julián y eventuales) ha conseguido hacerme disfrutar tanto de ratos de ocio como del trabajo diario a su lado. Gracias a todos.

Y a mi segunda familia, a mi parroquia de amigos, o amigos de la parroquia les agradezco el haber estado siempre ahí, a mi lado, en todas las circunstancias y en todos los momentos, desde siempre. Con vosotros cerca se puede conseguir cualquier cosa.

ÍNDICES

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Caolinita. Interés y aplicaciones.	1
1.2 Caolinita. Estructura y propiedades	7
1.3 Concepto de microestructura en DRX.	13
1.4 Objetivos	26
2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 Materiales empleados en el estudio	27
Caolín W	27
Caolín Q	31
2.2 Métodos experimentales de tratamiento mecánico	34
2.3 Métodos de análisis microestructural por DRX y MEB	37
Descripción de los perfiles experimentales de DRX	37
Consideraciones previas al análisis microestructural	46
Método de Williamson y Hall	50
Método de la función de Voigt	53
Método de Warren y Averbach	58
Equipo y condiciones experimentales empleadas	64
Microscopía electrónica de barrido	66
2.4 Técnicas complementarias al análisis microestructural	70
Determinación de tamaño de partícula por difracción láser	70
Análisis térmico	71
Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	71
3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	73
3.1 Evaluación y ajuste de perfiles de difracción	73
3.2 Método de Williamson y Hall	90

3.3 Método de la función de Voigt	101
3.4 Método de Warren-Averbach	107
3.5 Medidas de microscopía electrónica de barrido	133
3.6 Comparación de los métodos de análisis microestructural	149
3.7 Conclusiones del análisis microestructural	161
4. RESULTADOS DE TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS AL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	164
4.1 Determinación de tamaño de partícula por difracción láser	164
4.2 Análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico	171
4.3 Caracterización por espectroscopía IR de transformada de Fourier	175
4.4 Conclusiones	179
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	181
6. REFERENCIAS	184
ANEXOS	195
3.1 Ajuste de los perfiles experimentales de difracción.	195
3.2 Ajustes de las distribuciones de longitud de columna promedio a funciones logarítmico-normales bimodales.	218
4.1 Distribuciones de tamaño de partícula.	231

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.1. Evolución de la producción mundial de caolín entre 2001 y 2005.	1
Tabla 1.2.1. Coordenadas atómicas de la caolinita.	10
Tabla 1.2.2. Valores de los parámetros de red obtenidos en diferentes estudios.	11
Tabla 2.3.1 Condiciones de registro de las reflexiones 001 para el análisis microestructural.	64
Tabla 3.1.1 Condiciones de registro de las reflexiones 001 para el análisis microestructural.	73
Tabla 3.1.2. Parámetros de los perfiles experimentales $K_{\alpha 1}$ correspondientes a las reflexiones 001 de las muestras estudiadas.	83
Tabla 3.1.3. Parámetros de los perfiles $K_{\alpha 1}$ correspondientes a las reflexiones 002 de las muestras estudiadas.	84
Tabla 3.1.4. Resumen de los valores obtenidos del ajuste lineal de las representaciones de $FWHM_{001}$ frente a tiempo de molienda.	88
Tabla 3.2.1. Parámetros de las rectas de ajuste de los diagramas de Williamson y Hall y parámetros microestructurales obtenidos a partir de éstos según la aproximación de Cauchy.	92
Tabla 3.2.2. Parámetros de las rectas de ajuste de los diagramas de Williamson y Hall y parámetros microestructurales obtenidos a partir de éstos según la aproximación de Gauss.	95
Tabla 3.2.5. Parámetros del ajuste lineal de las representaciones de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series. (Williamson y Hall)	100
Tabla 3.3.1. Resultados del método de la función de Voigt.	101

Tabla 3.3.2. Parámetros del ajuste lineal de las representaciones de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente al tiempo de molienda para las cuatro series. (Voigt)	104
Tabla 3.4.1. Resultados del método de Warren-Averbach. Parámetros de las distribuciones de L obtenidas	115
Tabla 3.4.2. Parámetros descriptivos de las distribuciones logarítmico-normales	121
Tabla 3.4.3. Parámetros α_i y β_i^2 ($i= 1,2$) y coeficientes c_1 y c_2 de las componentes de la distribución logarítmico-normal bimodal ajustada para cada muestra.	129
Tabla 3.4.4. Parámetros descriptivos de las distribuciones logarítmico-normales bimodales.	132
Tabla 3.5.1. Parámetros de las distribuciones de medidas de espesores en imágenes de MEB.	133
Tabla 3.6.1. Parámetros microestructurales obtenidos de los distintos métodos aplicados.	150
Tabla 3.6.2. Aplicación del test de correlación de Pearson a los resultados obtenidos por los distintos métodos de análisis microestructural.	154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un agregado vermiforme de partículas de caolinita.	5
Figura 1.2.1. Unidad estructural (lámina 1:1) de la caolinita.	7
Figura 1.2.2. Representación de la estructura de la caolinita incluyendo las moléculas de agua intersticial	8
Figura 1.2.3. Representación esquemática del hábito cristalino de la caolinita.	12
Figura 1.3.1. Ilustración esquemática del cristal mosaico.	13
Figura 1.3.2. Diagrama polar de tamaños de cristalito $\langle D_v \rangle$ vs α (ángulo entre el eje del cilindro y el vector de difracción)	18
Figura 1.3.3. Difractogramas de caolinitas con diferente “cristalinidad”.	20
Figura 1.3.4. Difractogramas correspondientes a las muestras estudiadas por Murray y Lyons (1956), ordenados según su “cristalinidad”.	22
Figura 1.3.5. Difractogramas de caolinita obtenidos por Brindley et al. (1963). Por orden de cristalinidad decreciente.	23
Figura 1.3.6. Medidas necesarias para el cálculo del índice de Hinckley.	24
Figura 2.1.1. Localización y litología del depósito de caolín W.	28
Figura 2.1.2. Difractograma de polvo del caolín W	30
Figura 2.1.3. Localización y litología del depósito de caolín Q.	32
Figura 2.1.4. Difractograma de polvo del caolín Q.	33
Figura 2.2.1. Molino de discos de giro excéntrico y copas de acero recubierto de carburo de wolframio de 100 ml y de ágata de 50 ml empleadas.	34

Figura 2.3.1. Forma de las curvas de Gauss y de Cauchy, trazadas con el mismo valor de β .	42
Figura 2.3.2. Función de resolución instrumental para un difractor convencional con radiación estrictamente monocromática ($\text{Cu K}\alpha_1$) obtenida a partir de una muestra estándar de BaF_2 .	45
Figura 2.3.3. Esquema de una columna de celdas unidad perpendiculares al plano (00 l) en un dominio de difracción.	58
Figura 2.3.4. Representación del cristal en términos de columnas de celdas a lo largo de la dirección a_3 .	59
Figura 2.3.5. Conjunto de láminas metálicas dispuestas sobre el portamuestras del microscopio, con los agregados orientados dispuestos en paralelo al haz del microscopio.	68
Figura 3.1.1. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie W(CW)	76
Figura 3.1.2. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie W(ag)	77
Figura 3.1.3. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie Q(CW)	78
Figura 3.1.4. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie Q(ag)	79
Figura 3.1.5. Perfiles experimentales normalizados de difracción de polvo de LaB_6 (NIST SRM660a) empleados para la obtención del perfil instrumental.	81
Figura 3.1.6. Espectro de emisión de radiación X para el Cu y el Mo.	82
Figura 3.1.7. Regresiones lineales de las representaciones de FWHM_{001} frente a tiempo de molienda para las series W(CW) y W(ag).	86
Figura 3.1.8. Regresiones lineales de las representaciones de FWHM_{001} frente a tiempo de molienda para las series Q(CW) y Q(ag).	87

Figura 3.2.1. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Cauchy para las series W(CW) y W(ag).	93
Figura 3.2.2. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Cauchy para las series Q(CW) y Q(ag).	94
Figura 3.2.3. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Gauss para las series W(CW) y W(ag).	96
Figura 3.2.4. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Gauss para las series Q(CW) y Q(ag).	97
Figura 3.2.5. $\langle D_V \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas. (Método de Williamson y Hall)	99
Figura 3.3.1. $\langle D_V \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas. (Método de Voigt)	103
Figura 3.3.2. Primera derivada de las representaciones de las series de $\langle D_V \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda.	105
Figura 3.4.1. Representación del coeficiente de tamaño A_n^s frente a la variable n.	107
Figura 3.4.2. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie W(CW).	109
Figura 3.4.3. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie W(ag).	110
Figura 3.4.4. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie Q(CW).	111
Figura 3.4.5. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie Q(ag).	112
Figura 3.4.6. Distribuciones de distorsiones de red para las series W(CW) y W(ag).	113

Figura 3.4.7. Distribuciones de distorsiones de red para las series Q(CW) y Q(ag).	114
Figura 3.4.8. L frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas.	116
Figura 3.4.9. Ejemplos de dislocaciones; en cuña, helicoidales y múltiples.	118
Figura 3.4.10. Evolución de β^2 frente a α para la serie W(CW).	122
Figura 3.4.11. Evolución de β^2 frente a α para la serie W(ag).	122
Figura 3.4.12. Evolución de β^2 frente a α para la serie Q(CW).	123
Figura 3.4.13. Evolución de β^2 frente a α para la serie Q(ag).	123
Figura 3.4.14. Distribuciones bimodales de frecuencia de L de las muestras sin tratamiento mecánico.	124
Figura 3.4.15. Ajuste logarítmico-normal monomodal y bimodal de la distribución de L de la muestra Q0.	125
Figura 3.5.1. Ejemplo de medidas de espesor de partícula realizadas sobre la muestra W0.	134
Figura 3.5.2. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras W0 y W24CW.	136
Figura 3.5.3. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras W36CW y W24ag.	137
Figura 3.5.4. Distribución en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en la muestra W60ag.	138
Figura 3.5.5. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras Q0 y Q12CW.	139
Figura 3.5.6. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras Q36CW y Q24ag.	140

Figura 3.5.7. Distribución en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en la muestra Q60ag.	141
Figura 3.5.8. Serie WCW. Fila superior: W0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: W24CW, escalas 500 y 250 nm. Fila inferior: W36CW, escalas 250 nm.	144
Figura 3.5.9. Serie Wag. Fila superior: W0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: W24ag, escalas 500 y 500 nm. Fila inferior: W60ag, escalas 250 y 500 nm.	145
Figura 3.5.10. Serie QCW. Fila superior: Q0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: Q12CW, escalas 300 y 300 nm. Fila inferior: Q36CW, escalas 200 nm.	146
Figura 3.5.11. Serie Qag. Fila superior: Q0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: Q12ag, escalas 600 y 300 nm. Fila inferior: Q60ag, escalas 300 y 500 nm.	147
Figura 3.5.12. Partículas individuales formando un agregado vermiforme en la muestra W0. Escala, 5 μ m.	148
Figura 3.6.1. Correlaciones entre los resultados de los métodos de análisis microestructural. A) Voigt vs. Williamson y Hall, B) Williamson y Hall vs. Warren-Averbach.	151
Figura 3.6.2. Correlación entre los resultados de los métodos de la función de Voigt y el de Warren-Averbach.	152
Figura 3.6.3. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W0 y W24CW.	156
Figura 3.6.4. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W36CW y W24ag	157
Figura 3.6.5. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB	158

respectivamente para las muestras W60ag y Q0.	
Figura 3.6.6. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras Q12CW y Q36CW.	159
Figura 3.6.7. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W0 y W24CW.	160
Figura 4.1.1 Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Wag.	166
Figura 4.1.2. Distribuciones en frecuencia y acumuladas de tamaño de partícula para la serie WCW.	167
Figura 4.1.3. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Qag.	169
Figura 4.1.4. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Qag.	170
Figura 4.2.1. Análisis térmico de las muestras W0 y W36CW.	173
Figura 4.2.2. Análisis térmico de las muestras Q0 y Q36CW	174
Figura 4.3.1. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie WCW.	177
Figura 4.3.2. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie Wag.	177
Figura 4.3.3. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie QCW.	178
Figura 4.3.4. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie Qag.	178

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Caolín. Interés y aplicaciones.

Caolín es el nombre de una roca generalmente desagregable cuya fracción arcillosa está constituida por minerales del grupo de la caolinita. También se denomina así al mineral industrial compuesto principalmente por caolinita. En este mismo sentido también es conocido, fundamentalmente en Europa, como “china clay”. Es precisamente en China donde se ubica el origen del término “caolín”, proveniente de una corrupción del chino “Cauling” que significa “montaña alta”, el nombre de una colina cercana a la población Jauchou Fu, donde el material es explotado (Dana, 1892; Dana y Ford, 1949). Aunque posteriormente Chen et al. (1997) revisan esta etimología y defienden que el nombre de caolín proviene del nombre de una población llamada Kauling (pronunciada gauling o gaoling) localizada en una región montañosa a 45 km al noreste de la ciudad de Chingtehchien.

El caolín y las materias primas ricas en caolinita son ampliamente utilizadas industrialmente; Konta (1995) presenta un estudio sobre sus aplicaciones, que incluyen cargas (en papel, gomas, plásticos), cerámicas (incluyendo refractarios, cementos especiales y fabricación de fibras de vidrio y sialones) catalíticas (en la industria química, principalmente caolinita activada) y otras (tintes, pinturas, adhesivos, adsorbentes, fármacos, cosméticos).

Esta gran variedad de aplicaciones hacen del caolín uno de los principales minerales industriales. La siguiente tabla resume la evolución de la producción mundial de caolín entre 2001 y 2005:

País	2001	2002	2003	2004	2005
Alemania	3 763 798	3 666 405	3 467 435	3 752 000	3 750 000
Argelia	13 356	9 505	16 591	24 299	34 386
Argentina	13 584	13 865	19 219	27 883	30 000
Australia, incluye ball clay	220 000	230 000	230 000	230 000	230 000
Austria, comercial	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000

Bangladesh	8 000	8 100	8 200	8 300	8 400
Bélgica	300 000	300 000	300 000	300 000	300 000
Bosnia Herzegovina, crudo	13 000	6 500	--	--	--
Brasil	1 734 359	1 757 488	2 081 039	2 197 920	2 198 000
Bulgaria	150 000	160 000	170 000	180 000	150 000
Chile	5 300	6 164	11 500	7 133	15 183
Colombia, incluye arcillas	8 500 000	8 500 000	8 500 000	8 500 000	8 500 000
Crudo	540 000	540 000	550 000	550 000	560 000
Comercial	60 900	60 000	60 000	60 000	60 000
Dinamarca, ventas	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
Ecuador	703	8 483	11 883	5 646	5 928
Egipto	300 000	300 000	300 000	300 000	300 000
Eritrea	588	250	281	101	100
Eslovaquia	35 000	33 000	24 800	89 424	85 000
España, comercial, crudo y lavado	350 000	350 000	350 000	350 000	350 000
Estados Unidos	8 110 000	8 010 000	7 680 000	7 760 000	7 800 000
Etiopía	1 800	3 534	3 088	4 251	4 300
Francia, comercial	300 000	300 000	300 000	300 000	300 000
Grecia	60 000	60 000	60 000	60 000	60 000
Guatemala	227	372	1 497	--	4 107
Hungaria, procesado	8 000	4 300	13 250	13 300	13 000
Indonesia	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
Irán	635 888	553 782	484 507	531 109	500 000
Italia, tierra caolinítica	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
Japón	17 240	11 756	12 409	11 553	115 000
Jordania	24 124	100 000	179 153	216 566	220 000
Lavado	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
Madagascar	170	170	170	170	170
Malasia	364 458	323 916	425 942	326 928	350 000
México	681 709	745 498	798 407	654 711	877 147
Nigeria	209 478	200 000	200 000	210 000	210 000

Nueva Zelanda	15 000	16 000	16 000	16 000	16 000
Pakistán	50 000	50 000	50 000	25 204	37 732
Paraguay	66 500	66 700	66 600	66 600	66 600
Perú	5 532	1 934	2 653	2 720	2 720
Polonia, lavado	101 200	113 500	169 034	191 312	190 000
Portugal	175 000	175 000	175 000	175 000	175 000
Procesado	170 000	170 000	180 000	180 000	190 000
Reino Unido, ventas	2 400 000	2 400 000	2 400 000	2 400 000	2 400 000
República Checa	5 543 000	3 650 000	4 155 000	3 862 000	4 000 000
Corea	2 306 083	2 727 481	3 009 245	2 780 020	2 767 091
Kazajstan	70 000	70 000	70 000	70 000	70 000
Kenia	700	710	730	750	750
Uzbekistan	5 500 000	5 500 000	5 500 000	5 500 000	5 500 000
Zambia	200	200	200	200	200
República Kirguiza	200 000	237 100	381 100	400 000	400 000
Rumania	21 867	22 514	25 741	22 337	22 000
Rusia, concentrado	45 000	45 000	45 000	45 000	45 000
Sri Lanka	9 403	8 613	9 073	9 200	9 400
Sudáfrica	85 556	86 700	86 365	81 901	60 072
Tailandia	168 063	127 132	184 562	200 761	201 000
Turquía	574 550	372 344	370 455	536 008	580 000
Ucrania	225 000	225 000	225 000	225 000	225 000
Uganda	90	178	--	537	31 000
Venezuela	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
Vietnam	600 000	600 000	650 000	650 000	650 000
Total	44 900 000	43 000 000	44 100 000	44 200 000	44 700 000

Tabla 1.1.1. Evolución de la producción mundial de caolín entre 2001 y 2005.

Fuente: World Mineral Statistics.

España cuenta con una significativa producción de caolín a nivel mundial. Se explota principalmente en yacimientos sedimentarios de arenas silíceas caoliníferas de la Facies Utrillas, aunque hay algunos yacimientos de caolín de alteración antigua de rocas ígneas del Paleozoico (Galicia y Asturias) o de alteración actual de granitoides (Zamora). El tratamiento mineralúrgico del caolín de cada tipo de yacimiento es completamente diferente.

Casi un 57% de la producción nacional de caolín se consume en la industria cerámica nacional (88%) e internacional (12%). Los principales subsectores consumidores son los de la porcelana sanitaria y las vajillas, de esmaltes y engobes, de pastas blancas para pavimentos y revestimientos y de chamotas para gres natural.

Los principales yacimientos se encuentran situados en Guadalajara, Lugo, La Coruña, Valencia y Teruel. El 22% de la producción nacional se exporta para las industrias papeleras, cerámicas, fibra de vidrio, pinturas y del caucho. Las reservas estimadas de caolín estimadas sobrepasan los 100 Mt, lo que da lugar a un panorama prometedor para su expansión, más aún gracias a la mejoría de los mercados consumidores. La producción de caolines cerámicos alcanza un valor a pie de mina de 21 M€

Procesamiento de materias primas caoliníticas.

Las industrias que emplean caolín como materia prima, lo someten previamente a tratamientos que le proporcionan las características necesarias para el proceso al que se destina.

Los procedimientos empleados generalmente incluyen una fase previa de lavado y/o tamizado cuyo objetivo es enriquecer el material en filosilicatos, que presentan por lo general menor tamaño de partícula que las fases que les acompañan como impurezas (cuarzo y feldespato). La caolinita y la mica son los filosilicatos más habituales.

Estos filosilicatos están constituidos por partículas en forma de placas hexagonales. Esta característica es fundamental, junto con su tamaño ($<2 \mu\text{m}$) y el tamaño de

cristalito (término que se define más adelante) para las aplicaciones en las que se emplean, donde actúan como recubrimientos, rellenos, cargas, soportes, precursores, etc.

Sin embargo es habitual que dichas partículas se agrupen formando agregados vermiformes (con forma de gusano, como se aprecia en la figura 1.1.1). Para deshacer estos agregados y aumentar la proporción de partículas individuales se aplican procedimientos de molienda.

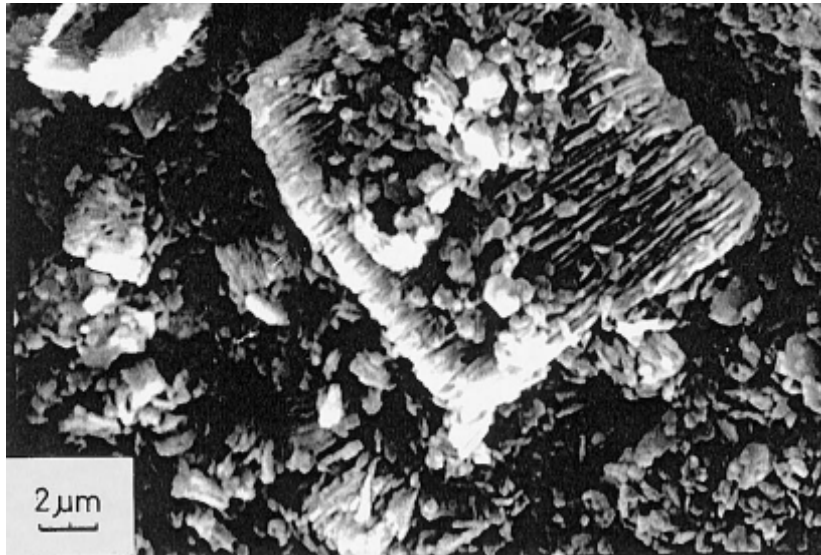


Figura 1.1.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un agregado vermiforme de partículas de caolinita. (Sánchez-Soto et al., 2000)

Psyrillos et al (1999) concluyen que el proceso de molienda logra la desagregación de estos apilamientos en partículas individuales, que sufren fracturas en su perímetro. Asimismo con el procesamiento mecánico se logra controlar el tamaño de partícula del material, parámetro fundamental en todas sus aplicaciones.

Una consecuencia de la aplicación de tratamientos de molienda a los caolines poco considerada a nivel industrial es la alteración de la microestructura de la caolinita, principal fase cristalina del caolín. La modificación de la microestructura de la

caolinita puede afectar a propiedades tan importantes como la reología, la capacidad de intercambio iónico, la absorción de agua, y la reactividad, entre otras.

Se han publicado varios trabajos acerca de la caracterización de los materiales obtenidos por molienda de caolinitas (González-García et al., 1991; Baudet et al., 1999; Sánchez-Soto et al., 2000; Frost et al., 2001, 2004; Horváth et al., 2003; Vizcayno et al., 2005), y aunque la caracterización por difracción de rayos X es una técnica habitualmente empleada, el análisis microestructural se ve limitado a la observación del incremento de la anchura a media altura de los picos de la caolinita con el tiempo de molienda. Únicamente González-García et al. (1991) aplican la ecuación de Scherrer para calcular tamaños de cristalito.

El presente trabajo se centra en la aplicación de diversos métodos de análisis microestructural junto con técnicas de caracterización complementarias a materiales generados por tratamiento mecánico de caolines.

Para describir los fenómenos que tienen lugar durante la molienda de estos materiales es conveniente introducir una serie de conceptos acerca de sus propiedades estructurales y microestructurales.

1.2 Caolinita. Estructura y propiedades.

El término Caolinita fue empleado por primera vez por Johnson y Blake (1867) para nombrar “el mineral del caolín”. Ross y Kerr (1931) adoptaron el nombre de caolinita en uso corriente.

La caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, es un filosilicato laminar dioctaédrico (1:1). Cada lámina está compuesta por dos capas (véase Figura 1.2.1): una capa tetraédrica (T) formada por átomos de silicio coordinados tetraédricamente a átomos de oxígeno y otra capa octaédrica (O) consistente en átomos de aluminio coordinados octaédricamente a átomos de oxígeno y grupos hidroxilo. El término *dioctaédrico* hace referencia a que en la capa octaédrica sólo 2/3 de los huecos están ocupados por aluminio, permaneciendo vacante el 1/3 restante. En la caolinita y los minerales de su grupo estas dos capas se encuentran asociadas en el conjunto, formando la unidad estructural laminar (lámina 1:1). Las láminas a su vez están unidas entre si mediante puentes de hidrógeno. La lámina (1:1) posee una distorsión triclínica, debido a la relajación de los átomos alrededor de las posiciones de aluminio vacantes (normalmente conocidos como posiciones B). Como veremos más adelante, son varios los autores que reconocen una celda triclínica con un grupo espacial C1.

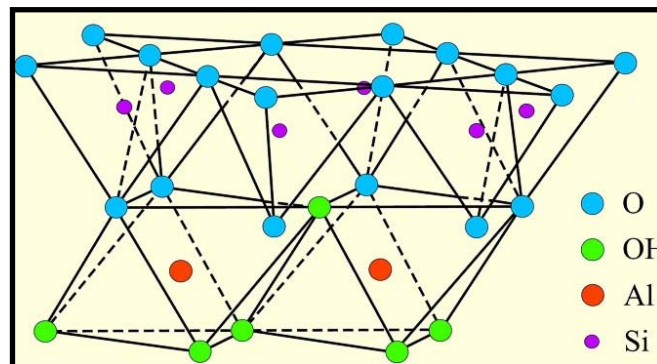


Figura 1.2.1. Unidad estructural (lámina 1:1) de la caolinita.

Es posible distinguir dos tipos de grupos hidroxilo en la estructura de la caolinita. Según Frost et al. (2002) los primeros están situados en la superficie interna entre dos láminas adyacentes, a menudo descritos como hidroxilos superficiales internos. Los segundos se sitúan en el interior de la lámina, en el plano que comparten la capa octaédrica y la tetraédrica.

Entre las unidades estructurales de la caolinita se sitúan moléculas de agua intersticiales, enlazadas por puentes de hidrógeno a los grupos hidroxilo superficiales internos y a los oxígenos de la capa tetraédrica. (Figura 1.2.2)

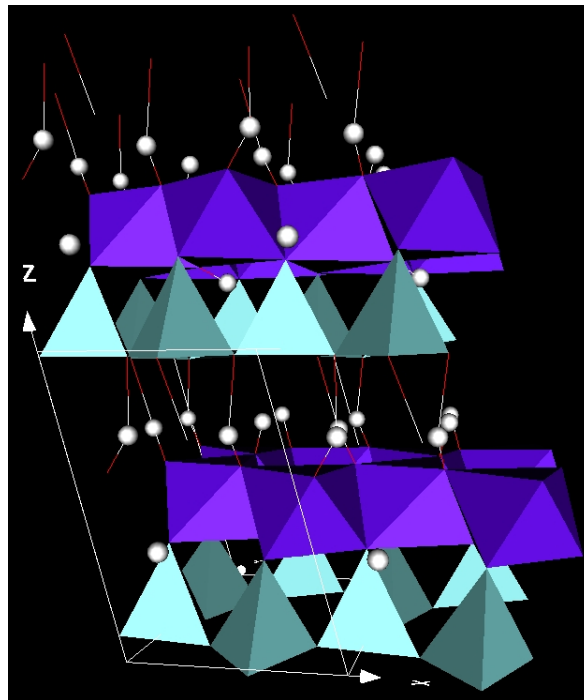


Figura 1.2.2. Representación de la estructura de la caolinita incluyendo las moléculas de agua intersticial (esferas).

Han sido varios los autores que han estudiado la estructura de la caolinita, obteniendo, progresivamente, mejores refinamientos de las posiciones atómicas y parámetros de red.

Neder et al. (1998) efectuaron un refinamiento de la estructura de la caolinita a partir de datos de sincrotrón con monocristales de caolinita de Keokuk (Iowa), encontrando los resultados consistentes con el grupo espacial C1. Todos los átomos distintos de los hidrógenos fueron refinados independientemente según parámetros de desplazamiento anisótropos. Las posiciones y parámetros de desplazamiento isótropo de los tres hidrógenos interlaminares también fueron refinados. Las posiciones de los hidrógenos intralaminares se establecieron mediante métodos de diferencias de Fourier, pero no se pudieron refinar. Según los autores, los mapas de diferencias de Fourier muestran vectores de desplazamiento anisótropos grandes para los hidrógenos intralaminares, pero no encontraron evidencias para un segundo máximo. En los perfiles de difracción, Neder et al., encontraron difracción difusa en líneas paralelas a $[001]^*$ a través de las reflexiones hkl con $hk \neq 0$, hecho atribuido por los autores a defectos de apilamiento.

En la tabla 1.2.1 se recogen las coordenadas atómicas obtenidas por Neder et al (1998). En la tabla 1.2.2 se resumen los valores de los parámetros de red obtenidos por distintos autores, ordenados cronológicamente.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Al(1)	0.2986(4)	0.4955(3)	0.4755(3)	OH(1)	0.0504(5)	0.9687(4)	0.3253(4)
Al(2)	0.7937(4)	0.3306(3)	0.4744(3)	OH(2)	0.0411(5)	0.1657(4)	0.6043(4)
Si(1)	0.0032(4)	0.3383(3)	0.0924(3)	OH(3)	0.0373(5)	0.4732(4)	0.6041(4)
Si(2)	0.5108(4)	0.1668(3)	0.0938(3)	OH(4)	0.0364(5)	0.8564(4)	0.6080(4)
O(1)	0.0503(5)	0.3538(4)	0.3161(3)	H(1)	0.14230	1.03530	0.34740
O(2)	0.1217(5)	0.6627(4)	0.3166(4)	H(2)	0.056(11)	0.180(8)	0.701(9)
O(3)	0.0	0.5	0.0	H(3)	0.036(15)	0.486(11)	0.708(12)
O(4)	0.2103(5)	0.2318(4)	0.0244(3)	H(4)	0.033(11)	0.795(8)	0.698(8)
O(5)	0.2037(5)	0.7639(4)	0.0003(3)				

Tabla 1.2.1. Coordenadas atómicas de la caolinita según Neder et al., 1998. En paréntesis se muestran las desviaciones estándar estimadas del último decimal.

Parámetros	Brindley y Robinson (1946)	Newnham (1956)	Zvyagin (1960)	Bish y Von Dreele (1989)	Neder et al. (1998)
a (Å)	5.15	5.139	5.13	5.1554	5.154(9)
b (Å)	8.95	8.932	8.89	8.9448	8.942(4)
c (Å)	7.39	7.371	7.25	7.4048	7.401(10)
α (°)	91.8	91.6	91.4	91.7	91.69(9)
β (°)	104.5	104.8	104.4	104.862	104.61(5)
γ (°)	90.0	89.9	90.0	89.822	89.82(4)

Tabla 1.2.2. Valores de los parámetros de red obtenidos en diferentes estudios. En paréntesis se muestran las desviaciones estándar estimadas del último decimal.

Se concluye por tanto que la caolinita cristaliza en el sistema triclinico ($a \neq b \neq c \neq a$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$) y pertenece al grupo espacial C1.

Como ya se ha comentado, son variadas las aplicaciones industriales para las materias primas ricas en caolinita: cargas, cerámica, catálisis, etc. La mayor parte de dichas aplicaciones tienen su origen en la forma y tamaño de las partículas de este material.

Esta especial morfología de las partículas de caolinita genera una amplia gama de interacciones, entre las propias partículas y entre las partículas y otras sustancias, de las que derivan sus aplicaciones. Es por ello que las características microestructurales de los minerales de la arcilla y en particular de la caolinita presentan especial interés tecnológico. Así, en Lietard (1977) se analiza la influencia de características texturales, microestructurales y cristal químicas en diversas aplicaciones tecnológicas.

En el hábito cristalino de la caolinita predominan las caras basales (001), (figura 1.2.3) constituyendo la forma de mayor expresión morfológica, correspondiente a la dirección [001] que es la de menor velocidad de crecimiento cristalino. En consecuencia las características microestructurales para esta dirección presentan un especial valor en el análisis de esta fase mineral, bien sea utilizando los valores de anchura a media altura de los perfiles de rayos X de las reflexiones correspondientes como índices comparativos (Amigó et al., 1994; Bastida et al., 1994), bien extrayendo información para analizar diferentes mecanismos de crecimiento cristalino, o su evolución (Eberl et al., 1998).

La aplicación de técnicas clásicas de caracterización microestructural (tamaño de cristalito o dominio de difracción coherente, y distorsiones de red) a reflexiones (001), correspondientes a los planos de mayor significación morfológica, es relativamente reciente, y así Amigó et al. (1994), presentan los fundamentos de la aplicabilidad del método en distintos ejemplos.

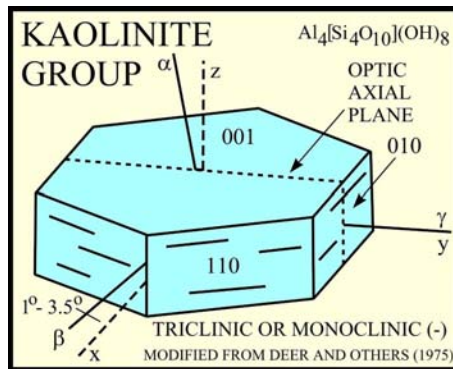


Figura 1.2.3. Representación esquemática del hábito cristalino de la caolinita.

Asimismo proponen la utilización de los valores de anchura del pico a media altura, abreviada en inglés como FWHM, como índice de “cristalinidad” (en el sentido de tamaño de cristalito y deformaciones de red). A partir de este trabajo se ha estudiado para algunos ejemplos la utilidad general de estos índices en comparación con otros.

1.3. Concepto de microestructura. Análisis por difracción de rayos X. Microestructura de caolinita.

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. Los materiales policristalinos contienen imperfecciones que modifican la distribución de intensidades de una reflexión de Bragg. Este alejamiento de la idea de estructura ideal, generalmente conocido como microestructura, puede influenciar profundamente las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales. Estas imperfecciones se refieren básicamente a la existencia de cristalitos y deformaciones de red, 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 1.3.1).

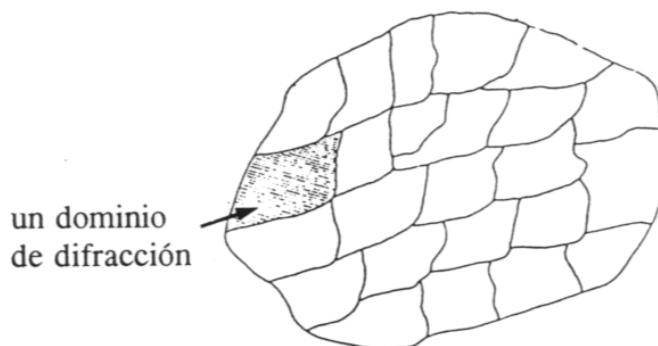


Figura 1.3.1. Ilustración esquemática del cristal mosaico.

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 ($n\lambda = 2d \sin \theta$) 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 en el 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 cristalito 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_{hkl} (ángulos mayores) son más sensibles al efecto de las distorsiones que los de mayor d_{hkl} .

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 hkl , es la siguiente:

$$\langle D \rangle = \frac{K \lambda}{\beta_f \cos \theta} \quad (\text{ec. 1.3.1})$$

donde:

$\langle D \rangle$ = tamaño medio de cristalito en la dirección normal los planos de la familia hkl

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 cristalitas 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 cristalitas.

Posteriormente, Stokes y Wilson (1944) relacionaron el ensanchamiento de los picos de difracción con las distorsiones de red, dando paso al desarrollo de los distintos métodos de análisis microestructural.

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 cristalitas. 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:

$$\langle D_v \rangle = 3 \frac{D}{4} \quad (\text{ec. 1.3.2})$$

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:

$$\langle D_v \rangle = \frac{D \cdot H}{D \cos \phi + \frac{4}{\pi} H \sin \phi} \quad (\text{ec. 1.3.3})$$

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 1.3.2 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 1.3.2 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; Kojdecki, 2000).

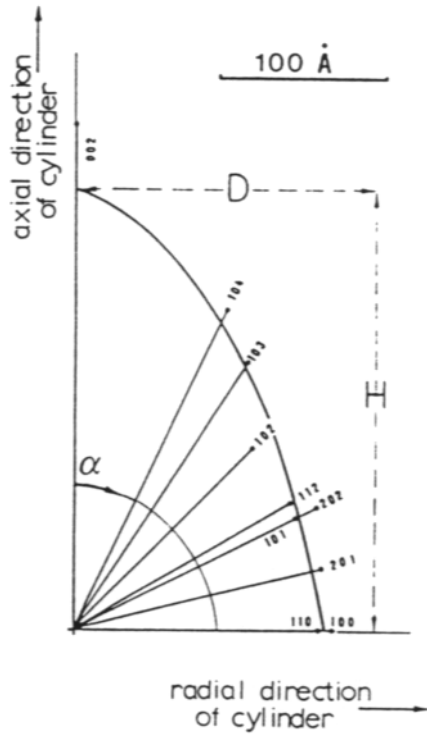


Figura 1.3.2. Diagrama polar de tamaños de cristalito $\langle D_v \rangle$ vs α (ángulo entre el eje del cilindro y el vector de difracción) (según Langford *et al.*, 1993).

Conviene 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 (microscopía electrónica de transmisión (MET), superficie específica 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 MET o microscopía electrónica de alta resolución, 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 cristalitas aislados al hecho de que las medidas por DRX representan valores medios, o bien a la existencia de partículas divididas en cristalitas.

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 cristalitas agregados en forma de racimos (*clusters*). Las dimensiones de estas partículas, observadas mediante TEM, resultaron ser consecuentemente mayores que las de los cristalitas. 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 cristalito. 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 cristalitas (mediante un modelo de prisma hexagonal).

Es relativamente frecuente la comparación de tamaños aparentes de cristalito, con tamaños observados en microscopía electrónica (bien correspondan a cristalitas, a *clusters* o asociaciones). Comparaciones que se utilizan para inferir mecanismos de crecimiento cristalino a escala de cristalito y de partícula (Sainz *et al.*, 1997; Serrano *et al.*, 1998; Sainz *et al.*, 2000; Gubicza *et al.* 2000; Clausell *et al.*, 2007).

En otros casos, se ha podido comprobar una buena correlación entre datos de DRX y datos de MET (Ji *et al.*, 1993). Sin embargo, las observaciones mediante MET ofrecen una descripción bidimensional de los cristalitas -y a una escala muy local en

relación con el volumen de muestra-, mientras que la caracterización microestructural por DRX permite una descripción tridimensional y mucho más estadística.

Microestructura de caolinita. Orden y desorden.

Dada la relativamente compleja estructura de la caolinita, y la elevada probabilidad de la aparición de defectos de apilamiento durante su formación y crecimiento existe una gran variedad de grados de “cristalinidad” (Guggenheim, 1997) en estos materiales.

En el trabajo de Brindley y Robinson (1946) encontramos un primer esquema de clasificación de caolinitas basado en diagramas de Debye-Scherrer, en él se distingue entre caolinita, fire-clay y halloisita. Dicha clasificación se presenta en la figura 1.3.3.

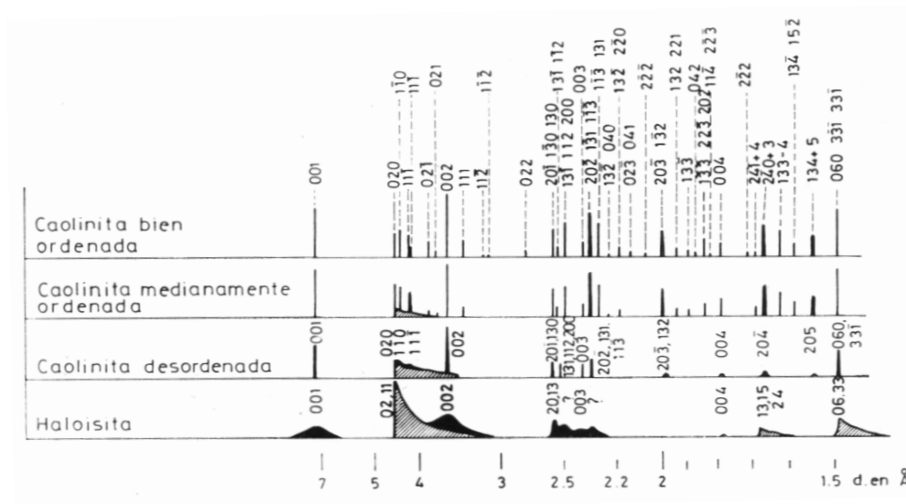


Figura 1.3.3. Difractogramas de caolinitas con diferente “cristalinidad” según Brindley y Robinson (1946)

Estos autores sugerían que caolinita y halloisita son los extremos de una serie en la que el desorden de las láminas aumenta de caolinita a halloisita y entre las cuales se sitúan las *fire-clays*.

Murray y Lyons (1956) mediante difracción de rayos X de polvo determinaron la “cristalinidad” de trece muestras que estudiaron, clasificando sus difractogramas atendiendo a una progresiva disminución en el grado de perfección cristalina. En un extremo las láminas están perfectamente ordenadas y las reflexiones son estrechas, numerosas y bien resueltas. Al otro extremo las láminas se encuentran desordenadas al azar y los picos del difractograma son anchos, menos numerosos que en el caso anterior y pobremente resueltos. En la figura 1.3.4 se presenta un diagrama simplificado de la clasificación efectuada por dichos autores. Atendiendo a estas variaciones en los difractogramas de Murray y Lyons (1956), Galán y Martín Vivaldi (1973) diferencian de mayor a menor orden:

- 1) Caolinita T.
- 2) Caolinita T parcialmente desordenada.
- 3) Caolinita pM-T.
- 4) Caolinita pM parcialmente ordenada.
- 5) Caolinita pM.

dicha clasificación aparece reflejada en la figura 1.3.4.

La caolinita ordenada es triclínica, pero el estudio de rayos X de diferentes ejemplares pone de manifiesto pequeños desórdenes por desplazamientos de las láminas paralelos al eje b ($\pm nb/3$). Esto implica la existencia de politipos que oscilan entre la caolinita triclínica ordenada (T), con un ángulo $\alpha=91.8^\circ$ y la de mayor desorden con $\alpha= 90^\circ$ y comportamiento pseudomonoclínico (pM). (Bartolomé, 1997).

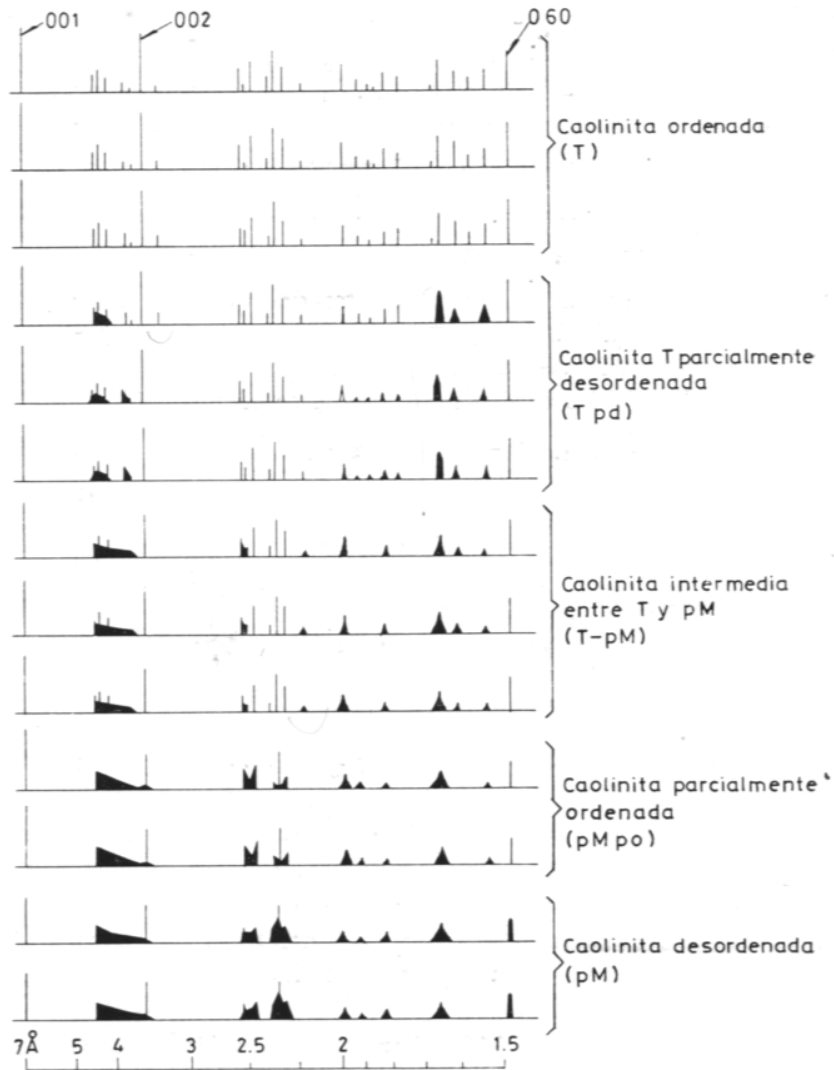


Figura 1.3.4. Difractogramas correspondientes a las muestras estudiadas por Murray y Lyons (1956), ordenados según su “cristalinidad”. A la derecha aparece la clasificación de Galán y Martín Vivaldi (1973). Fuente: Galán y Espinosa (1974).

Estos cambios en las reflexiones según disminuye la perfección cristalina aparecen descritos en el trabajo de Galán y Espinosa (1974).

Brindley et al. (1963) aportaron otra clasificación de cuatro difractogramas experimentales representativos, tal como se muestra en la Figura 1.3.5. Estas clasificaciones se basan fundamentalmente en las variaciones que se producen en intensidad y forma de los picos que componen las bandas hk; especialmente en el ensanchamiento y pérdida de intensidad según la caolinita es menos cristalina, hasta que se produce la pérdida total de los picos con la formación paralela de la banda bidimensional. La comparación del difractograma de polvo completo proporciona una evaluación rutinaria rápida de la "cristalinidad".

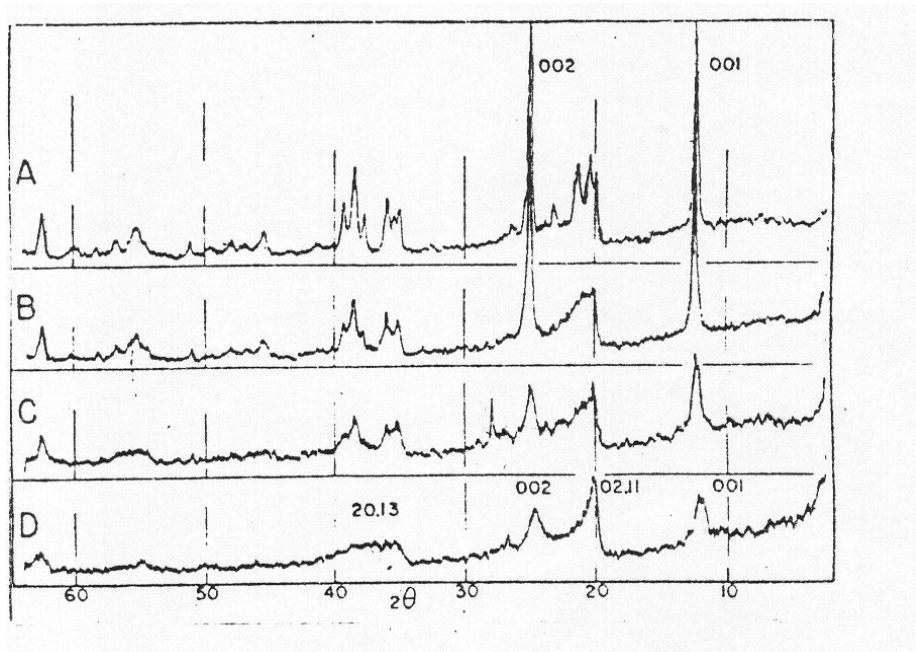


Figura 1.3.5. Difractogramas de caolinita obtenidos por Brindley et al. (1963). Por orden de cristalinidad decreciente.

Hinckley (1963) propuso una relación empírica para estimar, en un sentido relativo, el grado de desorden presente en una caolinita dada. Las medidas necesarias (A,B,C) aparecen representadas en la Figura 1.3.6. El numerador de dicha relación es la suma de las intensidades de los picos 1-10 (B) y 11-1 (C) medidas sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y 1-10 y el ruido de fondo justo después del pico 11-1; el denominador es la intensidad del pico 1-10 (A) medida sobre el ruido de fondo general (ec. 1.3.4). Al empeorar la perfección cristalina la resolución de los picos 1-10 y 11-1 disminuye, principalmente por los desplazamientos al azar de las láminas según $\pm nb/3$. La menor resolución del pico 1-10 a su vez provoca que el fondo entre los picos 020 y 1-10 sea más alto, lo que conlleva una disminución de la altura de los picos 1-10 y 11-1 sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y 1-10 y el ruido de fondo general. Así se obtiene un número adimensional, que normalmente varía entre 0.2 y 1.5; cuanto mayor es su valor mayor es la “cristalinidad”. Esta es la relación más comúnmente utilizada y se la conoce como “índice de cristalinidad” o “índice de Hinckley”.

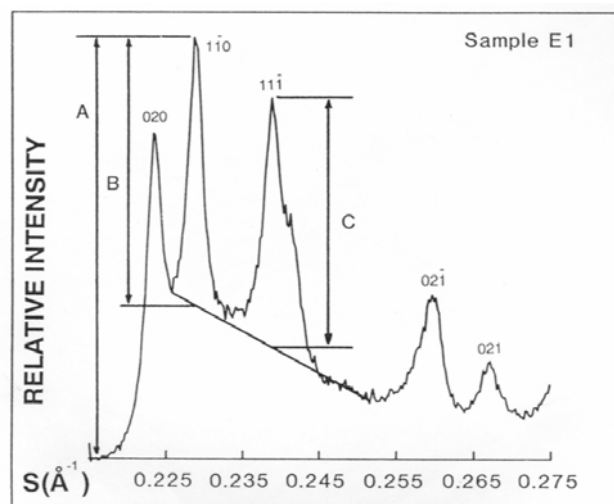


Figura 1.3.6. Medidas necesarias para el cálculo del índice de Hinckley. $IH = (B+C)/A$. Figura de Plançon et al. (1988).

$$IH = \frac{B + C}{A} \quad (\text{ec. 1.3.4})$$

La relación entre morfología, tamaño de partícula y cristalinidad de caolinitas ha sido comparada en varios trabajos (Murray y Lyons, 1956; Galán et al., 1977; Lietard, 1977; Keller y Haenni, 1978; Cases et al., 1982), mostrando que existe una correlación excelente entre el tamaño de partícula y el grado de perfección cristalina, siendo mayor esta última a mayor tamaño de partícula, cosa que no ocurre dentro de la misma muestra, es decir: si la fracción total de la muestra presenta un grado de perfección cristalina elevado, una fracción fina (<0.25 μm) presenta también elevada cristalinidad; de igual modo, la fracción fina de una muestra poco cristalina dará un bajo grado de cristalinidad. Según los autores, el hecho de que a mayor grado de cristalinidad el apilamiento sea mayor y las partículas sean por tanto mayores y mejor formadas, según observaciones de microscopio electrónico, es significativo desde el punto de vista de los mecanismos de enlace entre láminas. Es muy posible que la dificultad de las caolinitas pobremente ordenadas para formar apilamientos bien constituidos sea una manifestación de su dificultad para formar láminas bien cristalizadas o altamente ordenadas.

1.4. Objetivos.

El presente trabajo se centra en la aplicación de diversos métodos de análisis microestructural junto con técnicas de caracterización complementarias a materiales producidos por tratamiento mecánico de caolines, con los siguientes objetivos:

- Caracterizar la alteración microestructural que tiene lugar durante el proceso de molienda. Para un mismo sistema de molienda (molino de discos de giro excéntrico) se seleccionaron dos accesorios de molienda de distinta eficiencia y dos caolines de partida con características microestructurales diferentes, con el fin de analizar la eficiencia del procesamiento mecánico tanto en función del accesorio de molienda como en función de las características microestructurales del material de partida.
- Desarrollar una metodología de análisis microestructural aplicable a nivel industrial tanto por precisión y sensibilidad de los resultados como por rapidez de aplicación.
- Comparar distintos métodos de análisis microestructural por difracción de rayos X, considerando las diferencias en la información que ofrecen en función de los modelos microestructurales en los que están basados.
- Comparar los resultados obtenidos por los métodos de análisis microestructural con las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido, tratando de establecer una relación directa entre ellos.
- Verificar que el cambio en la microestructura de los materiales afecta a un conjunto de propiedades físico-químicas determinadas empleando técnicas de caracterización complementarias.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se describen a continuación los materiales empleados, el tratamiento al que han sido sometidos y los métodos y técnicas de caracterización empleados para alcanzar los objetivos planteados en el estudio.

2.1 Materiales empleados en el estudio.

Caolín W

Con esta referencia se denominará al caolín KGa-1 suministrado por The Source Clays Repository, Clay Minerals Society. Se trata de un caolín de referencia cuyas principales características se recogen en el monográfico *Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays* (2001). Ha sido además ampliamente estudiado en la bibliografía, pudiendo encontrarse imágenes de microscopía electrónica de transmisión, barrido y fuerza atómica, espectros de infrarrojo, difractogramas de polvo y análisis térmico en Pruet and Webb (1993), Sánchez-Soto *et al.* (2000), Vogt *et al.* (2002), Zbik and Smart (1998) y Serrano *et al.* (1996).

El depósito de este caolín está situado en Georgia, Estados Unidos. Data del Cretácico, y posee características sedimentarias, sin ocurrencia de fósiles, debido a procesos de recristalización exhaustiva (Moll, 2001). En la figura 2.1.1 se presenta la localización del yacimiento y su litología. El caolín se encuentra entre dos zonas de areniscas, separado en dos partes por una banda de composición rica en esmectita.

Su principal característica es su elevada “cristalinidad”, con un índice de Hinckley de 0.9. La composición química del caolín según Mermut y Cano, (2001) es (expresada en %): SiO₂: 43.36, Al₂O₃: 38.58, TiO₂: 1.67, Fe₂O₃: 0.35, FeO: 0.08, MnO: 0.002, MgO: 0.04, CaO: 0.04, Na₂O: 0.05, K₂O: 0.00, F: 0.013, P₂O₅: 0.37; pérdida por calcinación (% en peso): 110-550 °C: 13.60; 550-1000°C: 1.45. El contenido en TiO₂ se debe a la presencia de un 3% de anatasa, como se comprueba

en el análisis mineralógico (Chipera y Bish, 2001), única impureza significativa de este material.

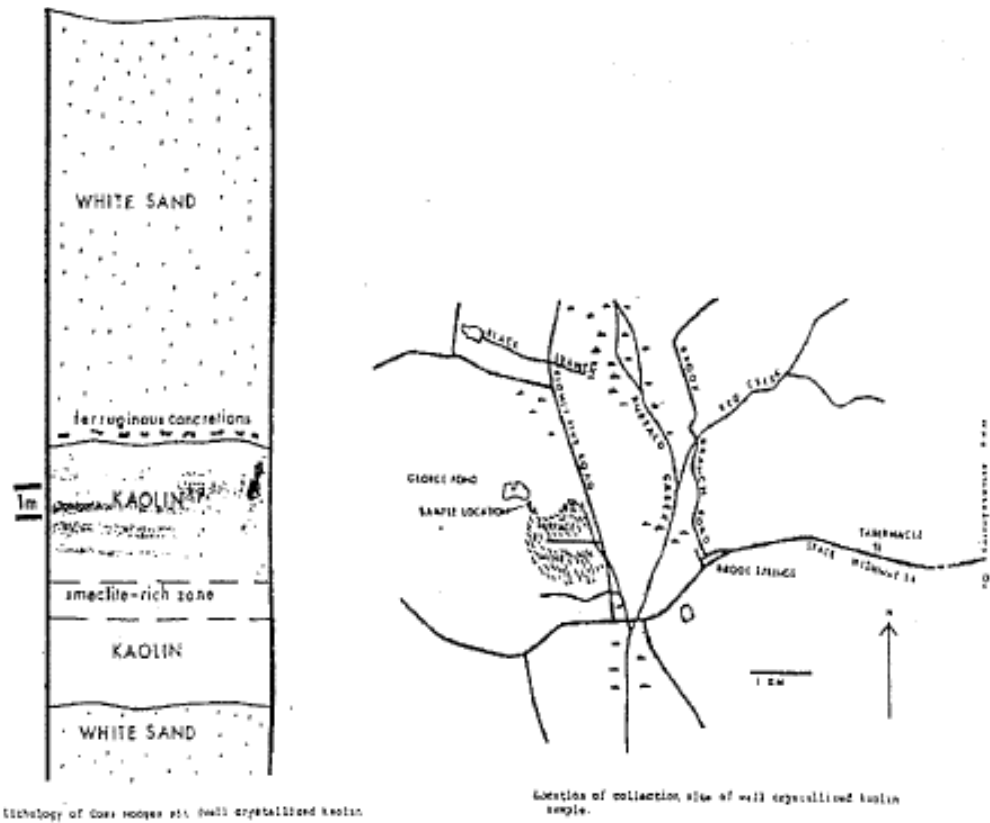


Figura 2.1.1. Localización y litología del depósito de caolín W. (Caolín KGa-1, The Source Clays Repository, Clay Minerals Society.)

En la figura 2.1.2 se presenta el difractograma de polvo correspondiente al caolín W0. Los picos bien definidos y su elevada relación de intensidades con el fondo del difractograma confirman que se trata de un material bien cristalizado.

Se aprecian asimismo los picos correspondientes a anatasa. Presenta especial importancia la reflexión (101), situada en $25.281^\circ 2\theta$. Aparece parcialmente solapada con la reflexión (002) de la caolinita, que será empleada en el análisis microestructural. Será necesario por tanto deconvolucionar las intensidades de ambas reflexiones para poder aplicar los métodos de análisis microestructural.

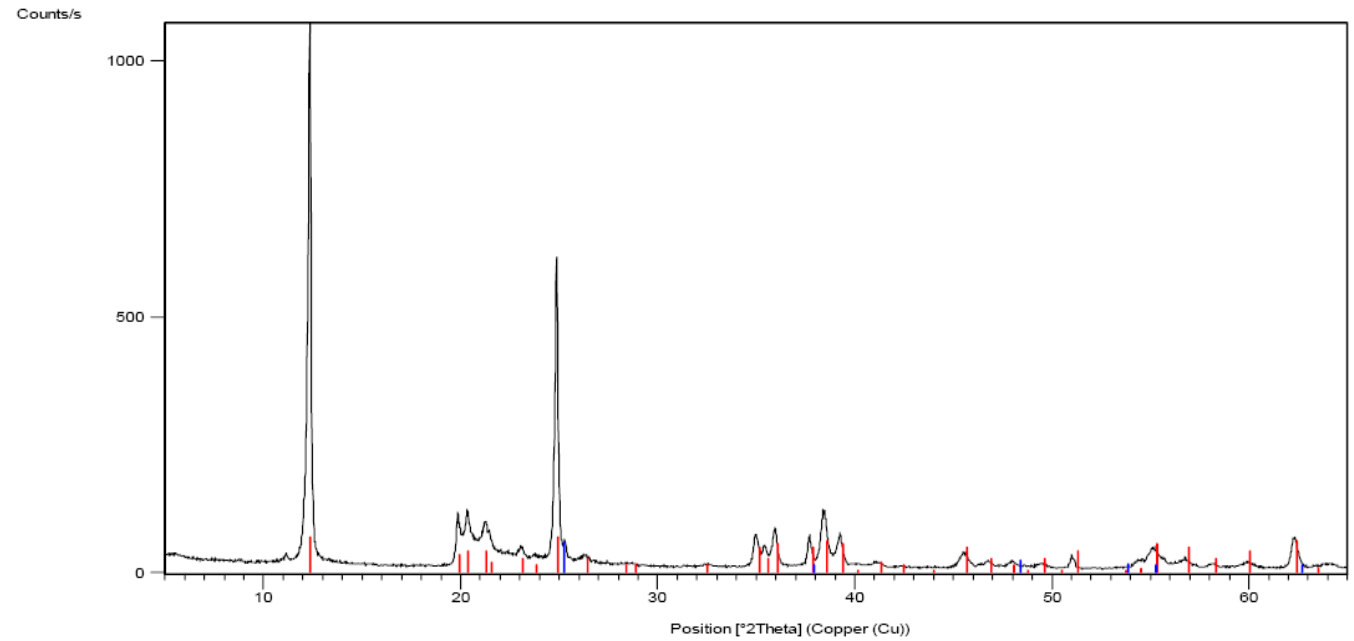


Figura 2.1.2. Difractograma de polvo del caolín W. En rojo las reflexiones correspondientes a caolinita (PDF -2, ficha 00-005-0143) en azul las correspondientes a anatasa (PDF -2, ficha 00-001-0562).

Caolín Q

Se empleará esta nomenclatura para el caolín procedente de la región de Weipa, en Queensland, Australia. Por su brillo y propiedades reológicas ha sido explotado para su aplicación en la fabricación de papel. Hay varios trabajos sobre este material (Zbik, Zbik y Smart, Frost et al. 2002...), centrados en la caracterización por microscopía electrónica de transmisión y barrido, y microscopía de fuerza atómica.

En la figura 2.1.3 se presenta la localización y litología del depósito. Éste está contenido en una capa areno-arcillosa por debajo de grandes áreas de bauxita. Estos depósitos de bauxita están situados en la parte oeste de la península del cabo York, y son parte de una extensa área laterítica terciaria (Fisher, 1982 Weipa – a new kaolin source for paper coating *Appita* Vol 36 no 3).

Es también un caolín con alto grado de pureza, con el siguiente análisis químico (expresado en %): SiO₂: 43.9, Al₂O₃: 38.5, TiO₂: 2.08, Fe₂O₃: 0.91, FeO: 0.20, MgO: 0.03, Na₂O: <0.005, K₂O: 0.6, pérdida por calcinación (% en peso): 110-550 °C: 13.84.

Presenta un contenido en TiO₂ y SiO₂ superior al del caolín W. A partir del difractograma de rayos X de polvo (figura 2.1.4) es posible identificar, además de caolinita, anatasa y cuarzo como principales impurezas, lo que se corresponde con lo observado en el análisis químico. El contenido en Fe es también significativo, y confiere al material una ligera coloración con respecto al W, pero no es posible identificar fases de óxidos de hierro, habituales impurezas en caolines.

El principal motivo de la elección de este material radica en su baja cristalinidad. Su valor del índice de Hinckley (0.2), calculado sobre el difractograma de la figura 2.1.4, sitúa a este caolín en el extremo de menor cristalinidad de estos materiales. Es, por tanto, un material adecuado para contrastar con el caolín W, permitiendo evaluar el efecto del procesamiento mecánico sobre la microestructura de dos materiales opuestos en términos de cristalinidad.

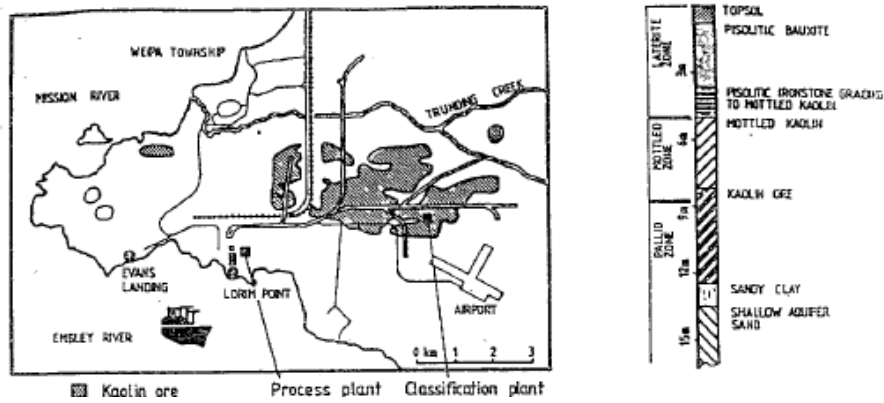


Figura 2.1.3. Localización y litología del depósito de caolín Q. (Weipa kaolin, Queensland). (Hill, 1986).

En el difractograma de la figura 2.1.4 se puede observar que los perfiles de difracción correspondientes a caolinita presentan mayor anchura que los observados para el caolín W y tienen menor relación de intensidad respecto al fondo, indicando que se trata de un material menos cristalino. El fondo, además, presenta elevaciones en torno a las reflexiones 001 de la caolinita que indican la presencia de cierto porcentaje de material amorfo.

Se trabajará por tanto en este estudio con dos caolines de elevada pureza, con composiciones químicas y mineralógicas similares, y con una gran diferencia de “cristalinidad”. Esto permitirá establecer relaciones y tendencias en el comportamiento frente a la molienda basadas en la diferente microestructura de partida de los materiales, sin que intervengan otros factores que podrían afectar a este comportamiento.

En los capítulos dedicados a la presentación de los resultados tanto del análisis microestructural como de las técnicas complementarias a éste se amplía la información acerca de los materiales de partida.

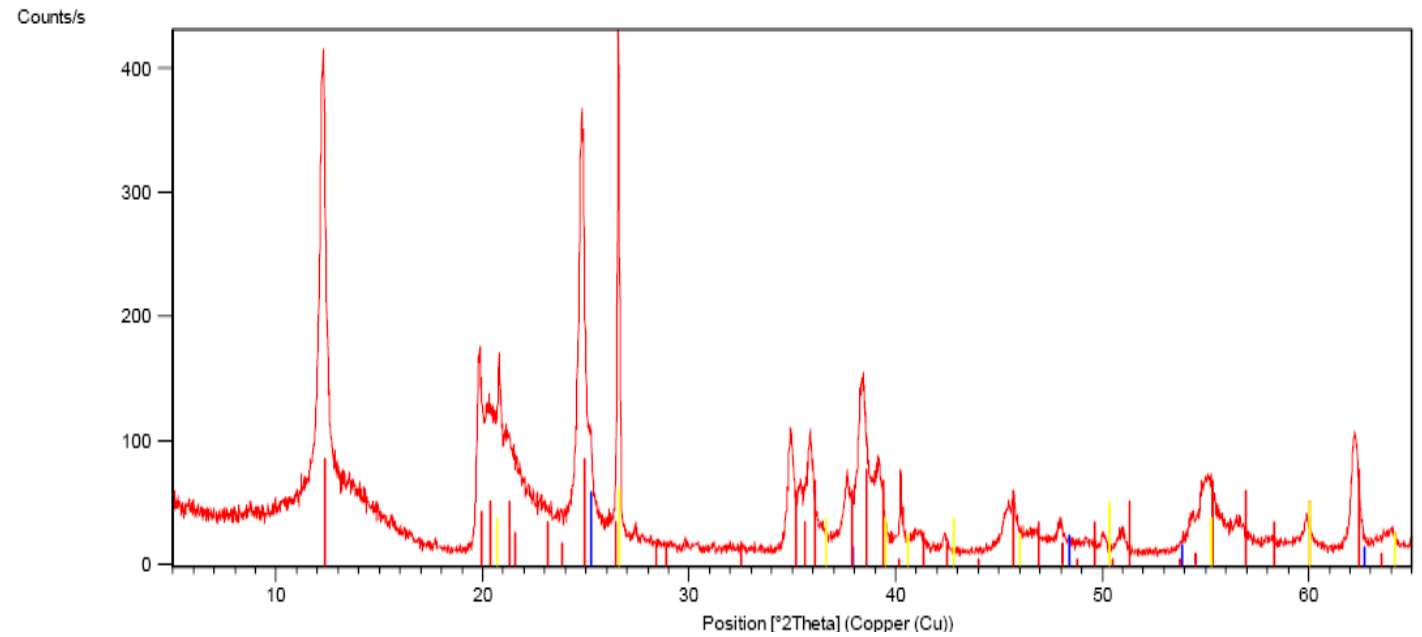


Figura 2.1.4. Difractograma de polvo del caolín Q. En rojo las reflexiones correspondientes a caolinita (PDF -2, ficha 00-005-0143) en azul las correspondientes a anatasa (PDF -2, ficha 00-001-0562), en amarillo las correspondientes a cuarzo (PDF -2, ficha 00-002-0458).

2.2 Métodos Experimentales de Tratamiento Mecánico.

Los materiales descritos anteriormente se sometieron a tratamiento mecánico con molino de discos de giro excéntrico con objeto de caracterizar las modificaciones producidas empleando distintas técnicas y métodos de análisis.

El equipo empleado fue un molino Fritsch, modelo pulverisette 9. Se trata de un molino de discos de giro excéntrico con copa intercambiable (figura 2.2.1).



Figura 2.2.1. Molino de discos de giro excéntrico y copas de acero recubierto de carburo de wolframio de 100 ml y de ágata de 50 ml empleadas. Fuente: www.fritsch.de.

El equipo aplica un movimiento rotatorio de 1500 r.p.m. a la copa, que va fijada a un eje excéntrico de tal forma que los elementos de molienda contenidos en la copa adoptan un movimiento circular excéntrico en su interior, ejerciendo presión sobre el material contenido.

Se emplearon dos copas distintas. La primera de acero recubierto de carburo de wolframio (CW), con un volumen de 100 ml. y un cilindro y un disco del mismo material actuando como elementos de molienda. Los tiempos de molienda en este accesorio fueron de 3, 6, 12, 24 y 36 s. Para evitar el sobrecalentamiento del sistema los tiempos se completaron en intervalos de 3 s de molienda separados por pausas de 3 s. La aplicación de este tratamiento mecánico a los dos caolines genera la serie W(CW) (constituida por las muestras W3CW, W6CW, W12CW, W24CW, W36CW) y la serie Q(CW), que incluye las muestras Q3CW, Q6CW, Q12CW, Q24CW y Q36CW.

La segunda copa empleada es de ágata (ag), con un volumen de 50 ml y un cilindro como único elemento de molienda. Dada la menor masa del cilindro y el menor volumen de la copa, factores que repercuten en la eficacia del proceso, los tiempos de molienda con este accesorio se incrementaron para llegar hasta el minuto, con la siguiente secuencia: 6, 12, 24, 36 y 60 s. Se generaron las series W(ag) (W6ag, W12ag, W24ag, W36ag y W60ag) y Q(ag) (Q6ag, Q12ag, Q24ag, Q36ag y Q60ag). De la misma forma que con el accesorio (CW) los tiempos de molienda se completaron en intervalos de 3 s, separados por pausas de 3 s.

Además de las series de muestras descritas se incluyen en el estudio los dos materiales sin la aplicación del tratamiento mecánico, bajo la denominación W0 y Q0.

Estos tiempos totales de molienda son muy inferiores a los empleados en trabajos anteriores. Frost et al (2001, 2004) y Makó et al (2001), muelen durante 1, 2, 3, y 4 horas con un molino planetario de acero. Sánchez-Soto et al (2004) muelen de 5 a 325 minutos en un molido de bolas, y Kameda et al (2004) lo hacen de 1 a 10 horas. Por un lado, la mayor eficiencia de la molienda de discos de giro excéntrico frente a

los empleados por los otros grupos, y por otro, el interés por estudiar la evolución de la microestructura, aconseja emplear tiempos de molienda donde el grado de amorfización alcanzado por el material no impidiese dicho estudio. Con tiempos de molienda superiores a los aplicados (del orden de varios minutos) el orden a largo alcance desaparece por completo, haciendo imposible el estudio microestructural.

2.3 Métodos de análisis microestructural por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Con objeto de comparar la información microestructural aportada, y analizar las posibles correlaciones entre los resultados, se aplicarán a las muestras generadas por tratamiento mecánico de los materiales de partida los métodos que se describen en este capítulo.

Es necesario introducir una serie de conceptos y consideraciones previas a la descripción de los métodos de análisis microestructural. Harán referencia a la obtención de los datos de difracción, la información que contienen y el procesamiento necesario para la aplicación de los métodos.

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:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda. \quad (\text{ec. 2.3.1})$$

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, debiéndose verificar 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 delta 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. La existencia de cristalitos, entendidos como dominios de difracción coherente, de dimensiones muy pequeñas, -inferiores a 1 μm 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), 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 constará de un pequeño intervalo de longitudes de onda. Diferenciando la ecuación de Bragg, tenemos dicho intervalo de magnitud infinitesimal:

de aquí se tiene:

$$d\lambda = 2 d_{hkl} \cos \theta d\theta \quad (\text{ec. 2.3.2})$$

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

Lo que implica que asociado a $d\lambda$ existe 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 un valor de θ , lo que evidentemente origina un ensanchamiento del perfil del pico. Unido a este efecto, otros factores relacionados con la disposición geométrica del difractómetro y los elementos ópticos (rendijas, colimadores) 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 ánodo del tubo de rayos X.
- 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*, o experimental, queda representado por la función $h(x)$. En términos matemáticos, estas tres funciones están relacionadas por un *producto de convolución* (Wilson, 63; Warren, 1969):

$$h(x) = g(x)*f(x) \quad (\text{ec. 2.3.3})$$

(el símbolo * representa la operación de convolución)

Taupin (1973) expresa 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:

$$h(x) = (W*G)*f(x) + \text{fondo} \quad (\text{ec. 2.3.4})$$

Parámetros fundamentales de los perfiles de difracción.

El objetivo primordial en las medidas de difracción 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:

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{ec. 2.3.5})$$

Siendo I la intensidad del perfil de difracción.

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:

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{ec. 2.3.6})$$

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 **F**ull-**W**idth at **H**alf-**M**aximum), aunque se utiliza también la notación 2ω , \mathbf{H} , o Γ para referirse a este parámetro.

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

$$\beta = \frac{I}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{ec. 2.3.7})$$

(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. Existen otros parámetros de dispersión -como la varianza del perfil (Wilson, 1962)- aunque son mucho menos empleados.

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) y el método de la función de Voigt (Langford, 1978) 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 2.3.1). 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).

Como se ha expuesto anteriormente, los perfiles experimentales de difracción de rayos X $h(x)$ son el resultado de la convolución de los perfiles reales $f(x)$ con los instrumentales $g(x)$. Analizaremos la forma de cada una de estas contribuciones separadamente.

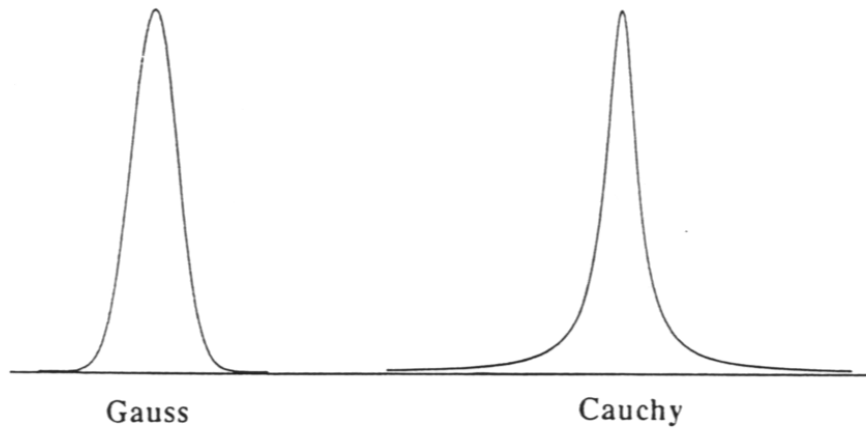


Figura 2.3.1. Forma de las curvas de Gauss y de Cauchy, trazadas con el mismo valor de β .

Considerando los perfiles reales $f(x)$, las funciones de Cauchy y de Gauss 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 del tamaño 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.

En cuanto a los perfiles instrumentales $g(x)$, es posible separar también dos contribuciones a su forma. Los efectos de ensanchamiento debidos a la dispersión de λ contribuyen al perfil instrumental con una curva de tipo Cauchy, mientras que los efectos geométricos presentan una contribución gaussiana. La experiencia acumulada en difracción de polvo de rayos X, muestra que a bajos ángulos ($2\theta < 90$

o) éstos ajustan a funciones de Gauss, dado que predominan los efectos geométricos sobre los debidos a la radiación X. 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).

Para poder obtener el perfil real $f(x)$ a partir del experimental $h(x)$ es necesario conocer la forma del perfil instrumental $g(x)$. Una vez conocido $g(x)$, mediante operaciones de deconvolución es posible aislar $f(x)$, de donde se obtiene la información microestructural.

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. Los materiales que pueden emplearse con este fin deben 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 . 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 2.3.2. 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.

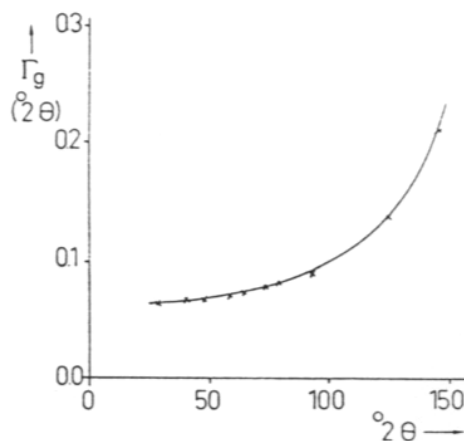


Figura 2.3.2. Función de resolución instrumental para un difractómetro convencional con radiación estrictamente monocromática ($\text{Cu K}\alpha_1$) obtenida a partir de una muestra estándar de BaF_2 . (según *Louër y Langford, 1988*).

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:

$$(\text{FWHM})^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W \quad (\text{ec. 2.3.8})$$

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

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, y forma parte de las etapas de todo análisis microestructural.

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 monocromador. 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 comentada, 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:

H_r, H_i = coeficientes de Fourier del coseno y del seno correspondientes al perfil experimental $h(x)$.

G_r, G_i = 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.

A continuación se describen los fundamentos de los métodos de análisis microestructural empleados en este estudio.

Método de Williamson y Hall

Este método 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, tanto para el material investigado, como para el estándar utilizado para la estimación del ensanchamiento instrumental. Los dos casos más comunes consisten en suponer: a) perfiles de Cauchy, y b) perfiles de Gauss.

En el primer caso, el perfil experimental de la componente $K_{\alpha 1}$ se obtiene por asociación de dos curvas de Cauchy, por consiguiente las anchuras integrales de los picos son aditivas, verificándose:

$$\beta_h = \beta_f + \beta_g \quad (\text{Cauchy-Cauchy}) \quad (\text{ec. 2.3.9})$$

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

$$\beta_h^2 = \beta_f^2 + \beta_g^2 \quad (\text{Gauss-Gauss}) \quad (\text{ec. 2.3.10})$$

(los subíndices h, f y g tienen el significado habitual, ya comentado anteriormente)

Estas dos expresiones son la base del procedimiento de deconvolución que es preciso ejecutar antes del análisis de la microestructura, ya que 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:

$$\beta_f = \frac{K \lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} \quad (\text{ecuación de Scherrer}) \quad (\text{ec. 2.3.11})$$

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

$$\beta_f = 4 \mathbf{e} \operatorname{tg} \theta \quad (\text{ec. 2.3.12})$$

(siendo \mathbf{e} el parámetro de distorsión).

En el caso general en el que β_f puede verse afectada de ambos efectos, y asumiendo de nuevo que a éstos se les puede asociar, bien perfiles de Cauchy, bien perfiles de Gauss; podemos escribir:

$$\beta_{fC} = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} + 4\mathbf{e} \operatorname{tg} \theta \quad \text{Cauchy-Cauchy (ec. 2.3.13)}$$

$$\beta_{fG}^2 = \left(\frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} \right)^2 + (4\mathbf{e} \operatorname{tg} \theta)^2 \quad \text{Gauss-Gauss (ec. 2.3.14)}$$

(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:

$$\beta^* = \frac{K}{\langle D \rangle} + 2\mathbf{e}d^* \quad [c] \quad (\text{ec. 2.3.15})$$

$$(\beta^*)^2 = \frac{K^2}{\langle D \rangle^2} + 4e^2 (d^*)^2 \quad [d] \quad (\text{ec. 2.3.16})$$

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

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 $\beta_{rc} \cos\theta$ vs $\sin\theta$ (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.

*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.

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 $K_{\alpha 1}$ de difracción puro $f(x)$, deformado por estas dos contribuciones, se puede describir como el producto de convolución:

$$f(x) = f_G(x) * f_C(x) \quad (\text{función de Voigt}) \quad (\text{ec. 2.3.17})$$

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:

$$g(x) = g_G(x) * g_C(x) \quad (\text{ec. 2.3.18})$$

Por consiguiente, la función $h(x)$ que describe al perfil experimental queda descrita según:

$$h(x) = [f_G(x) * f_C(x)] * [g_G(x) * g_C(x)] \quad (\text{ec 2.3.19})$$

Voigt Voigt

Dado que el operador de convolución $*$ es conmutativo y asociativo, reorganizando se tiene:

$$h(x) = [f_G(x) * g_G(x)] * [f_C(x) * g_C(x)] \quad (\text{ec. 2.3.20})$$

Gauss Cauchy

Voigt

o de forma más abreviada:

$$h = h_G * h_C \quad (h_G = f_G * g_G, h_C = f_C * g_C) \quad (\text{ec. 2.3.21})$$

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 $\Phi = \text{FWHM}/\beta$. 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 da una medida 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:

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

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):

$$\beta_C = \beta [2.0207 - 0.4803 \cdot \Phi - 1.7756 \cdot \Phi^2] \quad (\text{ec. 2.3.22})$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187(\Phi - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043 \cdot \Phi + 1.8706 \cdot \Phi^2] \quad (\text{ec. 2.3.23})$$

(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, y conociendo 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 fórmulas de corrección basadas en las ecuaciones 2.3.9 y 10:

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad (\text{para un perfil de Cauchy}) \quad (\text{ec. 2.3.24})$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (\text{para un perfil de Gauss}) \quad (\text{ec. 2.3.25})$$

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 a partir de la ecuación 2.3.11 por:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos \theta} \quad (\text{ec. 2.3.26})$$

y el parámetro de distorsión es, según la ecuación 2.3.12:

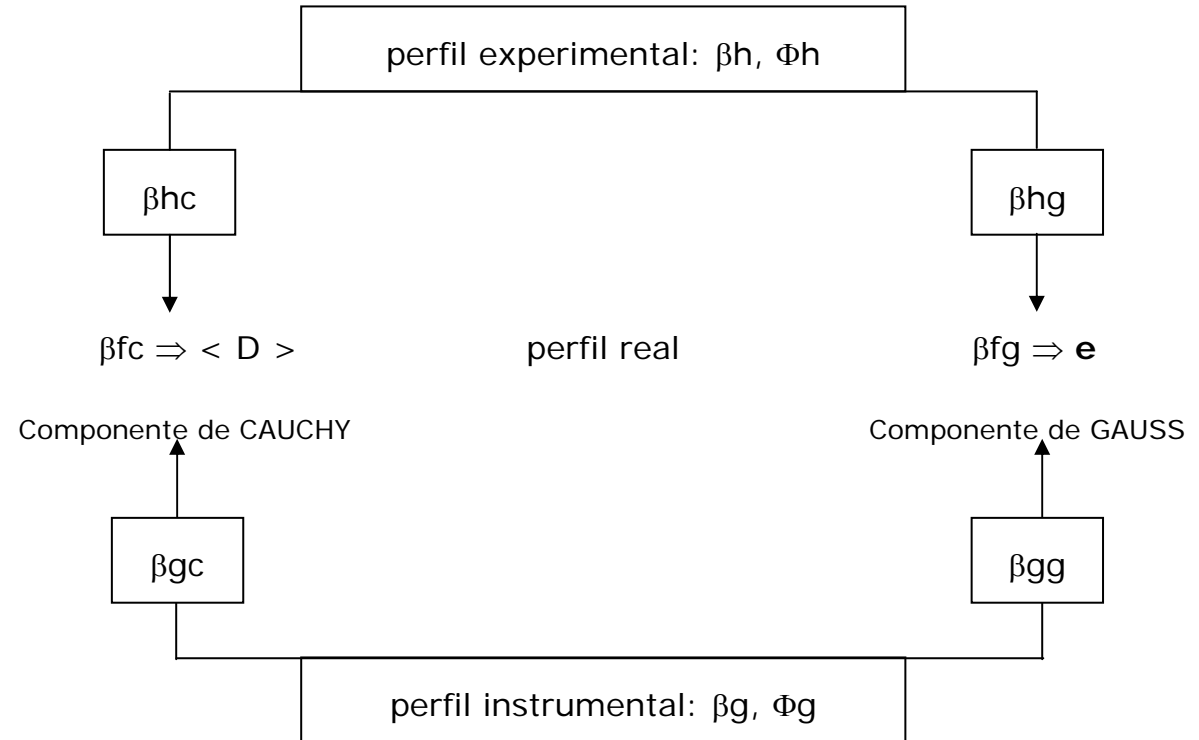
$$e = \frac{\beta_G^f}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (\text{ec. 2.3.27})$$

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 .

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. Esta hipótesis forma parte de un modelo microestructural concreto, que puede diferir del empleado en otros métodos como el de Warren-Averbach, que se detallará a continuación. El parámetro e según el método de la función de Voigt puede por tanto comportarse de manera diferente al correspondiente a las distorsiones de red dentro de otro método.

Serrano et al. (1996) observaron la correlación lineal entre valores $\langle D_v \rangle$ obtenidos con este método y valores $\langle D_s \rangle$ (tamaño de cristalito ponderado en superficie) obtenidos por el método de Warren y Averbach, habitualmente considerado como más preciso, de donde se deriva la utilidad de este método simplificado.

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



Método de Warren-Averbach

Para ilustrar el sentido físico de este método, considérese la Figura 2.3.3 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 $(00l)$. De este modo, cada reflexión de un cristal de cualquier simetría puede ser considerada del tipo $00l$. Esta condición, que puede conseguirse con una transformación apropiada de los ejes cristalográficos, no afecta a la aplicación general del método.

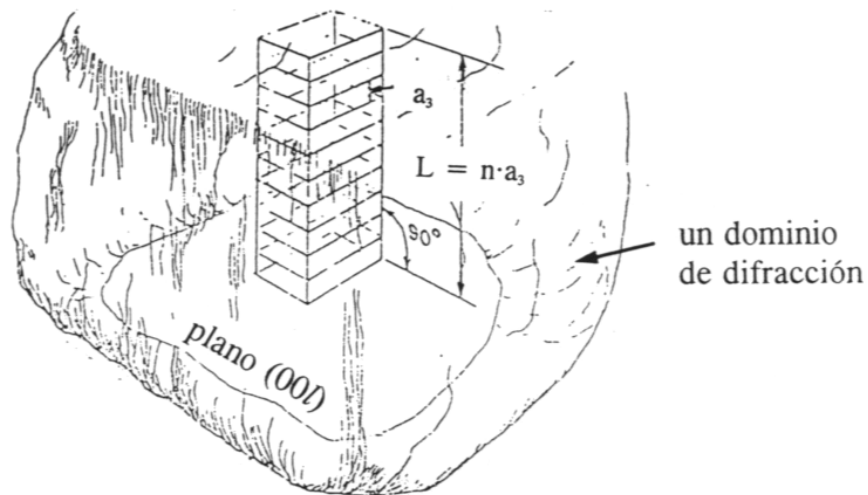


Figura 2.3.3. Esquema de una columna de celdas unidad perpendiculares al plano $(00l)$ en un dominio de difracción.

Más esquemáticamente la representación del cristal quedaría del siguiente modo:

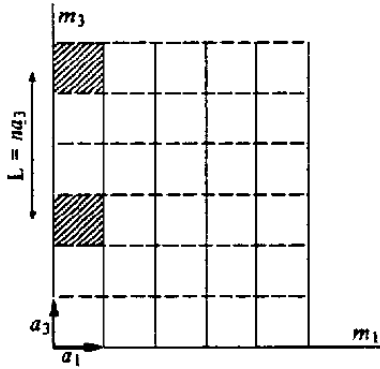


Figura 2.3.4. Representación del cristal en términos de columnas de celdas a lo largo de la dirección a_3 . (Warren, 1969).

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:

$$f(h_3) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sen 2\pi n h_3) \quad (\text{ec. 2.3.28})$$

Donde:

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \quad (\text{ec. 2.3.29})$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N_3} \langle \sen 2\pi l Z_n \rangle \quad (\text{ec. 2.3.30})$$

siendo:

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

$$h_3 = 2a_3 \sin \theta / l$$

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 $L = na_3$ (D).

Coefficientes de Fourier

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

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D \quad (\text{ec. 2.3.31})$$

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 :

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3} \quad (\text{ec. 2.3.32})$$

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \quad (\text{ec. 2.3.33})$$

En estas expresiones:

N_n = número de celdas en toda la muestra que tienen un vecino n ésimo 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 $(00l)$, 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 $n a_3$. Habitualmente Z_n se reemplaza en los cálculos por la distorsión, ε_L ($Z_n = \varepsilon_L \cdot n$), que se define como:

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{ec. 2.3.34})$$

siendo $\Delta L = a_3 Z_n$.

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

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l n \varepsilon_L \rangle \quad (\text{ec. 2.3.35})$$

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_n son igualmente probables para un valor de n dado (pico simétrico), estos desaparecen en el cómputo total, 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 :

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln A_n^D \quad (\text{ec. 2.3.36})$$

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

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln(1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle) \quad (\text{ec. 2.3.37})$$

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

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \quad (\text{ec. 2.3.38})$$

Esta ecuación es la base para el cálculo del tamaño de los dominios y de las distorsiones. Dado que $\ln A_n$ es función del orden de reflexión l , si se dispone al menos de dos órdenes de una reflexión (por ejemplo: 002 y 004, 111 y 222...) los valores de A_n^S y de $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ 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 valor de 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 $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$.

La magnitud $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ es la media cuadrática de la distorsión calculada sobre todas las columnas de celdas en los cristalitos de la muestra (los valores de ε_L pueden ser tanto positivos como negativos, por 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: $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$, 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 $L = 50$ D.

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 $n=0$, es:

$$\left[\frac{\partial A_n^S}{\partial n} \right]_{n \rightarrow 0} = - \frac{1}{N_3} \quad (\text{ec. 2.3.39})$$

Por consiguiente N_3 se puede calcular a partir de la pendiente en el origen de la curva A_n^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:

$$\left[\frac{\partial A_L^S}{\partial L} \right]_{L \rightarrow 0} = - \frac{1}{\bar{D}^{\text{eff}}} \quad (\text{ec. 2.3.40})$$

donde $\bar{D}^{\text{eff}} = N_3 a_3$, es el parámetro de tamaño que se obtiene.

Este parámetro representa la longitud de las columnas de celdas en la dirección perpendicular a los planos difractantes, promediada a toda la muestra (dentro de cada dominio y entre todos ellos). Se trata de un 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.

Finalmente, 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, $P(L)$:

$$\left[\frac{\partial^2 A_L^S}{\partial L^2} \right] \propto P(L) \quad (\text{ec. 2.3.41})$$

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

$$P_L = \frac{N_L}{\sum_{L=0}^{\infty} N_L} \quad (\text{ec. 2.3.42})$$

donde 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).

En el presente trabajo, el método de Warren y Averbach ha sido aplicado mediante el programa Win-Crysize (versión 3) del paquete informático Diffrac-Plus.

Equipo y condiciones experimentales empleadas.

Para la adquisición de datos de difracción se empleó un difractómetro Siemens D-5005 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de Ni. Se trabajó a 40 Kv, 30 mA, con ventanas de divergencia de 1° , antiscattering de 1° , monocromador secundario de grafito y detector de centelleo.

Los registros generales de los materiales sin tratamiento mecánico (presentados en el apartado 2.1 se realizaron entre 5 y $65^\circ 2\theta$, con un paso de $0.04^\circ 2\theta$ y tiempo de adquisición de 8 s. Para el análisis microestructural se registraron las reflexiones 001 y 002 de la caolinita, con las siguientes plantillas:

Reflexión	Intervalo Angular ($^\circ 2\theta$)	Paso ($^\circ 2\theta$)	Tiempo (s)
0 0 1	11-13.5	0.01	12
0 0 2	24-26	0.01	18

Tabla 2.3.1 Condiciones de registro de las reflexiones 001 para el análisis microestructural.

Los registros se realizaron sobre la fracción total de las muestras en polvo. En su preparación, el polvo se enrasó al plano de difracción empleando un vidrio esmerilado con objeto de paliar los efectos de orientación preferencial comunes en filosilicatos.

Microscopía electrónica de barrido

El análisis microestructural por difracción de rayos X se complementa con un estudio por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) de los materiales sin tratamiento y de dos puntos de cada una de las series de molienda. El objetivo es medir los espesores de las partículas de caolinita y compararlos con los tamaños de cristalito aparente obtenidos según los distintos métodos de DRX empleados en este trabajo.

Existen algunos trabajos en los que se miden tamaños de cristalito en filosilicatos mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) (p.e. Arkai et al., 1996; Jiang et al., 1997) pero son muy escasos los trabajos en los que se calcula por medio de MEB (Bastida et al., 1999; Bastida et al., 2006). Recientemente ha sido publicado un trabajo (Clausell et al., 2007) donde se aplica la metodología que se describe a continuación.

La técnica de MEB que presenta una serie de ventajas sobre el MET, entre las que pueden señalarse:

- 1.- Mayor simplicidad de la técnica de preparación (y consiguiente ahorro de tiempo), dado que sólo requiere de la sedimentación de la muestra sobre una lámina metálica, mientras que la preparación para MET requiere la realización de cortes ultrafinos en muestras de polvo con partículas de tamaño $< 2 \mu$.
- 2.- En la actualidad la técnica de emisión de campo en los MEB logra alcanzar aumentos que permiten observar partículas que presentan un espesor que está en el orden de los tamaños de cristalito calculados por DRX. Esto supone una gran ventaja sobre los MET, pues permite realizar muchas medidas de tamaño de cristalito en el tiempo en el que se toman unas pocas medidas en los MET.
- 3.- Permite un mayor campo de observación, pudiendo apreciarse variaciones laterales en un mismo cristalito, y las relaciones mutuas entre cristalitos.

4.- Permite la observación tridimensional de la muestra, variando su orientación.

Teniendo en cuenta que la dirección de observación en los MEB (dirección del haz de electrones) es perpendicular a la superficie del portamuestra y que ésta sólo puede ser basculada unos pocos grados, a la hora de observar filosilicatos en una dirección perpendicular a la dirección [001] se plantea un problema por la tendencia a la orientación de las láminas paralelamente a la superficie del portamuestras. Para facilitar la observación de cristalitos según la dirección [001] se ha desarrollado una técnica de preparación de muestras muy sencilla que permite que haya una gran cantidad de láminas con la orientación adecuada. Esta técnica básicamente consiste en preparar un agregado orientado de la muestra sobre una lámina metálica y su posterior disposición, a modo de portamuestras auxiliar sobre el portamuestras del microscopio, de manera que el borde del agregado quede dispuesto perpendicularmente al haz de electrones. Seguidamente se describe más detalladamente esta técnica.

- 1) Se toma una lámina metálica de 1cm de largo por 4mm de ancho (medidas orientativas), se dobla por la mitad de su longitud hasta formar un ángulo aproximadamente de 90°.
- 2) Se prepara una suspensión muy diluida de la muestra en agua destilada.
- 3) Se pipetea una parte de la muestra y se deposita una gota sobre una parte de la lámina metálica, dejando sin impregnar la parte de la lámina perpendicular. Por secado se obtiene un agregado orientado de las láminas de filosilicatos paralela a la cara de la lámina metálica.
- 4) La parte de la laminilla metálica no impregnada es adherida al porta del microscopio, quedando la parte que contiene el agregado perpendicular a la superficie del portamuestras. De esta manera conseguimos que gran cantidad de filosilicatos se dispongan con sus direcciones [001] perpendicularmente al haz de electrones. (Figura 2.3.5)

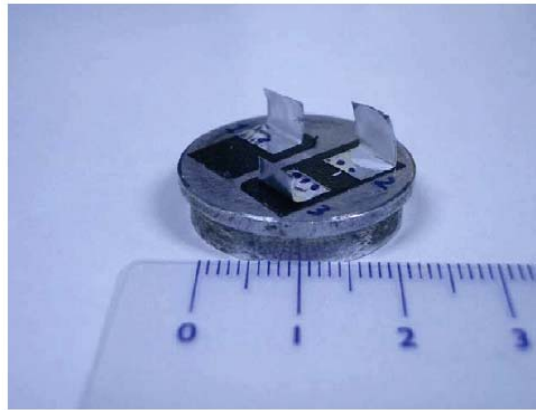


Figura 2.3.5. Conjunto de láminas metálicas dispuestas sobre el portamuestras del microscopio, con los agregados orientados dispuestos en paralelo al haz del microscopio. Las partículas de filosilicatos se orientan paralelamente a la lámina metálica, de manera que sus espesores quedan perpendiculares al haz de electrones. (Clausell et al., 2007). (Escala en cm).

La muestra en el MEB se encuentra recibiendo un haz continuo de electrones; las arcillas son en general malas conductoras, lo que provoca que se carguen eléctricamente y que provoquen brillos y chispazos al ser observadas. Estos fenómenos que dificultan la adquisición de imágenes, son más intensos a mayor aumento y voltaje. Para el estudio microestructural se requiere alcanzar altos aumentos y por lo tanto es necesario emplear altos voltajes, el problema de que se cargue la muestra no es despreciable en las muestras de filosilicatos. El motivo de utilizar una lámina metálica para depositar en ella la muestra se centra en aprovechar su carácter conductor para facilitar que la muestra se descargue eléctricamente a través de ella.

El interés de que la suspensión preparada sea muy diluida se basa en el propósito de lograr que el agregado orientado que se forma sobre la lámina metálica no presente un gran espesor; al presentar un pequeño espesor, la muestra está en su mayor parte en contacto con el porta, con lo cual se consigue, en primer lugar que la muestra se descargue eléctricamente con más facilidad, y en segundo lugar, que sufra menos

vibraciones al recibir el impacto del chorro de electrones, mejorando así las condiciones de adquisición de imágenes.

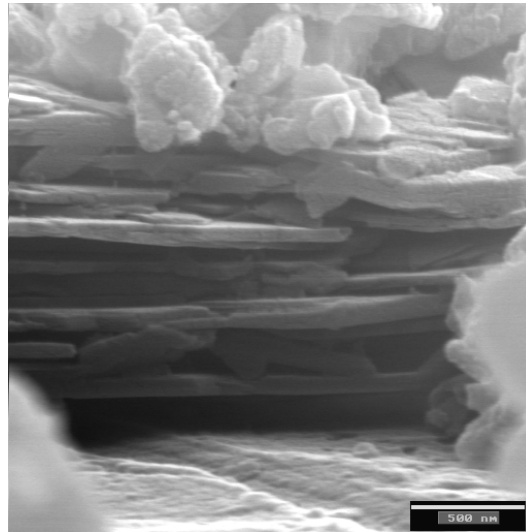


Figura 2.3.6. Láminas de caolinita de la muestra W24CW con las direcciones [001] perpendiculares al plano de observación (haz de electrones). La superficie rugosa sobre la que se encuentra la escala es la lámina metálica sobre la que se deja secar la dispersión. (Barra de escala = 500 nm.)

El equipo de FESEM utilizado para efectuar las observaciones ha sido un Hitachi 4100, trabajando normalmente con un voltaje de 30 Kv y un potencial de extracción de 10 Kve. Previamente a la introducción del porta en el microscopio, las muestras fueron metalizadas con un baño de oro en un metalizador modelo Struers Epovac, con tiempos de metalizado de un minuto.

La adquisición de imágenes en soporte informático fue realizada con el programa EMIP suministrado por Hitachi y disponible en un ordenador conectado al equipo de FESEM. Las medidas de espesor de partícula se efectuaron con el programa ImageJ que permite realizar medidas sobre imágenes digitales.

2.4 Técnicas complementarias al análisis microestructural.

Como complemento al análisis microestructural de las series de molienda de los dos caolines se aplicarán técnicas de caracterización generalmente empleadas en trabajos acerca del tratamiento mecánico de caolinita. La información obtenida de estas técnicas complementará la caracterización del proceso de molienda aplicado en este estudio y pondrá de manifiesto los efectos sobre las propiedades del material que generan las alteraciones microestructurales.

Determinación de tamaño de partícula por difracción láser.

La molienda de un material inorgánico causa la desintegración de las partículas y la consiguiente formación de nuevas superficies activas. Esta desintegración física de los granos cristalinos del material altera propiedades como la superficie específica, la capacidad de intercambio de iones, la absorción de agua y la solubilidad ácida.

En los procesos de molienda de caolines se han identificado dos fases (Frost et al., 2004): la destrucción de las láminas de caolinita para generar un material amorfo y la agregación de las partículas molidas para generar un material aglomerado. Es por tanto interesante estudiar la evolución de la distribución del tamaño de partícula durante el proceso de molienda.

Para realizar estas medidas se empleó un analizador de tamaño de partícula “Mastersizer 2000”, de Malvern Instruments, operando con el accesorio “Hydro 2000 SM”. Las medidas se realizaron dispersando la muestra en agua desionizada, con tres réplicas por muestra. El principio de medida del equipo se basa en la teoría de la dispersión de la luz. Ésta relaciona el patrón de intensidades en función del ángulo de dispersión que generan las partículas en función de su tamaño, a través de la teoría de Mie.

Análisis térmico

Los análisis termogravimétricos (TG) y térmico-diferenciales (ATD) han sido empleados en trabajos acerca de tratamiento mecánico de caolinita (González-García et al., 1991; Vizcayno et al., 2005) y muestran que los efectos de la molienda en caolinita a menudo alteran las temperaturas de deshidroxilación e influyen en las reacciones de más altas temperaturas. Del análisis de las variaciones en las temperaturas y en los porcentajes de masa implicados en los procesos de pérdida de agua adsorbida y deshidroxilación y la temperatura de formación del precursor de mullita se puede conocer el grado de activación mecano-química alcanzado en la molienda.

Los análisis térmicos se realizaron en un equipo Setaram Setsys 16/18, equipado con el accesorio ATD/TG simultáneo. Se emplearon crisoles de alúmina para la muestra y para la referencia, en este caso Al_2O_3 . Aproximadamente 30 mg del material se sometieron a un ciclo térmico bajo atmósfera de O_2 que constaba de un periodo de equilibrado de 300 s a 30 °C, una rampa de calentamiento hasta 1100 °C a 5°/min y enfriamiento forzado hasta temperatura ambiente.

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Mientras que el análisis térmico ofrece información acerca del comportamiento del material masivo, a través de la espectroscopia IR podemos analizar las alteraciones que sufre la estructura de la caolinita. Las observaciones se centran en las variaciones que presentan las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo, situadas principalmente entre 3800 y 3500 cm^{-1} , dado que son los que sufren la activación mecanoquímica durante el proceso de molienda. Frost et al. (2001) diferencian cuatro bandas características de estos grupos, a 3695, 3668, 3652 y 3620 cm^{-1} . Las tres primeras se asocian a los modos de tensión de los hidroxilos superficiales internos (situados en un plano no compartido) y la última corresponde con el modo de tensión del hidroxilo interno, situado en el plano que forman los oxígenos apicales de la capa tetraédrica.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro de transformada de Fourier Thermo Nicolet Nexus, equipado con el accesorio de reflexión total atenuada (RTA) con cristal de diamante de un solo rebote. El haz de IR se desvía hacia el cristal de diamante (u otro material óptimamente denso) donde es refractado hacia el exterior. En la superficie del cristal se encuentra situada la muestra activa en el IR con ayuda de un sistema de posicionamiento que optimiza la colocación del polvo, procurando un buen contacto con la superficie del cristal. La radiación IR interacciona con la muestra a través de las ondas de evanescencia producidas en cada reflexión del haz en la superficie interna del cristal. La energía de estas ondas de evanescencia puede obtener información de la absorbancia del material con un rango de penetración de entre 1 y 4 μm .

Empleando este accesorio es posible situar el polvo de la muestra directamente sobre el cristal de diamante, sin necesidad de mezclarlo para diluirlo (en caso de materiales muy absorbentes en el IR) ni de molerlo con adición de KBr para después prensar y conformar la pastilla. Con este sistema no fue necesario ningún tratamiento de preparación de muestra. Dado que el objetivo de la aplicación de esta técnica es analizar los efectos causados por un tratamiento mecánico sobre la estructura de la caolinita, es aconsejable evitar moliendas o prensados adicionales, para lo que el sistema de RTA es el más indicado.

3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

3.1 Resultados del análisis microestructural por DRX. Evaluación y ajuste de los perfiles de difracción.

En las figuras 3.1.1 a 3.1.4 se presentan los perfiles de difracción correspondientes a las reflexiones 001 y 002 de la caolinita en las muestras de las series W(CW), W(ag), Q(CW) y Q(ag). Las condiciones de registro son las descritas en el apartado 2.3.

Reflexión	Intervalo Angular (°2θ)	Paso (°2θ)	Tiempo (s)
0 0 1	11-13.5	0.01	12
0 0 2	24-26	0.01	18

Tabla 3.1.1 Condiciones de registro de las reflexiones 001 para el análisis microestructural.

Se han seleccionado los perfiles de difracción de las reflexiones de los planos basales (001) dada su gran importancia morfológica, al tomar parte en la determinación del factor de forma (Olivier y Senet, 1973) y por la ausencia de picos vecinos solapados. En trabajos anteriores (Frost et al., 2001; Makó et al., 2001) se ha sugerido que la molienda provoca la rotura de los enlaces de hidrógeno entre láminas adyacentes de caolinita. Estas observaciones concuerdan con las realizadas por Sánchez-Soto et al. (2000) quienes encuentran que, para las reflexiones generales (hkl), las variaciones en intensidad y anchura de pico son menores que para las reflexiones basales (001). Encuentran la justificación en que la alteración causada por la molienda es mayor a lo largo del eje “c” de la estructura cristalina, como ocurre en otros filosilicatos, dada la tendencia que éstos presentan a la exfoliación basal paralela a (001). Este conjunto de consideraciones hace de estas reflexiones las más significativas en el estudio de la alteración microestructural durante el proceso de molienda de la caolinita, y así lo han entendido otros autores anteriormente. (Frost et al., 2004).

La alteración de la forma de los perfiles de difracción refleja la modificación microestructural que tiene lugar durante el proceso de molienda. Se observa una disminución en la “cristalinidad” de la caolinita (Guggenheim, 1997) con el tiempo de molienda. La intensidad de los picos, en general, disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda. Junto con esta pérdida de intensidad se aprecia también un ensanchamiento de los picos.

Se observa un pico situado en $25.25^\circ 2\theta$, cercano a la reflexión 002 de la caolinita en ambos materiales. En la identificación mineralógica se asignó a anatasa, impureza habitual en los materiales caoliníticos (Chipera and Bish, 2001). La falta de intensidad de este pico no permite distinguir si la anatasa se ve afectada por el proceso de molienda. De un análisis preliminar de la forma del perfil se puede estimar que presenta una baja “cristalinidad”, principalmente en comparación con la de la caolinita, con lo que es posible que para producir alteraciones en su microestructura fueran necesarios mayores tiempos de molienda.

En función de la “cristalinidad” del material de partida y del accesorio de molienda empleado, la alteración microestructural se produce de distinta manera (Pardo et al., 2007). Para la serie W(CW), donde se combinan la caolinita mejor cristalizada (con un índice de Hinckley de 0.84) y la configuración de mayor efectividad se observa un rápido deterioro de la microestructura (figura 3.1.1). Los picos disminuyen su intensidad e incrementan su anchura significativamente con cada incremento del tiempo de molienda.

En la serie W(ag) la evolución no es tan evidente (figura 3.1.2); las modificaciones en intensidad y anchura de pico sólo se observan claramente en tiempos elevados de molienda, a partir de 36s. La menor eficiencia del accesorio de ágata se refleja en la menor alteración de la microestructura de la caolinita presente en el caolín W.

Para la caolinita Q, de menor “cristalinidad” (con un índice de Hinckley de 0.21) la eficiencia del tratamiento disminuye considerando el análisis cualitativo de la forma de los perfiles para ambas configuraciones con respecto a los resultados obtenidos en las series W. Con el accesorio de acero recubierto de carburo de wolframio

(figura 3.1.3) no se aprecia pérdida de “cristalinidad” significativa hasta los 12 s de molienda. En la serie Q(ag) (figura 3.1.4) la menor eficiencia de la configuración minimiza las diferencias entre los perfiles de difracción de los distintos tiempos de molienda.

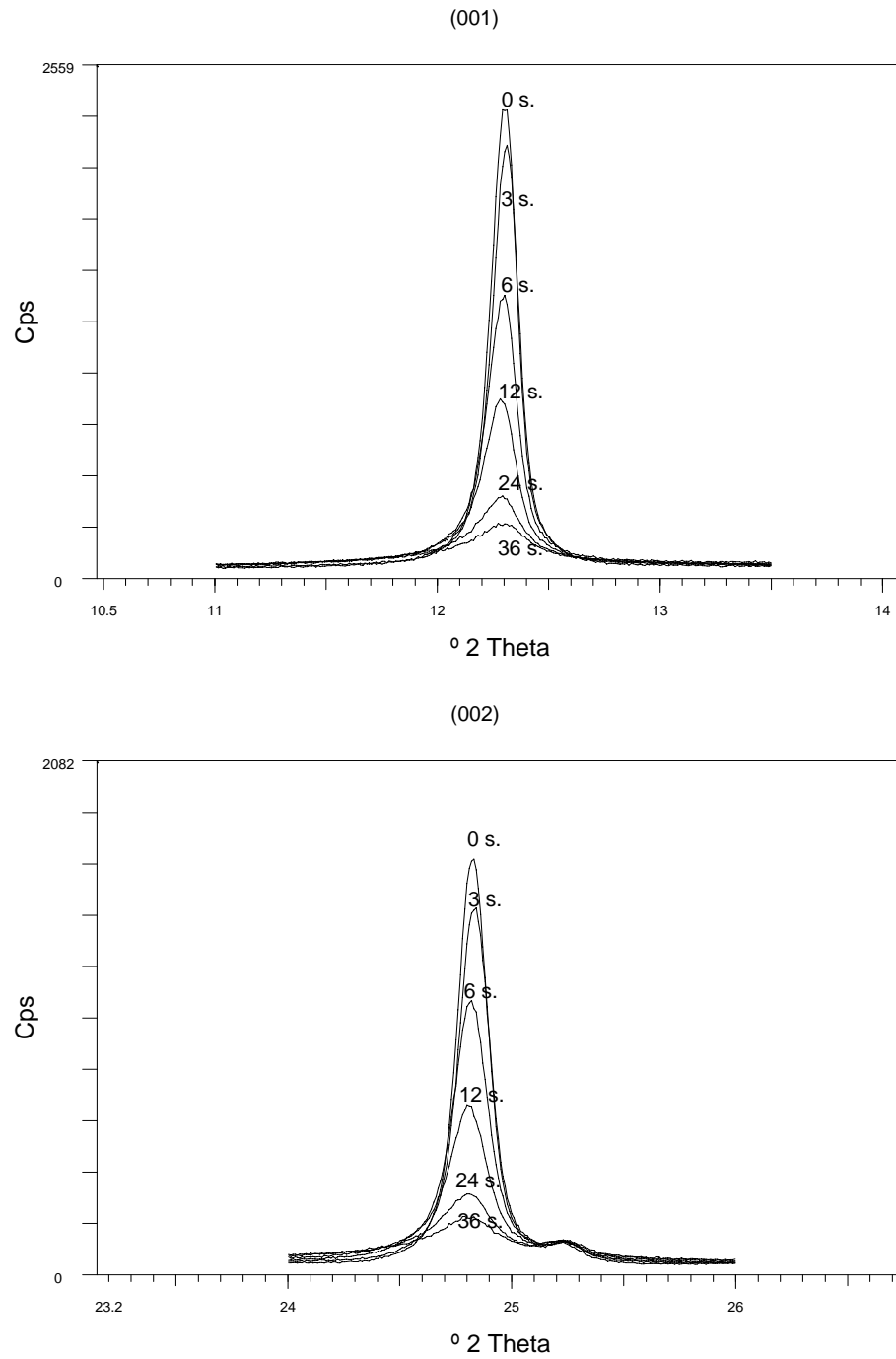


Figura 3.1.1. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie W(CW)

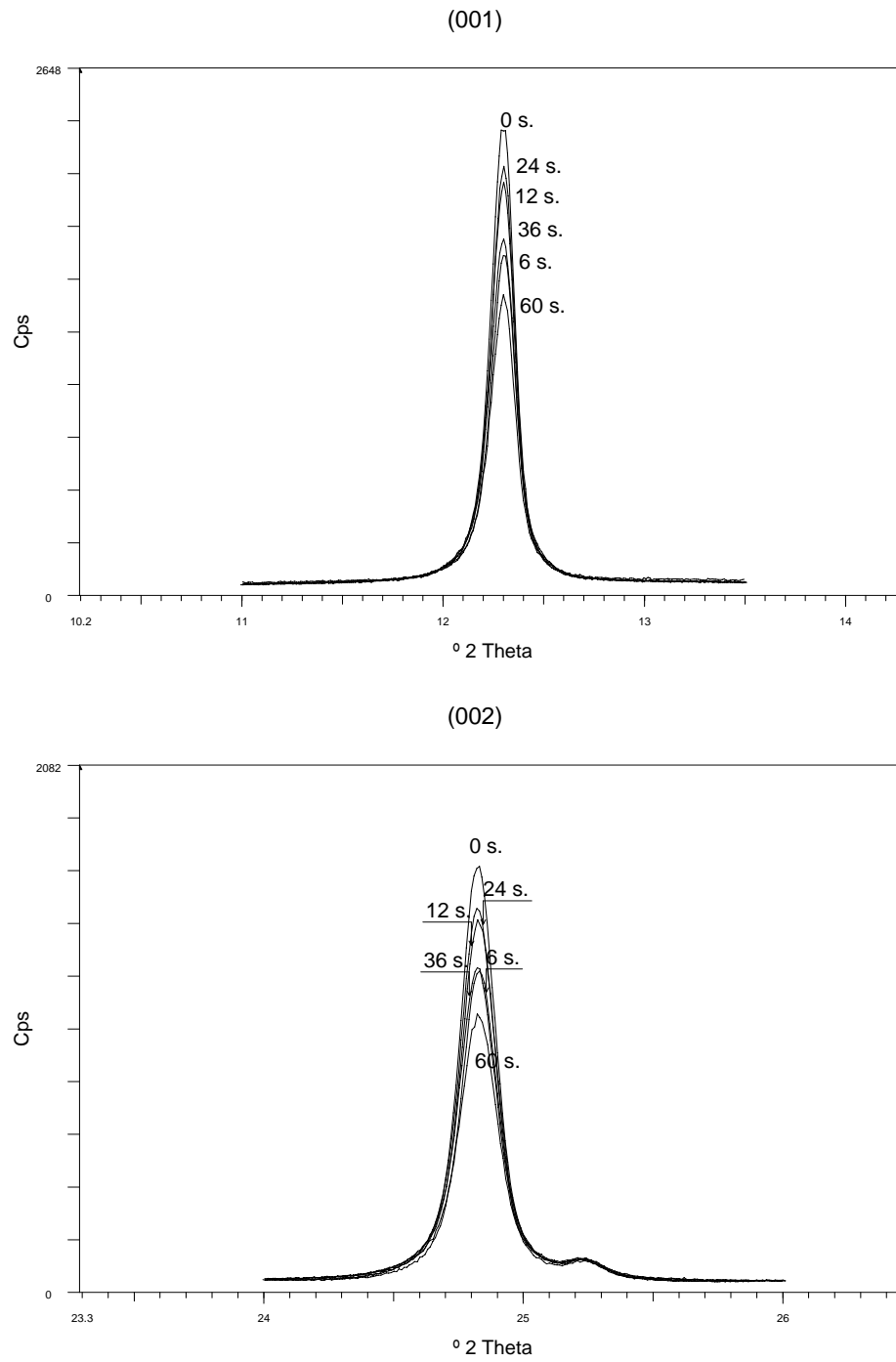


Figura 3.1.2. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie W(ag)

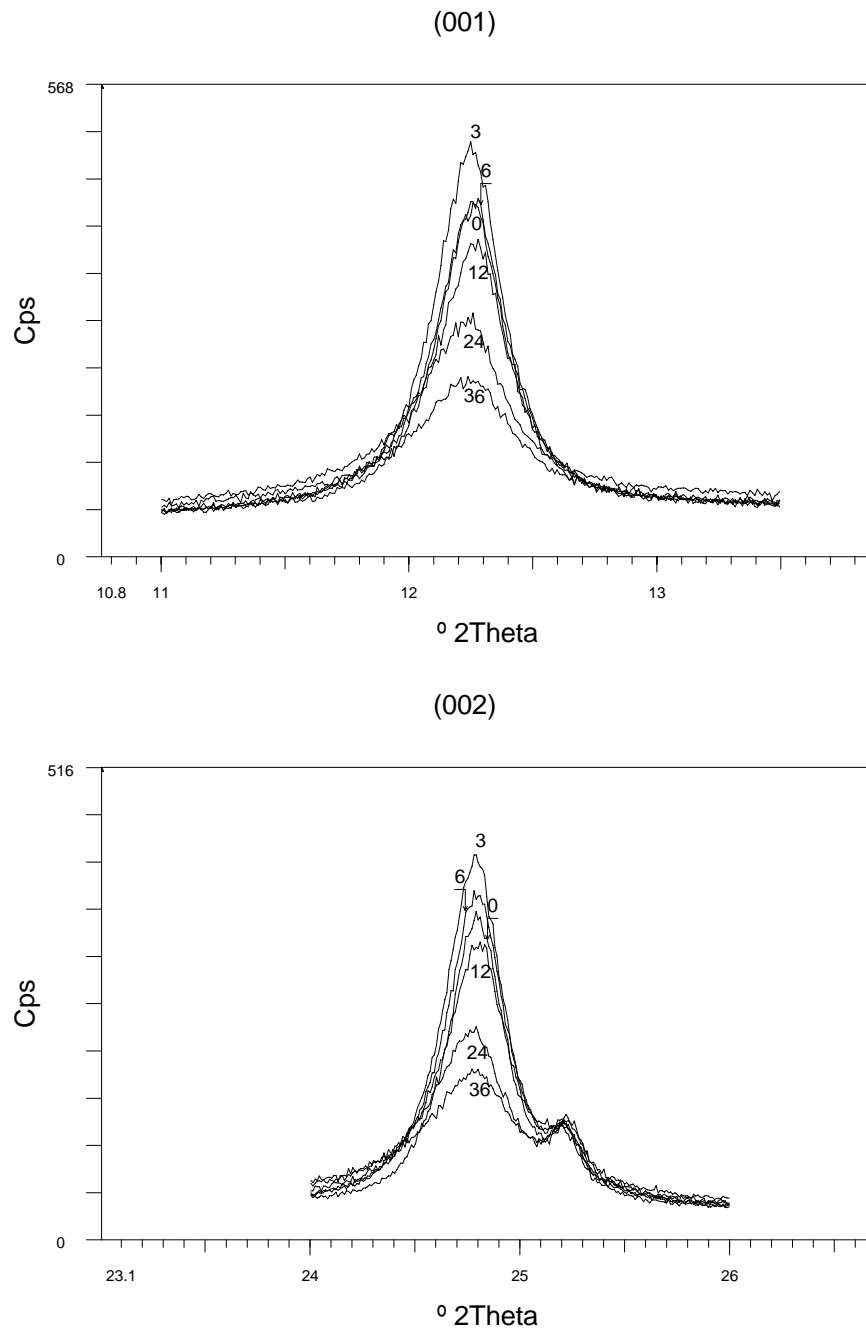


Figura 3.1.3. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie Q(CW)

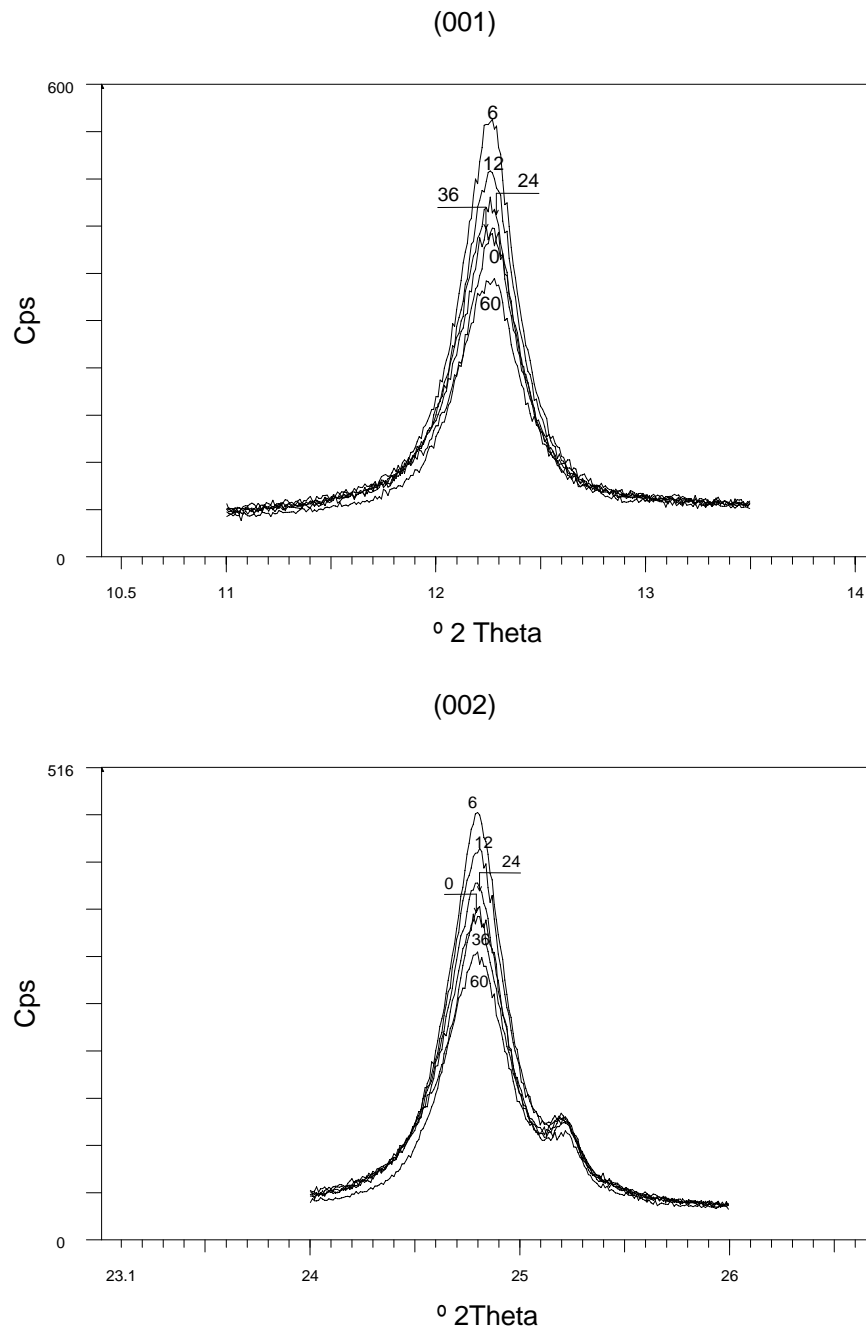


Figura 3.1.4. Perfiles experimentales de difracción 001 y 002 para la serie Q(ag)

Para aplicar los diferentes métodos de análisis microestructural es necesario disponer de los parámetros que definen la forma de los perfiles puros de difracción. En concreto trabajaremos con la forma de los perfiles puros correspondiente a la componente $K_{\alpha 1}$ de la radiación del tubo de Cu. Para disponer de estos datos se procede a ajustar los perfiles de difracción experimentales anteriormente presentados a funciones de tipo Split-Voigt mediante el programa “Profile”, parte del paquete de software “Diffract-AT” de Bruker. Como se ha explicado en el capítulo de metodología, una función de Voigt resulta de la convolución de una función de Gauss y una función de Cauchy. Este tipo de funciones son las que mejor reproducen la forma de los perfiles de difracción. Con la función “Split” el programa considera el perfil experimental como dos mitades independientes, a la izquierda y a la derecha del máximo. Ajusta cada una de las mitades a una función de Voigt diferente, y los resultados de los parámetros de perfil que el programa facilita son la suma de las mitades de los parámetros correspondientes a cada una de las dos funciones de Voigt ajustadas por perfil. Este programa separa las contribuciones de las componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de la radiación emitida por el tubo de Cu, asumiendo una relación de intensidades $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0.5$. Para la reflexión 002, el pico de caolinita se separó del pico de anatasa situado en $25.25^\circ 2\theta$. El porcentaje de fiabilidad de los ajustes fue en todos los casos $> 90\%$. Se presentan los ajustes realizados para las muestras en el anexo 3.1. En las tablas 3.1.2 y 3.1.3 se resumen los valores de los principales parámetros de los perfiles $K_{\alpha 1}$ obtenidos tras el ajuste para las reflexiones experimentales 001 y 002 respectivamente.

Perfil instrumental.

La contribución al ensanchamiento por causas instrumentales se determina modelando el perfil instrumental en las posiciones de interés a partir del registro experimental de polvo del estándar microestructural LaB_6 (NIST SRM660a) (figura 3.1.5). Los perfiles de difracción se presentan normalizados a la intensidad del pico instrumental. En las tablas 3.1.2 y 3.1.3 se incluyen los parámetros del pico instrumental modelado para cada reflexión (STD). El estándar no presenta contribución microestructural al ensanchamiento de los perfiles experimentales, así

que la forma de estos perfiles experimentales se asigna a los efectos de ensanchamiento instrumental.

Para la modelización del perfil instrumental se consideraron dos contribuciones. La primera proveniente del espectro de emisión de rayos X por los electrones internos del átomo de Cu, representada en la figura 3.1.6. Las líneas α de la radiación X del Cu se pueden ajustar a funciones de Cauchy. De este modo se puede parametrizar su efecto sobre el ensanchamiento en función del ángulo de difracción, dado que tanto la anchura de las líneas como su separación es función de θ . La segunda contribución al ensanchamiento se define como “función de ventana”, y recoge el efecto de los elementos ópticos (rendijas, colimadores (*sollers*) y radio del goniómetro). Esta “función de ventana” presenta una forma gaussiana, y no depende del ángulo de difracción. De la convolución de estas dos contribuciones una vez modelizadas como funciones de Gauss y de Cauchy en la posición angular de interés se obtiene el perfil instrumental. Este perfil instrumental es el que se deconvoluciona del experimental en los métodos de análisis microestructural para poder trabajar con el perfil puro, donde en ensanchamiento se debe únicamente a los factores microestructurales de la muestra estudiada.

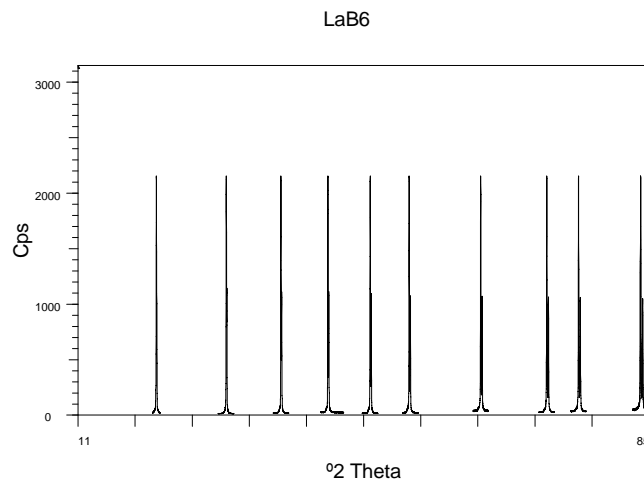


Figura 3.1.5. Perfiles experimentales normalizados de difracción de polvo de LaB₆ (NIST SRM660a) empleados para la obtención del perfil instrumental.

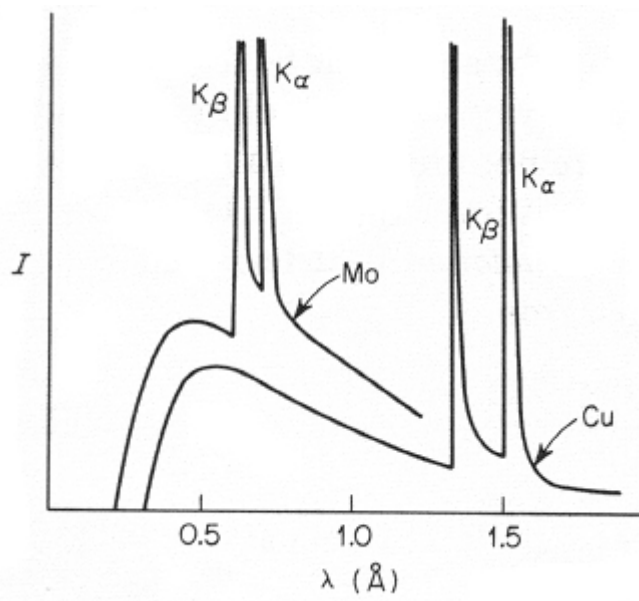


Figura 3.1.6. Espectro de emisión de radiación X para el Cu y el Mo. (Fuente: Apuntes de cristalografía de rayos X, www.xtal.iqfr.csic.es/)

Muestra	Pos. (°2 θ)	Área (Cps·°2 θ)	I _{max} (Cps)	FWHM (°2 θ)	β_{int} (°2 θ)	ϕ
STD	12.364	2636	40030	0.055	0.066	0.835
W0	12.294	294	1598	0.133	0.184	0.723
W3 (CW)	12.302	279	1460	0.136	0.191	0.712
W6 (CW)	12.286	215	925	0.154	0.233	0.661
W12 (CW)	12.267	139	549	0.170	0.253	0.671
W24 (CW)	12.262	88	209	0.269	0.422	0.637
W36 (CW)	12.259	66	129	0.323	0.508	0.636
W6 (ag)	12.298	221	1136	0.139	0.195	0.714
W12 (ag)	12.303	263	1390	0.136	0.189	0.718
W24 (ag)	12.293	274	1451	0.134	0.189	0.709
W36 (ag)	12.281	241	1193	0.144	0.202	0.711
W60 (ag)	12.286	206	994	0.143	0.207	0.690
Q0	12.241	117	244	0.321	0.480	0.672
Q3 (CW)	12.232	144	293	0.327	0.491	0.666
Q6 (CW)	12.241	129	248	0.337	0.520	0.650
Q12 (CW)	12.245	121	215	0.356	0.563	0.636
Q24 (CW)	12.204	99	145	0.418	0.683	0.614
Q36 (CW)	12.214	85	104	0.491	0.817	0.601
Q6 (ag)	12.242	158	331	0.312	0.477	0.654
Q12 (ag)	12.243	143	290	0.326	0.493	0.660
Q24 (ag)	12.236	131	259	0.331	0.506	0.654
Q36 (ag)	12.237	125	240	0.334	0.521	0.640
Q60 (ag)	12.239	112	198	0.358	0.566	0.636

Tabla 3.1.2. Parámetros de los perfiles experimentales $K_{\alpha 1}$ correspondientes a las reflexiones 001 de las muestras estudiadas. **Pos** – posición; **Área** – Área normalizada; **I_{max}** – Intensidad máxima; **FWHM** – Anchura a media altura; **β_{int}** – Anchura integral; **ϕ** – Factor de forma del pico (FWHM/ β_{int}). **STD** – Valores del perfil instrumental simulado a partir del registro de polvo de LaB₆ (NIST SRM660a).

Muestra	Pos. (°2 θ)	Área (Cps·°2 θ)	I _{max} (Cps)	FWHM (°2 θ)	β_{int} (°2 θ)	ϕ
STD	24.866	3364	47796	0.059	0.064	0.920
W0	24.811	236	1248	0.137	0.189	0.726
W3 (CW)	24.818	205	1062	0.143	0.193	0.741
W6 (CW)	24.795	188	783	0.158	0.241	0.656
W12 (CW)	24.792	136	430	0.201	0.316	0.636
W24 (CW)	24.781	71	164	0.277	0.435	0.636
W36 (CW)	24.777	62	109	0.362	0.569	0.637
W6 (ag)	24.817	182	928	0.141	0.196	0.719
W12 (ag)	24.820	202	1060	0.141	0.191	0.739
W24 (ag)	24.811	214	1107	0.139	0.193	0.720
W36 (ag)	24.797	185	910	0.146	0.203	0.719
W60 (ag)	24.795	174	792	0.145	0.220	0.659
Q0	24.774	132	228	0.324	0.579	0.562
Q3 (CW)	24.762	160	272	0.333	0.588	0.568
Q6 (CW)	24.770	151	244	0.345	0.619	0.557
Q12 (CW)	24.776	156	207	0.391	0.754	0.521
Q24 (CW)	24.740	137	141	0.494	0.972	0.508
Q36 (CW)	24.759	116	105	0.561	1.105	0.508
Q6 (ag)	24.778	161	303	0.304	0.531	0.574
Q12 (ag)	24.778	158	278	0.322	0.568	0.567
Q24 (ag)	24.771	148	251	0.327	0.590	0.552
Q36 (ag)	24.770	148	226	0.353	0.655	0.538
Q60 (ag)	24.774	146	198	0.382	0.737	0.518

Tabla 3.1.3. Parámetros de los perfiles $K_{\alpha 1}$ correspondientes a las reflexiones 002 de las muestras estudiadas. **Pos** – posición; **Área** – Área normalizada; **I_{max}** – Intensidad máxima; **FWHM** – Anchura a media altura; **β_{int}** – Anchura integral; **ϕ** – Factor de forma del pico (FWHM/ β_{int}). **STD** – Valores del perfil instrumental simulado a partir del registro de polvo de LaB₆ (NIST SRM660a).

A la vista de los parámetros de pico de los perfiles de difracción podemos confirmar las observaciones cualitativas realizadas sobre los difractogramas experimentales.

El parámetro de anchura a media altura (FWHM) se ha empleado como estimador microestructural de procesos de formación (Amigó et al., 1994) y tratamiento mecánico (Frost et al., 2001) de caolinita. Las modificaciones microestructurales más acusadas se dan en las series (CW), donde los incrementos de FWHM son mayores. Las series (ag) presentan incrementos menores, e incluso se dan inversiones de la tendencia esperada a aumentar el valor de FWHM, como en el caso de las muestras W12(ag) y W24(ag). En general la altura y el área de los picos disminuyen con el tiempo de molienda, aunque encontramos alguna excepción en las series (ag) y en el último valor de área de la W(CW). Ésta excepción puede deberse a la gran alteración microestructural sufrida por esta muestra, en la que el perfil de difracción está muy ensanchado, llevando el ajuste a los límites de fiabilidad. Otra consecuencia de este efecto es la variación del valor de posición del máximo del pico en las distintas series; en las muestras tipo (ag) la variación es contenida, mientras que en las (CW) es mucho más notable.

Frost et al., (2004) proponen la pendiente de la representación de FWHM de los perfiles 001 como estimador de la eficiencia de los procesos de tratamiento mecanoquímico. En las figuras 3.1.7 y 3.1.8 se presentan las correlaciones de dichas representaciones.

El análisis de la variación de $(FWHM_{002})$ resultaría paralelo al realizado para los 001, pero con una mayor repercusión de las posibles tensiones de red de los materiales, dado que el ensanchamiento debido a este factor es función de la tangente del ángulo de difracción, haciendo que los valores de $(FWHM_{002})$ sean mayores que los $(FWHM_{001})$.

La tabla 3.1.4 resume los valores de los ajustes lineales de las representaciones de $(FWHM_{001})$ frente al tiempo de molienda.

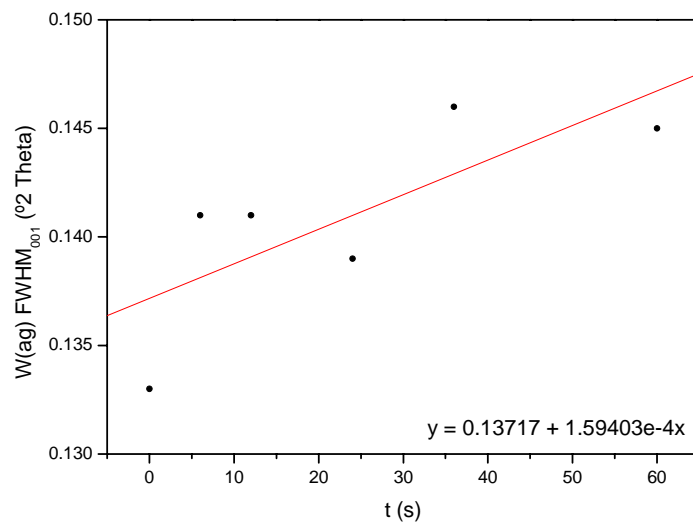
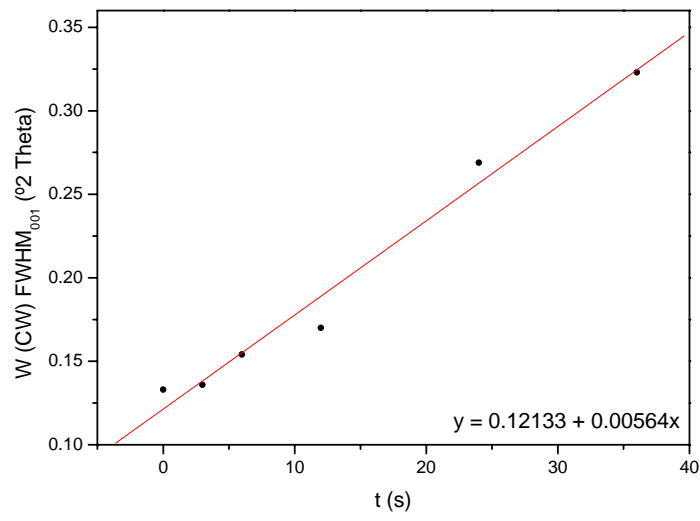


Figura 3.1.7. Regresiones lineales de las representaciones de $FWHM_{001}$ frente a tiempo de molienda para las series W(CW) y W(ag).

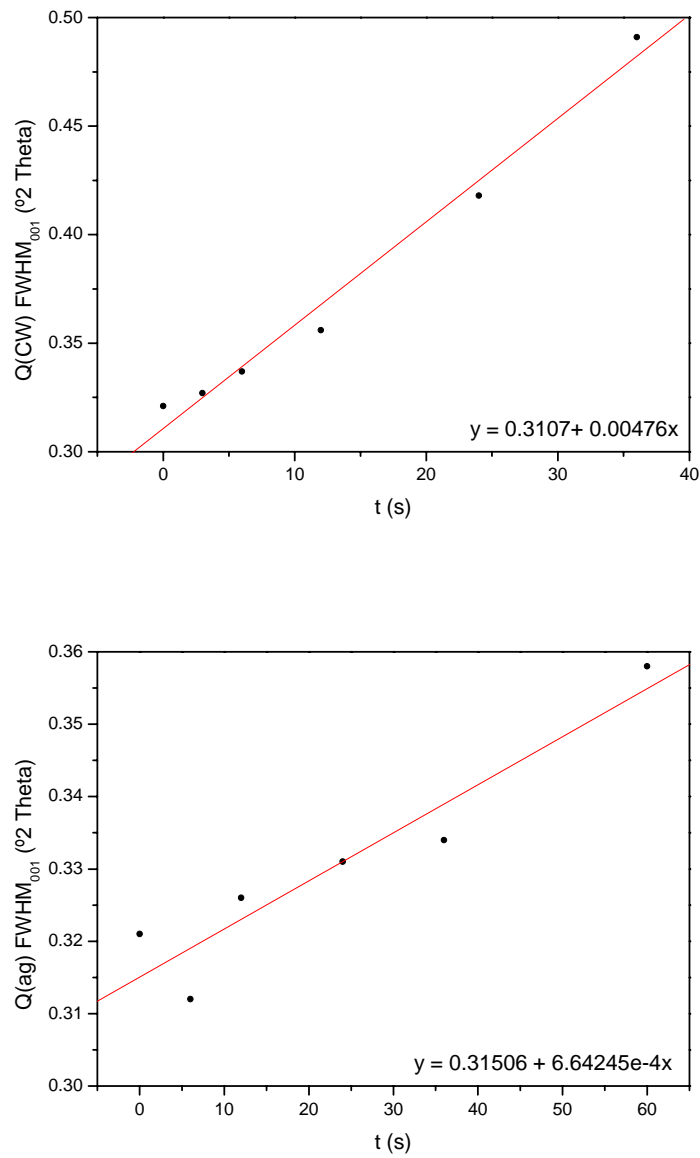


Figura 3.1.8. Regresiones lineales de las representaciones de FWHM₀₀₁ frente a tiempo de molienda para las series Q(CW) y Q(ag).

Serie	Bx (°2 θ /s)	A (°2 θ)	R ²
W(CW)	5.64·10 ⁻³	0.12133	0.9790
W(ag)	1.59·10 ⁻⁴	0.13717	0.5785
Q(CW)	4.76·10 ⁻³	0.31070	0.9828
Q(ag)	6.64·10 ⁻⁴	0.31506	0.8952

Tabla 3.1.4. Resumen de los valores obtenidos del ajuste lineal de las representaciones de FWHM₀₀₁ frente a tiempo de molienda. **A** – Ordenada en el origen; **B** – Pendiente; **R²** – Coeficiente de regresión.

Los valores de B permiten diferenciar en términos de eficiencia el dispositivo de acero recubierto de carburo de wolframio del dispositivo de ágata, separados entre sí por un orden de magnitud. En cuanto al efecto de la naturaleza de la caolinita en la efectividad de la molienda, B es muy parecido tanto en las dos series (CW), como en las (ag). Comparando los valores entre las series (CW) se concluiría que la efectividad es mayor en el material más cristalino, pero al comparar los valores de B entre las series (ag) la conclusión sería la contraria, lo que en principio contradice lo observado en trabajos anteriores por González García et al. (1991) y Frost et al. (2004). El bajo coeficiente de regresión obtenido para la serie W(ag) dada su baja linealidad hace de la pendiente de la representación un estimador poco fiable en este caso.

La aplicación de los métodos de análisis microestructural sobre los datos de los perfiles de difracción obtenidos permitirá un análisis más exhaustivo de la alteración del material y de las diferentes eficiencias de las dos configuraciones empleadas en este estudio.

Además de la información microestructural obtenida a partir del parámetro de ω , podemos realizar una evaluación de la forma de los perfiles de difracción basándonos en los valores del factor de forma (ϕ) de los perfiles ajustados. Este factor de forma nos da una idea del peso que tienen respectivamente en la función de Voigt los perfiles de Gauss y de Cauchy.

Teniendo en cuenta que,

para un perfil de tipo Cauchy: $\phi = 2/\pi = 0.6366$

y para un perfil de tipo Gauss: $\phi = 2(\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.9394$

de los valores de ϕ de las tablas 3.1.2 y 3.1.3 podemos concluir que los perfiles de las muestras están mucho más próximos a los que corresponden a funciones de tipo Cauchy. Dentro de esta proximidad, se comprueba que los valores de ϕ para las muestras molidas durante más tiempo son los más cercanos al valor para el perfil de Cauchy puro. Estas consideraciones serán de gran importancia a la hora de interpretar los resultados obtenidos por los métodos de análisis microestructural simplificados que asumen formas concretas para los perfiles de difracción, como el método de Williamson y Hall y el de la función de Voigt.

Respecto a los valores de ϕ para los perfiles instrumentales (STD en las tablas 3.1.2 y 3.1.3) podemos comprobar que se encuentran más cercanos a los de un perfil gaussiano. Se deduce que la contribución al ensanchamiento instrumental del espectro de emisión del Cu (de tipo Cauchy) es menor en estos intervalos angulares que la contribución de la llamada función de ventana (de tipo Gauss e independiente del ángulo de difracción).

3.2 Resultados del análisis microestructural por DRX. Método de Williamson y Hall.

Según los fundamentos del método de Williamson y Hall (1953) descritos en el capítulo anterior, de la representación de la anchura integral recíproca (β^*) o de la anchura a media altura recíproca (FWHM*) de los perfiles de difracción puros frente a sus correspondientes valores de espaciado recíproco (d^*) se extrae información microestructural del material. La inversa de la ordenada en el origen de esta representación nos facilita el tamaño de cristalito, mientras que la pendiente proporciona el valor de las distorsiones de red.

En las tablas 3.2.1 y 3.2.2 se resumen los valores de la ordenada en el origen y la pendiente de los diagramas de Williamson y Hall obtenidos según la aproximación de Cauchy y Gauss (respectivamente) para las cuatro series de muestras. Las figuras 3.2.1 a 3.2.4 incluyen los diagramas de Williamson y Hall para ambas aproximaciones.

Los resultados obtenidos dan información directa, aunque aproximada, de la microestructura de los materiales. Este método ha sido aplicado y recomendado por Louër et al. (1983) como primera estimación cualitativa en los estudios microestructurales por difracción de rayos X.

Como se aprecia en los diagramas y se confirma en las tablas 3.2.1 y 3.2.2 los valores de la pendiente de las rectas son en muchos casos negativos. Esta circunstancia se ha dado en anteriores trabajos (Louër et al., 1983), y dado que no responde a ninguna interpretación física (las distorsiones de red, de existir, producirían una pendiente positiva) se ha determinado que su causa reside en los errores debidos al solapamiento de picos vecinos o a la incertidumbre en el ajuste de los perfiles de las reflexiones más débiles, sobretudo las de mayor ángulo. En nuestro caso, la reflexión 002, más débil y de mayor ángulo cuenta con el solapamiento parcial de un pico de anatasa en ambos materiales. Cumple por tanto todos los requisitos para aportar un importante porcentaje de error. Louër et al. (1983) consideran en este caso que las distorsiones de red no resultan significativas

o no se han podido determinar con este método. Si observamos las evoluciones de los valores de pendiente en las series, a excepción de la W(ag), donde no se observan tendencias, en el resto las pendientes aumentan con el tiempo de molienda. De los valores negativos iniciales (muy próximos a cero, con órdenes de 10^{-5} y 10^{-4} en la aproximación de Cauchy y 10^{-6} , 10^{-5} en la de Gauss) se pasa a valores positivos en los tiempos de molienda más prolongados.

El proceso de molienda incrementa el número de dislocaciones y defectos en la red, aumentando consecuentemente las distorsiones. El accesorio (ag), menos efectivo, no parece incrementar significativamente las distorsiones en el material más cristalino.

A la vista de los valores de $\langle Dv \rangle_{001}$ se confirma la diferencia de “cristalinidad” entre las caolinitas de los caolines W y Q. Los valores de tamaño de cristalito de las muestras sin moler difieren del orden de centenas de Å. De acuerdo con lo establecido por la determinación del índice de Hinckley, la caolinita W es la que presenta mayor “cristalinidad”.

Las dos aproximaciones (Cauchy y Gauss) presentan un comportamiento paralelo en sus resultados. Sin embargo, hay un claro desacuerdo entre los valores absolutos obtenidos de tamaño de cristalito para una y otra. Esta divergencia se incrementa para los valores más altos de $\langle Dv \rangle_{001}$. Para las series Q y para la muestra W36 (CW) las diferencias en los resultados por ambas aproximaciones son pequeñas. Sin embargo, para los tiempos bajos de molienda del material W, es decir, las muestras con menor alteración microestructural, encontramos valores muy distintos de $\langle Dv \rangle_{001}$. A la hora de interpretar los resultados es necesario elegir una de las dos aproximaciones. Teniendo en cuenta que cada una asume o bien un perfil de tipo Gauss o de tipo Cauchy para la forma de los picos de difracción, y considerando que los valores de ϕ obtenidos para los perfiles de las muestras se correspondían mejor con el segundo tipo de función, lo más correcto es considerar los resultados de la aproximación de Cauchy.

Muestra	Bx	A	$\langle Dv \rangle_{001}$ (Å)
W0	$-5.39 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	709
W3 (CW)	$-7.28 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	708
W6 (CW)	$-5.99 \cdot 10^{-4}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	561
W12 (CW)	$4.26 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	622
W24 (CW)	$3.63 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-3}$	267
W36 (CW)	$4.46 \cdot 10^{-3}$	$4.17 \cdot 10^{-3}$	240
W6 (ag)	$-8.72 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	645
W12 (ag)	$-3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	691
W24 (ag)	$-3.83 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	708
W36 (ag)	$-8.86 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	610
W60 (ag)	$-8.84 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	617
Q0 (ag)	$-1.23 \cdot 10^{-3}$	$4.75 \cdot 10^{-3}$	211
Q3 (CW)	$-7.73 \cdot 10^{-4}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$	208
Q6 (CW)	$-4.86 \cdot 10^{-4}$	$4.95 \cdot 10^{-3}$	202
Q12 (CW)	$3.73 \cdot 10^{-3}$	$4.83 \cdot 10^{-3}$	207
Q24 (CW)	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$5.23 \cdot 10^{-3}$	191
Q36 (CW)	$8.86 \cdot 10^{-2}$	$6.62 \cdot 10^{-3}$	151
Q6 (ag)	$-2.93 \cdot 10^{-3}$	$4.77 \cdot 10^{-3}$	209
Q12 (ag)	$-2.35 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{-3}$	202
Q24 (ag)	$-2.36 \cdot 10^{-3}$	$5.04 \cdot 10^{-3}$	198
Q36 (ag)	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$4.71 \cdot 10^{-3}$	212
Q60 (ag)	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$5.05 \cdot 10^{-3}$	198

Tabla 3.2.1. Parámetros de las rectas de ajuste de los diagramas de Williamson y Hall y parámetros microestructurales obtenidos a partir de éstos según la aproximación de Cauchy. **Bx** – Pendiente (equivalente a distorsiones de red); **A** – Ordenada en el origen; $\langle Dv \rangle_{001}$ – Tamaño de cristalito aparente ponderado en volumen para la dirección 001.

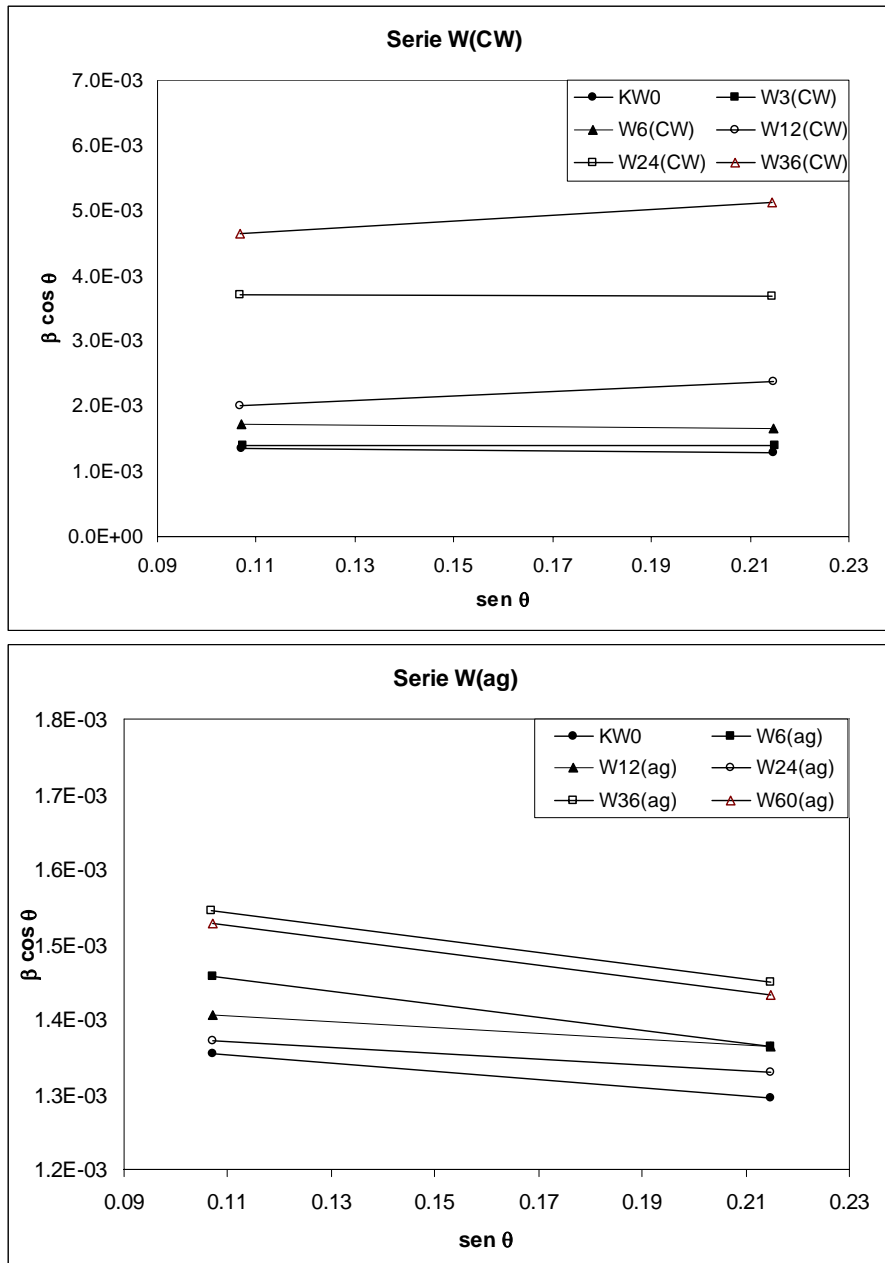


Figura 3.2.1. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Cauchy para las series W(CW) y W(ag).

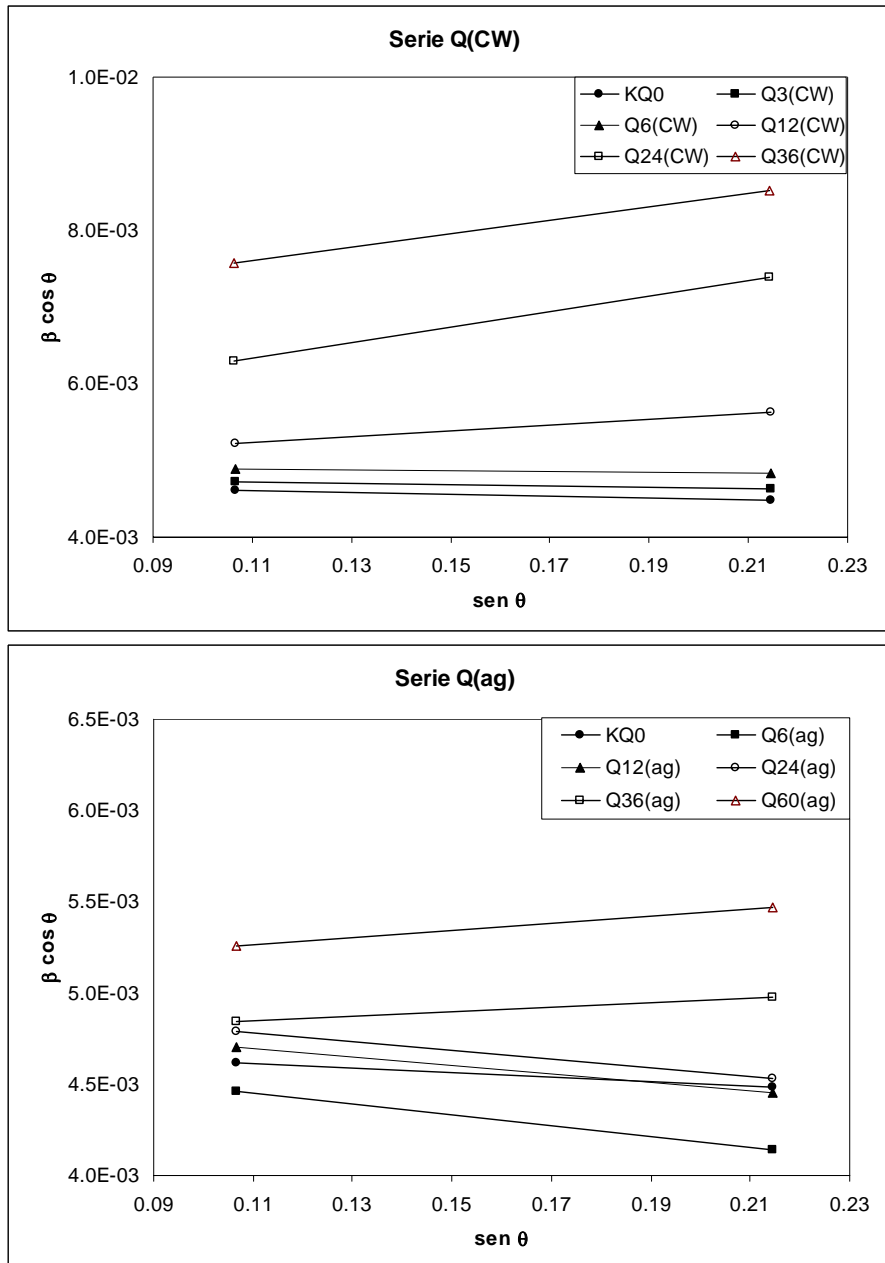


Figura 3.2.2. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Cauchy para las series Q(CW) y Q(ag).

Muestra	Bx	A	$\langle Dv \rangle_{001}$ (Å)
W0	$-1.25 \cdot 10^{-6}$	$4.43 \cdot 10^{-6}$	475
W3 (CW)	$-5.81 \cdot 10^{-6}$	$4.59 \cdot 10^{-6}$	467
W6 (CW)	$-1.67 \cdot 10^{-6}$	$6.25 \cdot 10^{-6}$	400
W12 (CW)	$8.33 \cdot 10^{-5}$	$6.84 \cdot 10^{-6}$	382
W24 (CW)	$9.69 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-5}$	219
W36 (CW)	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-5}$	188
W6 (ag)	$-6.10 \cdot 10^{-6}$	$4.98 \cdot 10^{-6}$	448
W12 (ag)	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	464
W24 (ag)	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$4.48 \cdot 10^{-6}$	472
W36 (ag)	$-6.73 \cdot 10^{-6}$	$5.41 \cdot 10^{-6}$	430
W60 (ag)	$-6.31 \cdot 10^{-6}$	$5.32 \cdot 10^{-6}$	434
Q0 (ag)	$-2.01 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$	182
Q3 (CW)	$-4.25 \cdot 10^{-6}$	$3.13 \cdot 10^{-5}$	179
Q6 (CW)	$6.27 \cdot 10^{-6}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	174
Q12 (CW)	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$3.53 \cdot 10^{-5}$	168
Q24 (CW)	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$4.58 \cdot 10^{-5}$	148
Q36 (CW)	$5.39 \cdot 10^{-4}$	$6.56 \cdot 10^{-5}$	123
Q6 (ag)	$-7.59 \cdot 10^{-5}$	$2.93 \cdot 10^{-5}$	185
Q12 (ag)	$-5.90 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-5}$	177
Q24 (ag)	$-6.04 \cdot 10^{-5}$	$3.28 \cdot 10^{-5}$	175
Q36 (ag)	$7.06 \cdot 10^{-5}$	$3.19 \cdot 10^{-5}$	177
Q60 (ag)	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$3.65 \cdot 10^{-5}$	166

Tabla 3.2.2. Parámetros de las rectas de ajuste de los diagramas de Williamson y Hall y parámetros microestructurales obtenidos a partir de éstos según la aproximación de Gauss. **Bx** – Pendiente (equivalente a distorsiones de red); **A** – Ordenada en el origen; $\langle Dv \rangle_{001}$ – Tamaño de cristalito aparente ponderado en volumen para la dirección 001.

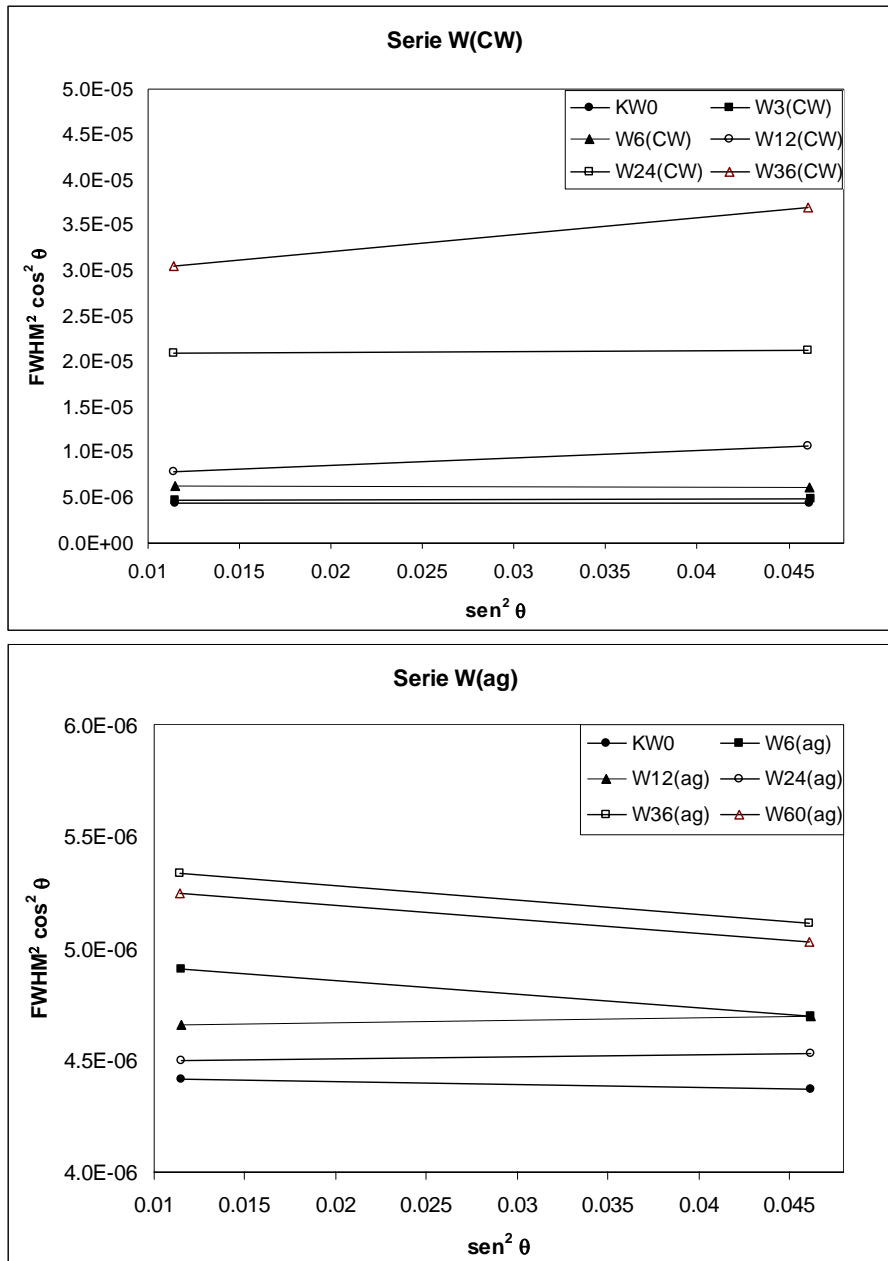


Figura 3.2.3. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Gauss para las series W(CW) y W(ag).

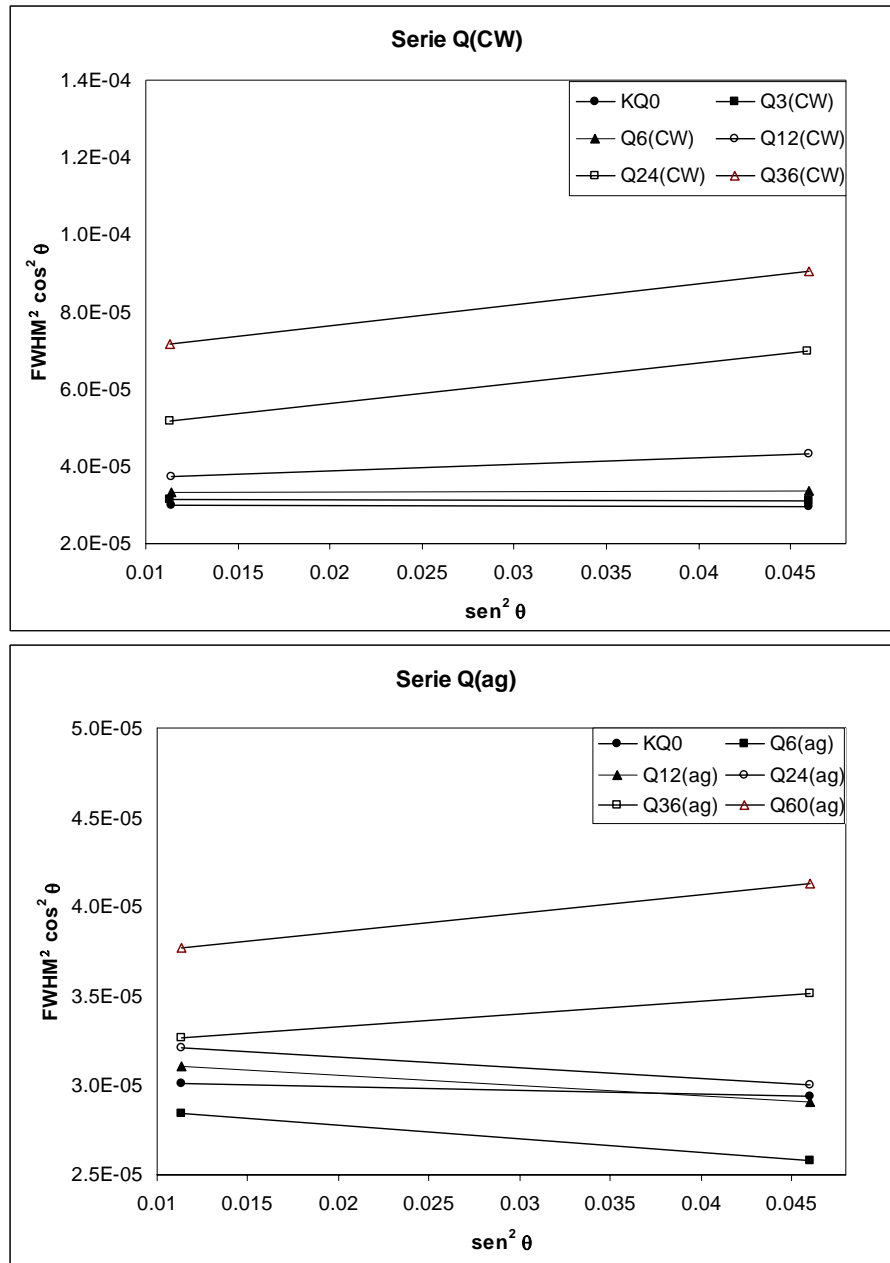


Figura 3.2.4. Diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Gauss para las series Q(CW) y Q(ag).

En líneas generales el tamaño de cristalito disminuye con el tiempo de molienda en todas las series, a excepción de los tiempos 12 y 24 de las series (ag), y 12 de las (CW). Estas pérdidas de tendencia se observaron también en la evaluación de la FWHM de los perfiles de difracción. En el caso de la pareja de muestras Q12(ag) y Q24(ag) los valores de $\langle D_v \rangle_{001}$ están muy próximos entre si; el incremento no resulta significativo (4 Å), y no se puede establecer diferencias entre ellas. Para la muestra W12CW parece haber una excesiva contribución del valor de la reflexión 002 que aumenta la pendiente del diagrama, provocando que la ordenada en el origen sea demasiado pequeña. La imprecisión de este tipo de métodos simplificados depende básicamente de la indeterminación en el valor exacto de las intensidades de difracción en los picos y de los errores de ajuste de los perfiles. Para muestras en este rango de “cristalinidad” es esperable un error en el valor de $\langle D_v \rangle_{001}$ de entre el 2 y el 10 %.

Aunque $\langle D_v \rangle_{001}$ resulte un parámetro microestructural proveniente de un método simplificado, es la primera medida cuantificada del tamaño aparente de los dominios de difracción coherente en la dirección de difracción 001. Nos aporta una estimación directa de la evolución de la microestructura del material, dado que para su obtención se han eliminado los efectos instrumentales que afectaban al anterior estimador presentado.

Disponiendo de los valores de $\langle D_v \rangle_{001}$ podemos estudiar su evolución con el tiempo de molienda, para caracterizar las alteraciones microestructurales que tienen lugar en este proceso. La figura 3.2.5 presenta la variación de $\langle D_v \rangle_{001}$ en función del tiempo de molienda.

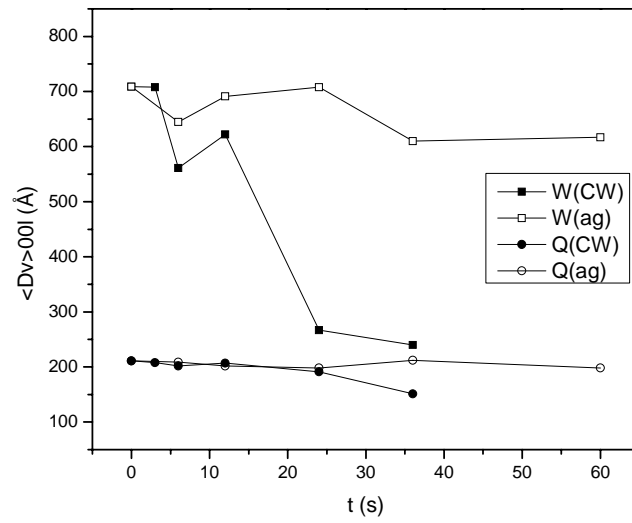


Figura 3.2.5. $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas.

Al representar $\langle Dv \rangle_{001}$ en lugar de ω frente a tiempo de molienda disminuye la dispersión de resultados, y las tendencias aparecen mucho más claras. A la vista de la evolución del tamaño de cristalito en el proceso de molienda se puede afirmar que la configuración de acero recubierto de carburo de wolframio (símbolos sólidos) es mucho más efectiva que la de ágata (símbolos huecos). Si aproximamos las series de datos a líneas rectas podemos comparar las efectividades estudiando las respectivas pendientes. Los datos de los ajustes lineales para las cuatro series se resumen en la tabla 3.2.5.

Serie	Bx (Å/s)	A (Å)	R²
W(CW)	-14.4108	712.380	0.8909
W(ag)	-1.3745	694.947	0.4602
Q(CW)	-1.5039	215.302	0.8514
Q(ag)	-0.1404	208.230	0.2350

Tabla 3.2.5. Parámetros del ajuste lineal de las representaciones de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series. **Bx** – Pendiente; **A** – Ordenada en el origen; **R²** – Coeficiente de regresión.

Los valores de la pendiente de la tabla 3.2.5 estiman la eficiencia de la molienda, confirmando que la configuración (CW) es mucho más efectiva que la (ag), y que a mayor “cristalinidad” del material mayor eficiencia, puesto que con la misma configuración las pendientes son mayores en las series W. Esta última afirmación, que coincide con lo observado por otros autores (Frost et al., 2004) no se podía establecer con los datos de anchura a media altura de los perfiles experimentales. Tanto la baja “cristalinidad” del material Q como la dispersión de datos de la serie W(ag) hacían que de la evaluación de la pendiente de FWHM vs. t se extrajesen conclusiones incorrectas. La pendiente de las representaciones de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda es mucho más sensible dado que obedece a la variación de un factor microestructural directamente, no a un parámetro proporcional a esta variación como es la anchura a media altura de los perfiles de difracción. Esto permite, pese a la baja linealidad de alguna serie (W(ag)), establecer un orden coherente de eficiencias de molienda.

Es por tanto recomendable la determinación del tamaño de cristalito y su evolución con el tiempo de molienda para el estudio de la evolución de la microestructura de caolinita en procesos de este tipo.

3.3. Resultados del análisis microestructural por DRX. Método de la función de Voigt.

Los resultados de la aplicación del método de la función de Voigt a las reflexiones 001 y 002 se resumen en la tabla 3.3.1.

Muestra	$\langle Dv \rangle_{001}$ (Å)	E_{001} (%)	$\langle Dv \rangle_{002}$ (Å)	E_{002} (%)
W0	793	0.7	668	1.1
W3 (CW)	718	0.7	703	1.3
W6 (CW)	465	0.9	411	1.1
W12 (CW)	438	1.4	290	1.9
W24 (CW)	225	5.0	214	8.0
W36 (CW)	104	7.1	161	16.4
W6 (ag)	706	1.1	628	1.4
W12 (ag)	747	0.8	709	1.3
W24 (ag)	715	0.7	638	1.0
W36 (ag)	668	0.9	604	1.3
W60 (ag)	591	1.1	452	1.2
Q0	217	4.0	131	2.5
Q3 (CW)	209	2.8	131	1.9
Q6 (CW)	186	3.3	122	2.2
Q12 (CW)	164	3.7	93	2.4
Q24 (CW)	127	7.0	71	4.3
Q36 (CW)	102	11.0	62	7.8
Q6 (ag)	208	2.2	151	1.7
Q12 (ag)	205	2.8	140	1.9
Q24 (ag)	196	3.2	131	2.1
Q36 (ag)	182	3.4	114	2.3
Q60 (ag)	163	4.4	97	2.6

Tabla 3.3.1. Resultados del método de la función de Voigt. $\langle Dv \rangle_{001}$ – Tamaño de cristalito aparente ponderado en volumen para la reflexión 001; E_{001} – Estimación del error asociado a $\langle Dv \rangle_{001}$.

Como ya se vio en el apartado de metodología, el método de Voigt se basa en el hecho de que un pico de difracción puede describirse por una convolución de una curva de Cauchy y una curva de Gauss, según una función tipo Voigt (Langford, 1978; De Keijser et al., 1982). Una vez separados los efectos de ensanchamiento instrumental se atribuye un perfil de tipo Cauchy a los efectos del pequeño tamaño de los cristalitas, y un perfil gaussiano a las distorsiones de red. La convolución de estos dos efectos microestructurales determina la forma del perfil de difracción de las muestras. En nuestro caso, y como se ha determinado a partir del factor de forma de los ajustes a funciones de Voigt de los perfiles experimentales, la contribución gaussiana a la forma del perfil es prácticamente despreciable en todas las muestras. Por este motivo no se obtienen resultados de distorsiones de red con este método.

Como se explica en el apartado de metodología, en este método se emplean los parámetros de pico de anchura integral (β_{int}) y factor de forma (ϕ) tanto para la deconvolución de efectos microestructurales (ambos) como para el cálculo del tamaño de cristalito aparente (β_{int}), habiéndose aplicado la ley de propagación del error (ec. 3.3.1) al cálculo de $\langle Dv \rangle_{001}$ para estimar el error en dicha medida. Tomando la desviación estándar de la intensidad de los perfiles de difracción calculada según Klugg y Alexander (1974) como el error experimental y aplicando la ec 3.3.1 se calculó el error asociado a β_{int} y ϕ . En una segunda etapa se aplicó la ley de propagación del error a la ecuación de deconvolución para obtener la β_{int} del perfil real y por último a la determinación de $\langle Dv \rangle_{001}$ a partir de ésta.

Sea $f(x,y)$:

$$\varepsilon_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \varepsilon_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \varepsilon_y\right)^2} \quad (\text{ec. 3.3.1})$$

Donde $\varepsilon_{x,y}$ representa el error asociado a las variables x e y.

El error asociado al cálculo de tamaño de cristalito estimado de esta forma aumenta conforme aumenta la degradación microestructural del material. La desviación

estándar de la intensidad de los perfiles de difracción correspondientes a materiales más amorfos es mayor que la que presentan los perfiles de muestras más cristalinas, y esto repercute en el error asociado al cálculo de $\langle Dv \rangle_{001}$. Asimismo, para el mismo material, el error asociado a la reflexión 002 es mayor que el de la reflexión 001, debido fundamentalmente a la menor relación de intensidad del máximo del pico con respecto al fondo que presenta la reflexión 002.

La diferencia en los valores de $\langle Dv \rangle_{001}$ entre las reflexiones es consecuencia también de esta indeterminación más acusada de la reflexión 002, unido al efecto que puede tener sobre el ajuste de éste perfil la presencia del pico de anatasa. Dado el mayor error asociado a la determinación de $\langle Dv \rangle_{002}$ realizaremos el análisis de la evolución de la microestructura con los resultados de $\langle Dv \rangle_{001}$.

La figura 3.3.1 presenta la evolución de $\langle Dv \rangle_{001}$ en función del tiempo de molienda para las cuatro series.

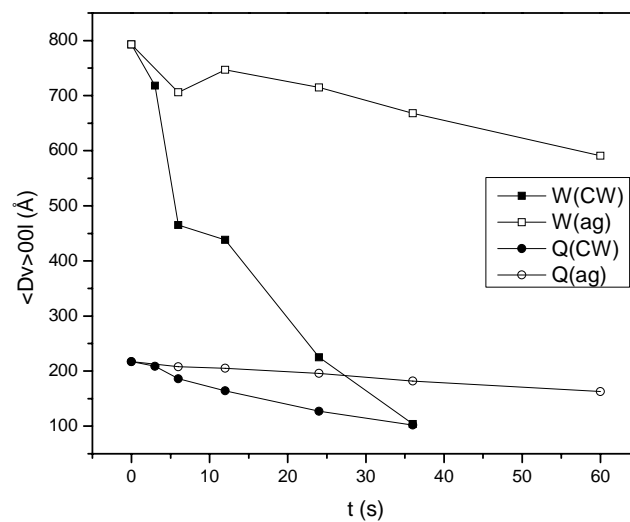


Figura 3.3.1. $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas.

La observación de los resultados de la tabla 3.3.2 permite corroborar las deducciones extraídas con anterioridad para los resultados del método de Williamson y Hall (más adelante se realizará un estudio comparativo de los resultados ofrecidos por cada uno de los métodos, para hallar las posibles correlaciones entre ellos).

SERIE	Bx (Å/s)	A (Å)	R²
W(CW)	-18.281	703.955	0.8984
W(ag)	-2.902	770.087	0.8713
Q(CW)	-3.242	211.265	0.9723
Q(ag)	-0.883	215.484	0.9932

Tabla 3.3.2. Parámetros del ajuste lineal de las representaciones de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente al tiempo de molienda para las cuatro series. **Bx** – Pendiente; **A** – Ordenada en el origen; **R²** – Coeficiente de regresión.

Puede apreciarse que el accesorio CW es más eficaz que el ag, y que la baja “cristalinidad” del material reduce la eficiencia del proceso. Con los datos extraídos del método de la función de Voigt esta conclusión es más inmediata dado que las diferencias entre las dos series (CW) y sobretodo entre las dos (ag) son mayores.

La elevada dispersión que afectaba a los valores de la serie W(ag) y Q(ag) en el método de Williamson y Hall ($R^2 = 0.4602$ y 0.2350 respectivamente -tabla 3.2.5-) se ve reducida en parte en los resultados del método de la función de Voigt, y permite establecer diferencias más claras entre las tendencias de los materiales W y Q. Derivando numéricamente según la expresión las series de la figura 3.3.1 podemos estudiar la evolución de la pendiente.

$$f'(x) = \frac{\Delta x}{\Delta y}$$

La figura 3.3.2 evidencia que para la serie W(CW) la pendiente no es constante, sino que presenta un marcado mínimo a 6s (-84.3 Å/s).

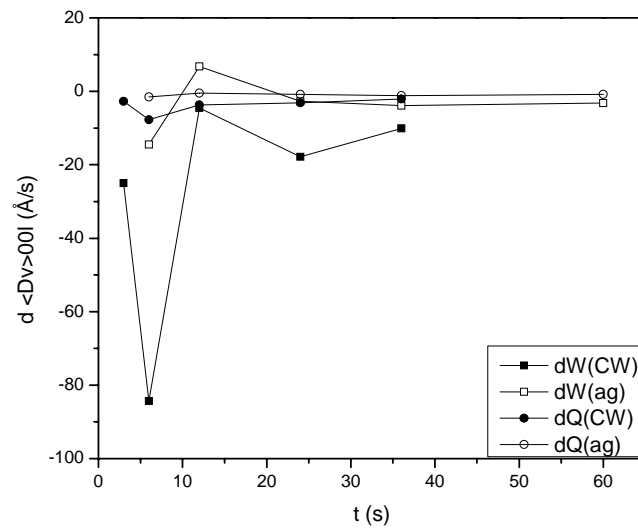


Figura 3.3.2. Primera derivada de las representaciones de las series de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda.

La derivada de la serie Q(CW) presenta también un mínimo en 6s (-7.7 Å/s), aunque menor en valor absoluto que el correspondiente a la serie W(CW). Para las series (ag) no se puede establecer si los valores mínimos responden a puntos donde la pendiente de la derivada cambia de signo dado que son los primeros puntos del intervalo. En cualquier caso sus valores (-14.5 Å/s para el material W y -1.5 Å/s para el Q) permiten una clara diferenciación de las eficiencias de la molienda, dado que los incrementos en Å/s de estos mínimos de pendiente son mayores entre las series. Estos mínimos de la primera derivada se corresponden con el punto de máxima eficiencia del proceso de molienda en las series no lineales. La variación de la eficiencia durante el proceso de molienda puede ser debida a la pérdida de “cristalinidad” del material molido. Considerando constante el esfuerzo aplicado por el molino en todo el rango de tiempo, la pérdida de “cristalinidad” del material reduce la eficiencia del proceso. Este fenómeno motiva la pérdida de linealidad en los intervalos donde la alteración microestructural es más acusada. Cuando los

incrementos en $\langle Dv \rangle_{001}$ se reducen (series ag y últimos puntos de las CW), el comportamiento es lineal.

La evaluación de los mínimos de la primera derivada de las representaciones de las series de $\langle Dv \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda (máximos de eficiencia) es más sensible que la evaluación de la pendiente de dichas representaciones, y más adecuada en el caso de que alguna serie no presente un comportamiento lineal.

3.4 Resultados del análisis microestructural por DRX. Método de Warren-Averbach.

En las figuras 3.4.2 a 3.4.5 se representan las distribuciones de longitud de columna (L) en frecuencia y acumuladas obtenidas según el método de Warren-Averbach para las cuatro series de muestras. Las distribuciones de distorsiones de red se incluyen en las figuras 3.4.6 y 3.4.7.

En la tabla 3.4.1 se incluyen los valores de L obtenidos a partir de las intersecciones en el eje X de la prolongación de la pendiente inicial de la curva de las representaciones de los coeficientes A_n^s (figura 3.4.1), tal como se explica en el apartado 2.1.3. En la tabla 3.4.1 también se incluyen los principales parámetros descriptivos de las distribuciones de tamaño obtenidas por este método.

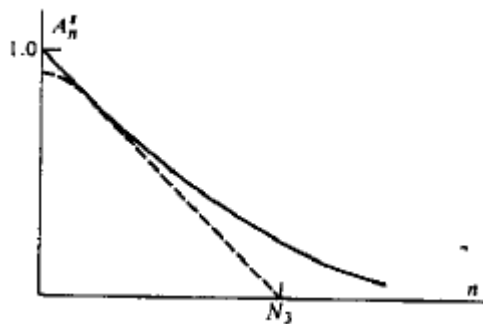


Figura 3.4.1. Representación del coeficiente de tamaño A_n^s frente a la variable n. (Warren, 1969).

L_s es el valor de longitud de columna promedio obtenido tratando la distribución de tamaños de partícula ponderada en superficie ($f(L)$) como función de densidad de probabilidad de L (ec. 3.4.1.). El momento de primer orden de esta función (ec 3.4.2) corresponde con el valor promedio de longitud de columna ponderado en superficie (L_s).

$$\int_0^{\infty} f(L)dL=1 \tag{ec. 3.4.1}$$

$$\int_0^{\infty} Lf(L)dL = \bar{L}_s \quad (\text{ec. 3.4.2})$$

Este cálculo nos permite realizar una comparación entre L y L_s , valores que deberían ser muy próximos dado que la distribución de L se obtiene en este método a partir de la segunda derivada de los coeficientes A_n^s con respecto a n .

Las diferencias entre L y L_s pueden asociarse a las imprecisiones de los métodos numéricos aplicados en la regularización de esta derivada (Le Bail y Louër, 1978) y a las fluctuaciones introducidas por el “efecto gancho” observado en ocasiones en los valores iniciales de la curva de A_n^s frente a n . Este efecto, ocasionado por valores demasiado pequeños de A_0 , está causado por imprecisiones en la determinación del fondo de los perfiles de difracción (Warren, 1969).

Otros parámetros importantes que describen las distribuciones de L y que se incluyen en la tabla 3.4.1 son el máximo de frecuencia (moda), ($L_{\text{max.frec}}$) y la anchura a media altura (FWHM), descompuesta en las mitades izquierda y derecha desde $L_{\text{max.frec}}$. El coeficiente de variación (δ), obtenido del cociente entre la desviación estándar y L_s , ofrece una estimación de la variación de la relación de aspecto de la distribución.

Por último, en la tabla 3.4.1 se resumen también los valores de distorsión de red correspondientes al valor de L para cada muestra; de esta forma obtenemos un parámetro descriptivo de estas distorsiones fácilmente comparable entre la muestras.

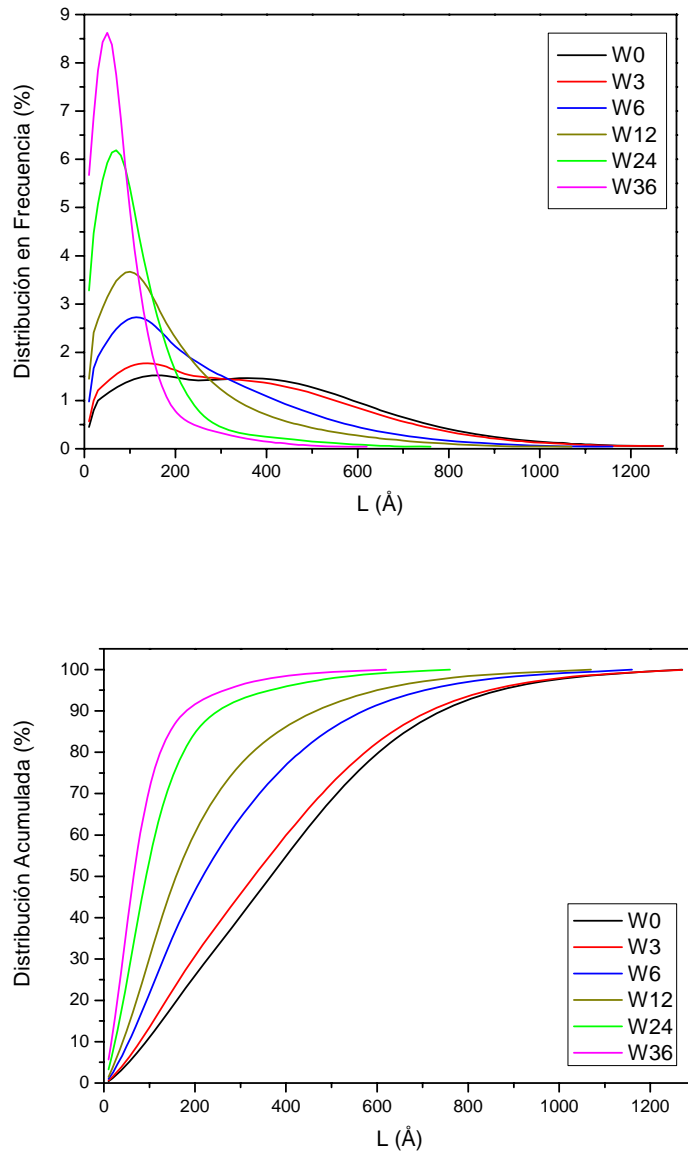


Figura 3.4.2. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie W(CW).

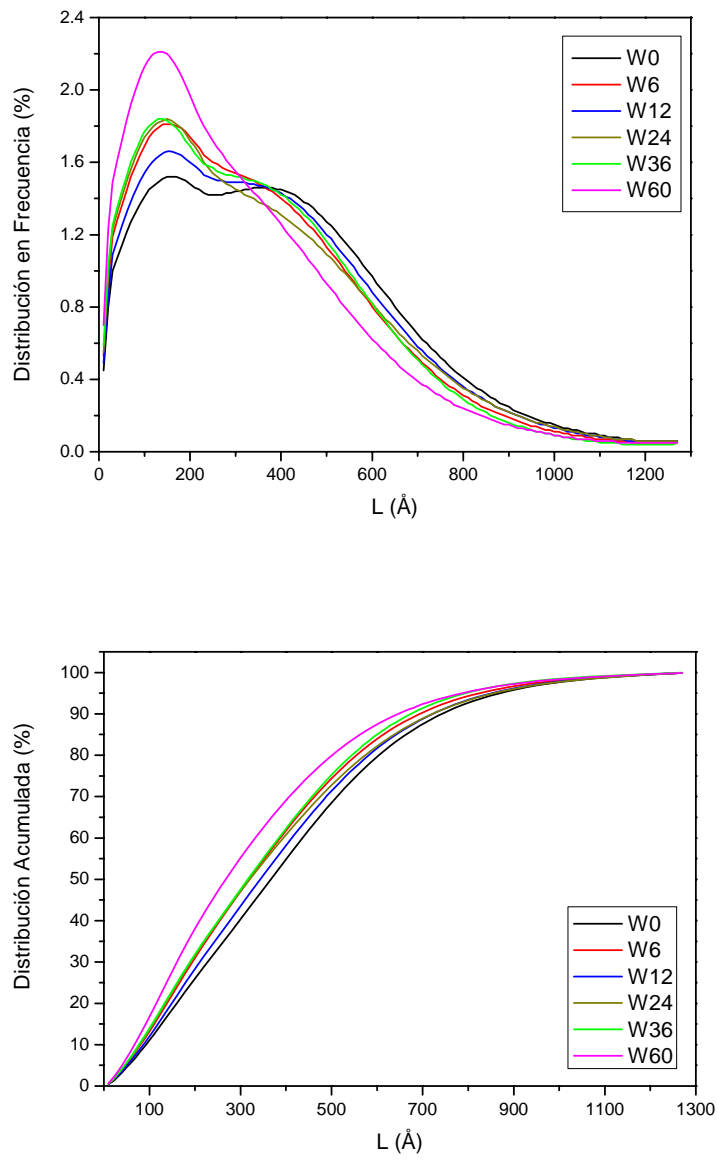


Figura 3.4.3. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie W(ag).

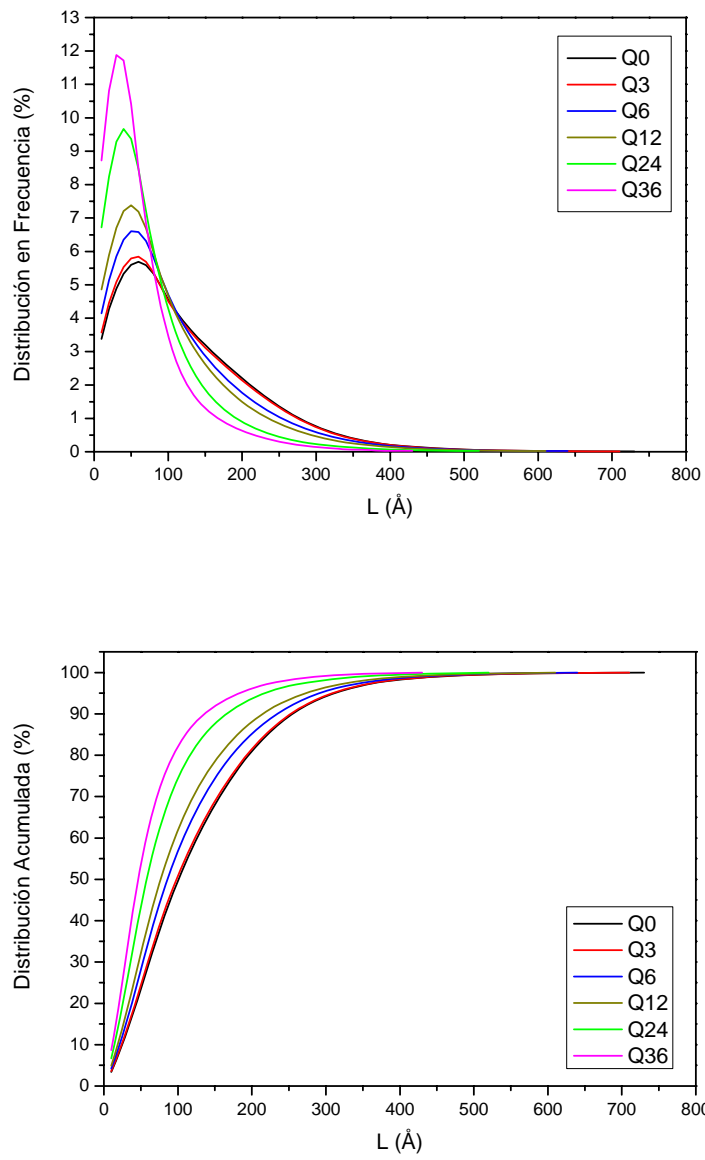


Figura 3.4.4. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie Q(CW).

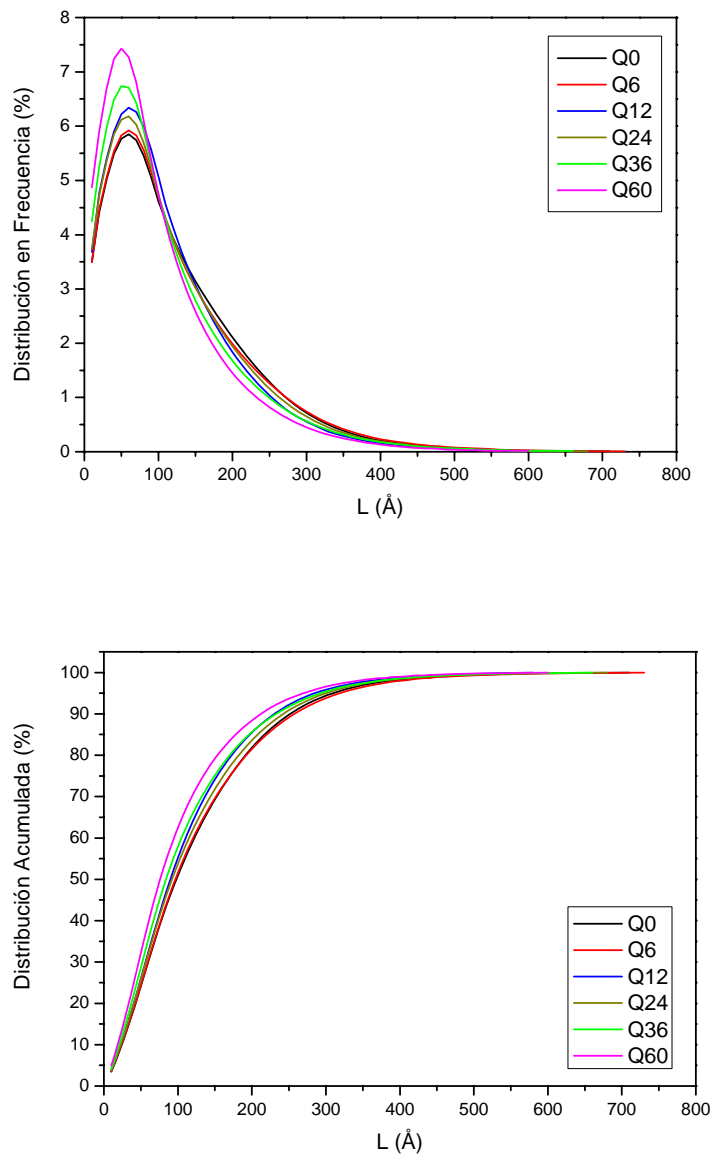


Figura 3.4.5. Distribuciones de L en frecuencia y acumulada para la serie Q(ag).

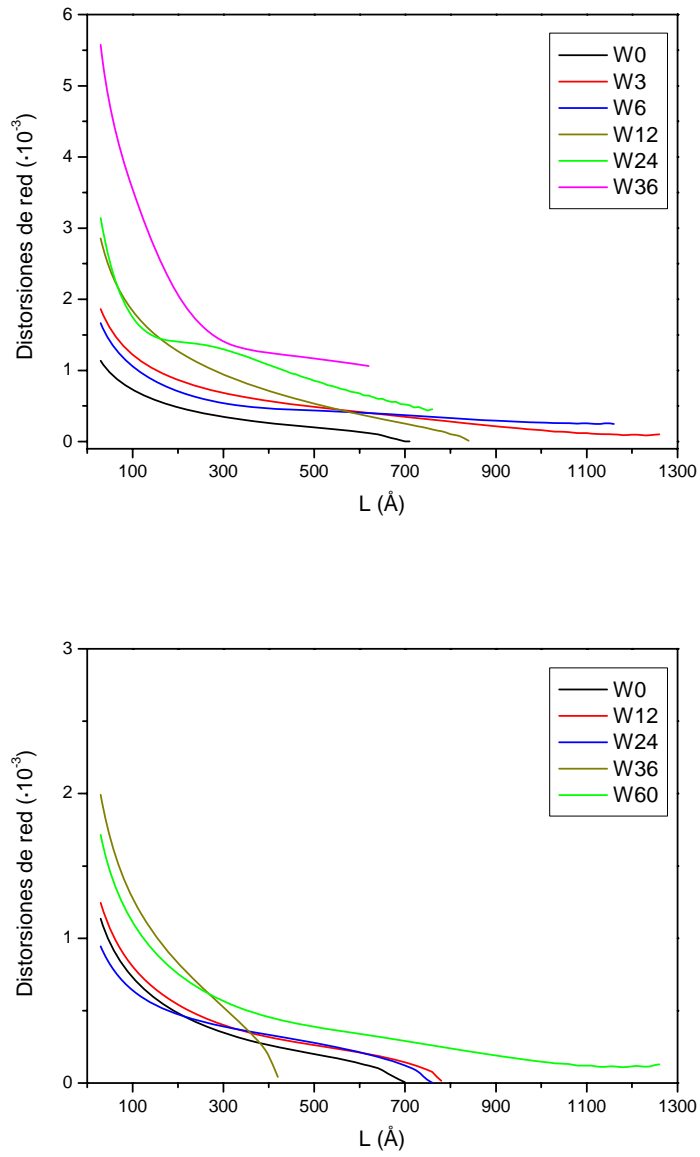


Figura 3.4.6. Distribuciones de distorsiones de red para las series W(CW) y W(ag).

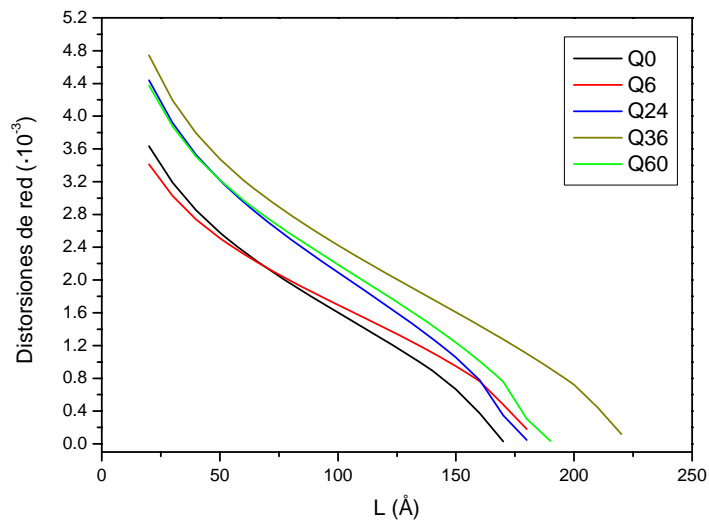
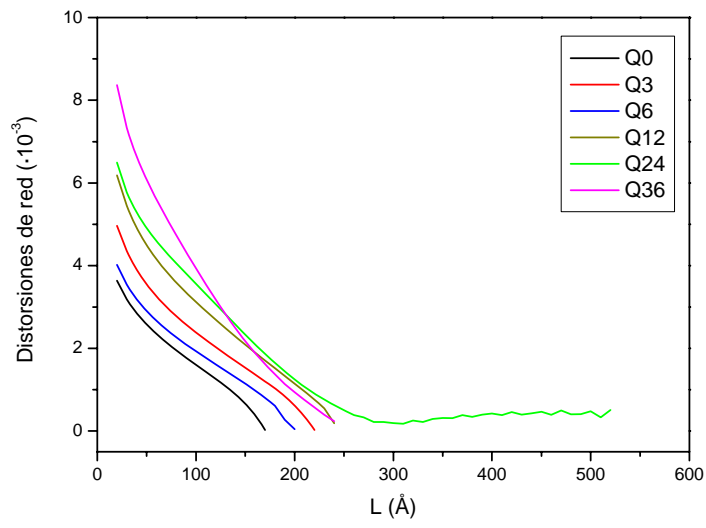


Figura 3.4.7. Distribuciones de distorsiones de red para las series Q(CW) y Q(ag).

Muestra	L (Å)	L _s (Å)	L _{max.frec} (Å)	FWHM			δ	Distorsion L _{med} (·10 ⁻³)
				Izda (Å)	Drcha (Å)	Total (Å)		
W0	399	401	362	342	312	654	0.63	0.26
W3 (CW)	370	369	137	118	451	569	0.66	0.6
W6 (CW)	269	278	115	98	219	318	0.77	0.58
W12 (CW)	207	219	99	84	136	221	0.84	1.23
W24 (CW)	120	128	68	58	82	140	0.89	1.6
W36 (CW)	85	93	49	42	59	100	0.91	3.95
W6 (ag)	357	363	154	133	415	548	0.66	-
W12 (ag)	379	382	157	136	460	596	0.64	0.33
W24 (ag)	366	369	147	126	418	544	0.68	0.35
W36 (ag)	347	355	138	119	434	553	0.66	0.38
W60 (ag)	317	324	135	116	313	429	0.72	0.54
Q0	120	130	60	51	107	158	0.74	1.26
Q3 (CW)	118	128	58	49	102	151	0.76	2.03
Q6 (CW)	107	116	54	46	81	127	0.79	1.77
Q12 (CW)	97	106	50	42	71	113	0.81	3.12
Q24 (CW)	75	83	41	34	52	87	0.84	4.19
Q36 (CW)	61	68	34	29	42	71	0.85	5.6
Q6 (ag)	115	128	64	54	91	145	0.77	1.48
Q12 (ag)	122	117	65	55	101	157	0.75	
Q24 (ag)	110	122	65	55	86	141	0.77	1.9
Q36 (ag)	111	115	60	51	88	138	0.80	2.26
Q60 (ag)	96	105	51	43	69	112	0.80	2.26

Tabla 3.4.1. Resultados del método de Warren-Averbach. Parámetros de las distribuciones de L obtenidas: **L** – longitud de columna promedio; **L_s** – momento de primer orden de la distribución de valores de L; **L_{max.frec}** – moda; **FWHM** – Anchura a media altura (por la derecha y la izquierda del máximo, y total); **Coef. Variación** – Coeficiente de variación (FWHM/L_{med}); **Distorsión L_{med}** – Valor de la distorsión de red en la media de L.

El valor de L difiere del obtenido por los métodos de la función de Voigt y de Williamson y Hall. Como se comenta en el apartado de metodología, y ha sido descrito por otros autores en trabajos donde se comparan distintos métodos de análisis microestructural (Louër et al., 1983) los dos primeros métodos aplicados ofrecen valores de tamaño de cristalito medio ponderado en volumen, mientras que L es la media de longitudes de columna en un cristalito ponderadas con respecto a la superficie de los planos perpendiculares a la dirección de reflexión estudiada. Se realiza un análisis exhaustivo de los diferentes resultados obtenidos por los tres métodos y de su interpretación como parámetros microestructurales en el apartado 3.5.1. En cuanto a su evolución, L en general disminuye con el tiempo de molienda, paralelamente a lo observado anteriormente para $\langle D_v \rangle_{001}$. La correlación existente hace que se encuentren las mismas excepciones a esta tendencia que se observaron en los métodos de anchura de pico. La evolución de L en función del tiempo de molienda (figura 3.4.8) presenta por tanto un aspecto parecido al observado en los métodos anteriores.

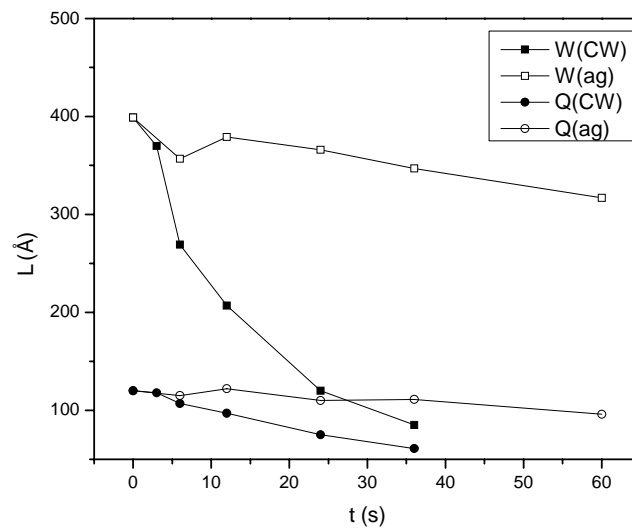


Figura 3.4.8. L frente a tiempo de molienda para las cuatro series estudiadas.

El análisis de estos resultados es análogo al realizado para los dos métodos anteriores. Sin embargo el método de Warren-Averbach permite la obtención de distribuciones de longitud de columna (siempre ponderadas en superficie) que posibilita un análisis más detallado de las variaciones en la microestructura de los materiales durante el proceso de molienda.

Se observa una tendencia general al estrechamiento de las distribuciones y al desplazamiento tanto del valor medio como del máximo de frecuencia a valores más pequeños de L . Se dan excepciones a esta tendencia en las series de menor eficiencia, $W(ag)$ y $Q(ag)$, aunque en esta última hay parejas de valores sin diferencia significativa (110 y 111 Å). Si estudiamos la variación en FWHM descompuesta en las mitades a un lado y otro del máximo comprobamos que el estrechamiento se verifica sobretodo en la parte derecha de las distribuciones. Es razonable pensar que en los procesos de molienda, los cristalitos más grandes (que contribuyen a la parte derecha de la distribución de L) se rompen con mayor facilidad y generan fracciones más pequeñas que contribuyen al incremento de frecuencia en tamaños más pequeños.

En general y aunque presentan algunas inestabilidades, los valores de distorsión de red aumentan con el tiempo de molienda. Dentro de una misma muestra las distorsiones aumentan cuando los valores de L disminuyen. Se hace necesario recordar el modelo microestructural correspondiente a este método para realizar una interpretación adecuada de estos resultados. Según Warren (1969) se considera un material en polvo en el que existe contribución al ensanchamiento de los perfiles de difracción por parte del pequeño tamaño de los dominios de difracción coherente y de las distorsiones de red. El material se considera constituido por granos cristalinos con límites de ángulo alto entre ellos. En el interior de los granos pueden existir dislocaciones (generadas por esfuerzos aplicados sobre el material). Estas dislocaciones (figura 3.4.9) representan límites de ángulo bajo que introducen desorientación suficiente como para que los dominios que separan dispersen la radiación X de manera incoherente unos respecto de otros, actuando individualmente como monocristales. Las dislocaciones, que han causado la

subdivisión en dominios, producen deformaciones de cizalla y normales dentro de las redes de los dominios, modificando los valores de los espaciados interplanares. Por tanto, de los resultados obtenidos podemos interpretar que el proceso de molienda incrementa el número de dislocaciones, que subdividen a los granos cristalinos en dominios más pequeños con mayor alteración de las distancias interplanares (distorsiones de red).

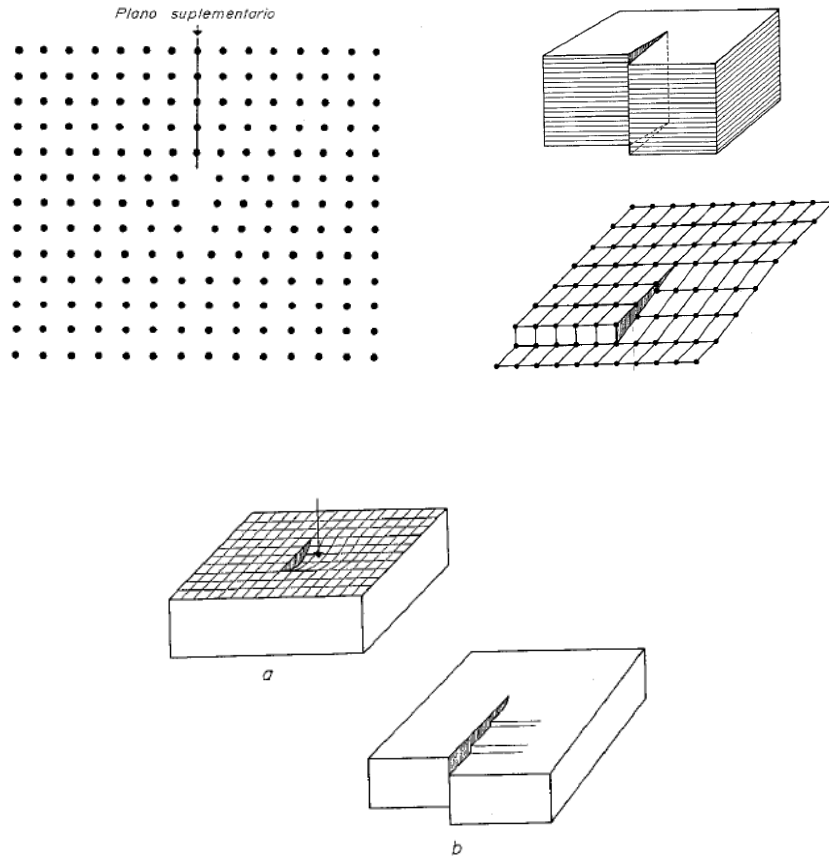


Figura 3.4.9. Ejemplos de dislocaciones; en cuña (superior izquierda), helicoidales (superior derecha) y múltiples (inferior). (Fuente: Garrido, 1973).

El coeficiente de variación no presenta grandes cambios en las series W(ag), Q(CW) y Q(ag). Este hecho ha sido observado con anterioridad (Buhrman y Granqvist, 1976; Kojdecki et al., 2005) en procesos de crecimiento cristalino y molienda, respectivamente, y evidencia que a la disminución del valor medio de las distribuciones se asocia una disminución de la dispersión de valores. Para la serie W(CW) se observa un significativo aumento de d , lo que implica que el proceso más rápido de disminución de tamaño de cristalito no viene acompañado de una homogeneización proporcional de estos tamaños.

En trabajos anteriores (Eberl et al., 1990, Eberl et al., 1998) se han estudiado los mecanismos de crecimiento cristalino de distintos minerales a partir de la forma de las distribuciones de tamaño de cristalito. Estos estudios se basan en la observación de que las formas de estas distribuciones son aproximadamente logarítmico-normales, siendo descritas por la siguiente expresión:

$$p(x) = \frac{1}{x\beta (2\pi)^{1/2}} e^{[-(\ln x - \alpha)^2 (2\beta^2)^{-1}]} \quad (\text{ec. 3.4.3})$$

Donde $p(x)$ describe la distribución logarítmico-normal teórica. Si $f(x)$ es la frecuencia observada para un tamaño de cristalito X , α y β^2 describen respectivamente la media y la varianza de los logaritmos del tamaño de cristalito:

$$\alpha = \sum_i \ln x_i f(x_i) \quad (\text{ec. 3.4.4})$$

$$\beta = \sum_i (\ln(x_i) - \alpha)^2 f(x_i) \quad (\text{ec. 3.4.5})$$

En función de la evolución de β^2 con respecto a α se han distinguido diferentes mecanismos de crecimiento cristalino, según se trate de sistemas con suministro de material ilimitado (crecimiento controlado por superficie), limitado (crecimiento controlado por aporte) o estén sometidos a procesos de *Ostwald ripening*, un proceso de maduración de los cristales en el que tiene lugar una recrystalización caracterizada por el crecimiento y la disolución simultáneas de un mineral en un

medio. Tras una fase de nucleación no explosiva el sistema está compuesto por cristalitos de distintos tamaños. La energía superficial tiene entonces a un mínimo disolviéndose las partículas más pequeñas, y transfiriéndose la materia a las más grandes a través de la disolución. Conforme el proceso avanza en un sistema cerrado, el tamaño medio de cristalito aumenta, el nivel de sobresaturación de la disolución disminuye, la distribución de tamaños se ensancha y el número de partículas disminuye (Eberl, 1990).

Para realizar un estudio similar del proceso de molienda se ajustan las distribuciones de frecuencia de tamaño de cristalito obtenidas por el método de Warren-Averbach a funciones de tipo logarítmico normal. Analizando la variación de β^2 con respecto a α podremos profundizar en el estudio de la forma de las distribuciones. La tabla 3.4.2 recoge los valores de los parámetros obtenidos. La evolución de la media y la desviación estándar de las funciones logarítmico-normales ajustadas es paralela a la observada directamente sobre las distribuciones. En las figuras 3.4.10 a 3.4.13 se representa la evolución de β^2 frente a α para las cuatro moliendas. Las series (CW) presentan cierta linealidad mientras que en las series (ag) la dispersión de puntos no permite establecer tendencias. En éstas últimas los rangos de variación tanto de β^2 como de α son menores, lo que provoca que la forma de las distribuciones no varíe significativamente, como se concluyó del estudio del factor de forma.

En las series CW se aprecia, sin embargo, que β^2 disminuye conforme disminuye α . Por tanto, la dispersión de los tamaños de cristalito (relacionada con el parámetro β^2) disminuye conforme en el proceso de molienda se reduce el tamaño medio (relacionado con α). Para que esto suceda, los fragmentos de cristalitos generados tras un tiempo de molienda deben tener tamaños más parecidos entre sí que los cristalitos originales, lo que implica una rotura simétrica en el proceso de molienda.

	μ (Å)	σ (Å)	σ/μ	β^2	α	R_1
W0	400.9	251.7	0.63	1.007	6.139	0.22
W3 (CW)	369.0	243.2	0.66	1.077	6.033	0.19
W6 (CW)	277.9	213.0	0.77	1.029	5.541	0.12
W12 (CW)	218.6	183.8	0.84	0.966	5.198	0.12
W24 (CW)	128.3	113.8	0.89	0.881	4.654	0.15
W36 (CW)	93.4	85.2	0.91	0.885	4.320	0.15
W6 (ag)	362.9	240.7	0.66	1.015	5.967	0.18
W12 (ag)	382.2	246.4	0.64	1.017	6.058	0.20
W24 (ag)	369.3	250.3	0.68	1.072	6.001	0.16
W36 (ag)	354.8	233.4	0.66	1.044	5.968	0.20
W60 (ag)	323.7	232.9	0.72	1.035	5.769	0.14
Q0	129.6	96.3	0.74	0.978	4.782	0.13
Q3 (CW)	127.6	96.4	0.76	0.989	4.757	0.13
Q6 (CW)	116.0	91.2	0.79	0.968	4.620	0.12
Q12 (CW)	105.9	85.7	0.81	0.962	4.503	0.12
Q24 (CW)	82.6	69.8	0.84	0.914	4.215	0.11
Q36 (CW)	68.1	58.0	0.85	0.879	3.994	0.10
Q6 (ag)	128.0	98.8	0.77	0.971	4.735	0.12
Q12 (ag)	117.1	88.0	0.75	0.929	4.657	0.14
Q24 (ag)	121.7	93.2	0.77	0.966	4.689	0.13
Q36 (ag)	114.7	92.0	0.80	0.963	4.594	0.12
Q60 (ag)	104.6	84.1	0.80	0.952	4.494	0.12

Tabla 3.4.2. Parámetros descriptivos de las distribuciones logarítmico-normales. μ – media; σ – desviación estándar; μ/σ – coeficiente de variación; β^2 – varianza de los logaritmos; α – media de los logaritmos; R_1 – error del ajuste en tanto por uno.

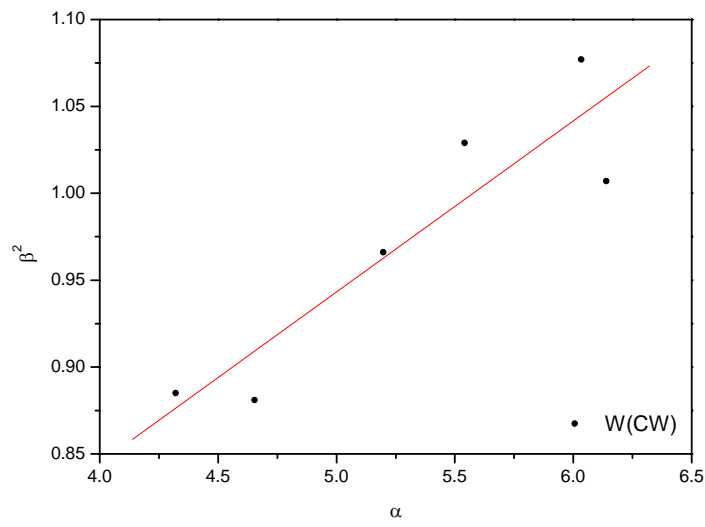


Figura 3.4.10. Evolución de β^2 frente a α para la serie W(CW).

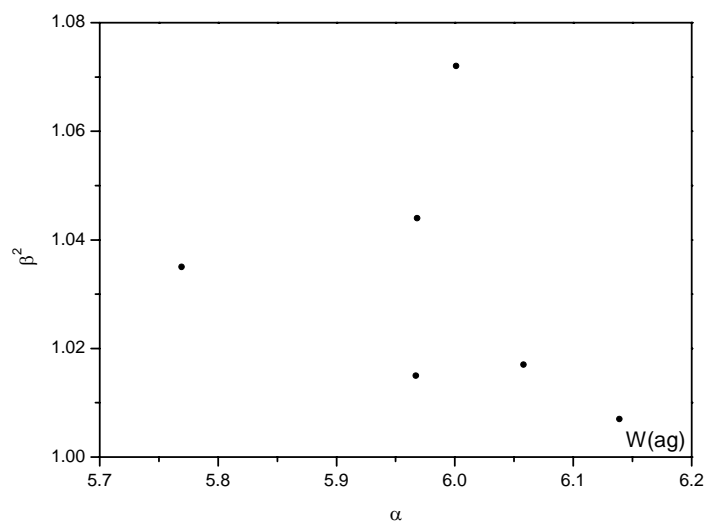


Figura 3.4.11. Evolución de β^2 frente a α para la serie W(ag).

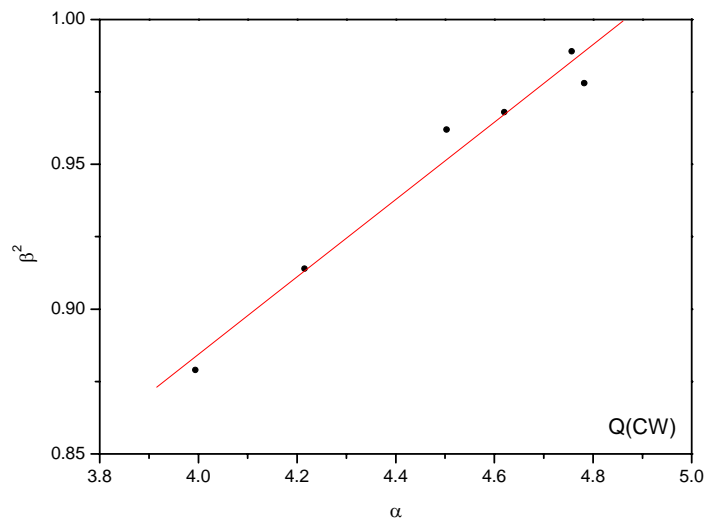


Figura 3.4.12. Evolución de β^2 frente a α para la serie Q(CW).

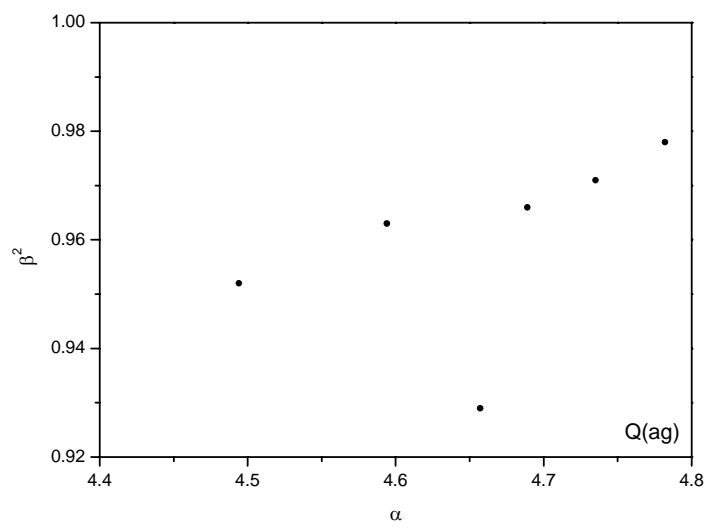


Figura 3.4.13. Evolución de β^2 frente a α para la serie Q(ag).

Observando las distribuciones de L correspondientes a las muestras W0 y Q0 (figura 3.4.14) comprobamos que son bimodales; en el material W se observan dos máximos, mientras que en la muestra Q0 se verifica un hombro a la derecha del máximo.

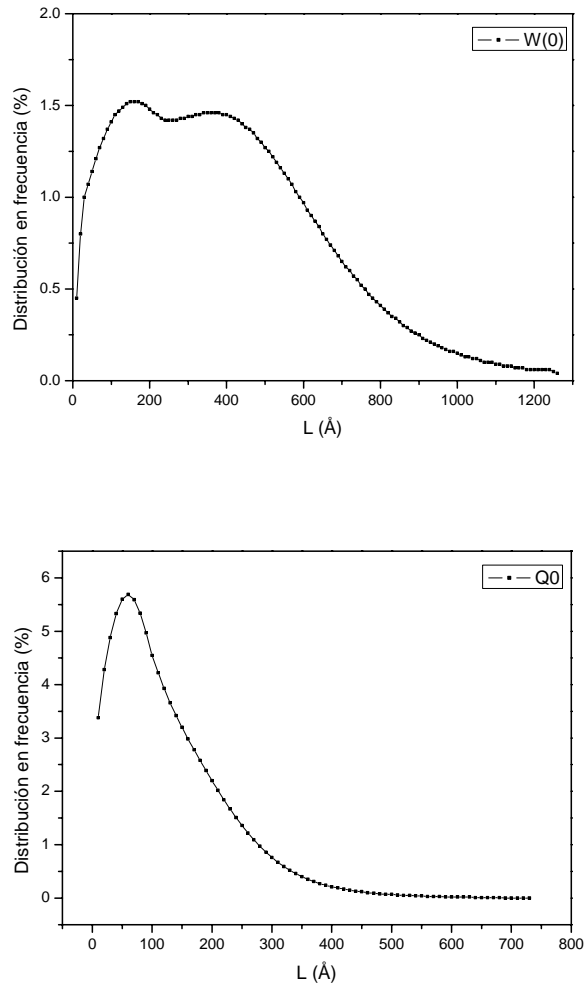
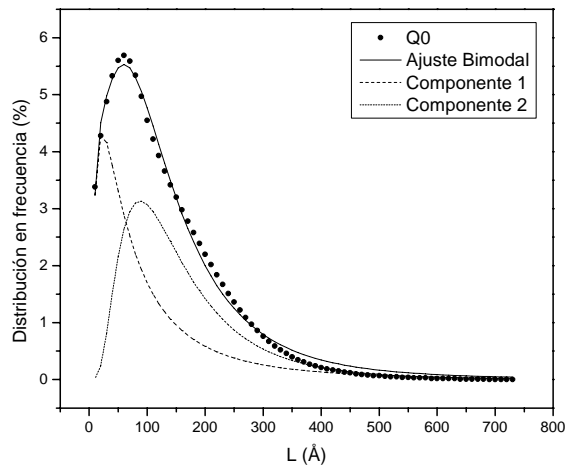
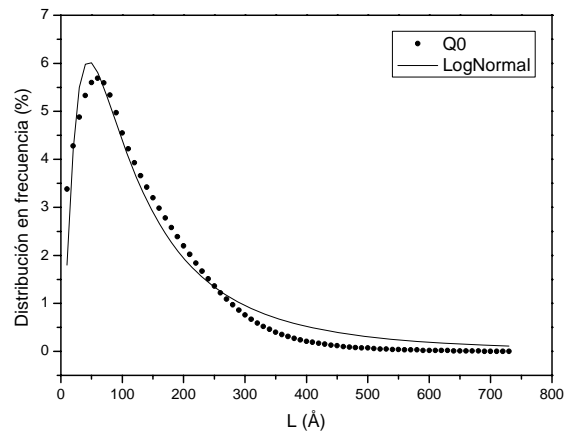


Figura 3.4.14. Distribuciones bimodales de frecuencia de L de las muestras sin tratamiento mecánico.

En la figura 3.4.15 se presentan los ajuste monomodal y bimodal para la muestra Q, poniendo de manifiesto el carácter bimodal de la distribución.



3.4.15. Ajuste logarítmico-normal monomodal y bimodal de la distribución de L de la muestra Q0.

Esta bimodalidad en los materiales de partida implica que hay dos distribuciones de tamaños de los dominios de difracción coherente (estimados por este método como longitudes de columnas de celda unidad promedio ponderadas en superficie). Dado que son materiales naturales y en su procesamiento de secado y desagregación no han sido sometidos a ningún tratamiento que implique alteración microestructural significativa, hay que buscar la causa de esta bimodalidad en los procesos geológicos que dieron lugar a estos materiales.

Según Moll (2001) Las muestras de caolinitas de referencia KGa-1 y KGa-1B (caolín W en el presente trabajo) son caolines blandos localizados en formaciones del Grupo Ocone, incluido en la serie del Cretácico-Eoceno de la Coastal Plain, en Georgia (USA). Según la mayor parte de artículos citados en Moll (2001), en la génesis de tales depósitos se reconocen dos etapas, una inicial de alteración meteórica de rocas ígneas originando un potente regolito, cuya erosión y transporte daría lugar a depósitos más o menos lutíticos o arenosos, en diferentes ambientes y cuyos sedimentos sufrirían una alteración laterítica posterior determinante de la concentración y recristalización de caolinita. Para Hurst y Pickering (1997), la caolinización iniciada en el Cretácico se habría continuado posteriormente bajo la acción de aguas subterráneas, teniendo lugar una caolinización postdeposicional diagenética, en sedimentos no saturados de agua, en zonas óxicas o no totalmente anóxicas de ubicación temporal e intensidad variable según yacimientos.

Según Fisher (1982) el caolín originario de Queensland está contenido en una capa de arenas arcillosas bajo depósitos de bauxita, en la región de Weipa.

El yacimiento de caolín considerado (CEIPA, área de Cabo York, Australia) se sitúa en arenas y arcillas fluviales de la Fm. Bulimba, por debajo de depósitos de bauxitas y lateritas de amplia distribución del Terciario, resultantes de la denudación de un macizo de rocas cristalinas (principalmente gneises) (Fisher, 1982).

El yacimiento se integra en la provincia de yacimientos de caolín de Carpentaria, zona llana peniplanizada hace unos 50 millones de años (Eoceno) (Morgan, 1995). Los depósitos se caracterizan por un tamaño de partícula extraordinariamente fino,

con cuarzo y anatasa muy finos (Sigh, 1988), habiendo tenido lugar la alteración laterítica, tras la sedimentación, de unos 25 m de espesor de la Fm. Bulimba. Los yacimientos de caolín y bauxitas de Weipa se habrían producido en clima cálido-húmedo de abundante precipitación con intensa desilificación de la matriz del regolito. La mayor parte del hierro es lixiviado por el filtrado de agua de lluvia a través de los depósitos de bauxita. En el área próxima de Pennefather la formación alterada no presenta yacimientos económicos de caolín, por sus altos contenidos en hierro.

En ambos materiales se reconocen al menos dos periodos de formación con diferentes condiciones de desarrollo de caolinita, y en los que podrían haber actuado diferentes mecanismos de cristalización. La alteración meteórica inicial de las rocas ígneas o metamórficas (según consideremos el material W o Q) sometida posteriormente a un proceso de transporte y sedimentación tras el que se produce una alteración laterítica. La bimodalidad apreciada en la distribución de tamaños de cristalito en el material estudiado podría ser un resultado de dichas fases. Por otra parte, la evolución de la distribución de tamaños de cristalito que se da en el proceso de conminución opera en sentido contrario al proceso de recristalización que reconocen los autores en la génesis de tales caolines, llevando a distribuciones con menores valores del máximo, con disminución y desaparición de los máximos relativos de mayor tamaño.

La polidispersión de tamaños es una propiedad característica de las poblaciones de partículas cristalinas pequeñas en materiales naturales y sintéticos (Kojdecki et al., 2007). Los cristalitos en cristales reales presentan formas similares pero tamaños diferentes, y pueden representarse adecuadamente como sistemas polidispersos de cristalitos de la misma forma. Una cuestión de interés que ha sido objeto de estudio recientemente es el tipo de distribución de tamaños. En la mayoría de los casos, como se ha comentado anteriormente, cuando se determina la distribución sin ninguna suposición respecto a su forma, se encuentra que se puede aproximar con una distribución logarítmico-normal (Eberl et al., 1990; Armstrong et al., 2004; Scardi et al., 2005; Kojdecki et al., 2005). Se puede demostrar que si los cristalitos

son sólidos convexos con un volumen proporcional a la tercera potencia de una dimensión lineal y su distribución de tamaños es logarítmico-normal, entonces las distribuciones ponderadas en área y volumen son también logarítmico-normales (Granqvist y Buhrman, 1976). Si durante la formación de las partículas cristalinas se dan dos procesos distintos aparece la distribución de tamaños bimodal. Ésta se puede aproximar mejor por la suma de dos distribuciones logarítmico-normales que por una (Bigi et al., 2004). La distribución de tamaños ponderada en volumen o superficie interpretada como la densidad de probabilidad “p” puede descomponerse en la suma de dos componentes, $p=c_1p_1+c_2p_2$, cada una de las cuales es una densidad de distribución de probabilidad de la forma descrita por la ecuación 3.4.3 y con media (μ_i) y desviación estándar (σ_i) igual a:

$$\mu_i = e^{(\alpha_i+0.5\beta_i^2)} \quad (\text{ec. 3.4.6})$$

$$\sigma_i = \mu_i[e^{\beta_i^2} - 1]^{1/2} \quad (\text{ec. 3.4.7})$$

según Kojdecki et al. (2007).

Se ajustaron las distribuciones de L obtenidas por el método de Warren y Averbach a una función logarítmico-normal bimodal. Las representaciones correspondientes se incluyen en el anexo 3.2. Los parámetros α_i y β_i ($i= 1,2$) (ec 3.4.4 y 3.4.5) y los coeficientes c_1 y c_2 se resumen en la siguiente tabla:

Muestra	β_1^2	α_1	β_2^2	α_2	c_1	c_2
W0	1.0386	5.6635	0.3955	6.1941	0.61	0.39
W3 (CW)	0.9534	5.1485	0.5491	6.1335	0.43	0.57
W6 (CW)	1.1691	5.0987	0.7197	5.6299	0.45	0.55
W12 (CW)	1.2231	5.0049	0.6477	5.2062	0.51	0.49
W24 (CW)	1.0365	4.1216	0.5755	4.7288	0.40	0.59
W36 (CW)	1.0858	3.8733	0.5578	4.3801	0.44	0.56
W6 (ag)	0.9807	5.1695	0.5705	6.0696	0.41	0.59
W12 (ag)	0.9515	5.2045	0.5274	6.1381	0.41	0.59
W24 (ag)	1.0139	5.1971	0.6162	6.1027	0.42	0.57
W36 (ag)	0.9362	5.1073	0.5334	6.0861	0.42	0.57
W60 (ag)	1.0978	5.1593	0.6786	5.8792	0.43	0.57
Q0	1.0868	4.3061	0.6540	4.9025	0.46	0.54
Q3 (CW)	1.1043	4.3051	0.6664	4.8736	0.47	0.53
Q6 (CW)	1.1603	4.2809	0.6586	4.6857	0.48	0.52
Q12 (CW)	1.1772	4.2390	0.6383	4.5498	0.51	0.49
Q24 (CW)	1.0772	4.0765	0.5251	4.2518	0.66	0.33
Q36 (CW)	1.0288	3.8975	0.4804	4.0299	0.72	0.28
Q6 (ag)	1.1408	4.3514	0.6635	4.8135	0.46	0.54
Q12 (ag)	1.0852	4.2122	0.6188	4.7448	0.45	0.55
Q24 (ag)	1.1240	4.2840	0.6556	4.7775	0.46	0.54
Q36 (ag)	1.1737	4.2934	0.6480	4.6453	0.49	0.51
Q60 (ag)	1.1749	4.2210	0.6264	4.5367	0.51	0.49

Tabla 3.4.3. Parámetros α_i y β_i^2 ($i=1,2$) y coeficientes c_1 y c_2 de las componentes de la distribución logarítmico-normal bimodal ajustada para cada muestra.

La variación relativa de los parámetros α_i y β_i^2 de cada componente estudiada independientemente no presenta tendencias claras, dado que la variación de la forma de una componente está interrelacionada con la variación de la segunda. No es posible por tanto realizar un estudio equivalente al presentado anteriormente acerca de los mecanismos de alteración microestructural basándose en la variación de forma de las componentes por separado, quedando éste limitado al ajuste unimodal de las distribuciones de tamaños de cristalito.

Sin embargo los parámetros c_1 y c_2 nos permiten estudiar la contribución de cada una de las dos componentes a la distribución global. Para el material W se parte de una proporción muy desplazada hacia la distribución 1, correspondiente a los dominios de difracción coherente más pequeños. En los dos procesos de molienda aplicados se equilibran las contribuciones de ambas componentes. En este caso la molienda homogeneiza las dos poblaciones de cristalitos. En el material Q la situación inicial es distinta, con una contribución equilibrada de ambas componentes. En el proceso de molienda con el accesorio “CW” se produce una disminución significativa de la contribución de la componente 2, correspondiente a los cristalitos más grandes, en favor de la componente 1. Con el accesorio “ag” se observa simplemente el equilibrado de las dos componentes a partir de 36 segundos de molienda. La fracción de cristalitos más grandes cede parte de su contribución a la componente correspondiente a los más pequeños.

En la tabla 3.4.4 se resumen los valores de la media, la desviación estándar, y el coeficiente de variación para la distribución logaritmico-normal bimodal y para cada una de sus componentes. Se incluye también el error de la aproximación (raíz cuadrada de la media, R_2).

Los valores medios de la distribución global (μ) resultan, como cabía esperar, muy parecidos a los obtenidos para L_s . Es del análisis de las medias de las dos componentes (μ_1 y μ_2) de donde se puede extraer información más detallada. En los procesos de molienda se observa una mayor disminución en los valores de μ_2 que en los de μ_1 . Es por tanto evidente que la molienda afecta en mayor grado a los

cristalitos más grandes. En la serie W(ag) se observa incluso un aumento del valor medio de la primera componente entre el primer tiempo de molienda y el último. Debe interpretarse como un desplazamiento a mayores valores de L de esta componente por los aportes de fragmentos provenientes de la rotura de cristalitos más grandes, correspondientes a la segunda componente. Estas conclusiones son consistentes con la variación asimétrica observada en la anchura a media altura de las distribuciones de L ponderadas en superficie.

Cabría suponer que en las muestras donde las medias de ambas componentes presentan valores muy cercanos desapareciera la bimodalidad. Comparando el error de la aproximación (R_2) con el obtenido para el ajuste a una función logarítmico-normal unimodal (R_1 , en tabla 3.4.2). Se puede apreciar que para todas las muestras $R_1 > R_2$, lo que valida el modelo bimodal en todo el intervalo de alteración microestructural.

Muestra	μ (Å)	σ (Å)	σ/μ	μ_1 (Å)	σ_1 (Å)	σ_1/μ_1	μ_2 (Å)	σ_2 (Å)	σ_2/μ_2	R_2
W0	401	252	0.63	494	688	1.39	530	218	0.41	0.08
W3 (CW)	369	243	0.66	271	330	1.22	536	318	0.59	0.09
W6 (CW)	278	213	0.77	324	555	1.71	361	297	0.82	0.05
W12 (CW)	219	184	0.84	315	586	1.86	225	162	0.72	0.02
W24 (CW)	128	114	0.89	106	146	1.39	134	84	0.63	0.02
W36 (CW)	93	85	0.91	87	130	1.50	93	56	0.60	0.02
W6 (ag)	363	241	0.66	284	362	1.27	509	316	0.62	0.08
W12 (ag)	382	246	0.64	286	347	1.21	532	301	0.57	0.09
W24 (ag)	369	250	0.68	302	405	1.34	541	367	0.68	0.08
W36 (ag)	355	233	0.66	256	303	1.18	507	291	0.57	0.10
W60 (ag)	324	233	0.72	318	486	1.53	450	344	0.76	0.07
Q0	130	96	0.74	134	201	1.50	167	122	0.73	0.05
Q3 (CW)	128	96	0.76	136	211	1.54	163	122	0.75	0.05
Q6 (CW)	116	91	0.79	142	239	1.69	135	99	0.74	0.03
Q12 (CW)	106	86	0.81	139	240	1.73	116	82	0.71	0.03
Q24 (CW)	83	70	0.84	105	156	1.48	81	45	0.56	0.02
Q36 (CW)	68	58	0.85	84	115	1.37	63	32	0.51	0.02
Q6 (ag)	128	99	0.77	149	243	1.64	153	114	0.74	0.04
Q12 (ag)	117	88	0.75	122	182	1.50	139	95	0.68	0.03
Q24 (ag)	122	93	0.77	136	217	1.59	147	108	0.73	0.04
Q36 (ag)	115	92	0.80	146	251	1.72	128	93	0.72	0.03
Q60 (ag)	105	84	0.80	136	234	1.73	114	79	0.69	0.03

Tabla 3.4.4. Parámetros descriptivos de las distribuciones logarítmico-normales bimodales. μ – media; σ – desviación estándar; μ/σ – coeficiente de variación; R – error de las aproximaciones bimodales (2) y unimodales (1); X_i ($i = 1,2$) – hace referencia a la componente correspondiente.

3.5 Resultados del análisis microestructural. Medidas de microscopía electrónica de barrido.

Se han realizado medidas de los espesores de las partículas observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) según lo descrito en el apartado de metodología de las muestras más significativas. La tabla 3.5.1 recoge los principales estadísticos descriptivos de los conjuntos de medidas. En la figura 3.5.1 se muestra un ejemplo de las medidas realizadas sobre las imágenes.

Muestra	E_{med} (Å)	σ (Å)	E_{moda} (Å)	E_{min} (Å)	E_{max} (Å)	n
W0	662	298	400	170	1623	247
W24 (CW)	346	164	250	106	933	59
W36 (CW)	152	74	100	66	460	110
W24 (ag)	588	304	350	129	2125	363
W60 (ag)	378	236	150	88	1549	221
Q0	284	118	200	127	847	201
Q12 (CW)	140	60	100	51	446	330
Q36 (CW)	128	56	50	48	412	234
Q24 (ag)	192	57	150	93	404	229
Q60 (ag)	184	68	100	66	424	251

Tabla 3.5.1. Parámetros de las distribuciones de medidas de espesores en imágenes de MEB. E_{med} – Espesor medio; σ – Desviación estándar; E_{moda} – Máximo de frecuencia; E_{min} – Espesor mínimo; E_{max} – Espesor máximo; n – número de medidas.

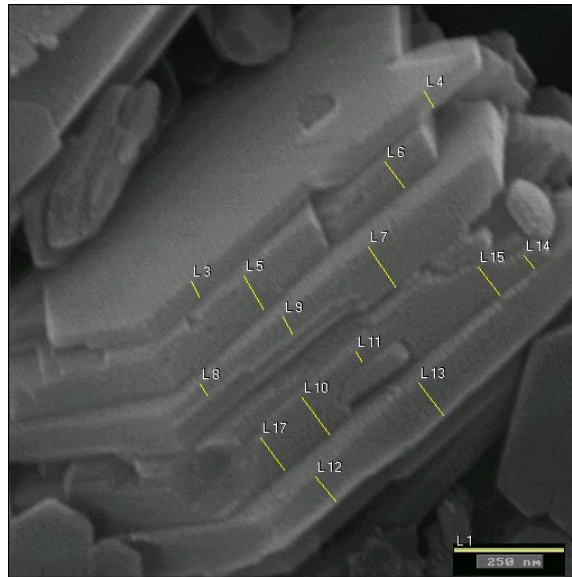


Figura 3.5.1. Ejemplo de medidas de espesor de partícula realizadas sobre la muestra W0. (Barra de escala: 250 nm)

Los valores de E_{med} de los materiales sin tratamiento son cercanos a los obtenidos por Zbik y Smart (1999) para estos mismos materiales empleando microscopía de fuerza atómica (670 Å y 340 Å respectivamente para el caolín W y Q). Es significativo que el valor correspondiente a la muestra con mayor “cristalinidad” y partículas más grandes coincida mejor entre ambas técnicas. Este tipo de medidas resultan sensibles a los rangos de tamaño y a la definición de los perfiles de las partículas. Los materiales con partículas más pequeñas y de formas irregulares introducirán mayor indeterminación en las estimaciones.

Para las muestras estudiadas se observa como el espesor de las partículas individuales de caolinita disminuye con el tiempo de molienda. En general, la desviación estándar de las medidas también disminuye, sugiriendo un estrechamiento de las distribuciones de espesores. El máximo de frecuencia de las distribuciones (E_{moda}), a su vez, se desplaza hacia valores más pequeños. Todas estas tendencias resultan paralelas a las observadas anteriormente en los resultados del

análisis microestructural por difracción de rayos X y se pueden comprobar en los histogramas que representan las distribuciones de frecuencia de las medidas de espesores, que se presentan en las figuras 3.5.2 a 3.5.7. El ancho de las categorías en el eje X es de 50 Å.

El hecho de que la estructura de la caolinita favorezca su delaminación o exfoliación basal en procesos de molienda (Sánchez-Soto et al., 2000) se corrobora por tanto por MEB mediante la observación de la disminución de los espesores de las partículas.

En las serie WCW y Wag se parte de una distribución muy ancha, la que presenta el material W sin tratamiento. Esta anchura se reduce en las muestras W24CW y W36CW. Los valores más altos desaparecen, y aumenta la frecuencia relativa de los espesores más pequeños. La distribución adopta una forma mejor definida, aproximándose a una función logarítmico-normal. En las muestras W24ag y W36ag esta evolución no es tan marcada, como cabría esperar del proceso de molienda menos efectivo, aunque sí se produce estrechamiento, (en menor grado que en la serie WCW) y se observa el desplazamiento de las frecuencias de los espesores hacia valores más pequeños, que provoca la disminución del valor medio.

El caolín Q presenta una distribución de partida (en el material sin tratamiento) mucho más estrecha que el W. Esto hace que las diferencias entre las distribuciones sean menos claras, sobretudo en la serie Qag. El espesor medio disminuye tanto en la muestra Q24ag como en la Q60ag, y las dos muestras tratadas presentan distribuciones más estrechas que el material de partida, aunque ambas presentan valores de desviación estándar muy cercanos. El efecto de la molienda es más claro en la serie WCW, donde para los dos casos estudiados se observa una clara disminución del tamaño medio, un desplazamiento del máximo de frecuencia a tamaños menores y un estrechamiento de la distribución.

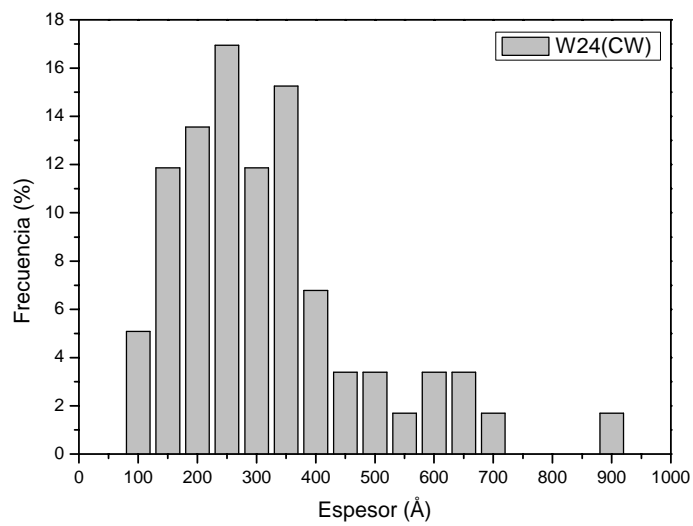
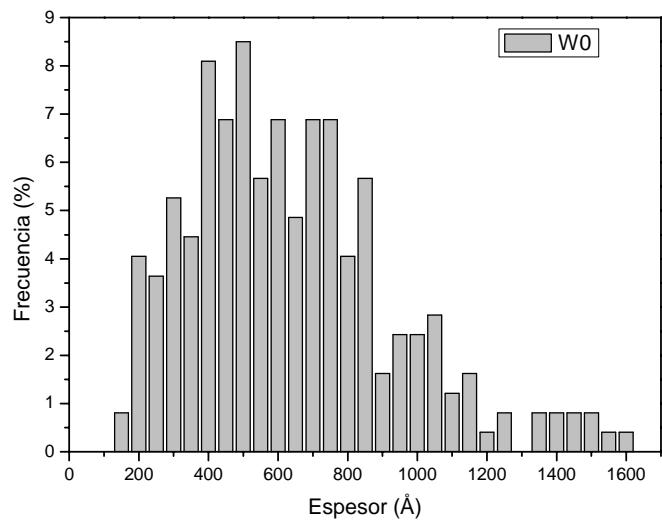


Figura 3.5.2. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras W0 y W24CW.

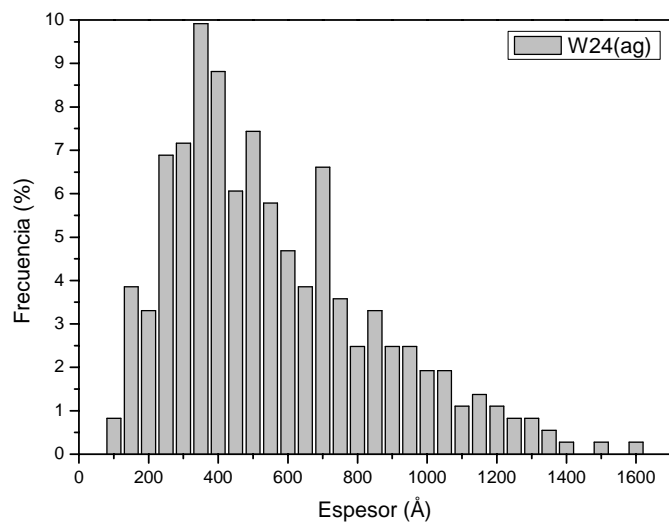
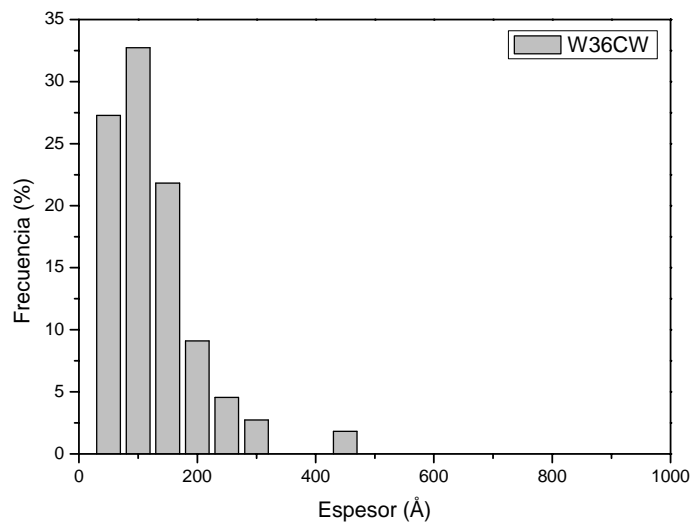


Figura 3.5.3. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras W36CW y W24ag.

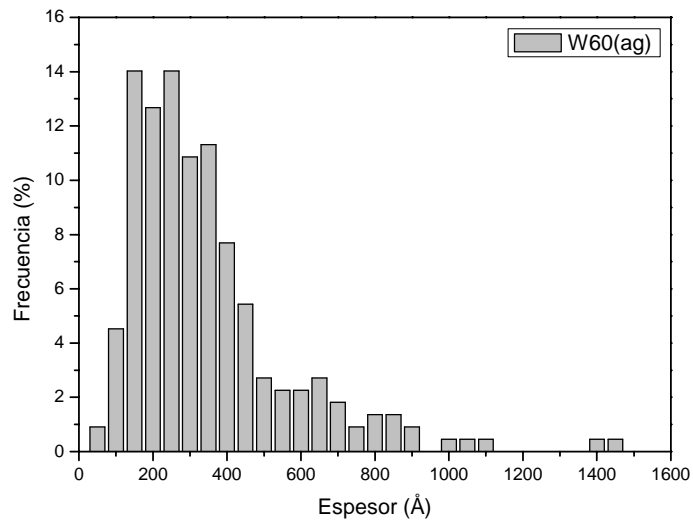


Figura 3.5.4. Distribución en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en la muestra W60ag.

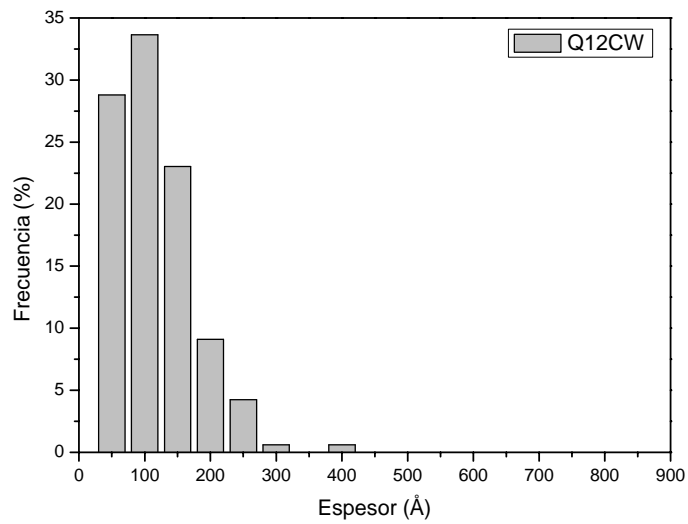
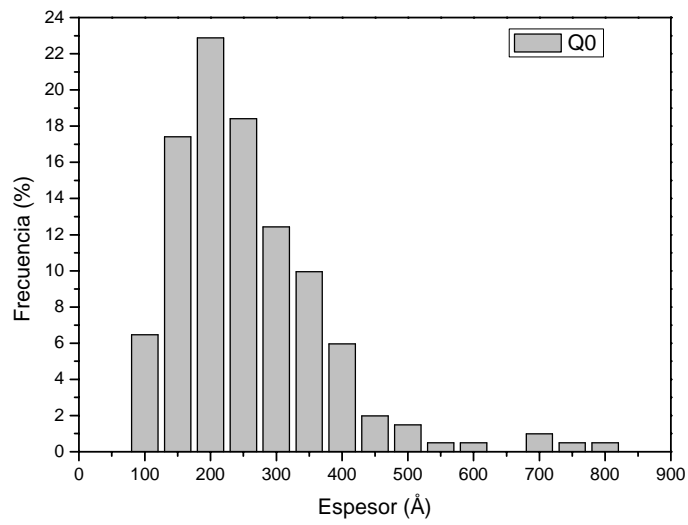


Figura 3.5.5. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras Q0 y Q12CW.

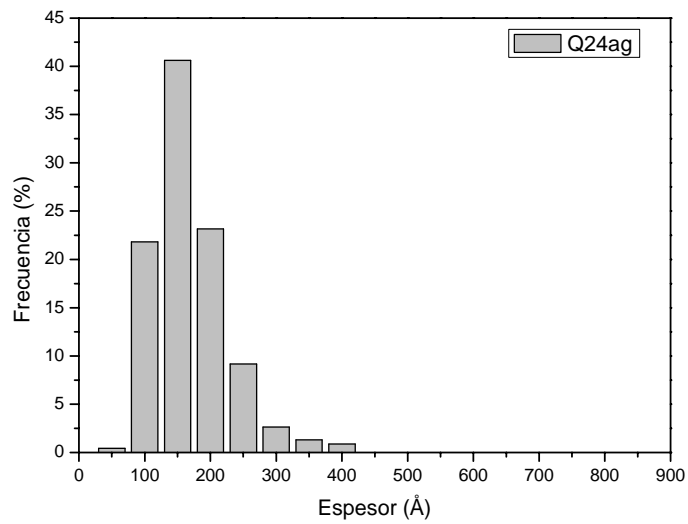
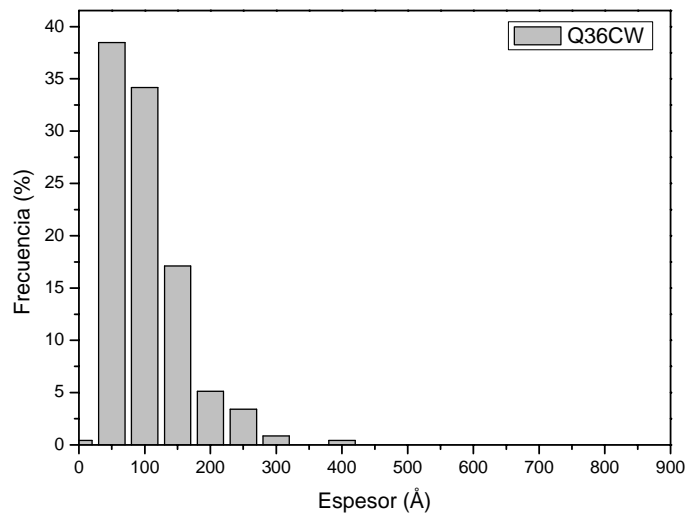


Figura 3.5.6. Distribuciones en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en las muestras Q36CW y Q24ag.

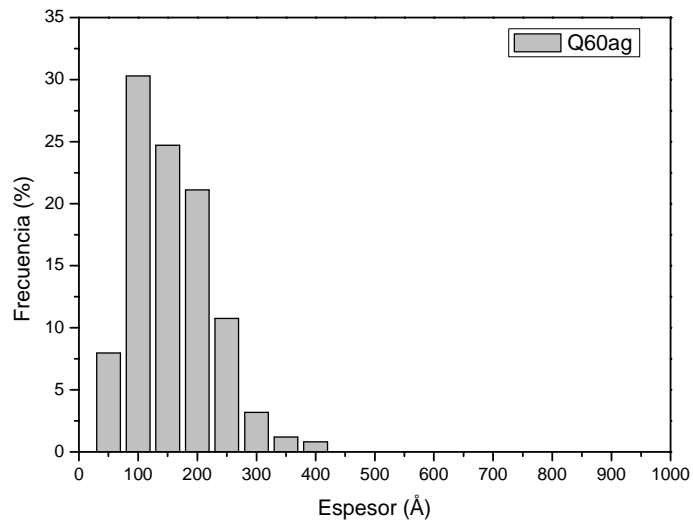


Figura 3.5.7. Distribución en frecuencia de las medidas de espesores realizadas sobre imágenes de MEB en la muestra Q60ag.

En las figuras 3.5.8 a 3.5.11 y. se incluyen ejemplos de micrografías de las muestras estudiadas. Se ordenan por series de molienda, incluyendo en todas ellas imágenes de los materiales de partida, con objeto de comparar las alteraciones.

La morfología de las partículas de caolinita ha sido ampliamente estudiada por microscopía electrónica desde la introducción de esta técnica en las variantes de barrido y transmisión. Las imágenes obtenidas generalmente muestran cristalitas hexagonales o pseudo-hexagonales, a menudo con una elongación paralela a los planos (010) o (110). Los bordes generalmente forman ángulos rectos con los planos basales, aunque en ocasiones se encuentran bordes biselados (Grim, 1968). Generalmente un caolín poco cristalizado se da en partículas más pequeñas y finas que otro considerado como bien cristalizado. Las caolinitas con elevado grado de desorden muestran perfiles poco desarrollados en los que es difícil asignar contornos hexagonales. (Zbik and Smart, 1998).

Destacan, antes de analizar los efectos de la molienda, las diferencias que presentan los dos caolines de partida. En el caolín W observamos partículas pseudo-hexagonales bien formadas y con una gran variedad de tamaños. La mayoría tienen diámetros superiores a 0.5 μm , y presentan un amplio rango de espesores. Sus bordes y ángulos están bien definidos, y es frecuente observar agregados vermiformes como el de la figura 3.5.12, constituido por una asociación de varias partículas individuales de caolinita que presentan interacción cara-cara. En las superficies basales se pueden observar escalones en cascada (fila superior de las figuras 3.5.8 y 3.5.9) que se asocian a fenómenos de crecimiento helicoidal (Zbik and Smart, 1999).

En el caso del caolín Q se observan partículas generalmente más pequeñas, con menor dispersión de tamaños, elongadas en una de sus direcciones basales, y con bordes y ángulos irregulares. Como corresponde a un material poco cristalino, los perfiles hexagonales están poco desarrollados. Se presentan en agregados densos de forma irregular con predominio de interacciones cara-cara.

Las alteraciones producidas por el proceso de molienda son claramente observables cualitativamente. Los ángulos y bordes bien definidos de las partículas pseudo-hexagonales de la muestra W0 se van degradando conforme se acumula tiempo de molienda. Con 24 segundos de molienda en el accesorio de carburo de wolframio, los efectos son evidentes en las partículas, que presentan bordes suavizados, superficies más rugosas y espesores irregulares. También los agregados sufren modificaciones; el efecto de la molienda los divide en fragmentos más pequeños, que con frecuencia aparecen plegados sobre sí mismos. A los 36 s de molienda estos efectos son más obvios; las partículas están más deterioradas y es más frecuente encontrarlas plegadas o rotas.

En la serie W(ag) los efectos descritos anteriormente tardan más en producirse, y a 24 s de molienda el aspecto de las partículas es muy parecido al de la muestra sin tratar, salvo por algunas irregularidades en los bordes. Al acumular 60 s de tratamiento aparecen ya partículas plegadas con superficies más rugosas. En cualquier caso, el deterioro no llega al extremo del observado en la serie W(CW).

En el material Q es más difícil observar los efectos de la molienda, dado que las partículas de caolinita de partida son más pequeñas e irregulares que en el caolín W. Pese a esto es posible distinguir como tras 12 s de molienda en la serie Q(CW) las partículas presentan espesores irregulares (partes de distinto espesor en una misma partícula) y en algunos casos aparecen plegadas. A los 36 s se observan bordes mellados en las vistas en planta de las partículas, y se comprueba como éstas se aglomeran formando cúmulos o agregados relativamente compactos pero de formas irregulares.

En la molienda con el accesorio de ágata las alteraciones son menos evidentes, tal y como ocurre con el material W. A los 24 s de molienda se aprecian partículas plegadas y superficies ligeramente más rugosas que las del material de partida. En la muestra Q36ag se encuentran partículas plegadas, con espesores no uniformes y bordes significativamente irregulares en comparación con la Q0.

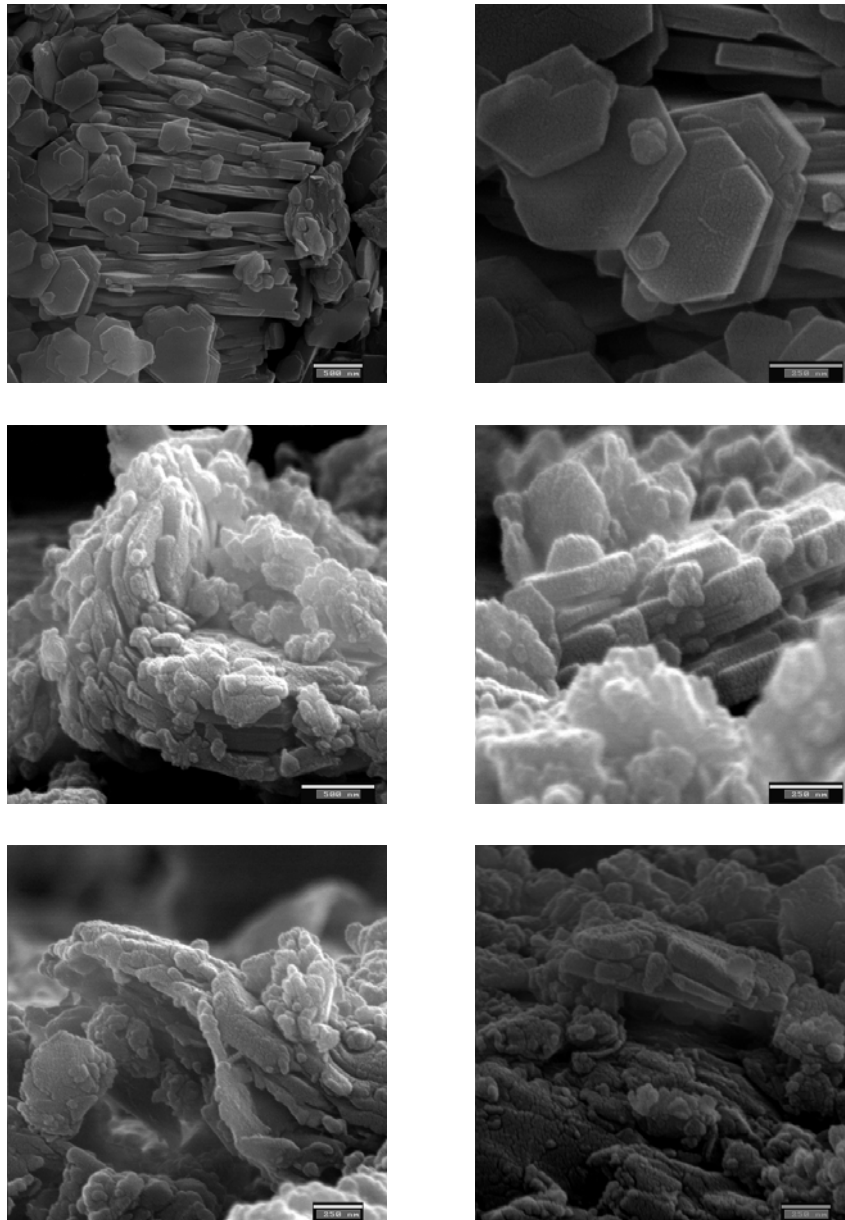


Figura 3.5.8. Serie WCW. Fila superior: W0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: W24CW, escalas 500 y 250 nm. Fila inferior: W36CW, escalas 250 nm.

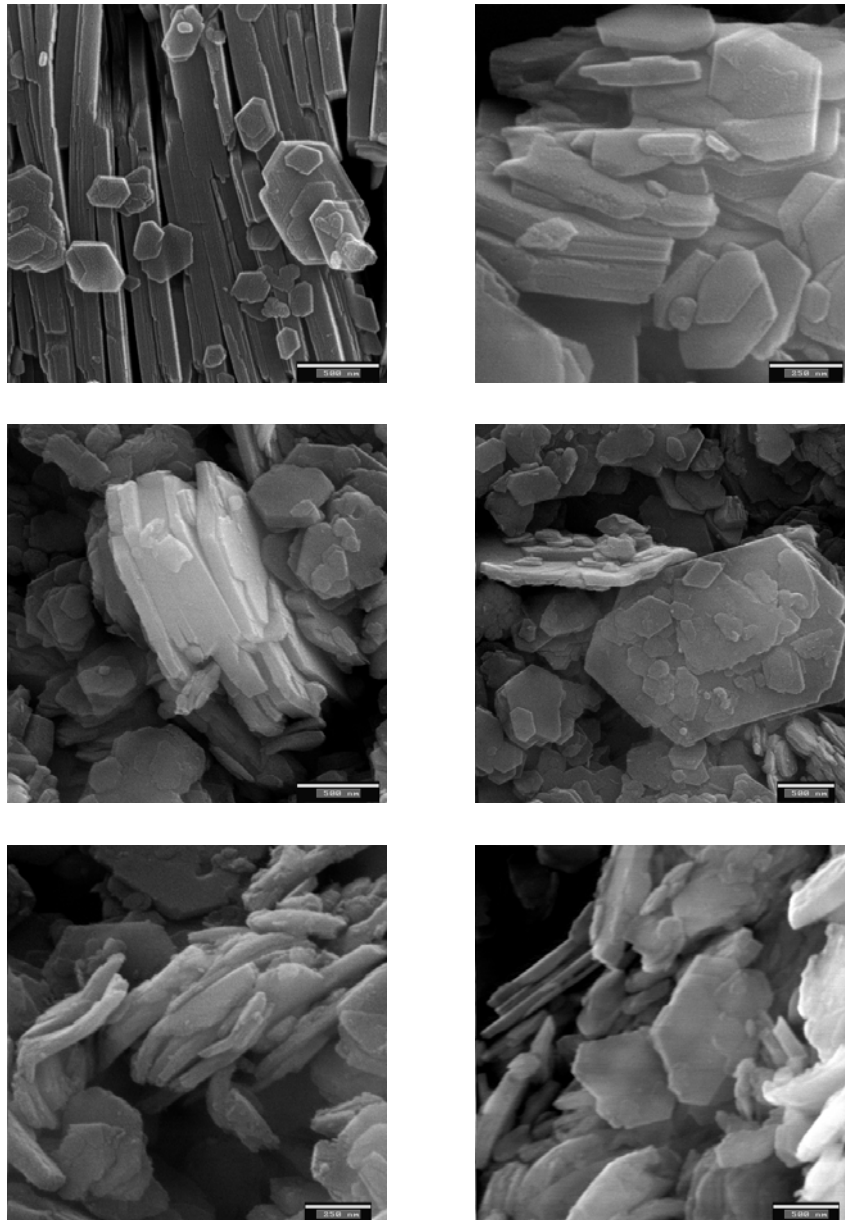


Figura 3.5.9. Serie Wag. Fila superior: W0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: W24ag, escalas 500 y 500 nm. Fila inferior: W60ag, escalas 250 y 500 nm.

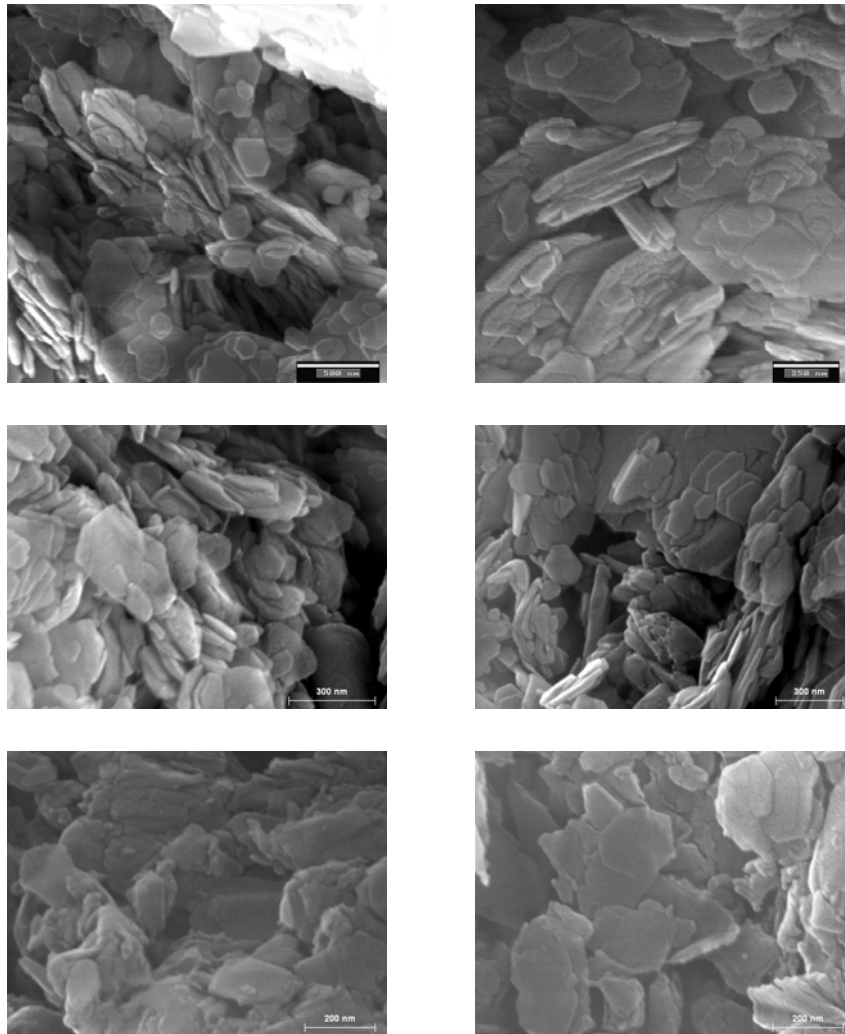


Figura 3.5.10. Serie QCW. Fila superior: Q0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: Q12CW, escalas 300 y 300 nm. Fila inferior: Q36CW, escalas 200 nm.

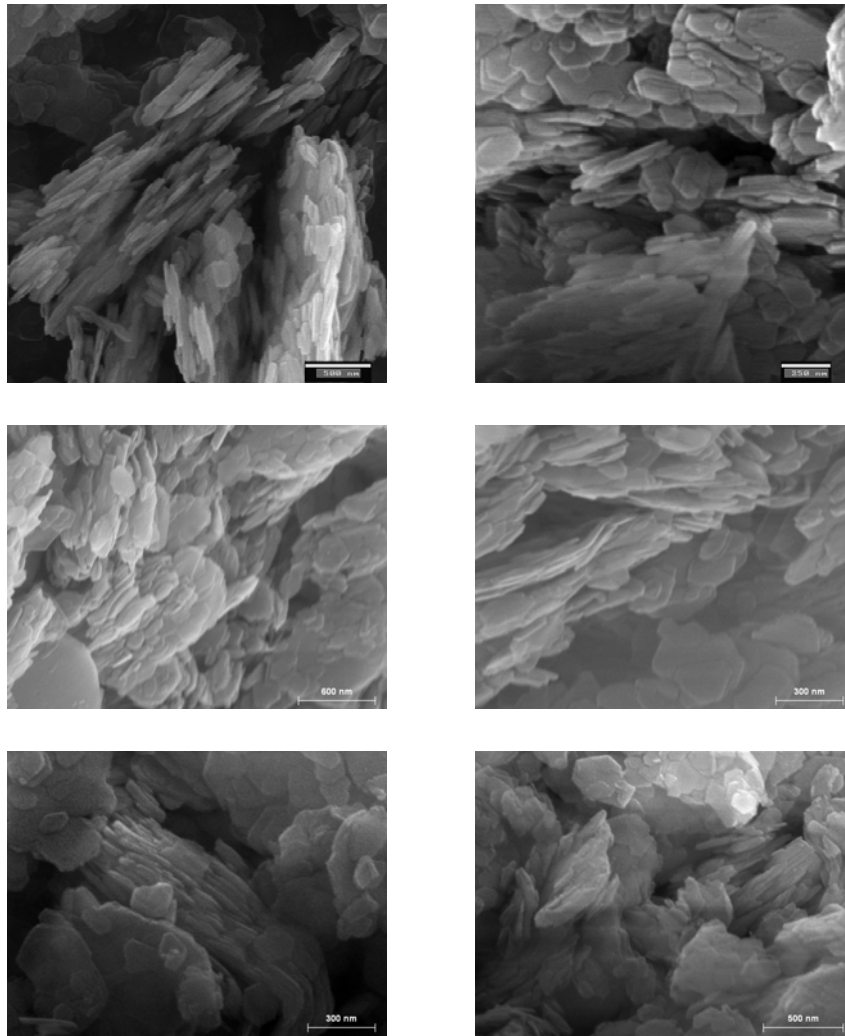


Figura 3.5.11. Serie Qag. Fila superior: Q0, Escalas 500 y 250 nm. Fila intermedia: Q12ag, escalas 600 y 300 nm. Fila inferior: Q60ag, escalas 300 y 500 nm.

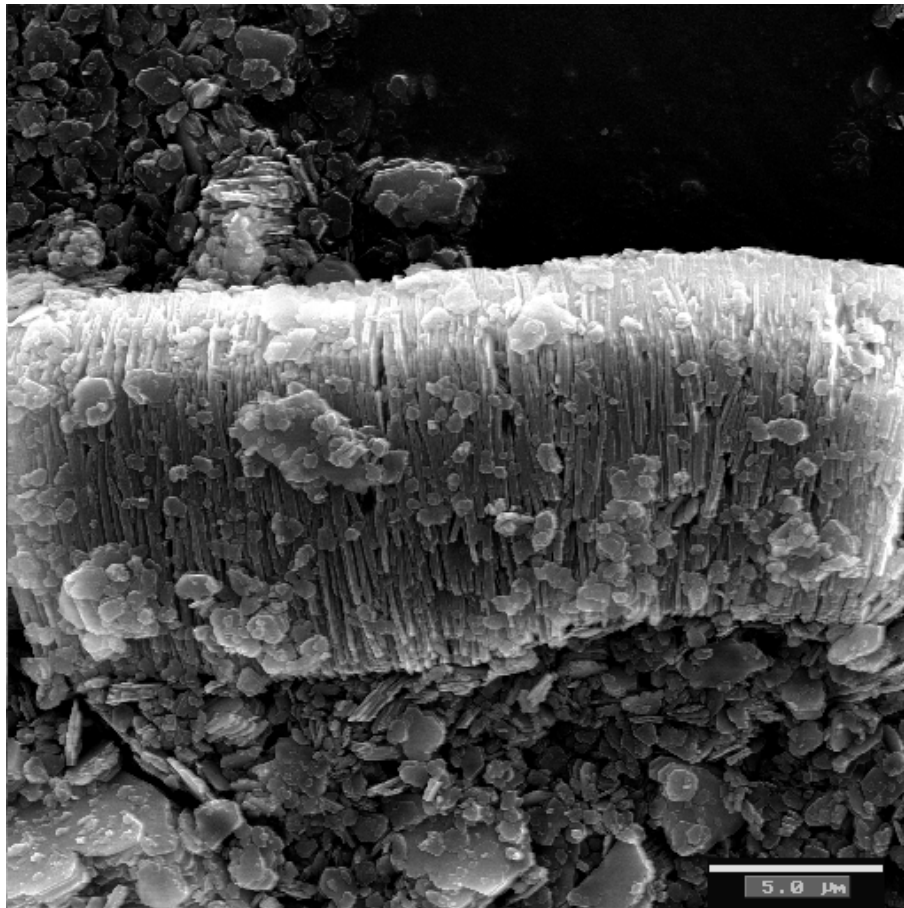


Figura 3.5.12. Partículas individuales formando un agregado vermiforme en la muestra W0. Escala, 5 μm .

3.6 Comparación de los métodos de análisis microestructural.

Una vez presentados los resultados para los distintos métodos de análisis microestructural, tanto los basados en difracción de rayos X como en microscopía electrónica, estamos en condiciones de realizar un estudio comparativo de éstos, que nos permita distinguir el tipo de información microestructural que ofrece cada uno.

En la tabla 3.6.1 se resumen los parámetros microestructurales obtenidos por los distintos métodos. Para poder comparar los resultados del método de Warren-Averbach con los de los métodos de Williamson y Hall y Voigt es necesario obtener el valor medio de las longitudes de columna ponderado en volumen. Para ello recurrimos a la interpretación de la distribución de tamaños obtenida por el método de Warren-Averbach como la función de probabilidad (ponderada en superficie) de hallar un cristalito de tamaño L (ecuación 3.4.1). El cociente del momento ordinario de segundo orden por el de primer orden (ecuación 3.6.1) equivaldrá al valor medio ponderado en volumen (L_v).

$$\left(\int_0^{\infty} L^2 f(L) dL \right) / \left(\int_0^{\infty} L f(L) dL \right) = L_v \quad (\text{ec. 3.6.1})$$

Los valores obtenidos por los métodos simplificados de anchura de pico (Williamson y Hall y función de Voigt) presentan una elevada correlación ($R^2=0.9823$, figura 3.6.1a) como era previsible al estar ambos basados en la ecuación de Scherrer. Las diferencias entre ambos métodos, principalmente el tipo de función de ajuste y el hecho de considerar una o dos reflexiones provocan la desviación de resultados.

La correlación entre estos dos métodos y el de Warren-Averbach (Figuras 3.6.1b y 3.6.2) es también elevada, aunque se observa una desviación proporcional al valor de tamaño que hace que la pendiente se aleje de la unidad (≈ 1.5). Este tipo de correlaciones han sido descritas anteriormente en trabajos sobre mullita (Serrano et al., 1996) y caolinita (Clausell, 2001), y se ha encontrado que los valores obtenidos

por el método de la función de Voigt son siempre mayores que los que se obtienen con el de Warren-Averbach.

Muestra	$\langle Dv \rangle_{001}$ W-H (Å)	$\langle Dv \rangle_{001}$ Voigt (Å)	L_v W-A (Å)	E_{med} MEB (Å)
W0	709	793	559	662
W3 (CW)	708	718	529	
W6 (CW)	561	465	441	
W12 (CW)	622	438	373	
W24 (CW)	267	225	229	346
W36 (CW)	240	104	171	152
W6 (ag)	645	706	523	
W12 (ag)	691	747	541	
W24 (ag)	708	715	539	588
W36 (ag)	610	668	508	
W60 (ag)	617	591	491	378
Q0 (ag)	211	217	201	284
Q3 (CW)	208	209	200	
Q6 (CW)	202	186	188	
Q12 (CW)	207	164	175	140
Q24 (CW)	191	127	142	
Q36 (CW)	151	102	117	128
Q6 (ag)	209	208	204	
Q12 (ag)	202	205	183	
Q24 (ag)	198	196	193	192
Q36 (ag)	212	182	189	
Q60 (ag)	198	163	172	184

Tabla 3.6.1. Parámetros microestructurales obtenidos de los distintos métodos aplicados. $\langle Dv \rangle_{001}$ – Tamaño de cristalito aparente ponderado en volumen en la dirección 001 obtenido por el método de Williamson y Hall (W-H) o por el de la función de Voigt (Voigt); L_v – Longitud de columna promedio ponderada en volumen en la dirección 001, calculada a partir de L_s , obtenida por el método de Warren-Averbach; E_{med} – Promedio de los espesores de partícula medidos en imágenes de MEB.

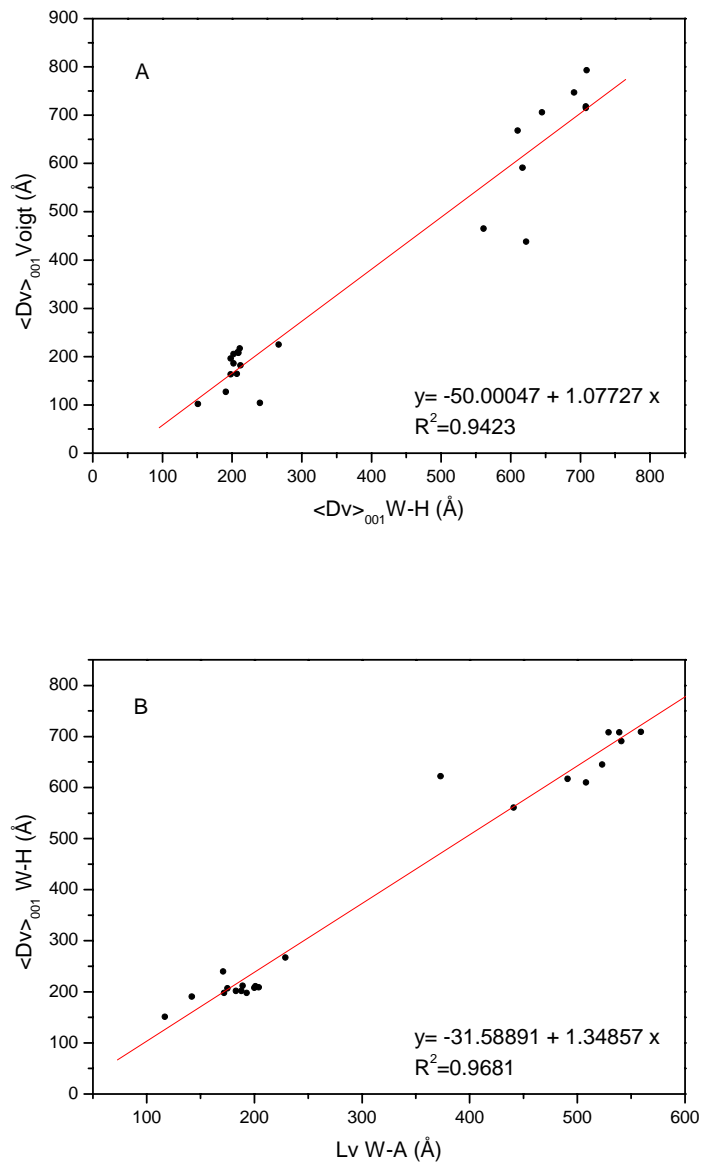


Figura 3.6.1. Correlaciones entre los resultados de los métodos de análisis microestructural.

A) Voigt vs. Williamson y Hall, B) Williamson y Hall vs. Warren-Averbach.

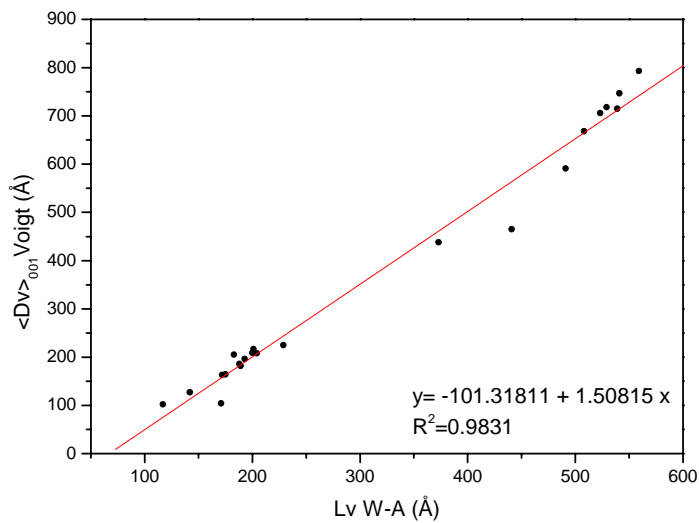


Figura 3.6.2. Correlación entre los resultados de los métodos de la función de Voigt y el de Warren-Averbach.

De los dos métodos simplificados, el de la función de Voigt es el que presenta mayor correlación con el de Warren-Averbach (0.9831).

De la aplicación del método de Warren-Averbach se obtiene una distribución de tamaños de cristalito ponderada en superficie, partiendo de la hipótesis de que los cristalitos son prismas con aristas paralelas o perpendiculares a los planos difractantes, situación que no se cumple en el sistema triclinico, dado que ninguno de los ángulos que forman los ejes cristalográficos es de 90° , y constituyendo una limitación de la aplicabilidad de este método en este sistema cristalino. Otra diferencia fundamental entre este método y los llamados simplificados es que no se asume una forma concreta para los perfiles de difracción, siendo estos representados por una serie de Fourier. Cabe tener en cuenta, asimismo, que los valores de L_v han sido obtenidos a partir de las distribuciones de L_s . Como se ha indicado anteriormente las distribuciones de L_s se obtienen a partir de la segunda derivada de

la representación de los coeficientes A_n^s con respecto a n (línea continua de la figura 3.4.1). Según el propio Warren (1969), esta representación es muy sensible a la determinación del fondo, sobretodo si existe solapamiento de las colas de perfiles de difracción cercanos, que provoca un aumento del nivel del fondo y por tanto una reducción del área de pico, que es proporcional al valor de A_0 . La disminución del valor de A_0 con respecto al resto de valores (A_n) genera el anteriormente descrito “efecto gancho”, una forma convexa al principio de la curva A_n^s vs. “ n ”, que lleva a valores de la distribución de longitudes de columna (segunda derivada) negativos, carentes de sentido físico.

Otras consideraciones que realiza el mismo autor son, por una parte, la baja exactitud de una segunda derivada aplicada a datos experimentales como son los coeficientes A_n^s , que obliga a emplear métodos de regularización (Le Bail y Louër, 1978), y por otra la limitación de la aplicabilidad del método de separación de los coeficientes de tamaño y distorsión a valores pequeños de “ n ”.

Pese a todas estas limitaciones y diferencias en los métodos, las correlaciones obtenidas son significativas, lo que indica que los dominios de difracción coherente representan una realidad física cuantificable en los efectos microestructurales.

Las medidas realizadas sobre imágenes de microscopía electrónica de barrido nos aportan otro tipo de información microestructural; los valores de espesor de las partículas de caolinita. Examinando los valores promedio (E_{med}) resumidos en la tabla 3.6.1 se observa un buen acuerdo con los valores de tamaño de los dominios de difracción coherente en la dirección 001 obtenidos a partir de datos de difracción de rayos X. El test de correlación de Pearson confirma la elevada correlación entre los métodos y sitúa el nivel de significación de la misma en 0.01, para todos los casos. (tabla 3.6.2). Se observa como para determinadas muestras el tamaño de cristalito calculado por los métodos simplificados de anchura de pico es mayor que el espesor determinado por SEM. Cabe recordar que el resultado de estos métodos es un tamaño de cristalito aparente, útil para establecer correlaciones con otros métodos y

estudiar evoluciones de la microestructura de los materiales, y que no debe ser interpretado como un valor absoluto.

En base al buen acuerdo entre los valores de espesor de partícula y los de tamaño de dominio de difracción coherente en la dirección 001 es posible identificar las partículas de caolinita como granos cristalinos formados por una capa de cristalitos, con un espesor equivalente al tamaño de cristalito en la dirección 001..

		WH	Voigt	WA	MEB
WH	Correlación de Pearson	1	.971	.984	.918
	N	22	22	22	10
Voigt	Correlación de Pearson	.971	1	.992	.948
	N	22	22	22	10
WA	Correlación de Pearson	.984	.992	1	.930
	N	22	22	22	10
MEB	Correlación de Pearson	.918	.948	.930	1
	N	10	10	10	10

Tabla 3.6.2. Aplicación del test de correlación de Pearson a los resultados obtenidos por los distintos métodos de análisis microestructural. N – número de casos. Nivel de significación: 0.01,

La toma de medidas sobre imágenes de MEB y su tratamiento como histogramas de frecuencia permite la comparación directa de los resultados con los obtenidos por el método de Warren-Averbach. Las figuras 3.6.3 a 3.6.7 recogen la superposición de las distribuciones.

Pese a la baja estadística de las medidas de MEB que genera histogramas abruptos, la forma de las distribuciones es relativamente parecida a las resultantes del método de Warren-Averbach, y cercana a una curva logarítmico-normal. En general se encuentra mayor acuerdo en las distribuciones conforme disminuye la dispersión de tamaños. Dada la sistemática de las medidas de MEB es esperable que frente a una población de partículas con espesores muy distintos entre sí tengan más peso en el resultado final aquellas de mayor espesor, más fácilmente observables. Cuando la

distribución se estrecha este efecto se reduce, y así encontramos buenos acuerdos entre los dos métodos en las muestras molidas a mayores tiempos, pese a que los tamaños medios sean muy distintos, como es el caso de las muestras W36CW y W60ag.

En el material Q las muestras con mayor acuerdo son también las Q36CW y Q60ag, aunque en este caso su tamaño medio no es tan diferente. El efecto que predomina pues en la correlación entre estos dos métodos es la dispersión de los espesores, y no tanto su valor promedio.

Es también destacable que, en las muestras en las que se observan mayores diferencias entre los dos métodos, el máximo de frecuencia de la distribución de MEB se sitúa próximo al máximo relativo de mayor tamaño de las distribuciones de Warren-Averbach. Es el caso de las muestras W0, W24ag, Q0 y Q24ag. En estas muestras es clara la bimodalidad detectada por el método de Warren-Averbach, bien por no haber sido sometidas a tratamiento mecánico o bien porque éste no ha eliminado todavía el máximo relativo de tamaños mayores. En el análisis por MEB de estas muestras bimodales la mayor facilidad de observación de las partículas más grandes provoca que el máximo relativo de mayor tamaño tenga más peso.

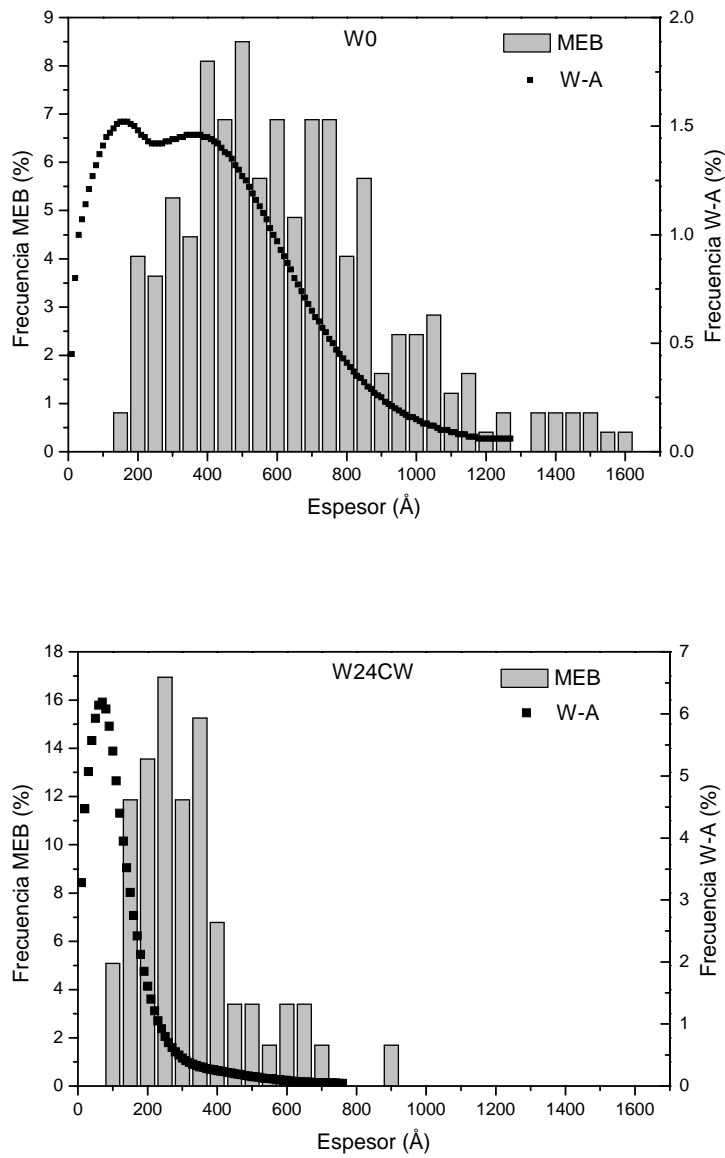


Figura 3.6.3. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W0 y W24CW.

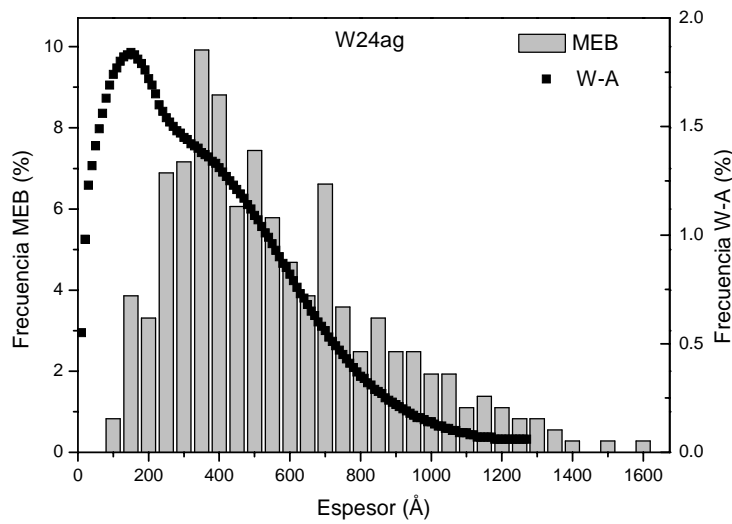
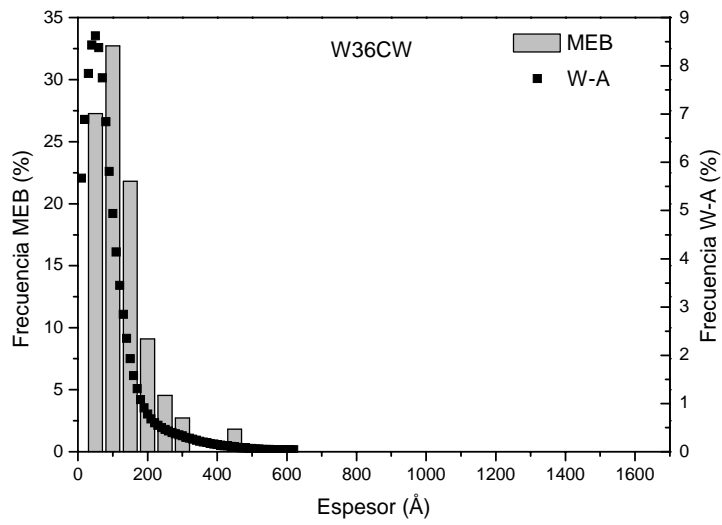


Figura 3.6.4. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W36CW y W24ag.

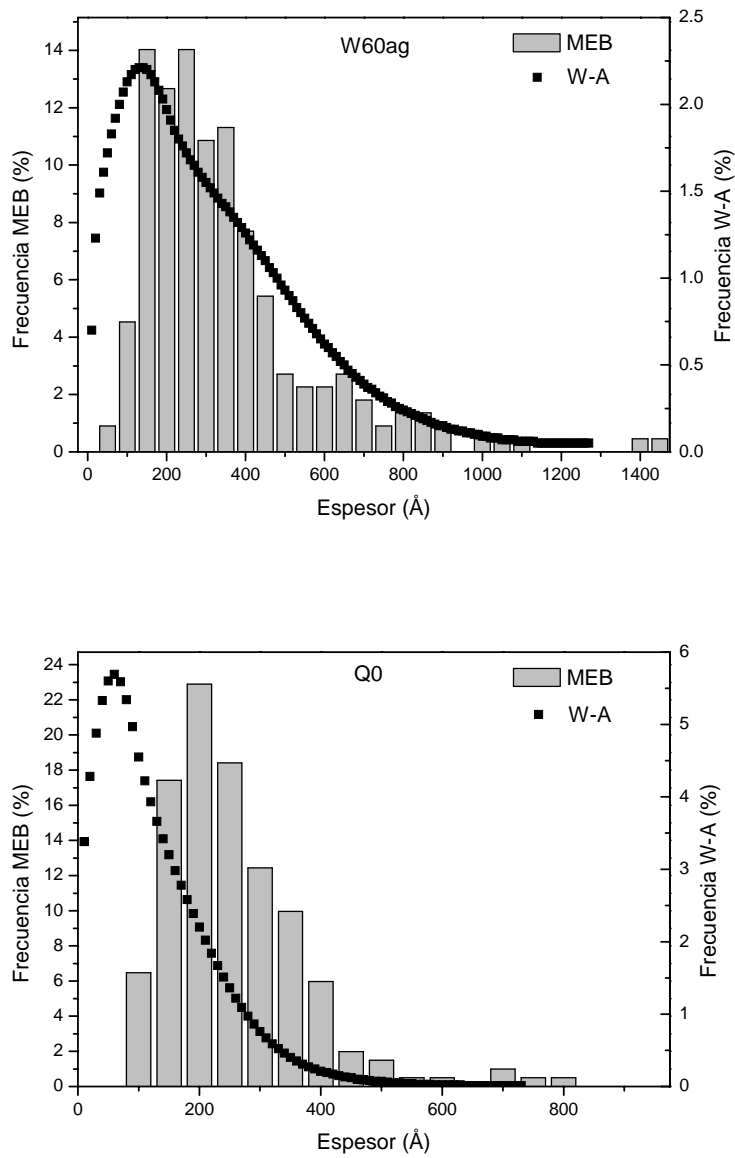


Figura 3.6.5. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W60ag y Q0.

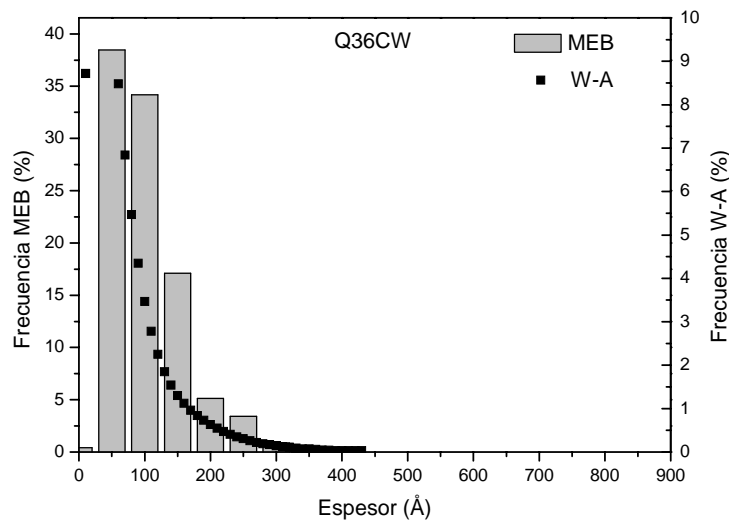
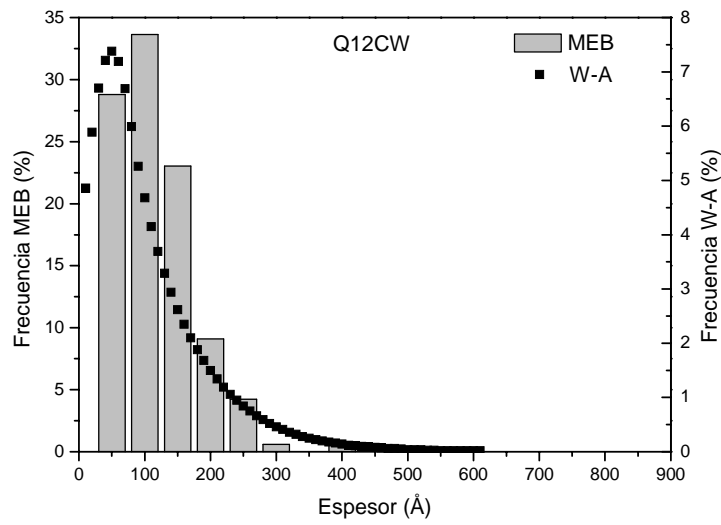


Figura 3.6.6. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras Q12CW y Q36CW.

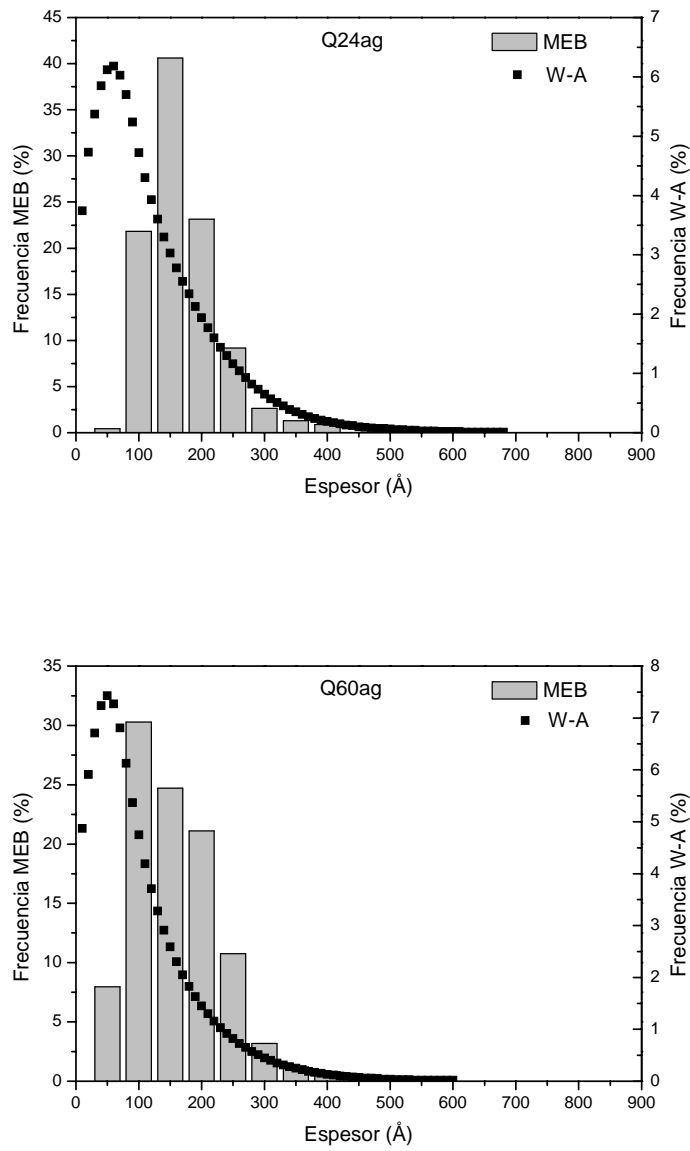


Figura 3.6.7. Superposición de las distribuciones de L y de los espesores de partícula obtenidas por el método de Warren-Averbach y medidas por MEB respectivamente para las muestras W0 y W24CW.

3.7 Conclusiones del análisis microestructural.

La aplicación de los diferentes métodos de análisis microestructural al conjunto de muestras generado por el tratamiento mecánico de dos caolines de distinto grado de “cristalinidad” con dos equipos de molienda distintos permite establecer las siguientes conclusiones.

Ambos tratamientos mecánicos afectan a la microestructura de los dos materiales estudiados, reduciendo su “cristalinidad” por pérdida del orden a largo alcance, principalmente causada por la delaminación de la caolinita, consecuencia de la rotura de los enlaces por puente de hidrógeno que mantienen las láminas unidas entre sí.

La evaluación de la anchura a media altura de los perfiles de difracción permite establecer la evolución microestructural de los materiales durante la molienda aunque de un modo aproximado y poco sensible, no permitiendo establecer diferencias entre muestras próximas. Para una caracterización fiable del proceso de molienda y sus efectos en los materiales es necesario recurrir a los métodos de análisis microestructural.

Con la aplicación de los métodos simplificados de análisis microestructural se obtiene la primera cuantificación del tamaño del dominio de difracción coherente.

En el método de Williamson y Hall, y dada la forma de los perfiles de difracción de este estudio, ha resultado más adecuado emplear la aproximación de Cauchy. El solapamiento de la cola del pico de anatasa vecino a la reflexión 002 de caolinita y su relativamente baja intensidad provoca una mayor indeterminación en el ajuste que lleva en algunos casos a pendientes negativas en los diagramas de Williamson y Hall, que se interpreta como la no detección de distorsiones de red. En las muestras con más tiempo de tratamiento mecánico las pendientes de los diagramas son positivas, indicando la existencia de distorsiones de red significativas en los materiales. El incremento de la pendiente con el tiempo de molienda confirma que el tratamiento aumenta la presencia de distorsiones de red en el material.

Gracias a la cuantificación directa del tamaño de cristalito se pueden evaluar los efectos de los distintos equipos de molienda sobre los dos materiales. Mediante las representaciones de $\langle D_V \rangle_{001}$ frente a tiempo de molienda se puede concluir que el conjunto de acero recubierto de carburo de wolframio es más eficaz que el de ágata, dado su mayor capacidad y masa de elementos de molienda, y que la efectividad de la molienda es proporcional al grado de cristalinidad del material, conclusión que no se podía extraer del análisis de las anchuras a media altura de los perfiles de difracción.

El método de la función de Voigt permite el estudio de las características microestructurales en base a una única reflexión. Se selecciona la 001 por presentar mejores condiciones de ajuste que la 002. Como método simplificado, basado en la ecuación de Scherrer, presenta una buena correlación con el de Williamson y Hall, pero también con el de Warren-Averbach, a pesar de partir de modelos microestructurales y tratamientos matemáticos muy alejados. No ofrece resultados para las distorsiones de red, dada la escasa componente gaussiana de los perfiles de difracción. De los métodos de análisis microestructural basados en datos de difracción de rayos X es el que presenta mejor correlación con los resultados de MEB.

El método de Warren-Averbach aporta más información microestructural que los simplificados, ya que además de un valor de tamaño de cristalito promedio en la dirección de difracción 001 (L) presenta las distribuciones de tamaños de cristalito y de distorsiones de red. Respecto al parámetro de distorsión, el modelo microestructural y su correspondiente tratamiento matemático son adecuados para obtener resultados en estas muestras. Se concluye que los cristalitos más pequeños son los que presentan redes más distorsionadas. Para tamaños de cristalito equivalentes, se observa mayor distorsión en las muestras con mayor tiempo de molienda.

De la evolución de la forma de las distribuciones de L se pueden caracterizar los mecanismos de pérdida de cristalinidad por reducción de los dominios de difracción

coherente. Se observa que esta disminución se produce de forma simétrica, generándose dominios más parecidos en tamaño tras cada intervalo de molienda, lo que estrecha las distribuciones.

También con el análisis de las distribuciones de L se verifica la bimodalidad que presentan estos materiales en origen. Se justifica por la existencia de más de un proceso de cristalización de caolinita durante la génesis de los materiales, en concreto y en ambos casos por la alteración laterítica posterior a su formación bien a partir de rocas ígneas (caolín W) o de gneises (caolín Q).

El estudio por MEB ha revelado un buen acuerdo de las medidas de espesor de las partículas con los valores de tamaño de cristalito en la dirección 001. A partir de esta observación es posible proponer un modelo microestructural en el que las partículas de caolinita se consideran granos cristalinos formados por una capa de cristalitos, con un espesor equivalente al tamaño de cristalito perpendicular a los planos (001).

Esta técnica permite asimismo una evaluación cualitativa de la alteración microestructural de los materiales sometidos a molienda. En los caolines sin tratamiento se observan partículas de caolinita con superficies lisas, bordes y ángulos definidos y espesores regulares. Conforme avanza el proceso de molienda se observan bordes irregulares, superficies rugosas, partículas rotas o plegadas, delaminación y formación de agregados de partículas y/o fragmentos de éstas.

A pesar de la sobreestimación de los valores de espesor por la mayor facilidad de observación de las partículas más grandes, las formas de las distribuciones de MEB coinciden significativamente con las de W-A. El ajuste es mejor en muestras con menos dispersión, y en aquellas que conservan bimodalidad el máximo de frecuencia de MEB coincide con el máximo relativo a tamaños mayores de W-A, hecho consistente con la sobreestimación sistemática de las medidas de espesor por MEB. Todas estas observaciones hacen de los parámetros microestructurales realidades físicas cuantificables que afectan o determinan directamente las características de los materiales, muchas de ellas de interés tecnológico o importante repercusión industrial, como el factor de forma de las partículas de caolinita.

4. RESULTADOS DE TÉCNICAS
COMPLEMENTARIAS AL ANÁLISIS
MICROESTRUCTURAL

4. RESULTADOS DE TECNICAS COMPLEMENTARIAS AL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de las distintas técnicas de caracterización físico-química a los materiales preparados.

4.1 Determinación de tamaño de partícula por difracción láser.

En el adjunto 4.1 se presentan las distribuciones en frecuencia de tamaño de partícula para las cuatro series de moliendas.

La figura 4.1.1 recoge las distribuciones de tamaño de partícula para la serie de muestras Wag. Estudiando las curvas acumuladas se observa como el valor medio de tamaño de partícula disminuye con respecto al inicial (W0) para las muestras W6 y W12. Sin embargo, para la muestra W24 este valor aumenta, superando el de la W0. Las curvas para W36 y W60 son muy parecidas, y están desplazadas hacia valores de tamaño mayores que la W24. Es decir, en el proceso de molienda el tamaño de partícula disminuye hasta los 12 s. A partir de 24 s. el tamaño aumenta, estabilizándose a los 36 s. Sánchez-Soto et al (2000) encontraron un comportamiento parecido al moler en molino de bolas este mismo material. La explicación a este comportamiento se basa en la formación de agregados de partículas a partir de determinado tiempo de molienda. Las curvas de frecuencias permiten analizar este fenómeno.

Estudiaremos la evolución de los máximos de las curvas de frecuencia. A tiempo de molienda 6 s. el máximo centrado en 75 μm de la muestra W0 desaparece, contribuyendo a aumentar el porcentaje del hombro situado a 25 μm . El máximo de 4 μm se desplaza a 3.5 μm incrementándose ligeramente. Este comportamiento es coherente con la disgregación de asociaciones vermiformes presentes en el material. Los agregados de mayor tamaño se fragmentan liberando partículas sueltas que incrementan el máximo de 3.5 μm . Esta tendencia se intensifica en la muestra W12, donde el máximo de 3.5 μm (asociado a partículas individuales) aumenta su

intensidad en detrimento del de tamaños mayores. A los 24 s. el máximo centrado en 25-30 μm de las muestras W6-W12 se ha desplazado a 40 μm , aumentando su intensidad. El pico de 3.5 μm no se desplaza, pero pierde intensidad a favor del anterior. Es decir, las partículas sueltas se agregan para formar aglomerados de aproximadamente 40 μm . Para 36 y 60 s. de molienda el pico de 3.5 μm sigue reduciéndose, y el de 40 μm se ensancha y se desplaza ligeramente a tamaños menores, producto de la formación y destrucción continuadas de dichos agregados.

En resumen, en una primera etapa del proceso de molienda se disgregan las asociaciones vermiformes, generando otras de menor tamaño y liberando partículas individuales. Posteriormente estas partículas sufren un proceso de agregación, formando aglomerados de unas 40 μm . Si el proceso de molienda continúa se produce un equilibrio de formación y disgregación de estos aglomerados.

La figura 4.1.2 recoge las distribuciones granulométricas para la serie de muestras WCW. Con esta configuración el proceso de molienda es mucho más efectivo, produciéndose la secuencia de rotura-formación de agregados más rápidamente que en la serie anterior. A los 3 s. se observa el máximo de partículas individuales libres, para a continuación comenzar la agregación que con el accesorio de ágata tardaba 24 s. Al prolongarse hasta 36 s. y ser más energética, la molienda provoca la desaparición del máximo correspondiente a las partículas individuales libres, que queda convertido en un hombro a la izquierda del pico de 40 μm . La forma final de la distribución revela la formación de agregados de un amplio rango de tamaños. Vizcayno et al. (2005) obtuvieron una distribución parecida con dos caolines tras 120 minutos de tratamiento mecánico en un molino planetario de bolas. González-García et al. (1991), empleando un molino de bolas con elevados tiempos de molienda (4, 8, 18, 36 y 65 h) observan únicamente los procesos de agregación pero proponen que en las etapas iniciales debe coexistir la fragmentación de los agregados más grandes con la formación de otros más pequeños a partir de partículas individuales libres. El conjunto de experiencias del presente trabajo permite corroborar esta hipótesis.

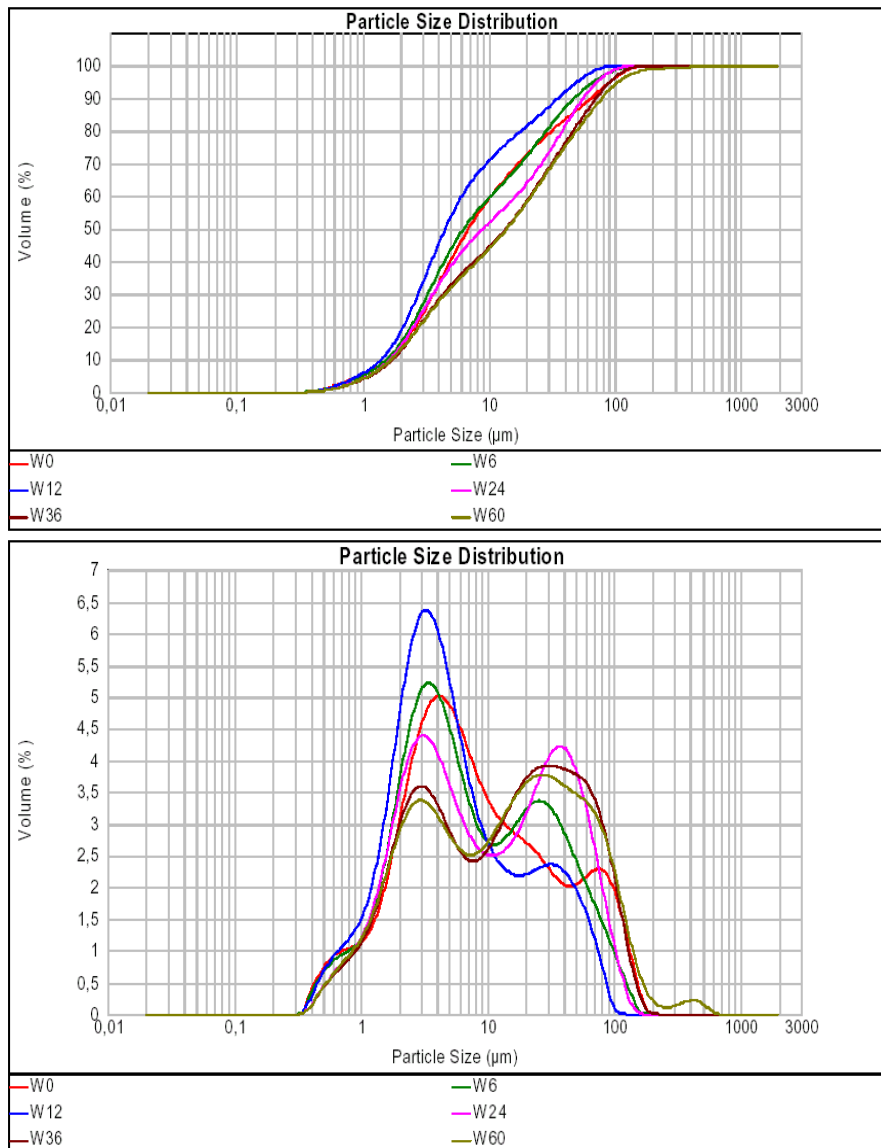


Figura 4.1.1 Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Wag.

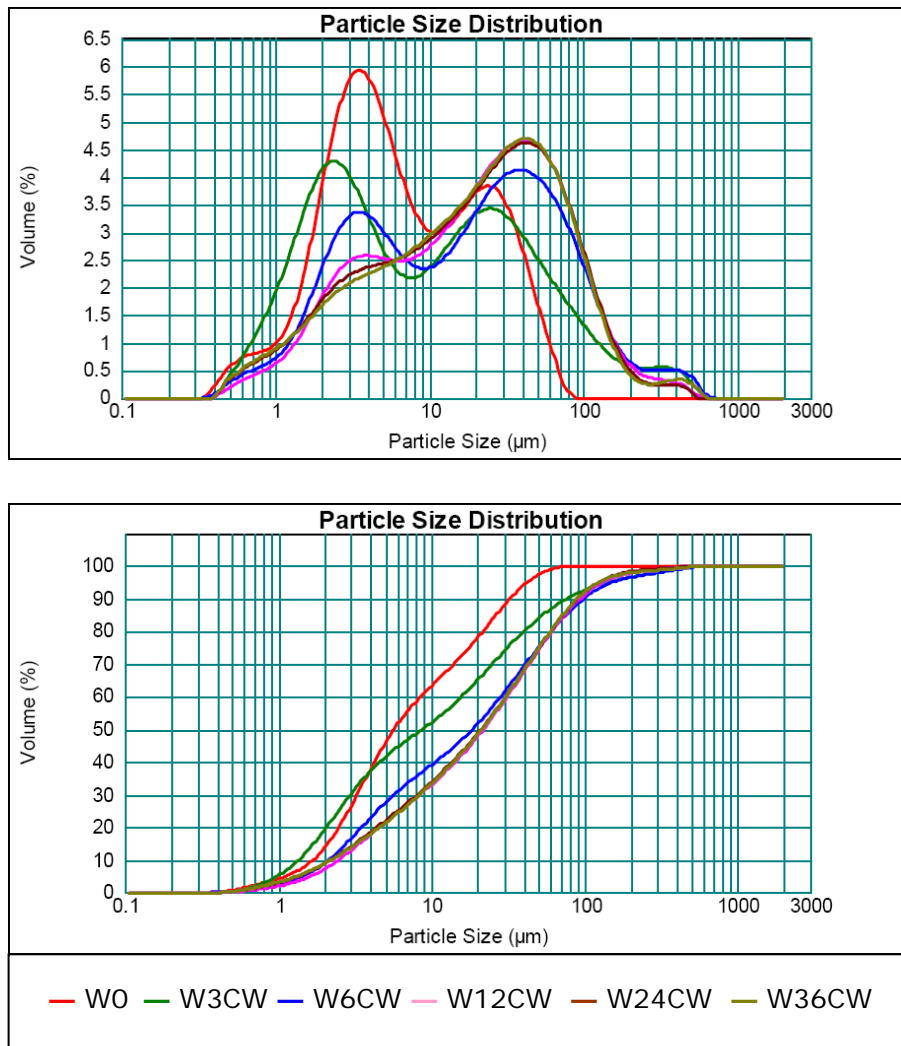


Figura 4.1.2. Distribuciones en frecuencia y acumuladas de tamaño de partícula para la serie WCW.

La figura 4.1.3 recoge las curvas de distribución de tamaño de partícula para la serie de muestras Qag. A pesar de presentar una distribución de tamaño de partícula distinta al caolín W, la evolución del caolín Q durante el proceso de molienda es similar. Debido al alto porcentaje de agregados en torno a 80 μm que presenta el material de partida, durante el proceso de molienda estas estructuras son las más afectadas. Desde el primer tiempo de molienda se observa un desplazamiento del pico a valores más pequeños ($\sim 40 \mu\text{m}$) y una disminución en la intensidad, lo que indica que estas estructuras se rompen para dar otras menores, liberando también partículas individuales (incremento en la intensidad del pico situado en 3 μm). El porcentaje de partículas individuales libres es máximo a los 12 s. A partir de 24 s se observa el incremento en la intensidad del pico centrado en 40 μm , efecto que se corresponde con la formación de agregados a partir de las partículas individuales, como ya se observó en la serie W. A partir de 36 s se produce un incremento en la intensidad de los tamaños situados entre 40 y 3 μm , formando un palier que se corresponde con la constante formación y rotura de dichos agregados.

En la serie QCW el proceso es el mismo, pero más rápido. En 6 s. se obtiene una distribución equivalente a la de 60 s. en ágata, aunque en este caso el ensanchamiento de la distribución llega a tamaños superiores a 100 μm . A partir de este punto se produce un incremento de la frecuencia de los agregados de tamaño intermedio y un ligero desplazamiento del máximo hasta situarse en 60 μm . Los máximos relativos a tamaños inferiores desaparecen, a excepción de un hombro situado en 3 μm , correspondiente a la fracción de partículas individuales libres. La forma de la muestra molida 36 s. es similar a la que presenta su equivalente en el caolín W.

Considerando las cuatro series, el comportamiento durante el proceso de molienda ha sido el mismo. En las primeras etapas se rompen los agregados más grandes, y a continuación las partículas libres generadas forman agregados de tamaño intermedio. La extensión de este proceso y la forma final de las distribuciones depende en gran medida del equipo de molienda empleado y del material de partida.

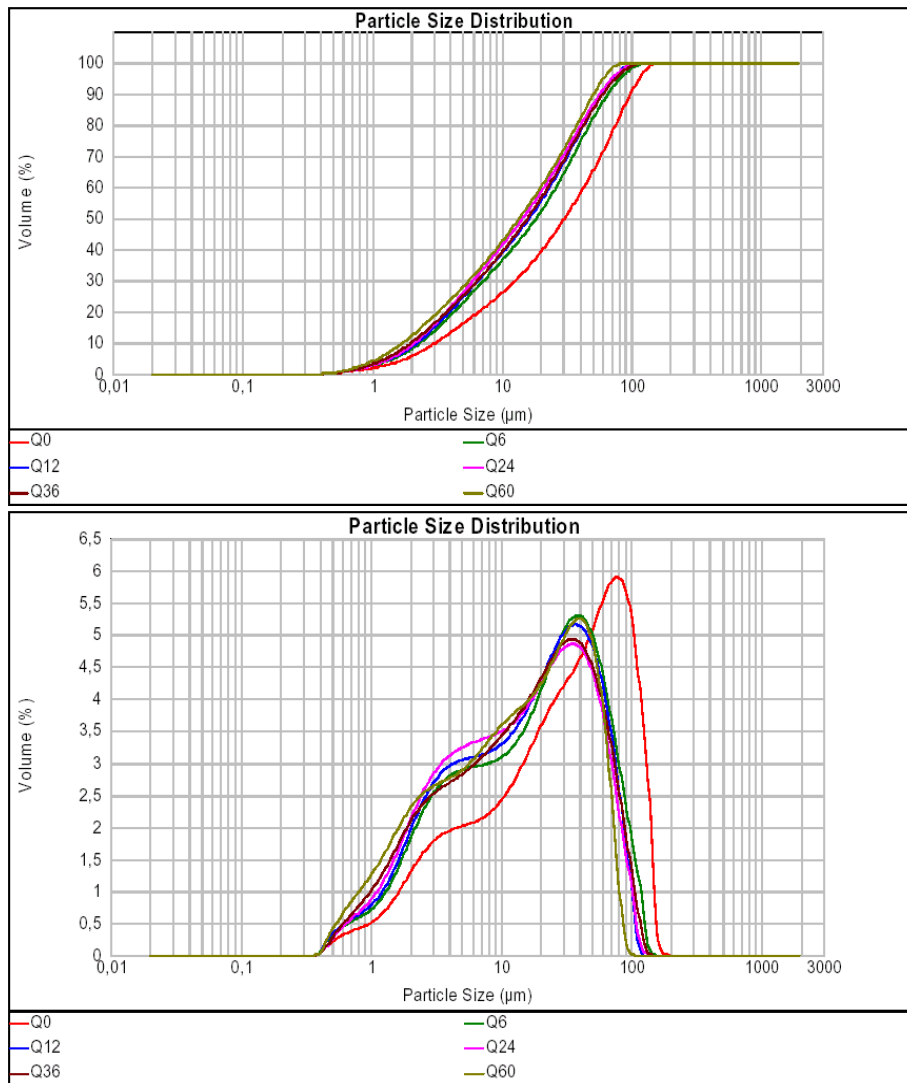


Figura 4.1.3. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Qag.

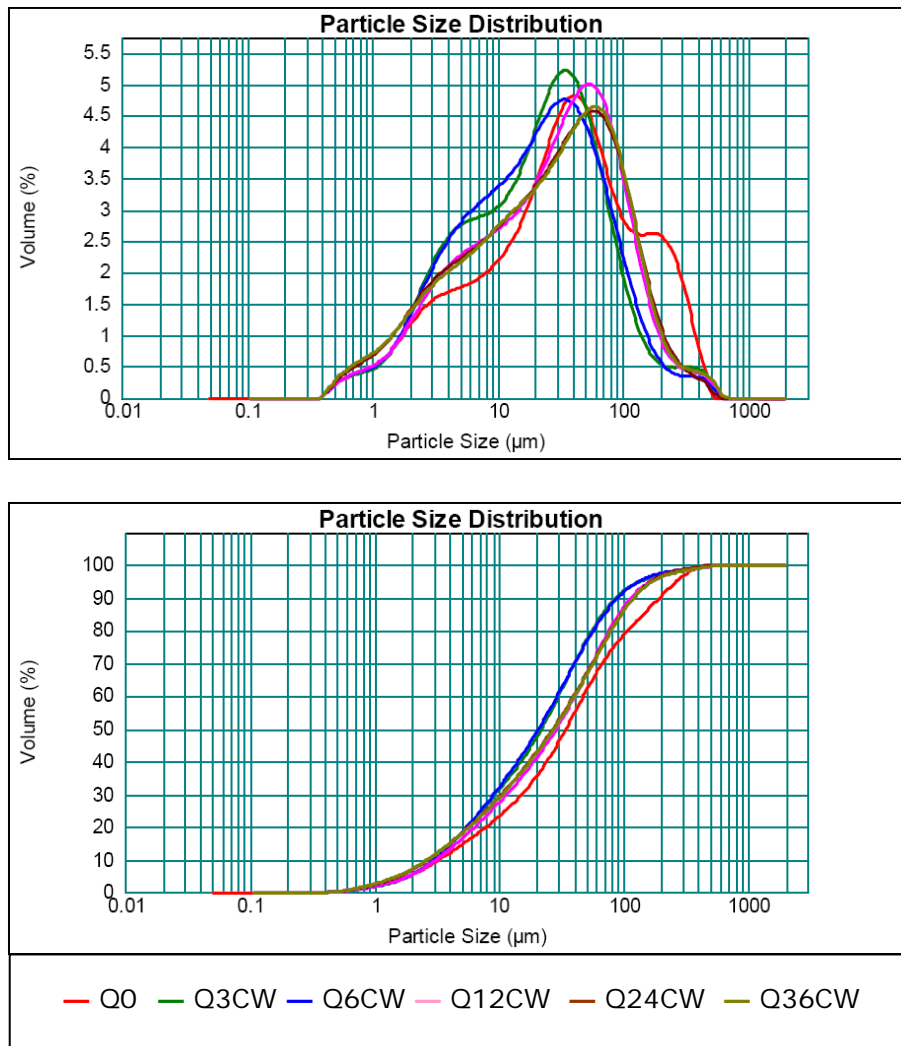


Figura 4.1.4. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie Qag.

4.2 Análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico.

Se ha realizado la caracterización térmica de los materiales de partida y los extremos de las series de moliendas con el accesorio de acero recubierto de carburo de wolframio, por presentar la mayor efectividad. En las figuras 4.2.1 y 4.2.2 se representan los resultados de la termogravimetría (TG) y del análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras W0, W36CW, Q0 y Q36CW.

Las curvas de TG características de caolinitas presentan dos pérdidas de masa (Mackenzie R.C. (1970) "Differential thermal analysis" vol.1 cap 18, 525-527). La primera asociada a la pérdida de agua adsorbida se sitúa antes de los 100 °C. La segunda se corresponde con el proceso de deshidroxilación, y en los materiales de este estudio se observa en torno a 530 °C. Estos dos procesos vienen asociados a picos endotérmicos en la curva de ATD. Se observa un pico exotérmico en 980 °C, que según Taylor H.F.W. (1962) Clay Miner. Bull., 5, 45-55 obedece a un cambio en el empaquetamiento de los iones oxígeno de la estructura de la metacaolinita (amorfo que se forma tras la deshidroxilación) que lleva a la formación de regiones de una espinela de Al-Si junto con regiones desordenadas ricas en Si; la mullita se forma a partir de este material a más altas temperaturas.

Observando las figuras 4.2.1 y 4.2.2 se comprueba que la primera pérdida de masa aumenta en las muestras molidas con respecto a los materiales sin tratamiento. Según Vizcayno et al. (2005) este incremento se debe a la contribución de las moléculas de agua generadas por migración de protón durante la molienda. Como se explicó en el capítulo anterior, según este mecanismo, los incrementos de temperatura puntuales producidos por el contacto entre los elementos de molienda y las láminas de caolinita son suficientemente intensos para provocar la transferencia de un protón de un grupo hidroxilo a otro adyacente, dejando un anión superóxido enlazado a la estructura y generando una molécula de agua. Esta molécula de agua queda retenida en la estructura de manera más efectiva que el agua fisisorbida, y su pérdida se produce a temperaturas más elevadas.

Este efecto se conjuga con la no uniformidad de los enlaces de los grupos hidroxilo tras la molienda, que produce que el proceso de deshidroxilación comience a temperaturas inferiores, desplazando el correspondiente pico endotérmico del ATD a temperaturas también menores, efecto observado con anterioridad por otros autores (Sánchez-Soto et al., 2000). Asimismo el proceso de migración de protón ha disminuido el número de grupos hidroxilo, por lo que la pérdida de masa correspondiente es menor.

Como resultado las curvas de TG de los materiales molidos presentan las pérdidas de masa correspondientes al agua fisisorbida (por debajo de 100 °C), el agua generada por migración de protón (entre 100 y 200 °C), los grupos hidroxilo débilmente enlazados a la estructura (entre 200 y 400 °C) y los grupos hidroxilo no alterados (por encima de 400 °C). Esta secuencia ha sido observada con anterioridad por otros autores (Frost et al., 2004; Vizcayno et al. 2005).

Observando la curva del ATD se comprueba como el pico exotérmico cercano a 980 °C, correspondiente a la formación del precursor de mullita, se desplaza ligeramente a temperaturas inferiores en las muestras con tratamiento mecánico. El desorden estructural generado por la alteración de los grupos hidroxilo durante la molienda aumenta la reactividad de los materiales.

Comparando los materiales entre sí, el caolín Q, menos cristalino, es el que presenta la mayor reactividad, produciéndose los diferentes fenómenos a temperaturas siempre inferiores a las requeridas por el caolín W. Sólo en la deshidroxilación del material molido el caolín W sufre un desplazamiento de la temperatura lo suficientemente grande para que el proceso tenga lugar antes que en el Q.

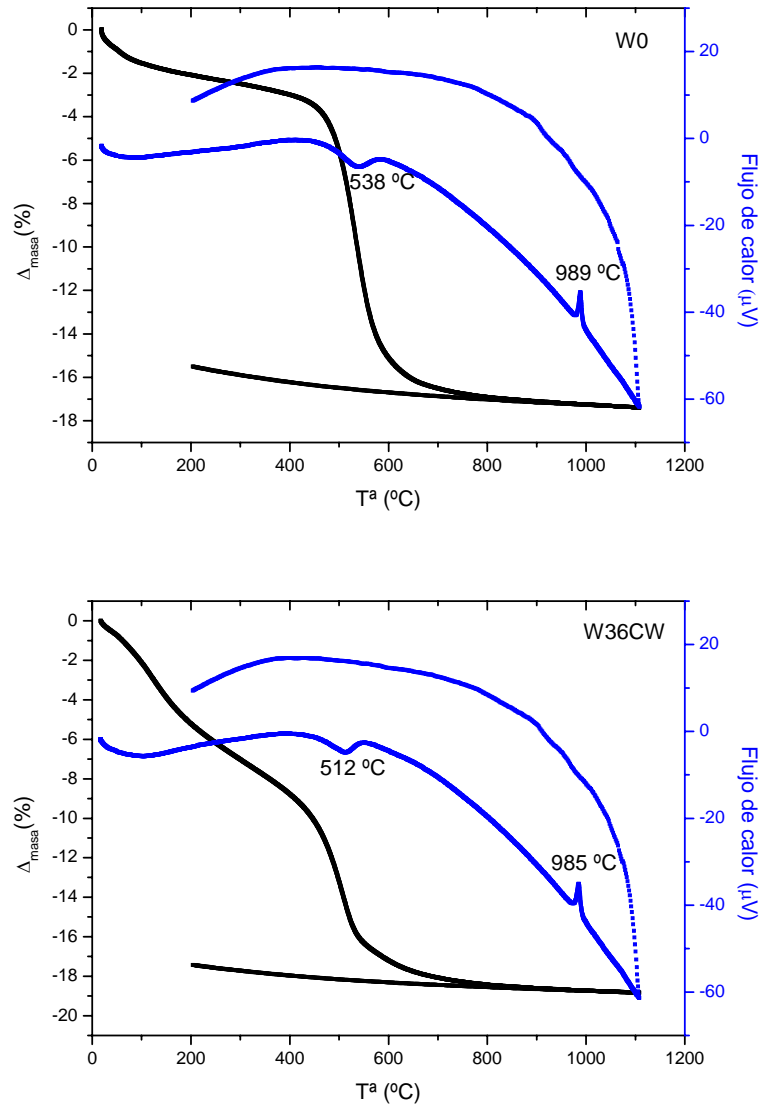


Figura 4.2.1. Análisis térmico de las muestras W0 y W36CW.

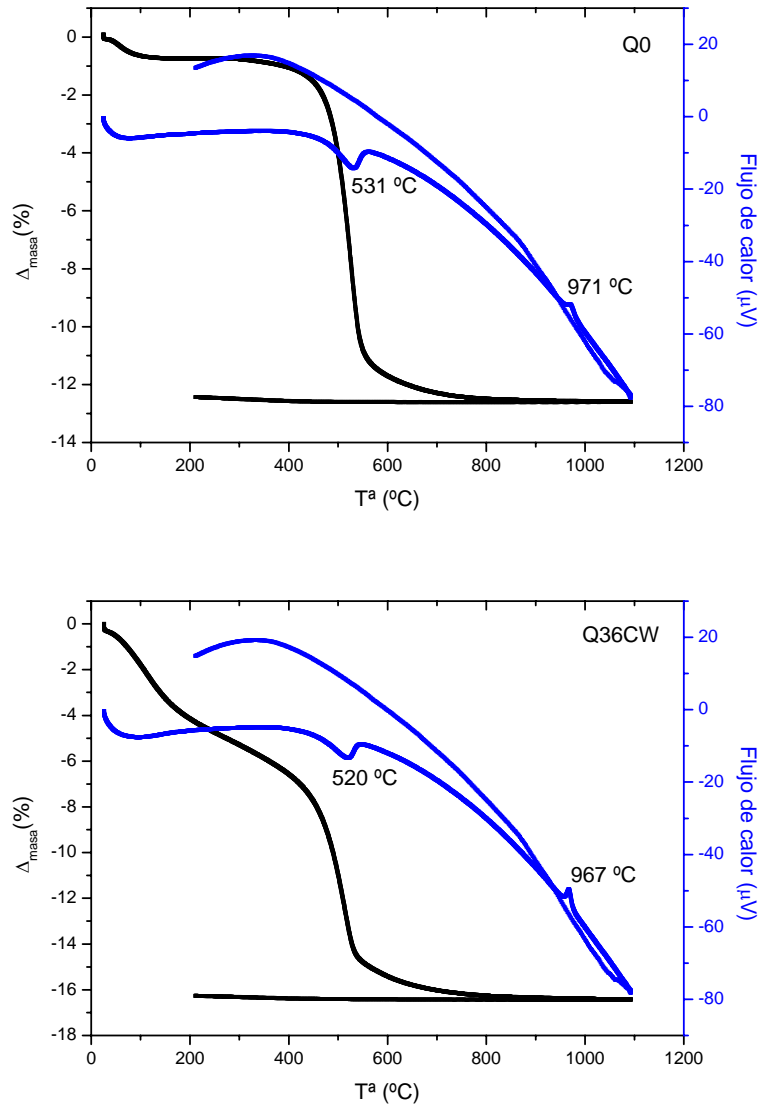


Figura 4.2.2. Análisis térmico de las muestras Q0 y Q36CW

4.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

En el estudio por FTIR de las modificaciones estructurales en la molienda de caolinita las observaciones se centran en las variaciones que presentan las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo, dado que son los que sufren la activación mecanoquímica durante el proceso a través del mecanismo de migración de protón expuesto anteriormente. Frost et al. (2004) centran su estudio de las modificaciones estructurales por tratamiento mecánico en la región de tensión de los hidroxilos de la caolinita, descritos en el apartado 1.2, y que presenta cinco bandas características: a) la vibración de tensión en fase de los hidroxilos superficiales internos, observable a 3695 cm^{-1} , b) las dos vibraciones en desfase de los hidroxilos superficiales internos, a 3668 y 3652 cm^{-1} , c) la vibración de tensión de los hidroxilos internos en 3620 cm^{-1} , d) la vibración óptica longitudinal transversa, normalmente activa en Raman e inactiva en infrarrojo, aunque observable en 3684 cm^{-1} en caolinitas bien cristalizadas y e) la vibración de tensión de los grupos -OH de las moléculas de agua intersticiales enlazadas por puente de hidrógeno, en 3595 cm^{-1} .

Los segmentos de los espectros infrarrojos correspondientes a la región de tensión de los hidroxilos de las cuatro series de muestras se presentan en las figuras 4.3.1 a 4.3.4.

Las bandas más definidas en todas las muestras son las centradas en 3695 y 3620 cm^{-1} . En el caolín W son también fácilmente identificables las bandas de 3668 y 3652 cm^{-1} . Sin embargo en el caolín Q, de menor índice de cristalinidad, sólo se distingue la segunda.

Las variaciones generales que se encuentran en los espectros de IR de las series de moliendas son, por una parte, la disminución de la intensidad de todas las bandas de la región de los hidroxilos con el tiempo de molienda, que en las series de mayor efectividad (CW) llega a convertir las bandas de 3668 y 3652 cm^{-1} en un continuo. Por otra parte, también en las series (CW), se observa el incremento de la intensidad de la banda correspondiente a las moléculas de agua intersticial, a partir de 3595 cm^{-1} conforme aumenta el tiempo de molienda.

Estas variaciones son claras y se presentan sin apenas excepciones en el material W, que únicamente presenta la irregularidad de la muestra W6ag, con bandas prácticamente solapadas con la W0. Es justificable que siendo el tratamiento menos efectivo y el primer tiempo de molienda, las diferencias que se puedan establecer con este estudio entre estas dos muestras no sean significativas.

En el material Q, dada su menor “cristalinidad”, los incrementos en la intensidad de las bandas entre una muestra y otra son menos evidentes, sobretodo en la serie (ag), aunque pese a esto no se hallan alteraciones de la secuencia de tiempos de molienda. Sí encontramos sin embargo alteraciones en los dos primeros tiempos de molienda de la serie QCW, atribuible a la poca sensibilidad de la técnica a alteraciones microestructurales en este material.

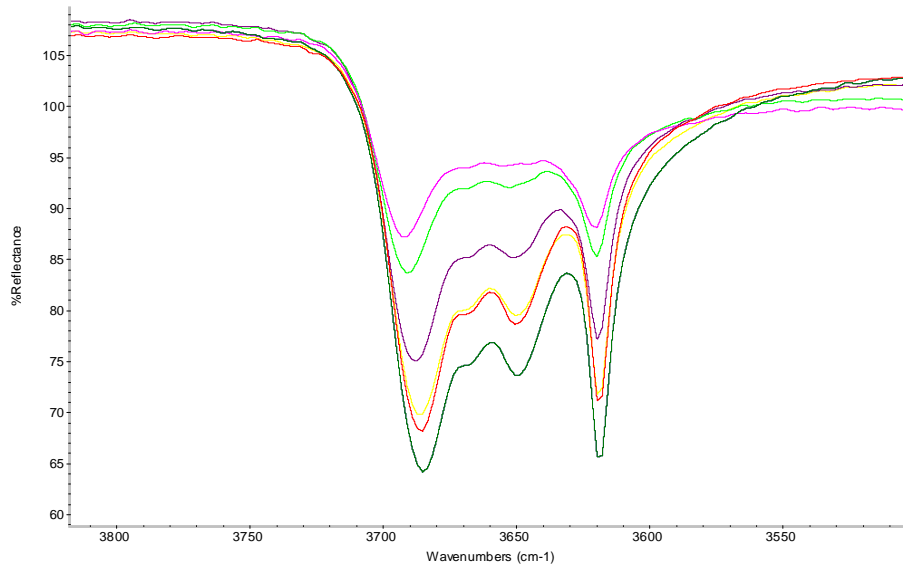


Figura 4.3.1. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie WCW. W0(inferior), W3CW, W6CW, W12CW, W24CW, W36CW (superior).

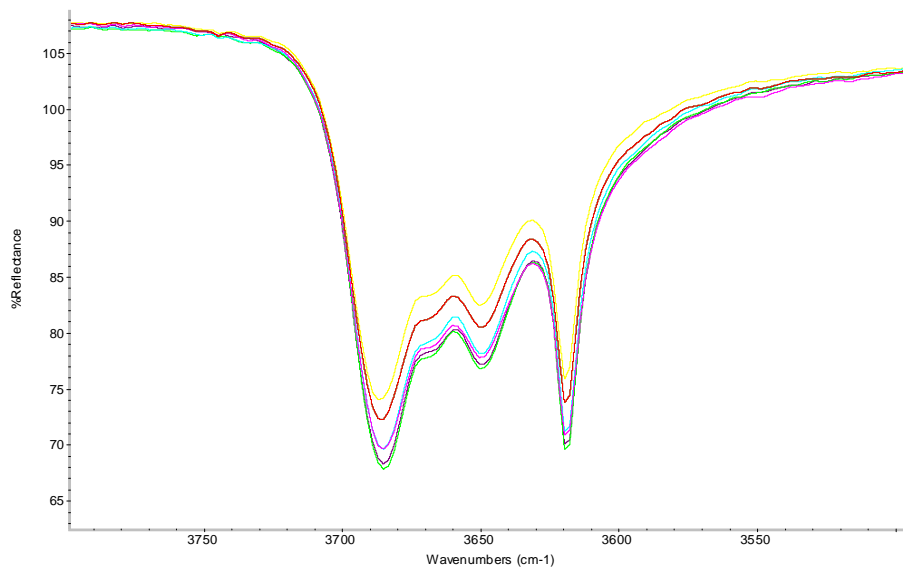


Figura 4.3.2. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie Wag. W6ag(inferior), W0ag, W12ag, W24ag, W36ag, W60ag (superior).

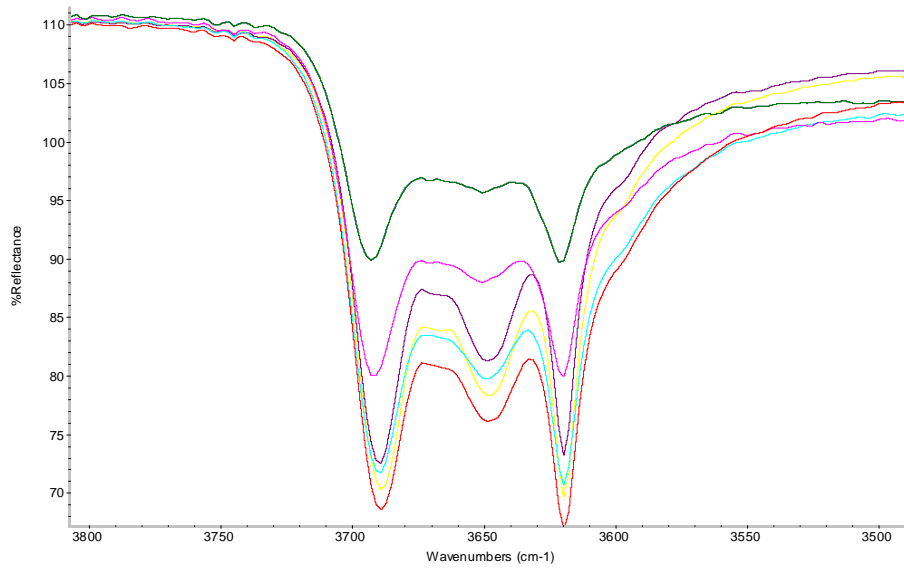


Figura 4.3.3. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie QCW. Q6CW(inferior), Q0CW, Q12CW, Q3CW, Q24CW, Q36CW (superior).

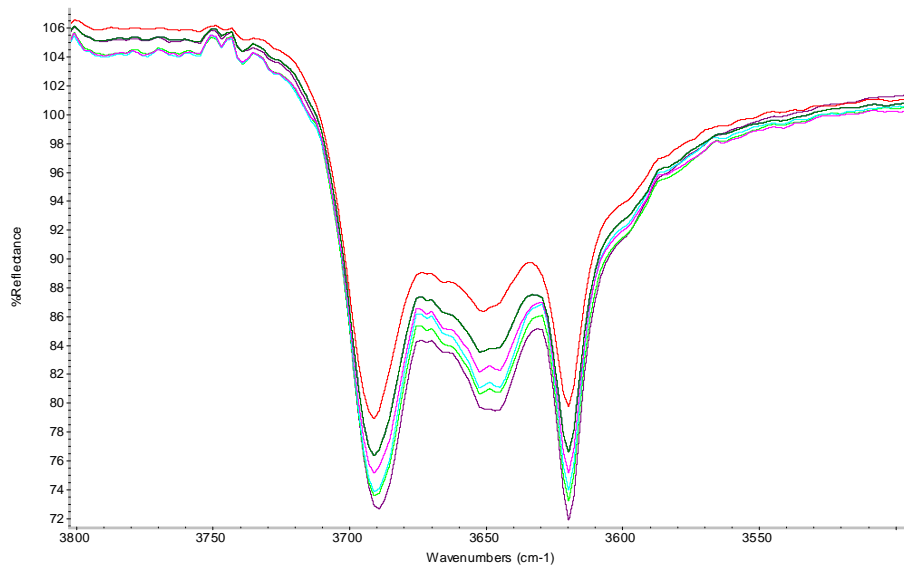


Figura 4.3.4. Región IR de tensión de los hidroxilos de las muestras de la serie Qag. Q0(inferior), Q6ag, Q12ag, Q24ag, Q36ag, Q60ag (superior).

4.4. Conclusiones.

La aplicación de las técnicas complementarias de caracterización a los materiales de este estudio permite establecer las siguientes conclusiones.

Durante la molienda de los dos caolines estudiados se produjo en la primera etapa una rotura de los agregados de partículas de mayor tamaño, que incrementa la proporción de partículas individuales libres y de agregados de tamaños intermedios. Conforme la molienda continúa, las partículas individuales libres se asocian formando agregados con un amplio rango de tamaños. La forma final de las distribuciones suele presentar una gran dispersión de tamaños y un máximo en torno a 40-60 μm , correspondiente a agregados de partículas.

Los procedimientos de molienda aplicados han permitido observar los fenómenos descritos anteriormente en un rango de tiempo de molienda de un minuto. En los trabajos citados anteriormente los tiempos de molienda aplicados son de varios minutos e incluso horas. La eficiencia de la molienda de discos de giro excéntrico ha resultado ser, por tanto, muy superior.

A través del análisis térmico de los materiales naturales y de los extremos del tratamiento mecánico se ha podido constatar la activación mecanoquímica de la caolinita. El incremento de la pérdida de masa correspondiente al agua fisisorbida a expensas de la pérdida de masa por deshidroxilación y la disminución de la temperatura de este proceso evidencia la alteración de los grupos hidroxilo a través del mecanismo de migración de protón. Adicionalmente, el proceso de molienda parece afectar también a la formación del precursor de mullita por reordenación del empaquetamiento de iones oxígeno, dado que se observa una ligera reducción de la temperatura a la que tiene lugar.

En cuanto al diferente comportamiento de los dos materiales no tratados, estudiando sus curvas de TG y ATD se puede establecer que el caolín Q, menos cristalino y con menor tamaño de partícula promedio, es más reactivo que el W, dadas las temperaturas de deshidroxilación y de formación del precursor de mullita.

El estudio de las bandas de tensión de los grupos hidroxilo por FTIR corrobora lo observado en el análisis térmico. La disminución de la intensidad de las bandas confirma la alteración de los enlaces de estos grupos durante la molienda. Esta técnica permite a su vez establecer diferencias entre las efectividades de los dos accesorios empleados, dado que la evolución de las intensidades de las bandas es más marcada en las series (CW) que en las (ag). El grado de cristalinidad de los materiales de partida se puede evaluar en función de la presencia o no de la banda de 3668 cm^{-1} , que se pudo distinguir en el caolín W, pero no en el Q, hecho que caracteriza a las caolinitas con elevado índice de defectos.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han seleccionado dos caolines con características microestructurales muy diferenciadas, y se les ha aplicado un tratamiento mecánico con un molino de discos de giro excéntrico empleando dos accesorios de distinta efectividad. Los materiales sin tratar y los generados en la molienda se han caracterizado microestructuralmente a través de tres métodos diferentes de análisis basados en datos de difracción de rayos X, y por microscopía electrónica de barrido. Se ha complementado la caracterización de los materiales con estudios de determinación de tamaño de partícula, análisis térmico y espectroscopía infrarroja.

Del estudio de la alteración microestructural en el proceso de molienda se ha podido concluir que los dos tratamientos afectan a la microestructura de los materiales. La molienda reduce el tamaño de los cristalitos o dominios de difracción coherente en la dirección de difracción estudiada. Asimismo se ha observado que las distorsiones de red aumentan con el tiempo de molienda, y que dentro de cada muestra son mayores en los cristalitos más pequeños. La disminución del tamaño de cristalito conlleva la reducción de la dispersión de tamaños desde las primeras etapas de molienda, reducción que resulta especialmente notoria en estos materiales dado que presentan bimodalidad en sus distribuciones de tamaño de cristalito, justificable por la existencia de más de un proceso de cristalización en sus respectivas génesis geológicas.

El accesorio con mayor masa de elementos de molienda y mayor capacidad (CW) ha resultado el más efectivo. Se ha observado que la microestructura de partida afecta también a la efectividad del proceso, siendo esta mayor en el material mejor cristalizado.

La aplicación de tres métodos distintos de análisis microestructural ha permitido comparar los resultados ofrecidos por cada uno de ellos. El método de Warren-Averbach aporta más información microestructural (distribuciones de tamaño de cristalito y de distorsión de red) que los métodos simplificados de Williamson y Hall

y de la función de Voigt. Sin embargo los resultados de estos dos últimos presentan una buena correlación con el primero, y su aplicación resulta más sencilla. En este sentido el método de la función de Voigt permite trabajar con una sola reflexión, lo que reduce a la mitad el tiempo necesario para la toma de datos. En una posible aplicación al control industrial de un proceso de molienda este método presenta una buena relación entre aplicabilidad e información microestructural obtenida.

El acuerdo entre las medidas de espesor de partícula por microscopía electrónica de barrido y los valores de tamaño de cristalito a partir de datos de difracción de rayos X permiten proponer un modelo microestructural para la caolinita en el que las partículas estén constituidas por una capa de cristalitos, siendo su espesor equivalente al tamaño de cristalito en la dirección de difracción 001.

A partir de la comparación entre la información obtenida por microscopía electrónica y la que ofrece el método de Warren-Averbach se ha detectado una sobreestimación sistemática en los resultados de microscopía, justificable por la mayor facilidad de observación de las partículas mayores y mejor cristalizadas, que consecuentemente presentarán espesores mayores.

Las técnicas de análisis térmico y espectroscopía infrarroja permiten inferir el mecanismo por el que se produce la alteración microestructural en el proceso de molienda. En el análisis térmico el incremento de la pérdida de masa asociada a agua fisisorbida, la disminución de la pérdida correspondiente a deshidroxilación y la anticipación de este proceso en las muestras molidas apunta a un proceso en el que los grupos hidroxilo de la estructura se ven alterados, por un lado formando moléculas de agua que quedan atrapadas en los intersticios de la red y por otro originando grupos más reactivos. La disminución en la intensidad de las bandas de los espectros infrarrojos correspondientes a los hidroxilos confirma su alteración en el proceso de molienda. El mecanismo de migración de protón de un grupo hidroxilo a otro para formar una molécula de agua, dejando un anión óxido enlazado a la estructura, es compatible con las observaciones experimentales.

A través del análisis térmico también podemos comprobar como los materiales tratados mecánicamente son más reactivos que los de partida, y que tanto en materiales molidos como naturales, a menor “cristalinidad” mayor reactividad.

Es posible verificar la mayor efectividad del accesorio (CW) a través de los incrementos de intensidad de las bandas de los hidroxilos de los espectros infrarrojos, más marcados que los correspondientes al accesorio (ag).

Dada la tendencia a formar agregados de las partículas de caolinita, la evolución del tamaño de partícula determinado por difracción láser presenta una serie de etapas durante el proceso de molienda. En primer lugar se produce la rotura de los agregados que de los materiales de partida, liberando partículas individuales. Esta etapa continúa hasta llegar a un máximo de partículas individuales libres, que en muchas aplicaciones industriales puede resultar el punto óptimo del proceso de molienda, dado que son las propiedades de estas partículas individuales las que resultan de interés tecnológico. Este óptimo depende del accesorio de molienda y del material tratado, pero para el conjunto (ag) se sitúa en torno a 12 s y para el (CW) en 3 s. La etapa observada a continuación consta de la agregación de nuevo de estas partículas libres, para finalmente alcanzar un equilibrio de rotura-formación de agregados con un tamaño comprendido entre 40 y 60 μm , dependiendo del accesorio de molienda y del material de partida.

6. REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

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.

Arkai, P., Merriman, R.J., Roberts, B., Peacor, D.R. y Tóth, M. (1996). "Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites". *European Journal of Mineralogy*. 8,1119 – 1137.

Bartolomé, J.F. (1997) "El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 36, 1, 7-19.

Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, 5, 2001.

Bastida, J., Lago, M., Pocovi, A., Arranz, E., Plana, F., Sanz, A. y Serrano, J. (1994) "Cristalinidad de caolinitas en caolines de la Formación Arroyo Ruidero (Cadena Ibérica, Soria)". *Cadernos Laboratorio Xeológico de Laxe*, 19, 379-397.

Bastida J., Clausell, J.V., Lores M.T., López Buendía A.M. y Ramo P. (1999) "Crystallite size of kaolinite and illite and Atterberg limits of ball clays from the Oliete basin (Teruel, NE Spain)". *Euroclay 1999*. Conference of the European Clay Groups Association. Cracovia (Polonia). Program with Abstracts, p.60

Bastida J., Lores M.T., De La Torre, J., Pardo P., y Buendía A.M. (2006) "Microstructural modification of clay minerals in ball clays from Teruel by thermal treatment" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 45, 38-45

Baudet, G., Perrotel, V., Seron, A. y Stellatelli, M. (1999) "Two dimensions comminution of kaolinite clay particles". *Powder Technology* 105, 125-134

Bertaut, E.F. (1950) "Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines". *Acta Crystallographica* 3, 14-19.

Buhrman R.A. y Granqvist C.G. (1976) "Size distribution of ultrafine particles" *Bulletin of the American Physical Society* 21, 3, 229-229.

Brindley, G.W. y Robinson, K. (1946) "Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals". *Transaction of the Faraday Society* 42 B, 198-205.

Brindley, G.W., De Souza, P. y De Souza, H. (1963) "Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part I, identification problems". *The American Mineralogist* 48, 897-909.

Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci, Fp. (1958) "Choice Of Collimators For A Crystal Spectrometer For Neutron Diffraction". *Nuclear Instruments & Methods* 3, 4, 223-228.

Cases, J.M., Lietard, D., Yvon, J. y Delon, J.R. (1982) "Etude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées". *Bulletin Minéralogie* 105, 439-455.

Chen, P.Y.; Lin, M.L. y Zheng, Z. (1997) "On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China". *Applied Clay Science* 12, 1-25.

Chipera S.J. y Bish D.L. (2001) "Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses". *Clays and Clay Minerals* 49-5, 398-409.

Clausell, J.V. (2001) "Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolines en el Macizo Ibérico". *Cadernos Lab Xeolóxico de Laxe* 26, 11-99.

Clausell, J.V., Bastida, J., Serrano, F.J., Pardo, P., Huertas, F.J. (2007) "A new FESEM procedure for assessment of XRD microstructural data of kaolinites". *Applied Clay Science* 37 (1-2), 127-132

Dana, E.S. (1892) "System of mineralogy". 6th ed. John Wiley & Sons., 1134p.

Dana, E.S. y Ford, W.E. (1949) "A text book of mineralogy". Ed. John Wiley 851p.

Delhez, R. y Mittemeijer, E.J. (1975) "An improved $\kappa\alpha_2$ elimination". *Journal of Applied Crystallography* 8, 609-11.

Delhez, R., Mittemeijer, E.J., De Keijser, Th.H. y Rozendaal, H.C.F. (1977) *Journal of Physics E. and Science Instrumentation*. 10, 784-785.

Eberl, D.D., Srodon, J., Kralik, M., Taylor, B. y Peterman, Z.E. (1990). "Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals". *Science* 248, Iss 4954, 474-477.

Eberl, D.D., Drits, V. y Srodon, J. (1998) "Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions". *American Journal of Science* 298, 499-533.

Ergun, S. (1968) "Direct method for unfolding convolution products. Its application to X-ray scattering intensities". *Journal of Applied Crystallography* 1, 19-23.

Fisher, D.J. (1982) "Weipa – a new kaolin source for paper coating". *Appita* Vol. 36 n° 3.

Frost, R.L., Makó, E., Kristóf, J., Horvath, E. y Kloprogge, J.T. (2001) "Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment". *Langmuir* 17, 4731-4738.

Frost, R.L., Makó, E., Kristóf, J. y Kloprogge, J.T. (2002) "Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment - A mid-IR and near-IR spectroscopic study". *Spectrochimica Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58, 13, 2849-2859.

Frost, R.L., Horvath, E., Mako, E., Kristof, J, y Redey A. (2003) "Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite - an aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study" *Thermochimica Acta* 408, 1-2, 103-113.

Frost, R.L., Horvath, E., Makó, E. y Kristóf, J. (2004) "Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing". *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 337-346.

Galán E. y Vivaldi, J.L. (1973) "Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 12, 79-98.

Galán, E. y Espinosa, J. (1974) "El caolín en España: Características, identificación y ensayos cerámicos". ed. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 230 p.

Galán, E.; Matias, P.P. y Galván, J. (1977) "Correlación entre cristalinidad, tamaño, genesis y edad de algunas caolinitas españolas". *Proceedings 8^o International Kaolin Symposium and Meeting on Alunite*. Madrid-Rome, K-8. 8 pp.

Garrido, J. (1973) "Forma y Estructura de los Cristales". ED. Alhambra, 278 pp.

González-García, F., Ruiz Abrio, M.T. y González Rodríguez, M. (1991) "Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity". *Clay Minerals* 26, 549-565.

Grim, R.E. (1968) "Clay Mineralogy" Ed. Mc Graw-Hill. 596 p.

Gubicza, J., Szépvölgyi, J., Mohai, I. y Ungar, T. (2000) "X Ray Line Profile Analysis of nanodisperse silicon nitride ceramics". *7th European Powder Diffraction Conference*. (EPDIC-7). pp35.

Guggenheim, S., Alietti, A., Bain, D.C., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galan, E., Hudnall, W., Koster, H.M., Paquet, H. y Watanabe, T. (1997) "Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996" *Clay Minerals* 32, 3, 493-495.

Halder, N.C. y Wagner, C.N.J. (1966) *Advanced X-Ray Analysis* 9, 91-102.

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 coastal plain of Georgia and South Carolina". *Clays Clay Minerals* 11, 229-235.

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* 133-136, 537-542.

Jiang, W-T., Peacor, D.R., Arkai, P., Toth, M. y Kim, J.W. (1997) "TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks". *Journal of Metamorphic Geology*. 15, 267 – 281.

Johnson, S.W. y Blake, M. (1867) "On kaolinite and pholerite: Contributions from the Sheffield Laboratory of Yale College". *American Journal of Science* 43, 351-361.

Kameda, J., Saruwatari, K., Tanaka, H. y Tsunomori, F. (2004) "Mechanisms of hydrogen generation during the mechanochemical treatment of biotite within D2O media". *Earth Planets and Space* 56, 12, 1241-1245.

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". *Journal of Applied Crystallography*. 15, 308-14.

Keller, W.D. y Haenni, R.P. (1978) "Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites". *Clays and Clay Minerals* 26 (6) 384-396.

Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1974) "X-ray diffraction procedures". John Wiley & Sons. New York. 965pp.

Kojdecki, M.A. y Mielcarek, W. (2000) "Dependence of sizes and shapes of crystallites in zinc oxide powder on annealing temperature" *Materials Science Forum* 321, 3, 1040-1045.

Kojdecki, M.A., Bastida, J., Pardo, P y Amorós, P. (2005) "Crystalline microstructure of sepiolite influenced by grinding". *Journal of Applied Crystallography* 38, 888-899.

Kojdeki, M.A., Ruiz de Sola, E., Serrano, F.J., Delgado-Pinar, E., Reventós, M.M., Esteve, V.J., Amigó, J.M., Alarcón, J. (2007) "Microstructural evolution of mullites produced from single-phase gels". *Journal of Applied Crystallography* 40, 260-276.

Konta, J. (1995) "Clay and man: Clay raw materials in the service of man". *Applied Clay Science* 10, 275-335.

Langford, J.I. (1978) "A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function". *Journal of Applied Crystallography* 11, 10-14.

Langford, J.I. y Louër, D. (1982) "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with cylindrical crystallites". *Journal of Applied Crystallography* 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., Boultif, A., Auffrédic, 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". *Journal of Applied Crystallography* 26, 22-33.

LeBail, A y Louër, D. (1978) "Smoothing and validity of crystallite-size distributions from X-ray line-profile analysis". *Journal of Applied Crystallography* 11, 50-55.

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).

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 Crystallographica* A25, 335-338.

Louër, D., Auffrédic, 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". *Journal of Applied Crystallography* 16, 183-191.

Louër, D., Vargas, R. y Auffrédic, J.P. (1984) "Morphological analysis and growth of crystallites during annealing of ZnO". *Journal of the American Ceramic Society* 67 (2) 136-141.

Louër, D. y Langford, J.I. (1988) "Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays". *Journal of Applied Crystallography* 21, 430-437.

Mackenzie R.C. (1970) "Simple phyllosilicates based on Gibbsite and brucite-like sheets". En: *Differential Thermal Analysis* vol.1 cap 18, 525-527.

Makó, E., Frost, R.L., Kristóf, J. y Horvath, E. (2001) "The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 359-364.

Mermut, A. R. y Cano, A. F. (2001) "Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Chemical analyses of major elements" *Clays and Clay Minerals* 49 (5), 381-386.

Morgan, M. (1995) "Notes of the geology of the Cape York kaolin deposits" *Comalco Research Communication*.

Murray, H.H. y Lyons, S.C. (1956) "Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite". *Clays and Clay Minerals* 4, 31-40.

Moll, W. F. (2001) "Baseline Studies Of The Clay Minerals Society Source Clays: geological origin". *Clays and Clay Minerals* 49, 5, 374-380.

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". *Journal of Applied Crystallography* 11, 6-9.

Neder, R.B., Burghammer, M., Grasl, Th., Schulz, H., Bram, A. y Fiedler, S. (1998) "Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data". *Clays and Clay Minerals* 4, 487-494.

Olivier, J.P. y Sennett, P. (1973) "Particle size-shape relationships in Georgia sedimentary kaolins II". *Clays and Clay Minerals* 21, 403-412.

Pardo, P., Bastida, J., Kojdecki, M.A., Ibáñez, R. y Zbik, M. (2007) "X-ray diffraction line broadening in dry grinding of kaolinite". *Zeitschrift für Kristallographie Suppl.* 26, 549-554.

Pickering, S. y Murray, H.H. "Kaolin" pp. 255-277. En: *Industrial Minerals and Rocks*. (D.D.Carr, editor) Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado.

Plevert, J. (1990) "Diffraction des rayons X par les solides polycristallins. Aspects méthodologiques de la diffractométrie séquentielle et analyses structurale et

microstructurale de solides inorganiques". Tesis doctoral, Universidad de Rennes (Francia).

Pruett, R.J. y Webb, H.L. (1993) "Sampling and analysis of KGa-1B well-crystallized kaolin source clay". *Clays and Clay Minerals* 41, 514-519.

Psyrrillos, A., Howe, H., Manning, D.A.C. y Burley, S.D. (1999) "Geological controls on kaolin particle shape and consequences for mineral processing". *Clay Minerals* 34, 193-208.

Ross, C.S. y Kerr, P.F. (1931) "The kaolin minerals". *Professional Papers U.S. Geological Survey* 165, 151-180.

Sanchez-Soto, P.J, de Haro, M.D.J., Perez-Maqueda, L.A., Varona I., Perez-Rodriguez J.L. (2000) "Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders". *Journal of the American Ceramic Society* 83, 1649-1657.

Sainz, M.A., Serrano, F.J., Bastida, J. y Caballero, A. (1997) "Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite". *Journal of the European Ceramic Society* 17, 1277-1284.

Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigó, J.M., Bastida, J. y Caballero, A. (2000) "XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures". *Journal of the European Ceramic Society* 20, 403-412.

Scardi, P., Leoni, M., Lamas, D.G. y Cabanillas, E.D. (2005) "Grain size distribution of nanocrystalline systems". *Powder Diffraction* 20, 4, 353-358.

Scherrer, P. (1918) "Bestimmung der Grose und inneren Struktur von Kollittchen Rontgenstrahlen" *Nacrichten von der Geselchaft der Wissenchaften Gottingen Mathematishsh Physicatische*, vol., 1-2, 96-100

Schoening, F.R.L. (1965) "Strain and particle size values from X-ray line breadths". *Acta Crystallographica* 18, 975-976.

Serrano, F.J., Bastida, J., Amigó, J.M. y Sanz, A. (1996) "XRD line broadening studies on Mullite". *Crystallographic Research Technology* 31, 1085 – 1093.

Serrano, F.J., Sanz, A., Clausell, J.V., Bastida, J. y Amigó, J.M. (1998) "SEM microstructure and XRD crystallite size of mullite in stoneware bodies obtained from ballclays of Teruel (Spain)". Abstract. *A70 17th General Meeting of the International Mineralogical Association*. Toronto (Canadá).

Singh, S. (1988) "Characterization and removal of titanium impurities from Weipa kaolin" *Comalco Research Communication Report*.

Smith, L.P. (1934) *Physics Review* 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.

Stokes, A.R. y Wilson, A.J.C. (1944) "A method of calculating the integral breadth of Deby-Scherrer lines generalized to non cubic crystals" *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 40, 197. y *Proc. Phys. Soc.*, 56, 174.

Stokes, A.R. (1948) "A numerical Fourier analysis method for the correction of widths and shape of lines on X-ray powder photographs" *Proceedings of the Physics Society of London*, 61, 382-391.

Taupin, D. (1973) "Automatic peak determination in X-ray powder patterns". *Journal Applied Crystallography* 6, 266.

Taylor H.F.W. (1962) "Thermal analysis of sheet-silicates" *Clay Minerals Bulletin* 5, 45-55.

Vargas, R., Louër, D. y Langford, J.I. (1983) "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with hexagonal crystallites". *Journal Applied Crystallography* 16, 512-18.

Vizcayno, C., Castelló, R., Ranz, I. y Calvo, B. (2005) "Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order" *Thermochimica Acta* 428, 173-183.

Vogt, C., Lauterjung, J. y Fischer, R.X. (2002) "Investigation of the clay fraction (<2 μ m) of the Clay Minerals Society reference clays". *Clays and Clay Minerals* 50, 388-400.

Wagner, C.N.J. y Aqua, E.N. (1964) *Advanced X-Ray Analysis*. 7, 46-65.

Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1950) "The effect of cold-work distortion on X-ray patterns". *Journal of Applied Physics* 21, 595-599.

Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1952) *Journal Applied Physics*. 23, 497.

Warren, B.E. (1969) "X-ray diffraction". Addison-Wesley, Reading (MA).

Williamson, G.K. y Hall, W.H. (1953) "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram". *Acta Metallurgica* 1, 22-31.

Wilson, A.J.C. (1963) "Mathematical theory of X-ray powder diffractometry". Centrex. Eindhoven.

Young, R.A., Gerdes, R.J. y Wilson, A.J.C. (1967). "Propagation of some systematic errors in X-ray line profile analysis". *Acta Crystallographica* 22, 155-162.

Zbik, M. y Smart, R.S. (1998) "Nanomorphology of kaolinites: Comparative SEM and AFM studies". *Clays and Clay Minerals* 46, 153-160.

Zbik, M. y SMART R.St.C. (1999) "Atomic force microscopy in estimation of aspect ratio of colloidal kaolinite". *Proceedings of the 11th International Clay Conference*. Ottawa, Canada.

Zbik, M. y Smart, R.S.C. (2005) "Influence of dry grinding on talc and kaolinite morphology: inhibition of nano-bubble formation and improved dispersion" *Minerals Engineering* 18, 9, 969-976.

ANEXOS

ANEXO 3.1

AJUSTES DE LOS PERFILES EXPERIMENTALES DE DIFRACCIÓN

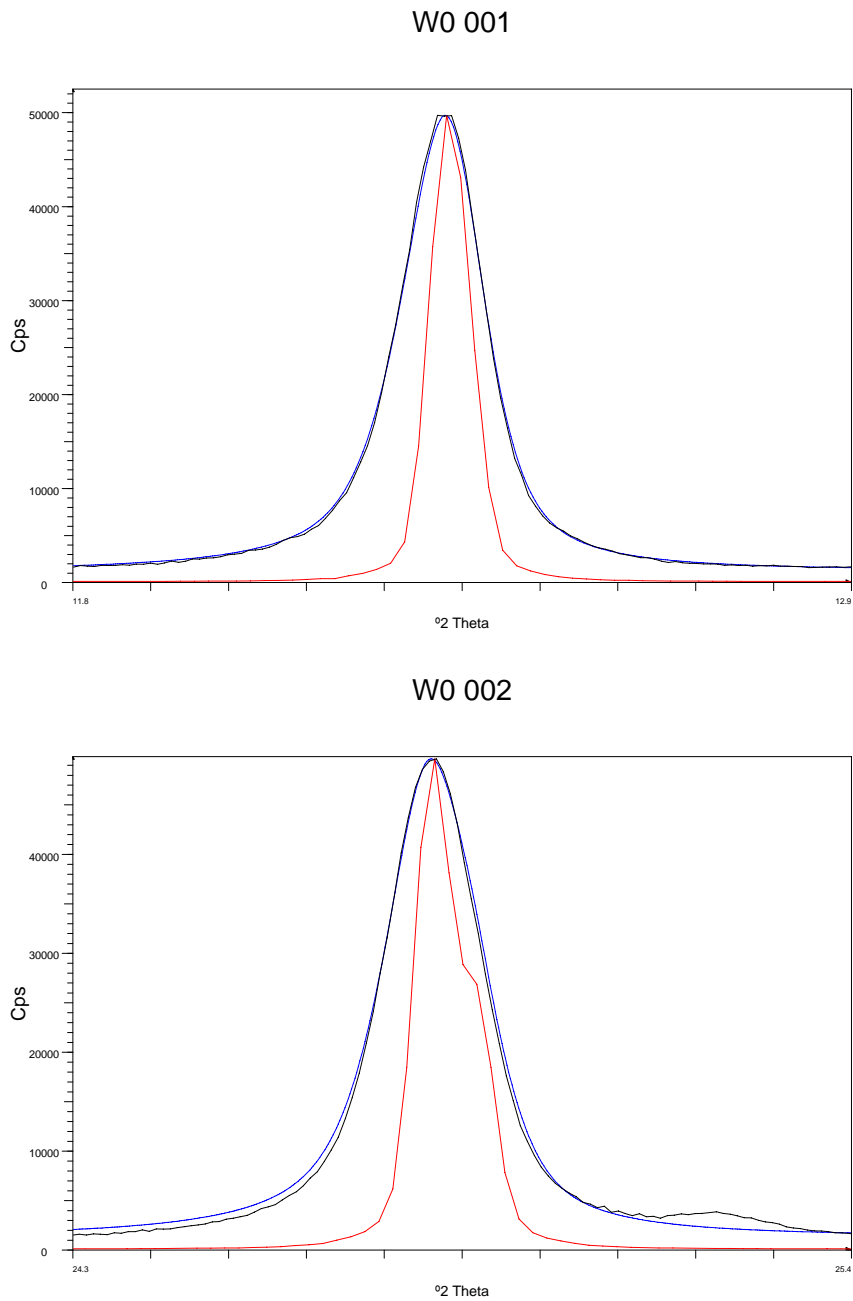


Figura 1. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W0. En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

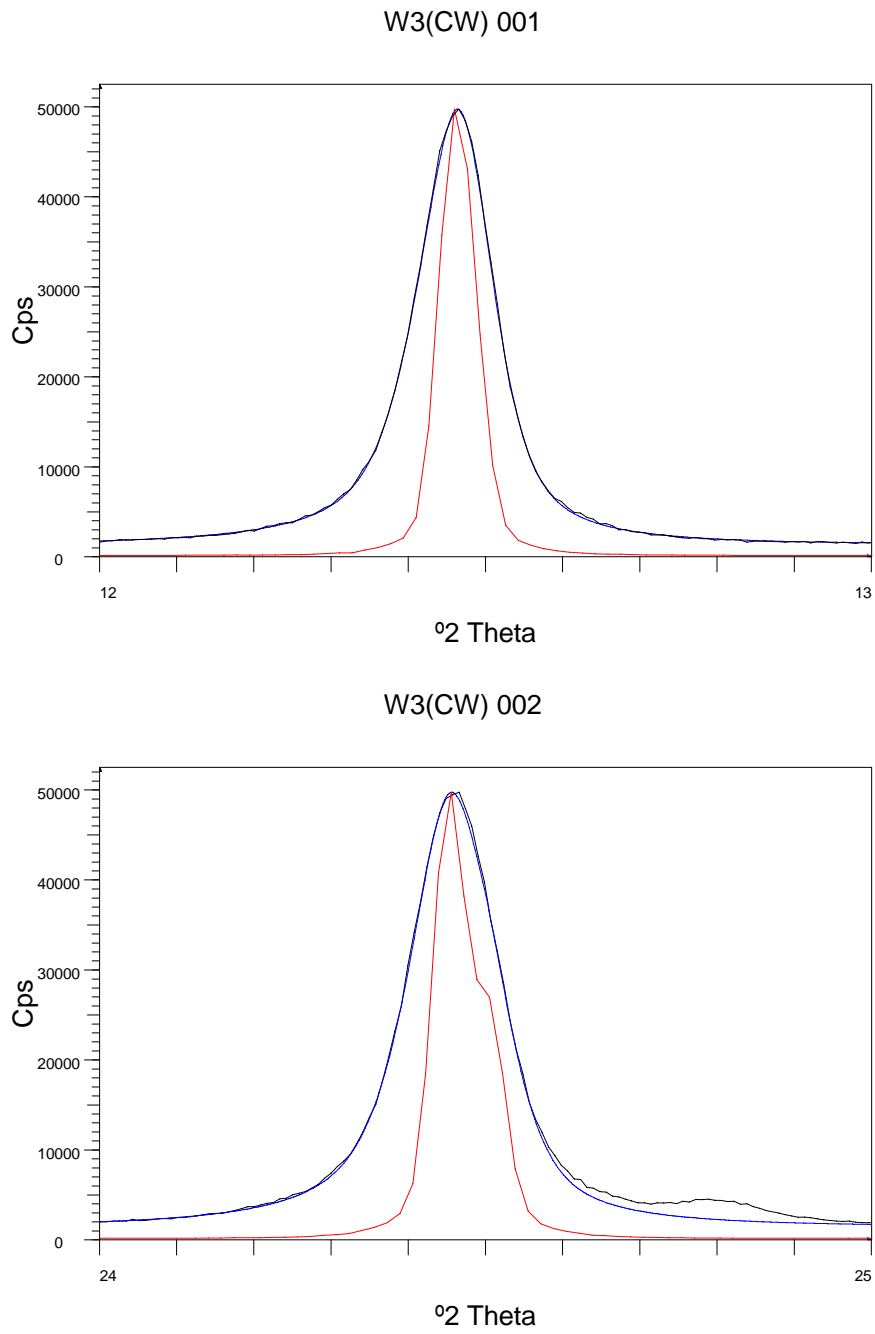


Figura 2. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W3(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

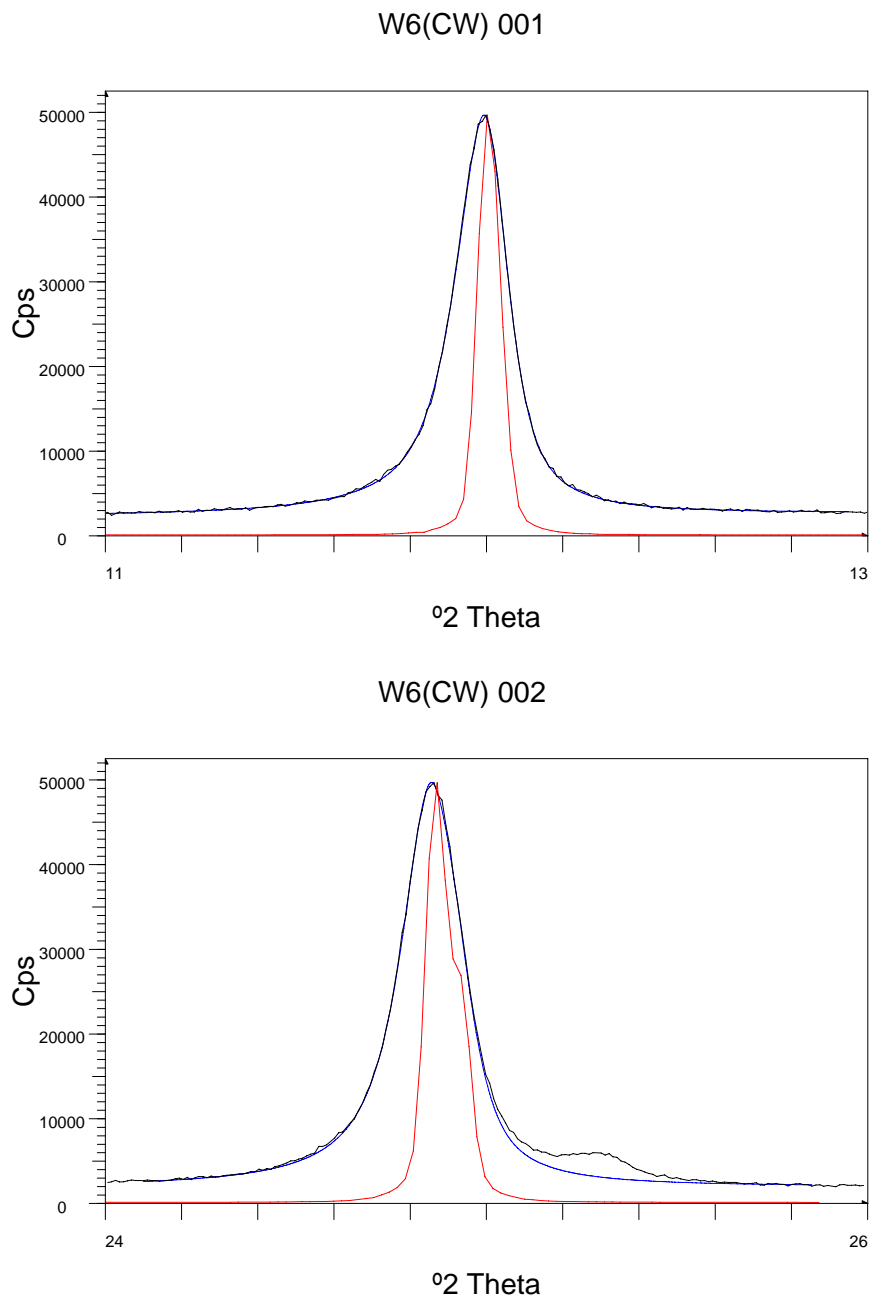


Figura 3. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W6(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

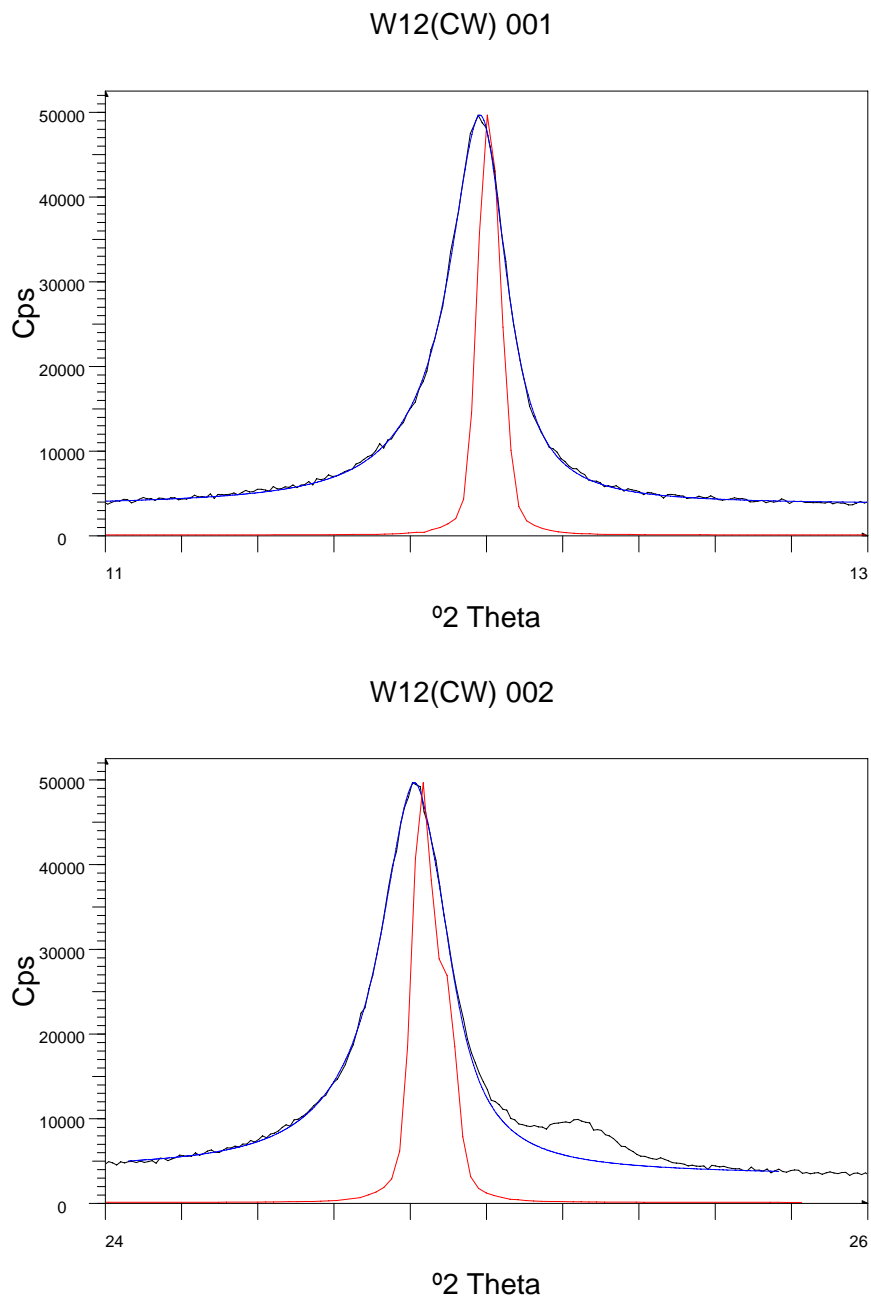


Figura 4. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W12(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

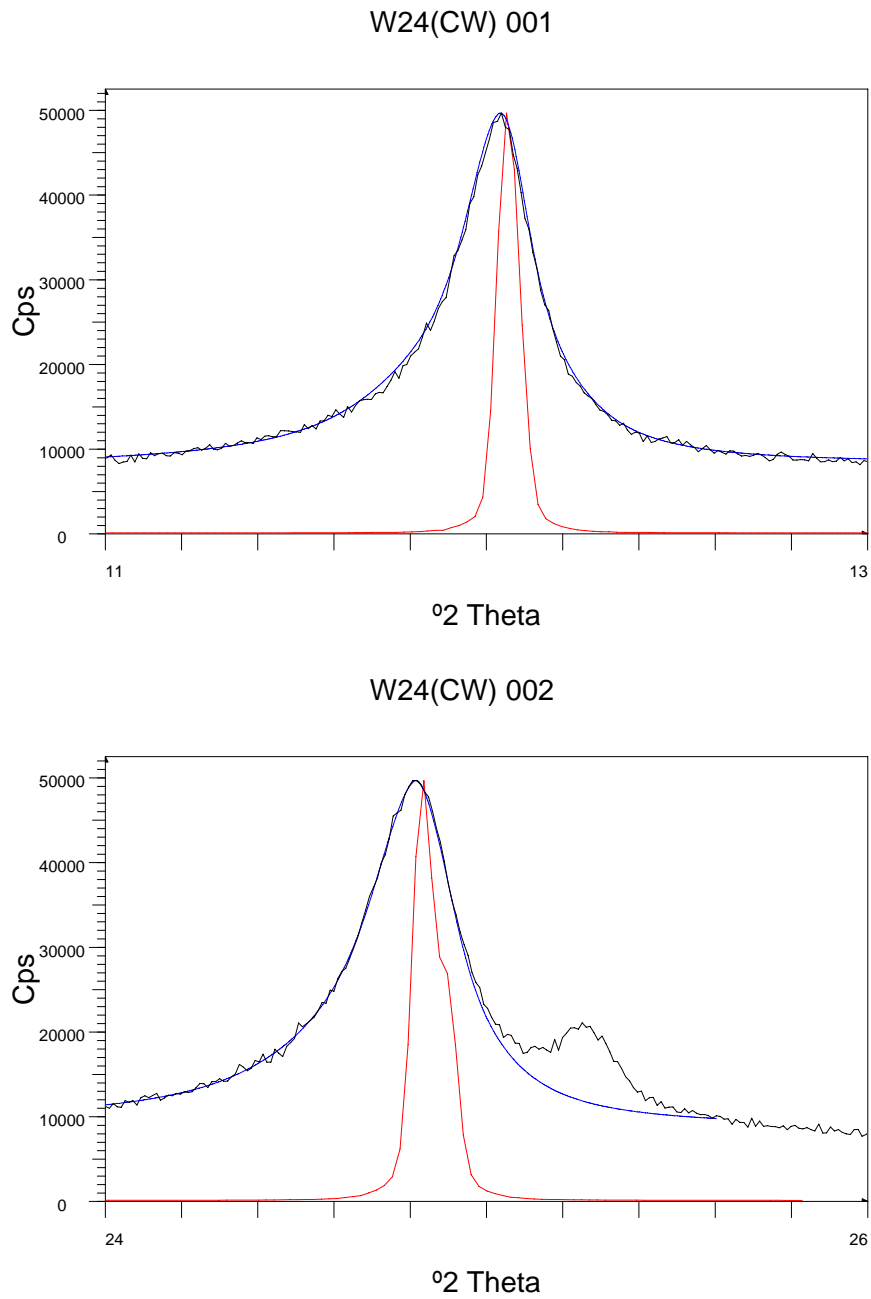


Figura 5. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W24(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

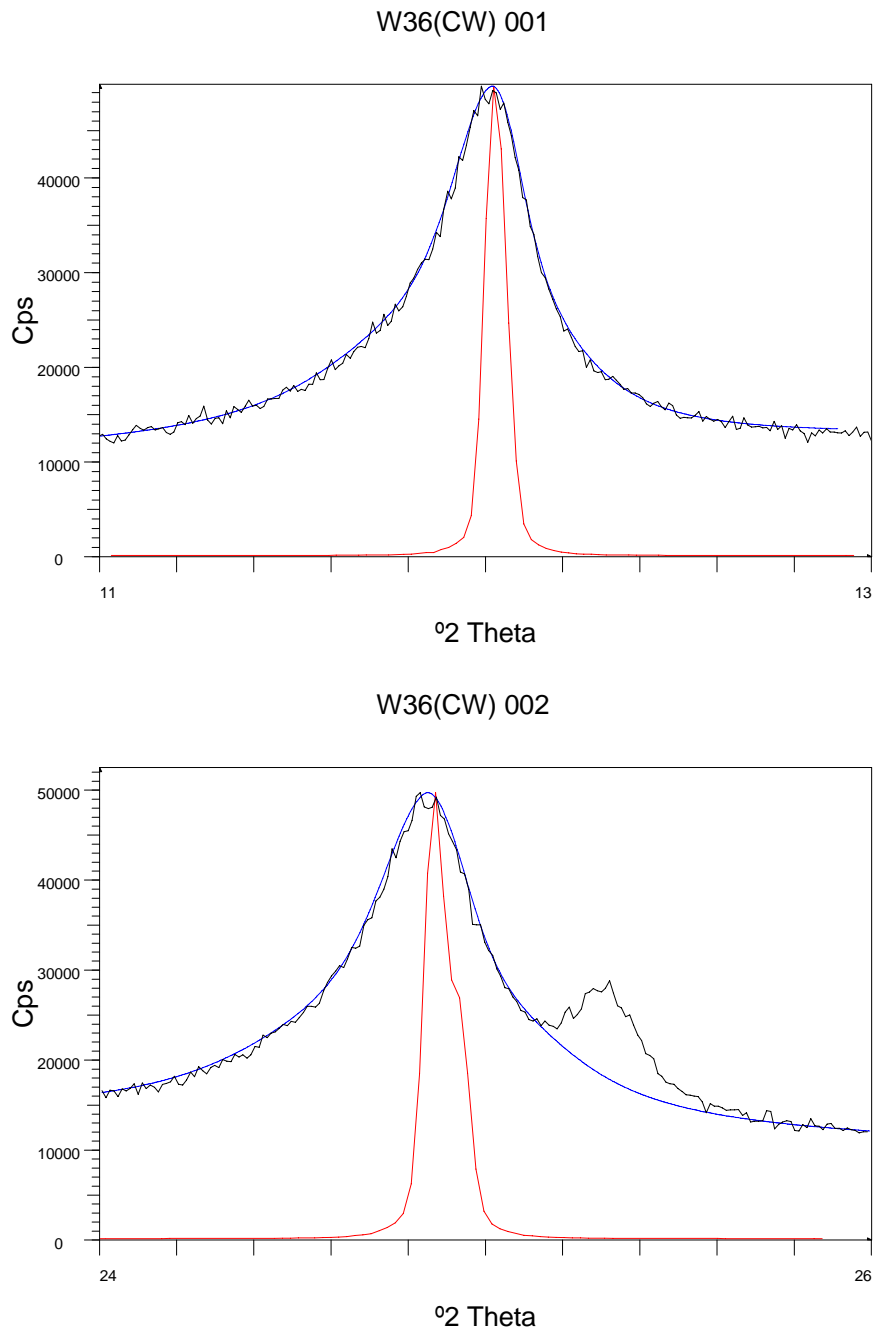


Figura 6. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W36(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

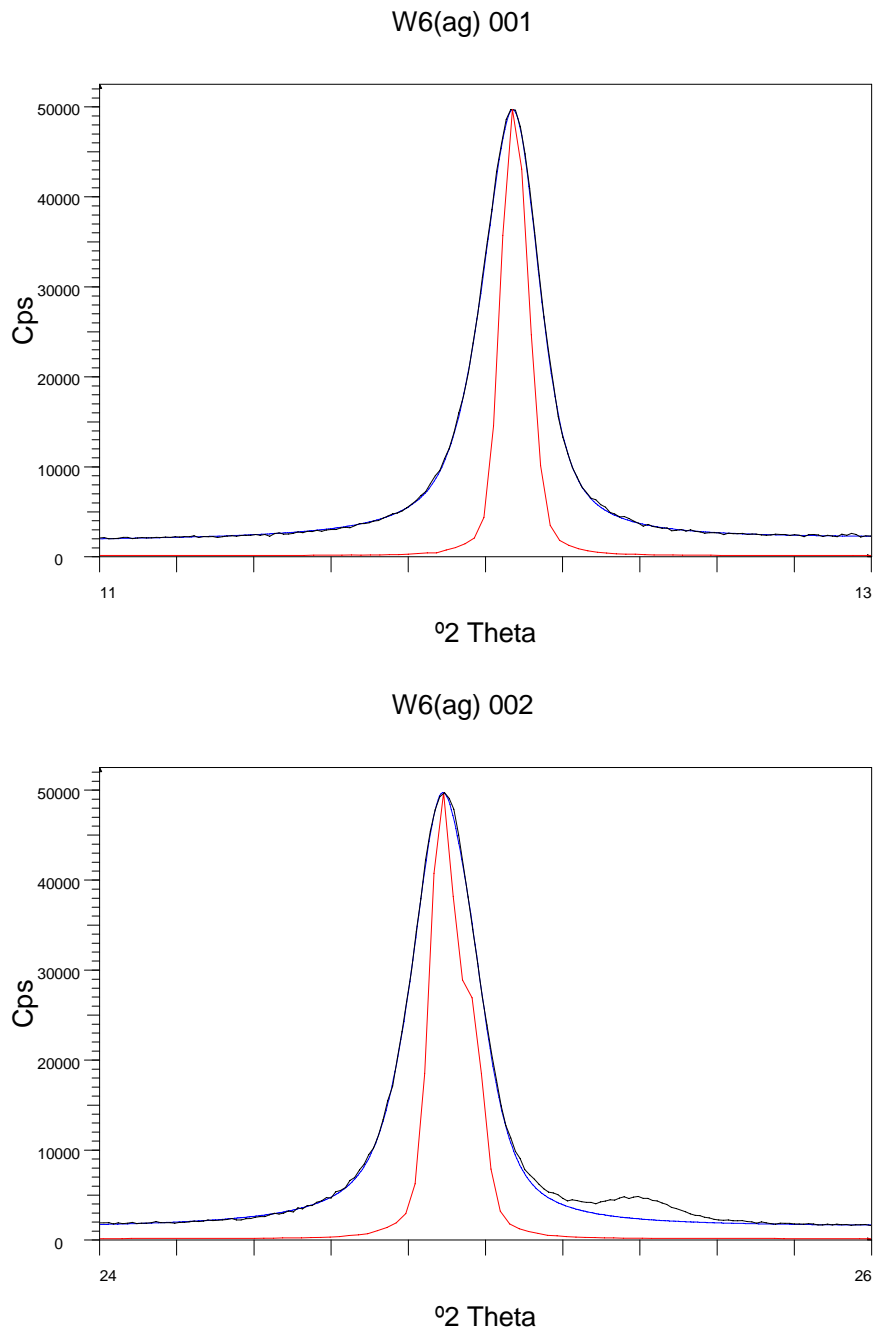


Figura 7. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W6(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

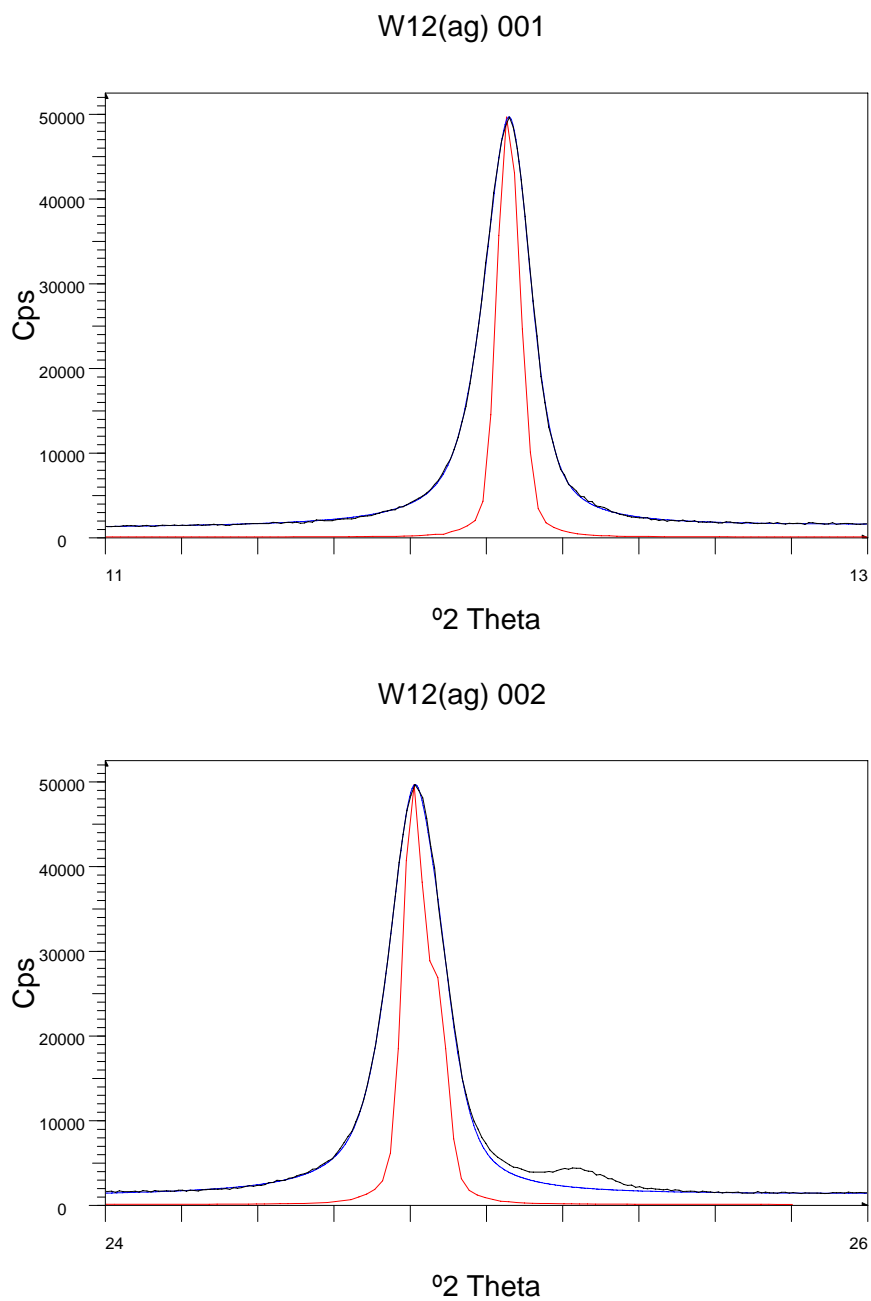


Figura 8. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W12(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

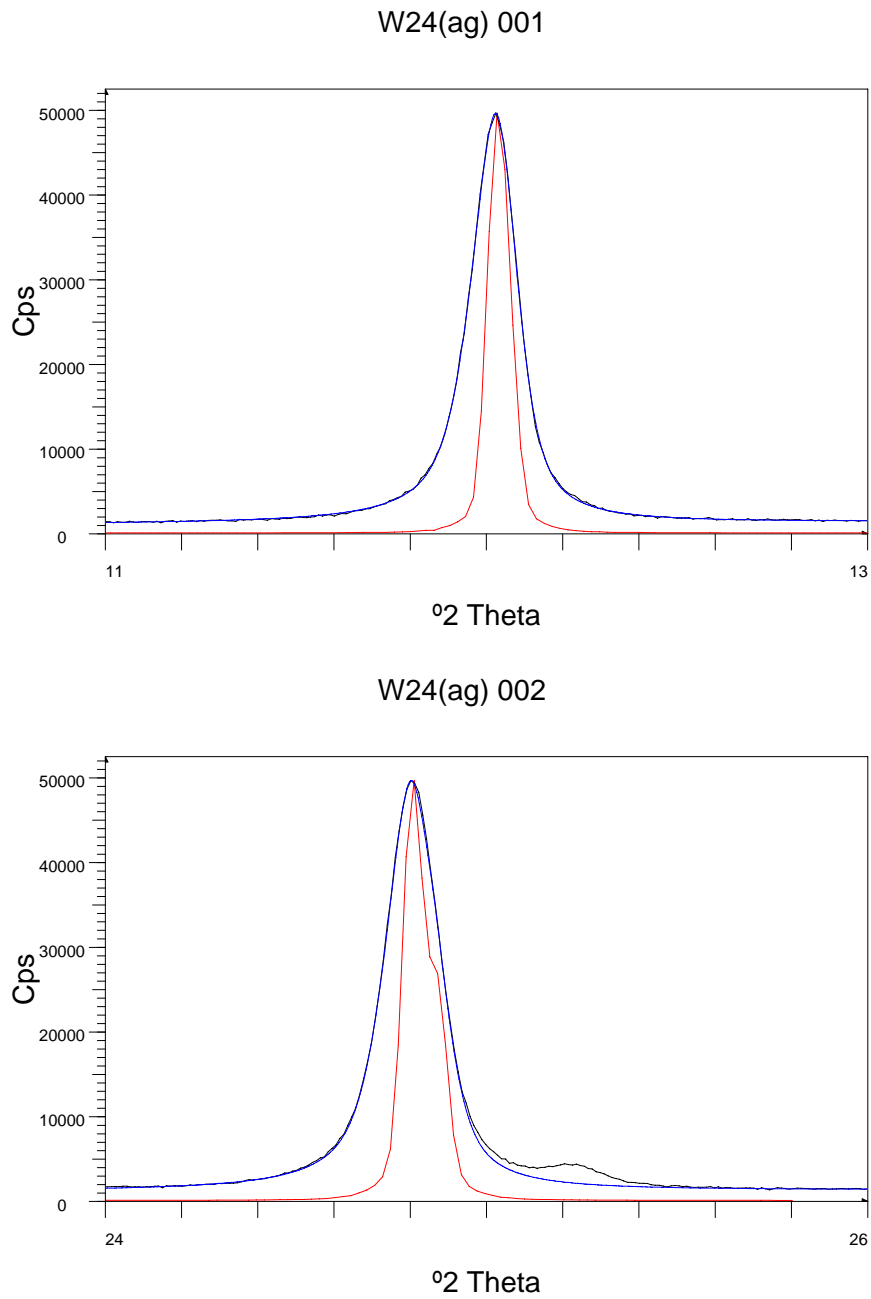


Figura 9. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W24(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

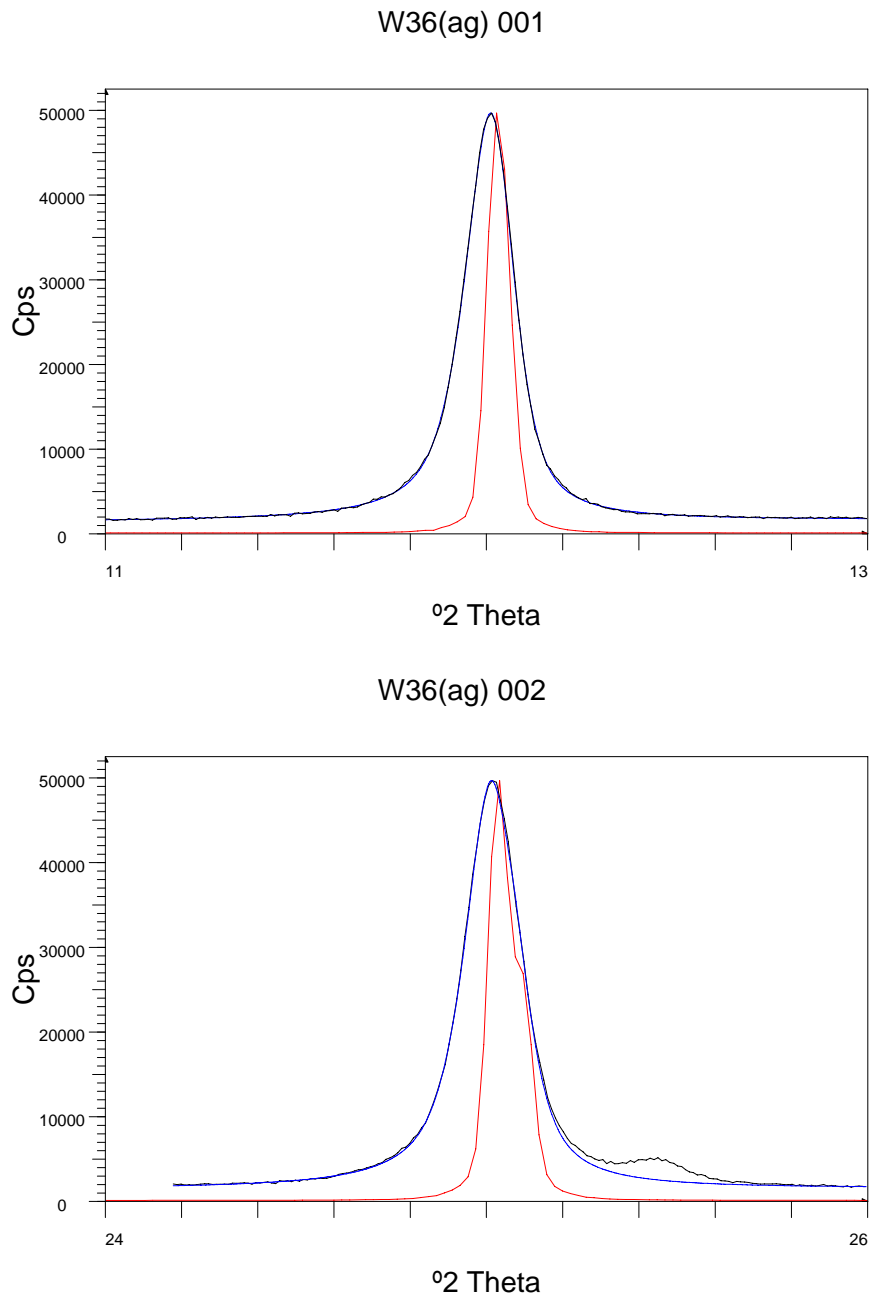


Figura 10. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W36(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

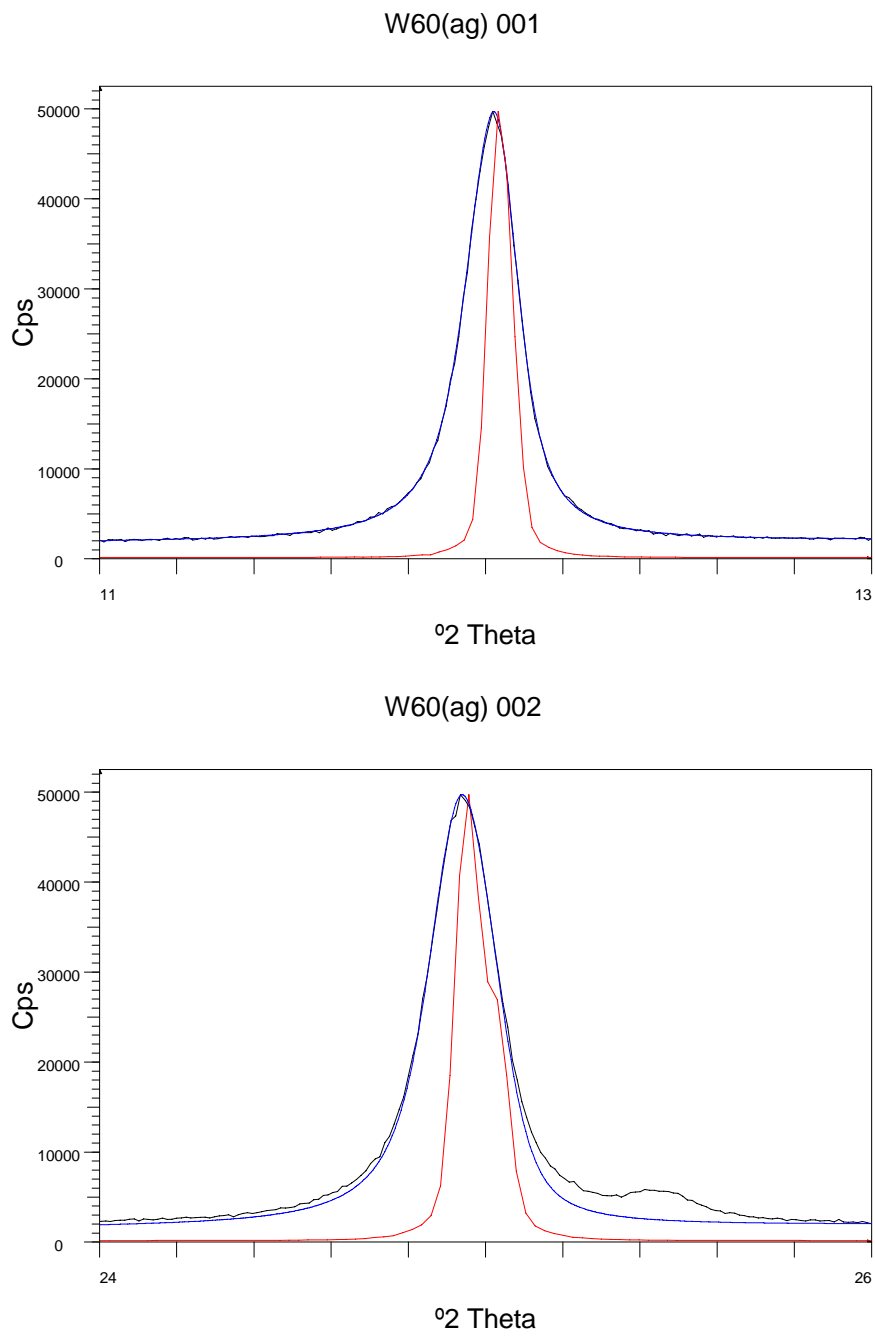


Figura 11. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra W60(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

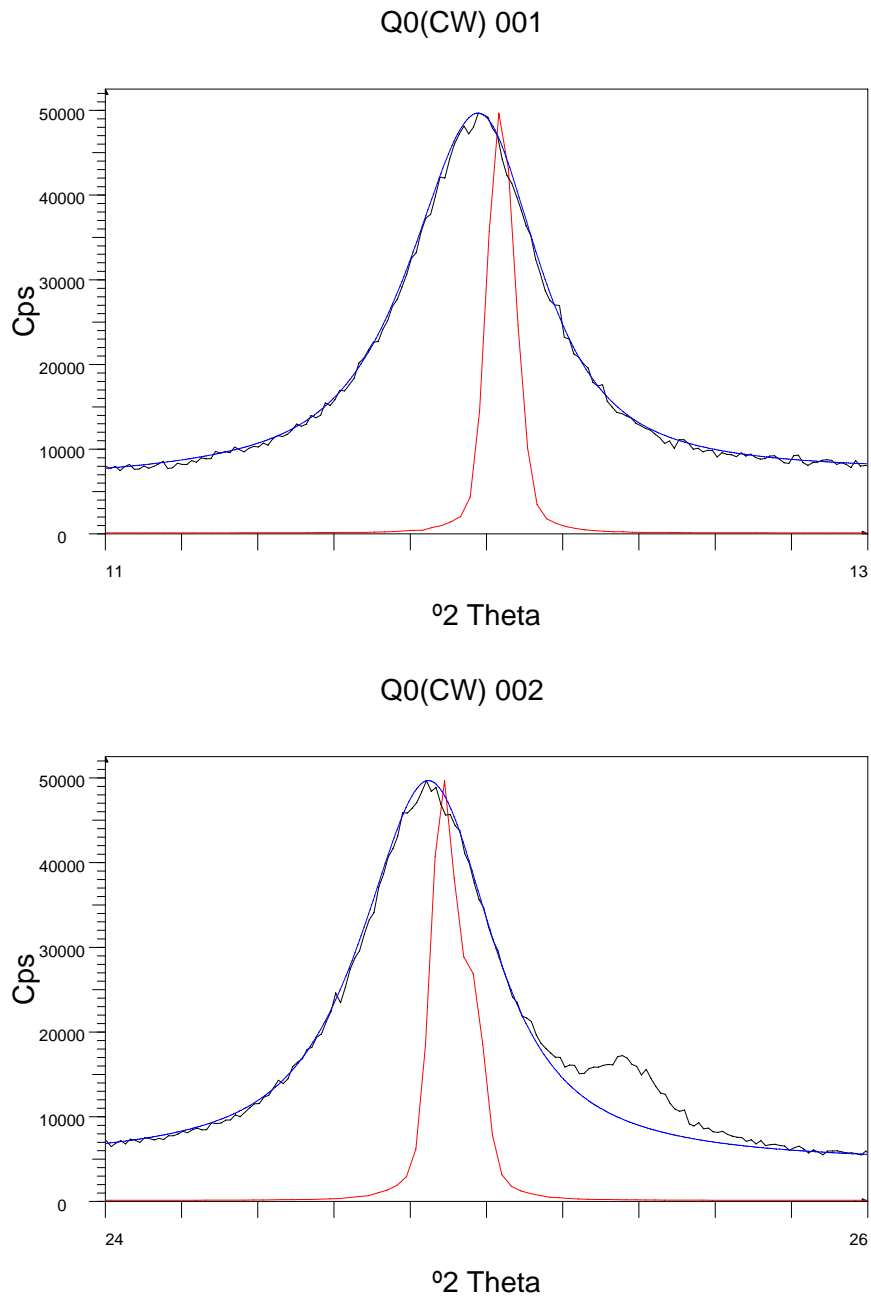


Figura 12. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q0. En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

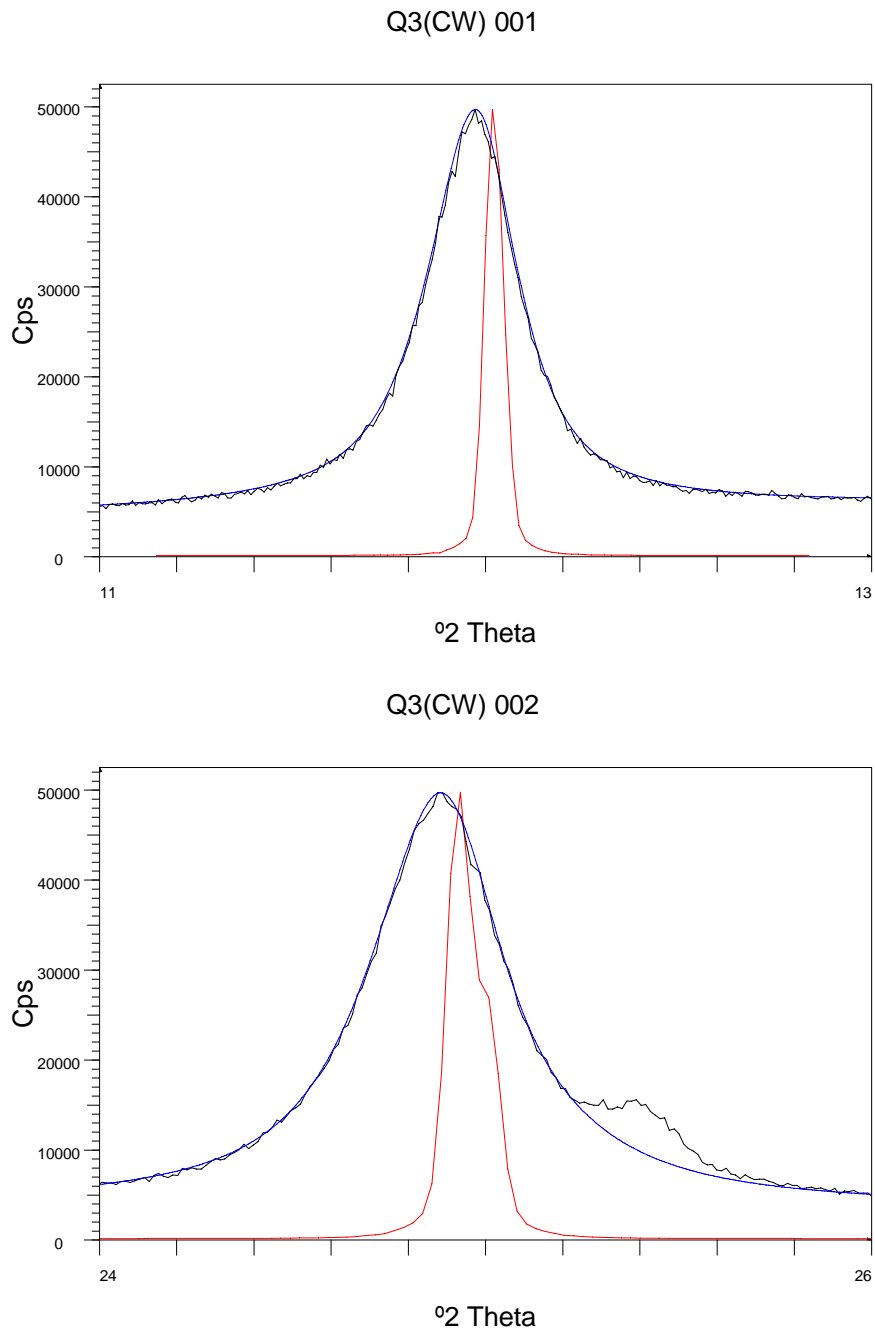


Figura 13. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q3(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

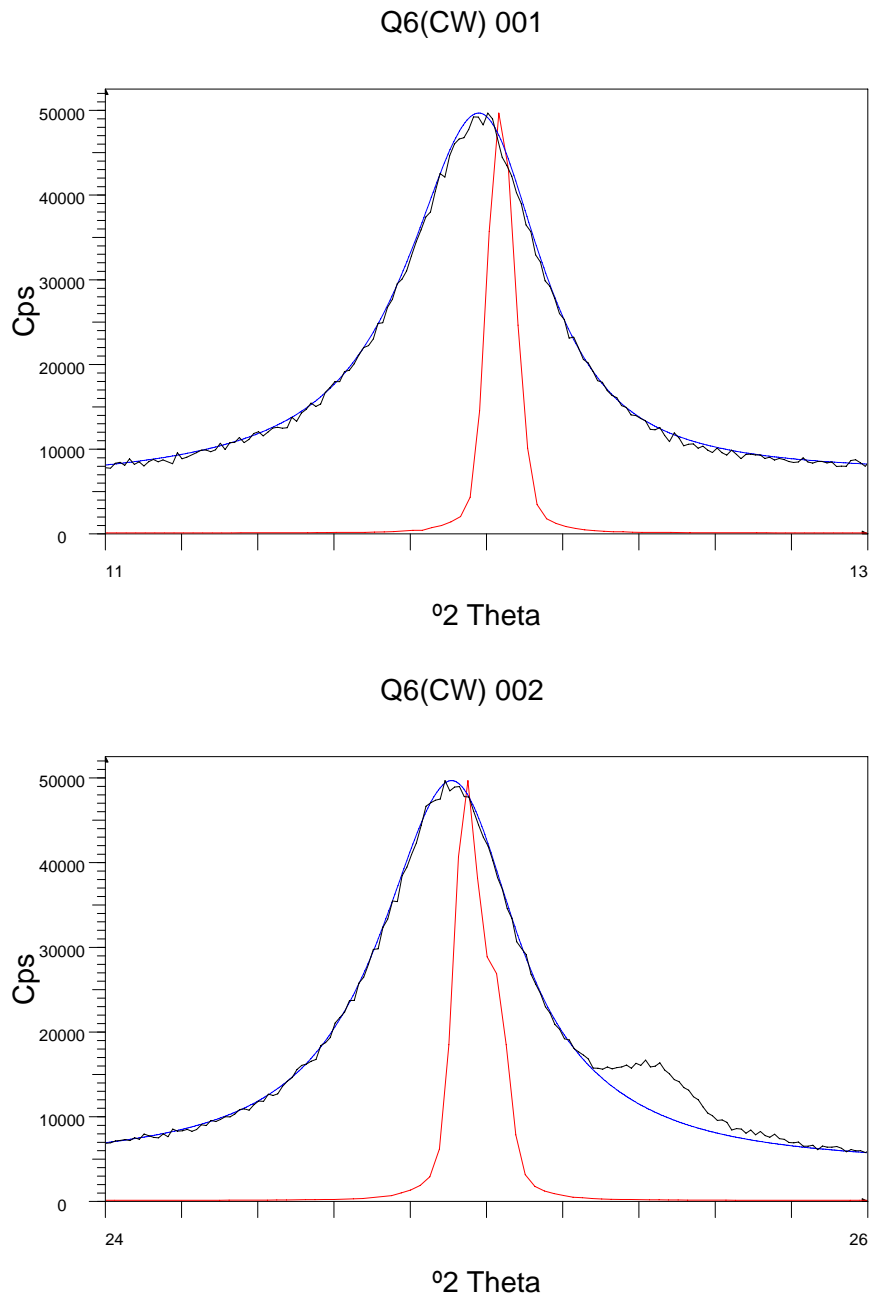


Figura 14. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q6(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

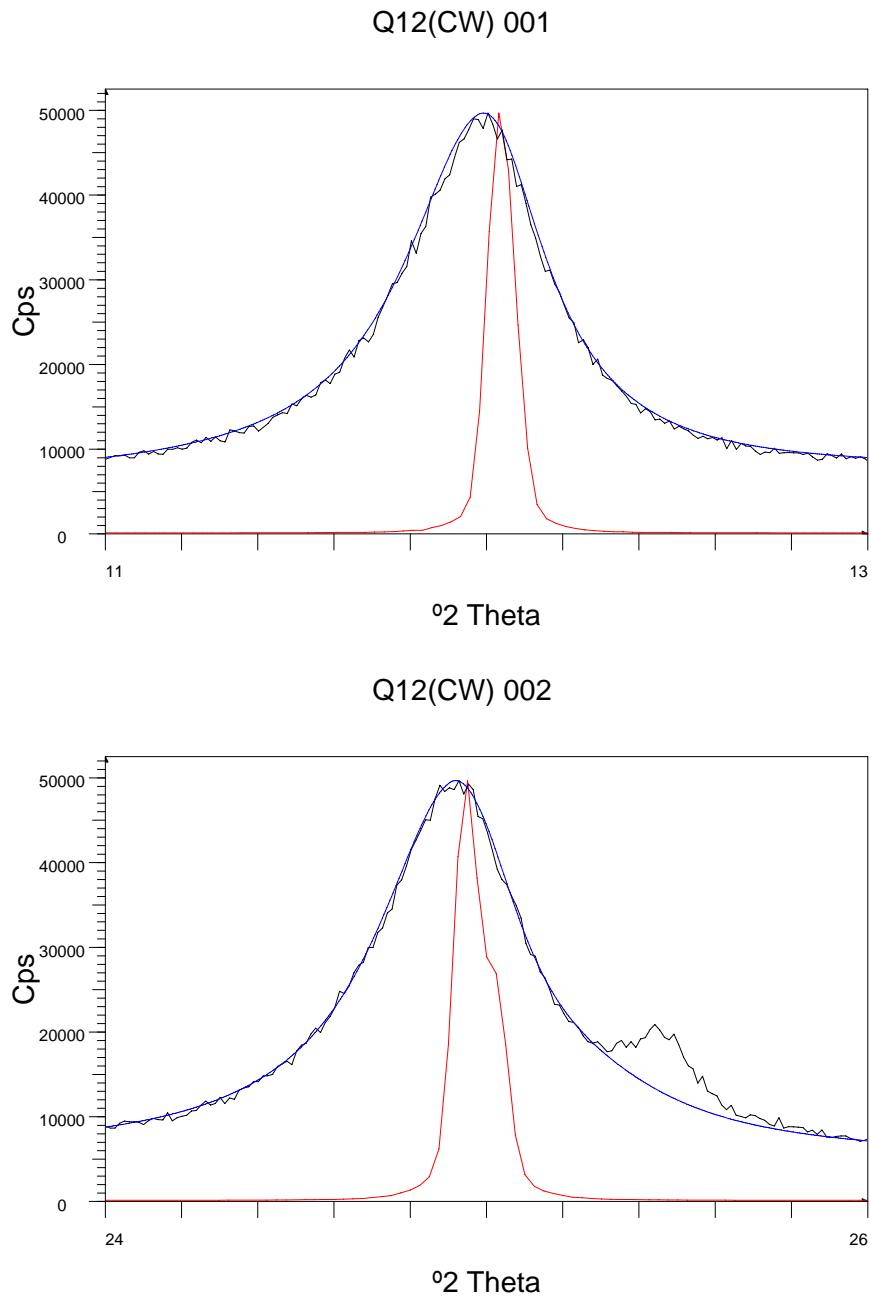


Figura 15. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q12(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

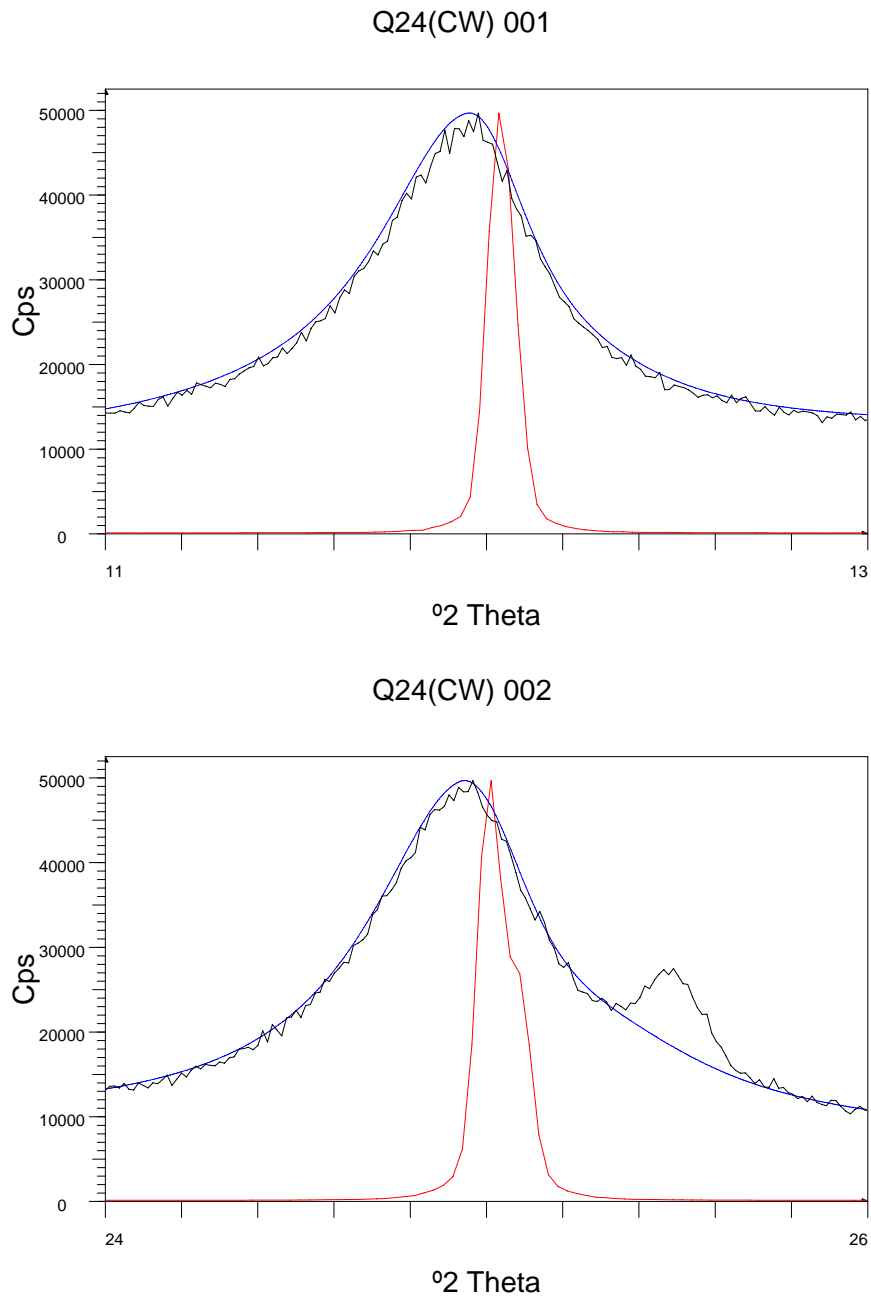


Figura 16. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q24(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

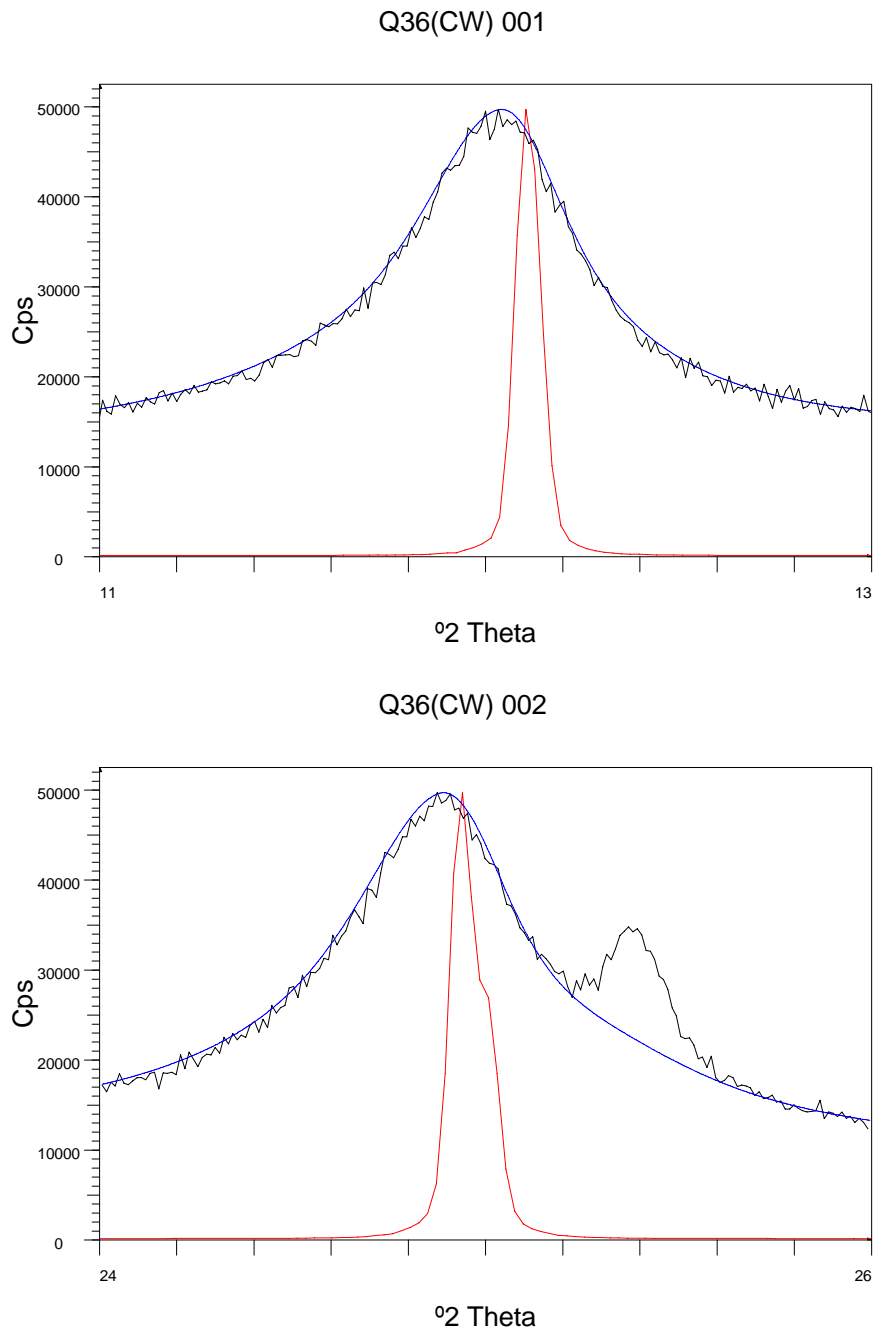


Figura 17. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q36(CW). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

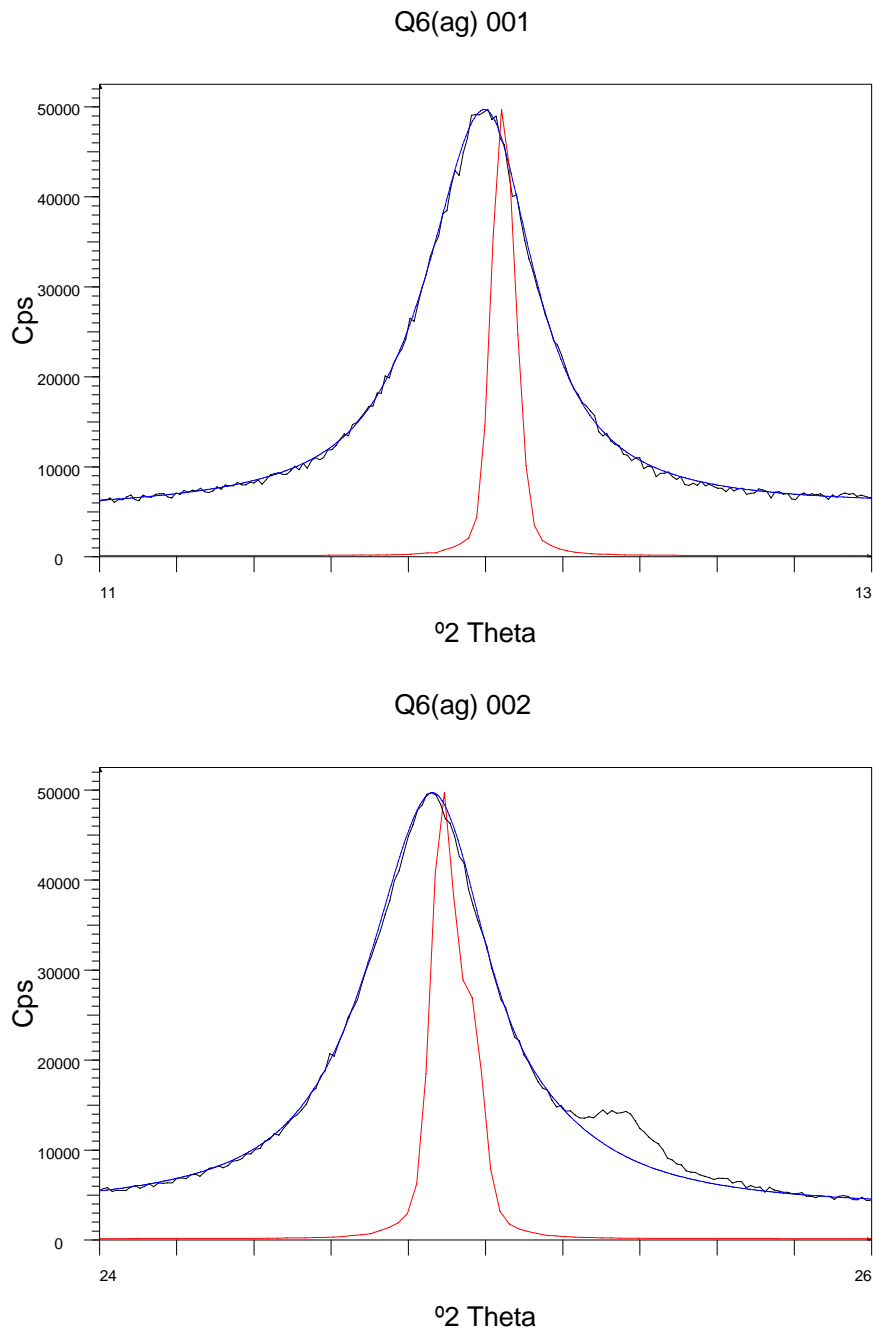


Figura 18. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q6(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

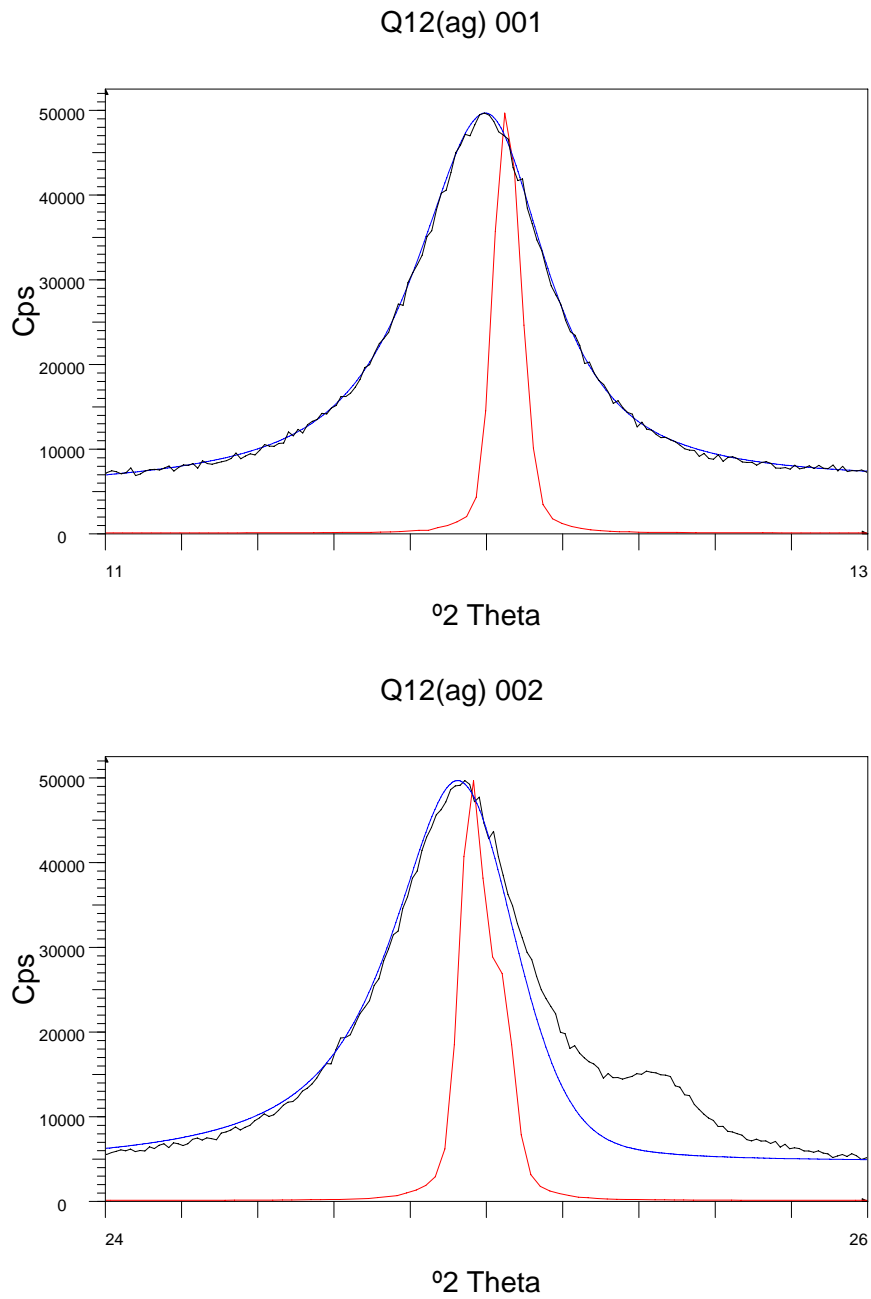


Figura 19. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q12(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

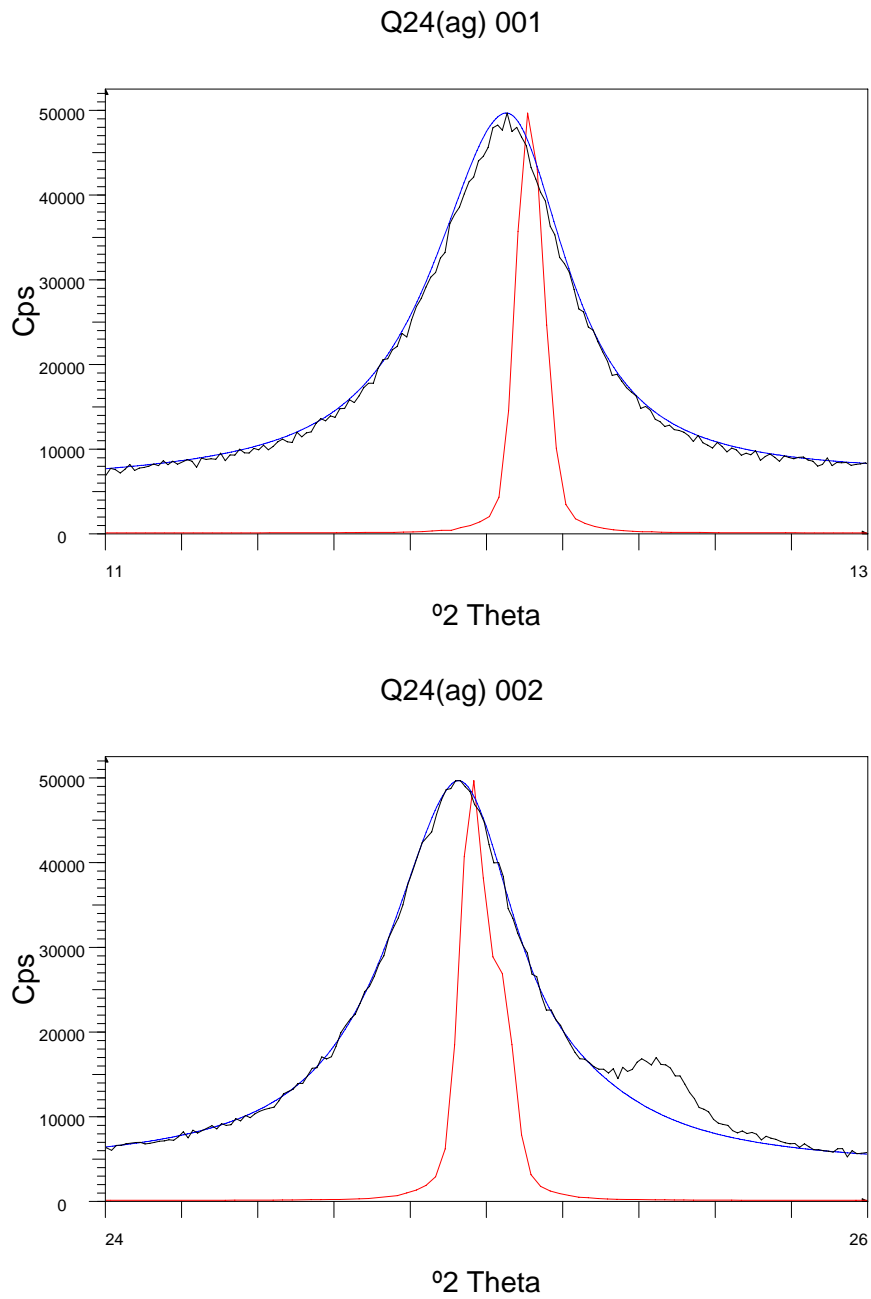


Figura 20. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q24(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

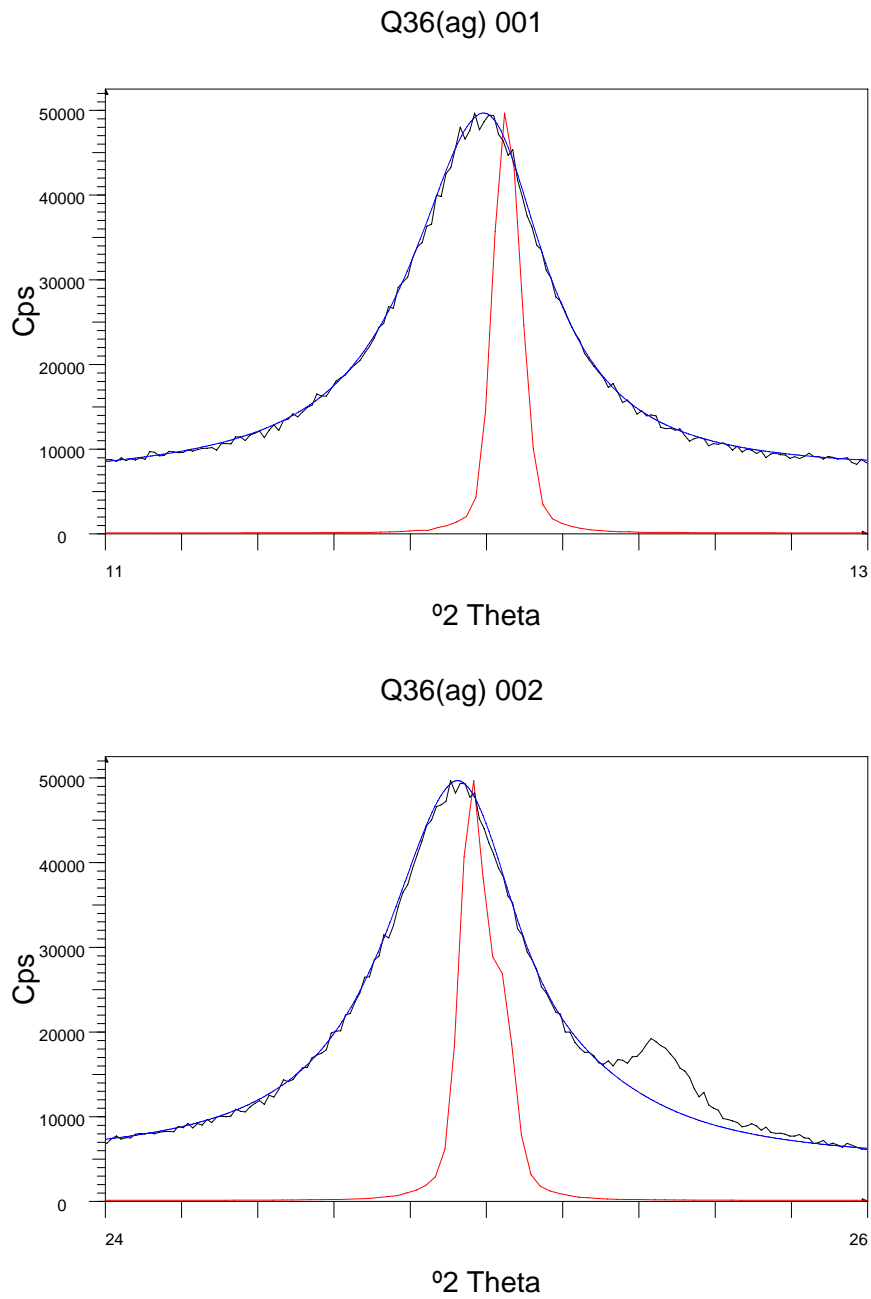


Figura 21. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q36(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

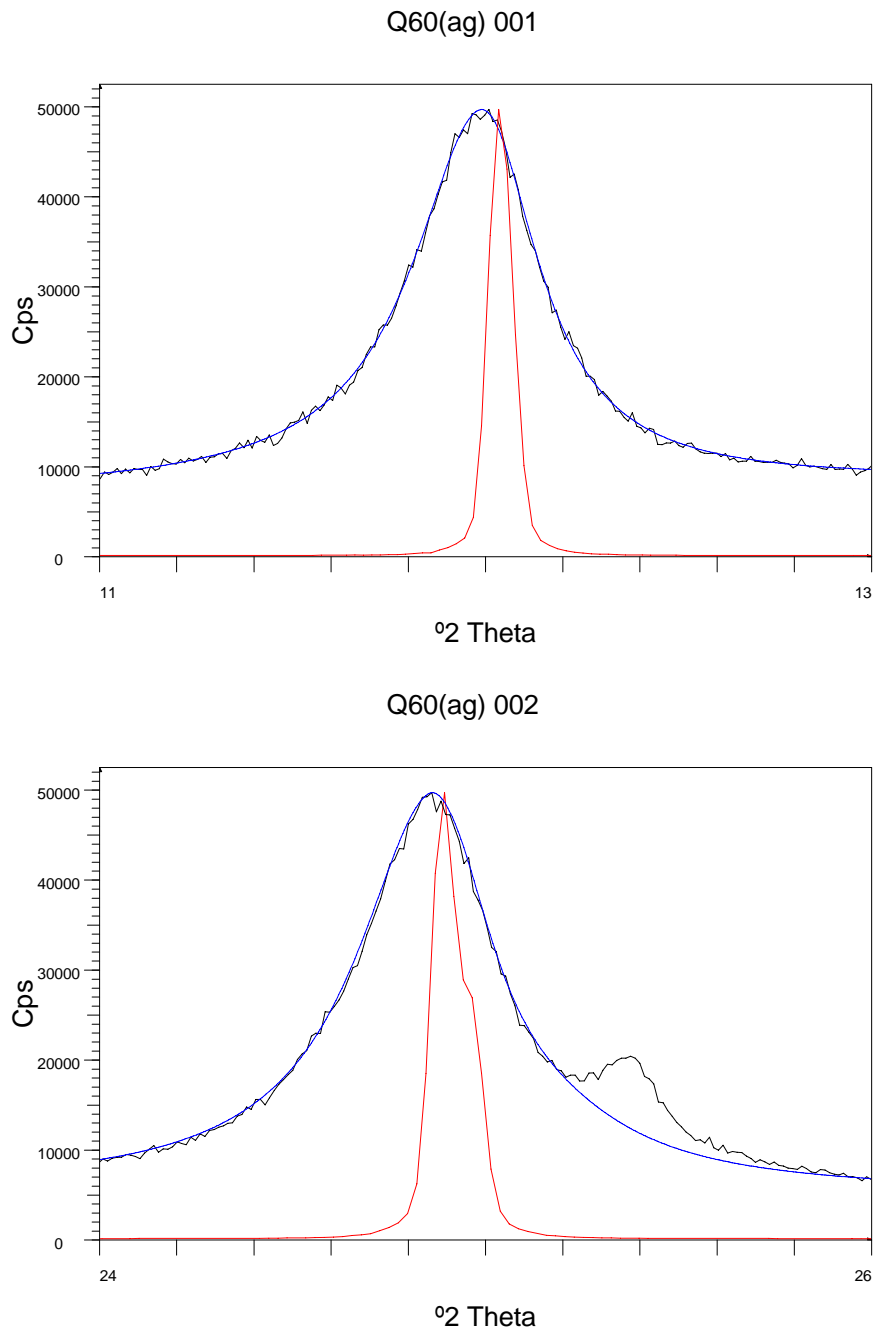


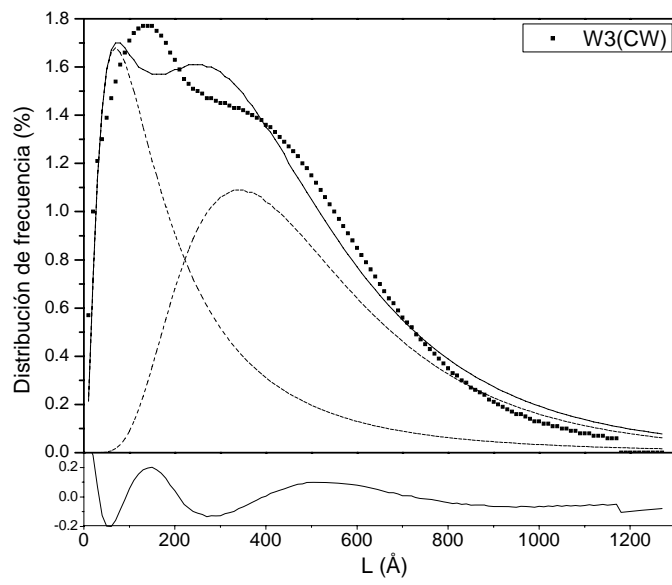
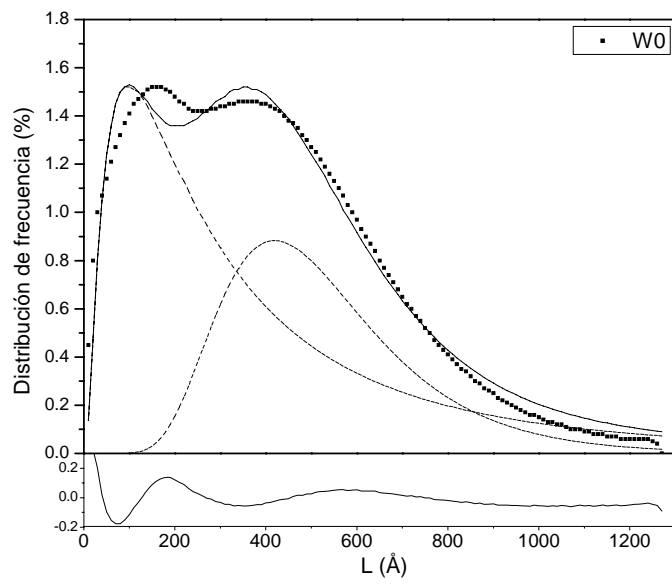
Figura 22. En negro, perfiles de difracción 001 y 002 para la muestra Q60(ag). En azul, el ajuste teórico, y en rojo el perfil instrumental.

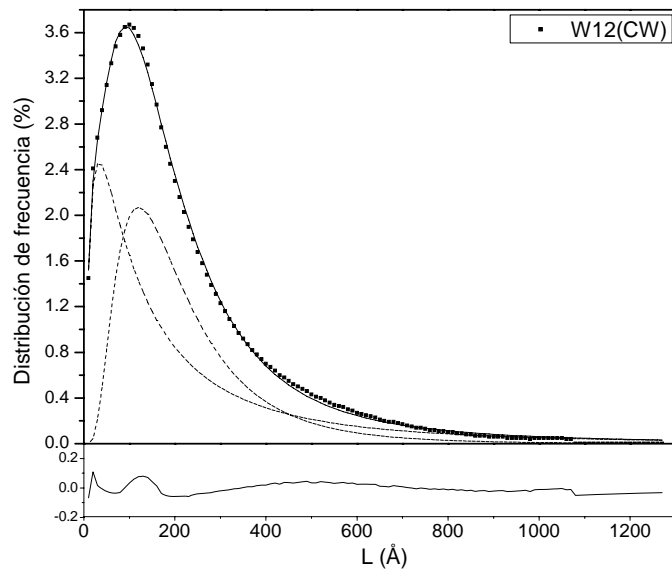
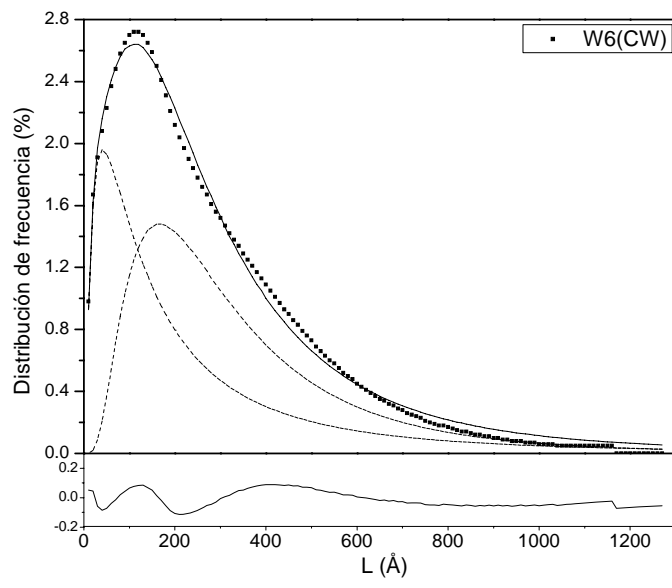
ANEXO 3.2

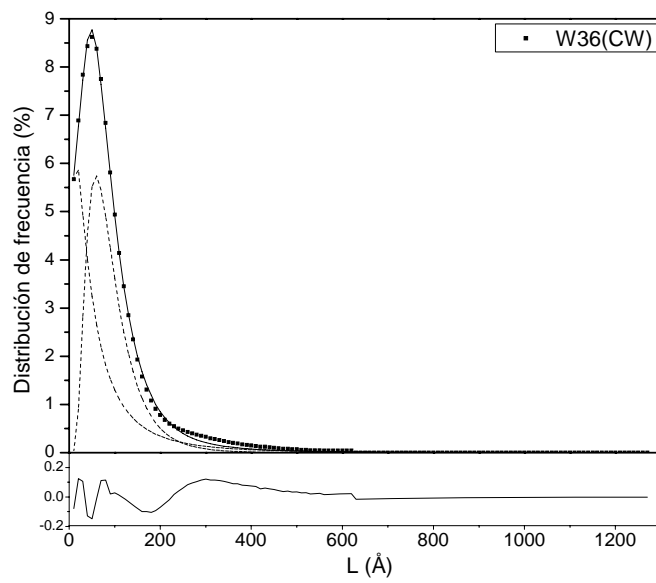
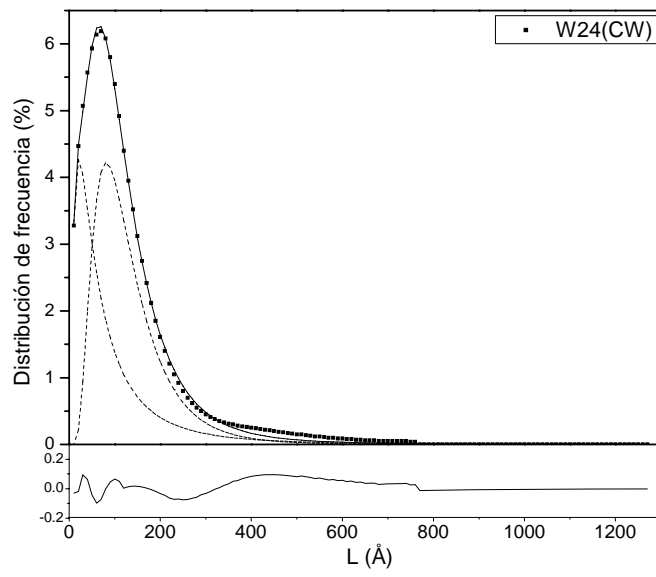
AJUSTES DE LAS DISTRIBUCIONES DE LONGITUD DE COLUMNA
PROMEDIO A FUNCIONES LOGARÍTMICO-NORMALES BIMODALES.

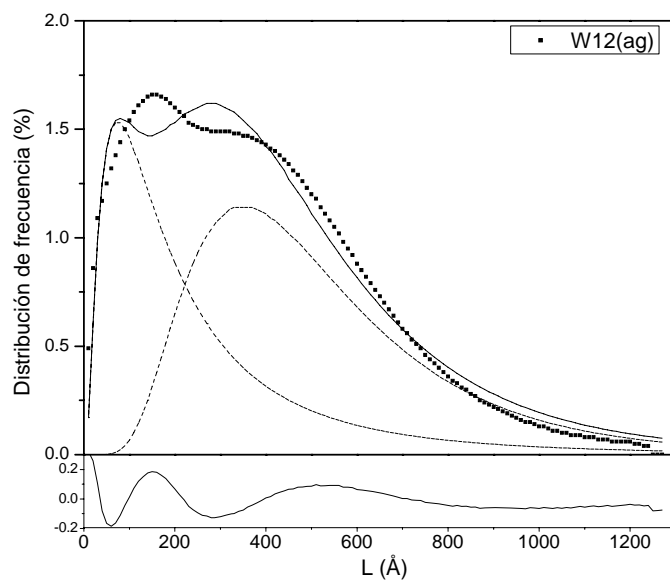
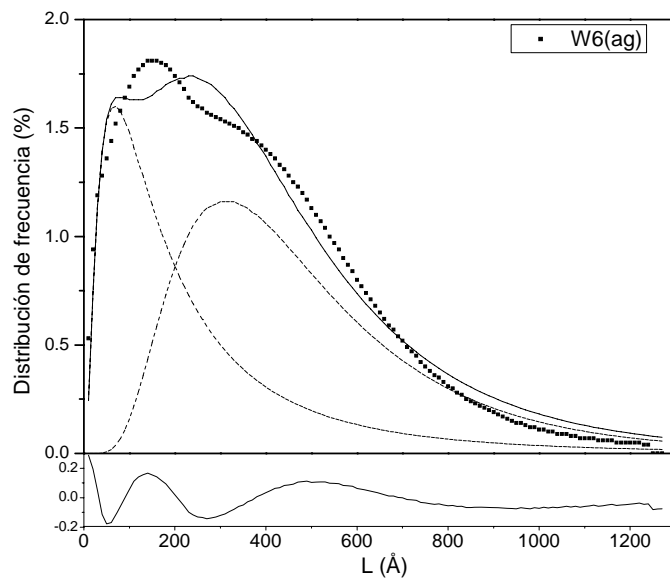
Leyenda.

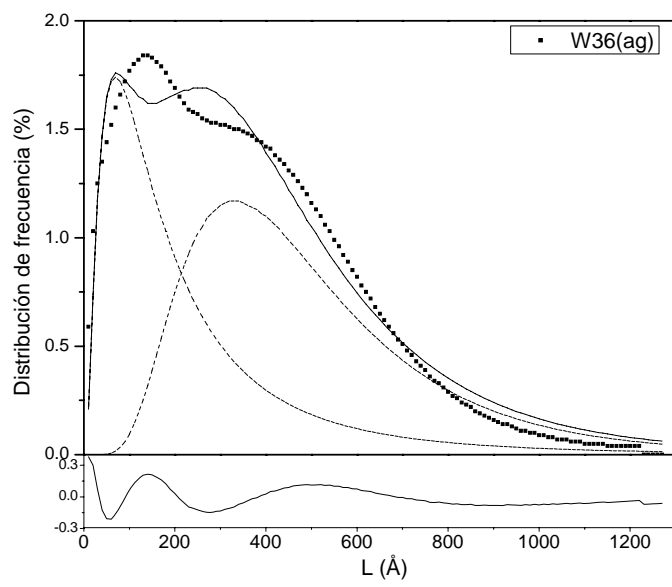
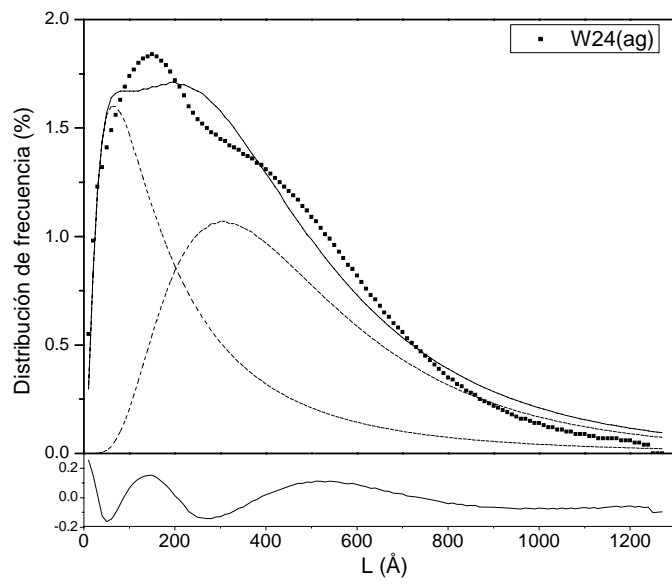
Línea punteada- Distribución de longitudes de columna (L) según Warren-Averbach. *Línea continua*- Distribución bimodal teórica ajustada. **Líneas discontinuas**- Componentes teóricas c1 y c2. **Curva inferior** – Curva de diferencia de ajuste.

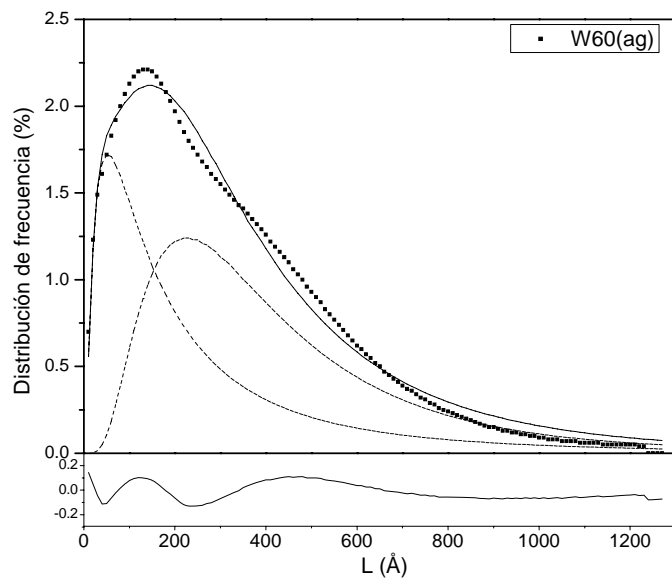


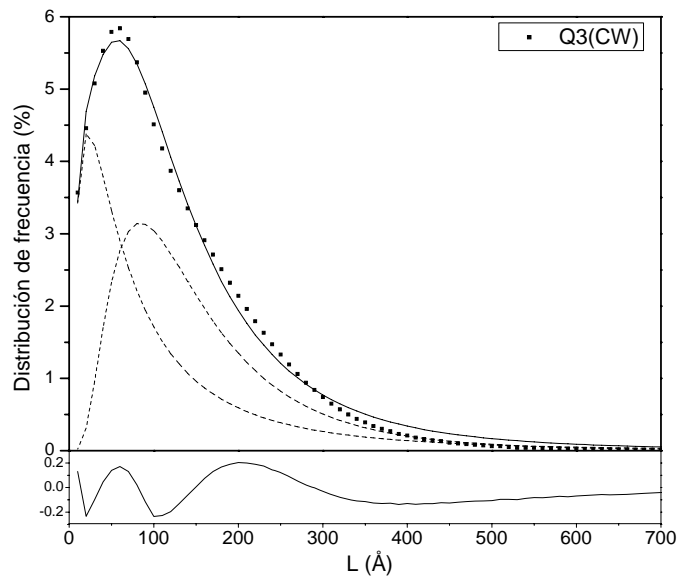
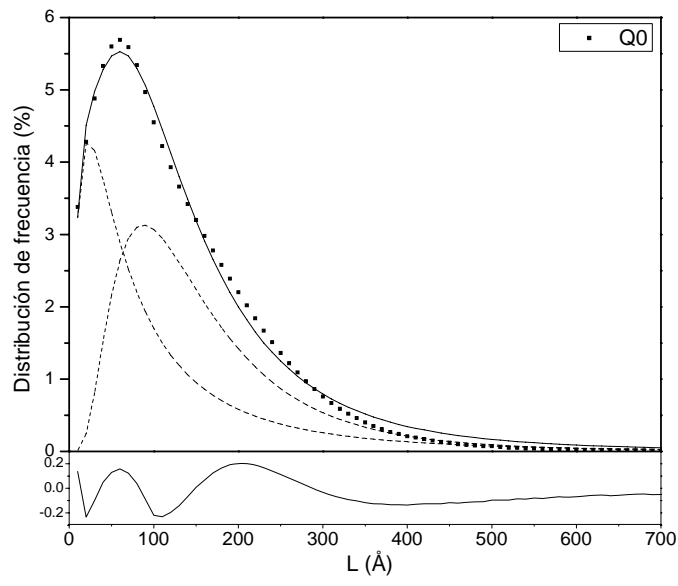


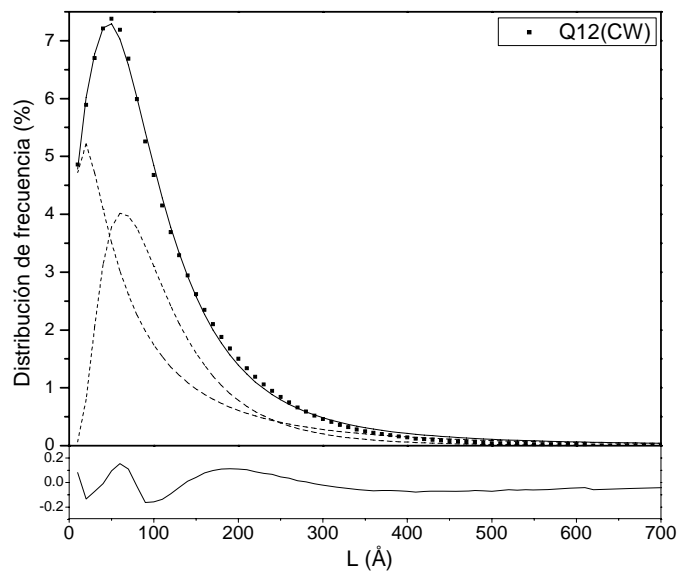
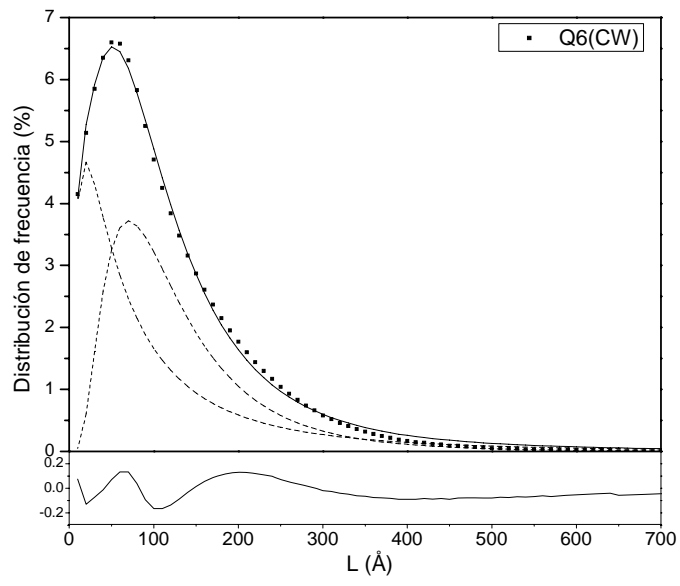


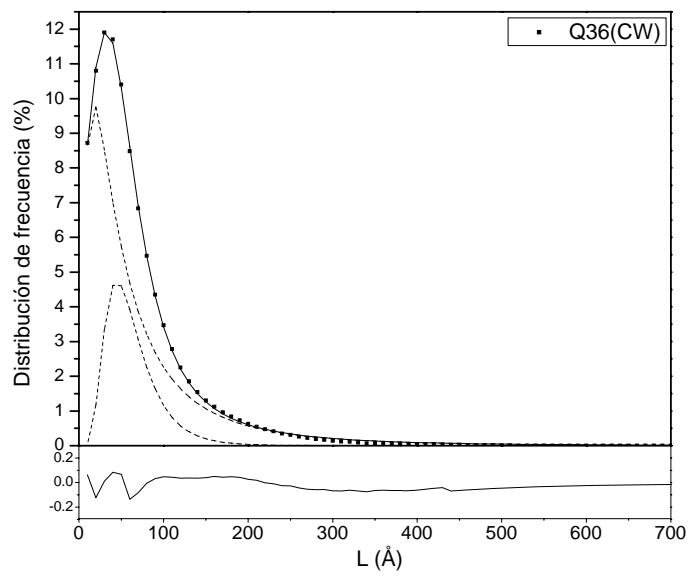
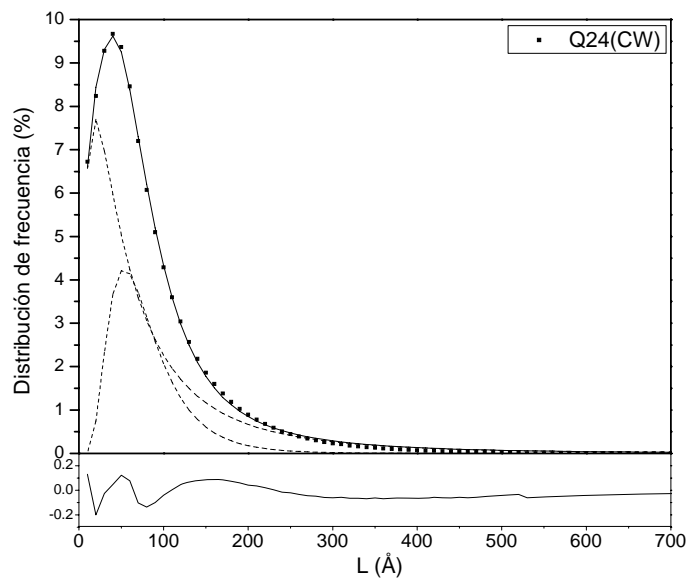


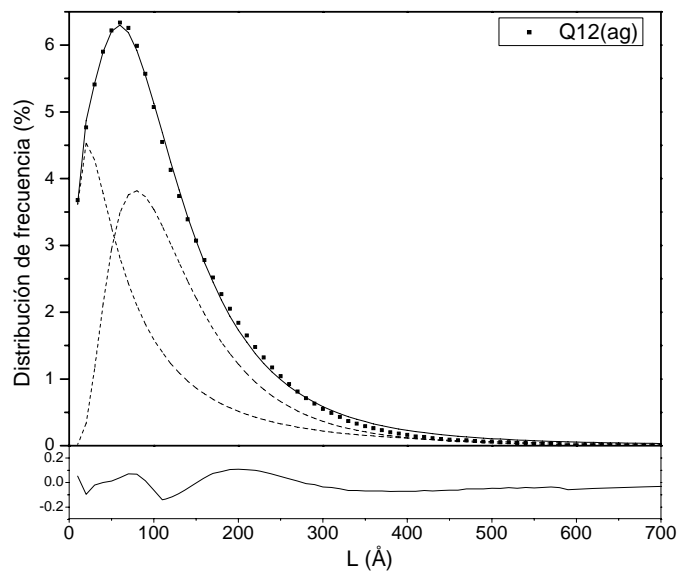
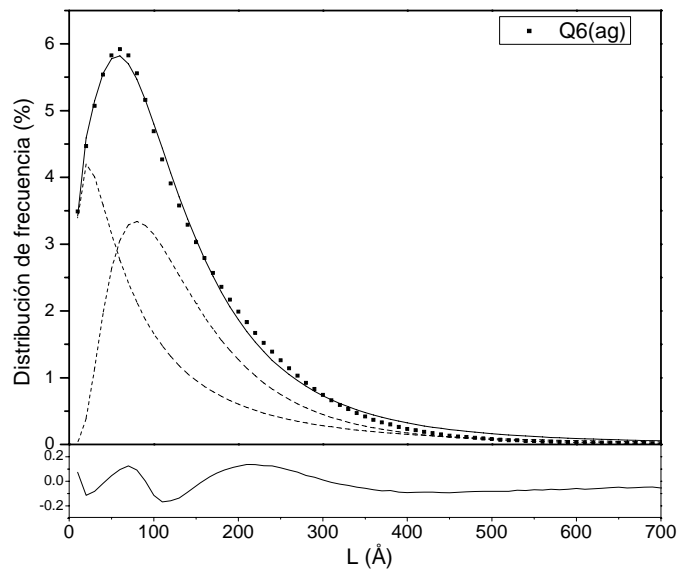


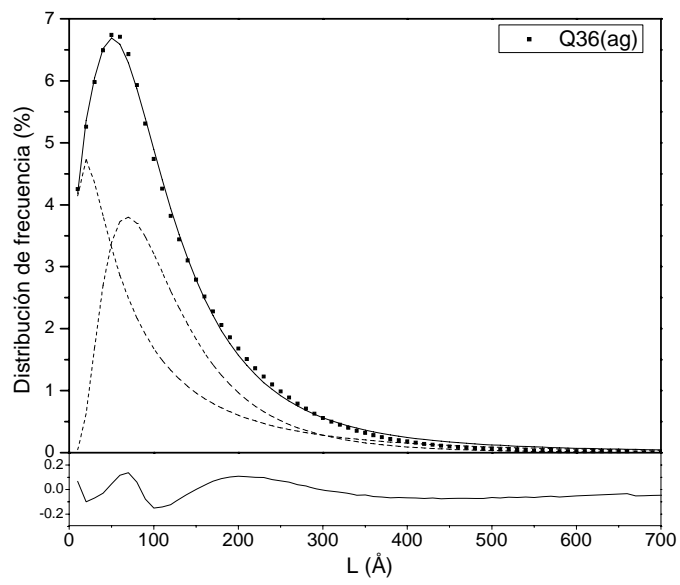
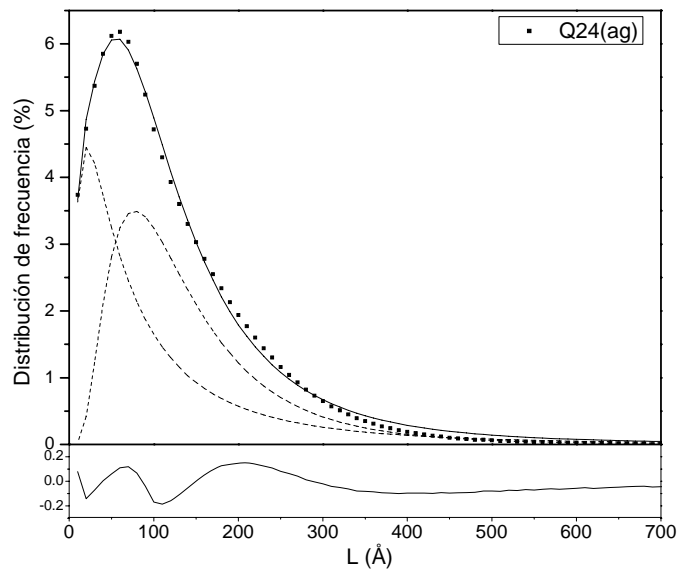


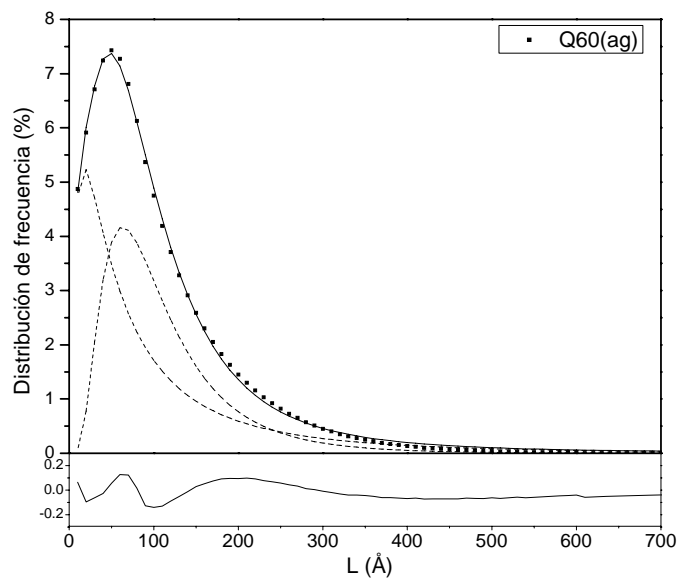












ANEXO 4.1

DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA EN FRECUENCIA DE LAS MUESTRAS DEL ESTUDIO.

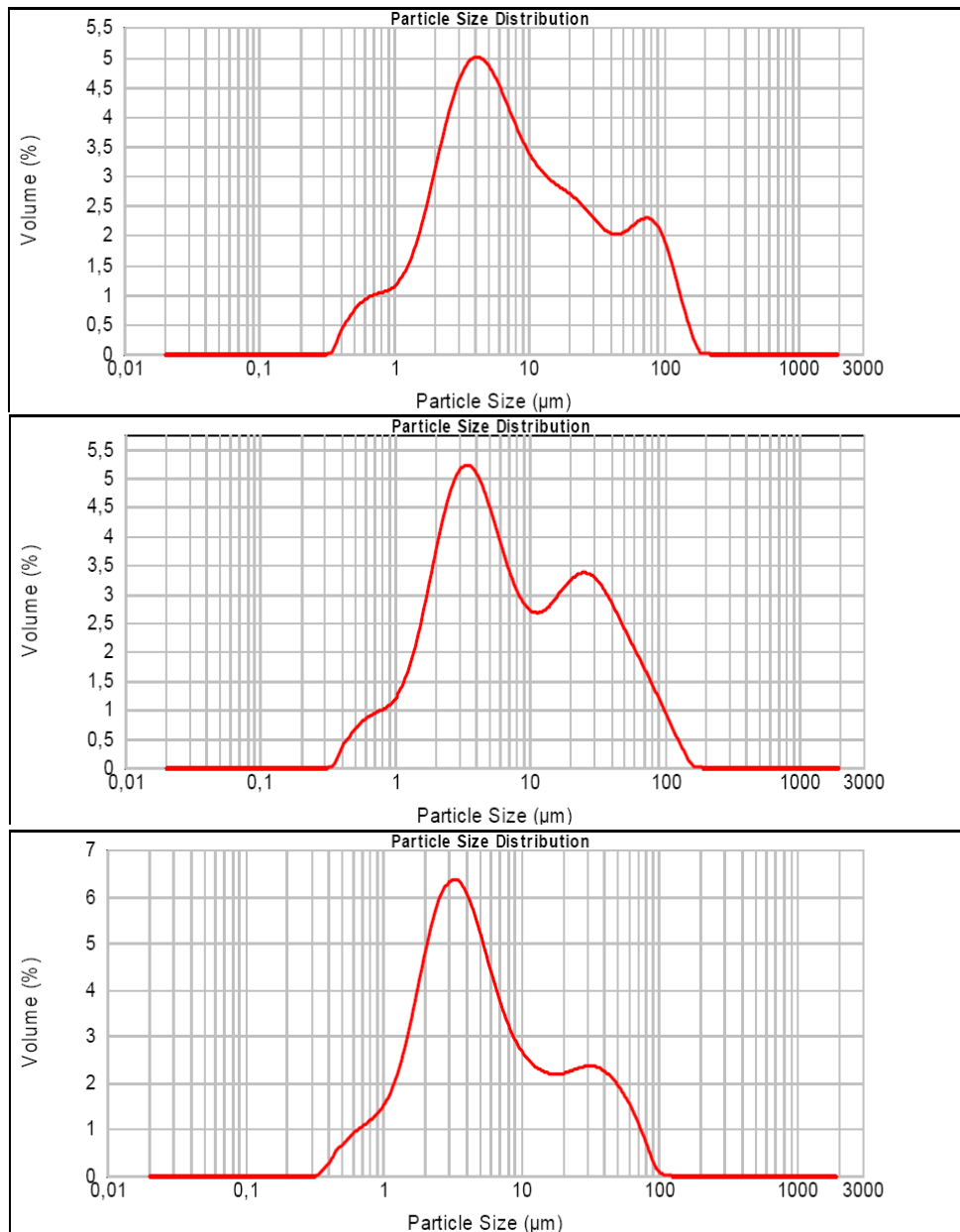


Figura 1. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia del caolín W0 y las muestras W6ag y W12ag.

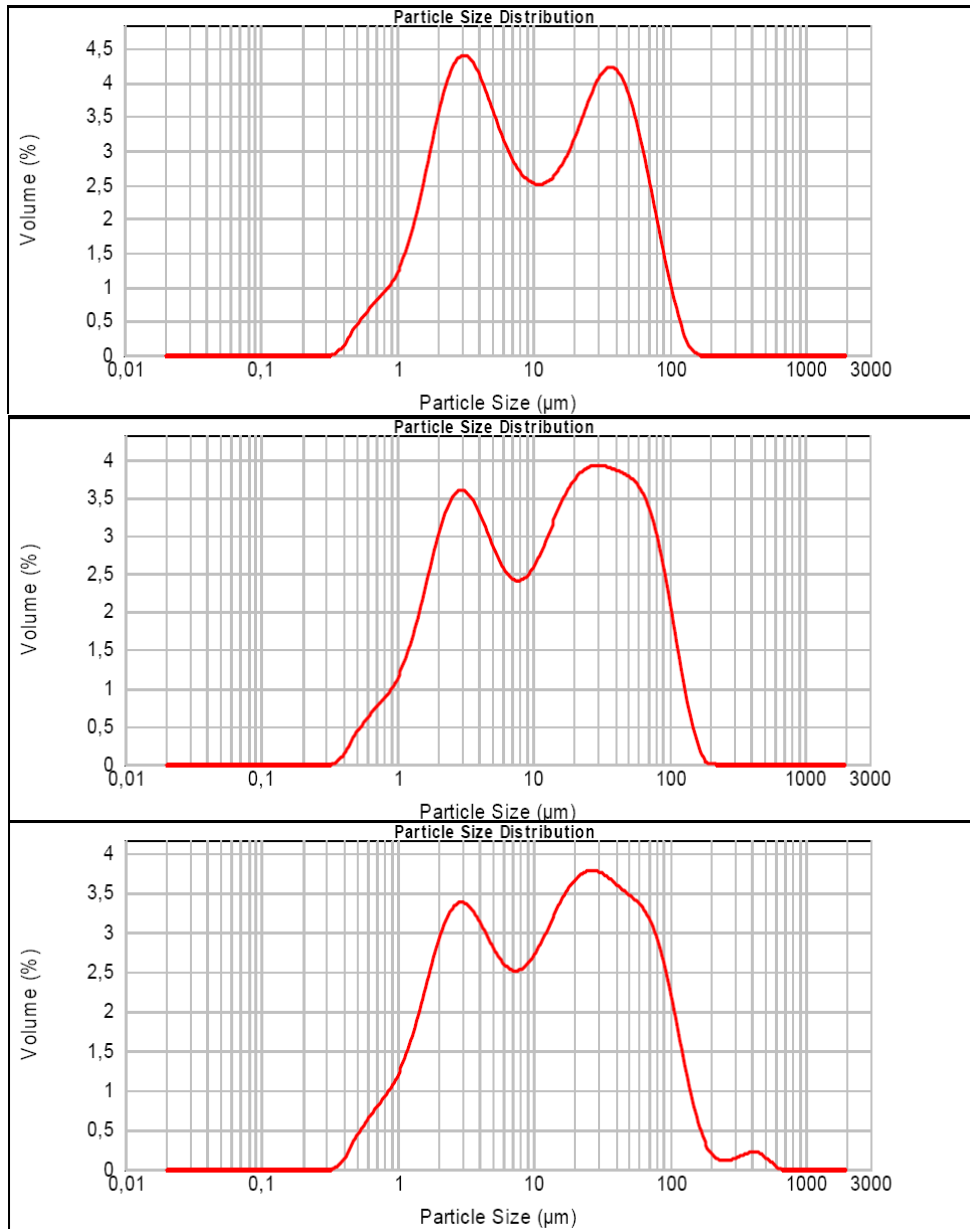


Figura 2. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia de las muestras W24ag, W36ag y W60ag.

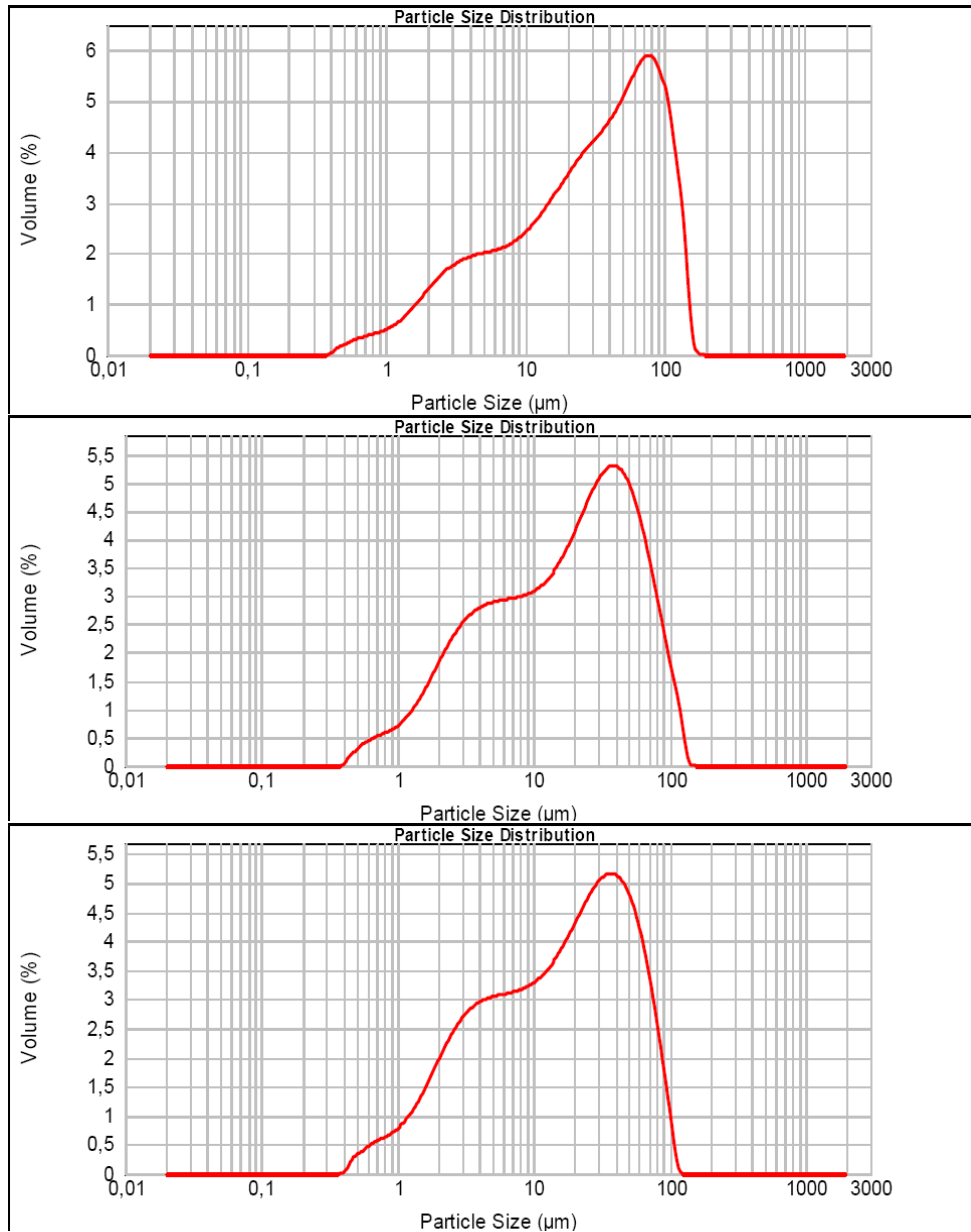


Figura 3. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia del caolín Q0 y las muestras Q6ag y Q12ag.

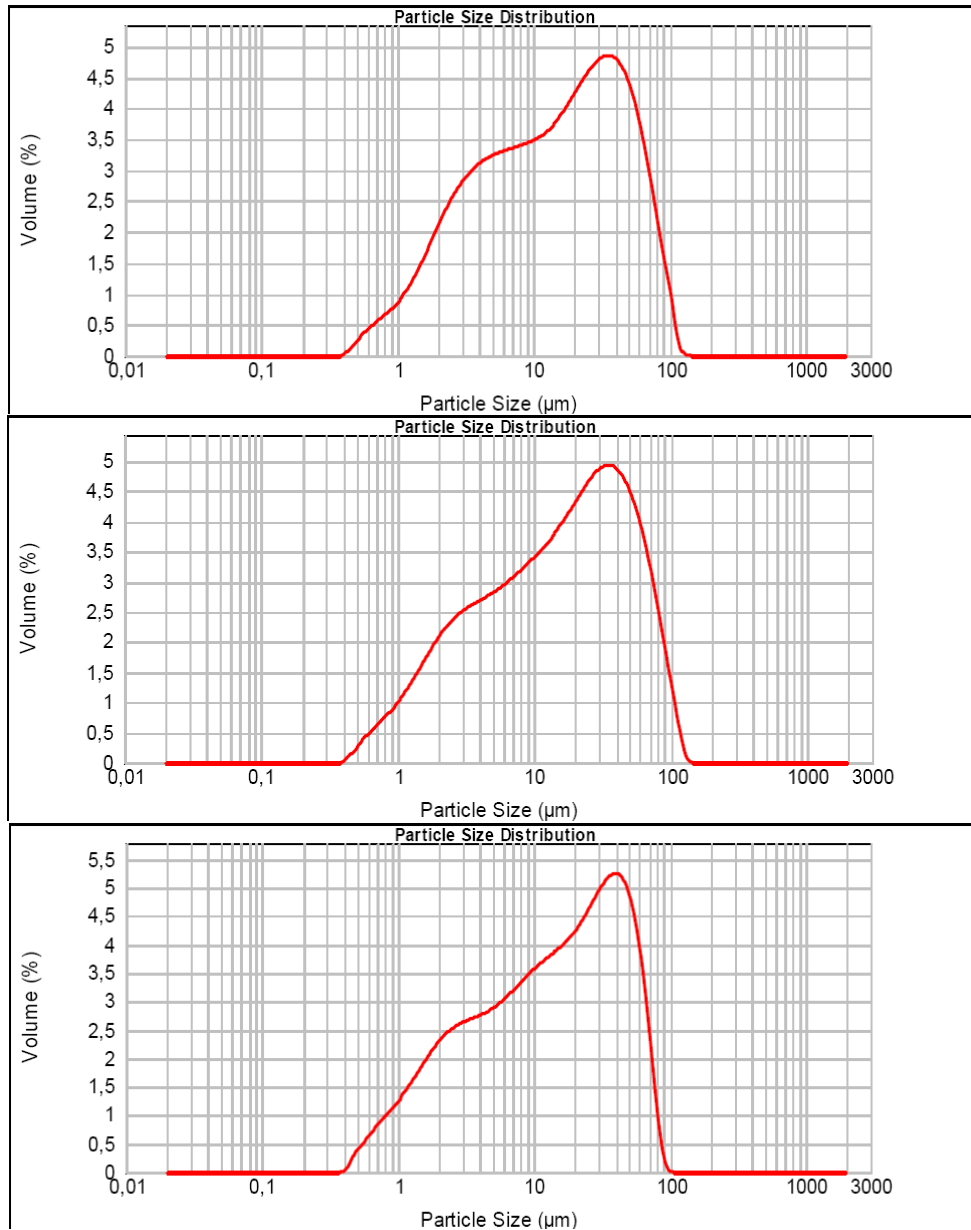


Figura 4. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia de las muestras Q24ag, Q36ag y Q60ag.

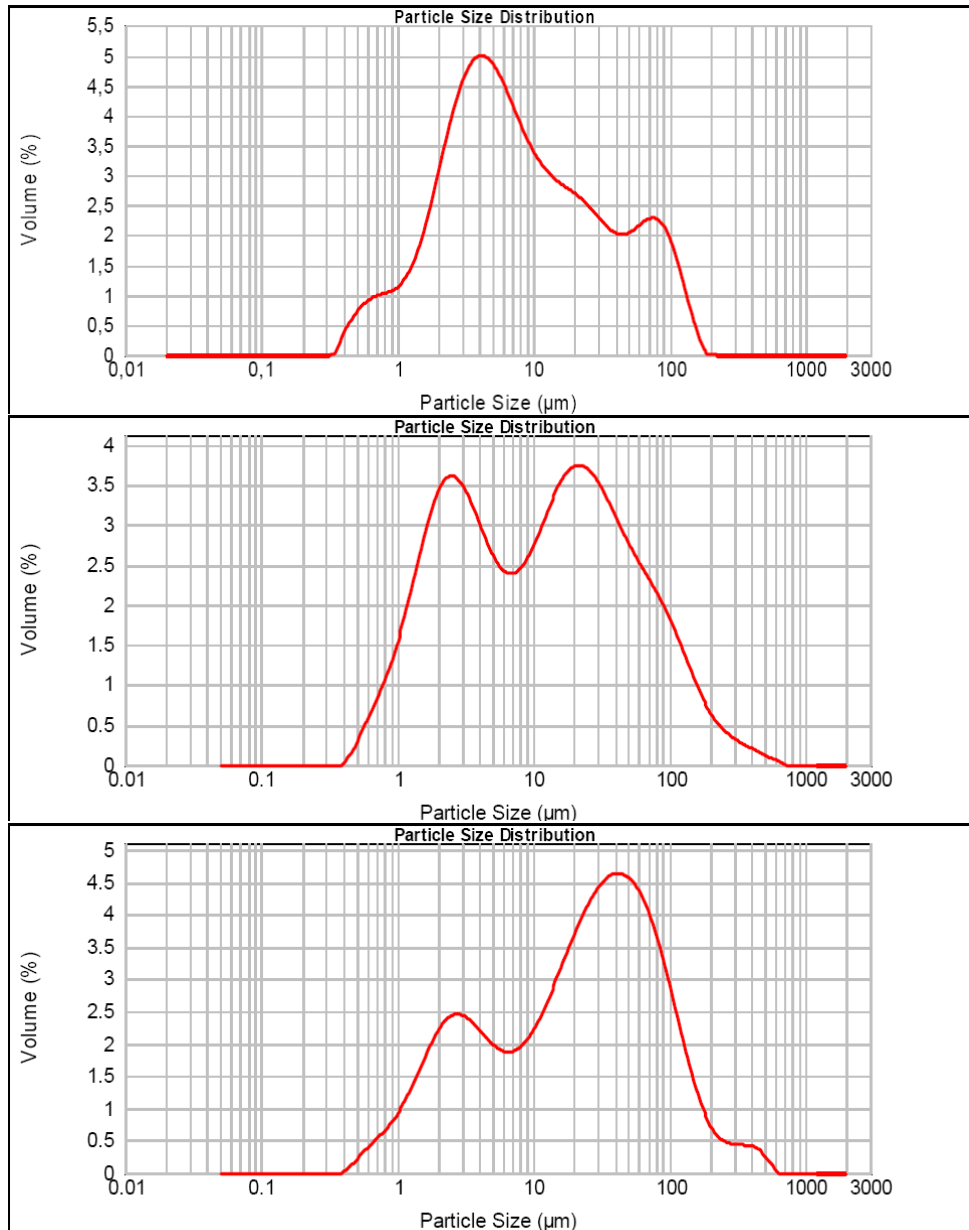


Figura 5. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia del caolín W0 y las muestras W3CW y W6CW.

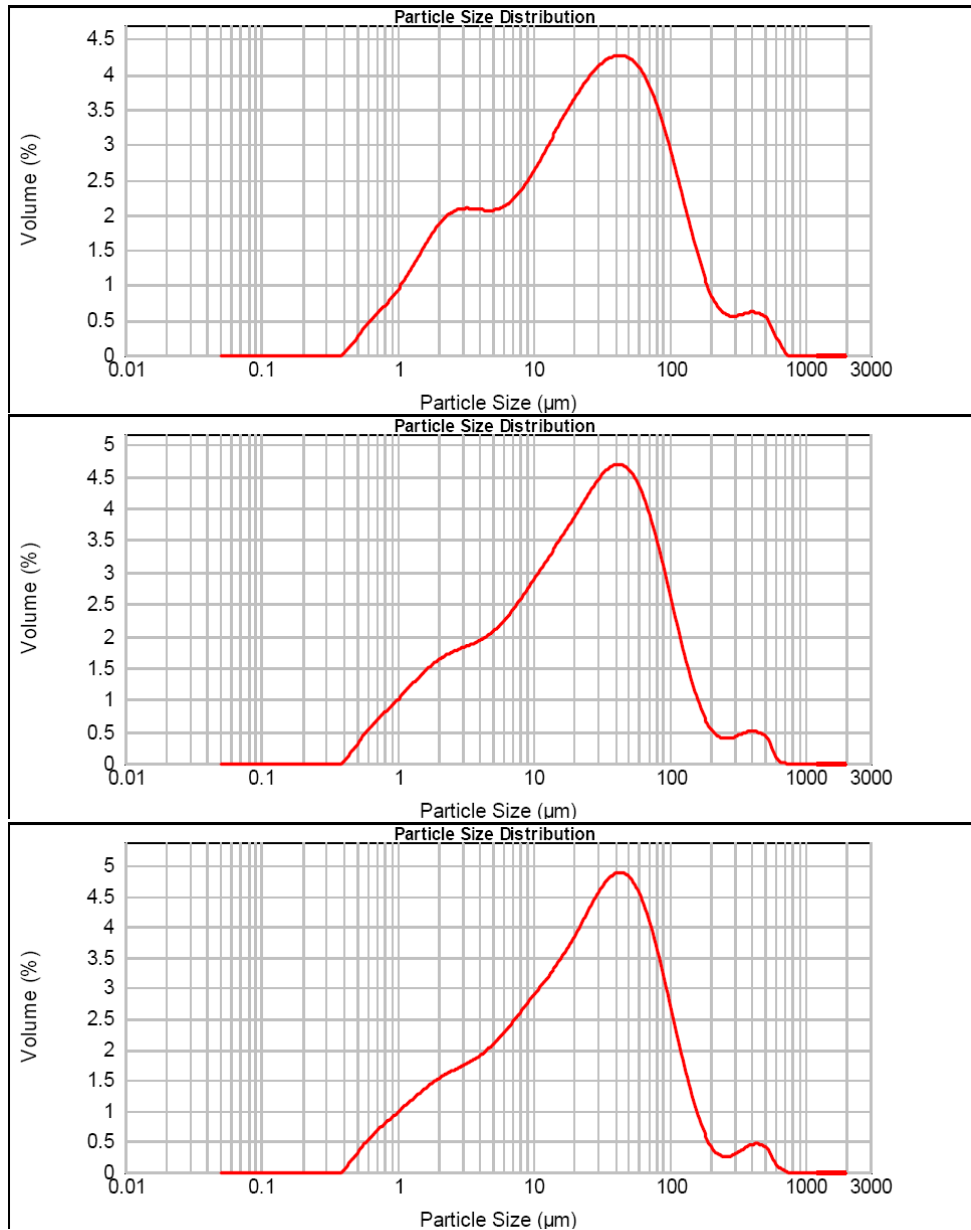


Figura 6. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia de las muestras W12CW, W24CW y W36CW.

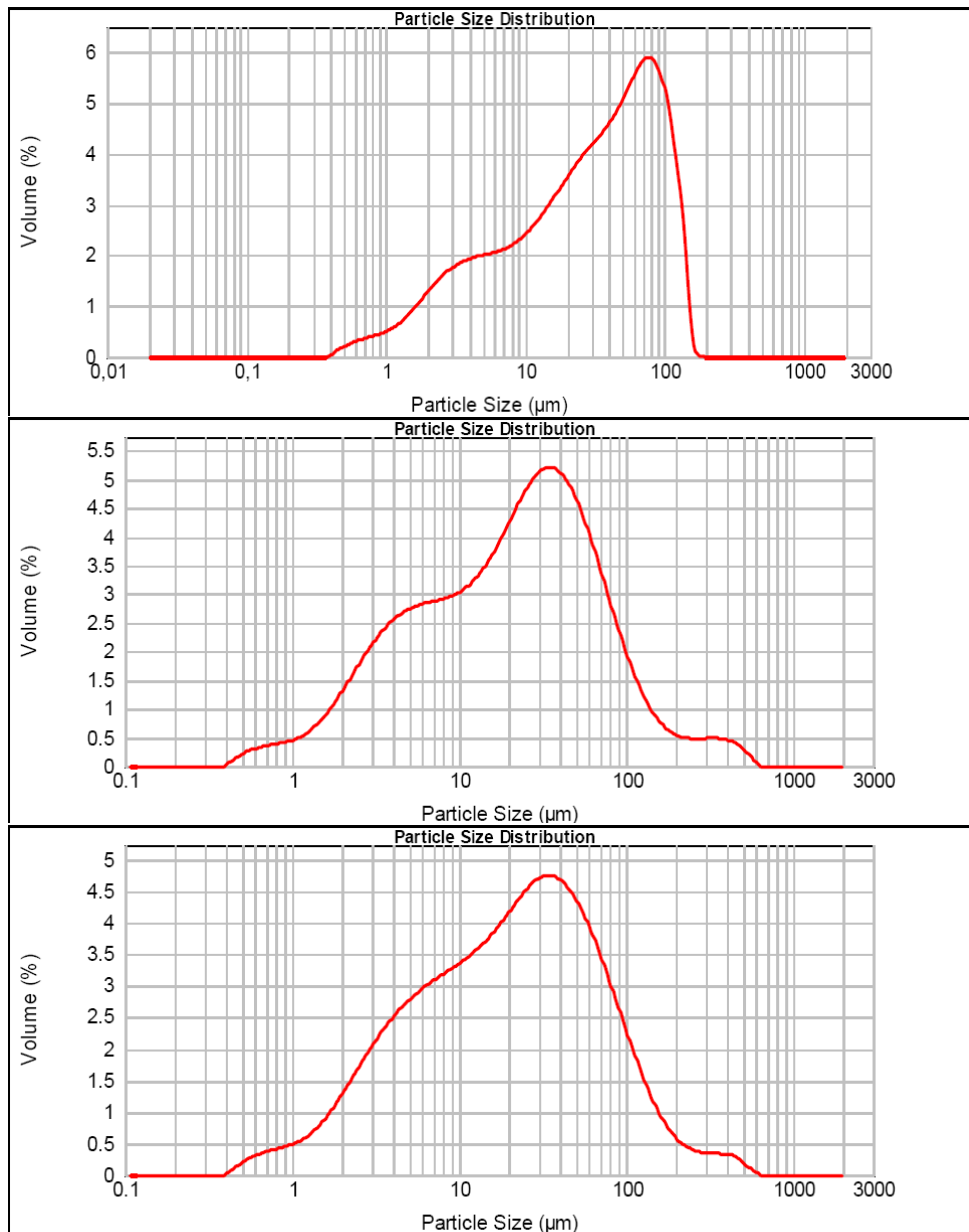


Figura 7. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia del caolín Q0 y las muestras Q3CW y Q6CW.

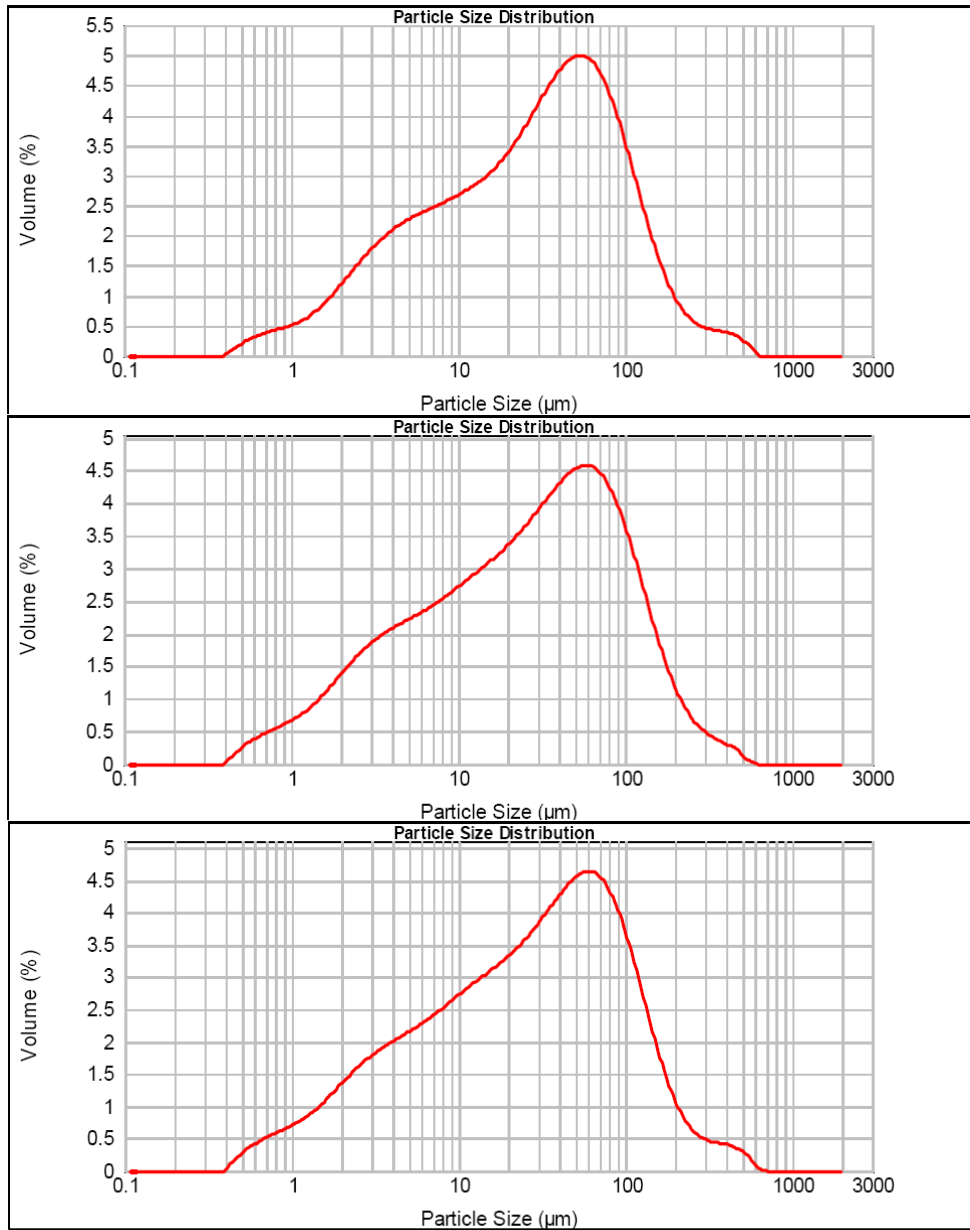


Figura 8. De arriba abajo, distribución de tamaño de partícula en frecuencia de las muestras Q12CW, Q24CW y Q36CW.

Muestra	D [4,3] (μm)	D [3,2] (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	MODA (μm)
KW	20.430	3.709	1.598	6.906	64.928	3.802-4.365
KW6ag	17.080	3.589	1.559	6.311	47.541	3.311-3.802
KW12ag	11.768	3.080	1.402	4.518	35.329	2.884-3.311
KW24ag	20.614	4.084	1.642	8.992	56.051	2.884-3.311
KW36ag	26.039	4.549	1.724	13.672	70.987	26.303-34.674
KW60ag	30.960	4.554	1.692	13.901	79.024	26.303-30.200
KQ	41.704	8.192	3.070	30.479	98.936	69.183-79.433
KQ6ag	27.112	6.086	2.355	18.436	65.958	34.674-39.811
KQ12ag	24.235	5.716	2.225	16.289	59.490	34.674-39.811
KQ24ag	22.950	5.525	2.129	14.512	57.231	34.674-39.811
KQ36ag	24.328	5.473	2.009	15.790	60.433	34.674-39.811
KQ60ag	20.687	4.792	1.733	13.651	51.157	34.674-39.811
KW	20.430	3.709	1.598	6.906	64.928	3.802-4.365
KW3CW	32.125	4.244	1.534	12.072	83.677	19.953-22.909
KW6CW	44.524	6.111	2.059	23.954	103.599	34.674-39.811
KW12CW	50.824	6.306	2.156	23.814	117.338	34.674-39.811
KW24CW	44.387	6.200	2.149	22.938	98.241	34.674-39.811
KW36CW	43.511	6.312	2.224	23.595	95.178	34.674-39.811
KWQ	41.704	8.192	3.070	30.479	98.936	69.183-79.433
KQ3CW	40.702	7.526	3.013	21.940	86.464	30.200-39.811
KQ6CW	39.221	7.456	3.019	20.802	89.497	30.200-34.674
KQ12CW	49.663	8.123	3.151	28.915	114.062	52.481-60.256
KQ24CW	48.934	7.285	2.718	27.215	118.977	52.481-60.256
KQ36CW	50.705	7.168	2.677	27.575	119.674	52.481-60.256

Tabla 1. Resumen de los principales estadísticos descriptivos de las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras del estudio. $D [4,3]=\Sigma d^4/d^3$ (diámetro medio ponderado en volumen); $D [3,2]=\Sigma d_v^3/d_s^2$ (diámetro medio Sauter; $dv=(6V_p/\pi)^{1/3}$. $ds=(A_p/\pi)^{1/2}$, donde A_p y V_p son respectivamente el área superficial y el volumen de la partícula). $d(0.x)$ percentiles (porcentajes por debajo del tamaño indicado). Moda: Se indica el intervalo de tamaños donde se sitúa el máximo de la distribución de frecuencia.